KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KARBON KATKILI İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROMANYETİK DALGA KALKANLAMADA KULLANIMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

BEDRİYE ÜÇPINAR DURMAZ

KOCAELİ 2023

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KARBON KATKILI İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROMANYETİK DALGA KALKANLAMADA KULLANIMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

BEDRİYE ÜÇPINAR DURMAZ

Prof.Dr. Ayşe AYTAÇ		
Danışman,	**Kocaeli Üniv.**	**.....**
Prof.Dr. Olcay MERT		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniv.**	**.....**
Doç.Dr. Şeyda POLAT		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniv.**	**.....**
Doç.Dr. Alper KAŞGÖZ		
Jüri Üyesi,	**Yalova Üniv.**	**.....**
Doç.Dr. Ali Sinan DİKE		
Jüri Üyesi,	**Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Tek. Üniv.**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.01.2023

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında,

- Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım program kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi tarafından FDK-2021-2783 no'lu proje ve TÜBİTAK tarafından 121M155 no'lu projelerin maddi desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma iznini Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan ***"Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge"*** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☐ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışması tamamen biyo-bazlı ve kısmen biyobozunur bir karışım olan ve petrol türevli polimerler ile rekabet edebilir özelliklere sahip poliamid 11/poli(laktik asit) (PA11/PLA) karışlarının hazırlanması, bu karışımın özelliklerinin daha da geliştirilmesi, karışıma elektriksel iletkenlik kazandırılması ve böylece bu biyo-bazlı karışımın elektromanyetik dalga kalkanlama performansının incelenmesi düşüncesi ile tasarlanmış çalışmalar başarıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda gelişmiş mekanik, ısıl ve elektriksel özelliklere sahip, ticari olarak gerekli en düşük elektromanyetik kalkanlama verimliliğini sağlayan kompozitler elde edilmiştir.

Uzun yıllardır eğitim hayatımda en büyük yol göstericim, destekleyicim olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe Aytaç'a şüphesiz ki büyük teşekkür borçluyum. Birlikte çalışmaya başladığımız ilk günden beri her anlamda ilgi ve desteğini hissettiren; pozitifliği, güler yüzü ve motive edici konuşmalarıyla yoluma ışık tutan; öğrencilerinin sadece bugününü değil geleceğini de düşünen; bilimsel bilginin yanında bir insan bir hoca nasıl olmalı'yı en güzel şekilde gösteren ve öğreten; büyük sevgi ve saygı duyduğum çok kıymetli hocama üzerimdeki tüm emekleri için sonsuz teşekkürler.

Tez çalışmasında "Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında maddi destek sağlayan 100/2000 YÖK Doktora Burs Programı'na ve "İleri Fonksiyonel Malzeme ve Enerjik Malzeme Teknolojileri" öncelikli alanında destekleyen TÜBİTAK 2211/C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı'na destekleri için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 121M155 no'lu araştırma projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK' a ve FDK-2021-2783 no'lu proje kapsamında maddi destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemdeki saygı değer hocalarım Prof. Dr. Olcay Mert ve Doç. Dr. Şeyda Polat'a değerli fikirleri ve yönlendirmeleri için teşekkür ederim.

Kocaeli Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimlerim süresince bilgi ve desteklerini esirgemeyen Kimya Mühendisliği Bölümü'nün değerli hocalarına teşekkür ederim. Polimer laboratuvarında çalışmaların aksamadan sürdürülmesinde büyük emeği olan saygı değer hocam Doç. Dr. Mehmet Kodal'a ayrıca teşekkür etmek isterim.

Kocaeli Üniversitesi, Fizik Bölümü laboratuvarında dielektrik ölçümler konusunda destek olan Sayın Doç. Dr. Ersel Özkazanç'a teşekkür ederim. Kocaeli Üniversitesi, Elektronik Haberleşme Mühendisliği MİLTEK Laboratuvarı'nda EMKV ölçümleri konusunda desteğini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Alp Oral Salman'a tüm sabrı, yardımları ve bilgi paylaşımları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımda desteğini esirgemeyen; sevgili Elnura Artykbaeva'ya tüm yardımları ve arkadaşlığı için teşekkürler. Ayrıca laboratuvar çalışmalarımda ihtiyacım olduğu her an yardıma koşan; dostluğu, sırdaşlığı ile yanımda olan kıymetli arkadaşım Necla Altın'a teşekkür ederim. Doktora sürecinde motivasyonum düştüğünde pozitifliği ile beni yüreklendiren, keyifsiz anlarımda neşe katan, dostluğunu ve desteğini her zaman hissettiğim kıymetli arkadaşım Dr. Sema Samatya Yılmaz'a çok teşekkür ederim. Lisans

yıllarımızdan bu yana süren arkadaşlığımızın yanında, Polimer laboratuvarında birlikte çalışma fırsatı bulduğum, bu vesileyle pek çok güzel anı biriktirdiğimiz sevgili arkadaşım Gülşah Demir'e teşekkür ederim. Ayrıca Polimer Laboratuvarında birlikte çalıştığım, pek çok değerli paylaşımda bulunduğum başta kıymetli arkadaşlarım Tuba Ünügül, Merve Ün, Bilge İşgen olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım. Hoş sohbetiniz, arkadaşlığınız çok kıymetliydi.

Ve en önemlisi, bugünlerin mimarı canım ailem. Bugün fiilen yanımda olamasa da bir yerlerden çok mutlu bir şekilde beni izlediğini bildiğim canım babam ve varlığıyla bana güç veren, maddi manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen canım annem başta olmak üzere tüm aileme en içten şükran ve teşekkürlerimi sunuyorum. Hakkınız ödenmez.

Bu süreçteki maddi manevi en büyük destekçim, uzun yıllardır her anımı paylaştığım, her koşulda yanımda olan, hayatımı güzelleştiren sevgili eşim Umut Mete Durmaz'a sabrı, anlayışı ve tüm destekleri için minnettarım. İyi ki varsın.

Ocak-2023 Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
TABLOLAR DİZİNİ xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
ÖZET xvii
ABSTRACT xviii
1. GİRİŞ 1
2. GENEL BİLGİLER 3
2.1. Polimer Karışımları 3
2.2. Biyopolimerler ve Karışımları 4
2.2.1. Poliamid 11 (PA11) 6
2.2.2. Poli(laktik asit) (PLA) 9
2.3. Polimer Kompozitler 13
2.3.1. Elyaf Takviyeli Polimer Kompozitler 14
2.3.2. Nanopartikül Takviyeli Polimer Kompozitler 18
2.3.3. Hibrit Polimer Kompozitler 23
2.4. Elektriksel İletkenlik 25
2.4.1. Direnç ve Özdirenç 27
2.4.2. Polimer Kompozitlerde Elektriksel İletkenlik 30
2.5. Dielektrik Davranış 32
2.6. Elektromanyetik Kalkanlama 36
2.6.1. Elektromanyetik Dalgalar 37
2.6.2. Elektromanyetik Kalkan ve Kalkanlama Mekanizması 40
2.6.3. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliği 42
2.7. Numune Üretiminde ve Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler 45
2.7.1. Üretim Yöntemleri 45
2.7.1.1. Ekstrüzyon 46
2.7.1.2. Enjeksiyonlu Kalıplama 48
2.7.1.3. Sıcak Presleme 49
2.7.2. Karakterizasyon Teknikleri 50
2.7.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 50
2.7.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 52
2.7.2.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) 53
2.7.2.4. Reolojik Analiz 54
2.7.2.5. Çekme Testi 56
2.7.2.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 58
2.7.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) 59
2.7.2.8. Termogravimetrik Analiz (TGA) 60
2.7.2.9. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) 61
2.7.2.10. UL94 Dikey Yanma Testi 62
2.7.2.11. Hacimsel Özdirenç Ölçümleri 63
2.7.2.12. Dielektrik Spektroskopisi 64
2.7.2.13. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliği Ölçümü 65

2.8. Literatür Taraması 67
2.8.1. PA11/PLA Karışımları 67
2.8.2. KE Takviyeli Kompozitler 69
2.8.3. KNT ve Grafen Takviyeli Kompozitler 71
2.8.4. Hibrit Takviyeli Kompozitler 74
3. MALZEME VE YÖNTEM 78
3.1. Malzemeler 78
3.2. Yöntem 79
3.2.1. Kompozitlerin Hazırlanması 81
3.2.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu 84
3.2.2.1. FTIR 84
3.2.2.2. Morfolojik Özellikler 84
3.2.3.3. Reolojik Analiz 84
3.2.3.4. Çekme Testi 84
3.2.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 85
3.2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) 85
3.2.3.7.Termogravimetrik Analiz (TGA) 85
3.2.3.8. Yanmazlık 86
3.2.3.9. Elyaf Boyu Dağılımı Analizi 86
3.2.3.10. Hacimsel Özdirenç Ölçümleri 87
3.2.3.11. Dielektrik Spektroskopisi 87
3.2.3.12. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliği Ölçümleri 87
3.2.3.13. Gömme Testi ile Biyobozunurluk Tayini 88
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 89
4.1. PA11/PLA Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi ve Matrisin Belirlenmesi 89
4.1.1. Ön Denemeler 89
4.1.2. FTIR ile Etkileşimlerin İncelenmesi 92
4.1.3. Mekanik Özellikler 93
4.1.4. Morfolojik Özellikler 97
4.1.5. Reolojik Özellikler 99
4.1.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 102
4.1.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 106
4.1.8. Termogravimetrik Analiz (TGA) 108
4.2. Tek Katkı İçeren PA11/PLA Kompozitlerinin Özelliklerinin Değerlendirilmesi 109
4.2.1. Ön Denemeler 110
4.2.1.1. PA11/PLA/KE Proses Koşullarının Belirlenmesi 110
4.2.2.2. PA11/PLA/ÇDKNT Proses Koşullarının Belirlenmesi 112
4.2.2. PA11/PLA/KE Kompozitlerinin Elyaf Boyu Dağılımı Analizi 118
4.2.3. Matris ve Katkılar Arasındaki Etkileşimlerin FTIR ile İncelenmesi 119
4.2.4. Morfolojik Özellikler 123
4.2.5. Reolojik Özellikler 131
4.2.6. Mekanik Özellikler 138
4.2.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 147
4.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 156
4.2.9. Termogravimetrik Analiz (TGA) 159

4.2.10. Yanmazlık Özelliklerinin Analizi 163
4.2.11. DC ve AC Elektriksel Özellikler 164
4.2.12. Dielektrik Spektroskopisi 168
4.2.13. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliklerinin Analizi 171
4.3.12. Biyobozunurluk Sonuçları 179
4.3. Hibrit Katkı İçeren PA11/PLA Kompozitlerinin Özelliklerinin Değerlendirilmesi 181
4.3.1. Morfolojik Özellikler 181
4.3.2. KE İçeren Hibrit Kompozitlerin Elyaf Boyu Dağılımı Analizi 188
4.3.3. Reolojik Özellikler 190
4.3.4. Mekanik Özellikler 196
4.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA) 204
4.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri 213
4.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA) 215
4.3.8. Yanmazlık Özelliklerinin Analizi 219
4.3.9. DC ve AC Elektriksel Özellikler 220
4.3.10. Dielektrik Spektroskopisi 226
4.3.11. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliklerinin Analizi 231
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 242
KAYNAKLAR 250
EKLER 276
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 280
ÖZGEÇMİŞ 284

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimer karışımlarında özellik değişimi 4
Şekil 2.2. Biyo-bazlı polimerlerin sınıflandırılması 5
Şekil 2.3. Hint fasulyesinden PA11 eldesi 7
Şekil 2.4. PA11'in çeşitli kullanım alanları 8
Şekil 2.5. PLA sentez yöntemleri 10
Şekil 2.6. PLA'nın çeşitli kullanım alanları 11
Şekil 2.7. Kompozitlerin takviye türüne göre sınıflandırılması 14
Şekil 2.8. KE üretimi ve moleküler yapısı 16
Şekil 2.9. Grafen ve grafen nanotabakalar 19
Şekil 2.10. Karbon nanotüplerin yapısal olarak sınıflandırılması 21
Şekil 2.11. Malzemelerin elektriksel iletkenlik aralıkları 25
Şekil 2.12. Enerji bant yapılarına göre malzemeler 27
Şekil 2.13. Yüzey direnci ölçüm düzeneği 29
Şekil 2.14. Hacim direnci ölçüm düzeneği 29
Şekil 2.15. Dolgu miktarı ile özdirenç değişimi 31
Şekil 2.16. Vakum ve dielektrik kapasitörlerin şematik gösterimi 34
Şekil 2.17. Elektromanyetik radyasyon kaynakları 36
Şekil 2.18. EM dalgaların insan sağlığı üzerindeki etkileri 37
Şekil 2.19. Elektromanyetik dalganın gösterimi 38
Şekil 2.20. Elektromanyetik spektrum 39
Şekil 2.21. EMK mekanizmalarının şematik gösterimi 41
Şekil 2.22. İki portlu bir VNA'ya ait dahili blok şeması 43
Şekil 2.23. Saçılma parametrelerinin şematik gösterimi 44
Şekil 2.24. Tek ve çift vidalı ekstrüderler 46
Şekil 2.25. Çift vidalı ekstrüderde vida ve malzeme akış yönleri 47
Şekil 2.26. Laboratuvar ölçekli mini ekstrüderin çalışma prensibi 48
Şekil 2.27. Enjeksiyonlu kalıplama makinesinin yapısı 48
Şekil 2.28. Laboratuvar ölçekli mini enjeksiyonlu kalıplama cihazı 49
Şekil 2.29. Hidrolik sıcak pres 50
Şekil 2.30. Kimyasal bağların simetrik ve asimetrik esneme ve eğilme hareketleri 51
Şekil 2.31. FTIR spektrometresinde bir malzemenin analizi 51
Şekil 2.32. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü 52
Şekil 2.33. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik görünümü 54
Şekil 2.34. Çeşitli akış türleri için kayma hızına karşı kayma gerilmesi eğrileri 55
Şekil 2.35. Paralel plakalı bir reometrede numunenin konumu 56
Şekil 2.36. Çekme test cihazının şematik görünümü 57
Şekil 2.37. Gerinim-Gerilim eğrisi 58
Şekil 2.38. DMA'da bir numuneye uygulanan salınım gerilimi ve malzemenin cevabı 58
Şekil 2.39. DSC'nin ana bileşenleri 60
Şekil 2.40. TGA cihazının şematik görünümü 60
Şekil 2.41. LOI test düzeneğinin şematik görünümü 61
Şekil 2.42. UL-94 dikey test düzeneği 62
Şekil 2.43. Dört prob ölçüm yönteminin basit gösterimi 64
Şekil 2.44. Empedans analizörünün test fikstürünün şematik gösterimi 65

Şekil 2.45. Dalga kılavuzu yönteminin şematik gösterimi 66
Şekil 3.1. Tez çalışmasının kapsamı ve yönteminin şematik gösterimi 80
Şekil 3.2. Tez kapsamında kullanılan ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama cihazlarının kullanım aşamaları a) malzemelerin beslenmesi b) harmanlama c) eriyiğin transfer silindirine aktarılması, d) eriyiklerin kalıplanması 81
Şekil 3.3. Enjeksiyonlu ve sıcak preste kalıplanan örneklerin görüntüleri 83
Şekil 3.4. Yakma sonrası kalıntılar ve optik mikroskoptan alınan bir görüntü 86
Şekil 3.5. Özdirenç ölçüm kiti 87
Şekil 3.6. EMKV ölçüm sistemi 88
Şekil 4.1. PA11/PLA karışımlarının farklı işleme sıcaklıklarındaki (a) modül ve (b) çekme dayanımı değerleri 90
Şekil 4.2. PA11/PLA karışımlarının farklı işleme sıcaklıklarındaki (a) Depo modülü-210 °C (b) Depo modülü-220 °C (c) Kayıp modülü-210 °C (d) Kayıp modülü-210 °C 91
Şekil 4.3. PA11, PLA ve seçilmiş PA11/PLA karışımlarına ait FTIR spektrumları 92
Şekil 4.4. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının çekme dayanımları 94
Şekil 4.5. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının elastisite modülleri 95
Şekil 4.6. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının kopmada uzama değerleri 96
Şekil 4.7. Saf polimerler ve seçilen PA11/PLA karışımların SEM görüntüleri (x1000) 98
Şekil 4.8. Seçilen PA11/PLA karışımlarının SEM görüntüleri (x10000) 98
Şekil 4.9. Saf PA11, PLA ve karışımların 210 °C'deki kompleks viskoziteleri 99
Şekil 4.10. Saf PA11, PLA ve karışımların 210 °C'deki depo modülleri 100
Şekil 4.11. Saf PA11, PLA ve karışımların 210 °C'deki kayıp modülleri 101
Şekil 4.12. Depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafikleri (a) PLA (b) PA11 (c) 60/40 PA11/PLA 102
Şekil 4.13. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının depo modülü eğrileri 103
Şekil 4.14. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının kayıp modülü eğrileri 104
Şekil 4.15. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının sönümleme faktörü eğrileri 105
Şekil 4.16. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının TGA eğrileri 108
Şekil 4.17. Ağırlıkça %20 KE içeren kompozitte karıştırma süresinin elyaf boyu dağılımı üzerine etkisi 111
Şekil 4.18. 5ÇDKNT kompozitinin farklı karıştırma sürelerinde SEM görüntüleri (20000x) 113
Şekil 4.19. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinde karıştırma süresinin mekanik özelliklere etkisi (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama 114
Şekil 4.20. ÇDKNT türü ve proses koşullarının 5ÇDKNT kompozitinin X bant bölgesindeki KV_T değerine etkileri 115
Şekil 4.21. Çift karıştırma yöntemi ile kompozit hazırlanması 117

Şekil 4.22. Çift karıştırma yöntemi ile hazırlanan 5ÇDKNT örneklerinin EMKV eğrileri 117
Şekil 4.23. KE oranının elyaf boyu dağılımı üzerine etkisi 118
Şekil 4.24. Poliamid kaplı KE'nin FTIR spektrumu 119
Şekil 4.25. PA11/PLA karışımı ve PA11/PLA/KE kompozitlerinin FTIR spektrumları 120
Şekil 4.26. ÇDKNT'nin FTIR spektrumu 121
Şekil 4.27. PA11/PLA karışımı ve PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin FTIR spektrumları 121
Şekil 4.28. GNP'nin FTIR spektrumu 122
Şekil 4.29. PA11/PLA karışımı ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin FTIR spektrumları 123
Şekil 4.30. PA11/PLA ve PA11/PLA/KE kompozitlerinin SEM mikrografları (x500-200 μm) 124
Şekil 4.31. PA11/PLA ve PA11/PLA/KE kompozitlerinin SEM mikrografları (x5000-20 μm) 125
Şekil 4.32. ÇDKNT tozunun SEM mikrografları (x5000-20 μm, x50000-2 μm) 126
Şekil 4.33. PA11/PLA ve PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerin SEM mikrografları (x10000-10 μm) 126
Şekil 4.34. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerin SEM mikrografları (x20000-5 μm, x50000-2 μm) 127
Şekil 4.35. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerin ait TEM mikrografları (200nm, 100 nm) 128
Şekil 4.36. GNP tozuna ait SEM mikrografları (20 μm, 2 μm) 129
Şekil 4.37. PA11/PLA ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000-100 μm) 130
Şekil 4.38. PA11/PLA ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin TEM mikrografları (200nm, 100 nm) 130
Şekil 4.39. PA11/PLA/KE kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü 131
Şekil 4.40. PA11/PLA/KE kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası 133
Şekil 4.41. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü 134
Şekil 4.42. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası 135
Şekil 4.43. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü 136
Şekil 4.44. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası 137
Şekil 4.45. PA11/PLA ve PA11/PLA/KE'nin gerilme-gerinim eğrileri 139
Şekil 4.46. PA11/PLA/KE kompozitlerinin mekanik özellikleri (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama (c) Modül 140
Şekil 4.47. PA11/PLA ve PA11/PLA/ÇDKNT'nin gerilme-gerinim eğrileri 142
Şekil 4.48. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin mekanik özellikleri (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama (c) Modül 143
Şekil 4.49. PA11/PLA ve PA11/PLA/ÇDKNT'nin gerilme-gerinim eğrileri 144
Şekil 4.50. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin mekanik özellikleri (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama (c) Modül 145

Şekil 4.51. PA11/PLA/KE kompozitlerinin termo-mekanik özellikleri (a) Depo modülü (b) Kayıp modülü 148
Şekil 4.52. PA11/PLA/KE kompozitlerinin sönümleme faktörü eğrileri..... 149
Şekil 4.53. Nano katkılı kompozitlerin depo modülü eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP..... 150
Şekil 4.54. Nano katkılı kompozitlerin kayıp modülü eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP..... 151
Şekil 4.55. Nano katkılı kompozitlerin sönümleme faktörü eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP..... 152
Şekil 4.56. PA11/PLA/KE kompozitlerinin TGA eğrileri 160
Şekil 4.57. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin TGA eğrileri..... 160
Şekil 4.58. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin TGA eğrileri..... 161
Şekil 4.59. Katkıların hacimsel özdirence etkisi (a) KE (b) ÇDKNT ve GNP 165
Şekil 4.60. PA11/PLA/KE kompozitlerinin frekansa bağlı AC iletkenlikleri..... 167
Şekil 4.61. PA11/PLA/KE kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, ε_r' (b) sanal kısmı, ε_r''..... 169
Şekil 4.62. PA11/PLA/KE kompozitlerinin R bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) 2 GHz'deki güç katsayıları (f) etkin absorpsiyon değerleri..... 172
Şekil 4.63. PA11/PLA/KE kompozitlerinin X bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) 2 GHz'deki güç katsayıları (f) etkin absorpsiyon değerleri..... 173
Şekil 4.64. PA11/PLA/KE kompozitlerinin Ku bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) 2 GHz'deki güç katsayıları (f) etkin absorpsiyon değerleri..... 174
Şekil 4.65. X bant bölgesinde KV_T değerleri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP..... 178
Şekil 4.66. Tek katkılı kompozitlerin kompost ortamda zamana karşı % ağırlık kaybı..... 180
Şekil 4.67. PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000)..... 181
Şekil 4.68. PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x5000, x20000)..... 182
Şekil 4.69. Seçili PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin TEM mikrografları (200 nm, 100 nm)..... 183
Şekil 4.70. PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000) 184
Şekil 4.71. PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x5000, x50000) 184
Şekil 4.72. Seçili PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin TEM mikrografları (200 nm, 100 nm)..... 185
Şekil 4.73. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000)..... 186
Şekil 4.74. Seçili PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin TEM mikrografları (200 nm, 100 nm)..... 187

Şekil 4.75. Hibrit kompozitlerin elyaf boyu dağılımları (a)PA11/PLA/ÇDKNT (b)PA11/PLA/GNP 188
Şekil 4.76. PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü..... 190
Şekil 4.77. PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü..... 192
Şekil 4.78. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası 193
Şekil 4.79. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası 193
Şekil 4.80. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü..... 194
Şekil 4.81. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası 195
Şekil 4.82. Hibrit kompozitlerin gerilme-gerinim eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP..... 196
Şekil 4.83. Tek ve KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin çekme dayanımları 197
Şekil 4.84. Tek ve KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin modülleri 199
Şekil 4.85. Tek ve KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin kopmada uzama değerleri..... 201
Şekil 4.86. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin gerilme-gerinim eğrileri 201
Şekil 4.87. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin çekme dayanımları..... 202
Şekil 4.88. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin modül değerleri..... 203
Şekil 4.89. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin kopmada uzamaları 204
Şekil 4.90. KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin depo modülü eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP..... 205
Şekil 4.91. KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin kayıp modülü eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP..... 207
Şekil 4.92. KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin sönümleme faktörü eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP..... 208
Şekil 4.93. PA11/PLA/KE/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin (a) depo modülü (b) kayıp modülü eğrileri 210
Şekil 4.94. PA11/PLA/KE/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin sönümleme faktörü eğrileri 211
Şekil 4.95. KE/nano katkı hibrit kompozitlerin TGA eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP..... 216
Şekil 4.96. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin TGA eğrileri..... 219
Şekil 4.97. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin (a) hacimsel özdirençleri (b) frekansa bağlı AC iletkenlikleri..... 221

Şekil 4.98. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin (a) hacimsel özdirençleri (b) frekansa bağlı AC iletkenlikleri 222
Şekil 4.99. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin (a) hacimsel özdirençleri (b) frekansa bağlı AC iletkenlikleri 225
Şekil 4.100. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, ε_r' (b) sanal kısmı, ε_r'' 227
Şekil 4.101. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, ε_r' (b) sanal kısmı, ε_r'' 228
Şekil 4.102. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, ε_r' (b) sanal kısmı, ε_r'' 230
Şekil 4.103. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin R bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 2 GHz'deki güç katsayıları 232
Şekil 4.104. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin X bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 10 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 10 GHz'deki güç katsayıları 233
Şekil 4.105. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin Ku bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 16 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 16 GHz'deki güç katsayıları 234
Şekil 4.106. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin R bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 2 GHz'deki güç katsayıları 237
Şekil 4.107. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin X bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 10 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 10 GHz'deki güç katsayıları 238
Şekil 4.108. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin Ku bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 16 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 16 GHz'deki güç katsayıları 239
Şekil 4.109. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin X bant bölgesindeki KV_T değerleri 241
Şekil A.1. PA11/PLA/KE kompozitlerinin DTG eğrileri 277
Şekil A.2. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin DTG eğrileri 277
Şekil A.4. Hibrit kompozitlerin DTG eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP 278
Şekil A.5. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin DTG eğrileri 279

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. EMKV ve zayıflama (%) 42
Tablo 2.2. Dikey UL-94 sınıflandırması için kriterler 62
Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler 78
Tablo 3.2. Hazırlanan karışımların bileşimleri ve isimlendirme 83
Tablo 3.3. Hazırlanan kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme 83
Tablo 4.1. PA11 ve PLA'ya ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 93
Tablo 4.2. PA11, PLA ve PA11/PLA karışımlarının DSC verileri 106
Tablo 4.3. PA11, PLA ve PA11/PLA karışımlarının TGA verileri 109
Tablo 4.4. 20KE kompozitinde KE karıştırma süresinin mekanik özelliklere etkisi 111
Tablo 4.5. PA11/PLA karışımı ve tek katkılı kompozitlerin DMA verileri 154
Tablo 4.6. Tek katkılı PA11/PLA kompozitlerinin DSC verileri 156
Tablo 4.7. Saf polimerler, katkılar ve tek katkılı PA11/PLA kompozitlerinin TGA verileri 161
Tablo 4.8. PA11/PLA ve kompozitlerinin LOI ve UL-94 testi sonuçları 163
Tablo 4.9. Hibrit kompozitlerin DMA verileri 212
Tablo 4.10. Hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin DSC verileri 213
Tablo 4.11. Hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin TGA verileri 218
Tablo 4.12. Hibrit kompozitlerinin LOI ve UL-94 testi sonuçları 219

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A : Numune kesit alanı (cm^2)
A : Absorpsiyon güç katsayısı
A_{eff} : Etkin absorpsiyon (%)
C : Capacitance (Kapasitans)
d : Numune kalınlığı, (cm)
D : Dielektrik yer değiştirme
E : Elektrik alan yoğunluğu, (V/m)
E' : Depo modülü, (Pa)
E" : Kayıp modülü, (Pa)
F : Elektriksel kuvvet
f : Frekans, (Hz)
G' : Reolojik depo modülü, (Pa)
G" : Reolojik kayıp modülü, (Pa)
H : Manyetik alan
I : Elektrik akımı, (Amper)
J : Akım yoğunluğu, (Amper/m^2)
l : Numune uzunluğu, (cm)
R : Direnç, (Ω)
R : Yansıma güç katsayısı
S : Saçılma parametreleri
t : zaman (dk)
T : Geçiş güç katsayısı
T_c : Kristalizasyon sıcaklığı, (°C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m : Erime sıcaklığı, (°C)
T_{d5} : %5 kütle kaybındaki sıcaklık, (°C)
T_{d50} : %50 kütle kaybındaki sıcaklık, (°C)
T_{max} : Maksimum bozunma sıcaklığı, (°C)
Tan δ : Kayıp faktörü
T_{cc} : Soğuk kristalizasyon sıcaklığı, (°C)
V : Voltaj, (Volt)
X_c : Kristalinite, (%)
ΔH_c : Kristalizasyon entalpisi, (J/g)
ΔH_m : Erime entalpisi, (J/g)
σ : İletkenlik, (S/cm)
q : Elektriksel yük
μ_e : Elektron mobilitesi
ρ : Özdirenç, (Ω cm)
w : Numune genişliği, (cm)
Ɛ' : Gerçek dielektrik sabiti
Ɛ" : Sanal dielektrik sabiti
η* : Kompleks viskozite, (Pa.s)

Kısaltmalar

AC : Alternative Current (Alternatif Akım)
ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
ÇDKNT : Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
DC : Direct Current (Direkt Akım)
DMA : Dynamical Mechanical Analysis (Dinamik Mekanik Analiz)
DSC : Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EMK : Elektromanyetik Kalkanlama
FTIR : Fourier Transforms Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GNP : Graphene Nanoplatelets (Grafen Nanotabaka)
IEEE : The Institute of Electrical and Electronics Engineers (Elektrik ve Elektronik Mühendisleri Enstitüsü)
ISO : International Organization for Standardization Uluslararası Standartlar Organizasyonu
ITU : International Telecommunication Union (Uluslararası Telekomünikasyon Birliği)
KE : Karbon Elyaf
KV : Kalkanlama verimliliği
LOI : Limiting Oxygen Index (Sınırlayıcı oksijen indeksi)
NATO : Kuzey Atlantik Antlaşması Örgütü
PA11 : Poliamid 11
PAN : Poliakrilonitril
PBAT : Poli(bütilen adipat-ko-tereftalat)
PCL : Polikaprolakton
PC : Polikarbonat
PE : Polietilen
PET : Poli(etilen teraftalat)
PLA : Poli (laktik asit)
PP : Polipropilen
PHA : Polihidroksialkanoat
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TEM : Transmission Electron Microscope (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
TGA : Thermogravimetrical Analysis (Termogravimetrik Analiz)
VNA : Vector Network Analyzer (Vektör Ağ Analizörü)

KARBON KATKILI İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ELEKTROMANYETİK DALGA KALKANLAMADA KULLANIMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; tamamen biyo-bazlı ve kısmen biyobozunur bir karışım olan ve petrol türevli polimerler ile rekabet edebilir özelliklere sahip poliamid 11/poli(laktik asit) (PA11/PLA) karışımlarının hazırlanması, bu karışımın performans özelliklerinin daha da geliştirilmesi, karışıma elektriksel iletkenlik kazandırılması ve elektromanyetik dalga kalkanlama (EMK) malzemesi olarak kullanım potansiyelinin incelenmesidir. Çalışma kapsamında, üç farklı karbon bazlı katkı; karbon elyaf (KE), çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve grafen nanotabakaları (GNP) tek tek ve KE/GNP, KE/ÇDKNT ve GNP/ÇDKNT hibritleri şeklinde PA11/PLA matrisi ile harmanlanmıştır. Kompozitler laboratuvar tipi çift vidalı bir ekstuderde harmanlanmış, daha sonra enjeksiyonlu kalıplama cihazı ve sıcak pres kullanılarak kalıplanmıştır. Tek ve hibrit takviyeli kompozitlerin morfolojik, reolojik, mekanik, termo-mekanik, ısıl, biyobozunurluk, elektriksel ve EMK performansları değerlendirilmiştir. Tek katkılı kompozitlerde en belirgin takviye etkisini KE göstermiştir. Çekme dayanımı ve modülü, depo ve kayıp modülleri, ısıl bozunma sıcaklıkları açısından en iyi sonuçlar KE ilavesinde elde edilmiştir. Nano katkı ilavesi durumunda da mekanik özelliklerde gelişmeler elde edilmiş ve ÇDKNT'nin GNP'ye göre daha etkin olduğu bulunmuştur. PA11/PLA/KE kompozitleri X ve Ku bant bölgelerinde 20 dB'nin üzerinde kalkanlama verimliliği (KV) sergilemişlerdir. PA11/PLA/nano katkı kompozitlerinde ise KV 10 dB'nin altında kalmıştır. Hibrit kompozitlerde genel olarak tüm özelliklerde katkıların sinerjik etkisi gözlenmiştir. En belirgin takviye etkisi KE/GNP katkı ilavesinde elde edilmiştir. Hem KE/GNP hem de KE/ÇDKNT katkı ilavesi durumunda tek başına 30KE kompozitinin elektriksel özelliklerinin üzerine çıkılmıştır. Tüm kompozitler yansıma baskın mekanizma ile kalkanlama sergilemiştir. R, X ve Ku bant bölgelerinde en yüksek KV değerleri PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinde elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektriksel İletkenlik, Elektromanyetik Kalkanlama, Poliamid 11, Poli (Laktik Asit), Polimer Kompozit.

PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THEIR USAGE IN ELECTROMAGNETIC INTERFERENCE SHIELDING OF CARBON REINFORCED CONDUCTIVE POLYMER COMPOSITES

ABSTRACT

The aim of this study; to prepare the polyamide 11/poly(lactic acid) (PA11/PLA) blends, which is a fully bio-based and partially biodegradable, and further development of the performance properties and electrical conductivity of this blend and to examine the potential of use as electromagnetic interference shielding (EMI) material. In the study, three different carbon-based fillers; carbon fiber (CF), multi-walled carbon nanotube (MWCNT), and graphene nanoplatelets (GNP) were used. Fillers were blended with the PA11/PLA matrix individually and as hybrids of CF/GNP, CF/MWCNT, and GNP/MWCNT. The composites were blended in a twin screw extruder, then molded using an injection molder and a hot press. Morphological, rheological, mechanical, thermo-mechanical, thermal, biodegradability, electrical, and EMI shielding performances of composites were evaluated. CF showed the most significant reinforcement effect in single-filler reinforced composites. The best results in terms of tensile strength and modulus, storage and loss modulus, and thermal degradation temperatures were obtained with the addition of CF. Improvements in mechanical and thermal properties were also obtained in the case of nanofiller addition and it was found that MWCNT was more effective than GNP. PA11/PLA/CF composites exhibited shielding efficiency (SE) over 20 dB in the X and Ku bands. SE remained below 10 dB in PA11/PLA/nanofiller composites. The synergistic effects of fillers were observed in all properties of hybrid composites. The most significant reinforcement effect was obtained with the addition of CF/GNP fillers. The electrical properties of both CF/GNP and CF/MWCNT reinforced composites are better than 30CF. All composites exhibited EMI shielding by reflection mechanism. The highest SE in the R, X, and Ku bands were obtained in PA11/PLA/CF/GNP composites.

Keywords: Electrical Conductivity, EMI Shielding, Polyamide 11, Poly (Lactic Acid), Polymer Composite.

1. GİRİŞ

Polimerler hafiflik, korozyon direnci, esneklik ve işleme kolaylığı gibi özellikleri ile pek çok uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadırlar. “Plastic Europe” 2021 yılı raporuna göre, yıllık yaklaşık 367 milyon ton plastik üretimi yapılmakta (Plastics Europe, 2021) ve bunun %99’unu petrol türevli sentetik polimerler oluşturmaktadır (URL-1). 2050 yılına kadar, plastik endüstrisinin yıllık tüketilen toplam petrolün %20'sini harcaması beklenmektedir (World Economic Forum, 2016). Ancak sentetik polimerlerin hammaddesi olan petrol kaynaklarının sonlu olması ve bu polimerlerin biyobozunur olmamaları nedeniyle plastik atıkların bertarafı ve sonuç olarak çevresel zararları büyük bir sorun halini almıştır. Son yıllarda artan çevre ve insan sağlığı farkındalığı ile yenilenebilir kaynaklardan üretilen ve biyobozunur olan polimerlerin kullanımına olan eğilim giderek artmıştır. 2021 yılında 2,41 milyon ton olan küresel biyoplastik üretim kapasitesinin 2026'da yaklaşık 7,59 milyon tona yükseleceği tahmin edilmektedir (URL-1).

Biyobozunur polimerler, uygun koşullar altında biyolojik ajanların etkinliğiyle parçalanabilen malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Ray, 2013; Utracki ve Wilkie, 2014). Bu tip polimerler yenilenebilir kaynaklardan veya petrol türevlerinden üretilebilmektedir. Yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyobozunur olan veya olmayan polimerleri ifade etmek için ise biyo-bazlı ifadesi kullanılmaktadır (Di Lorenzo ve diğ., 2019). Biyopolimerlerin bir kısmı petrol türevli sentetik polimerler ile karşılaştırılabilir özellikler sergileyip, biyolojik olarak parçalanabiliyor olmaları sayesinde ticari polimerler ile rekabet edebilir seviyededir. Ancak, bu tip polimerler sentetik polimerlere göre nispeten düşük ısıl dayanım, kırılganlık gibi özellikler sergilediğinden ve pahalı olduklarından, özelliklerinin ve performans/maliyet oranlarının iyileştirilmesi gerekmektedir. Böylece, kullanım alanlarının genişlemesinin ve yeni pazar alanlarının oluşmasının da önü açılmış olacaktır (Di Lorenzo ve diğ., 2019; Ray, 2013). Polimer harmanlama ve farklı katkılarla takviye ederek kompozitlerinin hazırlanması istenen özelliklerin eldesi için tercih edilen yöntemlerdir. Biyobozunur ve biyo-bazlı polimerlerin harmanlaması ile yeni biyo malzemeler elde edilmesine, fiyatların düşürülmesine ve özelliklerin iyileştirilmesine çalışılmaktadır (Ray, 2013; Utracki ve Wilkie, 2014).

Bu doktora tezi kapsamında, biyo-bazlı ve kısmen biyobozunur poliamid 11/poli(laktik asit) (PA11/PLA) karışımları hazırlanmıştır. PA11 hint yağından üretilen biyo-bazlı ancak biyobozunur olmayan bir termoplastik polimerdir. Yüksek darbe dayanımı, esneklik, yüksek ısıl eğilme sıcaklığı ile karakterize edilen PA11'in kendinden daha ucuz olan biyobozunur polimerler ile karıştırılarak; maliyeti düşürülürken, aynı zamanda nispeten düşük olan çekme dayanımı gibi mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir (Heshmati, 2017; R. Patel ve diğ., 2014). PA11 gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen PLA, PA11'den farklı olarak biyobozunur özelliktedir. PLA biyouyumluluk, kolay biyobozunurluk ve atık yönetimi gibi özelliklerinin yanı sıra PA11'e göre yüksek modül ve çekme dayanımına sahiptir. Bununla birlikte PLA'nın kırılganlık, düşük darbe dayanımı ve düşük kristalizasyon hızı gibi dezavantajları kullanımını kısıtlamaktadır (Heshmati, 2017; Stoclet ve diğ., 2011). PA11/PLA karışımlarının hazırlanması ile PLA'nın bu dezavantajlarının aşılması, PA11'in de görece düşük çekme dayanımının ve modülünün iyileşmesi hedeflenmiş ve ağırlıkça farklı oranlarda PA11/PLA karışımları hazırlanmıştır. Karışımların morfolojik, reolojik, mekanik, ısıl özellikleri incelenmiş ve optimum özellikleri sergileyen karışım oranı ağırlıkça 60/40 olarak belirlenmiştir.

Polimer harmanlama; farklı kullanım alanlarına yönelik yeni malzemelerin geliştirilmesi, mevcut malzemelerin iyileştirilmesi açısından önemli avantajlar sunsa da genel anlamda harmanlar hala bazı eksikliklere sahip olabilir. Bunlara zayıf sertlik, dayanım, ısıl kararlılık, ortam koşullarına hassasiyet (ışık, nem vs.), yalıtkanlık örnek olarak verilebilir. Bu eksikliklerinden bazıları, polimerlerin çeşitli geleneksel ve nano katkılar ile takviye edilmesi yoluyla geliştirilebilir (Kulshreshtha, 2002; Ray, 2013). Bu tez çalışmasında da PA11/PLA karışımının özelliklerinin çeşitli mikro/nano ölçekli katkılar kullanılarak geliştirilmesi ve bu biyo-bazlı karışımın kullanım alanlarının genişletilmesi için elektriksel iletkenlik özelliği kazandırılması amaçlanmıştır. Uygun katkılar kullanılarak performans özellikleri iyileştirilen ve elektriksel iletkenlik kazandırılan yeni kompozitlerin optoelektronik, termoelektrik malzemeler, batarya, sensör ve elektromanyetik dalga kalkanlama (EMK) malzemeleri gibi çeşitli kullanım alanları bulabileceği öngörülmüştür.

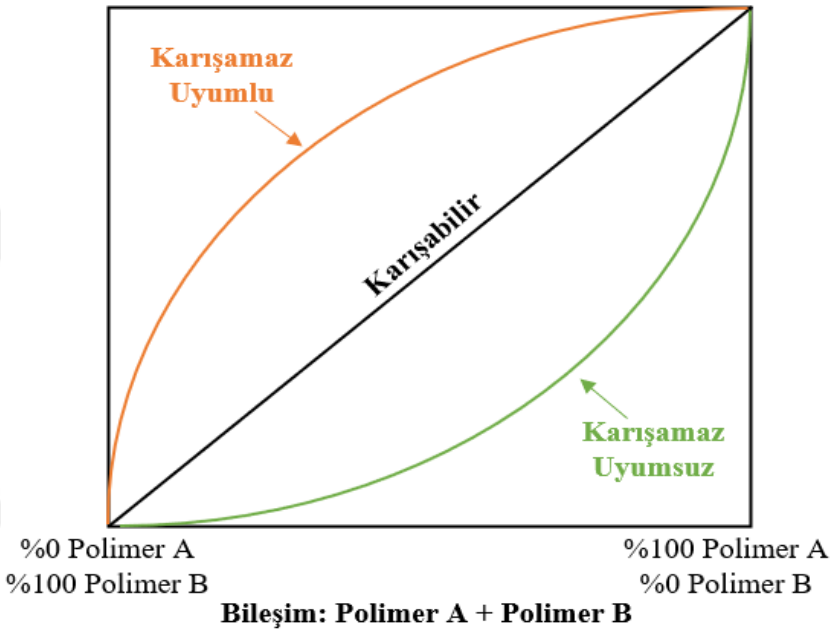
2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimer Karışımları

Farklı malzemelerin karıştırılması işleminin, ilk çağlardan itibaren kullanıldığı ve insanlıkla birlikte geliştiği bilinmektedir. Tipik örnekleri olan beton, metal alaşımlarından sonra 1800'lü yıllarda ilkel polimer karışımları da oluşturulmaya başlanmıştır. Yirminci yüzyıldan itibaren polimer endüstrisinin ilerlemesi pek çok yeni polimerin gelişmesine olanak sağlamıştır. Ancak zamanla yeni monomerler geliştirmek için ekonomik yolların tükenmesi ve yeni geliştirilebilen monomerlerin mevcut polimerlere yakın özelliklere sahip polimerler oluşturması, polimer karışımlarının gelişimini desteklemiştir (Thomas ve diğ., 2014).

Polimer harmanlama, en az iki makromoleküler maddenin (polimer veya kopolimer) karıştırıldığı, farklı fiziksel özelliklere sahip yeni bir malzeme üretilmesine olanak sağlayan bir yöntem olarak tanımlanabilir. Harmanlama işlemi; özel ihtiyaçların karşılanması için yeni malzemelerin geliştirilmesi, mevcut malzemelerin özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyet düşüşünün sağlanması, işlenebilirliğin iyileştirilmesi, endüstri açısından polimerizasyon gereksinimi olmadan yeni malzeme eldesi gibi önemli üstünlükler sunmaktadır (Thomas ve diğ., 2014; Utracki ve Wilkie, 2014). Polimerler harmanlandığında ortaya çıkan malzemenin faz yapısı karışabilir veya karışmayabilir. Buradan yola çıkarak, polimer karışımları üç temel kategoriye ayrılmıştır. Bunlar; karışabilir, karışamaz ve uyumlu polimer karışımlarıdır. Karışabilir polimer karışımları moleküler düzeyde homojen bir yapıda iken, kısmen karışabilir karışımlarda kısmen faz ayrımı ve karışamaz polimer karışımlarında ise tamamen faz ayrımı olan bir yapı gözlenir. Karışabilir polimer karışımları tek bir T_g sergilerken kısmen karışabilir veya tamamen karışamayan özellikte olanlar iki farklı T_g sergilemektedirler. Uyumlu polimer karışımlarında ise karışım bileşenlerinden birinin küçük bir kısmı diğer fazda çözülür, bu nedenle karışım, tatmin edici özellikler ile sonuçlanan iyi bir faz morfolojisi sergiler. Her iki bileşenin de T_g değeri birbirine doğru kaymış şekilde gözlenebilir (Thomas ve diğ., 2014, 2015; Utracki ve Wilkie, 2014). Genellikle uyumlu bir karışımın sinerjik özelliklere sahip olma şansı yüksektir. Uyumsuzluk durumunda ise karışım saf polimerlere göre daha zayıf özellikler sergiler. Üç farklı kategorideki polimer karışımlarından beklenen potansiyel özellik değişimi Şekil 2.1'de görülmektedir (Thomas ve diğ., 2014).

Genellikle, mekanik özelliklerin iyileştirilmesi için, homojen bir morfolojik yapı ve homojen arayüzey oluşumu dolayısıyla da karışabilir/uyumlu polimer karışımları istenmektedir. Öte yandan, elektriksel iletkenliğin iyileştirilmesi için, heterojen arayüzün oluşturulması gerekmektedir ve bu nedenle karışamaz/uyumsuz polimer karışımları daha uygundur. Polimer karışımına eklenen katkı maddeleri polimerik fazlardan birinde veya iki polimerin arayüzeyinde konumlanma eğilimindedir ve bu da iletken bir ağ yapısının oluşması için istenilen bir özelliktir (Rahaman ve diğ., 2019).



Şekil 2.1. Polimer karışımlarında özellik değişimi (Thomas ve diğ., 2014)

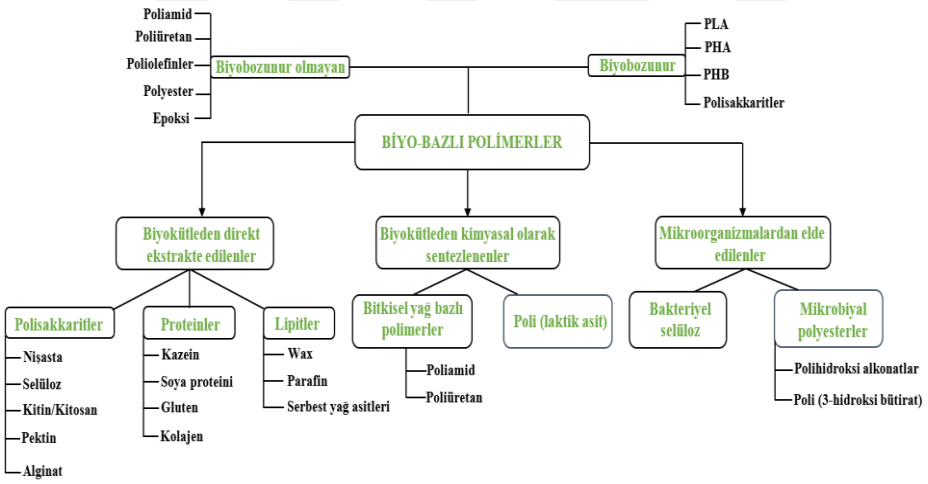
2.2. Biyopolimerler ve Karışımları

Petrol bazlı sentetik polimerler ahşap, metal, seramik gibi birçok geleneksel malzemenin yerini almış ve günlük yaşamın/uygulamaların her alanında yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Ancak bu tip polimerler, zayıf biyobozunurlukları nedeniyle çevresel kirliliğin ve atık bertaraf probleminin ana sebeplerinden biri haline gelmişlerdir. Dahası petrol ve doğal gaza giderek artan bağımlılık, bu sonlu kaynakların yerine yenilenebilir ham madde arayışını tetiklemiştir. Petrokimya hammaddelerinden yenilenebilir kaynaklara geçiş ile plastiklerin çevre üzerindeki zararlı etkilerinin azaltılması ve sürdürülebilir bir üretim amaçlanmaktadır. Bu nedenle hem yenilenebilir kaynaklı hem de biyolojik olarak parçalanabilir çevre dostu polimerlere artan bir ilgi vardır.

Biyopolimerler geleneksel plastiklere alternatif olabilecek çevre dostu bir malzeme sınıfıdır. Biyopolimerler temelde üç ana gruba ayrılabilir:

1) biyo-bazlı polietilen (PE), polipropilen (PP), poliamid (PA) gibi biyolojik olarak parçalanamayan ancak yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyo-bazlı polimerler.
2) polihidroksialkanoatlar (PHA), poli(laktik asit) (PLA), polisakkaritler gibi hem yenilenebilir kaynaklardan elde edilen hem de biyobozunur olan polimerler.
3) polikaprolakton (PCL) ve poli(bütilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) gibi petrol bazlı ancak biyolojik olarak parçalanabilen polimerler (Heshmati, 2017; Zia ve diğ., 2021).

Biyo-bazlı polimer; bitkiler, bazı hayvansal kaynaklar, algler, mantarlar, bakteriler gibi yenilenebilir karbon kaynaklarından elde edilen sürdürülebilir polimerleri ifade etmektedir. Biyo-bazlı polimerler, bileşimlerinde bu kaynaklardan ekstrakte edilmiş olan bir veya daha fazla monomer bulundurmaktadır (Zia ve diğ., 2021). Elde edildikleri kaynağa, biyobozunurluk durumlarına göre sınıflandırılabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Biyo-bazlı polimerlerin sınıflandırılması (Zia ve diğ., 2021)

Biyobozunur ise belirli bir süre içinde ve pH, nem, sıcaklık, oksijen miktarı gibi uygun koşullar altında mikroorganizmaların etkinliği ile parçalanarak su, metan, karbondioksit, inorganik bileşiklere ayrışarak biyokütleye dönüşebilen bir polimerdir (Ray, 2013; Utracki ve Wilkie, 2014). Daha önce bahsedildiği gibi bu tip polimerler gerek yenilenebilir kaynaklardan gerekse de petrol türevlerinden üretilebilmektedir. Biyopolimerler sentetik polimerler ile benzer kimyasal mimariye sahiptir ve bu nedenle geleneksel polimerlere iyi bir alternatif olarak görülmektedir. Uygun özelliklere sahip

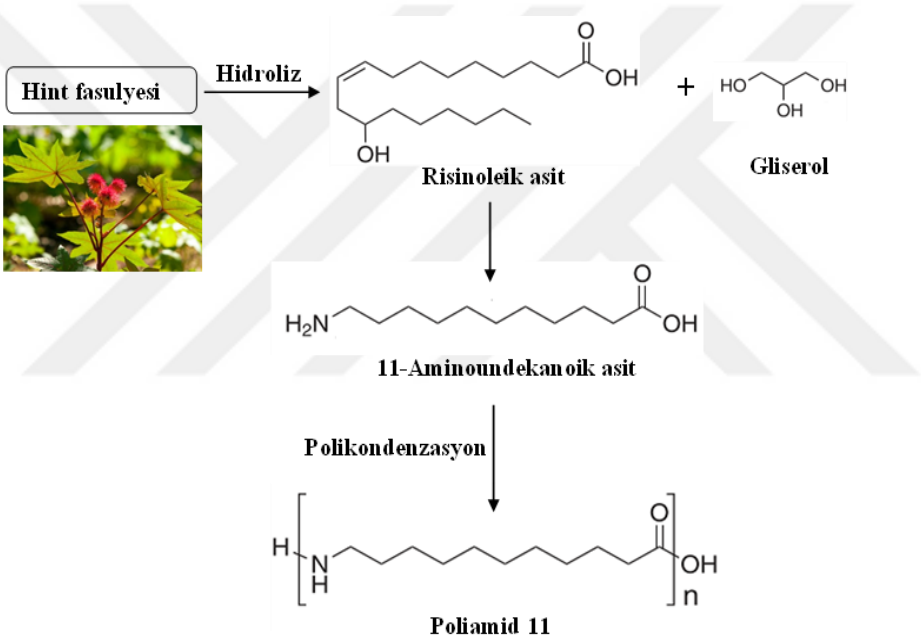
biyopolimerler paketleme, tarım, medikal cihazlar, tıp (sentetik organ, implant) gibi sektörlerde kullanım alanı bulmaktadır (Kulshreshtha, 2002; Zia ve diğ., 2021).

Yenilenebilir kaynaklardan elde edilme ve çevre dostu olma gibi üstünlüklerinin yanında, biyopolimerlerin mühendislik uygulamalarında kullanılabilmeleri için aşılması gereken bazı dezavantajları vardır. İlk olarak biyopolimerlerin düşük üretim verimleri yüksek üretim maliyetine yol açmakta ve bu da pazardaki taleplerini sınırlandırmaktadır. Ayrıca, çoğu biyopolimer sentetiklere göre daha düşük özellikler sergilemektedir. Daha düşük tokluk, kırılganlık, daha zayıf ısıl özellikler, eriyik mukavemeti, hidrofiliklik gibi özellikleri biyopolimerlerin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır (Mtibe ve diğ., 2021; Zia ve diğ., 2021). Bu nedenle, biyopolimerlerin özelliklerinin ve performans/maliyet oranlarının iyileştirilmesi kullanım alanlarını genişletmek için önem arz etmektedir. Bu noktada, biyobozunur ve biyo-bazlı polimerlerin harmanlaması minimum karbon ayak izi ile tamamen biyo-bazlı bir malzeme sunarken mekanik özelliklerin ayarlanmasına da izin veren çok yönlü ve verimli bir yaklaşımdır (Heshmati, 2017; Ray, 2013).

2.2.1. Poliamid 11 (PA11)

Poliamidler (PA) ticari olarak kullanılan çok önemli bir polimer sınıfıdır. PA'lar monomerlerin amid bağları (-CONH-) ile birbirine bağlandığı, monomerlerin değiştirilmesi ile farklı özellikler sergileyen alifatik veya aromatik yapıda olabilen polimerlerdir (Rulkens ve Koning, 2012; Winnacker ve Rieger, 2016). Farklı türlerinde pek çok farklı özelliklere rastlanabilen PA'lar genellikle yüksek çekme ve darbe dayanımı, tokluk, ısıl ve kimyasal direnç, aşınma direnci gibi temel özellikler sergilemektedir. Üretildikleri kaynağa ve kimyasal yapılarına bağlı olarak biyo-bazlı ve biyouyumlu PA'lar da mevcuttur. Tüm bu geniş özellik yelpazesi sayesinde PA'lar otomotiv, elektronik, medikal, tekstil gibi pek çok farklı mühendislik uygulamasında kullanılmaktadır (Winnacker ve Rieger, 2016). Bölüm 2.2'de bahsedildiği gibi, sürdürülebilirlik ve çevresel kaygılardan dolayı biyopolimerlerin kullanımına yönelik eğilim nedeniyle biyo-bazlı poliamidler giderek daha fazla ilgi çekmektedir. Farklı bitkisel kaynaklardaki yağ asitlerinden elde edilen monomerler ile üretilen PA4.10, PA6.10, PA11 gibi çeşitli biyo-bazlı PA türleri mevcuttur (Pagacz ve diğ., 2016; Winnacker ve Rieger, 2016).

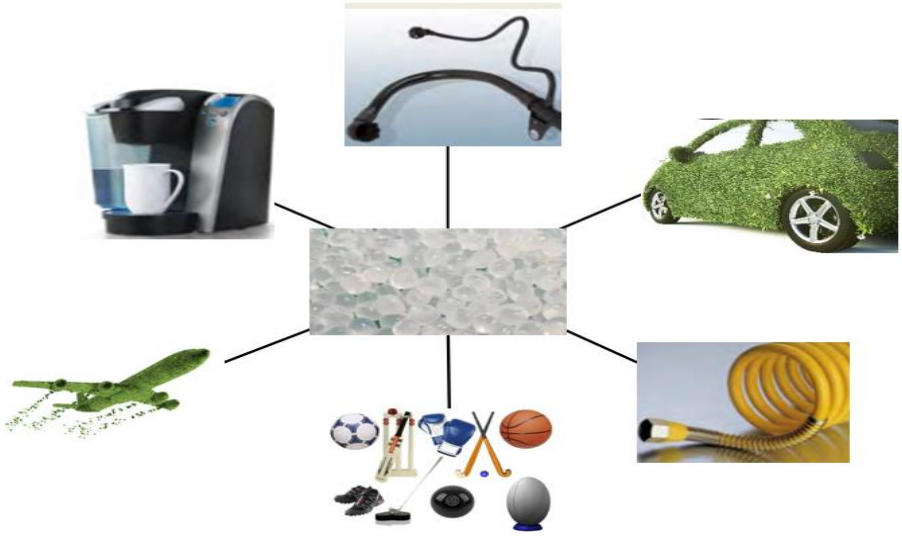
Hint fasulyesinden (hint yağı bitkisi) türetilen PA11, yarı kristalin bir termoplastik polimerdir. PA11'in endüstriyel tarihi Fransa'da başlamış ve 1940'lı yıllardan itibaren PA11'in monomeri olan 11-aminoundekanoik asit ve PA11 üretilmektedir (Hunt, 2001; R. Patel ve diğ., 2014; Rulkens ve Koning, 2012). Yapısında ana yağ asidi olarak yaklaşık %80-95 oranında risinoleik asit bulunduran hint fasulyesinin hidrolizi sonucu risinoleik asit ve gliserol oluşur. Risinoleik asidin çeşitli kimyasal işlemlere tabi tutulması ile de 11-aminoundekanoik asit elde edilir. PA11 ise bu 11-aminoundekanoik asitin doğrudan basamaklı polikondenzasyonu ile üretilir (Rulkens ve Koning, 2012; Winnacker ve Rieger, 2016). Sentez basamakları ve PA11'in kimyasal yapısı Şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.3. Hint fasulyesinden PA11 eldesi (Rulkens ve Koning, 2012; Winnacker ve Rieger, 2016)

PA11'e geniş bir uygulama alanında kullanım olanağı tanıyan pek çok önemli özellikleri ve avantajları mevcuttur. İlk olarak; çevre dostu, sürdürülebilir bir polimerdir. Hint fasulyesinden üretilir ve %90 civarı biyo-bazlı içeriğe sahiptir. Hint fasulyesi insanlar veya hayvanlar için çok az besin değeri sağladığından neredeyse tüm kullanım alanı endüstriyel uygulamalardır. Bu nedenle gıda ürünleri ile doğrudan rekabet etmez ve ormansızlaşmada da rol oynamaz. Biyobozunur değildir ancak geri dönüştürülebilirdir (Hunt, 2001; Rilsan®, 2019). Ayrıca petrol türevli PA'lar ve diğer geleneksel polimerlerle karşılaştırıldığında, düşük net CO_2 emisyonuna neden olur ve karbon ayak

izini önemli ölçüde azaltır (R. Patel ve diğ., 2014). Bu tez çalışmasında da kullanılan PA11'in temin edildiği, 70 yıldan uzun süredir Rilsan ticari adı ile PA11 üretimi yapan Arkema firmasının verilerine göre; PA11 kullanımı toplam CO_2 emisyonu katkısını paslanmaz çeliğe göre %30'a kadar, diğer PA'lara (PA12, PA6, PA66) göre ise %50'ye kadar azaltabilir (Hunt, 2001; URL-1). PA11, pek çok uygulama için istenilen ve polimerlerin de temel tercih sebeplerinden olan düşük yoğunluğa sahiptir (1.03-1.04 g/cm^3). Metallerden 3 ila 6 kat kadar hafif olan PA11, diğer PA'lar ve poli(fenilen sülfid) (PPS), poliviniliden florür (PVE DİĞF) gibi ticari mühendislik polimerlerine göre de oldukça hafiftir (Hunt, 2001; R. Patel ve diğ., 2014; Rilsan®, 2019). Ayrıca, PA11'in omurgasında uzun hidrokarbon zincirleri bulunduğundan ve düşük amid grubu içeriğinden dolayı nem tutuculuğu PA6 ve PA66'ya göre düşüktür. Bu da PA11'e iyi bir boyutsal kararlılık sağlamaktadır (Heshmati, 2017; Rilsan®, 2019). İyi ısıl ve eriyik akış performansı, nispeten düşük erime noktası (T_m) (180-190 °C) ve yüksek yeniden kristalizasyon hızı gibi özellikleri sayesinde PA11- iyi bir işlenebilirliğe sahiptir. Ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama, üflemeli kalıplama, döner kalıplama gibi yöntemlerle işlenmeye uygundur. Bunların yanı sıra, PA11 yüksek darbe dayanımı, esneklik (>%200), kabul edilebilir çekme dayanımı gibi özellikleri ile dikkat çekmektedir. Bu üstün özellikleri sayesinde PA11 otomotiv, elektrik-elektronik, spor malzemeleri, medikal, hortum-boru gibi çeşitli sektörlerde kullanım alanı bulmaktadır (bkz. Şekil 2.4) (Heshmati ve diğ., 2018; Izzo Renzi ve diğ., 2016; Rilsan®, 2019).



Şekil 2.4. PA11'in çeşitli kullanım alanları

PA11'in tüm bu özelliklerinden faydalanılmak istenildiğinde, diğer petrol ve biyolojik türevli polimerlere kıyasla pahalılığı ve biyobozunur olmayışı farklı polimerlerle harmanlanması fikrini doğurmaktadır (Izzo Renzi ve diğ., 2016; R. Patel ve diğ., 2014; Walha ve diğ., 2016). Polimer harmanlama işlemi ile PA11'in üstün özelliklerinden faydalanılırken maliyeti de düşürülebilir ve aynı zamanda yeni kullanım alanları yaratılabilir. Biyo-bazlı PA11'in yine biyo-bazlı ve biyobozunur başka bir polimer ile karıştırılması sonucu tamamen biyo-bazlı ve kısmen biyolojik olarak parçalanabilir yeni malzemeler elde edilebilir. %100 yenilenebilir içerik kullanımı da maliyet düşüşünü destekleyecektir. PA11 gibi biyo-bazlı ve ayrıca biyobozunur bir polimer olan poli(laktik asit) (PLA) PA11'e göre maliyet düşüşünün sağlanması ve yeni özelliklerin elde edilmesi için ümit vericidir. Son yıllarda PA11'in PLA ile harmanlandığı çeşitli akademik çalışmalar yapılmaktadır (Khankrua ve diğ., 2022; Mousavi ve diğ., 2022; R. Patel ve diğ., 2014; Stoclet ve diğ., 2011; Walha ve diğ., 2016; F. Zhu, Su, ve diğ., 2020).

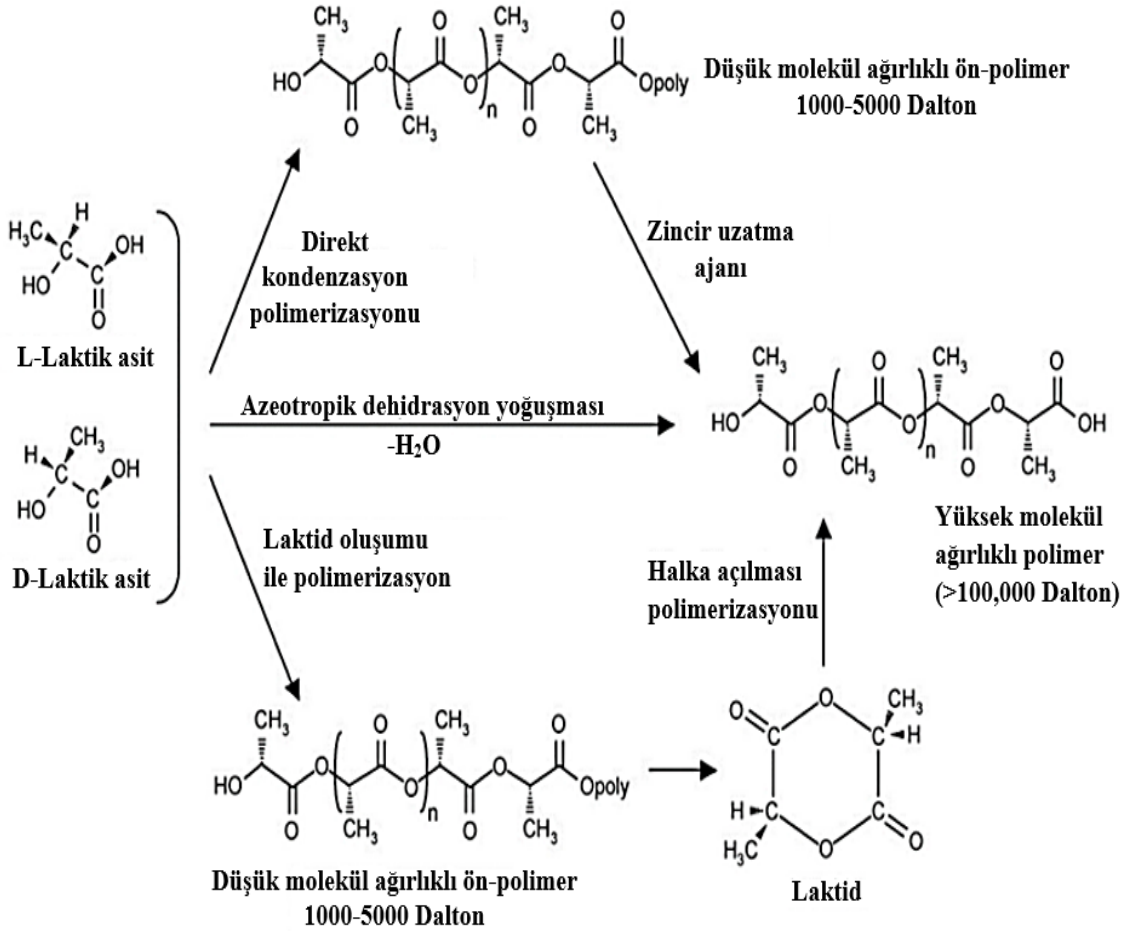
2.2.2. Poli(laktik asit) (PLA)

PLA şeker kamışı, mısır gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen biyobozunur ve biyouyumlu alifatik bir polyesterdir. D- ve L- izomerleri içeren PLA, ester bağlarının hidrolizi ile kolayca bozunarak toksik olmayan ürünler oluşturur (R. Patel ve diğ., 2014; Yoruç ve diğ., 2017).

PLA'nın monomeri olan laktik asit ilk kez 1881'de İsveçli bilim insanları tarafından fermente sütten elde edilmiştir. 1932 yılında ise ilk kez Carothers tarafından düşük molekül ağırlıklı PLA'nın sentezi gerçekleştirilmiştir. Düşük ürün kararlılığı ve yüksek maliyeti nedeniyle başarılı kabul edilmeyen bu sentezin ardından, DuPont 1954 yılında daha yüksek molekül ağırlıklı bir PLA sentezleyerek patentlemiştir (G. Li ve diğ., 2020). Günümüzde PLA; NatureWorks LLC, Total Corbion ve BASF SE gibi şirketler tarafından büyük ölçekte üretilmektedir. 2021 yılında 2,41 milyon ton olan küresel biyopolimer kapasitesinin yaklaşık %19'unu PLA oluşturmaktadır (URL-1).

Laktik asitten yüksek molekül ağırlıklı PLA sentezlenmesi için üç yöntem bulunmaktadır: (1) doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu; (2) azeotropik dehidrasyon kondenzasyonu; (3) halka açılma polimerizasyonu. Bu yöntemler Şekil 2.5'te

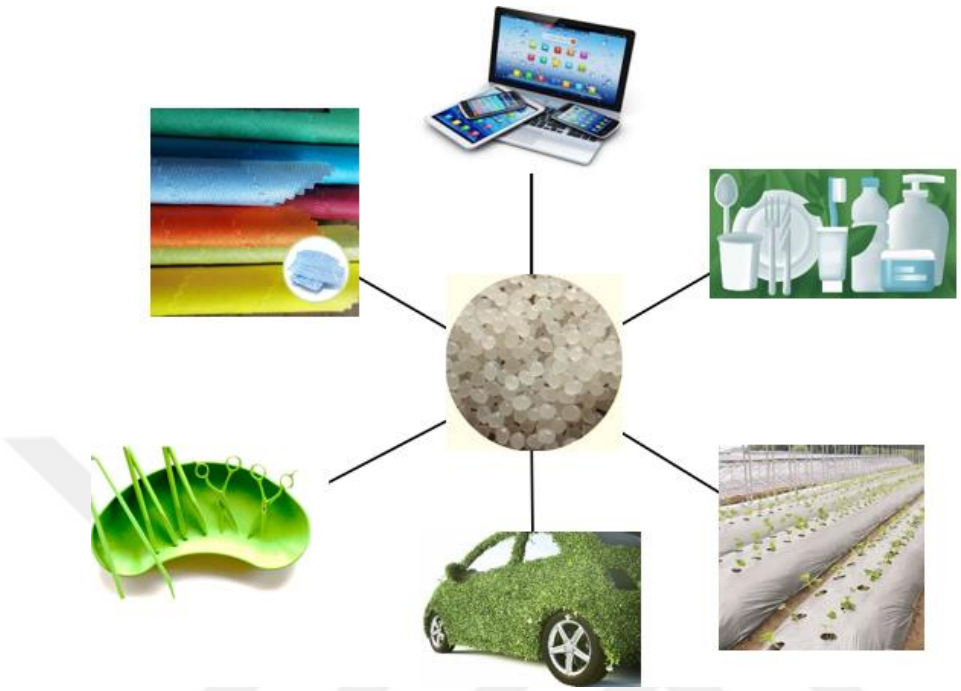
görülmektedir. Doğrudan kondenzasyon polimerizasyonu maliyeti düşük olmasına rağmen yüksek molekül ağırlıklı PLA eldesi için bağlayıcı ajan ve esterifikasyon hızlandırıcısı kullanımı gerektirmektedir. Bu durumda da kullanılan ek kimyasallar tepkime sürecinde geri dönüştürülemeyen, vücut içinde parçalanamayan safsızlıklar oluşturabilmektedir. Bu safsızlıkları uzaklaştırmak da ayrı bir maliyet getireceğinden genellikle endüstriyel olarak laktidin halka açılma polimerizasyonu tercih edilmektedir. Laktik asidin kondenzasyonu ile laktid elde edildikten sonra farklı başlatıcı ve katalizörlerin varlığında laktidin halka açılma polimerizasyonu gerçekleştirilir ve PLA elde edilir (G. Li ve diğ., 2020; Ray, 2013).



Şekil 2.5. PLA sentez yöntemleri (G. Li ve diğ., 2020)

PLA, endüstriyel kullanımdan sivil kullanıma kadar pek çok alanda rağbet görmektedir (G. Li ve diğ., 2020; Yoruç ve diğ., 2017). Ekstrüzyon, enjeksiyon, şişirme ile kalıplama, film oluşturma, lif eğirme gibi yöntemlerle işlenebilen PLA; ambalaj, tek kullanımlık

ürünler, tarım, medikal, tekstil, otomotiv, elektronik gibi pek çok uygulamada kullanılmaktadır (bkz. Şekil 2.6) (G. Li ve diğ., 2020; Ray, 2013).



Şekil 2.6. PLA'nın çeşitli kullanım alanları

PLA'nın geniş bir kullanım alanı bulmasını sağlayan çeşitli üstünlükleri vardır. Sürdürülebilir, biyobozunur ve biyouyumlu olması, düşük enerji kullanımı ile üretilmesi, makul fiyatı ve kolay ulaşılabilir olması en temel avantajlarıdır (G. Li ve diğ., 2020; Ray, 2013; Yoruç ve diğ., 2017). Yarı kristalin bir polimer olan PLA, mekanik özellikleri bakımından ticari olarak kullanılan polistiren (PS) ve poli(etilen teraftalat) (PET) gibi polimerler ile karşılaştırılabilir seviyededir. PA11'e göre yüksek elastisite modülü (2.5-4 GPa) ve çekme dayanımına (50-70 MPa) sahiptir. Fakat düşük esnekliği (%2-6 uzama) ve düşük darbe dayanımı (~3 kj/m^2) kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Ayrıca, düşük ısıl eğilme sıcaklığı (40-50 °C), servis sıcaklığı, zayıf eriyik dayanımı ve ısıl kararlılığı da PLA'nın belirgin dezavantajlarındandır (Heshmati, 2017; Izzo Renzi ve diğ., 2016; R. Patel ve diğ., 2014; Walha ve diğ., 2016). PA11 ile karşılaştırıldığında, PLA'nın kristalizasyon hızı daha düşüktür (Mousavi ve diğ., 2022; Stoclet ve diğ., 2011).

PLA'nın bu dezavantajlarının üstesinden gelerek özelliklerini geliştirebilmek için kopolimerizasyon, plastikleştirici ekleme, çeşitli katkı maddeleri ile takviye etme ve farklı polimerlerle harmanlama gibi farklı stratejiler kullanılmıştır (Llanes ve diğ., 2021;

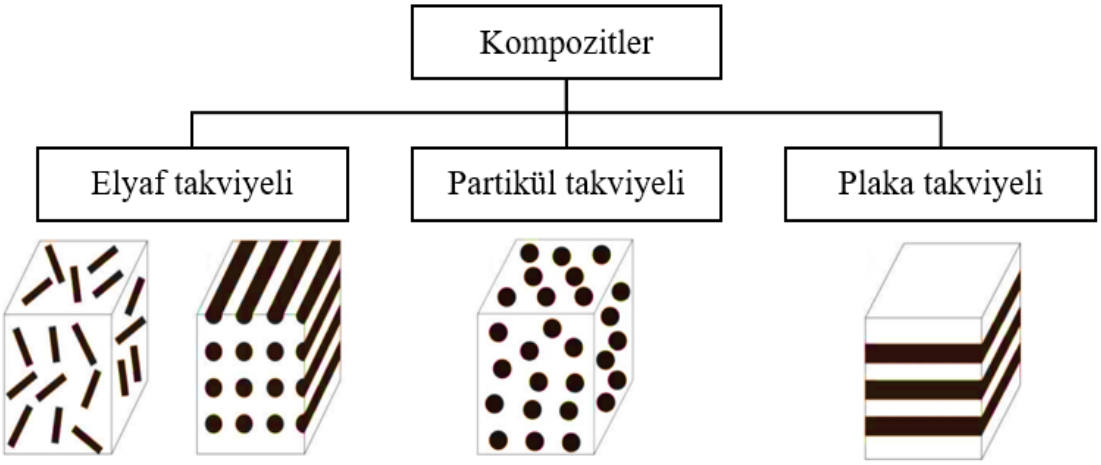
Walha ve diğ., 2016; Linqiong Xu ve diğ., 2021). Bu stratejilerden, PLA'yı tamamlayıcı özelliklere sahip başka bir polimerle harmanlama yöntemi verimli ve uygun maliyetli bir yöntemdir (Mousavi ve diğ., 2022; R. Patel ve diğ., 2014; Walha ve diğ., 2016). PLA'nın polietilen (PE) (B. Wang ve diğ., 2022), polikaprolakton (PCL) (Yufan Liu ve diğ., 2021), polikarbonat (PC) (Phuong ve diğ., 2014) gibi farklı polimerler ile harmanlandığı çeşitli çalışmalar mevcuttur.

Bunların arasında; PLA'yı PA11 ile karıştırmak iyi bir stratejidir. Her ikisi de biyo-bazlı polimerlerin karıştırılması ile tamamen biyo-bazlı yeni bir malzeme elde edilebilir. Bahsedildiği üzere PLA'da zayıf olan tokluk, düşük kristalizasyon hızı gibi özellikler PA11'de görece daha gelişmiştir. PA11 ile karıştırmak, PLA'nın esnekliğini, ısıl kararlılığını ve kristalizasyonunu iyileştirmek için iyi bir çözüm sunar. PA11/PLA harmanlarının hazırlanması ile PLA'nın dezavantajlarının aşılması, PA11'in de görece düşük çekme dayanımının ve modülünün iyileşmesi beklenmektedir. Ayrıca, poliamidler ve polyesterlerdeki polar fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle PA11 ve PLA'nın, harmanlama sırasında etkileşime girme potansiyeli vardır (Fakirov ve diğ., 1993). PLA; 40-65 °C aralığında T_g, 120-180 °C aralığında T_m değerine sahiptir. Bu değerler PA11'in ısıl özelliklerine ($T_g \approx 45$, $T_m \approx 170$-190 °C) yakındır ve PA11'in nispeten düşük işlem sıcaklığı nedeniyle eriyik harmanlama işlemi sırasında, PLA'nın termo-mekanik bozunma riski düşmektedir (Nuzzo ve diğ., 2014; Stoclet ve diğ., 2011). Bu bilgilerden yola çıkarak PA11 ve PLA harmanlarının hazırlandığı çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Izzo Renzi ve diğ., 2016; Khankrua ve diğ., 2022; Mousavi ve diğ., 2022; Nam ve Son, 2020; Nuzzo ve diğ., 2014; R. Patel ve diğ., 2014; Walha ve diğ., 2016; F. Zhu, Su, ve diğ., 2020). Bu çalışmaların detayları literatür özeti bölümünde anlatılacaktır. Bu doktora tezinin ilk bölümünde; farklı oranlarda PA11/PLA karışımları hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir. Beklenen özellik iyileşmesini sağlayan, çeşitli özellikler açısından optimum performansı sergileyen karışım oranı belirlenmiştir. Elde edilen biyo-bazlı ve kısmen biyobozunur karışımın özelliklerini daha da geliştirerek yüksek performanslı uygulamalarda kullanımının önünü açmak, yeni özellikler kazandırarak kullanım alanlarını genişletmek için polimer kompozit hazırlama stratejileri üzerinde durulmuştur.

2.3. Polimer Kompozitler

Düşük yoğunluk, kolay üretilebilme ve işlenebilme, görece ekonomik olma gibi özellikler polimer malzemelerin kullanımını oldukça artırmaktadır. Ancak mühendislik malzemeleri olarak kullanımlarında bazı eksiklikleri vardır. Bunlar; görece zayıf mekanik dayanım ve sertlik, ışık, nem, ısı, oksijen gibi uyarıcılara karşı hassasiyet ve yanıcılıktır (Akay, 2015; Callister, 2007). Bu dezavantajların bir kısmı önceki bölümlerde bahsedilen polimerlerin harmanlanması yöntemi ile geliştirilebilse de yine de tam anlamıyla üstesinden gelinememektedir. Özellikle mekanik ve ısıl özellikler polimerlerin farklı malzemeler ile karıştırılarak kompozit olarak kullanımı ile geliştirilebilir.

Kompozitler; farklı bir arayüz ile ayrılmış iki veya daha fazla kimyasal ve fiziksel olarak farklı fazdan oluşan, bileşenlerin her biri tarafından sergilenenlerden daha üstün özellikler elde edebilmek için bir araya getirilmiş malzemeler olarak tanımlanmaktadır (Akay, 2015; Goda ve diğ., 2013). Temelde bir matris fazı ve takviyeden oluşan kompozitler; düşük maliyetli polimerlerden daha pahalılarına, metalden seramiğe çeşitli matrisler ve farklı katkılar kullanılarak pek çok farklı özellikte malzemelerin üretilmesine olanak tanır (Callister, 2007). Bir kompozit malzeme onu oluşturan matris ve takviyelerin türlerine göre sınıflandırılmaktadır. Matris türüne göre kompozitler; metal, seramik ve polimer matrisli kompozitler olarak sınıflandırılır. Polimer matrisli kompozitler; termoplastik/termoset/elastomer gibi pek çok farklı matris ile hazırlanabilmeleri, basit üretim teknikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle ticari olarak tercih edilmektedir. Her polimer matris türü yapısal farklılıklarına göre avantaj ve dezavantajlar sunar. Isıtıldıklarında çapraz bağlanarak sert bir yapıya dönüşen ve yeniden işlenemeyen termosetlerin aksine termoplastikler daha yumuşak bir yapı sunar. İşlenmeleri nispeten daha hızlı olan termoplastikler; geri dönüştürülerek yeniden işlenme ve ısı ile şekillendirilebilme özelliği sergiler (Goda ve diğ., 2013; Morgan, 2005). Kullanılan takviye malzemesi türüne göre ise Şekil 2.7'de görüldüğü gibi elyaf takviyeli, partikül takviyeli ve plaka takviyeli olarak sınıflandırma yapılabilir. Ayrıca, farklı takviye türlerini yapısında barındıran hibrit kompozitler de ayrı bir sınıf olarak değerlendirilebilir (Cougo ve diğ., 2019; Goda ve diğ., 2013). Kullanım alanı ve o alana yönelik ihtiyaç duyulan spesifik özelliklere göre farklı kompozitler tasarlanabilir.



Şekil 2.7. Kompozitlerin takviye türüne göre sınıflandırılması

2.3.1. Elyaf Takviyeli Polimer Kompozitler

Matris içindeki dağıtılan takviye fazının elyaf olduğu kompozitler teknolojik olarak önemli malzemeler arasındadır. Elyaf takviyeli polimer kompozitler düşük yoğunluk, yüksek modül ve dayanım özellikleri açısından dikkat çekmektedir. Mühendislik uygulamaları için malzeme geliştirmenin en önemli zorluklarından biri; mekanik özellikler bakımından tatmin ediciliğin ve aynı zamanda hafifliğin birlikte elde edilebilmesidir. Bu noktada elyaf takviyeli polimerler, düşük yoğunluklarına karşın sundukları yüksek dayanımları sayesinde çözüm oluşturmaktadır (Callister, 2007; Forintos ve Czigany, 2019).

Elyaf takviyeli kompozitler, kullanılan elyafın boyuna göre uzun elyaf takviyeli yani sürekli ve kısa elyaf takviyeli yani süreksiz kompozitler olarak sınıflandırılabilir. Farklı uygulamalar için kısa veya uzun elyaf takviyeli kompozitler kullanılabilmektedir (Callister, 2007; Rajak ve diğ., 2019). Kısa elyaf takviyeli polimer kompozitler düşük maaliyetleri, ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama gibi endüstriyel yöntemlerle üretilebilmeleri ve böylece hızlı üretilip seri üretime uygun olmaları nedeniyle spor malzemeleri, otomotiv, havacılık, elektrik-elektronik gibi çeşitli sektörlerde sıklıkla tercih edilmektedir (S.-Y. Fu ve diğ., 2019).

Kısa elyaf takviyeli kompozit özelliklerini belirleyen pek çok faktör mevcuttur. Bunlar; kullanılan matrisin ve elyafın türü, elyafın en/boy oranı, katkı miktarı, elyafın matris içindeki dağılım durumu, işleme koşulları, matris-elyaf arayüzey etkileşimleridir

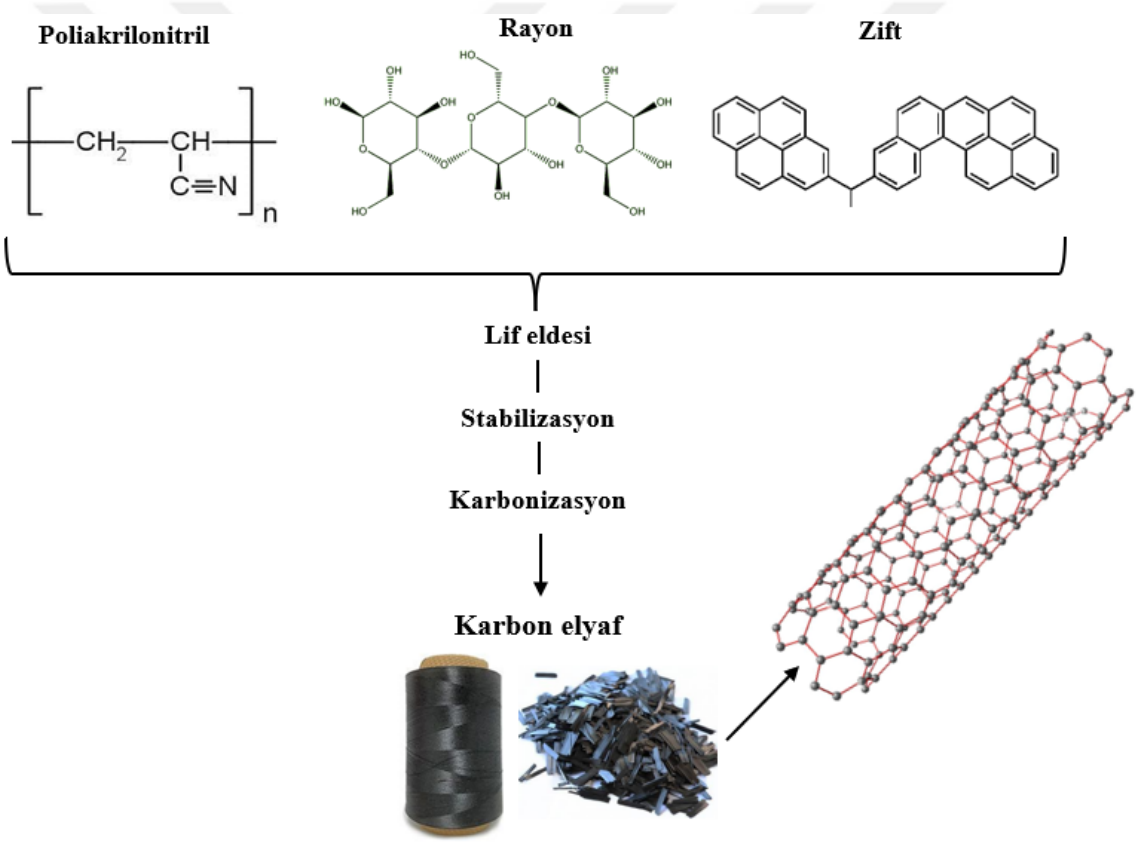
(Callister, 2007; S.-Y. Fu ve diğ., 2019). Elyaf türü olarak temelde doğal ve sentetik liflerden bahsedilebilir. Sisal, keten, kenevir, jüt gibi doğal liflerden aramid, cam, bazalt, karbon lif gibi sentetik liflere kadar pek çok lif türü polimerlerin takviye edilmesi için kullanılmaktadır (Rajak ve diğ., 2019). Farklı sentetik elyaf türleri arasından karbon elyaf (KE) düşük ağırlık, iyi boyutsal kararlılık, yüksek dayanım, düşük termal genleşme katsayısı, çevresel uyumluluk gibi özellikleri ile dikkat çekmektedir.

Yüksek performans gerektiren uygulamalarda en çok tercih edilen elyaf türlerinden olan karbon lifler mikrometre aralığında çapa sahip, %95-99 karbon içeren yapılardır. Hekzagonal grafen katmanlarından oluşan KE'nin yapısı Şekil 2.8'de görülmektedir (Das ve diğ., 2019). KE'nin bilinen ilk kullanımı 1880 yılına dayanmaktadır. Thomas Edison ilk kez pamuk veya bambu ipliklerini fırınlanma yoluyla bunların kömür yapılarını elde etmiş ve akkor ampul çalışmalarında kullanmıştır (Rahaman ve diğ., 2019). Zamanla akkor ampul uygulamalarında KE'nin yerini tungsten alırken, 1960'lı yıllarda Japonya'da Akio Shindo tarafından yüksek modüle sahip poliakrilonitril (PAN) bazlı KE elde edilmiş ve patentlenmiştir (Newcomb, 2016; Rahaman ve diğ., 2019).

KE zift, rayon, PAN gibi karbon kaynağı organik öncül maddelerin ısıl işleme tabi tutulması ile üretilir. Günümüzde KE üretiminin %90'ından fazlası PAN kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Genel olarak PAN bazlı KE, öncül maddenin daha yüksek karbon verimi nedeniyle rayon bazlı olanlara kıyasla daha güçlüdür. Ayrıca rayon bazlı KE'nin üretimi esnasında kristalinitesini %30-50 artırmak için yüksek sıcaklıkla gerdirme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu nedenle PAN bazlı olanlara göre daha yüksek bir maaliyetle üretilmektedir. Zift bazlı KE ise yüksek gerilme modülü ve eksenel ısıl iletkenliği ile benzersiz özellikleri nedeniyle özel bir pazara hizmet etmektedir. Zift bazlı KE yüksek sıcaklıklarda piroliz işleminden geçirilmediğinde izotropik bir yapıya sahiptir ve bu nedenle genel olarak PAN'a göre daha düşük özellikler vermektedir (Kulshreshtha, 2002; Newcomb, 2016; Rahaman ve diğ., 2019).

PAN bazlı KE üretimi; akrilonitril'in polimerizasyon işlemi ile PAN eldesi ile başlar ve PAN'ın kuru çekme (dry spinning), ıslak çekme ve jel eğirme gibi farklı yöntemler ile liflerin çekilmesi ile devam eder. Elde edilen PAN liflerinin karbonize bir yapıya dönüştürülmesi için stabilizasyon ve karbonizasyon adımları uygulanır. Stabilizasyon işlemi oksidatif bir ortamda yaklaşık 200-300 °C'lerde liflerin lineer atomik bağını ısıl

olarak kararlı bir yapıya dönüştürmek için gerçekleştirilir. Bu işlemin ardından anaerobik koşullar altında 1000–3000 °C'de belirli bir süre boyunca karbonizasyon işlemi yapılır (Newcomb, 2016; Rahaman ve diğ., 2019). Karbonizasyon işleminden sonra, liflerin yüzey özelliklerini etkinleştirmek ve lif yüzeyine pürüzlülük sağlamak için oksidasyon uygulanır. Böylece yüzeydeki aşınma ve pürüzlülük ile matris ile lif arasında mekanik kenetlenme desteklenmiş olur (Rahaman ve diğ., 2019). Buna ek olarak, lif yüzeyine kaplama (sizing) işlemi uygulanabilir. Lifin kullanılacağı matris türüne göre uygun olan farklı kaplamalar, farklı fonksiyonel grupların varlığı sayesinde, matris-arayüzey etkileşimlerini destekler. KE üretiminde kullanılan farklı öncüllerin yapısı, genel üretim adımları ve KE'nin moleküler yapısı Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8. KE üretimi ve moleküler yapısı

KE, 200-1000 GPa arasında modülü ve 4,5-5 GPa arasında çekme dayanımı ile tüm takviye lifleri arasında en yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon riski olmakla birlikte genellikle yüksek mekanik özelliklerini korumaktadır (Callister, 2007; Kulshreshtha, 2002). Ham maddesi, üretim yöntemi gibi koşullara göre

değişse de KE genel olarak 1,7-2 g/cm^3 aralığında yoğunluk sergilemektedir. Yüksek dayanım/ağırlık oranı sayesinde KE eklendiği polimer matrisi hafif hale getirir (Das ve diğ., 2019; Kulshreshtha, 2002). Bunun yanında KE, diğer sıklıkla kullanılan cam elyafa göre oldukça yüksek basınç dayanımı, yorulma direnci, iyi kimyasal ve korozyon direnci, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek ısıl dayanım gibi önemli avantajlara sahiptir (Callister, 2007; Das ve diğ., 2019). Tüm bu özellikleri KE'yi polimerlerin özelliklerini iyileştirmek için eşsiz kılmaktadır. Var olan özellikleri geliştirmesinin yanı sıra KE, polimerlere yeni özellikler, bu sayede de yeni kullanım alanları kazandırmak için uygun bir takviye malzemesidir. KE'nin elektriksel iletken doğası iletken polimer kompozitlerin elde edilmesine ve çeşitli elektrik, sensör, elektromanyetik kalkanlama gibi uygulamalarda kullanımına olanak sağlamaktadır (Das ve diğ., 2019; C. Q. Yang ve diğ., 2007). Karbon liflerin iletkenliği hekzagonal karbon levhalar üzerindeki delokalize ve serbestçe hareket eden elektronların varlığından kaynaklanmaktadır. KE'nin iletkenlik seviyesi üretildiği öncül maddeye, üretim koşullarına ve kristalin yapısına göre değişiklik göstermektedir (Das ve diğ., 2019; Forintos ve Czigany, 2019). Bir polimer matrise, KE ilave edildiğinde elektriksel iletkenlik iletken liflerin matris içinde birbirlerine temas ederek iletken bir ağ yapısı oluşturmaları ile gerçekleşir. Bunu belirleyen temel faktörler ise lif miktarı, dağılımı ve ortalama lif boyudur. Kompozitlerde kritik katkı miktarına ulaşıldığında ve lif boyu dağılımı yüksek olduğu durumlarda, liflerin birbirine temas etmesi ile elektrik iletkenliği sağlanmaktadır. (S.-Y. Fu ve diğ., 2019; Taipalus ve diğ., 2001). Polimer kompozitlerin elektriksel iletkenlik mekanizması ileriki bölümde detaylı şekilde ele alınmıştır.

Özellikle kolay işlenmesi ve çeşitli avantajları ile kısa KE takviyeli polimer kompozitler uzay, savunma, otomotiv, inşaat, rüzgâr türbinleri, denizcilik, spor malzemeleri, enerji uygulamaları gibi pek çok sektörde kullanılmaktadır. KE takviyeli termoset ve termoplastik pek çok polimer ve bu etkenlere bağlı malzeme özelliklerinin değişimi akademik anlamda da sıklıkla araştırılmaktadır (Das ve diğ., 2019; Kulshreshtha, 2002; Morgan, 2005). PLA ve PA11'in de KE ile takviye edildiği ve özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (Kuciel ve diğ., 2012; Magniez ve diğ., 2014; Y. J. Pan ve diğ., 2018). Çalışmalar beklenildiği gibi KE takviyesinin polimerlerin özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir. (Taipalusa ve diğ., 2001). Bu tez çalışmasında da polimer matrise ekstrüzyon yöntemi ile KE ilave edilerek mekanik, ısıl, elektriksel

iletkenlik ve EMK verimliliği özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde çeşitli çalışmalar incelendiğinde tek başına KE ilavesi ile yüksek elektrik iletkenliği ve EMK verimliliği elde edebilmek için oldukça yüksek oranlarda KE yükleme yapılması gerektiği görülmüştür. Bu nedenle, özellikle elektriksel iletkenlik sağlanabilmesi için farklı katkıların kullanımı ile polimer nanokompozitler ve hibrit kompozitler hazırlanmıştır.

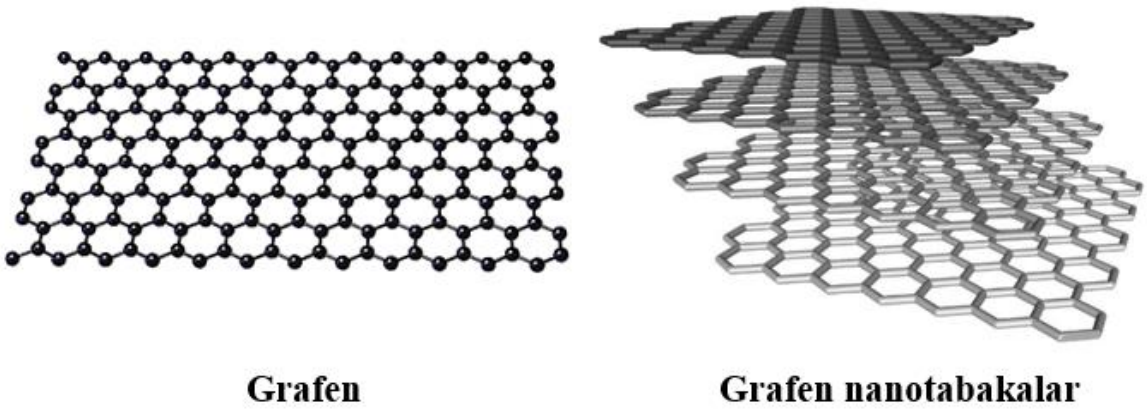
2.3.2. Nanopartikül Takviyeli Polimer Kompozitler

Polimerler, dezavantajlarının hafifletilmesi ve böylece uygulama alanlarının genişletmesi için çeşitli büyüklükte katkı maddeleri ile takviye edilmektedirler. Polimeri takviye etmek için kullanılan katkı maddesinin en az bir boyutunun 100 nanometreden küçük olduğu (nano dolgu) kompozitlere nanokompozitler denilmektedir. Polimer nanokompozitler ilk olarak 1990'ların başında Toyota araştırma grubu tarafından keşfedilmiştir (Ray, 2013; Safdari ve Al-Haik, 2018). Günümüzde de nano dolgu maddelerinin (nanopartiküller) geleneksel katkılara kıyasla sunduğu avantajlardan yararlanarak, gelişmiş polimer nanokompozit malzemelerin üretimi ve özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar hem endüstriyel hem de bilimsel açıdan büyük ilgi çekmektedir. Geleneksel kompozitlere göre nanokompozitlerin avantajları nano dolguların özelliklerinden ileri gelmektedir. Nano dolguların avantajı; yüksek en boy oranı, partikül başına çok geniş yüzey alanı ve bunun sonucu olarak da geniş arayüz ve iyi etkileşimdir. Nanokompozitler geleneksel üretim yöntemleri ile üretilebildikleri ve genel olarak düşük yükleme oranlarında yüksek mekanik özellikler, elektriksel-ısıl iletkenlik, yüksek ısıl kararlılık, alev geciktiricilik gibi çeşitli özellikler sağladıkları bildirilmiştir (Ahmad ve diğ., 2020; Bhattacharya, 2016; Fu ve diğ., 2019; Ray, 2013; Safdari ve Al-Haik, 2018; Zeng ve diğ., 2020).

Endüstriyel ve akademik olarak kullanılan pek çok nano dolgu maddeleri mevcuttur. Bunlar partikül şekli ve boyutlarına göre sınıflandırılabilir. İlki; iki boyutu daha küçük nanometre ölçeğinde üçüncüsü çok daha uzun olan tek boyutlu (1D) yapılardır. Nanotüp (karbon, halloysit) ve nanolifler bu gruba dahildir. İkinci tip; bir ila birkaç nanometre kalınlığında ve yüz ila binlerce nanometre uzunluğunda tabakalar şeklinde olan iki boyutlu (2D) yapılardır. Tabakalı silikatlar, grafen, MXene 2D nanopartiküllerdir. Üçüncü tip ise üç yön boyunca nanometre ölçeğinde olan, düşük en boy oranlı 3D yapılardır. Bunlara zeolit gibi küresel silikalar, kuantum noktaları örnek olarak verilebilir

(S. Fu ve diğ., 2019; Sharma ve diğ., 2019). Malzemede istenen mekanik, ısıl, optik, iletkenlik gibi özelliklere göre bu nanopartiküller arasından seçim yapılır. Grafen ve karbon nanotüp (KNT) gibi karbon nanopartiküller yüksek mekanik dayanımları ve yüksek en boy oranları nedeniyle mükemmel özellikler göstermektedirler. Ayrıca yüksek elektriksel iletkenlikleri ile de iletken polimer kompozitlerin üretimi için kullanılmaktadırlar.

Grafen, bal peteği yapısında düzenlenmiş sp2 bağlı karbon atomlarından oluşan iki boyutlu tek atom kalınlığında (0,34 nm) bir grafit tabakasıdır (Cataldi ve diğ., 2018; Safdari ve Al-Haik, 2018). Grafen, 2010 yılında Nobel fizik ödülünü de alan Andre Geim ve Konstantin Novoselov tarafından 2004 yılında keşfedilmiştir. Tüm sp2 yapılı karbon allotroplarının yapı taşı olarak kabul edilebilir. Silindir şeklinde sarılması ile 1D KNT, çok sayıda grafen katmanının biriktirilmesi ile 3D grafit elde edilebilir (Bhattacharya, 2016; Safdari ve Al-Haik, 2018). Grafen, yüksek özgül yüzey alanına (2600 m^2/g), yüksek elektriksel ve ısıl iletkenliğe (~6000 S/cm, ~5000 W/mK) sahiptir. 130 GPa çekme dayanımı ve 1 TPa Young modülü ile bilinen en güçlü malzemelerdendir (Bhattacharya, 2016; Bilisik ve Akter, 2022). Morfolojik yapılarına göre çeşitli grafen türevleri mevcuttur (bkz. Şekil 2.9). Bunlar; tek katmanlı grafen, birkaç katmanlı (2-10 katman) grafen ve grafen mikro/nanotabakalardır. Grafen nanotabakalar (GNP) tek ve birkaç katmanlı grafenlerin birleşimi olarak düşünülebilir. Ticari GNP'lerin kalınlıkları 0,34-100 nm arasındadır (genellikle >5 nm) ve bu kalınlık oksidasyon, interkalasyon, ısıl ve ultrasonik işlem gibi çeşitli tekniklerle değiştirilebilir. Genişlikleri ise 20 μm'ye kadar çıkabilmektedir (Bilisik ve Akter, 2022; Cataldi ve diğ., 2018; Safdari ve Al-Haik, 2018).

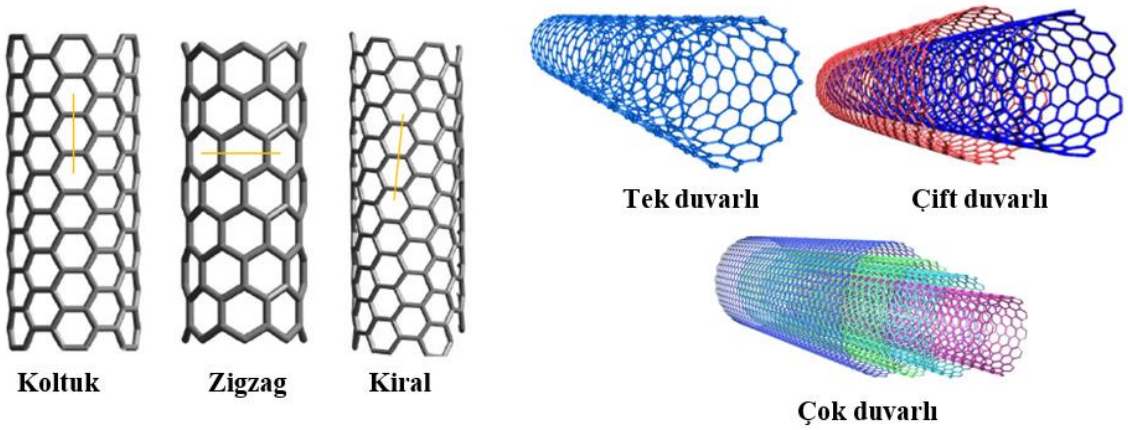


Şekil 2.9. Grafen ve grafen nanotabakalar

Grafen'in ticari üretiminin zor ve maliyetli olmasının aksine GNP daha az sentez adımı, seri üretime uygunluk ve düşük maliyeti ile ilgi çekmektedir (Cataldi ve diğ., 2018). GNP'lerin sentezi için kullanılan en yaygın yöntem sıvı fazda eksfoliasyondur. Bu yöntem temelde üç adımdan oluşmaktadır: (1) grafitin uygun bir çözücü içinde dağıtılması, (2) farklı yöntemlerle grafitin eksfoliasyonu, (3) GNP'lerin saflaştırılması. Diğer sentez yöntemleri ise; elektrokimyasal eksfoliasyon, kimyasal eksfoliasyon, asit interkalasyonlu grafitin mikrodalgaya maruz bırakılması, bilyeli öğütme ve ıslak jet öğütme olarak sıralanabilir (Bilisik ve Akter, 2022; Cataldi ve diğ., 2018; Madhad ve diğ., 2021). Bu sentez teknikleri ile yüzey alanı, en boy oranı, katman sayısı, kalınlık ve yapısal kusurlar açısından çeşitli GNP'ler sentezlenebilir.

GNP'ler; hafiflik, geniş yüzey alanı, yüksek en boy oranı, grafene benzer mekanik dayanım, düşük gaz geçirgenliği, alev geciktiricilik, yüksek elektriksel ve ısıl iletkenlik, düşük maliyet gibi önemli avantajlara sahiptir. Tüm bu özellikleri sayesinde GNP, polimer matrisin mekanik, ısıl özelliklerini geliştirme ve polimere elektriksel, ısıl iletkenlik kazandırma potansiyeline sahiptir (Bilisik ve Akter, 2022; Cataldi ve diğ., 2018; Madhad ve diğ., 2021; Safdari ve Al-Haik, 2018). PA11/PLA/GNP nanokompozitleri ile ilgili herhangi bir çalışmaya literatürde rastlanmazken, PA11 ve PLA'nın ayrı ayrı GNP ile takviye edildiği ve farklı özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (Ahmed ve diğ., 2021; Cruz ve diğ., 2022; Rashmi ve diğ., 2018; Zeng ve diğ., 2020). Bu çalışmalarda malzeme özellikleri üretim yöntemi, süreç koşullarına göre değişiklik gösterirken tüm kompozitlerde olduğu gibi son özellikleri etkileyen kilit faktör GNP'lerin matris içindeki dağılımlarıdır. Geniş yüzey alanları, tabakalar arası van der Waals kuvvetleri ve π-π etkileşimleri nedeniyle GNP'ler yeniden istiflenme ve topaklanma eğilimindedirler. (Bilisik ve Akter, 2022; Madhad ve diğ., 2021). Yine de daha sonra bahsedilecek olan çeşitli yöntemler ile GNP'lerin matris içinde homojen dağılımları sağlanarak mekanik, ısıl ve iletkenlik özellikleri açısından tatmin edici polimer kompozit malzemeler elde edilebilmektedir. GNP takviyeli polimer nanokompozitler elektronik (EMK), sensör, giyilebilir akıllı tekstiller, membran, otomotiv gibi çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır (Bilisik ve Akter, 2022).

Polimerlerin takviye edilmesinde kullanılan bir diğer karbon allotropu olan KNT'ler sıra dışı yapıları ve mükemmel özellikleri nedeniyle birçok mühendislik uygulamasında dikkat çekmektedirler. Grafen katmanlarının yuvarlanmış hali olan, tüp şeklindeki KNT'lerin çapları bir kaç nm ölçeğinde iken uzunlukları milyonlarca kat daha fazla olabilmektedir (Ray, 2013; Safdari ve Al-Haik, 2018). Karbon ağının farklı yönelimlerine bağlı olarak çeşitli KNT'ler elde edilebilmektedir. Ayrıca KNT'ler yan duvarlarındaki karbon katmanlarının sayısına göre tek duvarlı (TDKNT), çift duvarlı veya çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) olarak sınıflandırılmaktadır (Szeluga ve diğ., 2015). KNT'lerin yapıları Şekil 2.10'da görülmektedir. TDKNT'lerin, ÇDKNT'ler göre çok daha küçük çaplı, hafif olmalarına ve daha iyi mekanik özellikler sergilemelerine rağmen üretimleri ÇDKNT'lerden daha sıkı kontrol gerektirir, bu da maliyetlerinin artmasına yol açmaktadır (Ray, 2013; Safdari ve Al-Haik, 2018). Ayrıca, ÇDKNT'nin TDKNT'ye göre daha zengin bant yapısından dolayı daha iyi iletkenliğe sahip olabildikleri bilinmektedir (Haghgoo ve diğ., 2019). Bu nedenle bu tez kapsamında ÇDKNT kullanımı tercih edilmiştir.



Şekil 2.10. Karbon nanotüplerin yapısal olarak sınıflandırılması

KNT'lerin sentezi için kimyasal buhar biriktirme, lazer ablasyonu, ark deşarjı, elektroliz, ultrasonikasyon gibi pek çok yöntem geliştirilmiştir. Lazer yöntemi seri üretime uygun değilken, ark deşarjı yönteminde ise saflaştırma sorunu olmaktadır. Ark deşarjı yönteminde kullanılan metal katalizörlerin ayrılması ek maliyet gerektirmektedir. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi ise KNT'lerin saflığının, çap ve uzunluklarının, morfolojik yapılarının kontrol edilebildiği ölçeklenebilir ve büyük miktarda üretime uygun verimli bir yöntemdir (S. Fu ve diğ., 2019; Rahaman ve diğ., 2019; Ray, 2013).

Bu yöntem temelde karbon monoksit, metan gibi gaz fazında bir karbon kaynağının plazma veya ısı gibi bir enerji kaynağı ile reaktif atomik karbona kırılması ve bu atomik karbonun bir substrat yüzeyine biriktirilmesine dayanmaktadır (S. Fu ve diğ., 2019).

ÇDKNT, 5-20 nm aralığındaki çap ve mikrometre ölçeğindeki boyu ile sağlanan diğer karbon dolgulara kıyasla yüksek en boy oranlarının yanında pek çok benzersiz özelliğe sahiptir. Bunlar; mekanik dayanım, ısıl kararlılık, optik şeffaflık, elektriksel iletkenlik olarak sıralanabilir. Üretim yöntemi, morfolojik özellikler ve yapısal kusurlara göre değişmekle birlikte genel olarak ÇDKNT 10-60 GPa çekme dayanımı ve 0,3-1 TPa Young modülüne sahiptir. Hem iletken hem de yarı iletken davranışlara yol açabilen $1{,}2\times10^{-4}$ - $5{,}1\times10^{-6}$ Ω cm elektriksel direnç sergilemektedir (Bhattacharya, 2016; Rahaman ve diğ., 2019; Ray, 2013). Tüm bu özellikler nanoteknoloji uygulamaları ve polimer nanokompozitlerin hazırlanması için ÇDKNT'yi çekici hale getirmektedir. Polimer matrise ÇDKNT ilavesi ile ısıl ve mekanik özelliklerin geliştirilebildiği (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Nuzzo ve diğ., 2014), ayrıca elektriksel iletkenlik sağlanması için gerekli yükleme miktarının çok düşük olduğu (ağırlıkça <%5) bilinmektedir. Daha düşük katkı seviyeleri ile polimerin esnekliğini önemli ölçüde azaltmadan elektrik iletkenliğinde bir artışa izin verdiği ve yüksek miktarının getireceği maliyetten kurtardığı için önemlidir (J. Guo ve diğ., 2014; Rahaman ve diğ., 2019). PA11 ve PLA'nın ÇDKNT ile takviye edildiği ve farklı özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Bai ve diğ., 2017; S. Huang ve diğ., 2009; Y. Huang ve diğ., 2015; Lao ve diğ., 2010; Latko ve diğ., 2013). PLA/PA11 karışımının matris olarak kullanıldığı ve ÇDKNT ile takviye edildiği tek bir çalışmaya rastlanmıştır (Nuzzo ve diğ., 2014). ÇDKNT'nin nano dolgu maddesi olarak kullanımındaki temel dezavantajları pahalılık ve diğer nano dolgu malzemelerinde olduğu gibi polimer matris içinde dağılımının zor olmasıdır (Bhattacharya, 2016; Szeluga ve diğ., 2015).

Polimer nanokompozitlerin özellikleri ayrı ayrı matris ve nano dolgu maddesinin özelliklerinin yanında miktarına, işleme koşullarına, dolgunun matris içindeki dağılım durumuna ve arayüzey etkileşimlerine bağlı olarak değişmektedir (S. Fu ve diğ., 2019; Sharma ve diğ., 2019). Dolgu miktarı, işleme koşulları ve dolgu tipinden doğrudan etkilenen ve gelişmiş nanokompozitler için kilit faktör olan dolgunun matris içindeki homojen dağılımı nanokompozitleri hazırlamanın en büyük zorluğunu oluşturmaktadır.

Daha önce de bahsedildiği gibi nanopartiküller yüksek yüzey enerjileri, tabakalar ve tüpler arası çekim kuvvetleri nedeniyle topaklanma eğilimindedir. İdeal durumda nanopartiküller, küçük boyutları ve geniş yüzey alanları matris ile iyi bir etkileşim sağlayacak stres etkisini matris boyunca dağıtarak takviye görevini yerine getirecektir. Ancak topaklanma durumunda matris içindeki nano dolgunun boyutu artacağından hem dolgu ile matris arasındaki arayüzey daralacak hem de bu topaklar matris içinde stres noktaları oluşturarak mekanik özellikleri olumsuz etkileyecektir. Elektriksel iletken için bir katkı eklendiğinde de bu partiküllerin matris içinde birbirlerine temas edecek şekilde dağılması ve matris boyunca bir ağ yapısı oluşturması beklenmektedir. İletkenlik sağlanması ve yüksek iletkenliğin elde edilmesi için gerekli miktarda katkının matrise eklenmesi noktasında da yine topaklanma endişesi doğmaktadır (Bhattacharya, 2016; Cougo ve diğ., 2019; S. Fu ve diğ., 2019; Ray, 2013; Safdari ve Al-Haik, 2018). Bu problemlerin üstesinden gelmek için nanokompozit işleme türü ve koşullarının değiştirilmesi, nanopartiküllerin fonksiyonelleştirilmesi ve hibrit katkı kullanımı gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır (Cougo ve diğ., 2019; Safdari ve Al-Haik, 2018; Szeluga ve diğ., 2015).

2.3.3. Hibrit Polimer Kompozitler

Hibrit kompozitler; iki veya daha fazla takviye malzemesinin tek matrise, bir tür takviye malzemesinin farklı matrislerin karışımına eklendiği veya her iki yaklaşımın birleştirildiği sistemler olarak tanımlanabilir (Szeluga ve diğ., 2015). Hibrit sistemler mikro veya nano ölçekte farklı katkıların hedefe yönelik belirlenen bir birleşimidir ve bu her bir bileşende mutlaka bulunmayan yeni özellikler sergileyen yeni bir malzeme elde edilmesine olanak tanır. Bu tarz kompozitler bileşenlerin negatif veya sinerjik etkilerini gösterebilmektedirler. Sinerjik etki; türlerin her biri tarafından elde edilen özellik artışının toplamına kıyasla daha büyük özellik geliştirmenin sağlanmasıdır. Eklenen katkıların birbirlerinin etkilerini artırdığı durumlarda sinerjiden bahsedilebilir. Hibrit kompozitlerde de özellikler katkıların matris ile ve birbirleri ile arayüzey etkileşimlerine, matris içindeki dağılımlarına ve tek veya karışım halinde olan matrisin özelliklerine bağlıdır. Bileşenler arasındaki maksimum uyumluluk, yüksek hibridizasyonu ve sinerjik etkiyi beraberinde getirecektir. Hibrit kompozitler için ana motivasyonlar; sinerjik etkilerle daha da yüksek

özellik geliştirme, çok işlevsellik elde etme ve maliyet düşürmedir (Safdari ve Al-Haik, 2018; Szeluga ve diğ., 2015).

Çok işlevli bir kompozitten mekanik ve ısıl dayanımın yanında ısıl ve elektriksel iletkenlik, EMK, sensör özelliği gibi ek işlevler beklenmektedir. Elde edilmek istenen özelliğe bağlı olarak seçilen katkılar tek ölçekli (hepsi nano veya mikro) ya da çok ölçekli olabilmektedir. Çok ölçekli hibrit kompozitler tek ölçekli olanlara kıyasla; daha yüksek dayanım, tokluk ve modül özellikleri sunmaktadırlar (Cougo ve diğ., 2019; Szeluga ve diğ., 2015). Ayrıca, mikro ölçekli bir elyaf ile bir nano dolgunun birlikte kullanıldığı çok ölçekli kompozitlerde matrise katkılar eklenirken iki farklı yaklaşım ile eklenebilir. Nanopartiküllerin elyaf yüzeyine kaplanması, kimyasal buhar biriktirme gibi çeşitli yöntemler ile yerleştirilebilir. Bu yöntem genellikle termoset reçinelerle birlikte kullanılır ve yüksek viskoziteli termoplastik sistemlere uygulamaları kısıtlıdır. Bir diğer yöntem olarak da tüm bileşenlerin eriyik harmanlama yolu ile direkt olarak karıştırılması kullanılmaktadır (Cougo ve diğ., 2019). Büyük ölçekli üretimlere daha uygun bir yöntem olduğundan tez kapsamındaki hibrit kompozitlerin hazırlanması için eriyik harmanlama yöntemi kullanılacaktır.

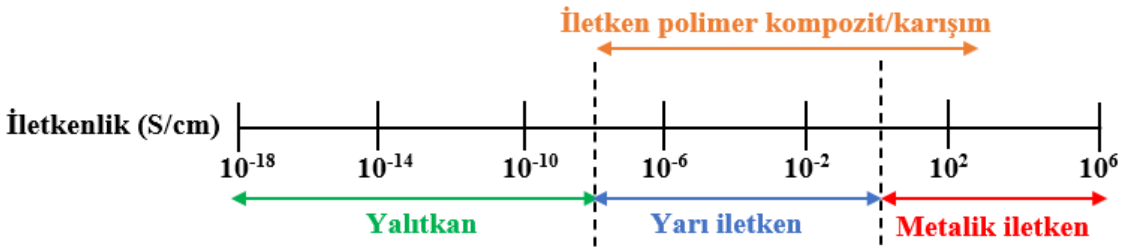
Hibrit kompozitlerin hazırlanması için en temel motivasyon mekanik ve ısıl özelliklerden ödün vermeden elektriksel iletkenlik elde etmektir. Farklı boyutlara, geometrilere ve elektriksel özelliklere sahip iki karbon katkı maddesinin varlığından sinerjik bir etki elde etme olasılığı üzerinde durulmaktadır (Z. Gao ve diğ., 2021; Haghgoo ve diğ., 2019; Szeluga ve diğ., 2015). Elyaf takviyeli polimer kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi ve nano dolgu maddelerinin matrisin viskozitesini artırma problemi olmadan istenen miktarlarda kullanılabilmeleri ve maliyetlerinin düşürülmesi için mikro ölçekli liflerin nano ölçekli katkı maddeleriyle birlikte hibrit şekilde kullanımları avantaj sağlamaktadır. Hibrit kompozitlerin diğer bir avantajı nanopartiküllerin elyaf-matris etkileşimini artırması ve elyafın da nanopartiküllerin matris içindeki aglomerasyonunu önleyerek dağılımını iyileştirmesidir. Ek olarak, istenen gelişimin elde edilmesi için kullanılacak pahalı nano dolgu maddesi miktarı düşecek ve sonuç olarak son ürünün maliyeti de düşmüş olacaktır (Cougo ve diğ., 2019; Karatas ve diğ., 2019; Safdari ve Al-Haik, 2018; Szeluga ve diğ., 2015; S. Zhou ve diğ., 2013). Örneğin, kısa KE takviyeli kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri sınırlı iken matriste başka bir elektriksel ağ oluşturabilecek

KNT'lerin eklenmesiyle bu sınırlama ortadan kaldırılabilir ve elektriksel iletkenliği iyileştirilebilir. KE ve KNT'ler aralarındaki köprüleme etkisi ile yeni elektron yollarına katkıda bulunulabilir (Haghgoo ve diğ., 2019). İki farklı boyutta ve geometride olan KE ve GNP'lerin birlikte kullanımı ile GNP'ler, KE-matris arasındaki arayüzey boşluğuna yerleşerek arayüzey etkileşimlerini artırabilmektedir. Böylece, matristeki yük transferi iyileşeceğinden mekanik özelliklerde gelişme elde edilebilir (Karatas ve diğ., 2019; X. Yang ve diğ., 2013). İkisi de aynı ölçekte-nano boyutlu ancak farklı geometrilerde olan KNT ve GNP'lerin birlikte kullanımında da KNT'lerin grafen tabakaları arasında köprüleme etkisi yaparak tabakaların eksfoliasyonunu teşvik etmesi beklenmektedir (Safdari ve Al-Haik, 2018; Szeluga ve diğ., 2015).

Hibrit kompozit elde edebilmek için bahsedilen iki farklı yaklaşımın bileşimi tez çalışmasında tercih edilmiştir. Yani hem karışım halinde bir matris hem de farklı katkıların kullanımı ile hibrit kompozitler hazırlanmıştır. Bu yaklaşım ile biyo-bazlı karışım halinde, özellikleri iyileştirilmiş bir matris kullanılırken aynı zamanda uygun hibrit katkılar ile istenen özellik gelişimine daha hızlı ve düşük konsantrasyonlarda ulaşılması hedeflenmiştir.

2.4. Elektriksel İletkenlik

Genel olarak malzemeler elektriksel performanslarına göre iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılabilir (Şekil 2.11). İletkenliğin (σ) temel birimi Siemens/santimetredir (S/cm). Metaller $>10^{0}$ S/cm ile en yüksek iletkenlik değerlerine sahip iken 10^{-8} S/cm ve altında yalıtkan malzemelerden bahsedilmektedir. (Kulshreshtha, 2002; Rahaman ve diğ., 2019).



Şekil 2.11. Malzemelerin elektriksel iletkenlik aralıkları (Ramanujam ve Annamalai, 2017)

Elektriksel iletkenlik basit olarak; malzemenin içinde elektrik akımının ne kadar kolay taşındığının bir ölçüsüdür. Bir malzemenin elektriksel iletkenliğinin tam olarak anlaşılabilmesi için temel bazı terimlerin bilinmesi gerekmektedir. Bunlardan; elektrik akımı (*I*, amper); belirli bir alanda birim zamanda akan elektriksel yük miktarıdır. Birim kesit alanı başına düşen akım miktarı ise akım yoğunluğu (*J*, amper/m^2) olarak bilinir. J akım yoğunluğu Denklem (2.1)'de gösterildiği gibi elektriksel parçacıkların yüklerine (q), yoğunluklarına (n) ve hızlarına (v) bağlı olarak değişmektedir (Jaroszewski ve diğ., 2019).

$$\mathrm{J} = \sum n_i q_i \mathrm{v}_i \tag{2.1}$$

Bir parçacığın elektrik yükü onun karakteristik özelliğidir. Durgun haldeki elektrik yükleri arasındaki etkileşim Coulomb yasası ile tanımlanmış ve bu elektrik yüklerinin birbirlerini itip çektiği belirtilmiştir. Bu yükler bu şekilde bir kuvvete maruz kalır ve bulundukları uzay boşluğunda bir elektrik alan yaratır. Her bir yük başına düşen kuvvet o ortamdaki elektrik alanın yoğunluğunu verir ve Denklem (2.2)'deki gibi ifade edilebilir.

$$\mathrm{E} = F/q \tag{2.2}$$

Burada E elektrik alan yoğunluğu (V/m), F elektriksel kuvvet ve q parçacığın yüküdür. Elektrik alanı aynı zamanda bir enerji deposudur ve iletken bir malzemede elektronlar bir elektrik alanının etkisi altında hareket eder. Boş uzayda hızlanarak hareket eden elektronun hızı bir süre sonra sabitlenir ve bir ortalama hız elde edilir. Bu ve diğ sürüklenme hızıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\mathrm{v}_d = -\mu_e \mathrm{E} \tag{2.3}$$

Denklem (2.3)'de μ_e bir elektronun mobilitesini göstermektedir. Böylece akım yoğunluğunun elektrik alan ile ilişkisi için Denklem (2.4) yazılabilir;

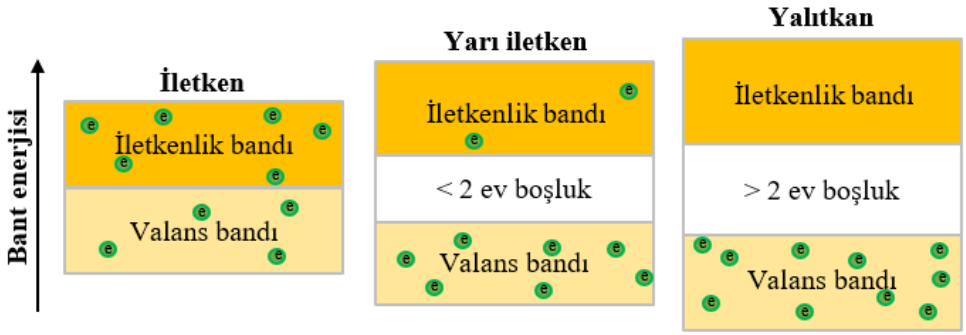
$$\mathrm{J} = -q_e \mu_e \mathrm{E} \tag{2.4}$$

Burada q_e serbest elektron yük yoğunluğunu göstermektedir. Ayrıca iletken bir malzeme için J ve E arasındaki ilişki iletkenliği (σ) vermektedir.

$$\mathrm{J} = \sigma \mathrm{E} \tag{2.5}$$

Denklem (2.5)'de görüldüğü gibi iletkenlik; elektrik alan ve akım yoğunluğunun bir fonksiyonudur ve birimi S/cm'dir (Jaroszewski ve diğ., 2019).

Bahsedilen elektrik yüklü parçacıklar; metallerde elektronlar, yarı iletkenlerde kısmen elektronlar kısmen de pozitif iyonlar gibi davranan yapısal boşluklar iken iyonik gazlarda pozitif ve negatif yüklü iyonlardır (Jaroszewski ve diğ., 2019; Rahaman ve diğ., 2019). Elektronların hareketi; malzemenin atomik bağ gücü ve kafes kusurları gibi faktörlere bağlıyken, iyonların hareketi ise iyon difüzyon oranları tarafından kontrol edilmektedir. Metaller elektriksel akımın taşınımını kolaylaştıracak serbest elektronlardan bolca barındırmaktadır ve valans bandı iletkenlik bandı ile bitişiktir, bu da yüksek iletkenlik ile sonuçlanmaktadır. Yarı iletken ve yalıtkanlarda ise valans bandı ile iletkenlik bandı arasında boşluk bandı bulunmaktadır. Bu nedenle valans elektronlarının hareketi için yüksek bir enerji ile uyarılmaları gerekmektedir. Bu boşluk yalıtkanlarda çok büyüktür (Callister, 2007; Ghorbani ve Taherian, 2018; Jaroszewski ve diğ., 2019). Şekil 2.12'de katı malzemelerde olabilecek üç bant yapısı görülmektedir.



Şekil 2.12. Enerji bant yapılarına göre malzemeler (Ghorbani ve Taherian, 2018)

2.4.1. Direnç ve Özdirenç

Denklem (2.5)'de elektriksel iletkenliğin (σ) akım yoğunluğu ve elektrik alana bağlı bir değişken olduğu gösterilmişti. σ değeri belirlenmek istendiğinde, E ve J'yi doğrudan ölçmek zor olduğundan potansiyel farkı (V), toplam akım gibi daha kolay ölçülebilen nicelikler kullanılabilir (Jaroszewski ve diğ., 2019).

Elektrik direnci malzemeye bilinen bir voltaj uygulanıp geçen akımın ölçüldüğü Ohm yasasına göre belirlenir. Ohm yasasına göre akım ve voltaj arasındaki ilişki Denklem (2.6) ile verilir;

$$V = IR \tag{2.6}$$

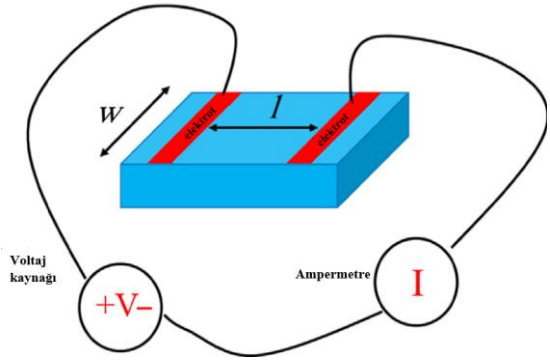
Denklemde V voltaj (volt), I akım (amper) ve R direnç (Ω) değerini göstermektedir. R malzemenin boyutlarına ve şekline bağlı bir değişkendir. Özdirenç (ρ) ve iletkenlik (σ) ise malzeme görünümünden bağımsız, elektronların malzeme içinden ne kadar kolay aktığının ölçüsüdür (Rahaman ve diğ., 2019; Taherian, 2019). Özdirenç, R'ye bağlı olarak malzeme boyutları dikkate alınarak hesaplanabilir. Uzunluğu l (cm), kesit alanı A (cm^2) olan bir malzeme için R, ρ ve σ arasındaki ilişki Denklem (2.7)'de görülmektedir.

$$R = \rho l/A = l/\sigma A \tag{2.7}$$

Özdirenç ve iletkenlik birbirinin tersidir. Özdirencin SI sisteminde birimi Ω cm iken 1/ Ω cm veya S/cm olarak iletkenliğe dönüştürülebilir. Bir malzemenin özdirenci ne kadar düşük ise iletkenliği o kadar yüksek olacaktır (Taherian, 2019). Denklem (2.5)'e bakıldığında ise özdirenç birim akım yoğunluğu başına elektrik alan (E/J) olarak tanımlanabilir (Jaroszewski ve diğ., 2019). Farklı uygulamalardaki kullanımlarına ve malzemede ölçüm şekillerine göre elektriksel direnç ve özdirenç için farklı türlerden bahsedilebilir. Bunlar; yüzey, hacim/yığın ve temas direnci/özdirencidir (Ghorbani ve Taherian, 2018; Rahaman ve diğ., 2019).

Yüzey direnci yassı malzemeler için sıklıkla kullanılan bir tanımlamadır ve malzemenin yüzeyi boyunca olan elektriksel direnci ifade etmektedir. İki eşit boyutlu elektrot malzemenin aynı yüzeyi ile temas halindedir ve bir elektrottan diğerine yüzey boyunca akan akım ve direkt akım (DC) voltajı ölçülerek Denklem (2.6)'ya göre R_s belirlenir. Elektrotların konumu ve ölçüm şekli Şekil 2.13'te görülmektedir. Bu direnç ve boyutlar kullanılarak da Denklem (2.8)'e göre ρ hesaplanabilir. Yüzey direncinin birimi Ω/kare iken yüzey özdirencinin birimi de Ω'dur (Ghorbani ve Taherian, 2018; Rahaman ve diğ., 2019). Teorikte akımın malzemenin tamamen yüzeyinden aktığı ve hacim kısmına geçmediği varsayılmaktadır. Ancak gerçekte malzemenin hacim kısmına da geçebilmesi mümkündür. Bu nedenle bir malzemenin yüzey direnci ölçülürken mümkün olduğunca ince numuneler kullanılarak bu kalınlık ihmal edilmektedir (Rahaman ve diğ., 2019).

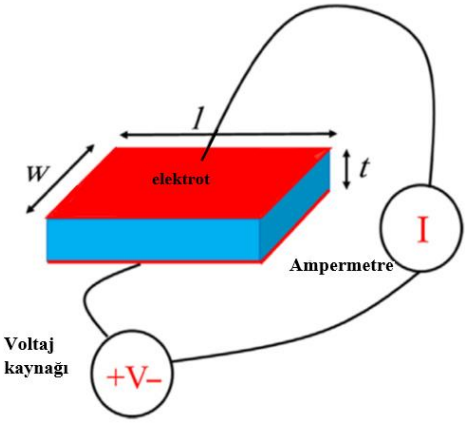
$$\rho = R\, l/w \tag{2.8}$$



Şekil 2.13. Yüzey direnci ölçüm düzeneği (Ghorbani ve Taherian, 2018)

Hacim direnci ise; malzemenin bir küpünden akım geçtiğinde, o malzemenin elektrik direnci olarak tanımlanmaktadır. Malzemenin iki yanına veya zıt yüzeylerine elektrot yerleştirip voltaj uygulayarak geçen akım ölçülmektedir. Hacim direncinin ölçüm şekli basitçe Şekil 2.14'teki gibi gösterilebilir. Hacim özdirenci ölçülen R değeri kullanılarak Denklem (2.9)'a göre hesaplanabilir. Hacim özdirencinin birimi Ω m'dir. Yüzey özdirencinden farklı olarak burada malzemenin kalınlığı (t) da kullanılmaktadır (Ghorbani ve Taherian, 2018; Jaroszewski ve diğ., 2019; Rahaman ve diğ., 2019).

$$\rho = \mathrm{R}\, w\, l/t \tag{2.9}$$



Şekil 2.14. Hacim direnci ölçüm düzeneği (Ghorbani ve Taherian, 2018)

Bir malzemenin elektriksel iletkenlik davranışı özdirencin yanında doğru akım (DC) ve alternatif akım (AC) iletkenlikleri şeklinde de ifade edilmektedir. Doğru akımda elektronlar sabit tek bir yönde akarken yani tek yönde akan bir akım söz konusu iken, alternatif akımda elektronlar yön değiştirir, yani akım ileri-geri farklı yönlere doğru akmaktadır. DC iletkenliğinin ölçümü, malzemenin iletkenliğinin uzun menzilli elektron

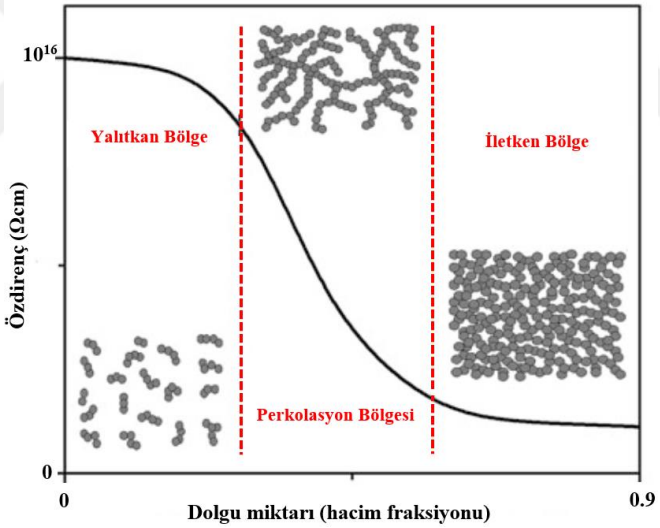
göçü ile ilgili olduğundan yani özellikle polikristal malzemelerde tam bir iletkenlikten bahsedebilmek için gereklidir. AC iletkenlikte ise ölçüm esnasına alternatif akım teknikleri kullanılarak geniş bir frekans aralığında tarama yapılmaktadır. DC iletkenlik AC iletkenlik verilerinden, frekansın çok düşük olduğu bölgeden, çıkarılabilir (Jaroszewski ve diğ., 2019).

2.4.2. Polimer Kompozitlerde Elektriksel İletkenlik

Elektriksel özellik temelinde, polimerler de diğer malzemeler gibi elektriksel yalıtkan, yarı iletken ve iletken olarak üç gruba ayrılmaktadırlar. Pek çok polimer yapısında kovalent bağ içermektedir. Kovalent bağlı yapıda, iki element arasındaki ortak elektronlar sabittir ve hareket edemezler, çünkü ortak bağın açısı ve yönü elektronların hareketi ile değişir, dolayısıyla kovalent bağ bozulur. Şekil 2.12'de de gösterilen bant modellerine göre polimerlerdeki bant aralığı enerjisi çok büyüktür. Bu nedenle polimerler genellikle yalıtkan davranış sergilemektedir (Taherian, 2019). Ancak, polimerlerin mükemmel özellikleri ve metaller yerine alternatif oluşturan pek çok avantajları nedeniyle elektriksel olarak iletken polimerlere olan talep giderek artmaktadır. Polimerlerde üç farklı türde iletkenlikten bahsedilebilir. Bunlar; doğal iletken polimerler, iyonik olarak iletken polimerler ve iletken polimer kompozitlerdir. Doğal iletken polimerler, metallerinkine benzer elektriksel özelliklere sergilemektedir. Bu polimerlere polipirol, polianilin, politiyofen örnek verilebilir. Ancak bu doğal iletken polimerlerin işlenebilirlikleri ve mekanik özellikleri sınırlıdır (S.-Y. Fu ve diğ., 2019; Rahaman ve diğ., 2019). Bu nedenle dıştan müdahale ile iletkenlik kazandırılmış olan iletken polimer kompozitler tercih edilmektedir. İletken polimer kompozitler; KNT, grafen ve türevleri, KE, karbon karası gibi iletken katkı maddelerinin yalıtkan bir polimer matrise eklenmesi ile hazırlanmaktadır. İletken kompozitler; sensör, yakıt hücresi elektrotları, batarya, iletken yapışkanlar, termoelektrik malzemeler ve EMK gibi çeşitli uygulamalarda kullanım alanı bulmaktadır (Bhattacharya, 2016; Rahaman ve diğ., 2019).

Polimerik kompozitlerde elektrik iletkenliği için temel parametre eklenen katkıların matris içinde sürekli iletken bir ağ yapısı oluşturmasıdır. Bunun yanında; katkının matris içindeki dağılımı, şekli ve ebatı, en boy oranı, katkı iletkenliği ve katkı-matris etkileşimi, polimer matrisinin doğası, ıslanabilirlik, oryantasyon, yüzey enerjisi, işleme tekniği ve AC iletkenlikte frekans gibi polimer kompozitin elektrik iletkenliğini etkileyebilecek çok

sayıda faktör vardır (Rahaman ve diğ., 2019). Malzemenin elektriksel olarak iletken olabilmesi için, iletken fazın konsantrasyonu perkolasyon (süzülme) teorisi ile açıklanmaktadır. Perkolasyon teorisine göre; sürekli bir iletken ağ yapısı oluşumu nedeniyle kompozitin yalıtkandan iletkene geçtiği kritik bir katkı miktarı vardır ve buna perkolasyon eşiği denilmektedir. Perkolasyon eşiği, eklenen katkının özellikleri, en boy oranı, hizalanma ve dağılma durumu ile doğrudan ilgilidir. Bu eşiğin altında, elektriksel özellikler yalıtkan matris tarafından domine edilir ve dolayısıyla dolgu maddeleri elektronların akması için sürekli bir ağ oluşturmadığından kompozit iletken değildir. Matristeki katkı miktarı arttıkça, katkılar birbirleriyle temas kurmaya başlar ve eşik noktasında iletken ağa ulaşılır. Perkolasyon eşiğinin üzerinde ise katkı miktarındaki küçük bir artış iletkenlikte önemli bir yükselme sağlayacaktır (Bhattacharya, 2016; Mohd Radzuan ve diğ., 2017; Rahaman ve diğ., 2019). İletken katkı miktarına göre elektriksel direnç davranışı Şekil 2.15'te görülmektedir.



Şekil 2.15. Dolgu miktarı ile özdirenç değişimi (Rahaman ve diğ., 2019)

Polimer kompozitlerde iletkenlik mekanizması; iletken parçacıklar arasındaki mekanik temas yani mikro ölçekte iletken ağ oluşumu veya iki parçacık arasındaki mesafe 10 nm'den az olduğunda tünelleme de denilen elektron atlaması şeklinde gerçekleşmektedir. Perkolasyon eşiğinin altındaki miktarlarda katkıların birbirine temas etmemesi nedeniyle tünelleme etkisi, perkolasyon eşiğinin üzerinde ise iletken ağ üzerinden akış söz konusudur (Kulshreshtha, 2002; Taherian, 2018b). Perkolasyon eşiği; katkı türü, partikül geometrisi ve en boy oranı, ıslanabilirlik, dağılım durumu, oryantasyon gibi faktörlere

göre değişmektedir. Perkolasyon eşiğini düşürmek, kompozitin işlenebilirliğini kolaylaştırmanın yanı sıra, maliyeti düşürmek için de gereklidir. Elektriksel iletkenlik ve perkolasyon eşiğini optimize etmek için doğru katkı maddesi seçimi, katkı maddesi ve polimer modifikasyonu, hibrit katkı maddesi kullanımı gibi farklı yöntemler geliştirilmiştir. Küçük küresel parçacıklar, daha düşük perkolasyon eşiği sağlayabilir. En boy oranı > 1 olan CF gibi katkıların da düşük perkolasyon eşiği sağladığı bildirilmiştir (Kausar ve Taherian, 2018, Ravindren ve diğ., 2019). Hibrit katkı kullanımında diğer özelliklerden ödün vermeden iletken katkı miktarının optimizasyonu ile iletken kompozitler elde edilebilir. Bunun yanında polimerlerin karıştırılması da perkolasyon eşiğinin düşürülmesi için kullanılan bir yöntemdir (Rahaman ve diğ., 2019; Ravindren ve diğ., 2019). Özellikle karışamayan/heterojen polimer karışımları dolgu maddesinin bu fazlarda eşit olmayan şekilde dağılmasından dolayı matris olarak kullanılmaktadır. Genel olarak, karışamayan polimer karışımlarında katkı, bir fazda veya iki polimerin arayüzeyinde yoğun olarak dağılma eğilimindedir. Burada gerçekleşen seçici lokalizasyonun perkolasyon eşiğinde düşüşe ve elektriksel iletkenlikte bir artışa yol açtığı raporlanmıştır (Al-Saleh, 2016; G. Chen ve diğ., 2007; W. Chen ve diğ., 2007; Nuzzo ve diğ., 2014; Rahaman ve diğ., 2019; Ravindren ve diğ., 2019; Sivanjineyulu ve diğ., 2018).

2.5. Dielektrik Davranış

Dielektrik malzemeler, yapılarında hareket edebilen serbest elektronlar bulundurmayan, elektronları valans bandından iletkenlik bandına taşımak için yüksek bir enerjiye ihtiyaç duyulan yalıtkan malzemelerdir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Taherian, 2018a). Daha önce bahsedildiği gibi bir malzemeye akım uygulandığında, iletken ve yarı iletkenlerde belirli miktarda elektriksel yük göçü meydana gelir. Yalıtkan veya dielektrik malzemelerde ise bu yük hareketi kısıtlıdır ve bu elektriksel yükler arasında bir dipol momenti oluşur ve kutuplanma yani polarizasyon gerçekleşir. Yapıdaki elektrik dipol, belirli bir mesafe ile ayrılmış iki eşit ve zıt yüklü (+q, -q) parçacık içeren bir sistemdir. Bu yükler aralarında bir dipol momente sahiptir. Ortaya çıkan olaya dipol momenti ve işgal edilen hacim içindeki toplam dipol momentine polarizasyon adı verilir. Polarizasyonda atom, molekül, iyon veya elektron gibi yüklü ve polar parçacıklar uygulanan elektrik alana tepki verir. Pozitif ve negatif yükler zıt yönlerde hareket ederken, malzeme zayıf bağlı moleküllerden

oluşuyorsa, yüklerde elektrik alana göre hizalanma gerçekleşir (Palani Velayuda Shanmugasundram ve diğ., 2022; Taherian, 2018a).

Dört farklı polarizasyondan bahsedilebilir. Bunlar; iyonik, elektronik, moleküler/dipolar polarizasyon ve uzay yüküdür (arayüzey). İyonik kristallerdeki ana polarizasyon türü olan iyonik polarizasyon, malzemedeki katyon ve anyonların ayrılması veya yer değiştirmesi ile oluşur. Tüm katılarda gerçekleşen elektronik polarizasyon ise pozitif ve negatif yüklerin yer değiştirmesi ile gerçekleşir. Dipolar polarizasyon kalıcı elektrik dipollerine sahip dipolar malzemelerde meydana gelmektedir. Bu kalıcı dipoller elektrik alanı altında yönelimlerini değiştirerek ve elektrik alanı yönü boyunca yönlenerek dipolar polarizasyon meydana getirmektedir. Tam olarak dielektrik olmayan malzemelerde uzun menzilli yük hareketi nedeniyle uzay yükü polarizasyonu oluşabilmektedir. İyonlar ve elektronlar malzeme içinde yer değiştiriyorsa atlamalı polarizasyon, negatif ve pozitif yükler ayrılıyorsa arayüzey polarizasyonu olarak adlandırılmaktadır (Jaroszewski ve diğ., 2019; Taherian, 2018a). Bahsedildiği gibi polarizasyonun gerçekleşmesi için malzemenin bir elektrik veya EMK uygulamalarında ise EM alana maruz kalması gerekmektedir. Ancak her polarizasyon türü tüm malzemelerde ve tüm frekanslarda oluşmaz. Pek çok polimer C-H kovalent bağlarından oluştuğundan polarize edilebilirliği kısıtlıdır. Diğer yandan, malzeme birden fazla fazdan oluştuğunda, polimer karışımları veya kompozitler gibi, yapıdaki kristal fazlardan, bazı polar gruplardan dolayı dipolar polarizasyon ve ayrıca faz arayüzeylerinde de arayüzey polarizasyonu meydana gelebilir (Zha ve diğ., 2021).

Dielektrik polarizasyonun oluşturduğu ve etkilediği en temel fiziksel özelliklerden biri dielektrik katsayısı, dielektrik sabiti (ε veya k) veya geçirgenlik (permitivite) olarak da adlandırılan kavramdır. Basit olarak dielektrik geçirgenlik; zıt yüklü iki parçacık arasında oluşan elektrik alana karşı yükler arasındaki ortamın (hava/vakum veya malzeme) gösterdiği direnç olarak tanımlanabilir (Palani Velayuda Shanmugasundram ve diğ., 2022; Zha ve diğ., 2021). İki iletken plaka arasına yerleştirilmiş bir dielektrik malzemenin $\mathcal{E}$ değeri, ortamdaki elektrik alan (E) ile ortamdaki yük yoğunluğu veya dielektrik yer değiştirme (D) ile orantılı bir büyüklüktür (Denklem 2.10) (Palani Velayuda Shanmugasundram ve diğ., 2022). Ortamdaki elektrik alana karşı oluşan bu direnç, yukarıda da bahsedilen polarizasyondan kaynaklanmaktadır.

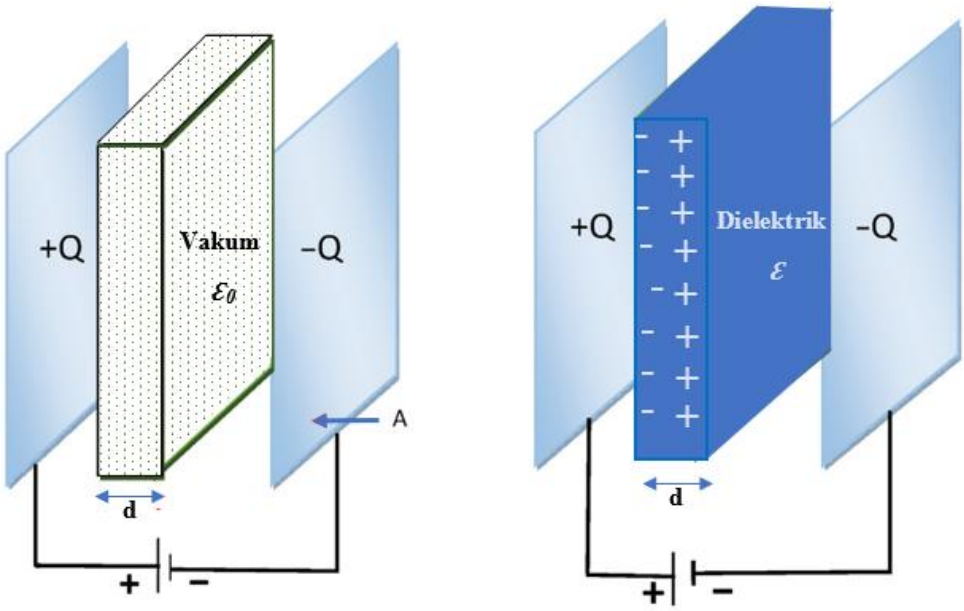
$$\mathrm{\Epsilon} = \mathrm{D}/\mathrm{E} \tag{2.10}$$

Bir dielektrik ile ayrılmış iki iletken paralel plaka bir potansiyel farkına (V) maruz kaldığında bu plakalar kapasitör görevi görür ve bu plakaların Q elektrik yükünü depolama yeteneğinin ölçüsü kapasitans (C, Farad) olarak adlandırılır. Aralarında dielektrik malzeme olmayan iki paralel plaka vakum kapasitör olarak bilinmektedir ve bu kapasitörün kapasitansı temel olarak geometriden etkilenmektedir. Alanları A, aralarındaki mesafe d olan iki plakayı düşündüğümüzde (Şekil 2.16) vakum kapasitansı (C_0) Denklem (2.11) ile hesaplanabilir. Plakalar arasında malzeme olduğu durumda ise, dielektrik malzemenin elektrik depolama yeteneğinden dolayı C artar ve Denklem (2.12)'ye göre plakalar arasındaki malzemenin geometrisi ve dielektrik geçirgenliği dikkate alınarak C belirlenebilir.

$$\mathrm{C_0} = \mathrm{\Epsilon_0 A}/\mathrm{d} \tag{2.11}$$

$$\mathrm{C} = \mathrm{Q}/\mathrm{V} = \mathrm{\Epsilon\, A}/\mathrm{d} \tag{2.12}$$

$\mathrm{\Epsilon_0}$ vakum durumundaki geçirgenliktir ve değeri $\mathrm{\Epsilon_0} = 8.854\text{x}10^{-12}$ F/m'dir (Z. M. Dang ve diğ., 2012; Taherian, 2018a; Zha ve diğ., 2021).



Şekil 2.16. Vakum ve dielektrik kapasitörlerin şematik gösterimi (Taherian, 2018a)

Dielektrik ortam kapasitansının vakum kapasitansına veya vakum geçirgenliğinin dielektrik geçirgenliğe oranı bağıl geçirgenliği (ε_r) vermektedir (Denklem 2.13). $\mathcal{E}_r$ değeri farklı dielektrik malzeme veya ortamların geçirgenliklerinin basitleştirilmesi ve karşılaştırılabilir olması için kullanılan birimsiz bir büyüklüktür (Jaroszewski ve diğ., 2019; Taherian, 2018a).

$$\varepsilon_r = C/C_0 = \varepsilon/\varepsilon_0 \tag{2.13}$$

Bir dielektrik kapasitör boyunca AC elektrik alanı uygulandığında, malzemenin $\mathcal{E}$ değeri uygulanan elektrik alanın frekansına bağlı olarak değişmektedir. AC elektrik alana maruz kalan malzemede iki farklı akım türü oluşacaktır. Bunlar; polarizasyon yani yüklerin yer değiştirmesi ile oluşan akım ve malzemenin iletkenliğinden kaynaklanan kayıp akımıdır (Z. M. Dang ve diğ., 2012; Taherian, 2018a). Ayrıca, malzemeye uygulanan elektrik alan ile malzemenin polarize olması arasında da bir zaman farkı oluşacaktır. Bu durumda dielektrik geçirgenlik değerinin polarizasyondan kaynaklı gerçek (reel) kısım (ε_r') ve kayıplardan kaynaklı sanal kısımdan (ε_r'') (dielektrik kayıp) oluşan kompleks bir terim olduğu anlaşılmaktadır (Palani Velayuda Shanmugasundram ve diğ., 2022; Taherian, 2018a). Kompleks dielektrik geçirgenlik Denklem (2.14)'teki gibi verilebilir.

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - i\,\varepsilon_r'' \tag{2.14}$$

Denklemde kompleks geçirgenliğin reel kısmı ölçülen dielektrik sabitine de eşit olan, malzemenin polarize olabilme ve enerji depolayabilme yeteneğini göstermektedir. Sanal kısım ise dielektrik kayıp faktörü olarak da adlandırılan malzemedeki dielektrik ve iletkenlikten kaynaklanan enerji kayıplarını temsil etmektedir. Geçirgenliğin sanal kısmı temelde AC iletkenlik ile ilişkilidir ve buradan malzemenin iletkenliği Denklem (2.15)'e göre hesaplanabilir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Taherian, 2018a).

$$\sigma_{AC} = \omega\,\varepsilon_0\,\varepsilon_r'' \tag{2.15}$$

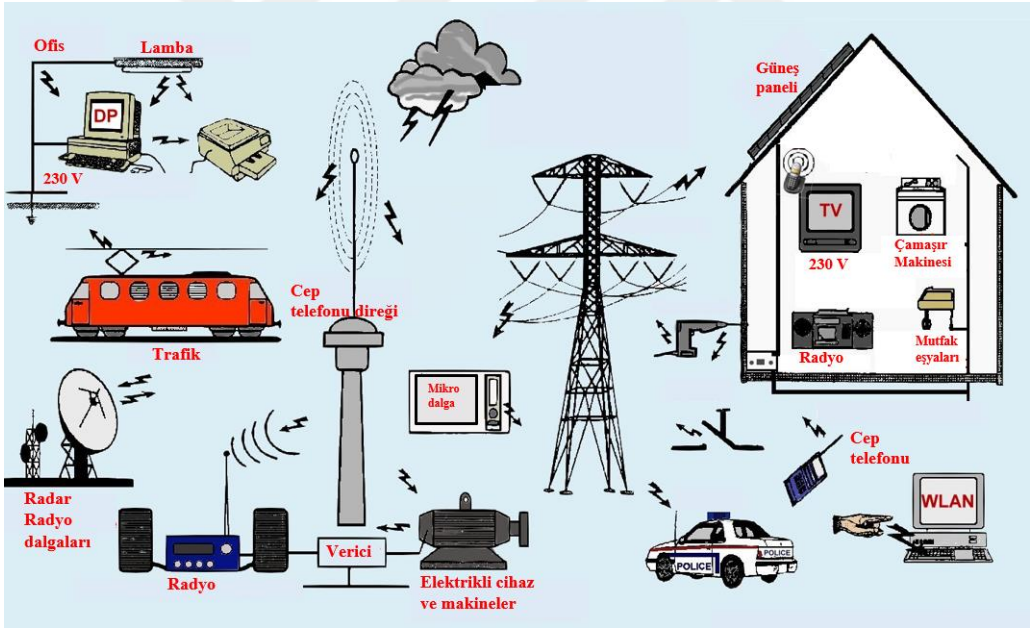
Burada ω açısal frekansı ($2\pi f$) göstermektedir.

Sonuç olarak bir dielektrik malzemenin iki temel kullanım alanı olabilmektedir; kapasitör ve mikrodalga. Yüksek ε_r' değerine sahip olan malzeme enerji depolama yeteneğinin yüksek olması sebebiyle kapasitör olarak kullanılırken ε_r'' değeri yüksek malzemeler

mikrodalga uygulamalarında kullanılmaktadır. EMK uygulamalarında da karbon katkılı kompozitler gibi malzemeler yüksek değerleri ile iyi elektromanyetik dalga absorplama performansı sergilemektedirler (B. Quan ve diğ., 2017; Taherian, 2018a).

2.6. Elektromanyetik Kalkanlama

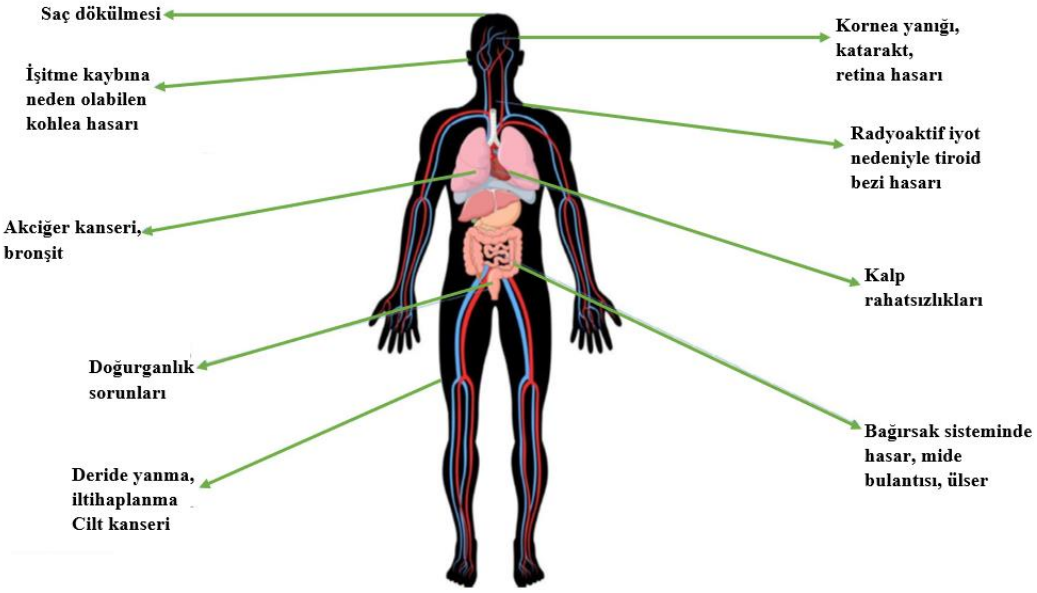
Modern çağdaki hızlı sanayileşme ve dijitalleşme elektronik cihazların hayatın tüm alanında etkin rol almasına neden olmaktadır. Günlük kullandığımız cep telefonları, bilgisayarlar, akıllı saatler, ev elektronikleri ve mikro dalga fırınlardan, otomobiller, baz istasyonları, uydu sistemleri, askeri savunma sistemleri, tıbbi cihazlar, radar sistemleri gibi daha ileri uygulamalara kadar pek çok elektronik cihaz çevremizi sarmış durumdadır. Tüm bu sistemler hayatımızı kolaylaştırmalarının yanında çalışırken çevreye farklı frekanslarda elektromanyetik (EM) dalgalar/radyasyon yaymaktadır. Bu EM radyasyon yayan sistemlerin bir kısmı Şekil 2.17'de görülmektedir.



Şekil 2.17. Elektromanyetik radyasyon kaynakları

Bu elektromanyetik dalgalar elektronik cihazların çalışmaları üzerinde bozucu etkiye sebep oldukları gibi bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerinde de olumsuz etkiler yaratmaktadırlar. EM dalgaların insanlar üzerinde stres, uykusuzluk, hafıza kaybı gibi kısa vadede fark edilen ve daha uzun sürede ortaya çıkan lösemi, parkinson, kalp rahatsızlıkları gibi çok büyük zararları vardır (Bkz. Şekil 2.18). EM girişim (EMI) de

denilen bu istenmeyen dalgalar çok bilinmese de bir tür çevresel kirliliktir. Hayatımızın her alanında bulunan bu EM girişimlerin neden olduğu zararların azaltılması çevre ve insan sağlığı açısından oldukça önem arz etmektedir (Devi ve Ray, 2022; Rahaman ve diğ., 2019; Zachariah ve diğ., 2022).

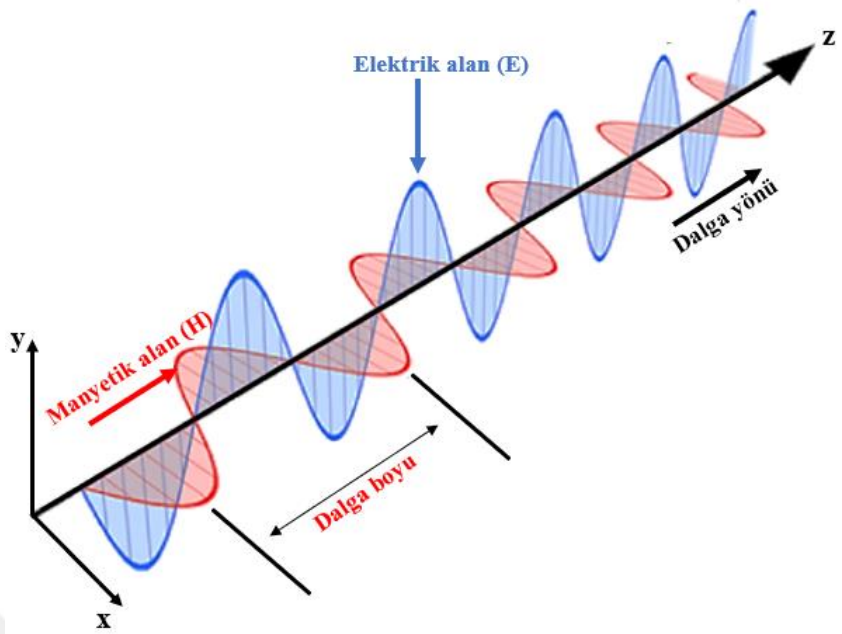


Şekil 2.18. EM dalgaların insan sağlığı üzerindeki etkileri (Zachariah ve diğ., 2022)

İstenmeyen bu EM girişimlerin çeşitli malzemeler ile bir bölgeden diğerine geçişinin engellenmesi EM kalkanlama (EMK) olarak bilinmektedir. Kalkanlama malzemesi elektronik cihazların etrafındaki bir bariyer gibi düşünülebilir. Hem elektronik cihazlardan yayılan hem de onlara çevreden gelen EM girişimlerin kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle EM dalgaların etkilerinin bastırılması için cihazların çalışma aralıklarını kapsayan yani geniş frekans aralığında gelen dalgaları çeşitli mekanizmalar ile engelleyebilen kalkan malzemelerinin geliştirilmesine olan ilgi yüksektir (Maruthi ve diğ., 2021; Rahaman ve diğ., 2019).

2.6.1. Elektromanyetik Dalgalar

EM dalgalar yüklü parçacıklar tarafından yayılan, birbirine dik manyetik ve elektrik alandan oluşan ve dalganın da z yönünde hareket ettiği Şekil 2.19'da görüldüğü gibi bir sistem olarak tanımlanabilir. Bu dalgalar doğal veya yapay olarak üretilebilmektedir (Devi ve Ray, 2022; Kruželák ve diğ., 2021).

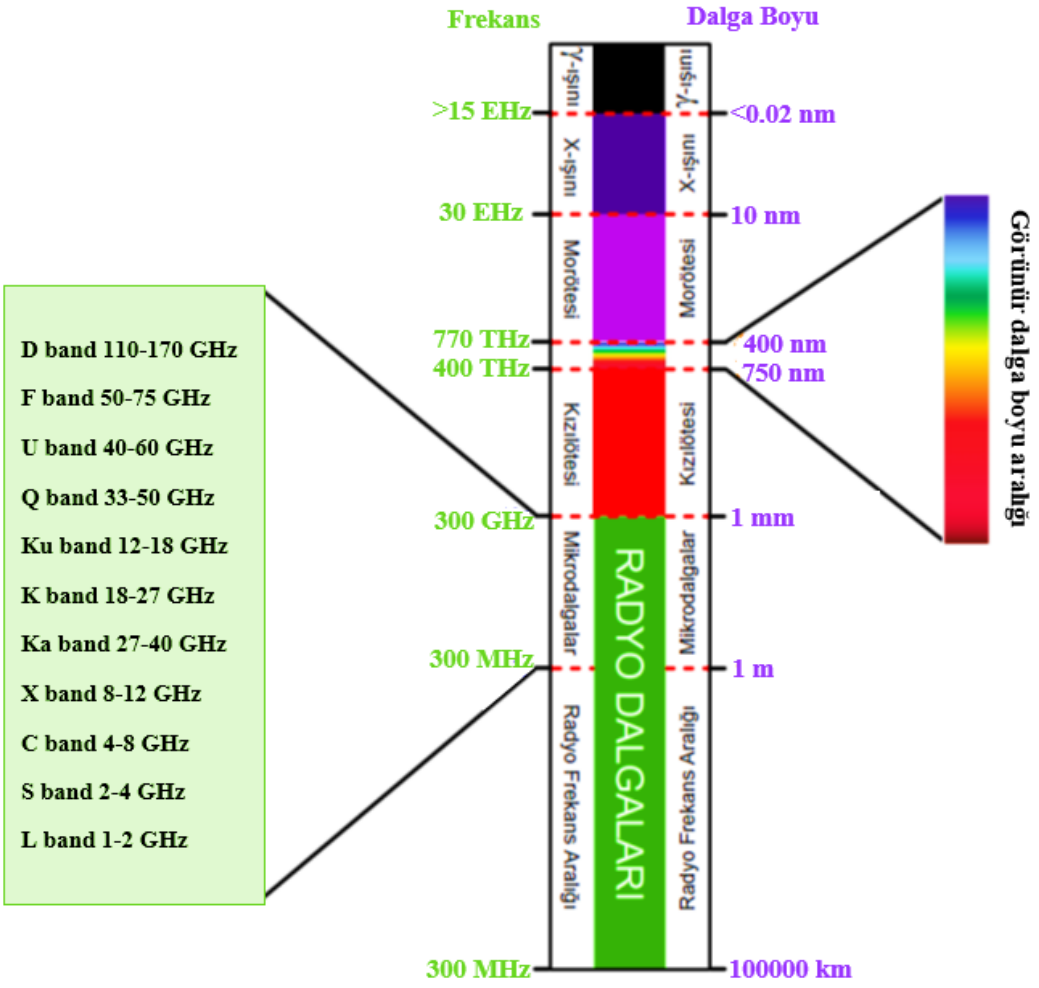


Şekil 2.19. Elektromanyetik dalganın gösterimi (Devi ve Ray, 2022)

EM dalgalar frekans, taşıdıkları enerji ve dalga boylarına göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar düşük frekanstan yükseğe doğru; radyo dalgaları, mikrodalgalar, kızılötesi, görünür alan dalgaları, ultraviyole, X ışınları ve gama ışınlarıdır. Bu farklı EM dalgaların dizilimi bir elektromanyetik spektrumda Şekil 2.21'deki gibi gösterilebilir. EM dalga spektrumundaki aralıkların belirlenmesi ve isimlendirmeleri Elektrik ve Elektronik Mühendisleri Enstitüsü (IEEE), Uluslararası Telekomünikasyon Birliği (ITU), ABD Üç Hizmetli uçak atama sistemi (US) tri-service, Kuzey Atlantik Antlaşması Örgütü (NATO), EU gibi kuruluşlar tarafından yapılmaktadır (Bellaïche, 2017).

Spektrumun 300 GHz'den düşük frekansa ve >1m ile en yüksek dalga boyuna sahip olan kısmında radyo dalgaları bulunmaktadır. Bu bölgenin 300 MHz'e kadar olan kısmını radyo frekansı oluştururken 300 MHz - 300 GHz aralığı mikrodalga bölgesidir (Bellaïche, 2017; Devi ve Ray, 2022). Radyo dalgaları televizyon, radyo yayıncılığı, iki yönlü telsizler, denizaltılarla iletişim, faks makineleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Mikrodalgalar ise genellikle IEEE, NATO tanımlamalarına göre Şekil 2.20'de görüldüğü gibi ayrıca sınıflandırılmaktadır. Küçük frekanstan büyüğe doğru mikrodalgalar cep telefonları, GPS, mikrodalga fırın, hava durumu radarında (L-S bant), sivil ve askeri radar sistemleri, uydu iletişimi, kablosuz bilgisayar ağları, spektroskopi cihazlarında (X-Ku-K bant) sıklıkla kullanılmaktadır (Bellaïche, 2017; Devi ve Ray, 2022). 300 GHz – 400 THz

aralığında spektroskopi cihazlarında, termal detektörlerde kullanılan kızılötesi dalgalar, 400-770 THz aralığında görünür ışık dalgaları, 770 THz ile 30 EHz aralığında UV ışınları ve daha yüksek frekanslarda ise X ve gama ışınları yer almaktadır. Telekomünikasyon ve elektronik endüstrilerindeki uygulamaların çoğunda radyo ve mikrodalgaları kullanılırken, birçok bilimsel ve tıbbi cihazlarda mikrodalgalar, IR, UV ve X-ışınları kullanılmaktadır. Örneğin uzay uçakları, insansız hava araçları, uzaktan kumandalı uçak sistemleri, haberleşme araçları gibi havacılık uygulamaları 300 MHz'e kadar radyo frekansları ve 0,3-8 GHz aralığında mikrodalgaları ile çalışmakta ve EM girişimlere maruz kalmaktadır (Devi ve Ray, 2022). Bu EM girişimlerin sistemlerin çalışmasını bozması veya insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilerinin engellenmesi önem arz etmektedir.



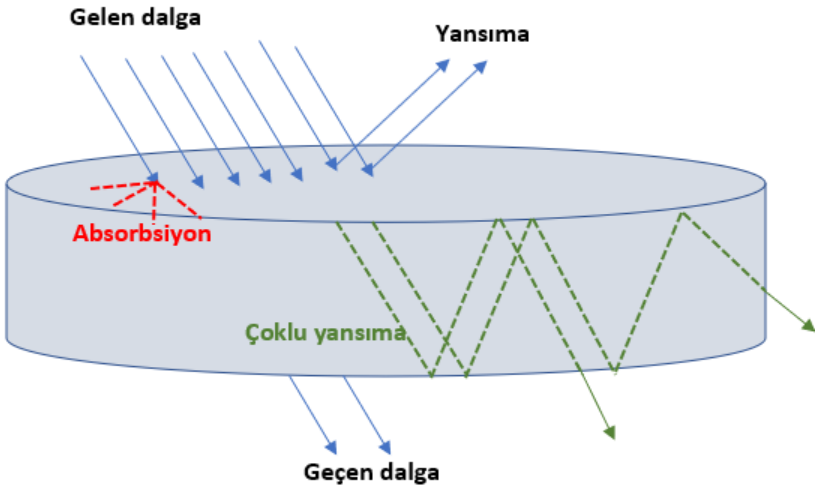
Şekil 2.20. Elektromanyetik spektrum (Kaşgöz, 2017)

2.6.2. Elektromanyetik Kalkan ve Kalkanlama Mekanizması

Elektromanyetik kalkanlama (EMK); EM dalgaların (radyasyon) iletken veya manyetik bir malzeme vasıtasıyla bir noktadan diğerine geçişinin engellenmesi işlemidir. Bu amaçla kullanılan malzemeler ise kalkan olarak adlandırılmaktadır (Jaroszewski ve diğ., 2019; Rahaman ve diğ., 2019). EMK için geleneksel olarak kullanılagelen malzemeler metallerdir. Ancak metallerin yüksek yoğunlukları, korozyon eğilimleri, düşük esneklikleri, işlenmelerinin zor ve maliyetli olması modern cihazlarda kullanımlarını sınırlamaktadır. Metal bazlı malzemelerin aksine polimer kompozitler düşük yoğunluk, korozyon direnci, ayarlanabilir mekanik ve yapısal özellikler, kolay işlenebilirlik gibi avantajlar sunmaktadır. Kalkanlama için gerekli yapısal özelliklerin ayarlanması ile polimerik malzemeler EMK uygulamaları için büyük umut vadetmektedir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Kruželák ve diğ., 2021; Maruthi ve diğ., 2021).

Bir polimer malzemenin kalkan olarak kullanılabilmesindeki temel etken elektriksel ve manyetik özellikleridir. Polianilin gibi içsel olarak iletken polimerler kullanılabileceği gibi, polimer matrise iletkenlik ve manyetik özellikler katan dolgu ve lifler ile hazırlanmış kompozitler de kalkanlama için araştırılmaktadır. Polimer kompozitte takviye malzemesi ve matrisin içsel elektriksel ve manyetik özellikleri (elektriksel iletkenlik, permitivite, permeabilite), eklenen katkının geometrik özellikleri ve miktarı, matris-takviye etkileşimleri, kompozitin üretim yöntemi ve koşulları kalkan olarak kullanılabilmeyi belirleyen faktörlerdir (Devi ve Ray, 2022; Rahaman ve diğ., 2019).

Bir kalkan malzemesine çarpan EM dalganın geçişinin engellenmesi üç temel mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bunlar, gelen dalganın kalkan yüzeyinden geri yansıtılması, yansımayan kısmın kalkan içinde absorplanması ve kalkan içinde çoklu yansıtılmasıdır (Şekil 2.21). Bu mekanizmaların hangisinin gerçekleşeceği kalkan malzemesinin iletkenlik, dielektrik özelliklerine, kalkanın kalınlığına ve gönderilen dalganın frekansına bağlı olarak değişmektedir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Kruželák ve diğ., 2021).



Şekil 2.21.EMK mekanizmalarının şematik gösterimi

EMK'nın birincil mekanizması yansımadır. Bir malzeme yüzeyinden EM dalgaların yansıması için; malzeme EM radyasyon ile etkileşime girebilecek elektronlar veya boşluklar gibi serbest yükler bulundurmalı yani elektriksel olarak iletken olmalıdır. Ayrıca, EM dalganın geldiği ortam/hava ile kalkan arasındaki empedans uyumsuzluğu da dalganın geri yansıtılmasına neden olmaktadır. Yansıma yolu ile kalkanlama sağlayan tipik malzemeler yüksek iletkenlikleri nedeniyle metallerdir (Devi ve Ray, 2022; Jaroszewski ve diğ., 2019; Kruželák ve diğ., 2021). Yansıtılmayan EM dalga kalkan malzemesi boyunca ilerlemeye başlar. Absorpsiyon mekanizmasının gerçekleşebilmesi kalkanın yapısında elektrik/manyetik dipoller bulundurmasına bağlıdır. Bu dipoller EM dalga ile etkileşime girerek polarizasyona uğrar ve bu esnada enerji tüketerek EM dalganın zayıflamasını sağlar. Polarizasyon kayıplarının yanında, yapıdaki elektron ve iyonların hareketlerinden dolayı gerçekleşen Omik kayıplar ile de EM dalganın zayıflaması gerçekleşmektedir (Devi ve Ray, 2022; Kruželák ve diğ., 2021; Maruthi ve diğ., 2021). Kalkanlamadaki son mekanizma ise; malzeme içindeki faz arayüzlerinde, homojen olmayanlardan farklı yüzeylerde gerçekleşen çoklu yansımalardır. Yüksek özgül yüzey alanına sahip (köpük gibi) veya yüksek özgül yüzey alanlarına sahip dolgu maddeleri içeren ve geniş bir faz arayüzeyi içeren kalkanlar çoklu yansıtma yeteneği sergileyebilir. Absorpsiyona benzer şekilde malzeme içinde gerçekleşen çoklu yansımalar absorpsiyon yüksek olduğunda ihmal edilmektedir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Kruželák ve diğ., 2021; Maruthi ve diğ., 2021).

2.6.3. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliği

Bir kalkanın EM dalgaları engelleme kapasitesi kalkanlama verimliliği (KV, shielding efficiency) ile açıklanır. Malzemenin toplam kalkanlama verimliliği (KV_T) temelde kalkana gelen EM dalganın enerjisinin kalkanı geçebilen enerjiye oranıdır. KE_T matematiksel olarak kalkana gelen dalganın gücünün (P_I) kalkanı geçen dalganın gücüne (P_T) oranının logaritmasının 10 katı veya kalkana gelen elektrik (E) ve manyetik (H) alan kuvvetinin kalkanı geçene oranının logaritmasının 20 katı olarak belirlenmektedir ve dB olarak ifade edilmektedir (Bkz. Denklem 2.16). KV_T ayrıca malzemede gerçekleşen yansıma (KV_R), absorpsiyon (KV_A) ve çoklu yansıma (KV_{MR}) verimliliklerinin toplamına karşılık gelmektedir (Denklem 2.17). Kalın bir kalkanlama malzemesinde ve KV_A değerinin yüksek olduğu (>10 dB) KV_{MR} ihmal edilmektedir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Rahaman ve diğ., 2019).

$$KV_T(dB) = 10 \log \frac{P_I}{P_T} = 20 \log \frac{E_I}{E_T} = 20 \log \frac{H_I}{H_T} = 20 \log \frac{V_I}{V_T} \quad (2.16)$$

$$KV_T(dB) = KV_A + KV_R + KV_{MR} \quad (2.17)$$

Yüksek KV_T değerleri, kalkana gelen enerjinin az bir kısmının geçtiğini ve çoğunun kalkan tarafından yansıtıldığını veya absorplandığını göstermektedir. Tüketici ve çoğu endüstriyel uygulama için en az 20-30 dB KV değeri gerekmektedir. 20 dB KV_T değeri EM dalganın %99'unun zayıflatılabildiği anlamına gelmektedir. KV ve dalganın zayıflama oranı (%) arasındaki ilişki Tablo 2.1'de görülmektedir (Rahaman ve diğ., 2019).

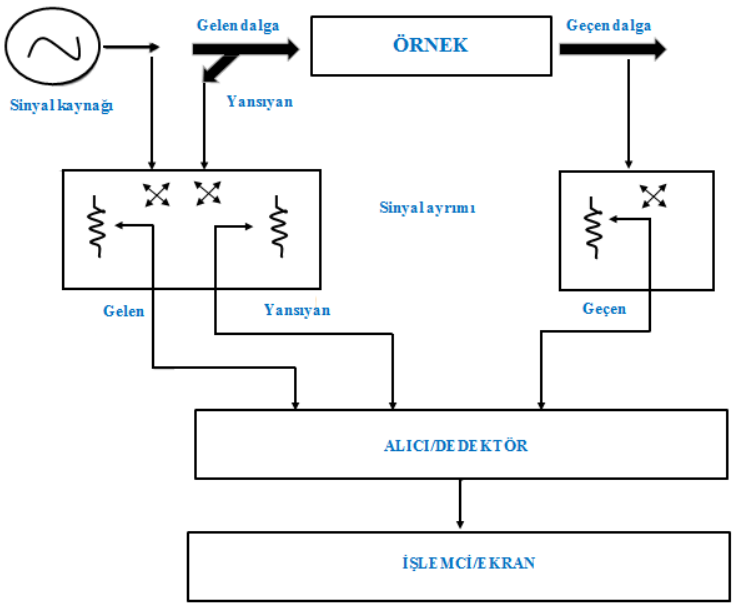
Tablo 2.1. EMKV ve zayıflama (%) (Rahaman ve diğ., 2019)

EMKV	20	30	40	50	60	70
Zayıflama (%)	99	99,9	99,99	99,999	99,9999	99,99999

Malzemelerin KV değerini hesaplamak için düzlem dalga teorisi, metal folyo, yakın alan koruması, düşük frekanslı manyetik alan kaynağı ve saçılma parametreleri ölçümü gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Jaroszewski ve diğ., 2019; Kruželák ve diğ., 2021). Kalkanlama malzemesinin KV değerinin belirlenmesi ile ilgili çalışmaların çoğunda ve

pratikte de vektör network analizör (VNA) denilen bir cihaz ve iletim hattı dalga kılavuzu tekniği tercih edilmektedir (Maruthi ve diğ., 2021). Temel mantık bir kalkan malzemesine bir EM dalganın gönderilmesi ve çıkışındaki enerjinin gücünün/voltajının/fazının ölçülmesidir. VNA enerjideki değişimi saçılma parametreleri denilen karmaşık sayılar vasıtasıyla belirlemektedir. Saçılma (S) parametreleri bir elektriksel sinyale maruz kalan bir elektrik devresinin, malzemenin veya ortamın davranışlarını tanımlamak için kullanılmaktadır. Bir numunenin S parametrelerinin belirlenmesi için açık alan veya boş alan testi, yalıtılmış oda, koaksiyel iletim hattı, dalga kılavuzu gibi çeşitli test konfigürasyonları mevcuttur. Bu tekniklerdeki mekanizma aynı olmakla birlikte malzemenin özeliklerine göre seçimler yapılmaktadır (Jaroszewski ve diğ., 2019; Wanasinghe ve diğ., 2020).

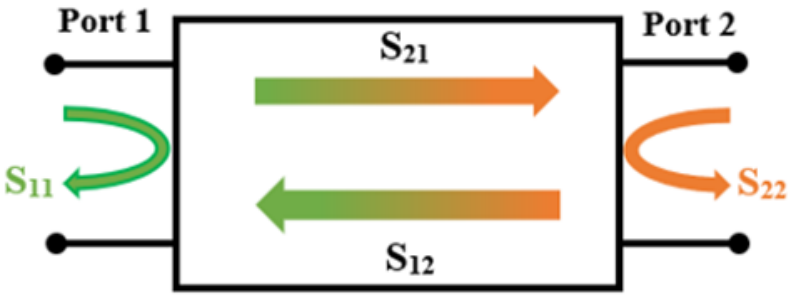
S parametrelerinin tanımlanması için Şekil 2.22'de iki portlu bir VNA gösterilmiştir. Bir EM dalga, bir iletim hattı aracılığıyla iki portlu VNA'dan geçerse, dalga dağılır ve her ikisi de iki port üzerinden iletilir ve dalganın kaynağına doğru geri yansıtılır. Gelen dalga, iletilen dalga ve yansıyan dalga arasındaki ilişkiler S parametreleri cinsinden ölçülür (Jaroszewski ve diğ., 2019).



Şekil 2.22. İki portlu bir VNA'ya ait dahili blok şeması (Jaroszewski ve diğ., 2019)

2 portlu bir VNA'da yansıma ve geçişi ifade eden giriş ve çıkış noktalarına göre dört adet S parametresi ölçülmektedir (Şekil 2.23). S_{11} cihazdaki port 1'den çıkıp tekrar port 1'e

geri dönen EM dalgaları, S_{21} port 1'den çıkıp numuneyi geçerek port 2'ye varabilen EM dalgaları temsil etmektedir. S_{11} ve S_{12}'de bunların tersini göstermektedir. Buna göre S_{11} kalkan malzemesinin EM dalgayı yansıtma kapasitesi ile ilişkiliyken, S_{21} ise EM dalganın geçişi yani SE_T ile ilişkilidir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Maruthi ve diğ., 2021). S_{11} ve S_{12} matematiksel olarak sırasıyla numune üzerine gelen EM dalganın gücünün veya voltajının numuneden yansıyana oranın ve numune üzerine gelen EM dalganın gücünün veya voltajının numuneyi geçebilene oranını göstermektedir. S parametreleri VNA üzerinden dB cinsinden okunmaktadır.



Şekil 2.23. Saçılma parametrelerinin şematik gösterimi

Deneysel olarak ölçülen S parametreleri yansımanın güç katsayısı (R), absorpsiyonun güç katsayısı (A) ve geçişin güç kat sayısı (T) ile ilişkilidir ve aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir (Devi ve Ray, 2022).

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (2.18)$$

$$T = |S_{21}|^2 = |S_{12}|^2 \quad (2.19)$$

$$A = 1 - T - R \quad (2.20)$$

KV_T ve yansıma ve absorpsiyon mekanizmasının katkıları aşağıdaki denklemler aracılığıyla R, T, A değerleri kullanılarak hesaplanabilmektedir (Devi ve Ray, 2022; Kruželák ve diğ., 2021).

$$KV_T(dB) = 10 \log (1/T) \quad (2.21)$$

$$KV_R(dB) = 10 \log (1/(1\text{-}R)) \quad (2.22)$$

$$KV_A(dB) = 10 \log((1\text{-}R)/T) \quad (2.23)$$

Çoklu yansımalar ihmal edildiğinde, bir kalkan malzemesinin içine girebilen EM dalganın ne kadar absorplanabildiğinin anlaşılması için Denklem (2.24) vasıtasıyla etkin absorpsiyon yüzdesi (A_{eff},%) hesaplanabilir (Kruželák ve diğ., 2021).

$$A_{eff}(\%) = (1 - R - T)/(1 - R) \quad (2.24)$$

2.7. Numune Üretiminde ve Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

Tezin bu bölümünde kompozit numunelerin üretilmesi için kullanılan üretim yöntemleri, karakterizasyon teknikleri ve kullanılan cihazların çalışma prensipleri hakkında bilgiler yer almaktadır.

2.7.1. Üretim Yöntemleri

Polimer kompozitlerin son özellikleri, matris ve katkıların ayrı ayrı özelliklerinin yanı sıra işleme koşullarından da önemli derecede etkilenmektedir. Polimerin özelliklerini iyileştirmede temel etkenler matris-takviye arayüzey etkileşimleri ve katkıların matris içerisindeki dağılım durumlarıdır. Bu nedenle, kompozit hazırlamada en önemli görevlerden biri katkıların polimer matriste topaklanmadan homojen şekilde dağılımlarını sağlamaktır. Bu da uygun işleme yöntemi ve koşullarının seçilmesine bağlıdır. Seçilen işleme yöntemi katkıların istenen şekilde dağılımını sağlarken aynı zamanda katkı ve polimerin yapılarında ve özelliklerinde de kayıplara neden olmamalıdır. Ayrıca seçilen yöntemin çevre dostu olması ve endüstriyel büyük ölçekli üretimlere kolayca entegre edilebilir olması da önemlidir (Ray, 2013; Safdari ve Al-Haik, 2018)

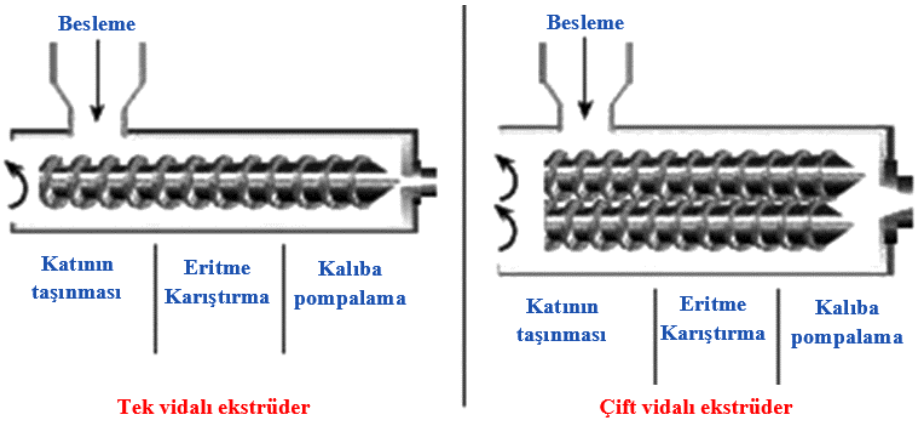
Polimer kompozitlerin hazırlanmasında üç ana yöntemden bahsedilebilir. Bunlar; çözeltiden karıştırma, yerinde polimerizasyon ve eriyik harmanlamadır (Safdari ve Al-Haik, 2018). Çeşitli yöntemler arasında eriyik harmanlama büyük ölçekli üretimlere olanak sağladığından ve endüstriye kolay entegre edilebilmesi nedeniyle en çok tercih edilen yöntemdir. Eriyik harmanlamada katkılar polimer matrise erimiş haldeyken eklenir ve karıştırılır. Bu yöntem; çözücü gerektirmez. Ekstrüzyon/enjeksiyon gibi endüstriyel yöntemlerle uyumludur ve ekonomiktir. Ayrıca diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, daha yüksek katkı içeriğinin eklenmesine de olanak sağlar. Sıcaklık, karıştırma hızı, alıkonma süresi gibi işlem parametrelerinin ayarlanması ile iyi dağılıma sahip kompozit ve nanokompozitler elde edilebilir (Bhattacharya, 2016; Ray, 2013; Safdari ve Al-Haik,

2018). Eriyikten karıştırma işlemi genellikle çift vidalı bir ekstruderde gerçekleştirilir. Ardından enjeksiyonlu kalıplama, üflemeli kalıplama, sıkıştırma ile kalıplama gibi yöntemlerle eriyik kalıplanarak son şekli verilir.

2.7.1.1. Ekstrüzyon

Ekstrüzyon, granül veya toz formdaki bir polimerin eritildiği ve istenen bir şekli elde etmek için kalıplandığı bir yöntemdir. Ekstrüder adı verilen bir cihazda belirli koşullar altında katı haldeki polimerler ve katkılar eritilerek karıştırılır ve bir kafadan (die) geçirilerek ürün üretilir. Ekstrüzyon işlemi üç temel adımda gerçekleşmektedir; besleme hunisinden kovana beslenen katı polimerin ısı ve içerideki sürtünme kuvvetlerinin etkisi ile eritilmesi, eriyik polimerin kalıba pompalanarak şekillendirilmesi ve elde edilen şeklin soğutularak sabitlenmesi bu üç temel adımı oluşturur. Ekstrüzyon elyaf takviyeli termoplastik kompozitlerden, plastik ambalaj, boru, levhaya kadar pek çok plastik ürünün üretilmesi için uygundur (Allen, 2012).

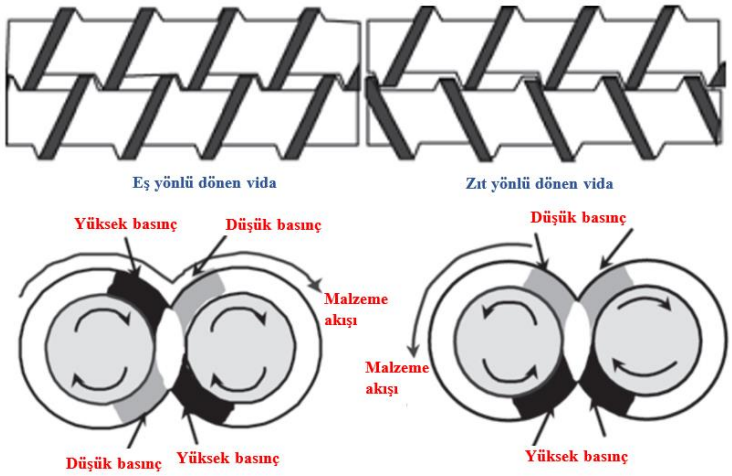
Polimer işlemede kullanılan ekstrüderler birçok farklı tasarıma sahiptir. Bu farklı tasarımlardaki en temel fark ise cihazların çalışma biçimlerinden kaynaklanmaktadır. Sürekli veya kesikli olarak çalıştırılabilirler. Ekstrüderler üç temel gruba ayrılabilir. Bunlar; vidalı (sürekli proses), disk veya tamburlu (sürekli proses) ve pistonlu (süreksiz) ekstruderlerdir (Allen, 2012; Chris Rauwendaal, 2014). Çeşitli ekstrüderler arasında en sık kullanılanı vidalı ekstrüderlerdir ve kovan içinde dönen tek veya çift vida içermektedirler. Tek ve çift vidalı ekstruderlerin genel görüntüleri Şekil 2.24'te verilmiştir.



Şekil 2.24. Tek ve çift vidalı ekstrüderler

Tek vidalı ekstrüderler nispeten daha düşük maliyetli, basit tasarımlı, dayanıklı ve güvenilir oldukları için polimer endüstrisinde en sık rastlanan türdür. Çift vidalı ekstrüderler ise kovan içinde dönen iki vida içerirler. Tek vidalı olanlara göre daha iyi besleme ve taşıma, daha kısa kalma süresi, iyi ısı transferi ve daha büyük eritme kapasitesi gibi avantajları vardır (Allen, 2012).

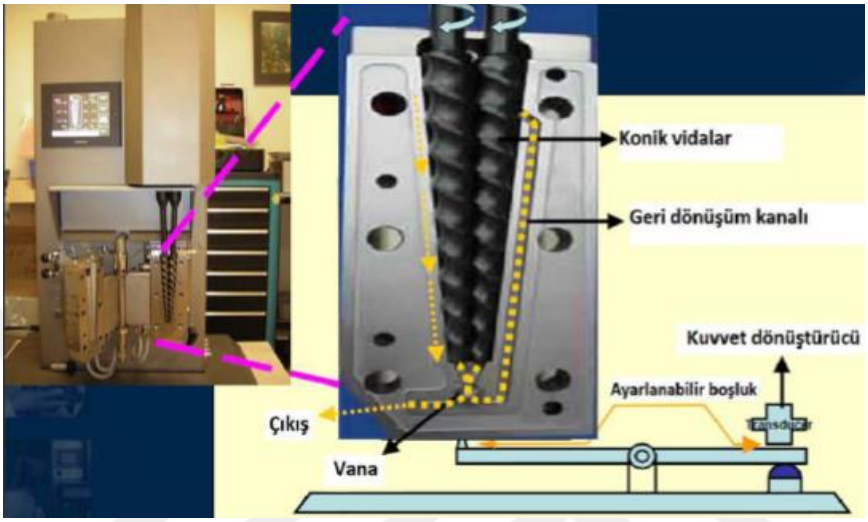
Tasarım, çalışma prensibi ve uygulama alanlarına göre ayrılan çeşitli çift vidalı ekstrüderler vardır. Temelde vidaların dönme yönü ve birbirlerine geçme derecesine göre sınıflandırılabilirler. Bunlar; iç içe geçmiş ve geçmemiş, aynı yöne dönen ve zıt yönde dönen ekstrüderlerdir (Chris Rauwendaal, 2014; Donald G. Baird, 2001). Hem iç içe geçme dereceleri hem de dönme yönleri kovan içindeki polimer eriyiğine uygulanan kayma gerilimi ve basıncın miktarı ve yönü, eriyiğin hareket yönü ve ilerleme süresini etkilemektedir. Eş yönlü ve zıt yönlü vidalar ve eriyiğin vidadaki akış yönleri Şekil 2.25'te görülmektedir.



Şekil 2.25. Çift vidalı ekstrüderde vida ve malzeme akış yönleri (Giles ve diğ., 2005)

Doktora tezi kapsamında polimer numuneler laboratuvar tipi dikey konumlandırılmış, eş yönlü dönen çift vidalı bir ekstrüder (Şekil 2.26) kullanılarak hazırlanmıştır. Kullanılan ekstrüder hem sürekli hem de kesikli işletilebilmektedir ve toplam 15 cm^3 kovan hacmine sahiptir. Ekstrüdere besleme hunisinden beslenen malzemeler konik vidalar yardımı ile hareket ettirilir. Geri dönüşüm kanalı vasıtasıyla eriyik kovan içinde tekrar tekrar döndürülebilmektedir. Vida kayma kuvvetleri ve sıcaklığın da etkisi ile malzeme eritilir.

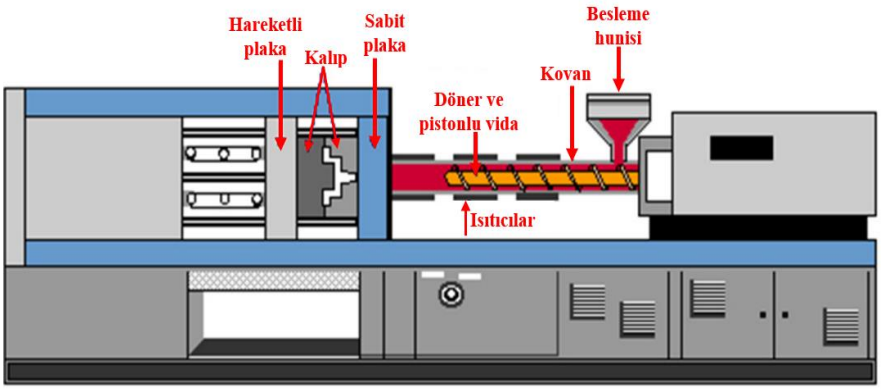
Belirlenen karıştırma süresi sonunda eriyik bir vana yardımı ile çıkışa yönlendirilir ve kalıplama için enjeksiyon tabancası yardımı ile enjeksiyon makinesine yönlendirilir. Ekstrüzyon işleminde besleme süresi, alıkonma süresi, karıştırma (vida) hızı ve sıcaklık temel parametrelerdir. Ayrıca, kovan içinde bulunduğu süre boyunca polimerin oksidatif bozunmasını önlemek amacı ile kovan azot gazı ile süpürülmektedir.



Şekil 2.26. Laboratuvar ölçekli mini ekstrüderin çalışma prensibi

2.7.1.2. Enjeksiyonlu Kalıplama

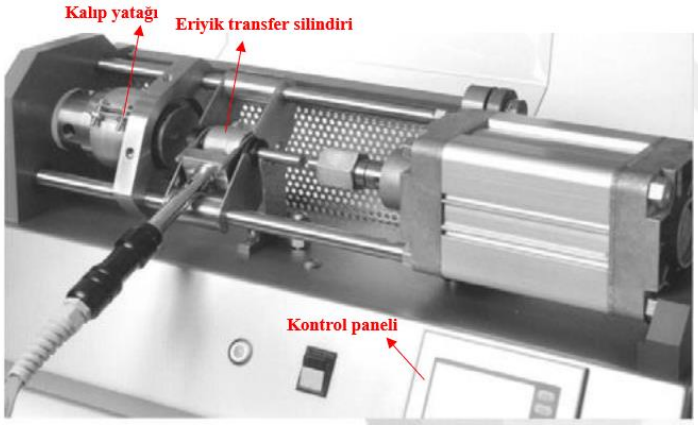
Enjeksiyonlu kalıplama, eritilmiş malzemenin basınç koşullarında kalıba doldurulduğu, çoğu termoplastik polimerin şekillendirilmesi için en sık kullanılan hızlı ve çok yönlü işleme tekniklerinden biridir. Enjeksiyon için kullanılan makine, genel olarak malzemeyi eritmek için kullanılan, ekstrüdere benzer bir enjeksiyon kısmı ve kapama ünitesinden oluşmaktadır (Şekil 2.27).



Şekil 2.27. Enjeksiyonlu kalıplama makinesinin yapısı (Allen, 2012)

Enjeksiyon kısmı, Şekil 2.27'de görüldüğü gibi besleme hunisi, kovan, ısıtıcılar ve vidadan oluşmaktadır. Bu kısımda, polimer granüllerinin ısıtılarak eritilmesi, karıştırılması gerçekleştirilmektedir. Döner ve pistonlu vida ileriye doğru hareket ederken basınç uygulayarak eriyik polimerin dar bir alana doğru taşınmasını sağlar. Böylece yüksek basınç ile eriyik mengeneli bir kalıba enjekte edilir. Kapatma ünitesinde plakalar arasındaki kalıp farklı şekillerde ve birden fazla gözlü olabilir. Eriyik kalıba dolduktan sonra, bir soğutma süresinin ardından şekillenmiş ürün kalıptan çıkarılır (Allen, 2012; Donald G. Baird, 2001).

Doktora tezi kapsamında laboratuvar tipi bir mini enjeksiyonlu kalıplama cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.28). Ekstrüderde eritilen polimer eriyiği enjeksiyon cihazına bağlı bir transfer silindiri vasıtasıyla enjeksiyon cihazına aktarılır ve kalıba enjekte edilir. Cihazın transfer silindiri, ekstrüder ile aynı sıcaklığa set edilebilirken, kalıp kısmı da gerekli durumlarda istenilen sıcaklığa ısıtılabilmektedir.

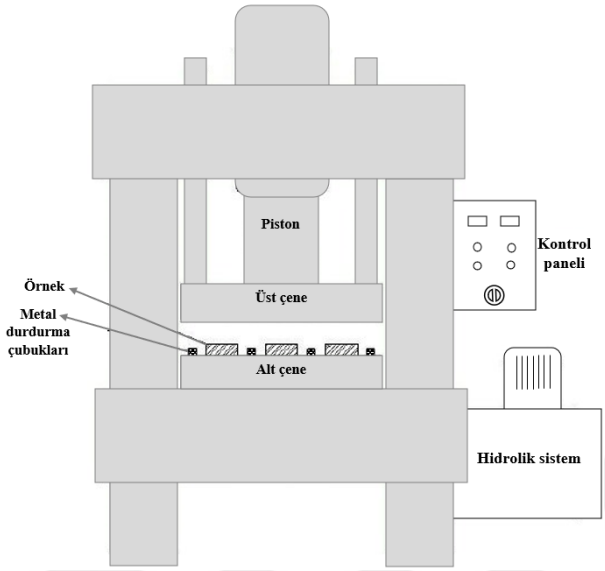


Şekil 2.28. Laboratuvar ölçekli mini enjeksiyonlu kalıplama cihazı

2.7.1.3. Sıcak Presleme

Sıcak presleme veya sıkıştırma ile kalıplama, termoset, elastomer ve termoplastiklerin tamamının şekillendirilmesi için kullanılabilen basit ve ucuz bir yöntemdir. Hidrolik pres direkt kalıp olarak kullanılan iki yüzeyden oluşabileceği gibi, dışarıdan kalıp konularak da kalıplama gerçekleştirilebilmektedir. Bir hidrolik sıcak presin genel görünümü Şekil 2.29'da verilmiştir. Termoplastik bir malzemenin sıcak preste kalıplanması; kalıba polimerin toz veya granül halde yerleştirilmesi, belirli bir sıcaklıkta ve sürede ısıtılarak eriyik hale getirilmesi ve eriyik malzemeye üst çene vasıtasıyla hidrolik basınç

uygulanması adımlarını içerir. Sıcaklık, alıkonma ve basınçlama süreleri ve uygulanacak basınç miktarı işlem için en önemli parametrelerdir (Donald G. Baird, 2001).



Şekil 2.29. Hidrolik sıcak pres

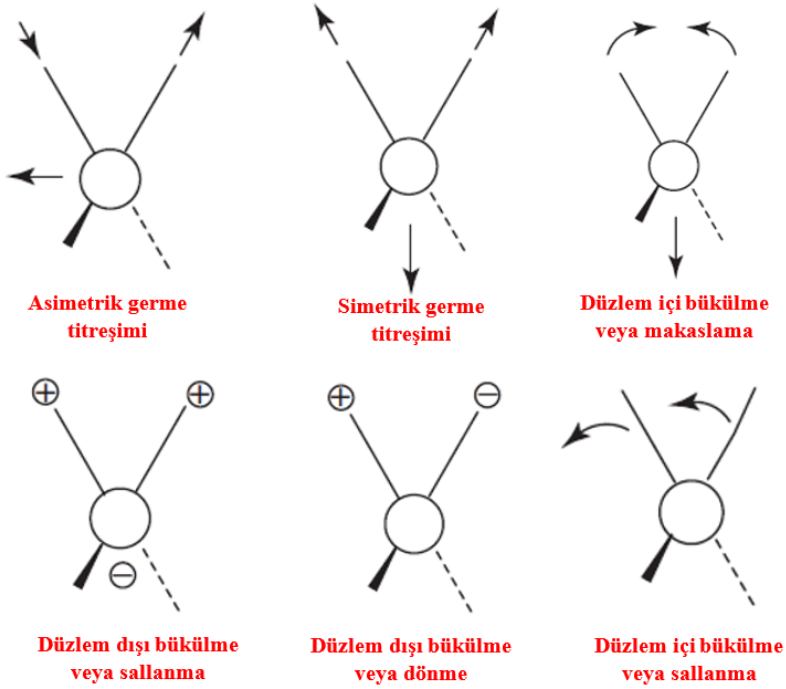
2.7.2. Karakterizasyon Teknikleri

2.7.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

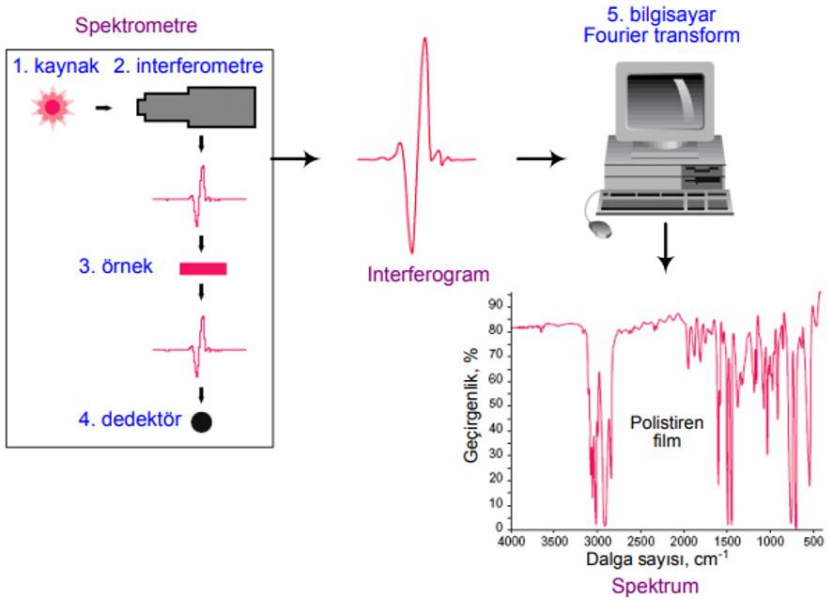
Kızılötesi spektroskopisi, kızılötesi ışının madde ile etkileşiminin incelendiği, yapısal analizlerde kullanılan bir tekniktir. Kızılötesi ışını ve moleküller arasındaki etkileşimler, titreşimler ve dönmelerden kaynaklı moleküler dipollerdeki değişiklikleri içerir. Yapıdaki atomların bağ uzunlukları değişebilir, hareket edebilirler ve düzlem dışına çıkabilirler. Malzeme yapısında gerçekleşebilecek hareketler Şekil 2.30'da görülmektedir. Bu değişimlerden yola çıkarak spektroskopi, kimyasal bileşiklerdeki çeşitli fonksiyonel grupların hem kantitatif hem de kalitatif analizini sunmaktadır. Ölçüm sonucu, malzemenin yapısındaki fonksiyonel gruplar ve bunların konsantrasyonları, yapının aromatik veya alifatik oluşu, karışım ve kompozitlerdeki fiziksel ve kimyasal etkileşimler belirlenebilir (Rahaman ve diğ., 2019; Santos-Villarreal ve diğ., 2013).

Uzun yıllardır kullanılan çeşitli kızılötesi spektrometreler arasında en sık kullanılanı ve minimum veri toplama süresi ile yüksek kaliteli spektrumlar elde edilebileni Fourier Dönüşümlü Kızılötesidir (FTIR) (Santos-Villarreal ve diğ., 2013; Smith, 2011). FTIR spektrometresi bir dalga hareketinin matematiksel olarak çözümlendiği Fourier dönüşüm

prensibine göre çalışmaktadır. Şekil 2.31'de FTIR spektrometresinde bir malzemenin analiz adımları verilmiştir



Şekil 2.30. Kimyasal bağların simetrik ve asimetrik esneme ve eğilme hareketleri (Santos-Villarreal ve diğ., 2013)



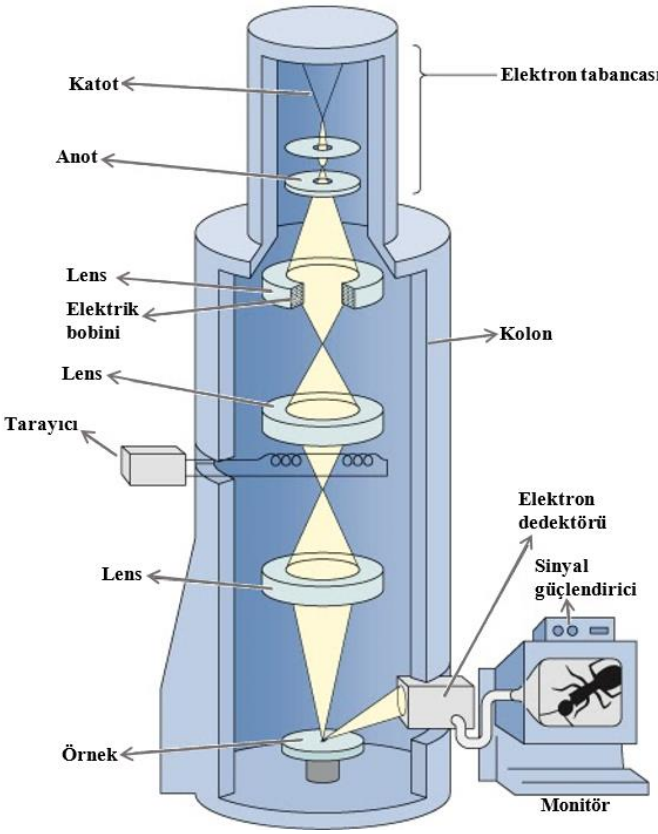
Şekil 2.31. FTIR spektrometresinde bir malzemenin analizi (Ganzoury ve diğ., 2015)

FTIR spektrometresinde bir malzemenin analizi, parlayan siyah bir cisim kaynağından elde edilen kızılötesi ışının miktarının kontrol edildiği bir açıklıktan geçmesi ile başlar.

Ardından bu ışın spektral kodlamanın gerçekleştiği interferometreye gönderilir. Burada bir interferogram sinyali oluşur. Ardından ışın, numune tutucuya yerleştirilen numunenin içinden geçer. Analiz edilen numunenin yapısal özelliklerine bağlı olarak etkileşimlerin gerçekleştiği yer burasıdır. Numuneden geçen ışın dedektöre ve buradan da Fourier dönüşümünün gerçekleştiği bilgisayar programına ulaşır. Nihai spektrum buradan dalga sayısına karşı geçirgenlik olarak elde edilir (Ganzoury ve diğ., 2015).

2.7.2.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektrom mikroskobu (SEM) malzemelerin morfolojisini değerlendirmek için sıklıkla kullanılan mikroskobik bir tekniktir. Günümüzde mikroskobik tekniklerin en çok kullanılanı olan SEM; basit kullanım, kolay numune hazırlama ve görüntülerin yorumlanmasının genel olarak basit olması gibi avantajlara sahiptir. Basitçe SEM elektron ışınları ile numune yüzeyinin tarandığı ve böylece numunelerin görüntülerinin elde edilebildiği bir yöntemdir (Q. Guo, 2016). Şekil 2.32'de SEM cihazının şematik görünümü verilmiştir.



Şekil 2.32. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünümü

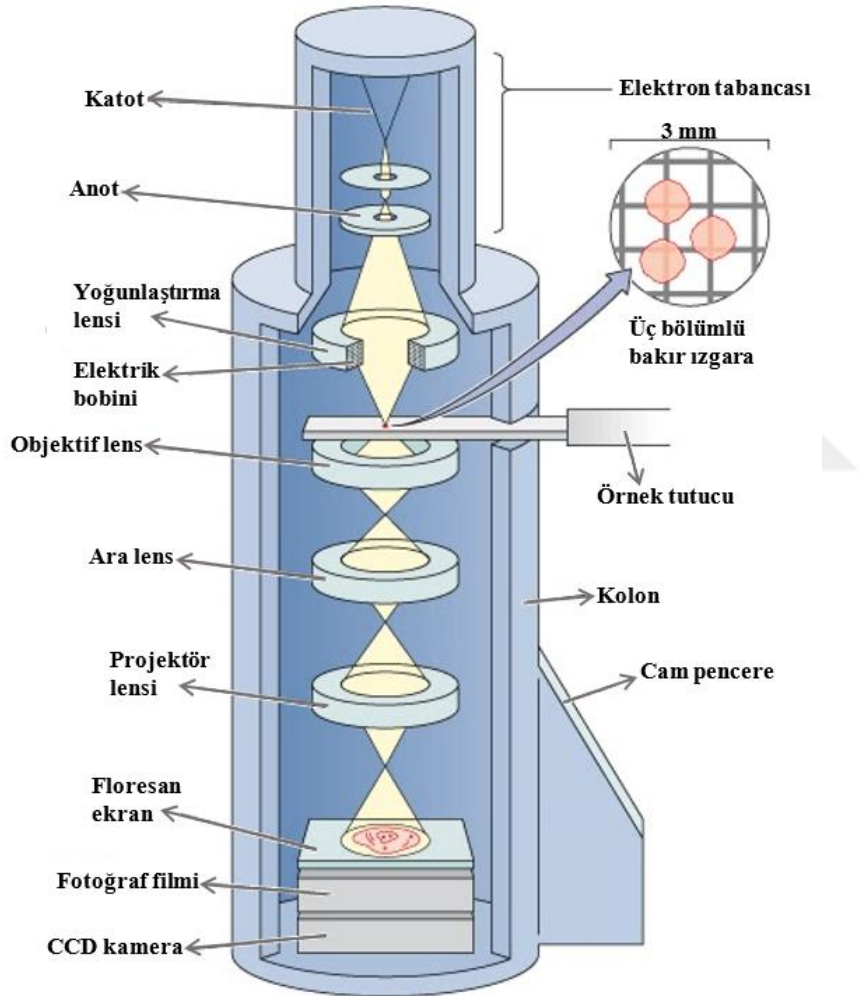
Mikroskobun en üstünde bulunan elektron tabancası vasıtasıyla 1 ila 50 keV arasında elektron ışın demetleri üretilir. Bu elektron demetleri vakumlu kolon boyunca çeşitli lensleri geçerek ilerler ve numune yüzeyine ulaşır. Numune yüzeyine ulaşan elektron ışınları numune atomlarındaki elektronlarla etkileşir, onları serbest bırakır ve numune uyarılır. Yüzeye çarpan elektronlar, numune içindeki pozitif yüklü atom çekirdeği ile elektrostatik çekimin bir sonucu olarak geri saçılır. Bu saçılan birincil ve ikincil elektronlar, X-ışınları elektron detektörü vasıtasıyla toplanarak sinyale dönüştürülür ve monitörde numunenin morfolojik yapısı görüntülenir. SEM genellikle bir X-ışını detektörü (enerji dağıtıcı veya dalga boyu dağıtıcı) ile donatılmıştır. Böylece, belirli bir elementin karakteristik X-ışını emisyonları ile yüzeydeki element dağılımının belirlenmesi için de kullanılabilir (Q. Guo, 2016). SEM'de görüntülenecek numunenin tamamen kuru ve iletken olması gerekmektedir. Metaller gibi iletken malzemeler dışındaki yalıtkan numuneler görüntüleme öncesi iletken bir tabaka (altın, paladyum, karbon) ile kaplanır ve görüntüleme bu şekilde gerçekleştirilir (Callister, 2007). SEM polimer kompozitlerin morfolojik özelliklerini belirlemede oldukça başarılıdır. Katkı dispersiyonu, katkı-matris etkileşimleri, arayüzey yapışmaları SEM ile değerlendirilebilmektedir. Polimer numunelerin çekme ya da darbe testi esnasında oluşan kopma yüzeyinden veya kriyo-kırıklı yüzeyinden görüntüler alınarak arayüzey yapışmaları hakkında fikir edinilmektedir (Rahaman ve diğ., 2019).

2.7.2.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), görüntüsü alınacak malzemenin yapısındaki çeşitli fazların, mikro yapının veya yapıdaki kusurların elektron ışınına maruz kaldığında oluşturduğu ışın saçılması veya kırınım farklılıkları vasıtasıyla morfoloji özelliklerinin atomik seviyede incelenebildiği bir mikroskobik tekniktir (Callister, 2007). TEM ile malzemelerdeki fazlar, faz ayrımları, kompozitlerde katkıların dağılım durumları gibi morfolojik özelliklerin yanı sıra malzemenin kristalin özellikleri de incelenebilmektedir (Santos-Villarreal ve diğ., 2013). TEM cihazının çalışma prensibi ve içerdiği parçaları gösteren şematik görünümü Şekil 2.33'te verilmiştir.

Bir alan veya termiyonik emisyon kaynağından yayılan elektron demetleri, elektron tabancasında yüksek voltajla hızlandırılır. Bu elektron ışınları, yoğunlaştırma merceği tarafından toplandıktan sonra numuneye çarpar. Numuneden geçen elektronlar, objektif

mercek aracılığıyla bir görüntü oluşturur. Burada oluşan görüntü ara lens, projektör lensi boyunca ilerler ve büyütülür. Yüksek oranda büyütülmüş bu görüntü floresan ekranda görünür hale gelir veya bir kamera veya elektrona duyarlı bir film tarafından kaydedilerek görüntü elde edilir (Q. Guo, 2016). TEM'de görüntüleme havanın elektron saçılımını etkilememesi açısından yüksek vakum altında gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, katı malzemeler elektron ışınlarını oldukça soğurduğundan gelen ışının büyük bölümünün numuneden iletilmesi için, incelenecek numune ultramikrotomlar ile çok ince bir folyo şeklinde hazırlanmalıdır (Callister, 2007).



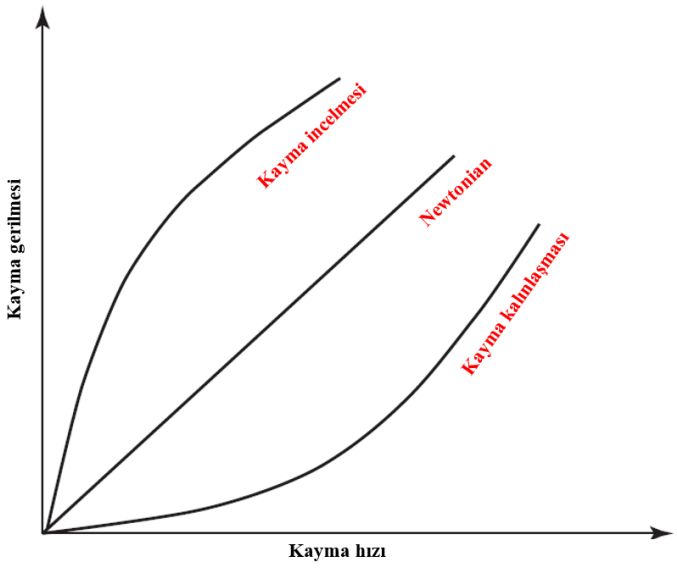
Şekil 2.33. Geçirimli elektron mikroskobunun şematik görünümü

2.7.2.4. Reolojik Analiz

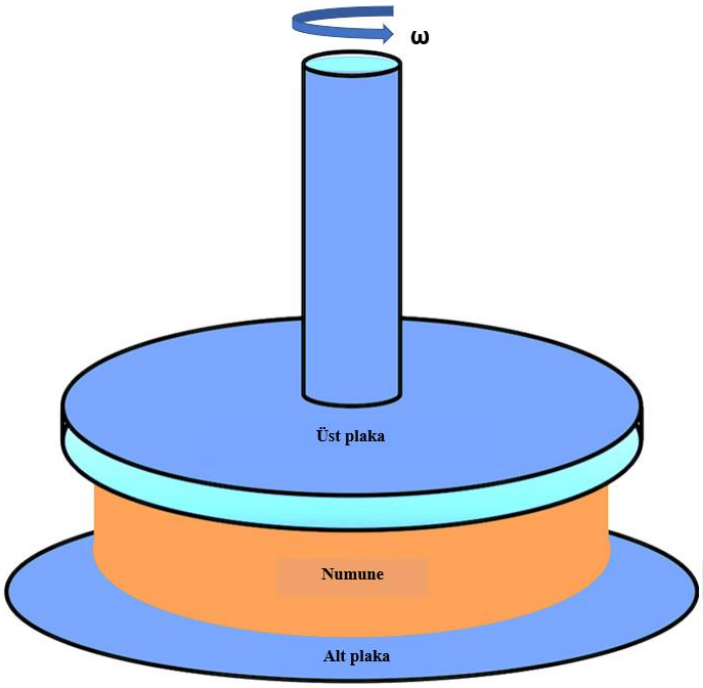
Reoloji bir malzemeye uygulanan kuvvetler ile bu kuvvet sonucu oluşan deformasyon biçimleri arasındaki ilişkileri inceleyen bilim dalıdır. Reolojik davranışlarına göre

malzemeler elastik katılar veya viskoz sıvıların yanında her ikisinin kombinasyonu olan viskoelastiklerden oluşmaktadır. Polimerler de basit sıvı veya katılara göre daha kompleks bir davranış olan viskoelastikler grubunda yer almaktadır. Polimerin akış davranışının bilinmesi üretim koşullarının doğru uygulanabilmesi ve uygulanan üretim koşullarının malzeme özelliklerine etkilerinin anlaşılması açısından önem arz etmektedir. Ayrıca polimer karışımları, kompozitler gibi çok bileşenli malzemelerin özelliklerinin anlaşılabilmesi için reolojik ölçümler fayda sağlamaktadır (Dealy ve Wissbrun, 1997; Santos-Villarreal ve diğ., 2013).

Bir polimerin molekül ağırlığı, kimyasal yapısı (dallanma vs.), katkı içermesi ve bunun miktarı gibi özellikleri ile reolojik özellikleri doğrudan ilişkilidir ve bunlardaki küçük değişimler gerilim altındaki akış özelliklerini belirgin şekilde değiştirebilmektedir. Farklı türdeki polimer reolojik davranışları Şekil 2.34'te görülmektedir. Genel olarak, polimerik malzemelerin viskozitesi doğrusal değildir, yani Newtonian olmayan davranışlar sergilerler. Kayma hızı-kayma gerilmesi eğrilerinin eğimi ile tanımlanan viskozitenin kayma gerilmesi arttıkça azalması kayma incelmesi davranışı olarak bilinir ve bu tip malzemeler psödoplastik olarak tanımlanmaktadır. Kayma gerilmesi artan viskozite davranışı ise kayma kalınlaşması olarak bilinir ve bu tip malzemeler dilatant olarak tanımlanmaktadır. Kayma kalınlaşması bazı iyonik polimer çözeltilerinde gözlemlenebilirken, kayma incelmesi polimer eriyiklerinin akışı ile ilgilidir (Santos-Villarreal ve diğ., 2013)



Şekil 2.34. Çeşitli akış türleri için kayma hızına karşı kayma gerilmesi eğrileri



Şekil 2.35. Paralel plakalı bir reometrede numunenin konumu

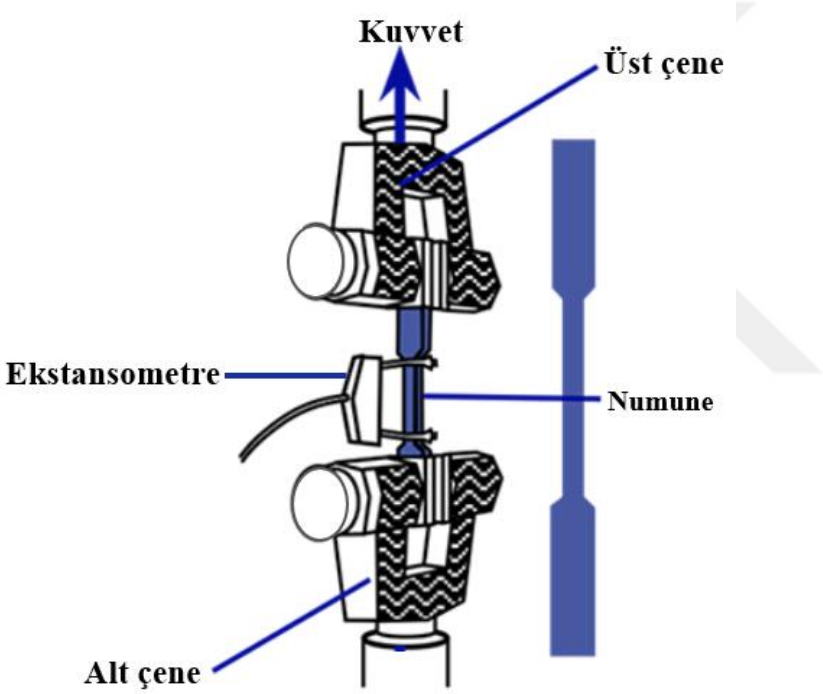
Bir polimer eriyiğinin akış davranışını belirlemek, için bir polimerik malzemenin maruz kaldığı kesme hızı ile karşılık gelen polimer viskozitesini ölçmek için reometre cihazları kullanılmakta ve farklı deneysel teknikler uygulanmaktadır. Farklı hedeflere yönelik çeşitli reometre tipleri mevcuttur. Konik ve plakalı ve paralel plakalı reometreler, polimer eriyiklerinin viskozitesini karakterize etmek için sıklıkla kullanılan döner cihazlardır. Bu iki tür reometreden elde edilen bilgi türü çok benzerdir ve her ikisi de kullanılabilmektedir. Paralel plakalı bir reometrede (Şekil 2.35), sıcak paralel diskler arasına yerleştirilmiş numuneye belirli bir frekans aralığında sinüsodial olarak gerinim uygulanır ve en yüksek gerilim değeri ile gerinim ve gerilim arasındaki faz farklılığı ölçülür. Analiz sonunda malzemenin kayıp modülü (G''), depo modülü (G') ve kompleks viskozite gibi özellikleri elde edilir.

2.7.2.5. Çekme Testi

Birçok polimer malzeme, fiyat-mekanik performans dengesine sahip oldukları için tercih edilmektedir. Bu nedenle, çoğu uygulamada polimerlerin tüm fiziksel ve kimyasal özellikleri içinde mekanik özellikler en önemlilerinden biri olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, bir polimer malzemenin kullanım yerine uygun titreşim, basınç, gerilim veya

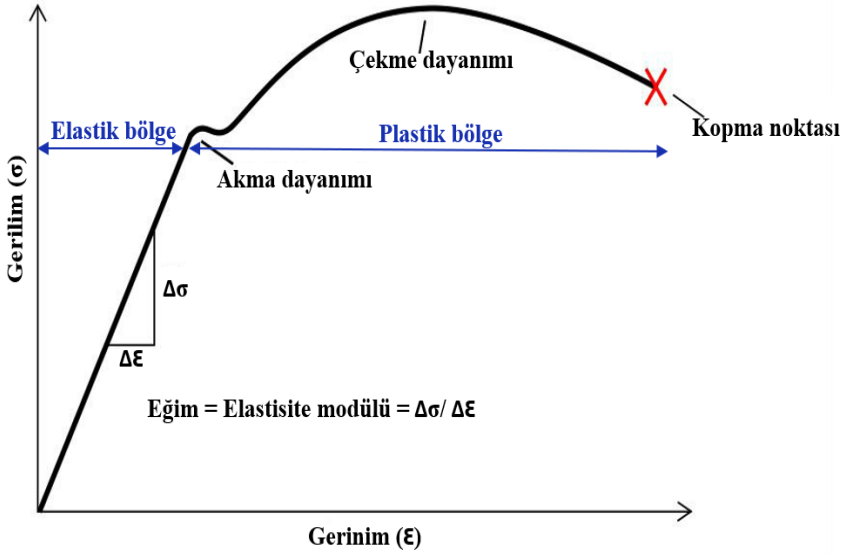
çekme gibi dış kuvvetlere maruz kaldığındaki vereceği cevap ve mekanik dayanıma sahip olup olmadığının değerlendirilmesi önemlidir (Nielsen ve Landel, 1993; Santos-Villarreal ve diğ., 2013).

Polimer malzemelerin farklı etkiler altındaki mekanik özelliklerini belirlemek için pek çok test yöntemi mevcuttur. Bunların arasında çekme testi, malzemenin maruz kaldığı çekme deformasyonu karşısında sergilediği plastik ve elastik davranışının belirlendiği en yaygın yöntemdir. Çekme testi genellikle Universal test cihazı denilen cihazlarda gerçekleştirilir. Bu cihaz, Şekil 2.36'da gösterildiği gibi hareketli üst çene, sabit alt çene ve bir ekstansometreden oluşur.



Şekil 2.36. Çekme test cihazının şematik görünümü

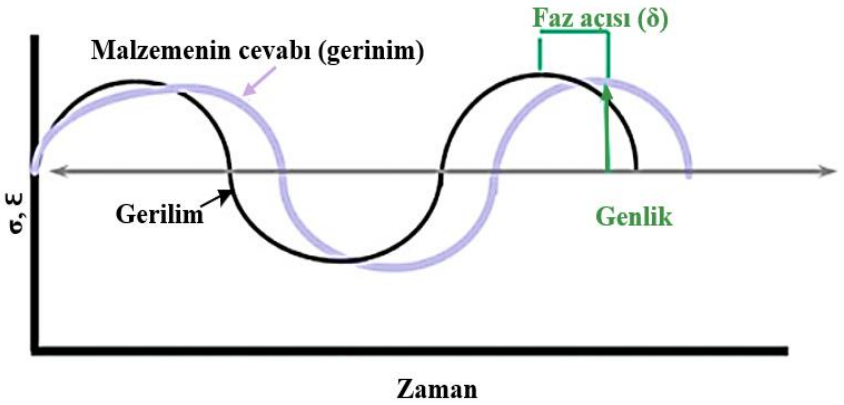
Çekme testinde, iki çene arasına yerleştirilen numuneye sabit bir oranda deformasyon uygulanır ve numune gerdirilir. Bu esnada da bu gerilmeye karşı oluşan uzama değerleri kaydedilir ve test sonucunda gerinim-gerilim eğrileri (Şekil 2.37) elde edilir. Bu eğrilerden malzemeye ait çekme dayanımı, akma dayanımı, uzama, modül, çekme tokluğu gibi özellikler belirlenebilmektedir. Testte kullanılan numunenin şekli ve boyutları mekanik özellikleri belirlenecek olan malzemenin türüne ve buna göre seçilen standarda göre değişiklik göstermektedir.



Şekil 2.37. Gerinim-Gerilim eğrisi

2.7.2.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA), bir malzemenin özelliklerini frekans, zaman, sıcaklık, stres veya bu parametrelerin bir bileşimi olarak karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Temelde sinüzoidal veya periyodik bir gerilime maruz kalan bir malzemenin tepkisi ölçülmektedir. DMA'da polimer malzemelerin ölçümleri farklı deformasyon modlarında gerçekleştirilebilmektedir. Malzemenin özelliklerine, şekline, ölçüm amacına bağlı olarak sıkıştırma, çekme, bükme ve kesme modlarınla analizler gerçekleştirilebilmektedir. Numuneye bu modlardan herhangi biri ile sinüzoidal bir kuvvet uygulandığında numune de sinüzoidal olarak deforme olacaktır (Şekil 2.38) (Menard, 2008; Nielsen ve Landel, 1993).



Şekil 2.38. DMA'da bir numuneye uygulanan salınım gerilimi ve malzemenin cevabı (Menard, 2008)

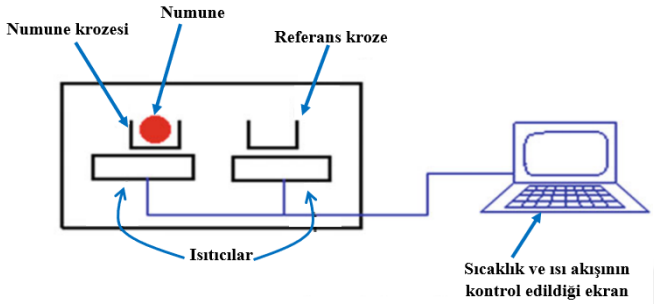
Bir polimer malzeme uygulanan gerilime, mükemmel elastik bir tepki verdiğinde gerilim ile gerinim aynı fazdadır. Viskoz malzeme durumunda ise faz dışı bir gerinim dalgası oluşmaktadır. Polimer malzemeler viskoelastik yapıda olduklarından uygulanan kuvvet sonunda hem elastik hem de viskoz tepki gözlenmektedir. Ortaya çıkan gerinim dalgasının şekli, gerilime maruz kalan numunenin ne kadar elastik ve ne kadar viskoz davranış sergilediğine bağlı olarak değişecektir (Menard, 2008). DMA'da numunenin özellikleri bu sinüzoidal eğriler ve eğriler arası gecikmeden dolayı oluşan faz açısı kullanılarak belirlenmektedir. Malzemenin elastik davranışının ölçüsü faz içi gerilmenin gerinime oranı olan elastik modülü veya depo modülü (E') olarak tanımlanmaktadır ve malzemenin enerjiyi depolama yeteneğinin bir ölçüsüdür. Faz dışı (viskoz) gerilimin gerinime oranı ise kayı modülü (E") olarak tanımlanmaktadır ve malzemenin gerilimi ısı olarak dağıtma yeteneğinin bir ölçüsüdür. Kayıp modülünün depo modülünün oranı ise tan δ değerini vermektedir. Faz açısının tanjantı olan bu değer sönümleme faktörü olarak da adlandırılır ve malzemenin moleküler yeniden düzenlemelere ve iç sürtünmeye karşı kaybettiği enerjinin göstergesidir (Franck, y.y.; Menard, 2008; Nielsen ve Landel, 1993).

2.7.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), malzemelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. DSC'de, spesifik bir ısıl geçiş sırasında bir referansa kıyasla bir numune tarafından yayılan veya emilen ısı miktarı nicel olarak belirlenmektedir. Numune ve referans analiz süresince hemen hemen aynı sıcaklıkta tutulmakta ve bunun için gerekli enerji ölçülmektedir. Malzemedeki ısıl değişimler, zamanın bir fonksiyonu olarak izotermal olarak veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak sabit bir ısıtma veya soğutma hızında belirlenebilmektedir (Akash ve Rehman, 2019; Q. Guo, 2016).

Temelde iki farklı teknik ile çalışan DSC cihazından bahsedilebilir. Bunlar; ısı akılı ve güç dengeli DSC'dir. Daha yaygın kullanılan ısı akılı DSC, belirli bir programda numune ve referans sıcaklığının değiştirildiği ve sıcaklık farkının ısının bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü tekniktir. Isı akılı bir DSC'nin şematik görünümü Şekil 2.39'da verilmiştir. Cihazın fırın kısmına birinde numune bulunan, diğeri boş referans olan iki kroze yerleştirilir. Her iki krozenin yerleştirildiği alanlarda programa bağlı ısıtıcılar mevcuttur. Bu ısıtıcılar ve bilgisayar programı aracılığıyla numune içeren kroze ve boş kroze

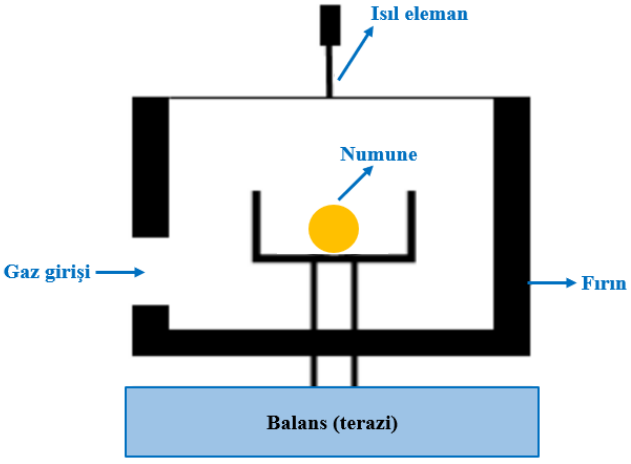
istenilen sıcaklığa ısıtılır veya soğutulur ve sıcaklık farkları belirlenir (Akash ve Rehman, 2019; Menczel ve Prime, 2009). DSC testi sonucunda sıcaklığa karşı ısı akısı şeklinde çizilen DSC termogramı elde edilir. Buradan da test edilen malzemenin camsı geçiş, kristalizasyon ve erime sıcaklıkları ve bunlara karşılık gelen entalpi değişimleri belirlenebilmektedir.



Şekil 2.39. DSC'nin ana bileşenleri (Akash ve Rehman, 2019)

2.7.2.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA); bir malzemenin kütlesindeki değişimin kontrollü bir atmosferde, kontrollü bir ısıtmaya tabi tutulduğu sırada sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. İnert bir atmosferde, belirli bir ısıtma hızında yapılan sıcaklık taraması ile test edilen malzemenin ısıl ve oksidatif kararlılığı, çok bileşenli malzemelerin bileşenleri, uçucu madde ve nem içeriği ve bozunma kinetiği ile ilgili bilgiler elde edilebilmektedir (Akash ve Rehman, 2019; Menczel ve Prime, 2009). TGA test cihazının temel bileşenleri Şekil 2.40'ta görülmektedir.



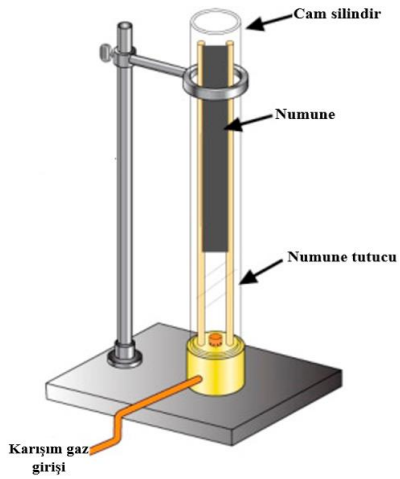
Şekil 2.40. TGA cihazının şematik görünümü

Alüminyum bir kroze içine konulan numune, hassas teraziye yerleştirilir ve fırın kısmına gönderilir. Belirli bir ısıtma hızı ile istenilen sıcaklığa ısıtılan numunenin kütlesinde meydana gelen değişikler kaydedilir. Analiz sonunda sıcaklığa karşı örnek kütlesini gösteren termogram elde edilir.

2.7.2.9. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI)

Polimer malzemeler, yeterli miktarda ısıya maruz kaldıklarında yapılarındaki doğal organik bileşenleri nedeniyle tutuşabilir özelliktedirler. Bu nedenle yüksek ısılı alanlarda sınırlı kullanım alanı bulmaktadırlar. İstenmeyen yangının önlenmesi ve kullanım alanına uygun malzeme seçimi için malzemenin yanma davranışının belirlenmesi önemlidir (Shrivastava, 2018).

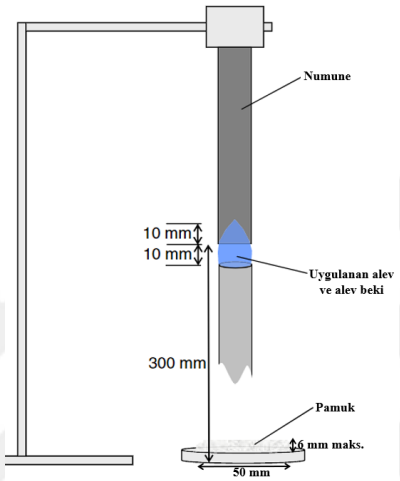
Sınırlayıcı Oksijen İndeksi (LOI) testi, polimer malzemelerin göreceli yanıcılığını belirlemek için kullanılan bir testtir. ASTM D2863 veya ISO 4589 standartlarına göre gerçekleştirilen testte, malzemenin yanmaya başlaması ve bunu sürdürmesi için gerekli olan minimum oksijen yüzdesi ölçülmektedir. Şekil 2.41'de gösterildiği gibi numune cam bir silindir içerisine dikey olarak yerleştirilir. Gaz akış kontrol vanaları kullanılarak silindirin tabanından ortama kontrollü oksijen/azot gazı karışımı gönderilir. Numune üst ucundan aleve maruz bırakılarak tutuşturulur ve uygulanır ve örneğin yandığı en düşük O_2 yüzdesi belirlenir (Shrivastava, 2018). Bir polimer malzemenin LOI değeri ne kadar yüksek olursa yanıcılık direnci o kadar yüksek anlamına gelmektedir.



Şekil 2.41. LOI test düzeneğinin şematik görünümü (Shrivastava, 2018)

2.7.2.10. UL94 Dikey Yanma Testi

Polimer malzemelerin yanıcılık özelliklerinin değerlendirilmesi için kullanılan bir diğer yöntem Underwriters Laboratories tarafından geliştirilen UL94 testidir (Shrivastava, 2018). Test, numuneye alevin dikey veya yatay olarak uygulanmasına göre değişmektedir. Dikey yanma testi en yaygın kullanılan alev geciktirici testlerinden biridir. Şekil 2.42'de UL-94 dikey yanma test düzeneğinin genel bir görünümü verilmiştir.



Şekil 2.42. UL-94 dikey test düzeneği (P. Patel ve diğ., 2012)

Dikey test standına yerleştirilen dikdörtgen numune alt ucundan, alev beki vasıtasıyla oluşturulan 10 mm'lik bir aleve 10 sn boyunca maruz bırakılır. Yanmaya başlayan numunenin yandığı süre (t_1, alevin sönme süresi) kaydedilir. Örneğin yanması durunca tekrardan 10 sn'lik aleve maruz bırakılır. İkinci alevin sönme süresi (t_2) ve varsa son kalan parlama süresi (t_3) kaydedilir. Ayrıca test süresince, yanan numunenin pamuğa damlama durumu da not edilir. Daha sonra tüm bu veriler kullanılarak Tablo 2.2'de verilen kriterlere göre malzeme sınıflandırılır (P. Patel ve diğ., 2012; Shrivastava, 2018).

Tablo 2.2. Dikey UL-94 sınıflandırması için kriterler (P. Patel ve diğ., 2012)

Test verileri	V-0	V-1	V-2
t_1	≤ 10	≤ 30	≤ 30
t_2	≤ 10	≤ 30	≤ 30
$t_1 + t_2$ (beş örnek için)	≤ 50	≤ 250	≤ 250
$t_2 + t_3$	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Numunenin tutma noktasına kadar (tamamen) yanması	Hayır	Hayır	Hayır
Yanan numunenin damlaması (pamuğun tutuşması)	Hayır	Hayır	Evet

2.7.2.11. Hacimsel Özdirenç Ölçümleri

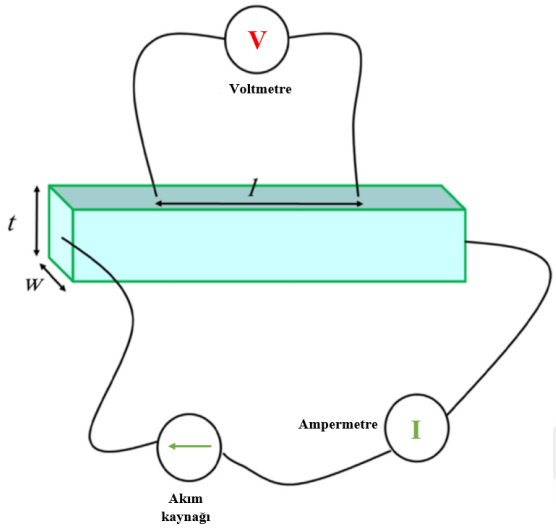
İletkenlik ölçümü için ölçüm alınacak malzemeden, örneğin bir polimer kompozit, ilk olarak belirli bir kalınlık ve genişlikte numuneler hazırlanır ve çeşitli tekniklerle farklı elektriksel özelliklerin ölçümü gerçekleştirilir. Bölüm 2.4.1.1'de bahsedildiği gibi bazı durumlarda malzemenin elektriksel performansı basit olarak direnç ölçümü ile ölçülüp, özdirenç ve onun tersi DC iletkenlik olarak ifade edilebilmektedir. Bu elektriksel özelliklerin ölçümü için malzemenin yalıtkan, yarı iletken veya iletken olmasına göre farklı yöntemler kullanılabilmektedir.

Temelde; ölçümlerde numune yüzeyine temas eden prob sayısına göre iki prob ve dört prob yöntemi olarak ikiye ayrılmaktadır. İki prob yönteminde Şekil 2.13 ve 2.14'te görüldüğü gibi iki prob numune yüzeyine temas eder ve bir voltaj kaynağından uygulanan voltaj sonucu oluşan I akımının numuneden geçme miktarı numuneye seri bağlanan ampermetre ile ölçülür. Bunun tam tersi olarak akım uygulanırken voltaj değeri de ölçülebilir. Daha sonra uygun denklemler kullanılarak özdirenç hesaplanır. Bu tip ölçüm çoğunlukla direnç değeri ölçümünde tercih edilmektedir. Dijital multimetreler bu yöntemin en bilinen örneğidir. Test edilen numuneye multimetre vasıtasıyla çok küçük bir doğrusal akım uygulanır ve numunedeki voltaj düşüşü ölçülür ve sonuçları Ω olarak görülür. Fakat iki prob yönteminde bulunan bu direnç sadece malzemenin direncini değil prob direnci, temas direnci gibi farklı dirençleri de içermektedir ve bu yüzden daha yüksek bir değer çıkacaktır (Ghorbani ve Taherian, 2018; Heaney, 2000).

Dört prob yönteminde ise Şekil 2.43'te görüldüğü gibi numune yüzeyine dört prob temas etmektedir. En yaygın haliyle, bir akım kaynağı ile numunenin uç kısmından sabit bir akım oluşturulur ve geçen akım ampermetre ile ölçülür. Aynı zamanda numunenin içinde üretilen voltaj bir voltmetre yardımı ile ölçülür. Başka bir uygulama şekli ise; bir voltaj kaynağı vasıtasıyla numunenin dış kısmına voltaj uygulanır ve numuneden geçen akım voltmetreye seri bağlı bir ampermetre ile ölçülür. Denklem (2.25) yardımı ile direkt olarak özdirenç hesaplanabilir (Ghorbani ve Taherian, 2018; Heaney, 2000).

$$\rho = \mathrm{V}w\,t/\mathrm{I}l \tag{2.25}$$

Denklemde V ölçülen voltaj değerini, t ve *w* numunenin kalınlığını ve genişliğini, I numuneden geçen akımı ve *l* ise iki voltmetre probu arasındaki mesafeyi göstermektedir (Ghorbani ve Taherian, 2018).



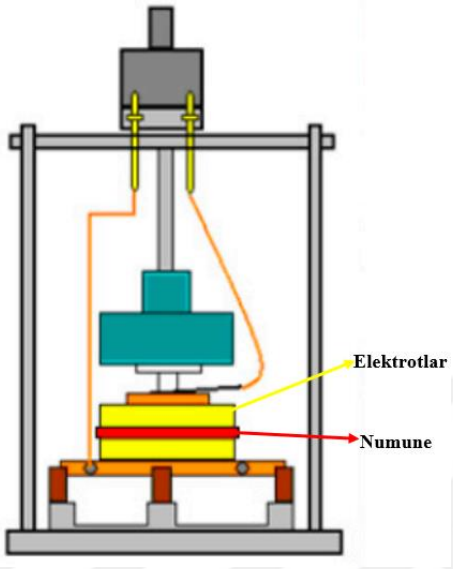
Şekil 2.43. Dört prob ölçüm yönteminin basit gösterimi (Ghorbani ve Taherian, 2018)

Her iki yöntem için akım uygulanıp voltaj ölçümü veya voltaj uygulanıp akım ölçümü seçimi numunenin iletkenlik durumuna göre belirlenmektedir. Direnci ölçülen numunenin yalıtkan olması durumunda ölçüm ASTM D257 ve EN IEC 62631-3-4 standartlarına göre gerçekleştirilir (American Society of Testing Materials, 2021; International Electrotechnical Commission (IEC), 2019). Yüksek dirence sahip bir numunenin ölçümünde sabit voltaj veya sabit akım tekniklerinden biri tercih edilebilmektedir (Ghorbani ve Taherian, 2018). Ölçümler elektrometre adı verilen cihaz ve test fikstüründen oluşan sistem ile gerçekleştirilmektedir. Test fikstürüne yerleştirilen örneğe, elektrometrenin voltaj kaynağı ile belirli bir voltaj uygulanarak akım ölçülür ve cihaz direkt olarak örneğin hacimsel özdirencini raporlar.

2.7.2.12. Dielektrik Spektroskopisi

Polimer malzemelerin dielektrik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan en önemli yöntemler birisi dielektrik spektroskopisi veya empedans spektroskopisidir. Bu teknik, bir malzemenin dielektrik özelliklerini frekansın bir fonksiyonu olarak ölçmektedir. Dielektrik spektroskopisi, teste tabi tutulan örneğin dielektrik sabitinin gerçek (ε') ve sanal (ε'') kısmı ve kayıp faktörü ($\tan \delta$) gibi dielektrik özelliklerini değerlendirmek için

kullanılmaktadır. Çok düşük frekanslardan (<10^{-5} Hz) GHz bölgesine kadar geniş bir frekans tarama aralığına sahip çeşitli cihazlar mevcuttur (Deshmukh ve diğ., 2017; Menczel ve Prime, 2009).



Şekil 2.44. Empedans analizörünün test fikstürünün şematik gösterimi (Asimakopoulos ve diğ., 2019)

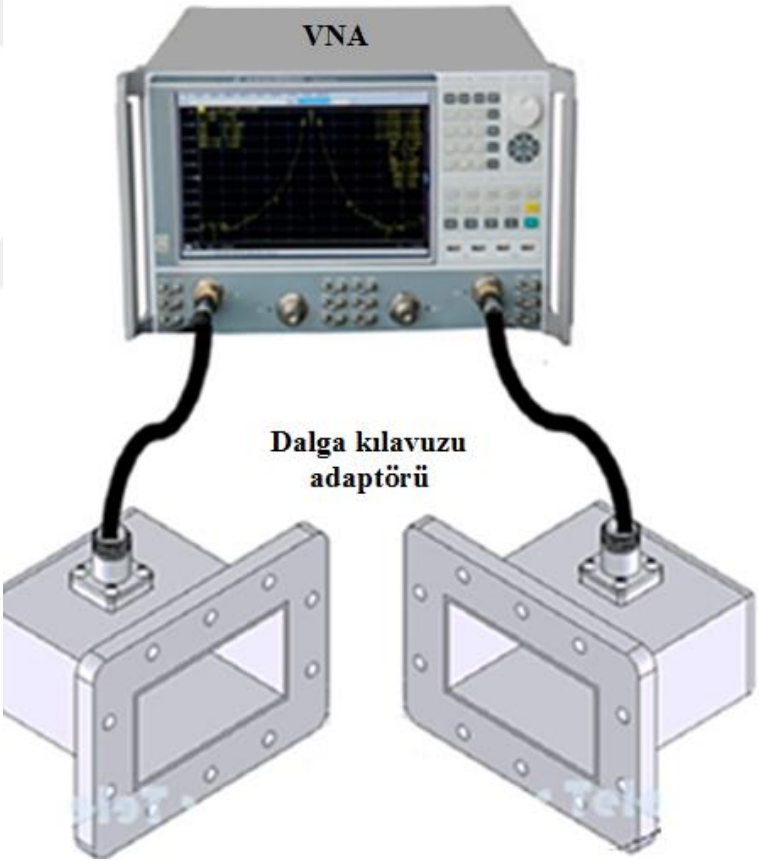
Temelde bir empedans analizörü numuneye uygulanan akım ve voltaj ile ilgilenir. Şekil 2.44'te bir dielektrik spektroskopi cihazı/empedans analizörü test fikstürünün şematik gösterimi görülmektedir. İki paralel plaka (elektrot) arasına yerleştirilen numuneye sinüzoidal bir AC akım sinyali uygulanır ve numunenin empedansının veya kapasitansının frekans bağımlılığı cihaz tarafından ölçülür. Ardından çeşitli formülasyonlar kullanılarak malzemenin dielektrik özellikleri hesaplanır (Asimakopoulos ve diğ., 2019; Menczel ve Prime, 2009).

2.7.2.13. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliği Ölçümü

Bir polimer kompozit malzemenin SE değerinin belirlenmesi için Bölüm 2.6.3'te de bahsedilen çeşitli test konfigürasyonları mevcuttur. Bununla birlikte, boyutu bir veya birkaç cm olan küçük kalkanlama malzemelerin SE ölçümlerini tanımlayan belirli bir standart bulunmamaktadır. Genel olarak ASTM D4935 ve MIL-STD-285 standartları yaygın olarak kullanılmaktadır. Malzeme özelliğine ve ölçülecek frekans aralığına göre seçilen beş farklı test konfigürasyonundan bahsedilebilir. Bunlar; koaksiyel iletim hattı, yalıtılmış kutu ve oda, açık alan veya boş alan ve dalga kılavuzu yöntemleridir.

Boş alan yöntemi numune ve ona temas etmeyen iki antenden oluşmaktadır. Geniş bir frekansa aralığında ölçüm yapmaya izin verse de diğer yöntemlere göre çok daha kalın numuneler gerektirmektedir. Bu yöntem genellikle spesifik bir malzemenin performansını ölçmekten ziyade bir elektronik düzenekten sızan EM dalgaların ölçümünde kullanılmaktadır (Jaroszewski ve diğ., 2019; Sankaran ve diğ., 2018)

Koaksiyel iletim hattı yöntemi ise bir VNA ve numunenin yerleştirildiği bir koaksiyel tutucudan oluşmaktadır. En büyük avantajı tek bir numune ile geniş frekans aralığında ölçüm alınabilmesidir. Dezavantajı ise kullanılan halka şeklindeki numunenin ince olması gerekliliği ve numune hazırlanma zorluğudur (Sankaran ve diğ., 2018; Valente ve diğ., 2017).



Şekil 2.45. Dalga kılavuzu yönteminin şematik gösterimi

Dalga kılavuzu yönteminde ise sistem Şekil 2.45'te görüldüğü gibi bir VNA ve dalga kılavuzu adaptöründen oluşmaktadır. VNA'nın giriş ve çıkış portlarına bağlanan dalga kılavuzunun ortasına numune yerleştirilerek ölçüm gerçekleştirilmektedir. Dalga

kılavuzları ölçüm alınmak istenen frekans aralığına göre özel olarak tasarlanmaktadır. Dalga kılavuzunun boyutu frekans arttıkça düşmektedir. Bu yöntemin ana avantajı küçük boyutlu numuneler ile ölçüm alınabilmesi ve numuneyi yerleştirmenin kolay olmasıdır. Ancak diğer yandan her frekans aralığı için farklı dalga kılavuzu kullanılacağından birden fazla numune hazırlanması gerekmektedir (Jaroszewski ve diğ., 2019; Sankaran ve diğ., 2018).

2.8. Literatür Taraması

Doktora tezinin bu bölümünde tez konusu ile ilgili güncel çalışmalar araştırılmış ve önemli çalışmalar özetlenmiştir. Genel olarak, tez kapsamında kullanılan katkılar ile PA11'in, PLA'nın veya farklı polimerlerin takviye edildiği ve özellikle elektriksel EMK özelliklerinin incelendiği, PA11/PLA karışımlarının hazırlandığı ve karışımın çeşitli katkılar ile takviye edildiği, hibrit kompozitlerin hazırlanıp özelliklerinin incelendiği çalışmalar incelenmiştir.

2.8.1. PA11/PLA Karışımları

PA11'in üstün özelliklerinden faydalanılırken maliyetinin düşürülmesi, dezavantajlarının giderilmesi ve aynı zamanda yeni kullanım alanlarının yaratılabilmesi için farklı polimerlerle karıştırıldığı çeşitli çalışmalar mevcuttur. PA11 ve PLA'nın karıştırılması ile maliyet düşüşünün yanında tamamen biyo-bazlı ve kısmen biyobozunur yeni özelliklere sahip malzemeler elde edilebilir. Literatürde bu alanda var olan çalışmaların büyük bir çoğunluğu PA11/PLA karışımının uyumlaştırılması üzerinedir (Khankrua ve diğ., 2022; Mousavi ve diğ., 2022; Walha ve diğ., 2016).

2011 yılında Stoclet ve ark. tarafından yapılan çalışmada PLA/PA11 karışımları ekstrüzyon/basınçlı kalıplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Polimerler çeşitli oranlarda karıştırılmıştır (20/80, 40/60, 60/40, 75/25, 80/20, 90/10). SEM mikrografları tüm bileşimlerin karışamaz durumda olmasına rağmen kendi kendine uyumlaşma davranışı sergilediğini göstermiştir. Oda sıcaklığında, karışımların mekanik özelliklerinde, muhtemelen her iki polimerin katı olması nedeniyle önemli bir morfoloji duyarlılığı görülmemiştir. Yalnızca PA11 içeriği>%50 olan karışımların, PA11'in plastik davranışından yararlandığı raporlanmıştır. 80 °C'de yapılan mekanik analiz sonuçlarına

göre optimum darbe dayanımına %60-65 PLA içeriğinde ulaşılmıştır (Stoclet ve diğ., 2011).

Patel ve ark. PA11/PLA karışımını titanyum izopropoksit katalizörü varlığında eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlamışlardır. Karışım özellikleri, DSC, TGA, DMA, çekme ve darbe testi ile karakterize edilmiştir. DSC kısmi karışabilirliği gösteren iki ayrı camsı geçiş sıcaklığı sergilemiştir. SEM görüntüleri de bu durumu doğrulamıştır. Karışımların depolama ve gerilme modülleri artan PLA içeriği ile artarken, tokluk ve kopmada uzama değerlerinin azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca PA11 içeriği fazla olan kompozitlerin ısıl eğilme sıcaklığının ve ısıl dayanımın daha yüksek olduğu görülmüştür (R. Patel ve diğ., 2014). Heshmati ve ekibi çalışmalarında PLA/PA11 karışımları için arayüzey gerilimi, morfoloji, PLA faz sürekliliği ve ısıl davranışı incelemişlerdir. Çeşitli oranlarda hazırlanan PLA/PA11 karışımlarına plastikleştirici olarak poli(etilen oksit) (PEO) de eklenmiş ve karışımlar bir mikserde eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. PLA/PA11 karışımlarındaki arayüzey gerilimi, statik koşullar altında ipliği çekme (breaking thread, BT) ve gömülü elyaf çekme (imbedded fiber retraction, IFR) yöntemleriyle ölçülmüş ve sonuçlar zayıf arayüzey etkileşimiyle birlikte karışamaz polimer harmanları olduğunu göstermiştir (Heshmati ve diğ., 2017).

PA11/PLA karışımına montmorillonit, halloysit nanotüp gibi farklı katkıların eklendiği çalışmalar da literatürde mevcuttur (Izzo Renzi ve diğ., 2016; Nuzzo ve diğ., 2014; Rashmi ve diğ., 2015; J. H. Wu ve diğ., 2018). PA11/PLA karışımına KE veya grafen eklenen herhangi bir çalışmaya rastlanmazken ÇDKNT eklenen tek bir çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Rashmi ve arkadaşlarının 2015 yılındaki çalışmalarında, PLA/PA11 (80/20) karışımına halloysit nanotüp (HNT) eklenerek mekanik özelliklerin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. PLA/PA11/HNT harmanlarının yapısı ve özellikleri morfolojik, termal ve mekanik özellikler açısından incelenmiştir. Bu çalışmada da PLA/PA11'in karışamaz özellikte olduğu raporlanmıştır. PA11, PLA içinde damlacıklar halinde dağılmıştır. HNT'lerin seçici olarak PA11 içine yerleştikleri ve polimerlerin arayüzey etkileşimini iyileştirdikleri görülmüştür. Genel sonuçlara göre kırılgan PLA'nın PA11 ve HNT nanotüpler ile karıştırılması, sertliği ve mukavemeti düşürmeden geliştirilmiş sünekliği olan özel yapılmış PLA bazlı bileşiklerle sonuçlanmıştır (Rashmi ve diğ., 2015).

PLA/PA11'in ÇDKNT ile takviye edildiği, tek araştırma olan, Nuzzo ve diğ. tarafından yapılan çalışmada farklı miktarlardaki organokil, sepiolit ve ÇDKNT karışamaz özellikteki PLA/PA11 (90/10, 70/30) karışımına eklenmiştir. Kompozitler ekstrüzyon ve basınçlı kalıpla yöntemiyle hazırlanmıştır. Morfolojik ve dinamik-mekanik analizler, üç katkının seçici olarak minör PA11 fazında lokalize olduğunu göstermiştir. Genel olarak ÇDKNT ilavesinin karışımın özelliklerini iyileştirmede daha etkin olduğu anlaşılmıştır. ÇDKNT içeren karışımlara uygulanan elektriksel iletkenlik ölçümleri ile ÇDKNT'nin iletkenliği artırdığı gözlemlenmiştir. PLA/PA11/ÇDKNT kompozitleri için elektriksel perkolasyon eşiğinin ağırlıkça %0,75 civarında oluştuğu raporlanmıştır (Nuzzo ve diğ., 2014).

2.8.2. KE Takviyeli Kompozitler

Yüksek performanslı biyo-bazlı bir mühendislik polimeri olan PA11 bilimsel açıdan son yıllarda büyük ilgi çekmektedir. PA11'in sentetik ve bitkisel lifler ile takviye edilerek mekanik, ısıl ve alevlenebilirlik, reolojik özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (Bourmaud ve diğ., 2016; Magniez ve diğ., 2014; H. Oliver-Ortega ve diğ., 2016; Helena Oliver-Ortega ve diğ., 2019; Russo ve diğ., 2019). Araştırmalar sonucunda PA11'in KE ile takviye edildiği iki çalışmaya rastlanmıştır. Magniez ve arkadaşları çalışmalarında ekstrüzyon/enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile kısa KE takviyeli PA11 kompozitleri hazırlamışlardır. KE matrise %0,5-1-2 oranlarında eklenmiş ve malzemelerin mekanik (bükülme ve gerilme), termo-mekanik ve sürünme özellikleri ve lif uzunluğu dağılımı raporlanmıştır. PA11'in mekanik dayanımının, modülünün ve sürünme direncinin artan KE miktarı ile arttığı saptanmıştır. Bu gelişmiş özelliklerin, çevre dostu polimerik malzemeler kullanan yeni uygulama türleri için gereklilikleri yerine getirmek için yeterli olabileceği savunulmuştur (Magniez ve diğ., 2014).

Kuciel ve ekibi tarafından yapılan çalışmada ise %10, 20 oranında cam, keten veya karbon lifleri PA11'e eklenmiştir. KE içeren kompozitlerin çekme dayanımının saf PA11'e (25-30 MPa) göre 2-3 kat daha yüksek olduğu raporlanmıştır. Saf PA 11'in elastisite modülü de %20 KE eklenmesi ile 350 MPa'dan 6500 MPa'a yükselmiştir (Kuciel ve diğ., 2012). PA11'e benzer şekilde PLA'nın da çeşitli sentetik ve doğal lifler ile takviye edilip özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (Arbelaiz ve diğ., 2022; Y. J. Pan ve diğ., 2018; Pinpathomrat ve diğ., 2022; G. Wang ve diğ., 2019; Yin ve

diğ., 2019). Pan ve arkadaşlarının 2018 yılında yayınlanan çalışmalarında, uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılı PLA'nın (PLA-g-MA) PLA/KE kompozitlerinin arayüzey uyumluluğu, mekanik, ısıl, elektriksel, EMKV özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Sonuçlar, uyumlaştırıcı kullanımının kompozitlerin arayüzey uyumluluğunu geliştirdiğini ve mekanik özellikler üzerinde olumlu etkilere sahip olduğunu göstermiştir. Ayrıca arayüzey uyumluluğunun iyileşmesi sonucu yüksek bir elektriksel iletkenliğe ve EMKV değerine ulaşılmıştır. %12 KE içeren PLA kompozitinin EMKV değerleri 34 dB iken %6, 8 PLA-g-MA ile uyumlaştırıldığında sırasıyla 35 ve 37 dB'ye yükseldiği görülmüştür (Y. J. Pan ve diğ., 2018).

Görüldüğü gibi KE takviyesi polimerlerin mekanik ve ısıl özelliklerinin yanında elektriksel özellikleri üzerinde de gelişmelere yol açmaktadır. KE ilavesinin çeşitli polimerik matrislerin elektriksel iletkenlikleri ve EMK performansları üzerindeki etkilerini araştıran bazı çalışmalar özetlenmiştir. Saleem ve ark. eriyik harmanlama yöntemi ile hazırladıkları KE takviyeli polietereterketon (PEEK) ve polietersülfon (PES) kompozitlerinin elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Katkısız polimerlerin 10^{10} Ω cm elektriksel direnç sergiledikleri ve bu değerin KE miktarı arttıkça düştüğü görülmüştür. PEEK için elektriksel perkolasyon eşiğine ağırlıkça %30 KE eklendiğinde, PES için ise %10'da ulaşılmıştır. %10 KE/PES için 10^6 ve %30 KE/PES için ise 10^3 Ω cm elektriksel direnç ölçülmüştür (Saleem ve diğ., 2007).

Hwang tarafından katı ve köpüklü poli(bütilen teraftalat) (PBT)/KE kompozitlerin elektrik iletkenliği, EMK verimliliği ve mekanik özellikleri üzerinde KE ilavesinin etkileri araştırılmıştır. Ağırlıkça % 1, 3, 5, 8 ve 13 KE içeren PBT/KE kompozitleri ekstrüzyon, ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile hazırlanmıştır. İletkenlik ölçümleri KE içeriği arttıkça elektriksel iletkenliğin arttığını göstermiştir. EMK ölçümleri 30-1500 MHz aralığında gerçekleştirilmiş ve %13 ve altındaki KE yüklemelerinde hiçbir kalkanlama verimliliği gözlenemediği bildirilmiştir. Bu nedenle, KE oranı %20, 25, 30'a artırılmış ve EMK ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Katı kompozit için, en yüksek kalkanlama verimliliği -10 dB olarak %30 KE içeren PBT kompozitinde gözlenmiştir (S. S. Hwang, 2016). Kaushal ve Singh ağırlıkça %5 ila 20 aralığında KE içeren polipropilen (PP) kompozitlerinin morfolojik, mekanik, ısıl, elektriksel ve EMK performanslarını araştırmışlardır. Sonuçlar, X-bandı (8.2-12.4 GHz) bölgesinde kompozitlerin %10 KE

yüklemesinden itibaren EMK özelliği sergilediğini ve %20 KE yüklemesinin $3.7x10^{-3}$ S/cm elektriksel iletkenlik ve -32 dB EMK verimliliği sağladığını göstermiştir (Kaushal ve Singh, 2020).

2.8.3. KNT ve Grafen Takviyeli Kompozitler

KE'nin yanında karbon nanotüpler (KNT) ve grafen de polimerlerin iletkenlik de dahil çeşitli özelliklerini geliştirmek için kullanılan iletken katkılardır. PA11'in KNT'ler ile takviye edildiği farklı çalışmalar mevcuttur (Cruz ve diğ., 2020; Lao ve diğ., 2010; M. Yuan ve diğ., 2014), ancak PA11/ÇDKNT kompozitlerinin EMK performansları bilindiği kadarıyla çalışılmamıştır. Çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Huang ve arkadaşları çalışmalarında % 0,2, 0,5, 1 ve 2 oranlarında ÇDKNT takviyeli PA11 kompozitleri ekstrüzyon ile hazırlamışlardır. Kompozit hazırlama işleminden önce ÇDKNT yüzeyleri hidroksil ve karboksil grubu miktarını artırmak için nitrik asit ile muamele edilmiştir. SEM mikrografları, ÇDKNT'lerin matris içinde homojen dağıldığını ve matris ile katkı arasında iyi bir arayüzey yapışması olduğunu göstermiştir. ÇDKNT varlığının ısıl kararlılığı, depo modülünü, kayıp modülünü iyileştirdiği raporlanmıştır. Depo modülü artan katkı miktarı ile artmıştır. Eriyik reolojisi sonuçlarında, ÇDKNT'lerin PA11 matrisine eklenmesi ile dinamik modülün ve viskozitenin arttığı gözlemlenmiştir (Huang ve diğ., 2009).

Carponcin ve ark. iki farklı yöntem ile çift duvarlı PA11/KNT kompozitleri üretmişlerdir. İlk yöntemde KNT'lerin sıvı halde dispersiyonunu sağlamak için PA11 bir çözücüde çözülmüş ve ultrasonikasyon ile KNT/PA11 tozu elde edilmiş ve ardından preslenerek filmler oluşturulmuştur. İkinci olarak ise eriyik harmanlama yöntemi kullanılmıştır. İki yöntemdeki dispersiyon durumları ve perkolasyon eşiği değerleri DC iletkenlik ölçümleri üzerinden karşılaştırılmıştır. İlk proses için perkolasyon eşiğinin % 1 ikinci için ise % 0,93 olduğu raporlanmıştır. Ekstrüzyon işleminde ise, artan KNT miktarı ile iletkenliğin 10^{-13}'ten 10^{-3} S/m'ye kadar arttığı gösterilmiştir (Carponcin ve diğ., 2012). 2015 yılında Huang ve ekibi tarafından yapılan çalışmada PA11/ÇDKNT kompozitleri geleneksel eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmıştır. Kompozitlerin yapısı, morfolojisi, kristalleşme davranışı, elektriksel ve dielektrik özellikleri incelenmiştir. SEM sonuçlarına göre ÇDKNT'ler matris içinde homojen şekilde dağılmıştır ve çok az topaklanma

gözlemlenmiştir. PA11'e ÇDKNT ilavesinin kristal oluşumunu desteklediği raporlanmıştır. DC ve AC iletkenlik ölçümleri iletkenliğin artan katkı oranı ile arttığını doğrulamıştır. PA11'in dielektrik sabiti ve kayıp faktörü ÇDKNT ilavesi ile artış sergilemiştir (Y. Huang ve diğ., 2015).

PA11'e benzer şekilde PLA'nın da KNT'ler ile takviye edilip özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (Mat Desa ve diğ., 2014; Y. Wang ve diğ., 2022; Wei ve diğ., 2022; Ling Xu ve diğ., 2019; Y. Zhou ve diğ., 2018). Mat Desa ve arkadaşları çalışmalarında karboksil fonksiyonlu CDKNT ile ÇDKNT/PLA kompozitlerini ekstrüzyon/enjeksiyon yöntemi ile hazırlamışlar ve mekanik özelliklerini araştırmışlardır. PLA'ya eklenen ÇDKNT miktarı arttıkça darbe dayanımı düştüğü gözlenmiştir. 5 phr yükleme miktarına kadar kompozitlerin çekme ve eğilme dayanımlarının arttığı, ancak artan ÇDKNT içeriğinde topaklanmalardan dolayı dayanımların düşmeye başladığı bildirilmiştir (Mat Desa ve diğ., 2014).

2020 yılında Ahmad ve ekibi tarafından yapılan çalışmada PLA/poli(etilen glikol) (PEG)/ÇDKNT nanokompozitlerinin %4 ÇDKNT ilavesinde 3.5 S/m iletkenlik ve X-bant bölgesinde (8-12 GHz) 42 dB EMKV sergiledikleri raporlanmıştır. Ayrıca PLA/PEG/ÇDKNT nanokompozitlerinin 7-33 MPa aralığında çekme dayanımı, 1180-1680 MPa modül ve %2-0,9 aralığında uzamaya sahip oldukları bildirilmiştir (A. F. Ahmad ve diğ., 2020).

ÇDKNT ilavesinin çeşitli polimerik matrislerin elektriksel iletkenlikleri ve EMK performansları üzerindeki etkilerini araştıran bazı çalışmalar özetlenmiştir. Bheema ve ekibinin 2021 yılındaki çalışmalarında, ağırlıkça %0,5 ila ağırlıkça %2 aralığında değişen oranlarda ÇDKNT içeren maleik anhidrit-aşılı PP (MAgPP)/PP kompozitler çift vidalı ekstrüzyon ile üretilmiştir. ÇDKNT ilavesi ile MAgPP/PP'nin ısıl dayanımının, ısıl eğilme sıcaklığının arttığı bulunmuştur. %2 ÇDKNT içeren, 2 mm kalınlığındaki MAgPP/PP/ÇDKNT örneğinin X-bant bölgesinde ortalama 5.9 dB EMK verimliliği sergilediği bildirilmiştir (Bheema ve diğ., 2021). Lee ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, PLA/glisidil metakrilat aşılı PP(PGMA) (80/20) karışım matrisi ağırlıkça %0,5–10 ÇDKNT ile takviye edilmiş ve özellikleri incelenmiştir. Kompozitlerin elektrik iletkenliğinin, %10 ÇDKNT ilavesi ile $\sim 10^{11}$ S/cm'den $\sim 10^{3}$ S/cm'ye yükseldiği gözlenmiştir. Elektriksel perkolasyon eşiğinin %4 olduğu ve bunun da reolojik olarak

tahmin edilen perkolasyon eşiği ile uyumlu olduğu bulunmuştur. 1 mm kalınlığındaki kompozitlerde en yüksek EMKV değeri %10 ÇDKNT içeriğinde, 8 GHz'de ~13 dB olarak belirlenmiştir (J. S. Lee ve diğ., 2022).

Polimerlerin özelliklerini geliştirmek, elektriksel iletkenlik ve EMKV özelliği kazandırmak için kullanılan bir diğer iletken dolgu olan GNP'nin polimer matrise tek başına veya farklı dolgular ile hibrit şekilde eklenmesi ile mekanik ve elektriksel özelliklerde artış sağladığı bildirilmiştir. Literatür incelendiğinde PA11'in grafen türevleri ile ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Cruz ve diğ., 2022; Gaikwad ve diğ., 2013; Hocker ve diğ., 2017; Hongsriphan ve diğ., 2021; Jin ve diğ., 2013; Oulmou ve diğ., 2019; Rashmi ve diğ., 2018; Somboon ve diğ., 2021; D. Yuan ve diğ., 2013). Ağırlıkça %0,5, 1, 3, 5 GNP içeren PA11/GNP nanokompozitlerinin özelliklerinin incelendiği bir çalışmada; GNP eklendiğinde saf PA11'in çekme dayanımında %25'e kadar (maks. 39,5 MPa), young modülünde ise %55'e kadar (maks. 1756 MPa) bir artış olduğu gözlenmiştir. Elektriksel iletkenlik sonuçlarına göre ise %0,5 GNP içeren kompozitten itibaren tüm örnekler 10^{-8} S/cm iletkenlik sergilemiştir. % 0,5 GNP'de iyi bir perkolasyon ağının oluştuğu bu nedenle de çalışılan aralıkta net bir perkolasyon eşiğinin görülmediği raporlanmıştır (Rashmi ve diğ., 2018).

2022 yılında yayınlanan bir çalışmada PA11/GNP (ağırlıkça %1, 2,5 ve 5 GNP) kompozitleri çift vidalı mini ekstrüderde 200 °C, 60 rpm ve 7 dk'da üretilmiştir. Kompozitler yaşlanma performansları ve ısıl kararlılıkları açısından karakterize edilmiştir. %1 GNP içeren kompozitin ısıl ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler olduğu, GNP miktarı %2,5 ve 5'e yükseldiğinde ise aglomerasyonlar nedeniyle gelişim elde edilemediği raporlanmıştır (Cruz ve diğ., 2022).

PA11'e benzer şekilde PLA'nın da grafen ve türevleri ile takviye edilip özelliklerinin incelendiği çeşitli çalışmalar mevcuttur (Al-Saleh ve Al-Sharman, 2022; Y. Gao ve diğ., 2017; Kashi ve diğ., 2016b, 2016a; Paydayesh ve diğ., 2022; Y. Wang ve diğ., 2022; Zeng ve diğ., 2020). Zeng ve arkadaşları ağırlıkça %0 ila 15 oranında GNP içeren PLA/poli(etilen oksit) (PEO) kompozitlerinin morfolojik, reolojik, ısıl, mekanik, EMKV performanslarını değerlendirmişlerdir. Morfolojik görüntüleme ve reoloji sonuçları GNP miktarı %6'nın üzerine çıktığında matriste perkolasyon eşiğine ve üç boyutlu ağa

ulaşıldığını göstermiştir. PLA/PEO matrisine ağırlıkça %15 GNP'lerin eklenmesi, çekme dayanımı ve modülünü sırasıyla %83 ve 247 oranında artırmıştır. X-bant bölgesinde, 0.5 mm ve 1 mm kalınlığındaki örneklerde en yüksek EMKV 14-15 dB olarak ölçülmüştür. Ölçümler kalkanlamada yansıma mekanizmasının baskın olduğunu göstermiştir (Zeng ve diğ., 2020). Al-Saleh ve Al-Sharman 2022 yılında yayınlanan makalelerinde, GNP yüzey alanı ve boyutunun PLA/GNP kompozitinin özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır. En yüksek yüzey alanına ve en küçük boyuta sahip GNP ile hazırlanan kompozitin genel olarak en düşük elektriksel perkolasyon eşiği sergilediği bulunmuştur. %30 GNP içeren kompozitlerde, GNP boyutunun artması ve yüzey alanın azalması ile PLA/GNP'nin EMKV değeri, elektriksel ve ısıl iletkenlikleri artmıştır (Al-Saleh ve Al-Sharman, 2022). Görüldüğü gibi GNP'nin PLA'nın EMKV performansı üzerine etkilerinin araştırıldığı çeşitli çalışmalar mevcut iken PA11'in EMKV performansını değerlendiren bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2.8.4. Hibrit Takviyeli Kompozitler

Doktora tezi kapsamında, karışım halindeki polimer matrise çeşitli katkılar eklenerek hibrit kompozitler elde edilmiştir. Bu bağlamda literatürde var olan hibrit kompozit çalışmaları taranmış ve çeşitli özellikleri bakımından incelenmiştir. İncelenen tüm çalışmalar değerlendirildiğinde önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi, hibrit katkı kullanımının genelde özellikler üzerinde pozitif sinerjik etki yarattığı sonucuna varılmıştır.

KE ve KNT hibrit katkıları ile takviye edilmiş kompozitlere ait bazı çalışmalar özetlenmiştir. Szakács ve Mészáros tarafından yapılan çalışmada KNT ve mikro lif (karbon veya bazalt) takviyeli PA6 hibrit kompozitleri hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir. Hibrit kompozitler eriyik harmanlama ile üretilmiş ve örnekler enjeksiyonla kalıplanmıştır. KE ve BE matrise %30 oranında, KNT ise % 0,25, 0,5, 0,75, 1 oranlarında ilave edilmiştir. Tek KNT içeren kompozitlerin çekme testi sonuçları çekme dayanımı ve modülde saf matrise göre önemli bir değişim olmadığı ve çok az düşüş olduğunu göstermiştir. Bu sonuç hibrit kompozitler için farklı seyretmiştir. KNT eklendiğinde BE veya KE ile takviye edilmiş kompozitlerin dayanımı artmıştır. KNT'lerin tek başlarına bu değerleri azalttığı düşünüldüğünde sinerjik etkiler olduğu raporlanmıştır. Yazarlar KNT'lerin elyaf-matris etkileşimini etkilemediğini ancak

matrisin özelliklerini değiştirerek güçlenmeye neden olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca SEM sonuçları da elyaf ile birlikte kullanım durumunda KNT'lerin matris içindeki dağılımının iyileştiğini göstermiştir (Szakács ve Mészáros, 2018).

Kim ve arkadaşları, KE ve ÇDKNT hibrit katkı maddelerinin poli(bütilen teraftalat(PBT)/poli(akrilonitri -ko-stiren-ko-akrilat) (PolyASA) karışımının özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Toplam katkı miktarı hacimce %10 olacak şekilde ÇDKNT miktarı hacimce %1-2 olarak kullanılmıştır. PBT/PolyASA/KE(10) kompozitinin elektriksel iletkenliği 9×10^{-2} S/cm iken, hibrit katkıların sinerjik etkileri sonucu PBT/PolyASA/KE(8)/ÇDKNT(2)'de bu değer 1,4 S/cm'e yükselmiştir. Ayrıca, X-bant bölgesindeki EMKV değeri de 23,7 dB'den 33,7 dB'ye yükselmiştir. Hibrit katkı ilavesi durumunda kompozitlerin ısıl dayanım ve yanmazlık özelliklerinin de geliştiği, bu durumun KE ve ÇDKNT arasında üç boyutu ağ yapısının oluşumundan kaynaklanabileceği belirtilmiştir (Kim ve diğ., 2019). KE ve ÇDKNT hibrit katkılı PLA kompozitleri Petreny ve arkadaşları tarafından 2022 yılında çalışılmıştır. Kompozitler çift vidalı ekstrüzyon harmanlanıp; enjeksiyonlu kalıplama ve kaynaşmış filament üretimi (fused filament fabrication) yoluyla şekillendirilmiştir. PLA/ÇDKNT kompozitine ağırlıkça %30 KE ilavesinin eriyik harmanlama sırasındaki daha yüksek kesme kuvvetlerine neden olarak ÇDKNT dağılımını iyileştirdiği bildirilmiştir. Tek başına ÇDKNT ilavesi ile elektriksel iletkenlikte belirgin bir gelişim sağlamazken KE ilavesi ile yapıda iletken bir ağ oluşmuş ve iletkenlik artmıştır. Diğer yandan hibrit katkılı kompozitlerin işlenmesinin viskozite artışından dolayı zorlaştığı ve ayrıca kompozitlerin kırılganlaştığı raporlanmıştır (Petrény ve diğ., 2022).

KE ve GNP hibrit katkıları ile takviye edilmiş kompozitlere ait bazı çalışmalar aşağıda görülebilir. Yang ve diğ. tarafından yapılan çalışmada poli(arilen eter nitril) (PEN)/KE/GNP kompozitleri ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile hazırlanmıştır. Hibrit kompozitler %20 KE ve %1-10 aralığında GNP içermektedir. Mekanik analiz sonuçları kompozitlerin eğilme dayanımı ve modülünün hibridizasyon ile önemli ölçüde arttığını göstermiştir. SEM mikrograflarına göre GNP varlığının PEN/KE arayüzey etkileşimini iyileştirdiği raporlanmıştır. Çalışma mikro ve nano ölçekli iki katkının sinerjik etkisini ortaya koymaktadır (X. Yang ve diğ., 2013).

Li ve ark. çalışmalarında GNP ve KE ilavelerinin GNP/KE/PP kompozitlerinin elektriksel ve EMK özellikleri üzerindeki sinerjistik etkilerini sunmuşlardır. Kompozitler, bir Brabender mixer kullanılarak farklı GNP ve KE oranlarının (ağırlıkça% 20:0, 15:5, 10:10, 5:15 ve 0:20) eriyik halinde harmanlanmasıyla üretilmiştir. PP matrisine 10:10 KF:GNP ilavesi mükemmel iletkenlikle sonuçlanmıştır (0.397 S/cm). Ayrıca kompozit maksimum EMKV değerine 20 dB olarak 1,28-2 GHz aralığında ulaşmıştır. Bu durum kompozitte perkolasyon eşiğinin gerçekleştiğini göstermektedir (T. T. Li ve diğ., 2018). KE/GNP ile ilgili başka bir çalışma Karataş ve ark. tarafından yapılmış ve KE/GNP ilavesinin PA6,6 üzerindeki etkileri incelenmiştir. %10 KE içeren PA6,6/KE kompozitine %0,1, 0,3, 0,5 oranlarında GNP eriyik harmanlama yöntemi ile ilave edilmiştir. PA6,6/KE kompozitinin çekme dayanımının 140 MPa civarında olduğu ve bu değerin GNP ilavesi ile %8-11 artış sergilediği raporlanmıştır. Sadece GNP içeren duruma göre ise çekme dayanımında %50-60 artış olmuştur. Bu durum, GNP'nin KE yüzeyinde lokalize olarak matris ile etkileşimi iyileştirmesine ve GNP'nin KE ile birlikte kullanıldığında daha homojen dağılmasına atfedilmiştir (Karatas ve diğ., 2019).

Kaushal ve Singh grafit ve KE (GKE, toplam %20) takviyeli PP kompozitleri, çift vidalı bir ekstrüderde hazırlamışlardır. Kompozitler ısıl, mekanik, DC iletkenlik ve EMK özellikleri açısından değerlendirilmiştir. PP ile karşılaştırıldığında kompozitlerin çekme dayanımında %4,32, ısıl kararlılığında ise %6,57 artış olduğu bulunmuştur. En yüksek katkı miktarında DC iletkenlik $2{,}31 \times 10^{-4}$ S/cm, X-banttaki EMKV değeri ise 44,4 dB olarak kaydedilmiştir (Kaushal ve Singh, 2021).

KNT ve GNP hibrit katkıları ile takviye edilmiş kompozitlere ait bazı çalışmalar aşağıda görülebilir. Verma ve diğ. makalelerinde, GNP ve KNT katkılı termoplastik poliüretan (TPU) nanokompozitlerinin özelliklerini raporlamışlardır. Kompozit üretirken öncelikle GNP/KNT hibritleri (GCNT) katkıların solüsyon halinde karıştırılmaları ve çöktürülmeleri ile hazırlanmıştır. Ardından bu hibrit katkı TPU matrisine çözelti karıştırma yöntemiyle eklenmiş ve filmler elde edilmiştir. İki tür nano dolgunun sinerjik etkileşimi nedeniyle, elektriksel olarak yalıtıcı poliüretan matris boyunca GNP'ler arasındaki boşlukları birleştiren iletken bir KNT ağı oluşumu sayesinde, $\sim 10^2$ S/cm düzeyinde bir elektriksel iletkenlik elde edildiği görülmüştür. %10 GCNT yüklü TPU kompoziti mikro dalga frekansı Ku bandında 47 dB değerine kadar EMKV sağlamıştır

(Verma ve diğ., 2017). PBT/PET'nin mekanik, ısıl ve elektriksel iletkenlik, EMKV performansları üzerine değişen miktarlardaki KNT/GNP hibritlerin etkileri Gao ve arkadaşları tarafından 2021 yılında incelenmiştir. SEM ile KNT/GNP hibritlerin PBT/PET matrisinde daha iyi dağıldığı gözlenmiştir. Tek KNT içeren (10 phr) kompozitin elektriksel iletkenlik ve EMKV'si hibrit katkı durumuna göre daha yüksek seyretmiştir. Diğer yandan, PBT/PET/KNT/GNP kompozitlerin elektriksel iletkenliği ve EMKV'si PBT/PET/GNP'lerden daha yüksek kaydedilmiştir. Baskın EMK mekanizması absorpsiyondur (Z. Gao ve diğ., 2021).

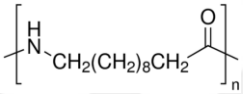
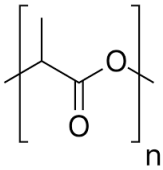
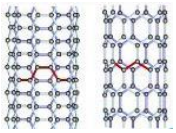
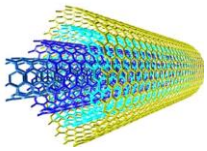
Görüldüğü gibi, EMK uygulamalarında metaller yerine polimer malzeme kullanımı için çeşitli bilimsel çalışmalar yapılmakta ve sınırlı ticari uygulamalara da rastlanmaktadır. Çeşitli iletken katkılar ile takviye edilmiş PP, PE (Al-Saleh, 2016; Jung ve Cho, 2020; Lecocq ve diğ., 2020), PLA (A. F. Ahmad ve diğ., 2019; Kashi ve diğ., 2016b, 2016a), PC/ABS karışımları (Jang ve diğ., 2019; Ryu ve diğ., 2020; Sriseubsai ve diğ., 2020) gibi farklı polimerlerin incelendiği çalışmalar literatürde mevcuttur. Ticari uygulamalarda ise PC, ABS ve PC/ABS karışımı başta olmak üzere, PP, Poli (eter imid) (PEI) matris olarak karşımıza çıkmaktadır. Parker Hannifin-PREMIERTM, Sabic-LNP™ FARADEX™, Premix Group-PRE-ELEC® ticari isimleriyle piyasada bulunan iletken polimerik kompozitler daha çok nikel kaplı KE ve paslanmaz çelik elyaf (SSF) ile takviye edildiği ve ayrıca alev geciktirici katkılar eklendiği bildirilmiştir (Parker Hannifin, 2010; Premix Group, 2020; SABIC, 2020). Bu ticari olarak var olan polimerik EMK malzemeleri tamamen sentetik polimerlerden elde edilmekte ve biyo-bazlılık, biyobozunurluk, sürdürülebilirlik gibi özellikler taşımamaktadır. Tez kapsamında kullanılan polimer matris tamamen biyo-bazlı olması ile ticari olarak kullanılanlardan ayrılmaktadır. PA11/PLA karışımları ile ilgili bazı yayınlar literatürde yer almakla birlikte, KE, GNP ve hibrit takviyeli PA11/PLA kompozitleri ile ilgili ilk çalışmalar tez kapsamında yapılmıştır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

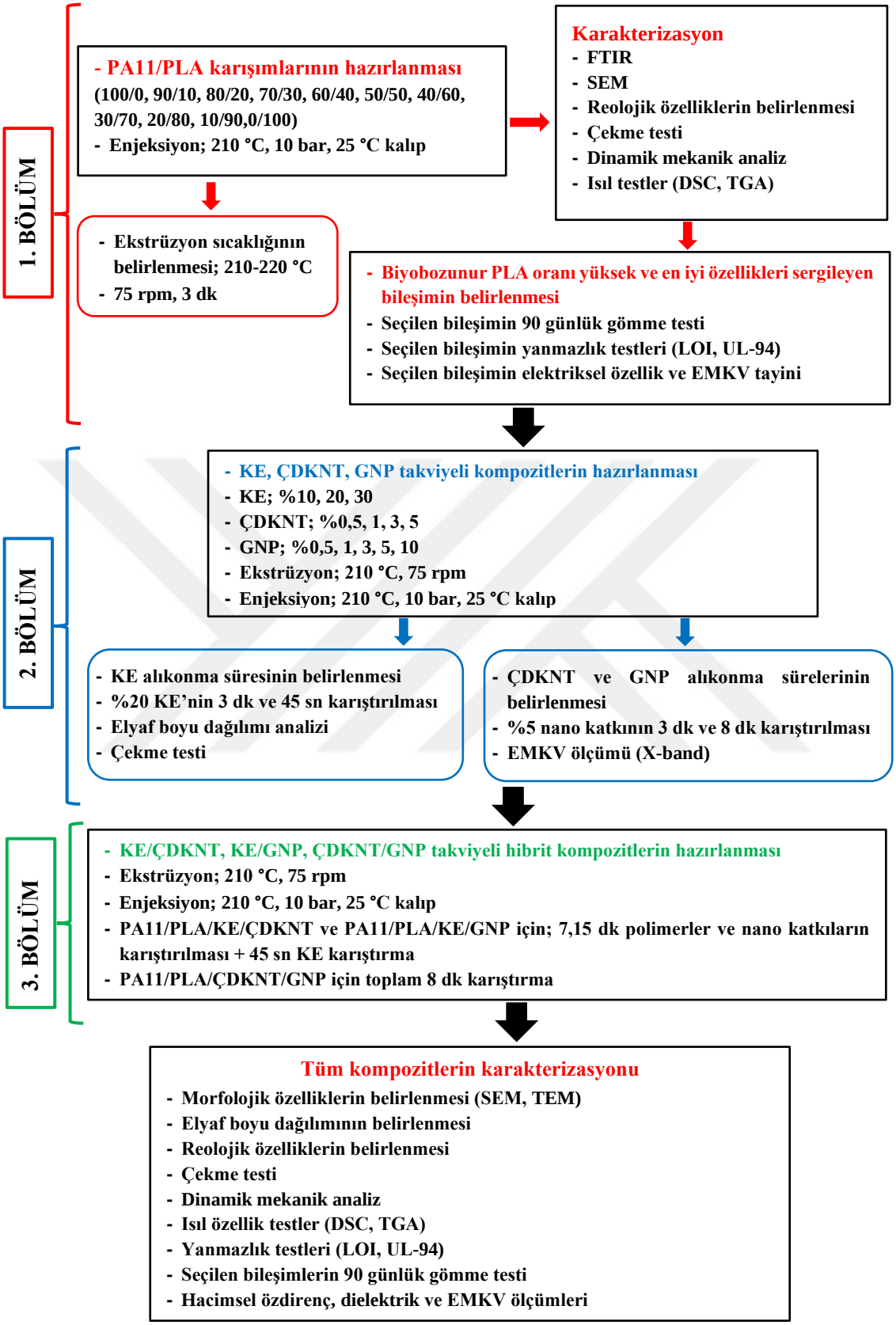
Doktora tezi kapsamında Arkema firmasının Rilsan ticari isimli PA11 ürünü kullanılmıştır ve bu ürün Gültekin Plastik Profil San. ve Tic. Ltd. Sti İstanbul, Türkiye'den temin edilmiştir. PLA türü olarak ise NatureWorks firmasının Ingeo ticari isimli ürünü kullanılmıştır. KE, ÇDKNT ve GNP ise takviye malzemesi olarak kullanılmıştır. Malzemeler ve özellikleri Tablo 3.1'de görülmektedir. Malzemeler ile ilgili detaylı bilgi Bölüm 2'de verildiğinden bu bölümde tekrardan bahsedilmemiştir.

Tablo 3.1.Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Yapısı	Özellikleri
PA11	Rilsan BESNO P40 TL Arkema		Ekstrüzyon-enjeksiyon uygulamaları için pelet Yenilenebilir Karbon: > %89 Yoğunluk: 1,04 g/cm^3 T_m: 181 °C MVR: 3 cm^3/10dk
PLA	Ingeo 2003D NatureWorks		Ekstrüzyon-enjeksiyon uygulamaları için pelet Yoğunluk: 1,24 g/cm^3 T_m: 155 °C MFR: 6 g/10dk
KE	AC 4102 DowAksa		Elyaf boyu: 6 mm Kaplama türü: PA Kaplama miktarı: %1,5-2
ÇDKNT	KNT-113 Grafen		Dış çap: 10-30 nm Uzunluk: 13-30 mikron Saflık:> 90 -COOH fonksiyonelleştirilmiş
GNP	xGNP® M-5 XG Sciences		Grafen nanotabaka Yoğunluk: 2,2 g/cm^3 Kalınlık: 3 nm Çap: 1,5 µm Spesifik yüzey alanı: 120-150 m^2/g Elektriksel iletkenlik: 10^7 S/m (paralel)

3.2. Yöntem

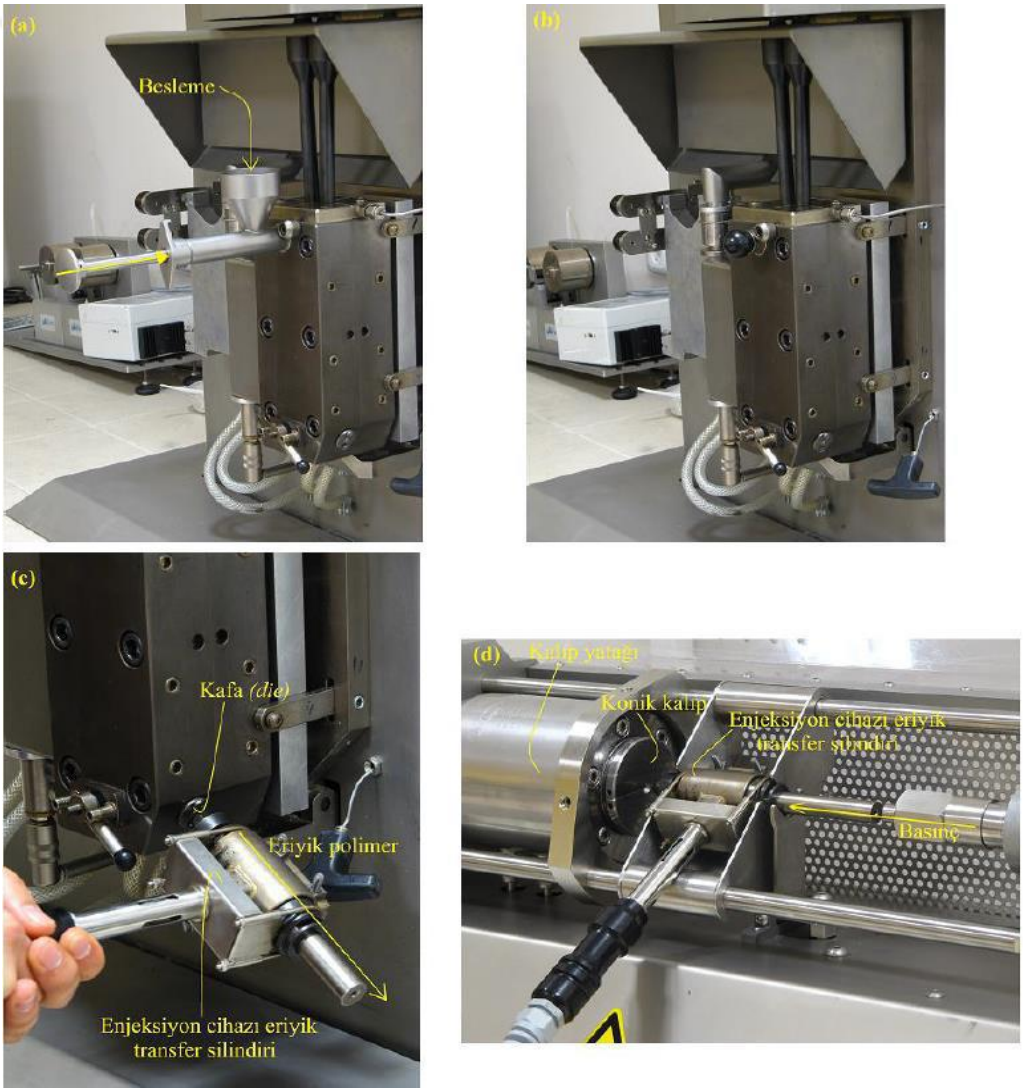
Doktora tezi üç temel kısımdan oluşmaktadır (bkz. Şekil 3.1). İlk bölüm; saf PA11, PLA ve farklı oranlarda PA11/PLA karışımları hazırlanmasını ve karakterizasyonunu içermektedir. Bu bölümden elde edilen veriler sonucu en uygun özellikleri sergileyen PA11/PLA oranı 60/40 olarak belirlenmiş ve kompozitlerin üretimine geçilmiştir. İkinci bölümde tek katkı içeren kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Tüm kompozitler için enjeksiyonlu kalıplama, sıcak pres ve ekstrüzyon sıcaklık ve karıştırma hız parametreleri sabit tutulmuş ancak bazı kısımlarda karıştırma süresi değişikliğine gidilmiştir. PA11/PLA/KE kompozitlerinde matris içinde liflerin uzunluğunun çok fazla kısalması istenmediğinden elyaf takviyesi prosesinde iki farklı karıştırma süresi denenmiştir. İlk olarak polimerler ve ağırlıkça %20 KE aynı anda beslenerek 3 dk karıştırma yapılmıştır. İkinci yöntemde ise; polimerler önce beslenip 2,15 dk karıştırılmış sonrasında %20 KE eklenerek 45 sn daha karıştırma yapılmıştır. Ardından bu numunelerin elyaf boyu dağılımları ve bunun sonucunda da karıştırma süresi belirlenmiştir. PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP nanokompozitleri aynı sıcaklık, karıştırma hızı ve enjeksiyon koşullarında üretilmiştir. PA11/PLA/ÇDKNT örnekleri ilk olarak 3 dk karıştırma süresinde hazırlanmış ve mekanik özellikleri, EMKV değerleri ölçülmüştür. Örneklerde beklenilen seviyede gelişmeler elde edilemediğinden karıştırma süresi değişikliğine gidilmiştir. Bilindiği üzere katkıların polimer matris içindeki dağılımları malzeme özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Nano takviyeli polimerik nanokompozitler ile ilgili çeşitli çalışmalar incelendiğinde katkıların matris içindeki dispersiyonunun süreç koşullarına göre değiştiği görülmüştür. Artan alıkonma süresi ile nano parçacıkların matris içindeki dağılımının iyileştiği ve aglomerat boyutunun da uzun karıştırma sonucu küçüldüğü bildirilmiştir (Ha ve diğ., 2010; Hassouna ve diğ., 2011; Liebscher ve diğ., 2013). Buradan yola çıkarak matris içindeki nano katkı dağılımını daha iyi sağlayabilmek amacı ile PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitleri 8 dk karıştırma süresi kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm tek katkılı kompozitlerin yapısal, morfolojik, reolojik, mekanik, ısıl, termo-mekanik, biyobozunurluk, yanmazlık, elektriksel, EMKV özellikleri karakterize edilmiştir. Üçüncü bölümde ise katkıların hibrit olarak eklenmesine geçilmiştir. Tüm kompozitler için toplamda 8 dk karıştırma süresi uygulanmıştır. Elde edilen kompozitlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1. Tez çalışmasının kapsamı ve yönteminin şematik gösterimi

3.2.1. Kompozitlerin Hazırlanması

Karışım ve kompozitlerin harmanlanması için laboratuvar tipi çift vidalı mikro-harmanlayıcı (DSM Xplore 15 cc Micro-compounder) elde edilen eriyiklerin kalıplanmasında ise enjeksiyon kalıplama cihazı (DSM Xplore 12 cc Injection Molder) ve laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres (Yücel Makine) kullanılmıştır. Üretim esnasında ekstruder ve enjeksiyonlu kalıplama cihazları eş zamanlı olarak çalıştırılabilmektedir. Belirli kompozisyonlarda malzemeler ekstruderin besleme hunisinden kovana beslenerek belirlenen karıştırma süresi, vida hızı ve sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra elde edilen eriyik ekstruderin kafa kısmından eriyik transfer silindirine alınmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Tez kapsamında kullanılan ekstrüzyon ve enjeksiyon kalıplama cihazlarının kullanım aşamaları a) malzemelerin beslenmesi b) harmanlama c) eriyiğin transfer silindirine aktarılması, d) eriyiklerin kalıplanması

Numune hazırlama işleminden önce malzemeler vakumlu etüvde 80 °C'de bir gece kurutulmuştur. Tüm karışım ve kompozitler ekstruderde 210 °C, 75 rpm karıştırma hızı ile harmanlanmıştır. Ekstrüzyon esnasında termo-oksidatif bozunmayı engellemek için ekstruder kovanı sürekli olarak azot gazı ile süpürülmüştür. Enjeksiyon kalıplama koşulları ise tüm örnekler için sabit olup 210 °C eriyik sıcaklığı, oda sıcaklığında kalıp sıcaklığı ve kalıplama basıncı 10 bardır.

Tez çalışmasının ilk kısmında, PA11, PLA ve farklı oranlarda PA11/PLA karışım örnekleri yukarıda belirtilen proses koşullarında, 3 dk karıştırma süresinde harmanlanmıştır.

İkinci kısımda PA11/PLA/KE kompozitlerinin üretiminde besleme yapılırken kuru halde karıştırılmış olan PA11 ve PLA ekstrüdere önden beslenmiş ve 2,15 dk karıştırılmış ardından KE eklenerek 45 sn daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. Burada amaç; elyafların uzun süre karıştırma ile kırılmalarını önlemektedir. PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitleri tüm bileşenler aynı anda beslenip, 8 dk karıştırma süresi kullanılarak hazırlanmıştır.

Tezin üçüncü bölümünde hibrit kompozitlerin hazırlanması içinde aynı kalıplama koşulları ve ekstrüzyon sıcaklık ve karıştırma hızı uygulanmıştır. PA11, PLA ve nano katkılar (ÇDKNT, GNP) aynı anda kovana beslenmiş ve 7,15 dk karıştırılmış ve ardından KE eklenerek 45 sn daha karıştırma işlemine devam edilmiştir. PA11/PLA/ÇDKNT/GNP hibrit kompozitlerin üretimi için de tüm malzemeler aynı anda beslenerek 8 dk karıştırma süresi uygulanmıştır. Ekstrüderde elde edilen eriyikler enjeksiyonlu kalıplama cihazında ISO 527-5A standardına uygun çekme ve ISO 180 standardına uygun darbe testi numuneleri elde edilecek şekilde kalıplanmıştır (Şekil 3.3). Hacimsel özdirenç ve EMKV ölçümleri için ekstruderde harmanlanarak makarna şeklinde alınan karışımlar, granülatör vasıtasıyla pelet haline getirilmiş ve ardından hidrolik sıcak pres yardımı ile kalıplanmıştır. Sıcak preste 220 °C, 60 bar koşullarında 0,1x15x20 cm boyutlarında numuneler hazırlanmıştır (Şekil 3.3). Daha sonra bu numuneler elektriksel ölçümler için gerekli boyutlara küçülmüştür. Tez kapsamında hazırlanan numunelerin kodları ve bileşimleri Tablo 3.2 ve 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3. Enjeksiyonlu ve sıcak preste kalıplanan örneklerin görüntüleri

Tablo 3.2. Hazırlanan karışımların bileşimleri ve isimlendirme

İSİMLENDİRME	PA11 (%ağ.)	PLA (%ağ.)
PA11	100	0
90/10	90	10
80/20	80	20
70/30	70	30
60/40	60	40
50/50	50	50
40/60	40	60
30/70	30	70
20/80	20	80
10/90	10	90
PLA	0	100

Tablo 3.3. Hazırlanan kompozitlerin bileşimleri ve isimlendirme

İSİMLENDİRME	PA11/PLA (%ağ.)	KE (%ağ.)	GNP (%ağ.)	ÇDKNT (%ağ.)
10KE	90	10	-	-
20KE	80	20	-	-
30KE	70	30	-	-
0,5GNP	99,5	-	0,5	-
1GNP	99	-	1	-
3GNP	97	-	3	-
5GNP	95	-	5	-
10GNP	90	-	10	-
0,5ÇDKNT	99,5	-	-	0,5
1ÇDKNT	99	-	-	1
3ÇDKNT	97	-	-	3
5ÇDKNT	95	-	-	5
20KE-0,5GNP	79,5	20	0,5	-
20KE-1GNP	79	20	1	-
20KE-3GNP	77	20	3	-
20KE-5GNP	75	20	5	-
20KE-0,5ÇDKNT	79,5	20	-	0,5
20KE-1ÇDKNT	79	20	-	1
20KE-3ÇDKNT	77	20	-	3
20KE-5ÇDKNT	75	20	-	5
5GNP-0,5ÇDKNT	94,5	-	5	0,5
5GNP-1ÇDKNT	94	-	5	1
5GNP-3ÇDKNT	92	-	5	3
5GNP-5ÇDKNT	90	-	5	5

3.2.2. Kompozitlerin Karakterizasyonu

3.2.2.1. FTIR

FTIR tekniği polimerlerin birbiri ve katkılar ile arasındaki etkileşimleri belirlemek amacı ile kullanılmıştır. Analizler ATR ünitesine sahip Perkin Elmer Spektrum 100 FTIR cihazında 600-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir

3.2.2.2. Morfolojik Özellikler

Üretilen numunelerin SEM analizleri Quanta 400F Field Emission SEM cihazı kullanılarak hizmet alımı yolu ile ODTÜ Merkez Laboratuvarı tarafından yapılmıştır. Görüntüleme için numune sıvı nitrojende 2 dk bekletilmiş ardından kırılmıştır. Kırılan yüzeyler altın ile kaplandıktan sonra görüntü alınmıştır.

Seçili nanokompozitlerdeki ÇDKNT ve GNP dağılımlarını incelemek amacı ile TEM (FEI 120kV CTEM) ile de görüntüleme yapılmıştır. Görüntüleme hizmet alımı yolu ile ODTÜ Merkez Laboratuvarı tarafından yapılmıştır.

3.2.3.3. Reolojik Analiz

Reolojik özellikler paralel plakalı, stres kontrollü salınımlı-rotasyonel reometre (Anton Paar MCR 102) ile 210 °C'de incelenmiştir. Test süresince termo-oksidatif bozunmayı en aza indirmek için ısıtma kompartımanı azot gazı ile sürekli süpürülmüştür. Frekans taraması testleri, sabit %1 gerinimde 0,1 ile 628 rad/s frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda kompleks viskozite (η*), depo-kayıp modülü (G'-G"), verileri elde edilerek incelenmiştir.

3.2.3.4. Çekme Testi

Hazırlanan örneklerin çekme testi oda sıcaklığında Instron marka Universal Tester (Model 3345) cihazı kullanılarak 5 mm/dk çekme hızında ISO 527 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Her bir bileşimden en az 5 numune test edilmiştir. Test sonucunda gerilme-gerinim eğrileri elde edilmiş, buradan çekme dayanımı, kopma uzaması ve modül değerleri kaydedilmiş ve bu değerlerin ortalamaları raporlanmıştır.

3.2.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Malzemelerin viskoelastik özellikleri DMA ile belirlenmiştir. Analizler Metravib DMA50 cihazında 1 Hz frekansta 2 °C/dk ısıtma hızıyla 25 °C-130 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Test sonucunda depo modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve sönümleme faktörü (tan δ) değerleri elde edilmiştir.

3.2.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) (Mettler Toledo, DSC 1) testi ile hazırlanan örneklerin ısıl özellikleri belirlenmiştir. Örnekler azot atmosferinde öncelikle 25 °C'den 210 °C'ye 10 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. 3 dk bu sıcaklıkta bekletildikten sonra 25 °C'ye soğutulup tekrardan 210 °C'ye ısıtılarak özellikleri belirlenmiştir. Analizler sonunda her bir numune için bir DSC termogramı elde edilmiştir. Elde edilen termogramlardan numunelere ait camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), kristalizasyon/erime sıcaklıkları (T_c, T_{cc}, T_m), ve entalpileri (ΔH) ve yüzde kristalinite değerleri tespit edilmiştir. Örneklerin % X_c değerleri Denklem (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır. % X_c değerleri için 2. ısıtma adımından hesaplanmıştır.

$$\mathrm{Xc} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^* \, w} \tag{3.1}$$

Denklemde w değeri karışımdaki polimerin kütle fraksiyonunu, ΔH_f erime entalpisini, ΔH_{cc} soğuk kristalizasyon entalpisini, ΔH_{100} değeri ise %100 kristalin haldeki saf PA11 ve PLA'ya ait erime entalpisini göstermektedir. ΔH100 değeri PA11 için 206 J/g (Oulmou ve diğ., 2019), PLA için 93 J/g'dır (Walha ve diğ., 2016).

3.2.3.7.Termogravimetrik Analiz (TGA)

Örneklerin ısıl bozunma davranışları Mettler Toledo TGA 1 cihazı ile belirlenmiştir. Analizler 25 °C ile 600 °C arasında 10 °C/dk ısıtma hızında, azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda, %5 kütle kaybındaki (T_{d5}), %50 kütle kaybındaki (T_{d50}) bozunma sıcaklıkları, maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) ve kalıntı miktarları belirlenmiştir.

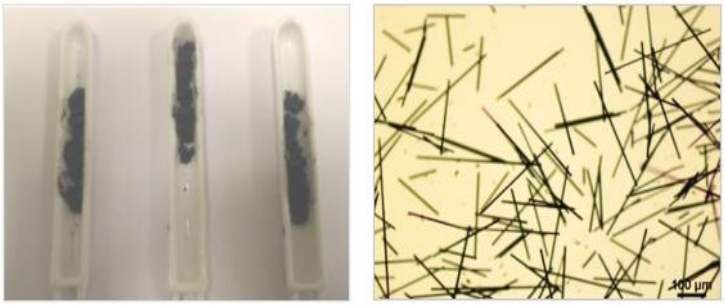
3.2.3.8. Yanmazlık

Kompozitlerin LOI değerleri Mares Analyzer (M-LOI-01) ile TS EN ISO 4589-2 standardına göre ölçülmüştür. Enjeksiyonlu kalıplama tekniği ile hazırlanan dikdörtgen örnekler cihazın O_2/N_2 gaz karışımı beslenen silindirik bacasına dikey şekilde yerleştirilerek üst ucundan alev uygulanmıştır. Örnekler tutuşana kadar gaz karışımının miktarı ayarlanmış ve tutuştuğu $\%O_2$ oranı kaydedilerek, yanma davranışları gözlenmiştir. Her bileşimden beş örnek test edilerek ortalama değerler raporlanmıştır.

Kompozitlerin yanıcılık özelliklerini belirlemek için ayrıca ASTM D3801'e göre UL-94 dikey yanma testi yapılmıştır. Test düzeneğinde dikey olarak yerleştirilen örneğin alt ucuna alev uygulanmış ve yanma süreleri, damlama ve yanma durumu kaydedilmiştir. Her bileşimden beş numune test edilerek UL-94 testi V sınıflandırmasına göre örnekler sınıflandırılmıştır.

3.2.3.9. Elyaf Boyu Dağılımı Analizi

Elyaf takviyeli kompozitlerde matris içindeki elyaf boylarını belirlemek amacı ile krozelere bir miktar numune konularak kül fırınında 600 °C'de 30 dk boyunca numuneler yakılmıştır. Daha sonra krozelerdeki kalıntılar cam lamellerde saf su ile dağıtılarak James Swift-England markalı polarize optik mikroskop cihazı ile görüntülenmiştir. Görüntülerden yaklaşık 300 lifin boyu ölçülmüştür. Bir görüntü analiz yazılımı olan Image J programı ile mikroskop görüntüleri işlenmiş ve buradan kompozitlerdeki elyaf boyu dağılımları belirlenmiştir. Kompozitlere ait yakma sonrası kalıntılar ve optik mikroskoptan alınan ve boy ölçümü yapılan görüntülerden bir örnek Şekil 3.4'te görülmektedir.



Şekil 3.4. Yakma sonrası kalıntılar ve optik mikroskoptan alınan bir görüntü

3.2.3.10. Hacimsel Özdirenç Ölçümleri

Kompozitlerin hacimsel özdirenç ölçümleri Yalova Üniversite'sinde hizmet alımı yolu yaptırılmıştır. 10x10 cm boyutundaki örneklerin kalınlıkları Asimeto kalınlık ölçer ile belirlenmiş (ortalama 1 mm) ve bunun ardından Keithley 65l7B elektrometre ve Keithley 8009 direnç odası (Şekil 3.4.) kullanılarak hacimsel özdirenç değerleri ölçülmüştür. En az beş ölçüm yapılmış ve ortalama değer hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Özdirenç ölçüm kiti

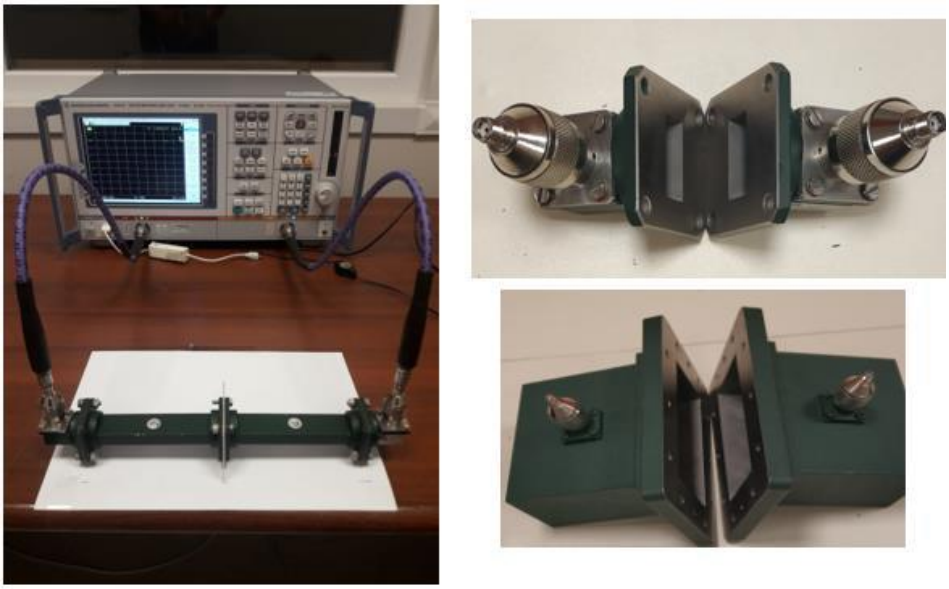
3.2.3.11. Dielektrik Spektroskopisi

Dielektrik spektroskopi ölçümleri, oda sıcaklığında bir Novocontrol Alpha-A geniş bant dielektrik spektrometresi kullanılarak 10^{-2} ve 10^{7} Hz aralığında gerçekleştirilmiştir. 2 x 2 cm ve 1 mm kalınlığındaki numuneler iletken gümüş pasta ile boyandıktan sonra ölçüme tabi tutulmuştur. Kompozitlerin bağıl dielektrik geçirgenliğinin gerçek ($\mathcal{E}_r'$) ve sanal ($\mathcal{E}_r''$) kısımları ve AC iletkenlikleri frekansın bir fonksiyonu olarak belirlenmiştir.

3.2.3.12. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliği Ölçümleri

EMKV ölçümleri dalga kılavuzu yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği; bir Vektör Network Analizör (VNA), dikdörtgen dalga kılavuzu rezonatörü ve koaksiyel kabloları içermektedir. Rezonatör kısmı ise WR-430 (R bant, 1,7-2,6 GHz), WR-90 (X bant, 8,2-12,4 GHz) ve WR-62 (Ku bant, 12,4-18 GHz) standartlarındaki dalga kılavuzlarından oluşmaktadır. Ölçüm sistemi ve dalga kılavuzlarının görüntüleri Şekil 3.6'da verilmiştir. Ölçümler 10 MHz ile 20 GHz arasında ölçüm yapabilen Rohde & Schwarz marka ZVB 20 model VNA ile gerçekleştirilmiştir. VNA üzerinde ölçümler yapılmadan önce koaksiyel kabloların ucundan ful 2-port kalibrasyonu uygulanmıştır.

Kalibrasyon türü TOSM'dir (doğru, açık, kısa, eşleşme). Ölçüm için, her dalga kılavuzu için farklı en ve boyda ancak sabit 0,1 cm^3 kalınlıkta sıcak preste hazırlanan numuneler kullanılmıştır. Saçılma parametreleri (S-parametreleri); S_{11} (port 1'den giriş yansıması) ve S_{21} (port 1'den port 2'ye iletim) ölçülmüştür. Ölçümler Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektronik Haberleşme Mühendisliği Bölümü MIL-TEK Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. EMKV ölçüm sistemi

3.2.3.13. Gömme Testi ile Biyobozunurluk Tayini

Örneklerin doğal biyolojik bozunmasını simüle etmek için basit toprağa gömme testi kullanılarak biyolojik bozunma testleri gerçekleştirilmiştir (Köker ve diğ., 2021). Bitkisel atık ve kuş gübresi bazlı kompost saksılara doldurulduktan sonra numuneler yaklaşıl 10 cm derinliğe gömülmüştür. Oda sıcaklığındaki kompostun nemi, su eklenerek yaklaşık %65-75 oranında muhafaza edilmiştir. Numuneler 10 gün arayla komposttan çıkarılmış ve temizlenmiştir. Ardından sabit bir ağırlığa gelene kadar etüve diğe 100 °C'de kurutulmuştur. Biyobozunurluk, gömmeden önce ve sonraki kütle kaybı ölçülerek değerlendirilmiştir. Kompostlanmış numunelerin kütle kaybı Denklem (3.2)'ye göre hesaplanarak % kütle kaybı belirlenmiştir.

$$\text{Kütle kaybı } (\%) = (w_0 - w_1/w_0) * 100 \quad (3.2)$$

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

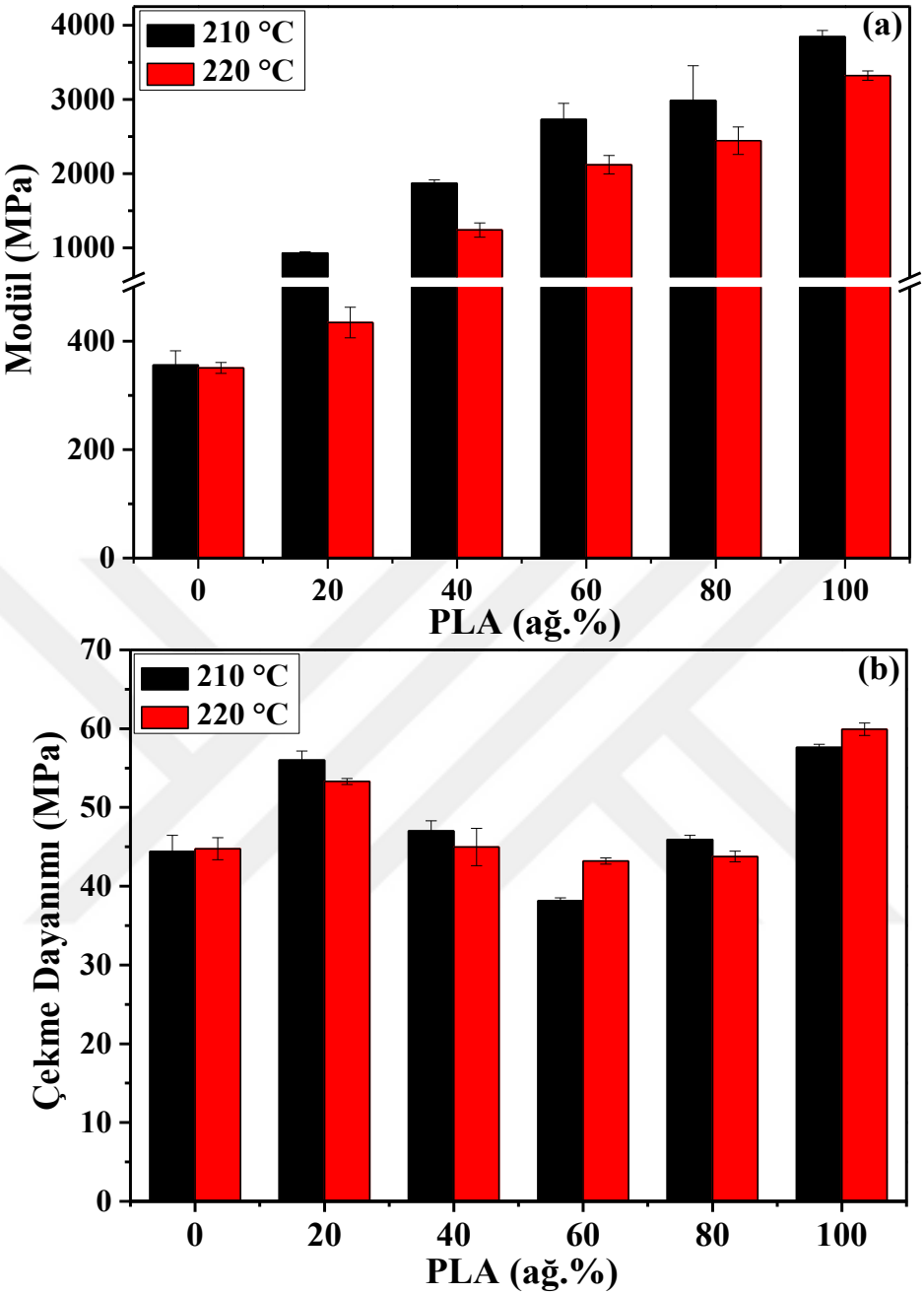
4.1. PA11/PLA Karışımlarının Özelliklerinin İncelenmesi ve Matrisin Belirlenmesi

4.1.1. Ön Denemeler

PA11/PLA karışımları ve kompozitlerin ekstrüzyonda karıştırma hızı ve alıkonma süresi farklı ön denemeler sonucunda 75 rpm ve 3 dk olarak belirlenmiştir. Ekstrüzyon sıcaklığının belirlenmesi için de farklı oranlardaki PA11/PLA karışımları sırasıyla 210 °C ve 220 °C'de ekstruderde hazırlanmış ve bu karışımların çekme testi ile mekanik ve DMA ile termo-mekanik özellikleri incelenmiştir.

Çekme testinden elde edilen elastisite modülü ve çekme dayanımı sonuçları Şekil 4.1 (a-b)'de verilmiştir.

Şekil 4.1 (b)'de verilen çekme dayanımı grafiğinden saf PA11'in her iki işleme sıcaklığında da yaklaşık 44 MPa çekme dayanımına sahip olduğu görülmektedir. Saf PLA'nın çekme dayanımı ise 210 °C'de işlendiğinde 57,6 MPa, 220 °C'de işlendiğinde ise 59,9 MPa olarak ölçülmüştür. Farklı oranlarda hazırlanan PA11/PLA karışımlarının genel olarak saf polimerler arasında çekme dayanımı değeri sergiledikleri görülmektedir. 210 °C'de harmanlanan karışımlarda en yüksek çekme dayanımını saf PLA'nın da üzerinde 59,9 MPa olarak 80/20 örneği sergilemiştir. Diğer tüm bileşimler saf PLA'dan düşük çekme dayanımına sahiptirler. 210 °C'de harmanlama gerçekleştirildiğinde saf PA11'in çekme dayanımı %60 PLA yüklemesine kadar artmış, %60 PLA içeren örnekte ise PA11'e göre yaklaşık %6 düşüş olmuştur. 220 °C'de işlenen örneklerin çekme dayanımlarına bakıldığında ise saf PA11'e %20 PLA eklendiğinde belirgin bir artış olurken artan PLA miktarı ile çekme dayanımın düşüşe geçtiği görülmektedir.

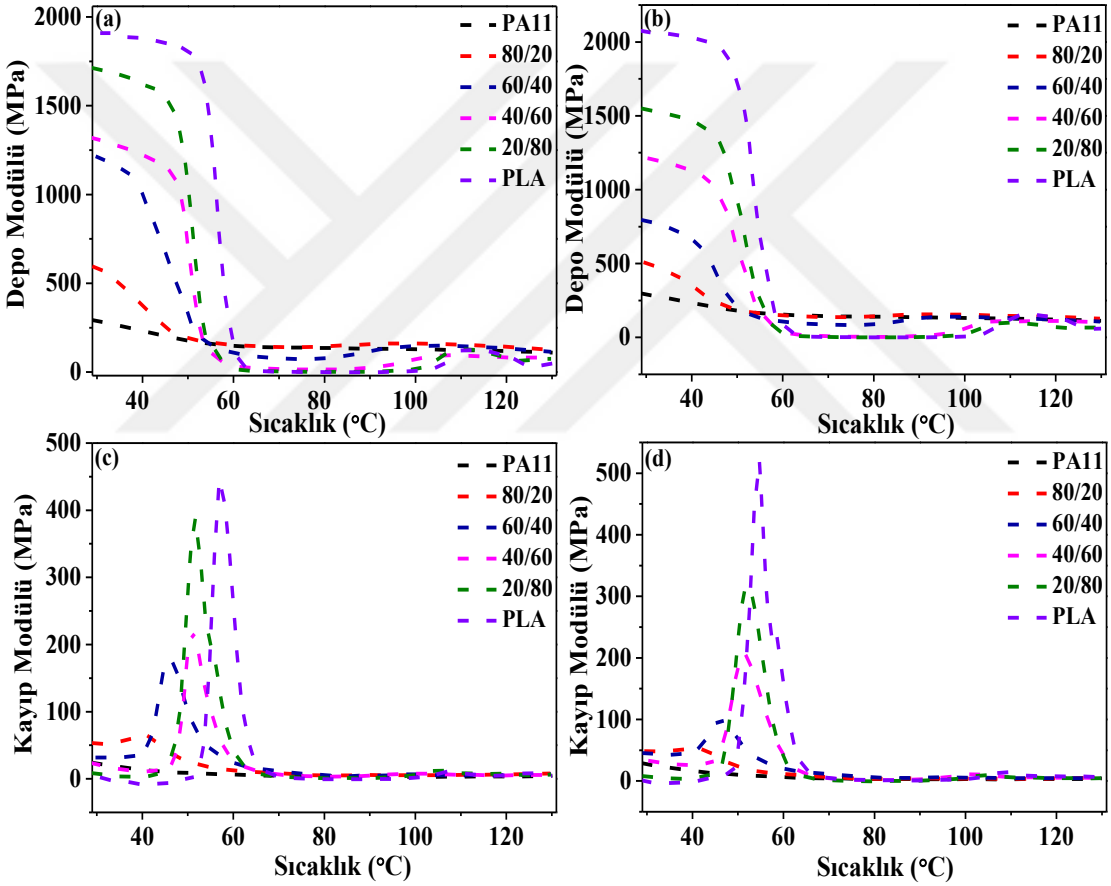


Şekil 4.1. PA11/PLA karışımlarının farklı işleme sıcaklıklarındaki (a) Modül ve (b) Çekme dayanımı değerleri

PA11/PLA karışımların Şekil 4.1. (a)'da verilmiş olan elastisite modülü grafiğinden saf PA11'in 350-356 MPa olan modülünün PLA ilavesi ile giderek arttığı görülmektedir. Saf PLA ise 210 °C'de 3844 MPa, 220 °C'de işlendiğinde ise 3320 MPa elastisite modülüne sahiptir. Her iki işleme sıcaklığında da tüm modül değerleri PA11 ile PLA arasında seyretmiştir. Tüm karışım oranlarında 210 °C'de işlenen örnekler belirgin şekilde daha

yüksek modül değeri sergilemişlerdir. Bu durum, düşük işleme sıcaklığında karışımların morfolojik özelliklerinin daha iyi ve uyumlu olduğunu düşündürmektedir.

Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan PA11, PLA ve PA11/PLA karışımlarının termo-mekanik özellikleri DMA ile belirlenmiştir. Sıcaklığa bağlı depo modülü (E') ve kayıp modülü (E") değişimleri Şekil 4.2'de sunulmuştur. Şekil 4.2 (a) ve (b) karşılaştırıldığında, saf polimerlerin depo modüllerinin 220 °C'de işlendiklerinde daha yüksek olduğu görülmektedir. Karışımlarda 210 °C'de işlenen örneklerin depo modülleri daha yüksek seyretmiştir. Karışımlar kayıp modülü eğrilerinde de benzer bir eğilim sergilemiştir.

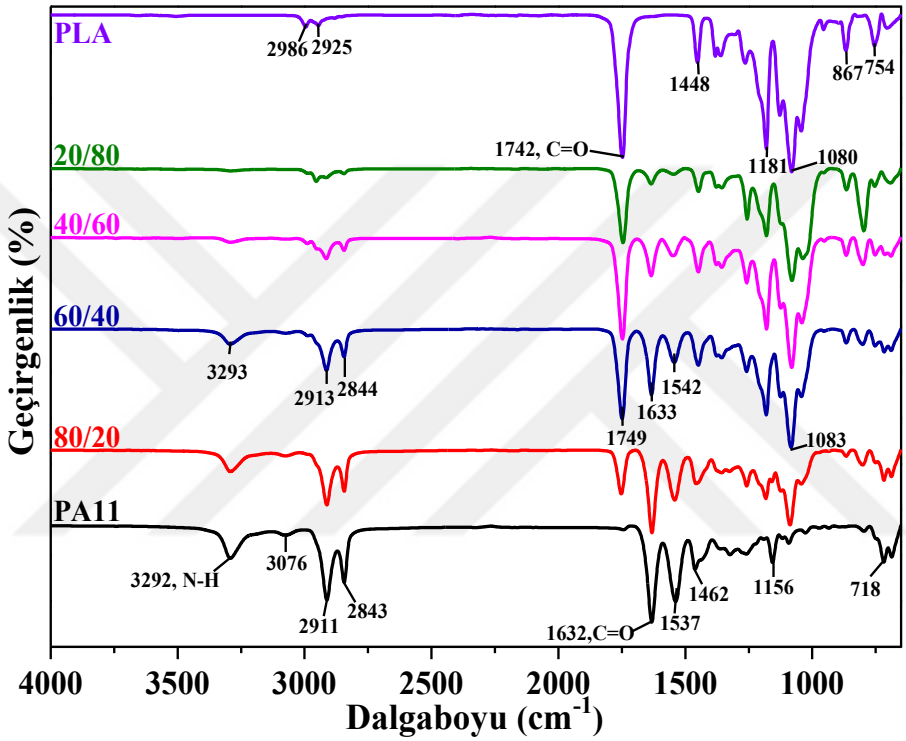


Şekil 4.2. PA11/PLA karışımlarının farklı işleme sıcaklıklarındaki (a) Depo modülü-210 °C (b) Depo modülü-220 °C (c) Kayıp modülü-210 °C (d) Kayıp modülü-210 °C

Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış olan örneklere ait DMA sonuçları çekme testi ile de paralellik göstermektedir. Çekme testi ve DMA verilerinden yola çıkılarak tezin devamındaki çalışmalara 210 °C'de devam edilmesine karar verilmiştir.

4.1.2. FTIR ile Etkileşimlerin İncelenmesi

Ekstrüzyon sıcaklığı belirlenen PA11/PLA karışımları ağırlıkça %10 ila %90 PLA içeriğinde 210 °C'de üretilmiştir. Polimerler arasında gerçekleşebilecek muhtemel etkileşimleri değerlendirmek amacı ile seçilen bileşimler FTIR ile incelenmiştir. FTIR spektrumları ve buradan elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri sırasıyla Şekil 4.3 ve Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3.PA11, PLA ve seçilmiş PA11/PLA karışımlarına ait FTIR spektrumları

Saf PA11 ve PLA'ya ait karakteristik pikler spektrum üzerinde işaretlenmiş olup, bunlara karşılık gelen titreşim türleri Tablo 4.1'de özetlenmiştir (Di Lorenzo ve diğ., 2019; Pagacz ve diğ., 2016; Paragkumar N ve diğ., 2006). PA11/PLA karışımlarının spektrumları incelendiğinde gözlenen spektrum bantlarının saf PA11 ve PLA'da geldiği dikkat çekmektedir. PA11/PLA (60/40) spektrumunda 3293 cm^{-1} dalga boyundaki pik PA11'e ait N-H gerilmesini, 2911 ve 2843 cm^{-1}'deki pikler ise asimetrik-simetrik metilen gerilmelerini göstermektedir. PLA'nın karakteristik -C=O gerilme titreşimi 1749 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 1633 ve 1542 cm^{-1} pikleri ise PA11'in karakteristik amid I ve amid II gerilmelerine aittir (Di Lorenzo ve diğ., 2019; Paragkumar N ve diğ., 2006). Görüldüğü üzere karışım her iki polimere ait karakteristik pikleri sergilemiştir. Diğer yandan saf PLA

spektrumunda 1742 cm^{-1}'deki güçlü C=O titreşiminin PA11 miktarı arttıkça giderek daha yüksek dalga boylarına kaydığı (60/40 için 1749, 80/20 için 1751 cm^{-1}) görülmektedir. Spektrumlardaki bu tip değişimler PLA ile PA11 arasında oluşan hidrojen bağlarına atfedilebilir (Çoban ve diğ., 2018).

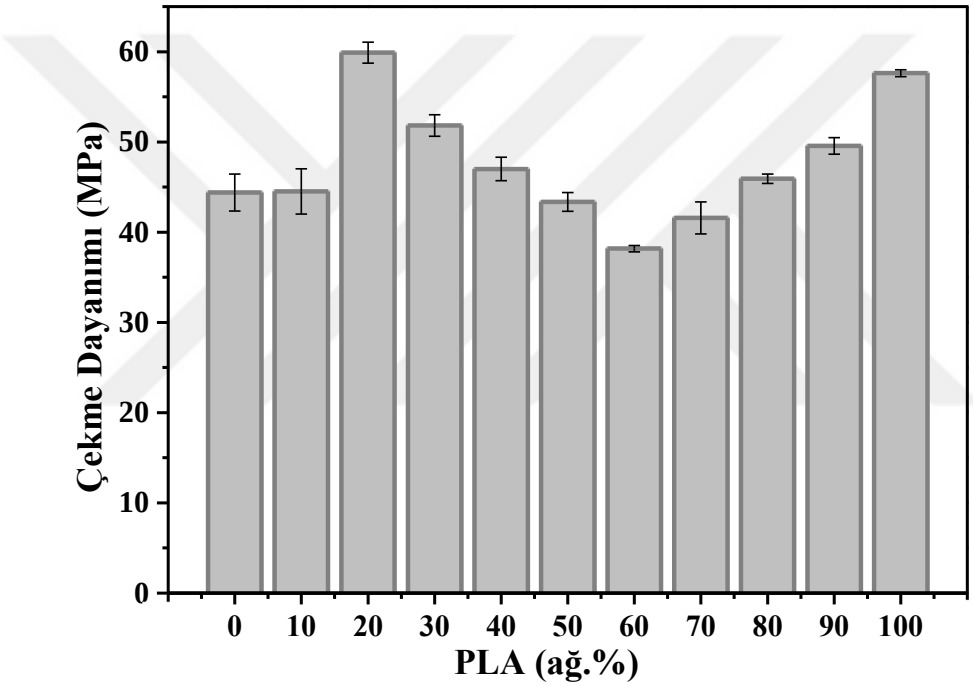
Tablo 4.1. PA11 ve PLA'ya ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Numune	**Dalga boyu (cm^{-1})**	**Titreşim Türü**
PA11	3292, 3076	N-H gerilmesi, amid II
	2911,2843	Asimetrik-simetrik metilen gerilmesi
	1632	Amid I C=O gerilmesi
	1537	Amid II N-H düzlem içi bükülmesi
	1462	Amid grubuna bitişik olmayan CH_2 eğilme titreşimi (makaslama)
	1370-1200	Amid III (N-H, C-N)
	1156, 1119	Kristaline, amorf CO–NH iskelet titreşimi
	718	CH_2'nin eğilme titreşimi (sallanma)
PLA	2986,225	CH_2, CH_3 gerilme titreşimleri
	1742	-C=O gerilme titreşimi
	1448-1350	C-H titreşimleri
	1184, 1088, 1046	-CH-O içindeki -C-O, -O-C=O- içindeki -C-O titreşimleri
	953, 864	C-H salınım titreşimleri
	752	CH_3 dalgalanma titreşimi

4.1.3. Mekanik Özellikler

Tez çalışması kapsamında farklı oranlarda hazırlanan PA11/PLA karışımlarının mekanik özellikleri çekme testi ile incelenmiştir. Çekme testi sonuçlarına göre saf PLA yüksek modül ve çekme dayanımı, düşük uzaması ile tipik gevrek bir yapı sergilemektedir. PA11'in ise PLA'ya göre daha düşük fakat orta derecede çekme dayanımı ve modüle,

daha yüksek uzama değerine sahip olduğu gözlenmiştir. PLA'nın PA11 ile karıştırılması sonucu ise dayanım ve modülden çok fazla ödün vermeden gevrek davranıştan sünekliğe geçiş olmuştur. Polimer karışımlarının mekanik özellikleri genel olarak karışım oranları, işleme koşulları, karışımı oluşturan polimerlerin uyumluluk ve karışabilirlik düzeylerinden etkilenmektedir. PA11 ve PLA'nın karışamaz (immiscible) özellikte oldukları çeşitli literatür verilerinden bilinmektedir. Bu nedenle de arayüzey uyumsuzluklarından dolayı PA11/PLA karışımlarının mekanik özelliklerinin bu iki polimer arasında olacağı beklenmiştir (Anna Nuzzo ve diğ., 2014; Stoclet ve diğ., 2011; Walha ve diğ., 2016).

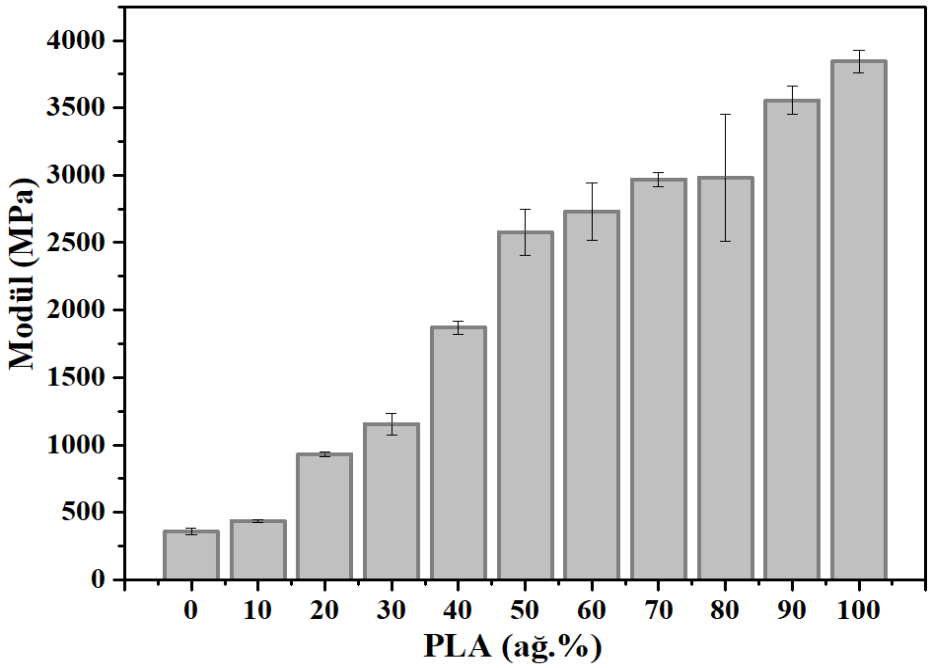


Şekil 4.4. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının çekme dayanımları

Şekil 4.4 saf polimerler ve farklı oranlardaki karışımların çekme dayanımı değerlerini göstermektedir. Saf PA11 yaklaşık 44 MPa, saf PLA ise 57,6 MPa, çekme dayanımına sahiptir. Farklı oranlarda hazırlanan PA11/PLA karışımlarının genel olarak saf polimerler arasında çekme dayanımı değeri sergiledikleri görülmektedir. En yüksek çekme dayanımını PLA'dan da yüksek 59,9 MPa olarak 80/20 karışımı sergilemiştir. Saf PA11'in çekme dayanımı %50 PLA yüklemesine kadar artmış, %60-70 PLA içeren örneklerde ise PA11'e göre yaklaşık % 6-14 düşüş olmuştur. Bazı çalışmalarda PA11/PLA karışımının çekme dayanımının iki polimerden de düşük olduğu bildirilmiş

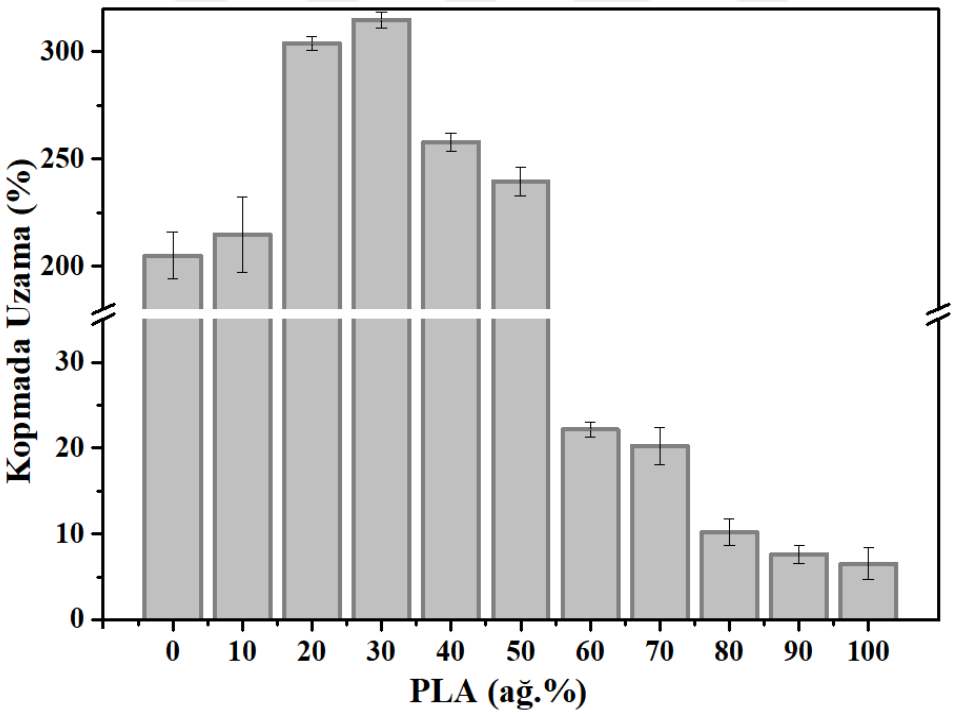
ve bu durum iki polimerin zayıf arayüzey etkileşimlerine atfedilmiştir (Walha ve diğ., 2016; Yu ve diğ., 2019). Diğer yandan, PA11'in çekme dayanımının PLA eklenmesi ile artış gösterdiği çalışmalar da mevcuttur. Stoclet ve arkadaşları, saf PA11'in 42 MPa olan dayanımının PLA eklenmesi ile artış göstererek saf PLA'nın dayanım değerine (55 MPa) yaklaştığını raporlamışlardır. Çalışmada ayrıca, karışamaz özellikteki PA11 ve PLA'nın herhangi bir uyumlaştırıcı ajan olmadan kendi kendine iyi bir uyumluluk davranışı sergiledikleri gözlenmiştir. PA11 fazınca zengin bileşim oranlarında (80/20, 60/40) PLA'nın mikron seviyelerinde kürecikler halinde PA11 matrisinde dağılmış olduğu ve bu durumun da kendiliğinden uyumluluğu sağladığı bildirilmiştir (Stoclet ve diğ., 2011). Tez çalışmasında ulaşılan çekme dayanımı sonuçları da PA11 ve PLA'nın kendiliğinden uyumluluk (self-compatibilization) davranışının bir sonucu olarak PA11'in dayanımının üzerine çıkıldığını göstermektedir. Bu kendi kendine uyumluluk nedeniyle, ağırlıkça %20-30-40 PLA içeren karışımların çekme dayanımları nispeten birbirine yakındır.

PA11/PLA karışımların elastisite modülü değerleri Şekil 4.5'te görülmektedir. Modül grafiğinden saf PA11'in 350 MPa olan modülünün PLA ilavesi ile giderek arttığı görülmektedir. Saf PLA ise 3844 MPa elastisite modülüne sahiptir. Karışımdaki PLA miktarı arttıkça, PLA'nın özellikleri baskın olmaya başlamış ve elastisite modülü giderek artmıştır. Tüm bileşimler için modül değerleri PA11 ile PLA arasında seyretmiştir.



Şekil 4.5. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının elastisite modülleri

PA11/PLA karışımlarının kopmada uzama değerleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Saf PA11 %205 uzama değeri ile sünek bir davranış sergilerken, saf PLA ise %6 uzama ile kırılgan, gevrek bir yapıdadır. PA11'e %50'ye kadar PLA ilavesi ile kopmada uzama değeri artış göstermiştir. Ağırlıkça %60 PLA içeren örnekten itibaren düşen uzama değeri saf PLA'ya göre halen yüksek seyretmektedir. Karışımlar arasında 70/30 karışımı en yüksek uzama değerine sahipken (%314, PA11' e göre %53 artış), 80/20 ve 60/40 karışımları da buna yakın sünek bir yapıdadırlar. Genel olarak PA11/PLA karışımlarının hazırlandığı çalışmalarda uzama değerleri PLA ile PA11 arasında değerler sergilemiş ve saf PA11'in üzerine çıkan bir sonuca rastlanmamıştır. Bu çalışmada çekme dayanımı sonuçlarına benzer şekilde gözlenen uzama artışlarının PA11 ve PLA'nın kendiliğinden uyumlaşma davranışı ve daha düzgün bir morfolojik yapı oluşumu ile ilişkili olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan çalışmada kullanılan PA11'in plastikleştirici içerdiği bilinmektedir. Burada kullanılan plastikleştiricinin düşük oranlardaki PLA için de plastikleştirici olarak davranarak uzama değerlerini artırdığı düşünülmektedir.



Şekil 4.6. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının kopmada uzama değerleri

Görüldüğü gibi, bu kendi kendine uyumluluk nedeniyle, ağırlıkça %20-30-40 PLA içeren karışımların mekanik özellikleri nispeten birbirine yakındır. Bu nedenle, karışım matrisi seçilirken biyolojik olarak parçalanabilen PLA fazının oranı ve morfolojik özellikler

dikkate alınabilir. Kısmen biyolojik olarak parçalanabilen bir matris elde etmek için, karışım matrisindeki PLA oranının ağırlıkça en az %30 olması uygun görülmüştür. Böylece 70/30 ve 60/40 oranlarındaki karışımların morfolojik özellikleri incelenmiş ve nihai matris belirlenmeye çalışılmıştır.

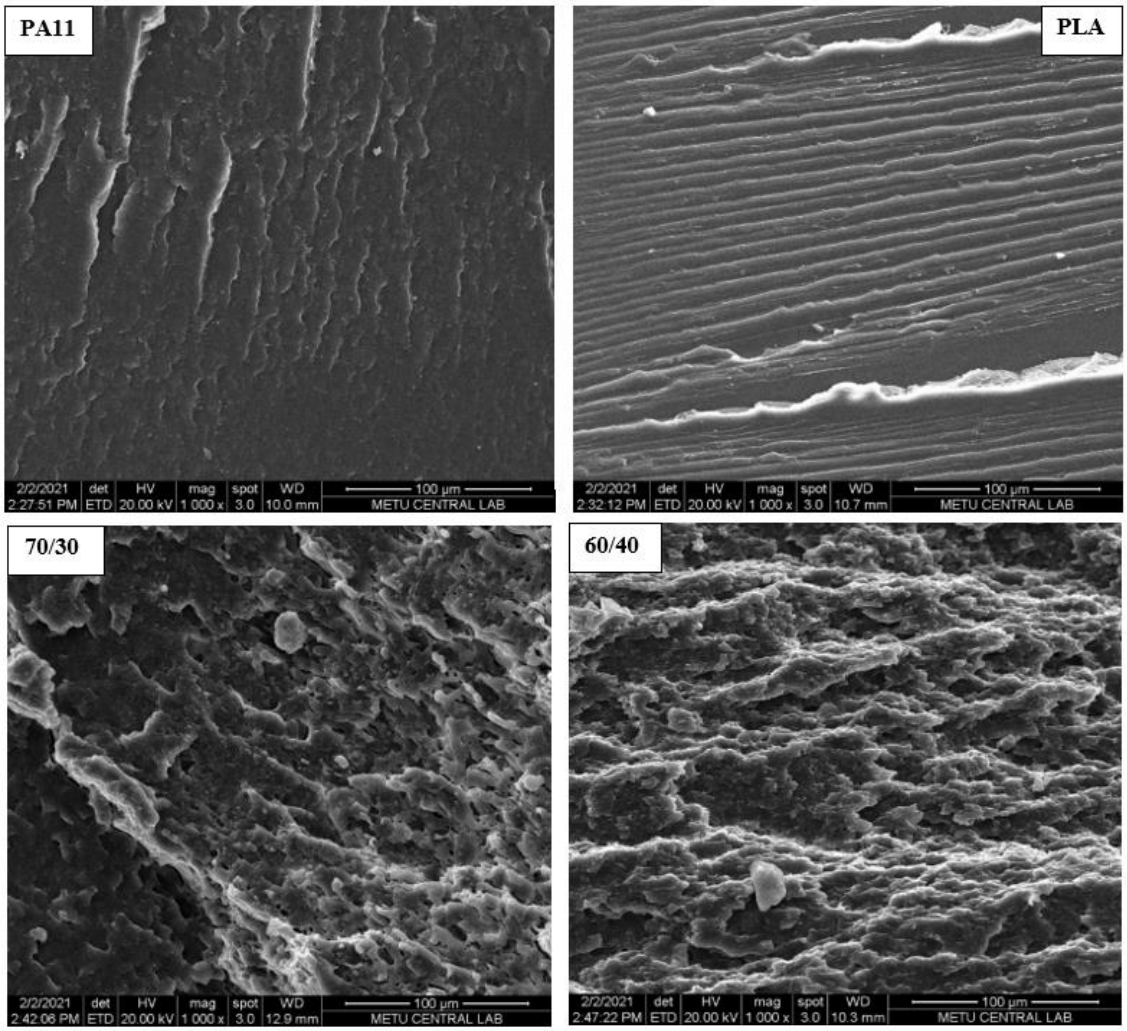
4.1.4. Morfolojik Özellikler

Saf polimerler ve seçilen 70/30 ve 60/40 PA11/PLA karışımlarının sıvı azotla kırılmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.7 ve 4.8'de sunulmuştur.

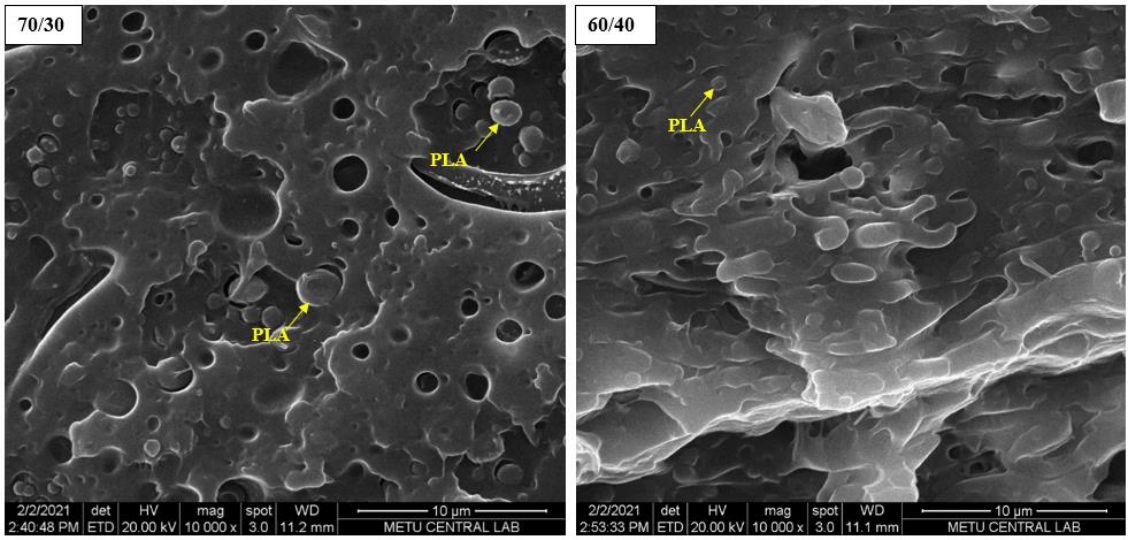
Saf PA11'in kırılma yüzeyin beklenildiği gibi pürüzsüzdür yer yer süneklik sergilemiştir. Öte yandan, PLA yüzeyinde görülen derin ve büyük paralel çatlaklar, gevrek kırılmaya işaret etmektedir.

70/30 PA11/PLA karışımı, PA11 fazında dağılmış PLA taneciklerinden oluşmaktadır. PLA taneciklerinin boyutu oldukça küçüktür. Bunun nedeni, bir miktar uyumluluk olduğunu gösteren düşük arayüz serbest enerjisidir (Stoclet ve diğ., 2011). Ancak, Şekil 4.8'de ki büyütülmüş görüntü incelendiğinde, 70/30 karışımındaki PLA taneciklerinin bir kısmının kırılma sırasında boşluklar bırakarak PA11 fazından çekildiği görülmektedir. Bu durum 70/30 oranında hazırlanan karışımda PA11 ve PLA'nın arayüzey yapışmasının zayıf olduğunu göstermektedir. PLA oranı %40'a yükseldiğinde ise; matristeki PLA taneciklerinin boyutlarının küçülmüş, PLA taneciklerinin çekilmesi ve boşluk oluşturması önemli ölçüde azalmış ve PA11 ile PLA arasındaki arayüzey bulanıklaşmış ve bütünleşmiştir. Bu durum, PA11 ve PLA'nın 60/40 oranında kendi kendine uyum sağlamasına bağlanabilir (Stoclet ve diğ., 2011; Yu ve diğ., 2019).

Sonuç olarak, 60/40 PA11/PLA karışımı daha iyi morfoloji, kabul edilebilir mekanik özellikler ve daha yüksek biyolojik olarak bozunabilir polimer fazı sergilediğinden tezin devamında kompozitlerin hazırlanması için matris olarak seçilmiştir.



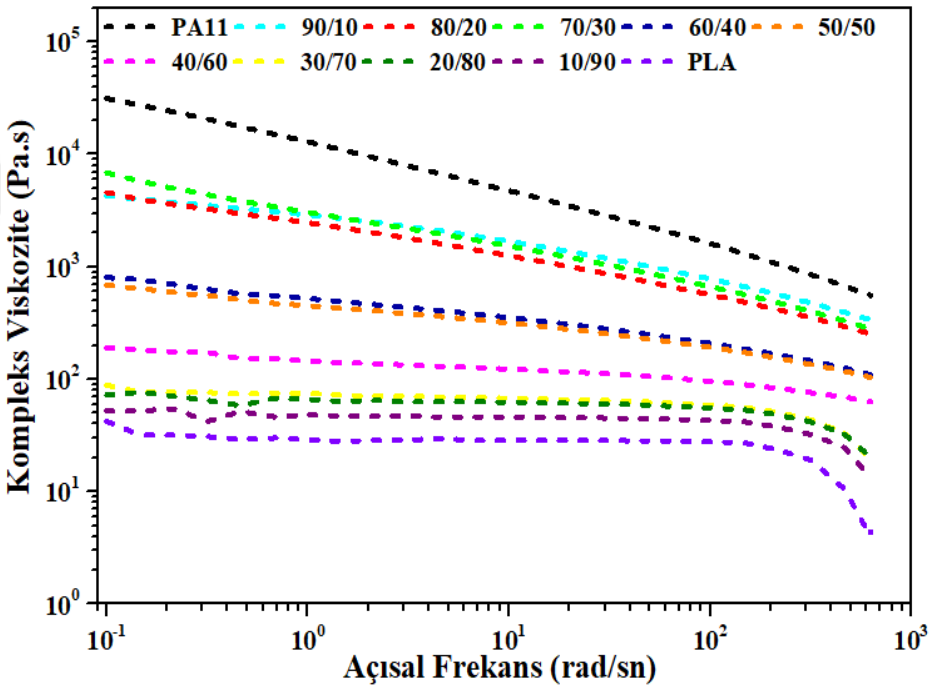
Şekil 4.7.Saf polimerler ve seçilen PA11/PLA karışımların SEM görüntüleri (x1000)



Şekil 4.8. Seçilen PA11/PLA karışımlarının SEM görüntüleri (x10000)

4.1.5. Reolojik Özellikler

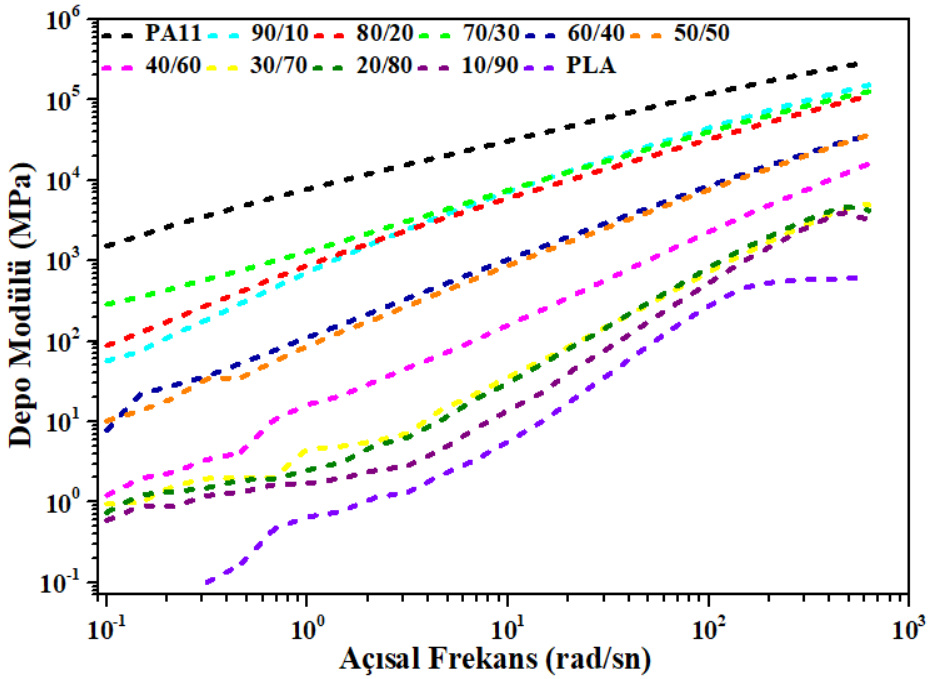
Reolojik ölçümler ile malzemelerin moleküler yapısı, bileşenler arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sağlayabilmektedir. Bu nedenle, saf polimerlerin özelliklerini ve ekstrüzyon ile hazırlanan karışımların bu koşullarda herhangi bir etkileşim verip vermediğini belirlemek için ekstrüzyon sıcaklığında reolojik analiz gerçekleştirilmiştir. Viskozite ve modül, polimerlerin reolojik özelliklerindeki ana parametrelerdir. Saf PA11, PLA ve karışımların açısal frekansa karşı kompleks viskozite (η*), depo (G') ve kayıp (G") modül eğrileri Şekil 4.9-4.11'de görülmektedir.



Şekil 4.9. Saf PA11, PLA ve karışımların 210 °C'deki kompleks viskoziteleri

Genel anlamda viskozite, polimer zincirlerinin hareketi sırasında iç sürtünmenin üstesinden gelmesi için gereken enerjiyi ifade etmektedir. Çapraz bağlanma, güçlü moleküller arası etkileşimler ve moleküler dolaşıklık gibi bazı faktörler viskoziteyi yükseltebilir. Şekil 4.9 incelendiğinde PA11'in kompleks viskozitesinin tüm frekans aralığında PLA'dan yüksek olduğu görülmektedir. PA11'in moleküler ağırlığı PLA'ya göre çok düşük olmasına rağmen gözlenen bu durum, PA11'in yapısındaki amid grupları arası güçlü dinamik hidrojen bağlarından ve PA11'in PLA'ya göre daha yüksek olan polidispersitesinden (sırasıyla 2.19, 1.95) kaynaklanmaktadır (Stoclet ve diğ., 2011; Walha ve diğ., 2016). Kompleks viskozite eğrisine göre, saf PLA 100 rad/s frekansa kadar Newtonian plato bölgesi sergilemiş ve artan frekans ile kayma incelmesi başlamıştır.

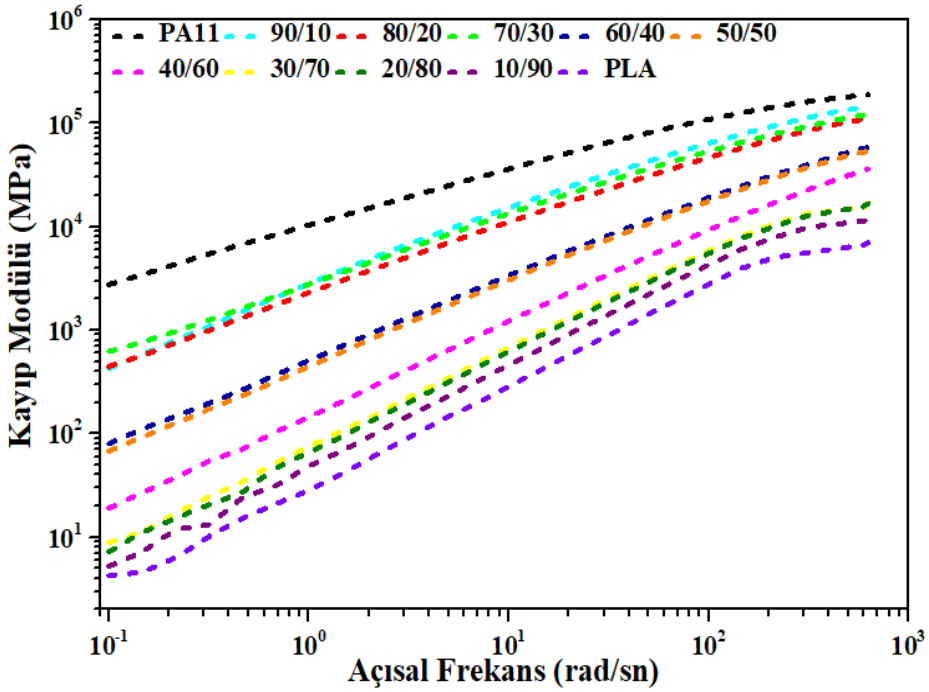
Bunun aksine PLA'dan daha düşük molekül ağırlığına rağmen, PA11 tüm açısal frekans aralığında kayma incelmesi davranışı sergilemiştir. PA11/PLA karışımlarının η* eğrileri dikkate alındığında, tüm bileşimlerin iki polimer arasında değerler sergilediği, genel olarak PA11'in miktarının yüksek olduğu durumda karışımların PA11'e benzer kayma incelmesi davranışı sergilediği görülmektedir. PLA miktarının yüksek olduğu durumda da 30/70, 20/80, 10/90 PA11/PLA karışımları Newtonian davranış sergilemiştir. %40 PA11 içeriğinden itibaren karışımların reolojik özelliklerinin PA11 tarafından kontrol edildiği söylenebilir.



Şekil 4.10. Saf PA11, PLA ve karışımların 210 °C'deki depo modülleri

Polimer eriyiği deformasyona maruz kaldığında, üretilen deformasyon iki kısma ayrılmaktadır. Deformasyon enerjisinin bir fazı ısı (viskoz faz) olarak dağılır ve diğer faz potansiyel enerji (elastik faz) şeklinde depolanır. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının bu davranışları açısal frekansa karşı G' ve G" eğrilerinden anlaşılabilmektedir. PA11 tüm frekans aralığında oldukça viskoz ve elastik bir davranış sergilemiştir ve modül değerleri de PLA'ya göre oldukça yüksektir. Bu durumun sebebi kompleks viskoziteye benzer şekilde PA11'in yapısındaki güçlü dinamik hidrojen bağları ve yüksek polidispersite indeksidir. Tüm numuneler için hem G' hem de G" değerleri frekans arttıkça artmıştır. Bu durum lineer viskoelastik teoriye göre gerçekleşen,

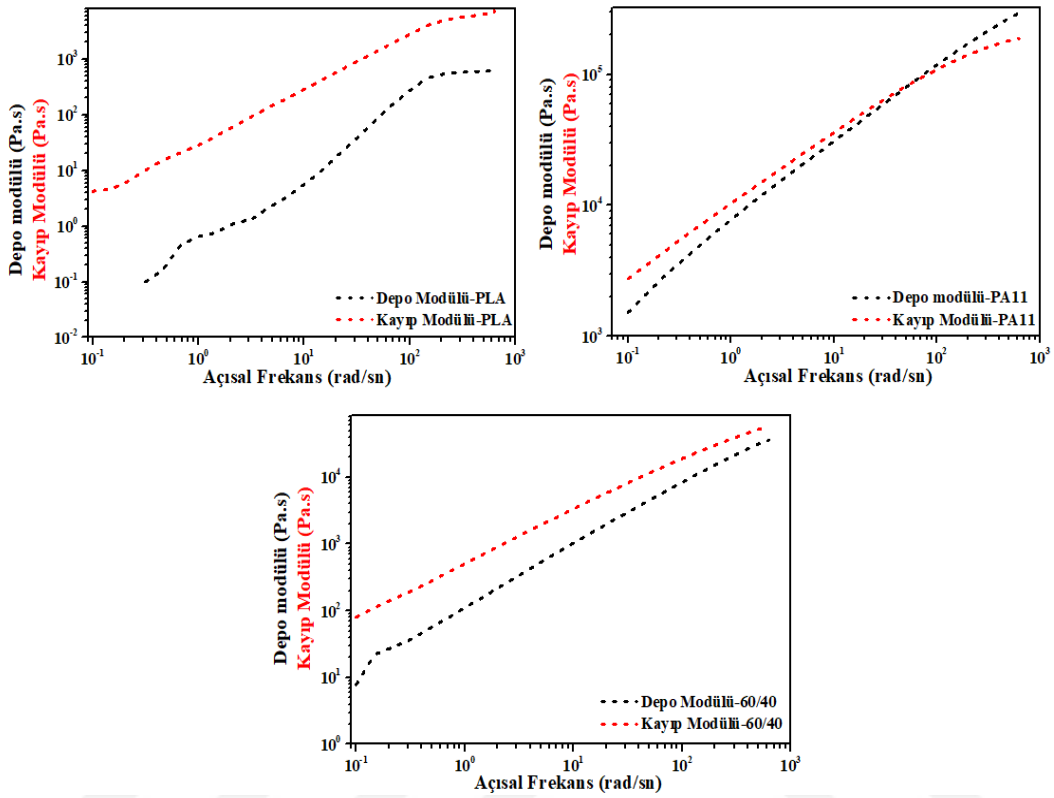
polimerlerin tipik bir davranışıdır ve polimerlerin gevşeme süresi ile ilgilidir (Arabeche ve diğ., 2020; Walha ve diğ., 2016).



Şekil 4.11. Saf PA11, PLA ve karışımların 210 °C'deki kayıp modülleri

Saf PA11, PLA'nın ve seçilen 60/40 PA11/PLA karışımının açısal frekansa karşı G' ve G" eğrileri birlikte çizilmiş ve Şekil 4.12 (a-b-c)'de verilmiştir. Görüldüğü gibi saf PLA ve 60/40 karışımı için tüm frekans aralığında kayıp modülü depo modülünden yüksektir. Şekil 4.10 ve 4.11 grafikleri incelendiğinde de genel olarak tüm karışımların kayıp modüllerinin depo modüllerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum çalışılan sıcaklık ve kayma hızında PLA ve PA11/PLA karışımlarının viskoz yani sıvı benzeri bir davranış sergilediğini göstermektedir. Şekil 4.12 (a)'daki PA11 eğrileri incelendiğinde ise belirli bir frekansa kadar kayıp modülü depo modülüne göre daha yüksektir. Frekans attığında ise belirli bir frekansa gelindiğinde G" = G' olmuştur, bu noktaya çaprazlama geçiş noktası denir. Çaprazlama geçiş noktasından sonra G' > G" olmuştur ve PA11 elastik davranışa geçmiştir (Dealy ve diğ., 2018; Ramli ve diğ., 2022). PA11 çalışılan frekans aralığında viskoelastik davranış sergilemiştir. Saf PLA ve 60/40 karışımının gevşemesi oldukça kısa sürede gerçekleştiğinden çaprazlama geçiş noktası gözlenmemiştir. Bunun yanında karışımların modül değerleri iki polimer arasında yer

almıştır. Sonuçlar PA11'in PLA'nın eriyik viskozitesini ve esnekliğini iyileştirmedeki etkinliğini göstermektedir (Walha ve diğ., 2016).



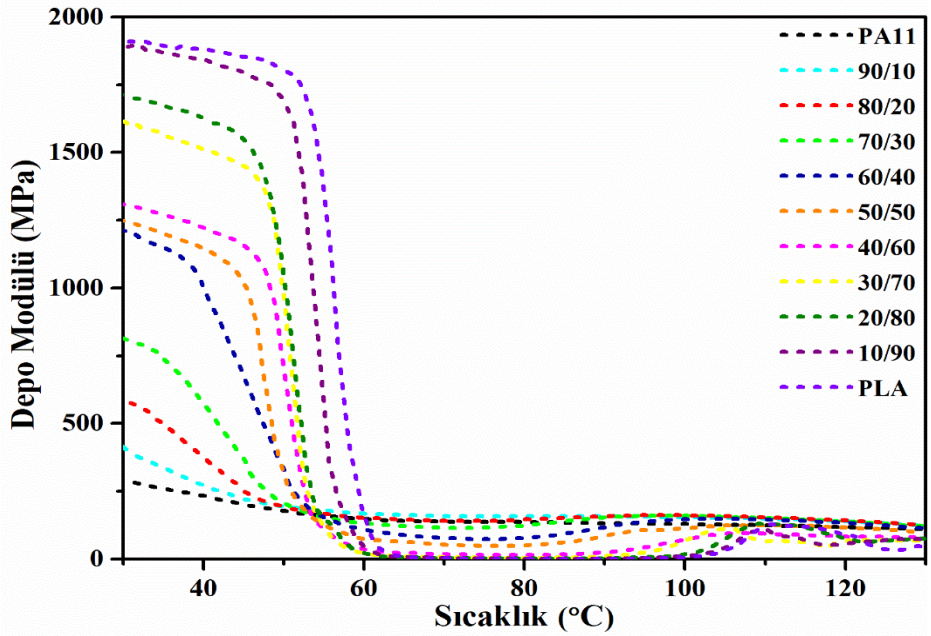
Şekil 4.12. Depo modülü, kayıp modülü-açısal frekans grafikleri (a) PLA (b) PA11 (c) 60/40 PA11/PLA

4.1.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

PA11, PLA ve PA11/PLA karışımlarının termo-mekanik özellikleri DMA ile belirlenmiş ve sıcaklığa bağlı olarak depo modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve sönümleme faktörü (tan δ) değişimleri Şekil 4.13-4.15'te gösterilmiştir.

Şekil 4.13'te görülen E', malzemenin sertliği ve enerji depolama yeteneği hakkında bilgi verir ve malzemenin elastik tepkisi ile ilgilidir. Saf PLA'nın camsı bölgede yüksek modül sergilediği camsı geçiş sıcaklığından itibaren ise depo modülünün giderek düştüğü görülmektedir. Bu düşüş bölgesinin ardından, kauçuksu bölgede 100-120 °C aralığında depo modülündeki artış PLA'nın soğuk kristalizasyon davranışından kaynaklanmaktadır (Anna Nuzzo ve diğ., 2014; Walha ve diğ., 2018). Yarı kristal yapıdaki saf PA11 ise en düşük depo modülüne sahipken kristal fazın yük taşıma kapasitesi sayesinde incelenen

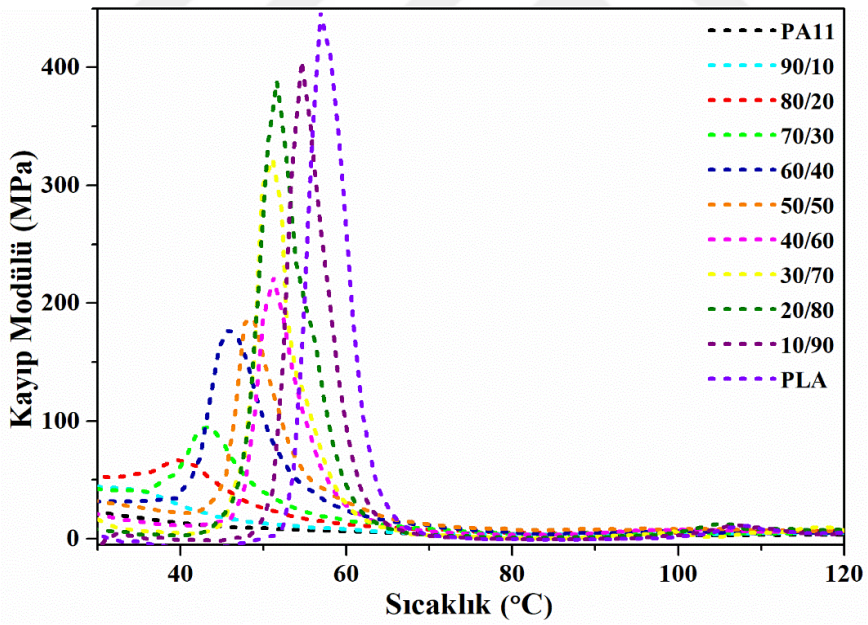
sıcaklık aralığında görece sabit bir eğilim sergilemiştir. PLA'nın E' değeri 50 °C'de 1800 MPa iken geçiş bölgesinin sonunda, 65 °C'de 10 MPa'a kadar düşmüştür. PA11 ise 26 °C'de 306 MPa E' değerine sahipken test sonunda 130 °C'de 109 MPa E' gözlenmiştir. PLA neredeyse %100 bir E' düşüşü gösterirken, bu düşüş PA11 için %64 civarındadır. Sonuç olarak yaklaşık 63 °C'den itibaren PA11'in E' değeri PLA'ya göre oldukça yüksektir. Bu durum, T_g'nin üzerinde, ısıtma sırasında PA11'in deformasyon hızının yavaşlamasına ve yapıdaki kristal fazın amorf fazın hareketliliğini kısıtlamasına atfedilmektedir (Anna Nuzzo ve diğ., 2014).



Şekil 4.13. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının depo modülü eğrileri

PA11/PLA karışımlarının depo modülleri iki saf polimer arasında değerlere sahiptir ve artan PLA miktarı ile hem camsı hem de kauçuksu bölgede yükselmiştir. Bu durum PLA'nın enerji depolama yeteneğinin yüksek olması ile ilgilidir. 60/40 bileşimden itibaren karışımlar PLA'ya benzer şekilde soğuk kristalizasyon davranışından dolayı depo modülünde artış sergilemişlerdir. Ayrıca camsı bölgede de 60/40 PA11/PLA karışımında bir sıçrama olduğu görülmektedir. Bu artış %40'tan itibaren PLA'nın uygulanan deformasyonu taşımaya önemli ölçüde katkı sunduğunu düşündürmektedir. SEM görüntülerinde gözlenen 60/40 karışımındaki kendi kendine uyumluluk davranışı da bu durumu desteklemektedir. Bu sonuç, kompozitlerin hazırlanması 60/40 matrisinin seçimini mantıklı kılmaktadır.

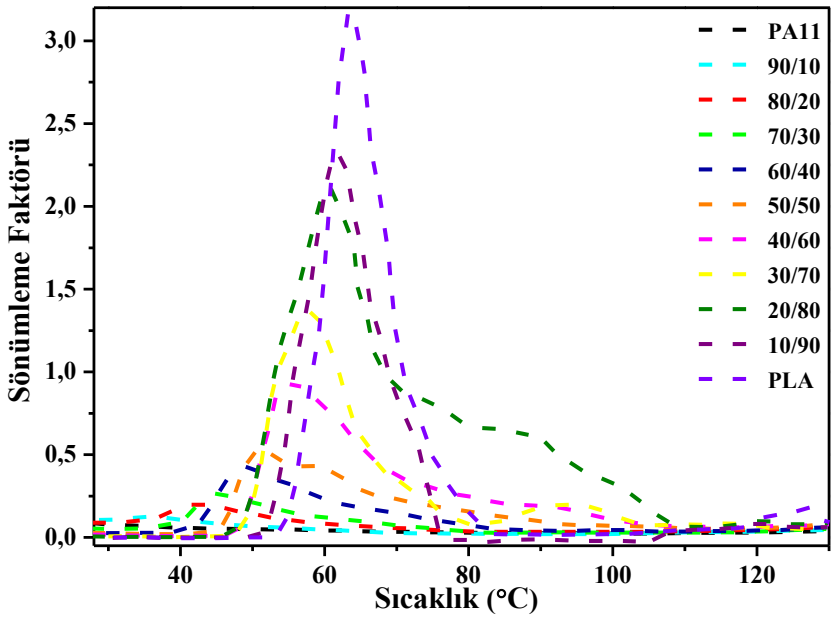
Polimerik malzemenin uygulanan sinüsodial deformasyonu dağıtma yeteneği kayıp modülünü (E") verir. Maksimum enerji dağılımı camsı geçiş sıcaklığında yani kayıp modülü pik sıcaklığında gerçekleşir. Bu sıcaklıktan sonra polimer zincirleri gevşemiş halde olduğundan artan sıcaklıkla E" giderek düşer (Karsli ve Aytac, 2013). Şekil 4.14'teki E"-sıcaklık eğrileri incelendiğinde tüm örnekler için düşük sıcaklıklarda daha düşük kayıp modülleri gözlenirken sıcaklık arttıkça polimer zincirlerinin segmental hareketinin artması ve böylece sürtünme enerjisinin dağılması sonucu kayıp modülü arttığı görülmektedir. E' sonuçlarına benzer şekilde PLA pik sıcaklığında PA11'e göre oldukça yüksek bir E" değerine sahiptir. Malzemenin viskoz davranışı ile ilgili olan E" değerinin yüksek olması dinamik reoloji ölçümü sonuçları ile de örtüşmektedir. PA11 ise ölçülen sıcaklık aralığında belirgin bir pik sergilememiştir. 80/20 karışım oranından itibaren E" piki gözlenmeye başlamıştır. E' eğrilerinde olduğu gibi 60/40 karışımında E" değerinde sıçrama olmuştur. Diğer yandan PLA'nın pik sıcaklığı 56 °C civarında iken eklenen PA11 miktarı arttıkça bu sıcaklık yani T_g azalmıştır.



Şekil 4.14. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının kayıp modülü eğrileri

Polimerik bir malzemenin sönümleme özellikleri elastik faz ile viskoz faz arasındaki dengeyi gösterir. Kayıp modülünün depo modülüne oranı mekaniksel kayıp faktörünü (sönümleme) verir. DMA sonucu elde edilen tan δ eğrilerinin piklerinden malzemenin T_g ile ilgili bilgi edinilebilir (Bagotia ve Sharma, 2019). Şekil 4.15'de verilen sönümleme faktörü eğrilerine göre saf PLA yaklaşık 64 °C'de tek bir belirgin pike sahiptir. İncelenen

sıcaklık aralığında, PA11'in tan δ piki gözlemlenememiştir. Bu nedenle saf PA11'e -20 – 125 °C aralığında DMA testi yaptırılmış ve buradan elde edilen sönümleme faktörü eğrisinden T_g değeri 28,9 °C olarak belirlenmiştir. Karışımlara bakıldığında ise PA11'e %20 PLA ilavesinden itibaren pik oluşmaya başlamıştır. Karışımdaki PLA miktarı arttıkça pik daha yüksek sıcaklıklara kaymış ve yüksekliği artmıştır. Diğer bir deyişle PLA'ya PA11 ilavesi ile PLA'nın T_g'si düşük sıcaklıklara kayarak PA11'e yaklaşmıştır. Bu durum PA11 ile PLA arasında gerçekleşen fazlar arası moleküler karışabilirliğe işaret etmektedir. Diğer yandan, pik yüksekliklerinin PLA'ya göre giderek düştüğü ve piklerin genişlediği görülmektedir. Tan δ eğrisinin pik yüksekliği ve keskinliği, polimer zincirlerinin segmental hareketliliğinden ve kristaliniteden etkilenmektedir. Amorf PLA'nın zincir hareketliliği yüksek olduğundan yüksek ve keskin bir tan δ pik sergilemiştir. Ayrıca, genişleyen tan δ pikleri gevşeme süresi aralığının genişlediğine de işaret etmektedir. Bu da farklı zincirlerin moleküler yakınlığından kaynaklanmaktadır (Utracki ve Wilkie, 2014). Ek olarak, pik yüksekliklerindeki bu değişimler PA11 ve PLA arayüzeyinde bir kopolimer oluşumu veya kristalinite artışı sonucu zincir hareketliliğinin azalmasına atfedilebilir (Walha ve diğ., 2018; Yu ve diğ., 2019). PA11/PLA karışımlarının geniş ve daha düşük pik yüksekliği sergilemesi PLA'nın kristalinitesinin harmanlama ile arttığına işaret etmektedir. Kristalinite artışı, DSC analizi ile de doğrulanmıştır (Bkz. Tablo 4.2).



Şekil 4.15. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının sönümleme faktörü eğrileri

4.1.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının ısıl özellikleri DSC ile belirlenmiştir. DSC analizinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve % kristalinite değeri (X_c) Tablo 4.2'de verilmiştir.

PLA'nın T_g'si 59,8 °C olarak ölçülürken, PA11'in DSC eğrisinde T_g değeri gözlenmemiştir. Bu yapıdaki düşük amorf fraksiyona ve yapıdaki güçlü hidrojen bağlarına atfedilebilir (F. Zhu, Su, ve diğ., 2020). Kullanılan PA11'in T_g değerinin 28,9 °C olduğu DMA sonuçlarından bilinmektedir. PLA'nın T_g'si, PA11 ile harmanlanması ile düşmüş ve PA11/PLA karışımları 48-58 °C aralığında tek bir T_g sergilemişlerdir. PLA'nın T_g'si, PA11'in T_g'sine doğru kaymıştır. Bu durum polimerlerin kısmi karışabilirliğine işaret etmektedir (R. Patel ve diğ., 2014).

Tablo 4.2. PA11, PLA ve PA11/PLA karışımlarının DSC verileri

Numune	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	T_m^{PLA} (°C)	T_m^{PA11} (°C)	X_c^{PA11} (%)	X_c^{PLA} (%)
PA11	$28,9_{DMA}$	-	151,1	-	182,0	16,2	-
90/10	49,5	-	155,8	-	183,8	16,6	-
80/20	48,7	-	155,7	138,3	182,8	17,2	7,4
70/30	49,2	107,8	149,7	144,2	185,2	16,3	5,7
60/40	49,6	109,9	151,1	146,5	184,0	12,9	2,3
50/50	48,9	107,2	157,5	146,8	184,5	15,1	2,8
40/60	52,9	120,8	158,3-94,9	147,4	185,1	15,8	5,7
30/70	55,8	121,4	159,4-97,8	148,1	185,9	11,3	4,3
20/80	55,6	119,7	159,3-99,1	147,2	186,0	14,5	5,4
10/90	57,7	120,4	160,1-100,6	148,7	187,4	15,7	4,4
PLA	59,8	121,2	-	149,0	-	-	0,44

Saf PLA 121,2 °C'de soğuk kristalizasyonu gösteren ekzotermik bir pik sergilemiştir. Soğuk kristalizasyon davranışı; eriyik haldeki malzemenin eriyikten soğutulması sırasında yüksek soğutma hızı nedeniyle kristallenmeye fırsat bulamamasından kaynaklanmaktadır. Böylece, soğutma esnasında oluşan amorf fazın, DSC'de T_g'nin üzerine ısıtıldığında zincirleri tekrar düzenlenerek kristallenme eğilimi gösterir ve soğuk kristalizasyon ekzotermi gözlenir (Ucpinar ve Aytac, 2019). 90/10 ve 80/20 PA11/PLA karışımları hariç diğer bileşimler PLA'ya benzer soğuk kristalizasyon sergilemişlerdir. Harmanlama PLA'nın T_{cc}'sini azaltmıştır, bu da PA11 ilavesinin PLA'nın soğuk kristalizasyon kabiliyetini geliştirdiğini ve kristalizasyon sürecini hızlandırdığını göstermektedir.

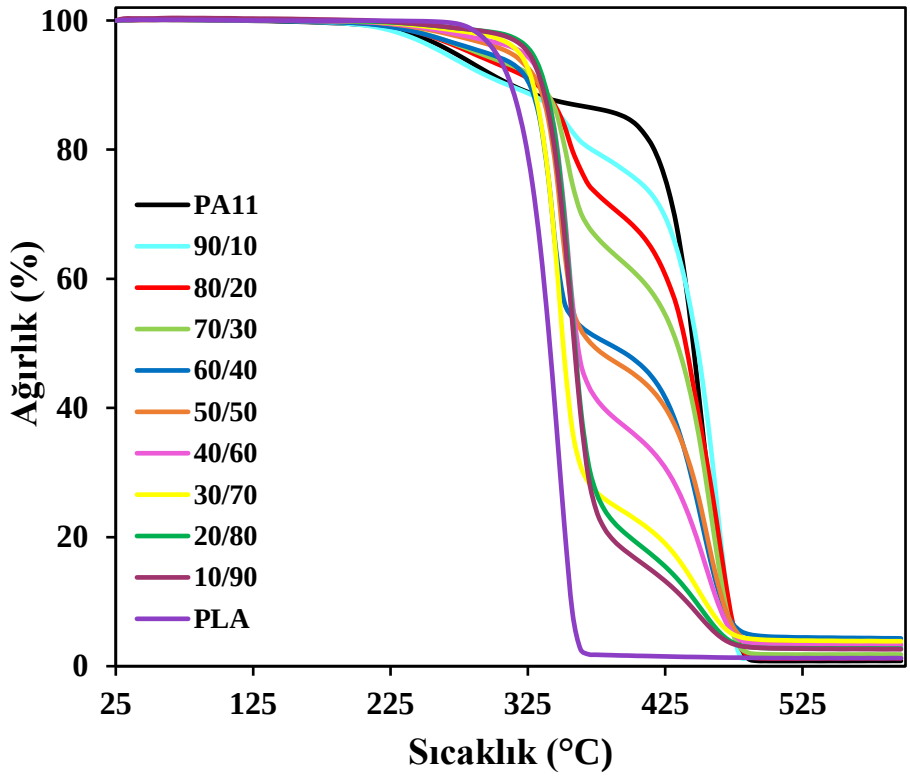
Saf PA11 soğutma basamağında 151,1 °C'de hızlı kristallenmeye işaret eden keskin ve dar bir kristalizasyon pikine sahiptir. Bu sıcaklıkta PA11 yapısındaki N-H bağlarının hızlı bir şekilde hidrojen bağı oluşturarak kristalizasyon için elverişli duruma geldiği raporlanmıştır (F. Zhu, Yu, ve diğ., 2020). Saf PLA'nın soğutma basamağında ise yavaş kristallenme hızından dolayı herhangi bir pik gözlenmemiştir. 50/50 bileşimine kadar PA11/PLA karışımları 149-158 °C aralığında tek bir T_c piki sergilemişlerdir. PLA oranı %60 ve üzerinde olduğunda ise soğutma adımında 94-100 °C aralığında ikinci bir T_c piki görülmüştür. Bu davranış "sınırlı veya fraksiyonlu kristalizasyon" olarak bilinmektedir. Matris ve dağılmış faz şeklinde damlacık morfolojisine karışamayan polimer karışımlarında, dağılmış fazın kristallenebildiği durumlarda bu davranışa rastlanmaktadır (Tol ve diğ., 2005; F. Zhu, Yu, ve diğ., 2020). Buna göre 40/60 bileşiminden itibaren karışımlarda PLA'nın matris PA11'in ise dağılan faz olduğu anlaşılmaktadır. Burada PA11'in kristalizasyon davranışı damlacık hacmine göre değişecektir (Tol ve diğ., 2005). PLA/PA11 karışımları için benzer sonuçlar daha önce bildirilmiştir (Stoclet ve diğ., 2011; F. Zhu, Yu, ve diğ., 2020). Zhu ve arkadaşları düşük T_c'deki pikin küçük boyutlu, mükemmel olmayan kristallere ve yüksek T_c'deki pikin ise görece büyük hacme sahip daha mükemmel kristallere karşılık geldiğinden bahsetmişlerdir (F. Zhu, Su, ve diğ., 2020; F. Zhu, Yu, ve diğ., 2020).

PA11/PLA karışımları 80/20 bileşiminden itibaren sırasıyla PLA ve PA11'in erime noktalarına karşılık gelen 182 °C ve 149 °C'de iki erime pikine sahiptir ve bu karışımların iki ayrı fazdan oluştuğunu göstermektedir. Karışımların kristalinitesi

değerlendirildiğinde, %16,2 olan saf PA11'in $\%X_c$ değeri %30 PLA ilavesinden itibaren azalmıştır. Bu, PLA'nın PA11'in kristallenme davranışını engellediğini gösterir. Saf PLA'nın kristalinitesi ise PA11 ilavesi ile artmış ki bu da PA11'in çekirdeklendirici etkisinden kaynaklanmaktadır. Benzer sonuçlar PA11/PLA karışımları için Zhu ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır (F. Zhu, Su, ve diğ., 2020).

4.1.8. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Saf PA11, PLA ve farklı bileşimlerde hazırlanmış PA11/PLA karışımlarının ısıl dayanım eğrileri Şekil 4.16'da verilmiştir. Ayrıca numunelerin ısıl bozunma verileri Tablo 4.3'te özetlenmiştir.



Şekil 4.16. Saf polimerler ve PA11/PLA karışımlarının TGA eğrileri

PA11, ilki yapısındaki plastikleştiriciye, ikincisi ise poliamidin ana bozunmasına atfedilebilecek iki basamaklı bozunma sergilemiştir. Birinci bozunma basamağı 245-320 °C aralığında yaklaşık %7'lik bir kütle kaybı ile gerçekleşirken, ikinci basamak bozunması 426 °C civarlarında başlamıştır. PA11'in PA6, PA66 ve PA12'ye benzer iyi bir ısıl dayanım sergilediği söylenebilir.

Saf PLA ise 300 °C civarında başlayan tek basamaklı bir bozunma sergilemiştir. İki polimerin karıştırılması ile her birinin bozunmasını gösteren üç basamaklı TGA eğrileri elde edilmiştir. İlk aşama PA11'in birinci basamak bozunmasını, ikinci aşama PLA bozunmasını, üçüncü aşama ise PA11 bozunmasını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde PA11'in ilk basamak bozunmasının PLA ilavesi daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmüştür. PLA bozunma basamağına bakıldığında da karışımdaki PA11 miktarı arttıkça PLA'nın ısıl kararlılığının iyileştiği gözlenmiştir. Bu gelişme, muhtemelen PLA'nın buharlaşma sürecini engelleyebilen bir yalıtım bariyeri görevi gören PA11 fazının "labirent etkisinden" kaynaklanmaktadır (Izzo Renzi ve diğ., 2016).

Tablo 4.3. PA11, PLA ve PA11/PLA karışımlarının TGA verileri

Numune	T_{d5} (°C)	T_{max-1} (°C)	T_{max-2} (°C)	T_{max-3} (°C)	Kalıntı miktarı (%, 600 °C)
PA11	270,8	278,7	-	449,8	0,82
90/10	263,6	265,3	354,2	462,0	1,3
80/20	284,6	267,7	354,3	464,5	1,25
70/30	289,2	269,3	353,8	458,7	1,81
60/40	294,7	257,8	342,9	451,9	4,30
50/50	311,4	-	349,8	455,3	3,34
40/60	321,9	-	353,8	454,8	3,21
30/70	319,0	-	347,5	449,4	3,87
20/80	328,2	-	356,7	452,4	2,73
10/90	325,3	-	357,2	451,1	2,61
PLA	301,4	-	347,1	-	1,25

4.2. Tek Katkı İçeren PA11/PLA Kompozitlerinin Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Doktora tezinin bu bölümünde PA11/PLA/KE, PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin özellikleri incelenip sunulmuştur. Öncelikle katkıların proses koşullarının belirlenmesi için yapılan ön deneme sonuçları Bölüm 4.2.1'de paylaşılmıştır.

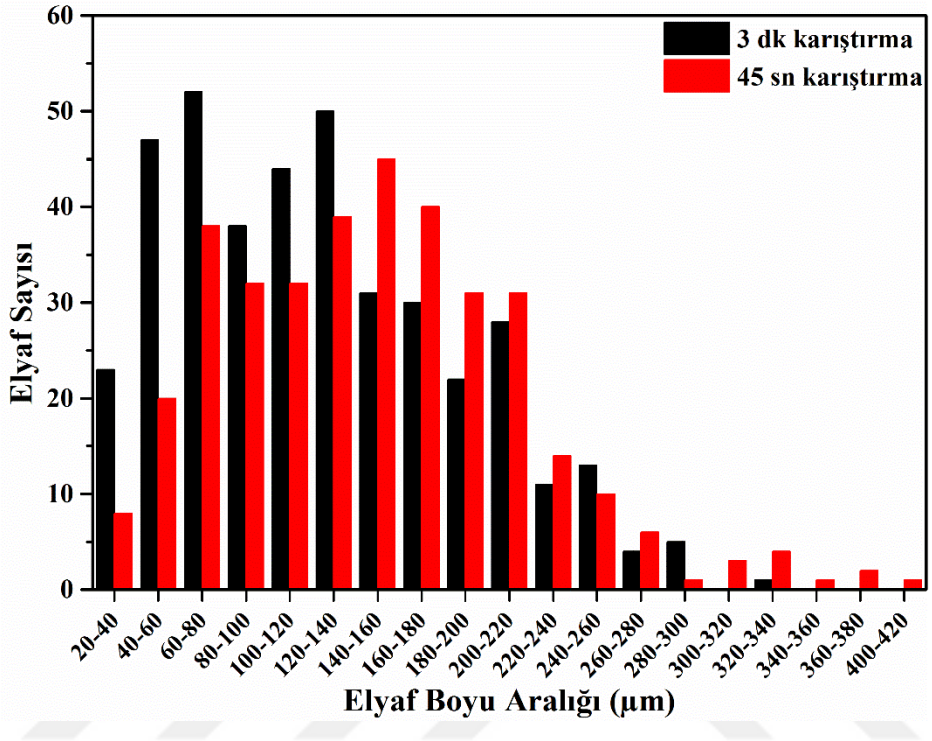
4.2.1. Ön Denemeler

4.2.1.1. PA11/PLA/KE Proses Koşullarının Belirlenmesi

Elyaf takviyeli kompozitlerde, kompozitin takviye performansı elyaf uzunluğundan önemli derecede etkilenmektedir. Ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama, basınçla kalıplama gibi elyaf takviyeli kompozit üretiminde kullanılan yöntemler sırasında elyaflar kırılmakta ve boyları kısalmaktadır. Kırılmalar matris-elyaf, elyaf-elyaf ve elyaf-proses ekipmanı duvarındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu etkileşimler ile kısalan elyaf boyları kompozit içinde daha fazla elyaf sonu varlığına yol açar. Kompozite uygulanan mekanik stres esnasında bu elyaf sonlarından mikro çatlaklar oluşmaya başlar ve elyaf boyunca ilerleyen çatlaklar kompozitin kırılmasını kolaylaştırır. Dolayısıyla elyaf boyunun çok kısa olması malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir (Karsli ve Aytac, 2013; Pierson ve diğ., 2019). Mekanik özelliklerin yanında KE takviyeli kompozitlerin elektriksel iletkenliği de elyaf boyundan etkilenmektedir. Polimerik bir kompozite iletkenlik kazandırmanın yolunun matris içinde elektron transferine olanak sağlayacak iletken katkı ağ yapısının oluşmasına bağlı olduğundan bahsedilmişti. Kompozitin hazırlanması sırasında oluşabilen bu iletken ağ yapısı; matris ve katkının özelliklerine ve de işleme koşullarına bağlıdır. Elyaf boyunun da iletkenliği önemli ölçüde etkilediği raporlanmıştır (Unterweger ve diğ., 2020). Bu nedenle, elyaf kırılmasını mümkün olduğunca önlemek için bir proses optimizasyon çalışması yapılmıştır. İki farklı ekstrüzyon KE karıştırma süresinde hazırlanan numunelerin çekme testi ile mekanik özellikleri ve elyaf boyu dağılımları belirlenerek uygun süre seçilmiştir.

İlk olarak polimerler ve ağırlıkça %20 KE aynı anda beslenerek 3 dk karıştırma yapılmıştır. İkinci yöntemde ise; polimerler önce beslenip 2.15 dk karıştırılmış sonrasında ağırlıkça %20KE eklenerek 45 sn daha karıştırmaya devam edilmiştir. Üretilen 20KE kompozitlerinin analizi sonucu elde edilen ortalama sayı bazında nihai lif uzunluğu dağılımları Şekil 4.17'de görülmektedir. Karıştırma öncesi tüm KE boyları eşit ve 6 mm'dir. Her iki karıştırma süresinden sonra lif uzunluklarında genel bir azalma olmuştur. Genel olarak ölçülen lif uzunlukları 20–420 µm aralığında değişmiştir. 3 dk karıştırma yapıldığında ortalama elyaf boyu 109 µm, 45 sn karıştırma yapıldığında ise 141 µm'dir. 3 dk karıştırma işleminde en fazla elyaf 60-80 µm aralığında gözlenirken, 45 sn karıştırma için 140-160 µm aralığındadır. 3 dk karıştırmada en uzun elyaf boyu 320-340 µm, 45

sn'de ise 400-420 µm aralığında ölçülmüştür. Artan karıştırma süresi ile karışım ekstrüder kovanı içinde daha uzun süre kayma kuvvetlerine maruz kaldığından lif kırılmasının arttığı, boylarının kısaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.17. Ağırlıkça %20 KE içeren kompozitte karıştırma süresinin elyaf boyu dağılımı üzerine etkisi

Tablo 4.4. 20KE kompozitinde KE karıştırma süresinin mekanik özelliklere etkisi

KE karıştırma süresi	Kopmada uzama (%)	Çekme dayanımı (MPa)	Modül (MPa)
3 dk	4,5	60	3485,6
45 sn	7,1	75,1	6770

Tablo 4.4'te 3 dk ve 45 sn KE karıştırma sürelerinde hazırlanan 20KE numunelerine ait mekanik özellikler görülmektedir. 3 dakika karıştırılarak hazırlanan numune 60 MPa çekme dayanımı ve 3485,6 MPa modül sergilemiştir. KE 45 saniye karıştırıldığında ise çekme dayanımı ve modül sırasıyla 75.1 MPa ve 6770 MPa olarak ölçülmüştür. Çekme dayanımı ve modülü belirleyen ana faktörler; matris ve elyafın içsel özellikleri, elyaf miktarı, boyu ve oryantasyon durumudur. Enjeksiyonla kalıplanmış elyaf takviyeli

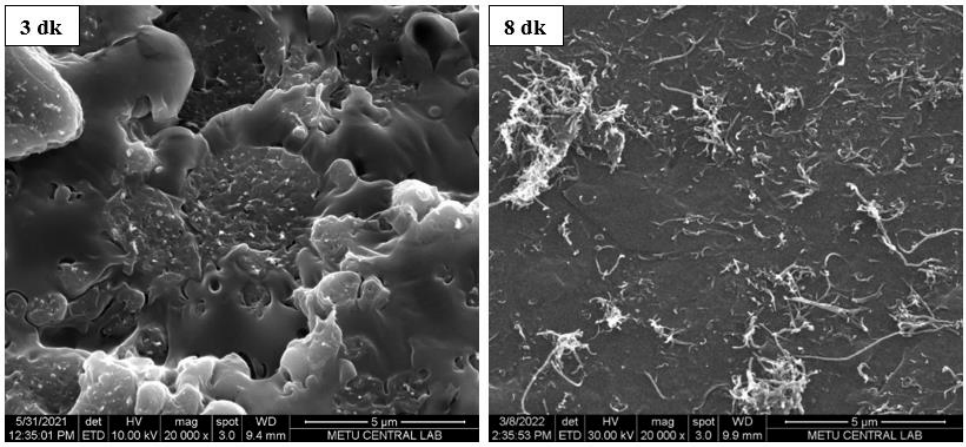
kompozitlerde akış yönünde bir yönlenme gerçekleşeceğinden elyaf boyu yönlenme dolayısıyla da dayanım ve modül üzerinde kritik öneme sahiptir. Elyafın kompozitte takviye görevini verimli bir şekilde yerine getirebilmesi için "kritik elyaf boyu" denilen minimum bir uzunluğa sahip olması gerekmektedir. Bu uzunluğun altında, çekme esnasında elyaf matristen ayrılacağından stres aktarımı yetersiz kalır ve takviye verimi düşer (Seong ve diğ., 2019; Unterweger ve diğ., 2020). KE karıştırma süresinin kopmada uzama değeri üzerindeki etkisi de benzer olmuştur. PA11/PLA matrisinin %260 olan uzama değeri %20 KE ilavesi ile keskin bir düşüş sergilemesinin yanında karıştırma süresinin uzaması ile de düşüş devam etmiştir. KE 3 dakika karıştırılarak hazırlanan numunenin uzaması %4,5 iken 45 sn karıştırma durumunda uzama %7,1'dir. Literatür ile de uyumlu olan bu durum kırılma mekanizması ile açıklanabilir. Buna göre; lif boylarının kısalması ile matristeki elyaf sonları artar ve bu noktalarda yüksek stres birikmeler oluşur. Dolayısıyla da bu noktalarda mikro çatlaklar oluşmaya başlar ve kritik bir çatlak seviyesinde kopma gerçekleşir (S. Y. Fu ve diğ., 2000; Karsli ve Aytac, 2013; Unterweger ve diğ., 2020). Ön denemeler sonucu elde edilen veriler, uzun karıştırma süresinin mekanik özellikleri düşürdüğünü açıkça göstermiştir. Bu sonuçlara dayanarak KE'nin son 45 sn ekstrüdere beslenmesine karar verilmiştir.

4.2.2.2. PA11/PLA/ÇDKNT Proses Koşullarının Belirlenmesi

PA11/PLA/ÇDKNT kompozitleri ilk olarak 3 dk karıştırma süresinde hazırlanmış ve mekanik özellikleri, EMKV değerleri ölçülmüştür. Kompozitlerde beklenilen seviyede gelişmeler elde edilemediğinden proses süresi değişikliğine gidilmiştir. Bilindiği üzere nano katkıların polimer matris içindeki dağılımları malzeme özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Nano katkılı polimerik kompozitler ile ilgili çeşitli çalışmalar incelendiğinde katkıların matris içindeki dispersiyonunun proses koşullarına göre değiştiği görülmüştür. Artan karıştırma süresi ile nano parçacıkların matris içindeki dağılımının iyileştiği ve aglomerat boyutunun da uzun karıştırma sonucu küçüldüğü bildirilmiştir (Ha ve diğ., 2010; Hassouna ve diğ., 2011; Liebscher ve diğ., 2013; Tambe ve diğ., 2013). Buradan yola çıkarak matris içindeki nano katkıların dağılımını daha iyi sağlayabilmek amacı ile PA11/PLA/ÇDKNT kompozitleri 8 dk karıştırma süresi kullanılarak üretilmiştir. Elde edilen kompozitlerin bazı bileşimleri morfolojik, mekanik

ve EMKV performansları açısından karşılaştırılarak uygun karıştırma süresi belirlenmiştir.

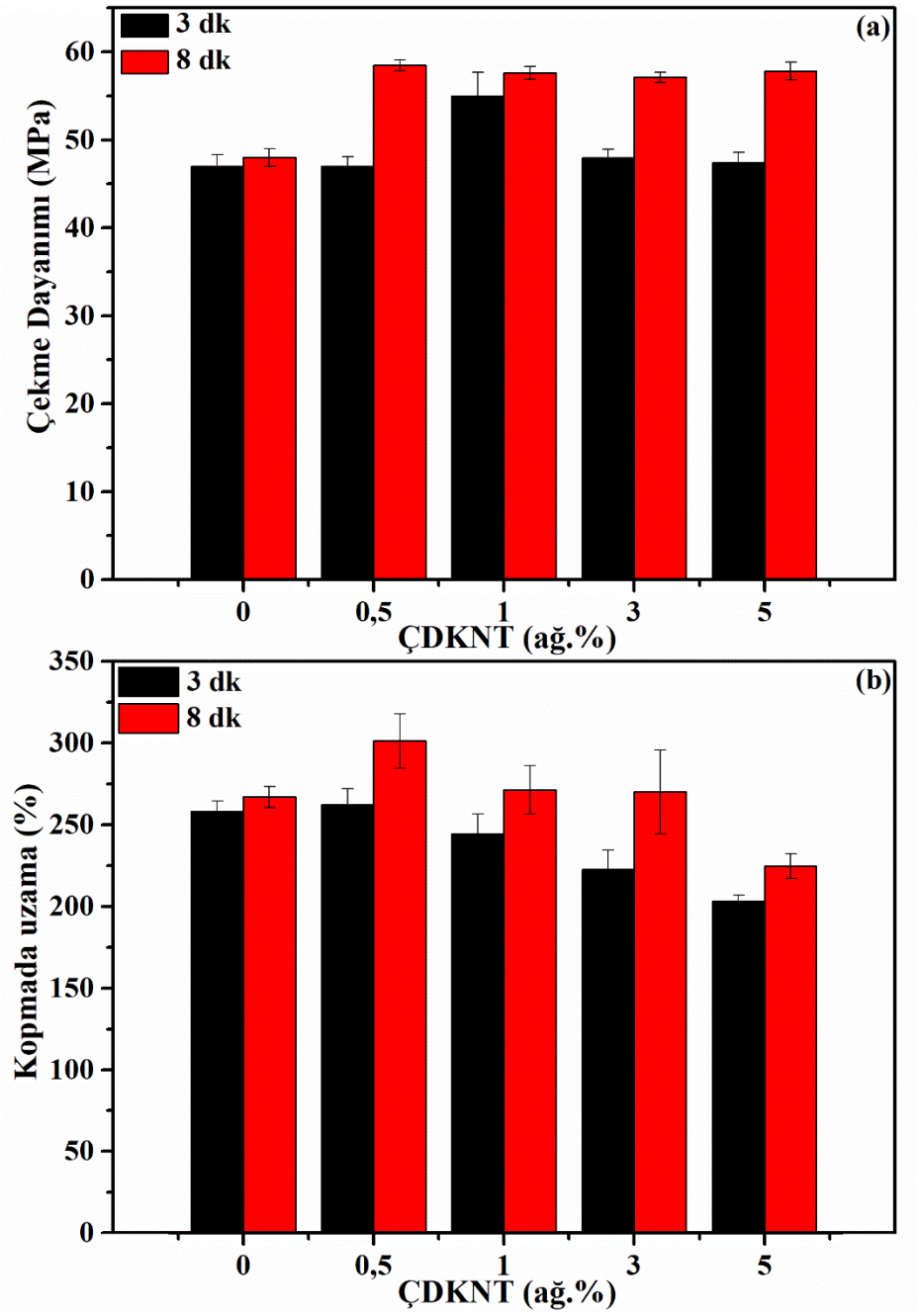
Ağırlıkça %5 ÇDKNT içeren kompozitin ekstrüzyon karıştırma süresinin ÇDKNT dağılım durumuna etkisinin değerlendirilebilmesi için sıvı azotla kırılan numune yüzeyleri SEM ile görüntülenmiş ve görüntüler Şekil 4.18'de verilmiştir. 3 dk karıştırma durumunda nanotüplerin matris içinde homojen olarak dağılmadığı ve tüpler arası güçlü etkileşimler nedeniyle belirli noktalarda topaklanma olduğu açıkça görülmektedir. Karıştırma süresi arttırıldığında, dağılım 3 dakikalık karıştırmaya kıyasla bir miktar iyileşmiştir. 8 dk karıştırma ile hazırlanan kompozitte nanotüplerin silindirik şekilleri daha belirgindir. ÇDKNT'lerin tüp-tüp etkileşimleri az da olsa engellenmiş ve bireysel dağılımları sağlanmıştır denilebilir.



Şekil 4.18. 5ÇDKNT kompozitinin farklı karıştırma sürelerinde SEM görüntüleri (20000x)

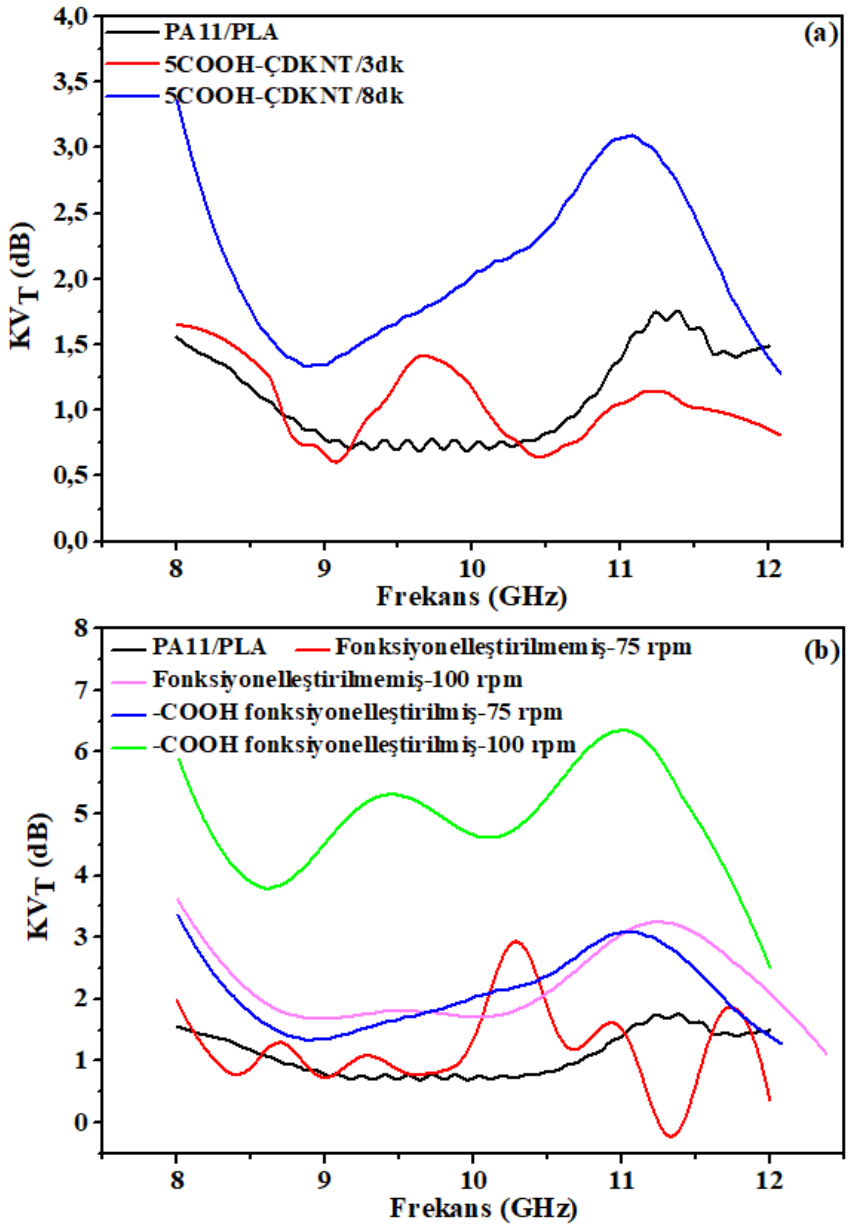
Şekil 4.18 (a-b) PA11/PLA/ÇDKNT'nin çekme dayanımı ve kopmada uzamasını, ÇDKNT miktarı ve karıştırma süresinin fonksiyonu olarak göstermektedir. PA11/PLA karışımı kompozitler ile karşılaştırma yapabilmek adına 8 dk karıştırma ile hazırlanmış yaklaşık %275 uzama ve 47,8 MPa dayanım ile sünek bir davranış sergilemiştir. 3 dk karıştırma süresine göre matrisinin kopmada uzama ve çekme dayanımı değerlerinde belirgin bir değişim olmazken, modül değeri 1870 MPa'dan 16414 MPa' kaymıştır. Yapıya ÇDKNT ilavesi ile 3 dk karıştırma süresinde belirgin bir değişim olmazken, karıştırma süresi 8 dk uygulandığında çekme dayanımı artmıştır. SEM sonuçlarında da gözlenen, uzun karıştırma ile ÇDKNT'lerin daha iyi dağılması sonucu matristen katkıya

stres aktarımı iyileşmiş bu da dayanımda artış sağlamıştır. Kopmada uzama grafiği incelendiğinde, genel olarak tüm kompozitlerin sünek yapıda oldukları görülebilir. Karıştırma süresinin artışı topaklanmayı azalttığından uzamayı da artırmıştır. Ağırlıkça %5 ÇDKNT içeren kompozitin uzaması, aglomerasyon nedeniyle bir miktar düşmüştür. Genel olarak karıştırma süresi artışının mekanik özellikleri iyileştirdiği literatürden de bilinmektedir (Al-Saleh, 2015).



Şekil 4.19. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinde karıştırma süresinin mekanik özelliklere etkisi (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama

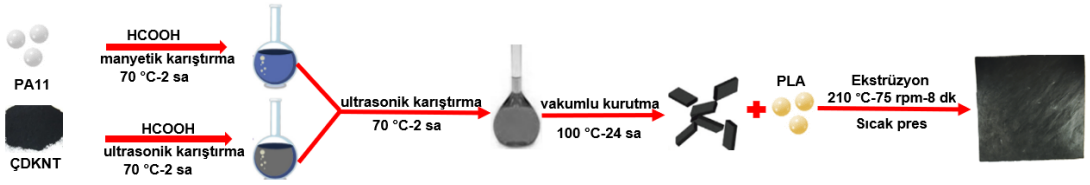
İletken kompozitler elde edebilmek için nano katkıların matris içinde dağılımlarının iyi olması ve iletken bir ağ yapısı oluşturmaları gerektiği bilinmektedir. Bu nedenle karıştırma süresinin morfolojik ve mekanik özelliklerin yanı sıra elektriksel ve EMK performansları üzerinde de belirgin etkileri olacağı düşünülmüş ve kompozitlerin EMKV değerleri belirlenmiştir. Belirli oranlarda katkı içeren PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin EMKV ölçümleri X-bant aralığında farklı nanotüp çeşidi ve proses koşulları için gerçekleştirilmiş ve toplam kalkanlama verimlilikleri (KV_T) üzerinden karşılaştırmalar yapılmıştır.



Şekil 4.20. ÇDKNT türü ve proses koşullarının 5ÇDKNT kompozitinin X bant bölgesindeki KV_T değerine etkileri

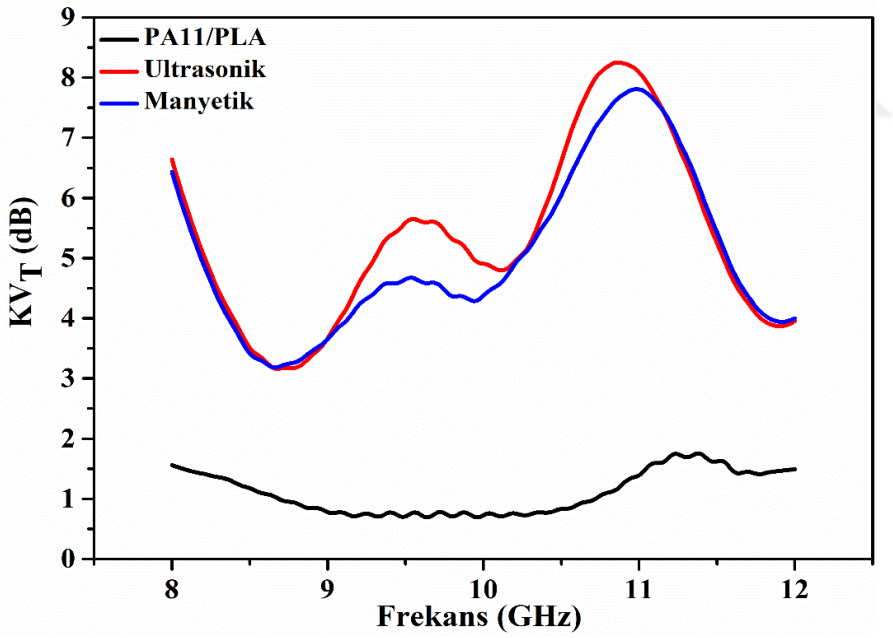
Şekil 4.20 (a-b)'de takviye edilmemiş PA11/PLA matrisinin çalışılan frekans aralığında 0-1,5 dB civarı EMKV sergilediği görülmektedir. Yani polimerik matris EM radyasyona karşı şeffaftır. Literatürden bildiğimiz kadarı ile ÇDKNT ilavesi polimerlerin EMK özelliğini geliştirmede oldukça etkindir. Örneğin, Ahmad ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada PLA/PEG/ÇDKNT kompozitlerinin ağırlıkça %0.8-4 ÇDKNT içeriğinde 13-42 dB EMKV sergilediği raporlanmıştır (A. F. Ahmad ve diğ., 2020). Tez kapsamında ilk olarak PA11/PLA/ÇDKNT kompozitleri -COOH ile fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT kullanılarak 75 rpm'de 3 dk karıştırma süresinde hazırlanmış ve %5 ÇDKNT içeren örneğe X bant bölgesinde EMKV ölçümü yapılmıştır. Eğrilerden de görülebileceği üzere PA11/PLA/ÇDKNT'nin 3 dk karıştırılması ile EMK özelliği elde edilememiştir. Literatürden elde edilen bilgilere göre ÇDKNT miktarı arttıkça EMKV değerinin artması beklenmektedir. İlk ölçümde %5 ÇDKNT yüklemesinde bile kalkanlama elde edilemediğinden daha düşük oranda ÇDKNT içeren örneklere EMKV ölçümü yapılmamıştır. Bu sürede EMK elde edilemediğinden proses koşulu değişikliğine gidilmiştir. PA11/PLA/ÇDKNT nanokompozitleri COOH-ÇDKNT kullanılarak 8 dk karıştırma süresi, 75 ve 100 rpm'de hazırlanmıştır. Ayrıca, kullanılan nanotüp türünün etkisini görebilmek amacı ile de fonksiyonelleştirilmemiş ÇDKNT kullanılarak kompozit hazırlanmış ve EMKV özelliği X bant bölgesinde incelenmiştir. Görüldüğü gibi karıştırma hızı ve nanotüp çeşidinin EMKV üzerinde belirgin bir etkisi olmamıştır. En yüksek EMKV değerini %5 fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT takviyeli 8 dk-100 rpm'de hazırlanan kompozit 6 dB civarında sergilemiştir. Bu verimlilik değeri zayıf kalkanlama olarak kabul edilmekte ve EM dalgaların yaklaşık %70 engellenmesi anlamına gelmektedir (Bheema ve diğ., 2021; Mıstık ve diğ., 2017). Benzer sonuçlar literatürde mevcuttur. Bheema ve ark. çalışmalarında ÇDKNT takviyeli PP/MAgPP kompozitlerini ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemleri ile hazırlamışlar 2 mm kalınlığındaki örneklerin EMKV değerlerini X bant aralığında incelemişlerdir. En yüksek EMKV değeri %2 ÇDKNT içeren örnek için 5,9 dB olarak ölçülmüş ve bunun %74,29 dalga gücü zayıflamasına karşılık geldiği bildirilmiştir (Bheema ve diğ., 2021).

ÇDKNT takviyeli nanokompozitlerin EMKV performansını artırmak için çözeltiden karıştırma ve ekstrüzyon yönteminin birleştirildiği bir yöntem denenmiştir (Bkz. Şekil 4.21).



Şekil 4.21. Çift karıştırma yöntemi ile kompozit hazırlanması

Bu yöntemde; PA11 granülleri formik asit içinde çözdürülmüştür. Diğer yandan ÇDKNT'ler de formik asite eklenmiş ve ultrasonik banyoda dağıtılmıştır. PA11 çözeltisi ve ÇDKNT süspansiyonu karıştırılarak birinci yöntem olarak ultrasonik banyoda, ikinci yöntem olarak manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen karışım petri kaplarına dökülerek çözücü uçurulmuş ve filmler elde edilmiştir. Ardından iki farklı yöntemle elde edilmiş olan PA11/ÇDKNT filmleri küçük parçalara kesilerek ekstrüzyon işlemine hazırlanmıştır. PA11/ÇDKNT ekstruderde 210 °C, 75 rpm, 8 dk ekstrüzyon koşullarında PLA ile seyreltilerek %5 ÇDKNT içeren PA11/PLA/ÇDKNT kompoziti üretilmiştir. Bu örneklere ait KV eğrileri Şekil 4.22'de görülmektedir.



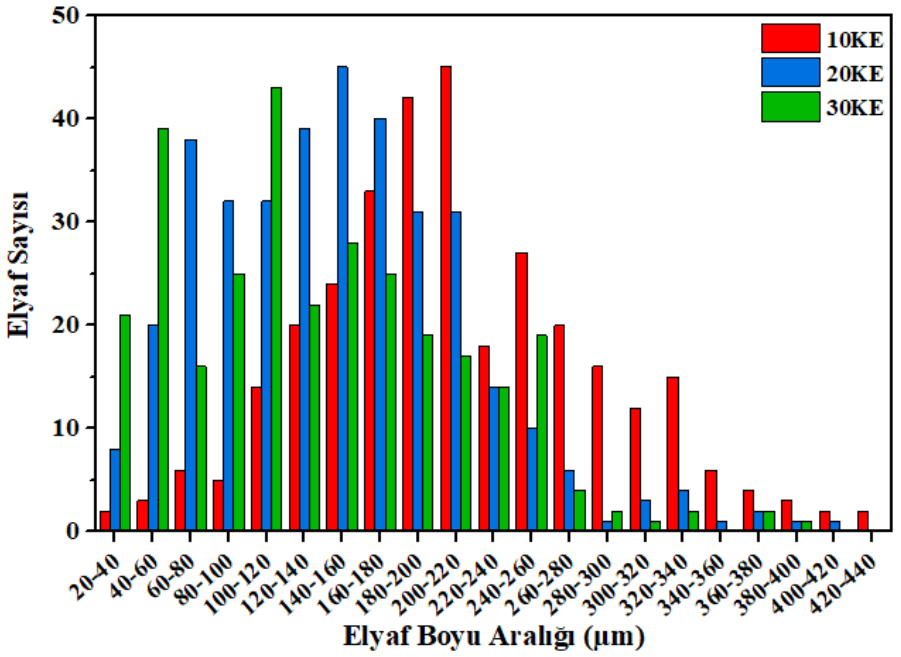
Şekil 4.22. Çift karıştırma yöntemi ile hazırlanan 5ÇDKNT örneklerinin EMKV eğrileri

Çift karıştırma yöntemi ile hazırlanan numuneler de 10 dB altında yani zayıf kalkanlama sergilemişlerdir. Çeşitli ön denemeler sonucu güçlü bir EMK performansına ulaşılamadığından, SEM ve mekanik özellikler değerlendirilerek PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin 8 dk karıştırma süresinde hazırlanmasına karar verilmiştir. Nano katkılı

kompozitlerin benzer proses koşullarında üretilmesi için GNP takviyeli kompozitler de aynı şartlarda hazırlanmıştır.

4.2.2. PA11/PLA/KE Kompozitlerinin Elyaf Boyu Dağılımı Analizi

Bölüm 4.2.1.1'de de bahsedildiği gibi elyaf takviyeli kompozitlerde matris içindeki liflerin boy dağılımları kompozit özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu nedenle PA11/PLA/KE kompozitlerinin elyaf boyu dağılımları belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.23'te gösterilmiştir.

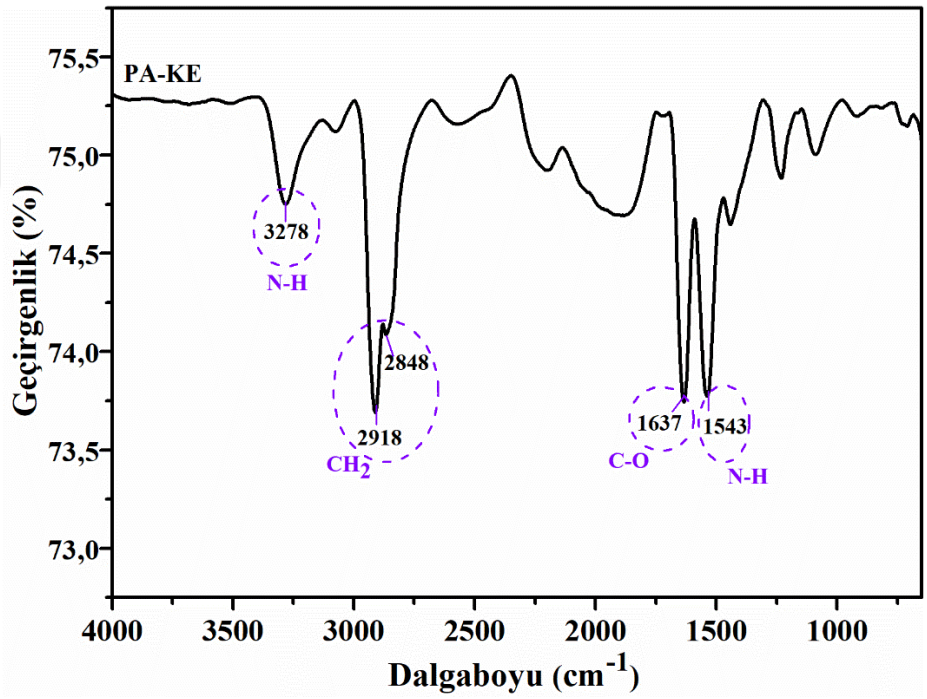


Şekil 4.23. KE oranının elyaf boyu dağılımı üzerine etkisi

Ortalama elyaf boyları 10KE için 200 µm, 20KE için 141 µm, 30KE için ise 132 µm'dir. En fazla elyaf 160-200 µm boy aralığında görülmüştür. En kısa elyaf boyu aralığı 20-40 µm olarak ölçülmüş ve bu aralıkta en fazla elyafa 30KE kompozitinde rastlanmıştır. En uzun elyaf boyu aralığı 420-440 µm boy aralığındadır ve bu aralıkta en fazla elyafa 10KE kompozitinde ulaşılmıştır. Genel olarak matris içindeki elyaf oranı arttıkça proses sırasında artan kesme kuvvetlerinin etkisi ile elyaf boyu kısalmıştır. Matris-elyaf, ekipman-elyaf ve elyaf-elyaf etkileşimleri kompozitteki elyafın boyunu etkilemektedir. Kovana beslenen elyaf miktarı fazla olduğunda elyaf-elyaf etkileşimleri arttığından, beslenen lifler birbirlerine çarparak kırılmıştır. Benzer etkiler farklı çalışmalarda da bildirilmiştir (Alonso-Montemayor ve diğ., 2020; Magniez ve diğ., 2014).

4.2.3. Matris ve Katkılar Arasındaki Etkileşimlerin FTIR ile İncelenmesi

Polimer matris ve katkı arasındaki etkileşimler fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşebilir. Katkı ve matris arasında oluşan kimyasal etkileşimler özelliklerin geliştirilebilmesi açısından önem taşımaktadır. Tez kapsamında PA11/PLA matrisi ile katkılar arasındaki etkileşimleri, kimyasal bir bağlanma olup olmadığını incelemek amacıyla FTIR spektroskopisi kullanılmıştır. Bu bölümde KE, ÇDKNT ve GNP içeren kompozitlerin FTIR sonuçları tartışılmıştır.

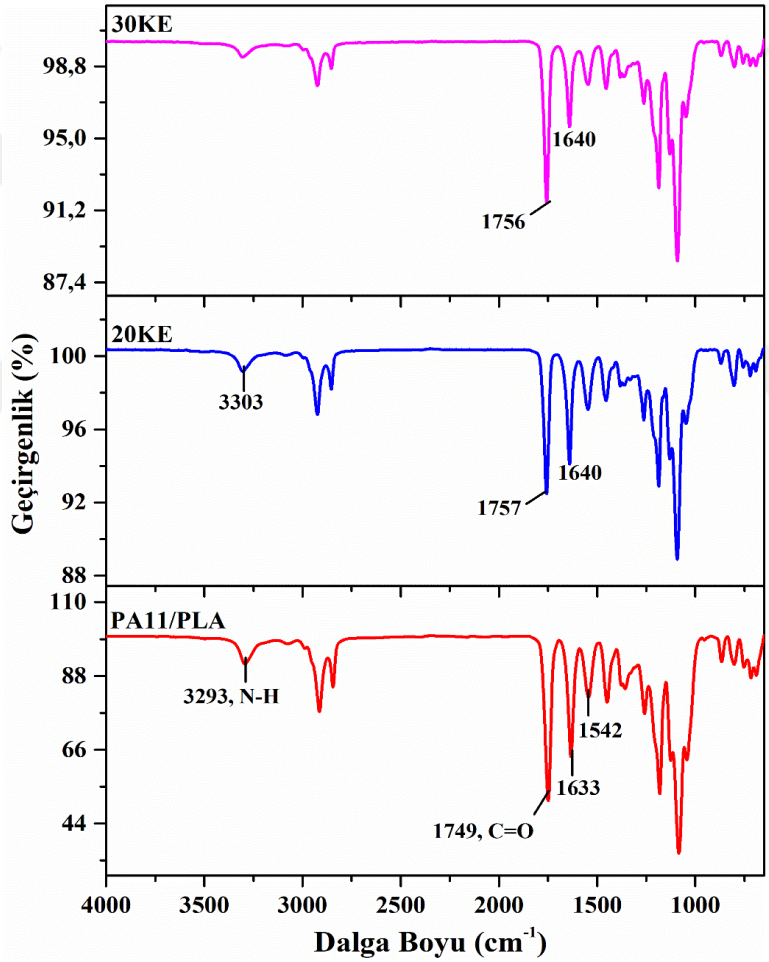


Şekil 4.24. Poliamid kaplı KE'nin FTIR spektrumu

PA11/PLA/KE kompozitlerinin yapısı incelenemeden önce kullanılan KE yüzeyindeki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Şekil 4.24'te yüzeyi PA kaplı KE'ye ait FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrumda 3278 cm^{-1} dalga boyundaki pik N-H gerilme titreşimine, 2918 ve 2847 cm^{-1}'deki pikler CH_2'nin asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine atfedilebilir. 1637 ve 1543 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler ise KE yüzeyindeki poliamid kaplamasına ait karakteristik pikler olup, sırasıyla C=O ve N-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Pagacz ve diğ., 2016).

PA11/PLA karışımı ve KE takviyeli kompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.25'de görülmektedir. PA11/PLA spektrumunda 3293 cm^{-1} dalga boyundaki pik PA11'e ait N-

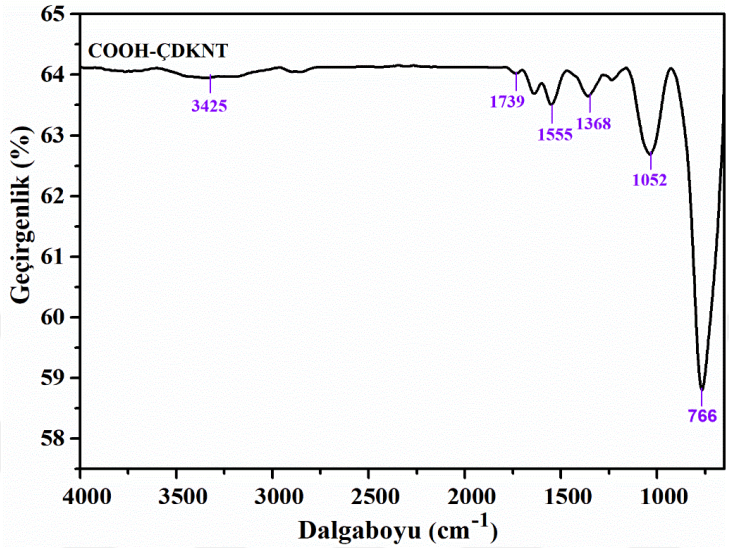
H gerilmesini, 2911 ve 2843 cm^{-1}'deki pikler ise asimetrik-simetrik metilen gerilmelerini göstermektedir. PLA'nın karakteristik -C=O gerilme titreşimi 1749 cm^{-1}'de gözlenmiştir. 1633 ve 1542 cm^{-1} pikleri ise PA11'in karakteristik amid I ve amid II gerilmelerine aittir (Di Lorenzo ve diğ., 2019; Paragkumar N ve diğ., 2006). Görüldüğü gibi karışım her iki polimere ait karakteristik pikleri sergilemiştir. Yapıya KE eklendiğinde ise spektrumlarda belirgin bir değişiklik olmamıştır. Ekstrüzyon esnasında uygulanan sıcaklık ve sürede PA-KE ile matris bir tepkime vermemiştir. Sadece 3293 cm^{-1} N-H piki ve 1749 cm^{-1} karboksil piki daha yüksek dalga boylarına kaymıştır. Bu bileşenler arasında hidrojen bağı etkileşimleri olduğuna işaret etmektedir.



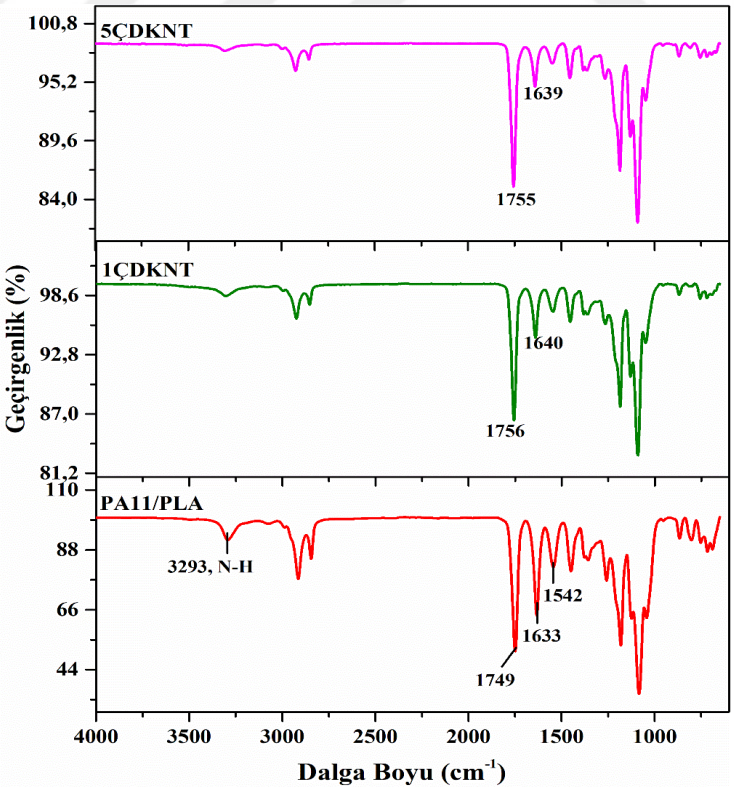
Şekil 4.25. PA11/PLA karışımı ve PA11/PLA/KE kompozitlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.26'da -COOH fonksiyonelleştirilmiş ÇDKNT'nin FTIR spektrumu görülmektedir. Spektrumda 3425 cm^{-1}'deki geniş pik karboksil grubu salınımından kaynaklanan -OH gerilmesini, 2361 cm^{-1} dalga boyundaki pik güçlü hidrojen bağlarını

göstermektedir. 1560 cm^{-1} ve 1739 cm^{-1}'deki pikler, sırasıyla karboksilat anyon gerilme modu ve C=O gerilmesi ile ilgilidir (Atieh ve diğ., 2010). PA11/PLA karışımı ve ağırlıkça %1 ve %5 ÇDKNT içeren örneklere ait FTIR spektrumları da Şekil 4.27'de verilmiştir. Karışıma ÇDKNT eklenmesi ile yapıda belirgin bir değişiklik gözlenmemiştir.

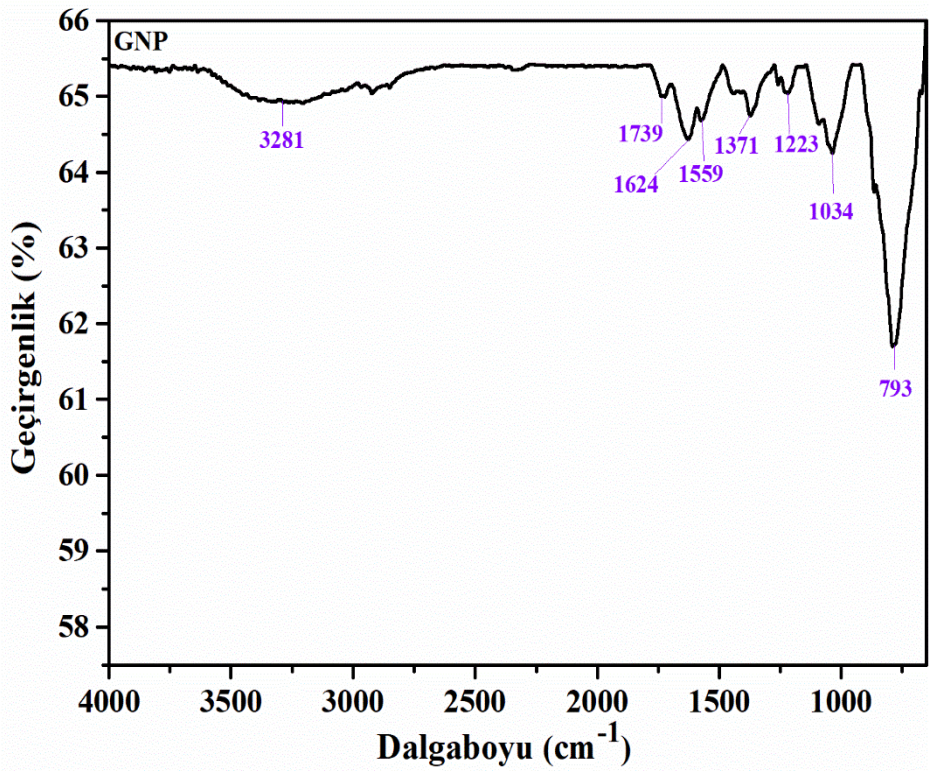


Şekil 4.26. ÇDKNT'nin FTIR spektrumu



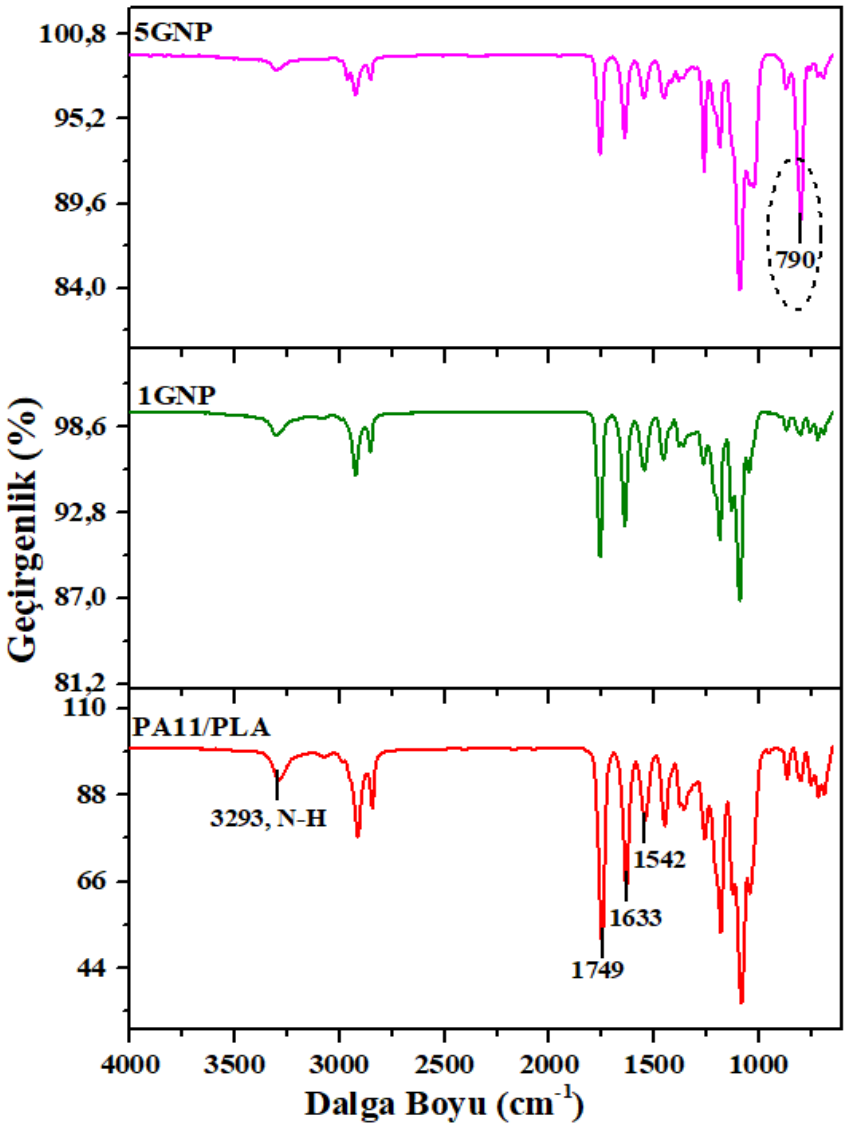
Şekil 4.27. PA11/PLA karışımı ve PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin FTIR spektrumları

Kullanılan GNP'ye ait FTIR spektrumu Şekil 4.28'de verilmiştir. Spektrumda 3281 cm^{-1} dalga boyundaki pik O-H gerilme titreşimine, 1739 cm^{-1} dalga boyundaki pik GNP yüzeyinde karboksil grubu bulunduğuna işaret etmektedir. 1624 ve 1559 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler ise sırasıyla C=O ve N-H gerilmelerine atfedilebilir. 793 cm^{-1} piki ise epoksi grubunun varlığını göstermektedir (Adel ve diğ., 2018; Y. Song ve diğ., 2015).



Şekil 4.28. GNP'nin FTIR spektrumu

FTIR analizi, kullanılan GNP'nin yüzeyinde bazı artık fonksiyonel gruplar olduğunu göstermiştir. PA11/PLA karışımı ve GNP takviyeli kompozitlere ait FTIR spektrumları Şekil 4.29'da görülmektedir. PA11/PLA spektrumu her iki polimere ait karakteristik pikleri sergilemiştir. Yapıya %1 GNP eklendiğinde ise spektrumda belirgin değişiklikler gözlenmemiştir. 5GNP nanokompozitinde ise diğer örneklerden farklı olarak 790 cm^{-1} civarlarındaki pikin oldukça belirgin olduğu görülmektedir. Artan GNP miktarı ile GNP'ye ait epoksi pikinin yapıda gözlendiği söylenebilir.

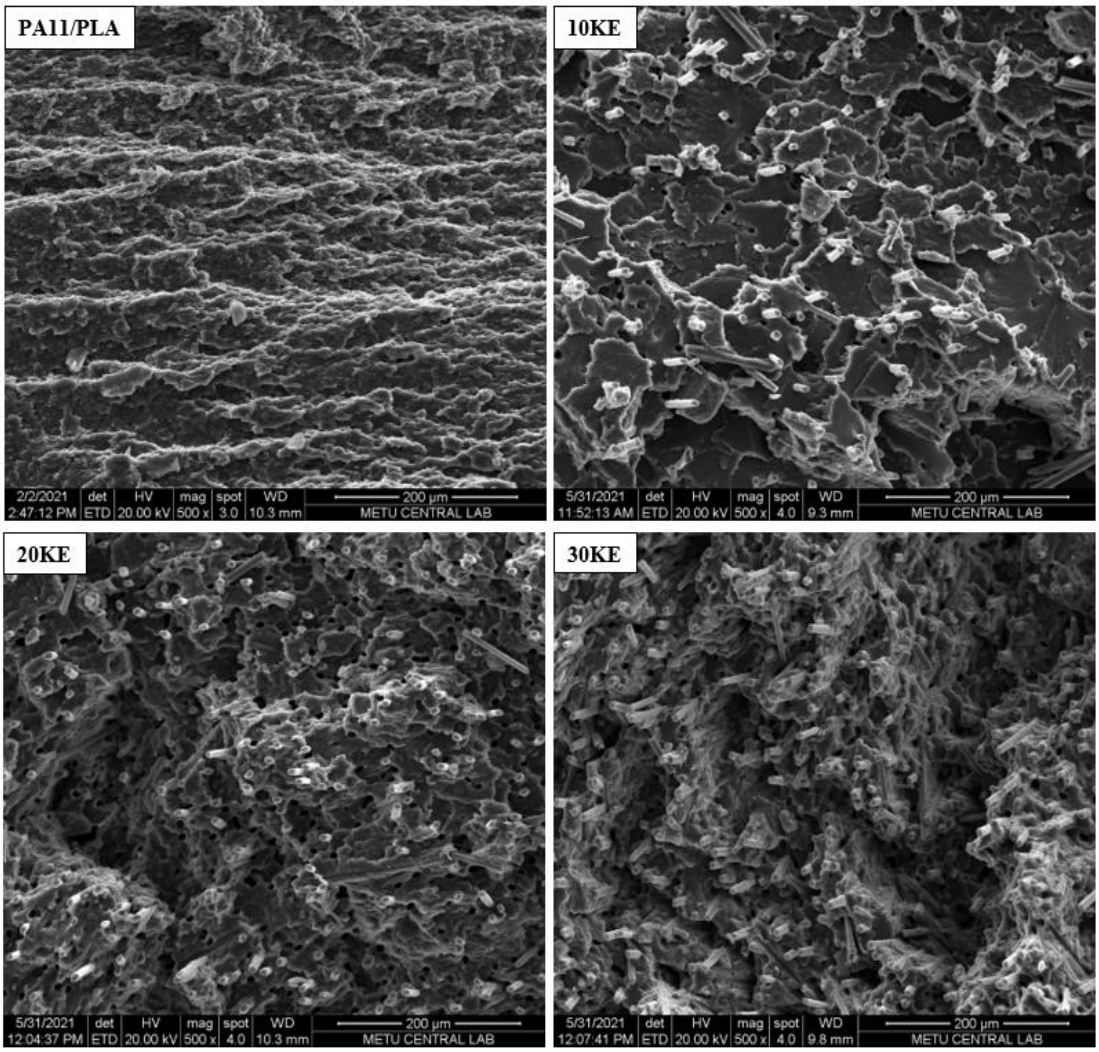


Şekil 4.29. PA11/PLA karışımı ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin FTIR spektrumları

4.2.4. Morfolojik Özellikler

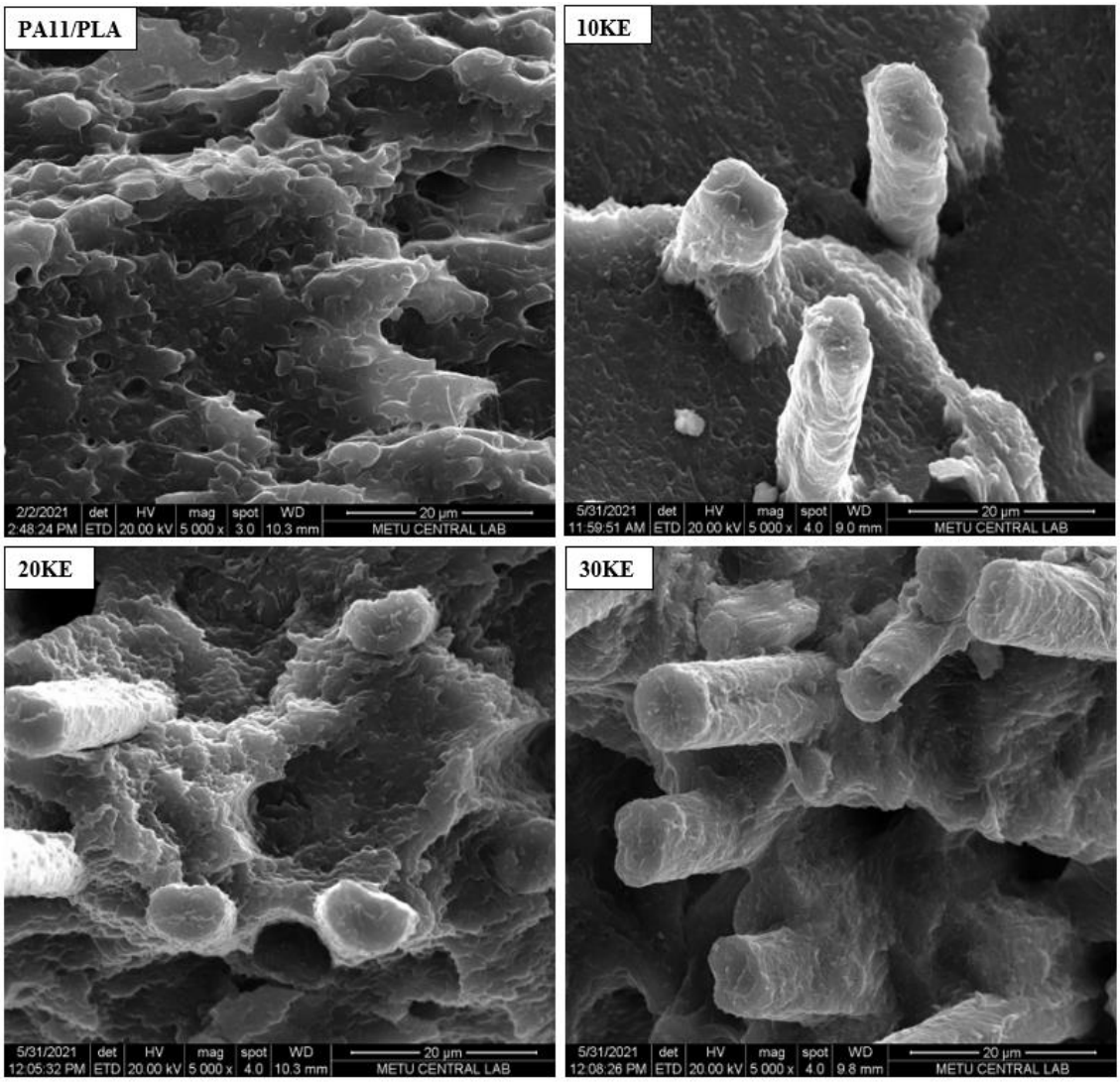
PA11/PLA/KE kompozitlerinde elyaf dağılımını ve liflerin matris ile etkileşimini belirlemek amacı ile morfolojik özellikler incelenmiştir. Örneklerin sıvı azot ile kırılan yüzeyleri SEM ile görüntülenmiş ve farklı büyütmelerdeki mikrograflar Şekil 4.30-4.31'de verilmiştir.

PA11/PLA karışımının görüntüleri incelendiğinde; karışım matriste herhangi bir faz ayrımı olmadığı görülmektedir. Görüntülerden PA11 ve PLA fazlarının arayüzey sınırlanın belirgin olmadığı matrisin deniz-ada morfolojisi ve oldukça sünek bir yapı sergilediği söylenebilir.



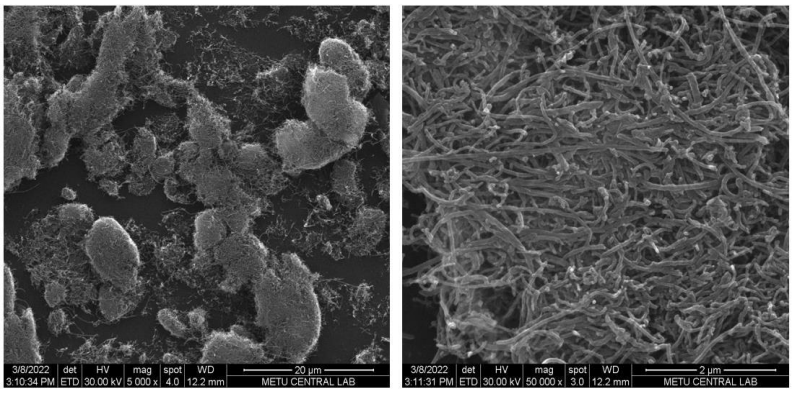
Şekil 4.30. PA11/PLA ve PA11/PLA/KE kompozitlerinin SEM mikrografları (x500-200 µm)

PA11/PLA/KE kompozitlerinin görüntülerine bakıldığında, tüm oranlarda KE'lerin matris içinde homojen şekilde dağıldıkları görülmektedir. KE ve matris arasında boşluk yoktur ve lifler matristen çekilmemiştir. Şekil 4.31'deki yakınlaştırılmış görüntülerde de lif yüzeylerinin oldukça pürüzlü olduğu ve matris ile kaplandığı dikkat çekmektedir. SEM sonuçları, PA kaplanmış KE ve PA11/PLA matrisi arasında iyi bir arayüzey yapışması olduğunu kanıtlamıştır. Elyafın matris içindeki dağılım durumu ve matris-elyaf arayüzey etkileşimleri kompozitin mekanik özelliklerini etkileyen en önemli faktörlerdendir. Matris ile elyaf arasındaki iyi bir arayüzey etkileşimi etkin bir stres transferi sağlayarak mekanik özellikleri geliştirir (Ucpinar ve Aytac, 2019). PA11/PLA/KE kompozitlerinde de PA kaplı elyaf kullanımı ile matris-elyaf etkileşiminin oldukça iyi olduğu görülmektedir.



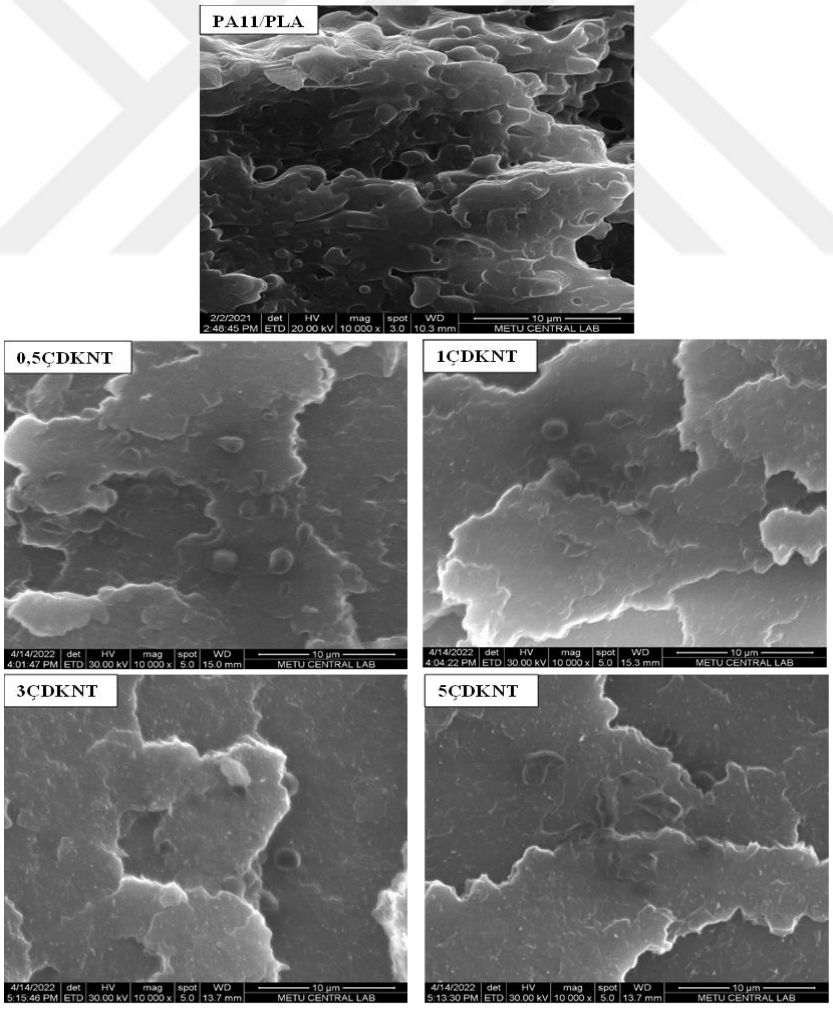
Şekil 4.31. PA11/PLA ve PA11/PLA/KE kompozitlerinin SEM mikrografları (x5000-20 μm)

Çalışmada kullanılan ÇDKNT tozuna ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.32'de verilmiştir. Düşük büyütmede birçok nanotüpün bir arada bulunduğu yumaklar görülmektedir. Büyütme oranı 10 katına çıkarıldığında yumaklar içindeki nanotüpler daha net görüntülenmiştir. Ancak nanotüplerin birbirleri ile yapışık halde olmaları dikkat çekmektedir. Nanotüpler van der Waals kuvvetleri nedeni ile güçlü moleküler arası çekime sahiptir. Güçlü tüp-tüp etkileşimleri de saf halde iken bile dağılmalarını zorlaştırmaktadır. Bu da matris içinde nanotüp dağılımını zorlaştıran bir etkendir.

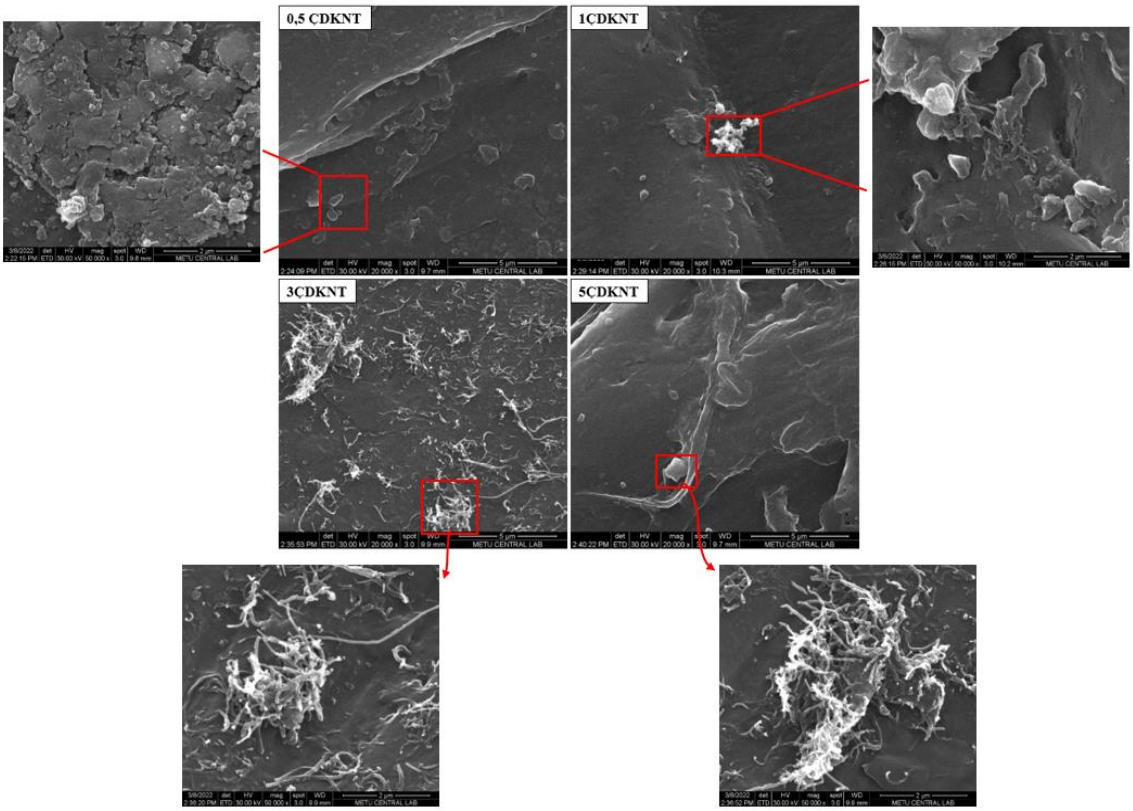


Şekil 4.32. ÇDKNT tozunun SEM mikrografları (x5000-20 µm, x50000-2 µm)

PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinde nanotüplerin dağılım durumunu incelemek amacı ile numunelerin yüzeylerinden SEM ve TEM görüntüleri alınmıştır. Dört farklı oranda ÇDKNT içeren kompozitlerin SEM mikrografları Şekil 4.33 ve 4.34'te sunulmuştur.



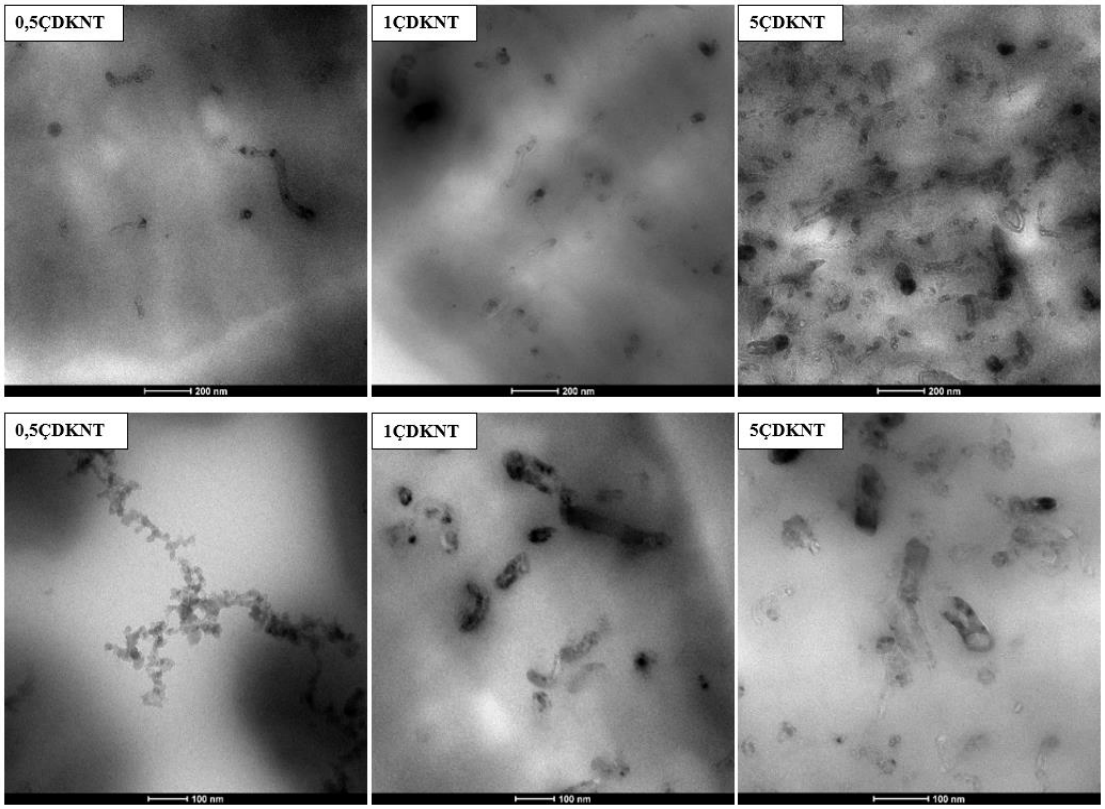
Şekil 4.33. PA11/PLA ve PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerin SEM mikrografları (x10000-10 µm)



Şekil 4.34. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerin SEM mikrografları (x20000-5 µm, x50000-2 µm)

Şekil 4.33'te PA11/PLA karışımının 100 µm büyütmedeki mikrografında polimer fazlarında belirgin ayrım olmadığı, deniz-ada morfolojisi sergilediği görülmektedir. Karışıma ÇDKNT eklenmesi ile matris daha pürüzsüz bir hal alırken nanotüplerin belirli bölgelerde yoğunlaştığı dikkat çekmektedir. Şekil 4.34 tüm örneklerin yakınlaştırılmış mikrograflarını göstermektedir. 0,5ÇDKNT'de matrisin farklı bölgelerindeki parçacık şeklindeki görüntülerin ÇDKNT kümeleri olduğu 2 µm büyütmedeki mikrograftan anlaşılmaktadır. Benzer şekilde 1ÇDKNT yapısında da nanotüp aglomerasyonları söz konusudur. 0,5ÇDKNT'ye kıyasla, daha yüksek olan katkı miktarından dolayı topak boyutlarının büyüdüğü ve matrisin belirli bölgesinde yoğunlaştığı görülmektedir. ÇDKNT miktarı %3'e yükseldiğinde Şekil 4.33'te matrisin sadece küçük bir bölgesinde parçacıklar vardır. Bu parçacıklara yakından bakıldığında ise; 3ÇDKNT örneğinin Şekil 4.34'teki görüntüsünde daha düşük oranlardaki kompozitlerden farklı olarak, nano tüplerin silindirik şekilleri net olarak belli olmaktadır. 3ÇDKNT'nin hazırlanması esnasında ÇDKNT'lerin tüp-tüp etkileşimlerinin engellenerek tek tek dağılımlarının sağlandığı söylenebilir. Ancak, tüpler matris boyunca homojen şekilde yayılmayıp belirli

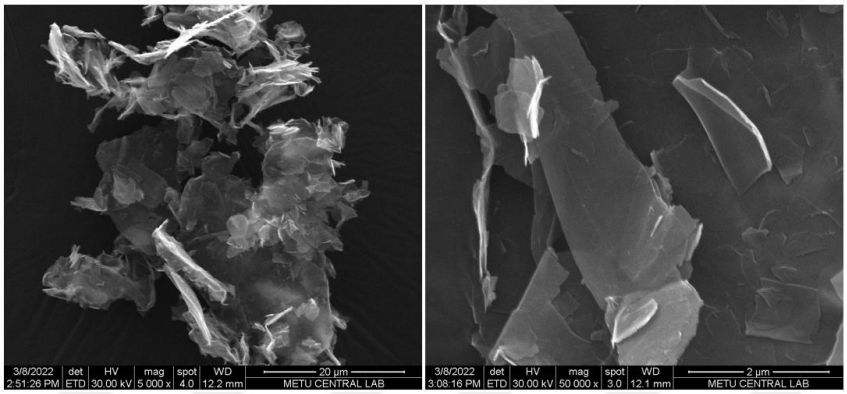
bir bölgede varlık göstermişlerdir. 5ÇDKNT'nin görüntüsünde de silindirik tüpler ayırt edilebilmektedir, ama yine belirli bölgelerde yoğunlaşmışlardır ve dolaşık haldelerdir. Şekil 4.35'te verilen TEM görüntülerinde ÇDKNT içeren nanokompozitlerin tübüler yapıda bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Ayrıca TEM görüntülerinde de ÇDKNT miktarı arttıkça topaklanmaların varlığı kanıtlanmaktadır.



Şekil 4.35. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerin ait TEM mikrografları (200nm, 100 nm)

Nano katkıların topaklanması malzemenin mekanik ve elektriksel özelliklerini olumsuz etkileyen bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. Bölüm 4.2.6'da tartışılan çekme sonuçlarında bahsedilen, dayanımdaki bir miktar düşüşün topaklanmanın bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Ayrıca malzemenin elektriksel iletken duruma ulaşabilmesi için nanotüplerin matris içinde iletken bir ağ oluşturmaları gerekmektedir. Nanotüpler matris boyunca birbirlerine temas edecek şekilde dağılıp, elektron transferini sağlayacak iletken ağı oluşturabilirler (perkolasyon) ise malzemede iletkenlik elde edilir ve böylece EMK için de gereklilik sağlanmış olur. Fakat morfolojik analizlerde nanotüplerin matris içinde ağ yapısı oluşturduklarına dair bir bulguya rastlanmamıştır.

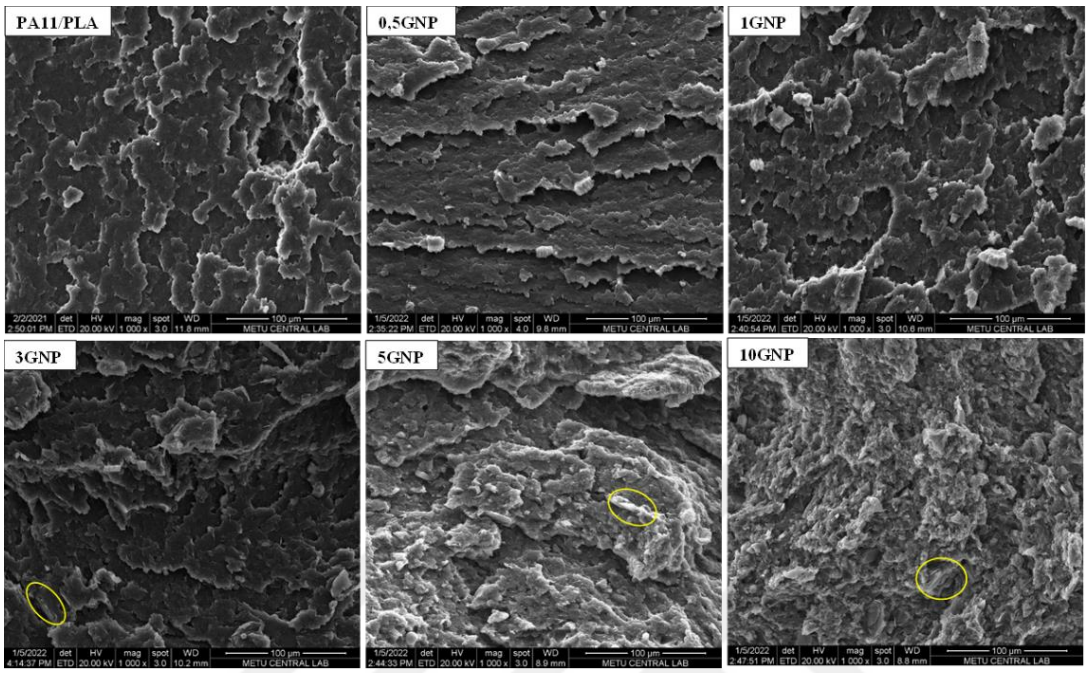
Çalışmada kullanılan GNP tozuna ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri Şekil 4.36'da verilmiştir. Düşük büyütmede (20 μm) grafen tabakalarının daha çok yığınlar halde bulunduğu görülmektedir. 2 μm büyütmedeki mikrografta ise GNP'lerin pul benzeri yapıları ortaya çıkmıştır. Ayrıca GNP'lerin kırışık ve dalgalı yapıları da dikkat çekmektedir. Yüksek yüzey enerjileri ve düzlemler arası π-π etkileşimleri nedeniyle GNP'ler topaklar halinde bulunmaktadır. Bu düzlemler arası etkileşimleri ve hidrofobik yapıları ile GNP'lerin pek çok polimerik matriste dağılımlarının zor olduğu bilinmektedir (Rashmi ve diğ., 2018).



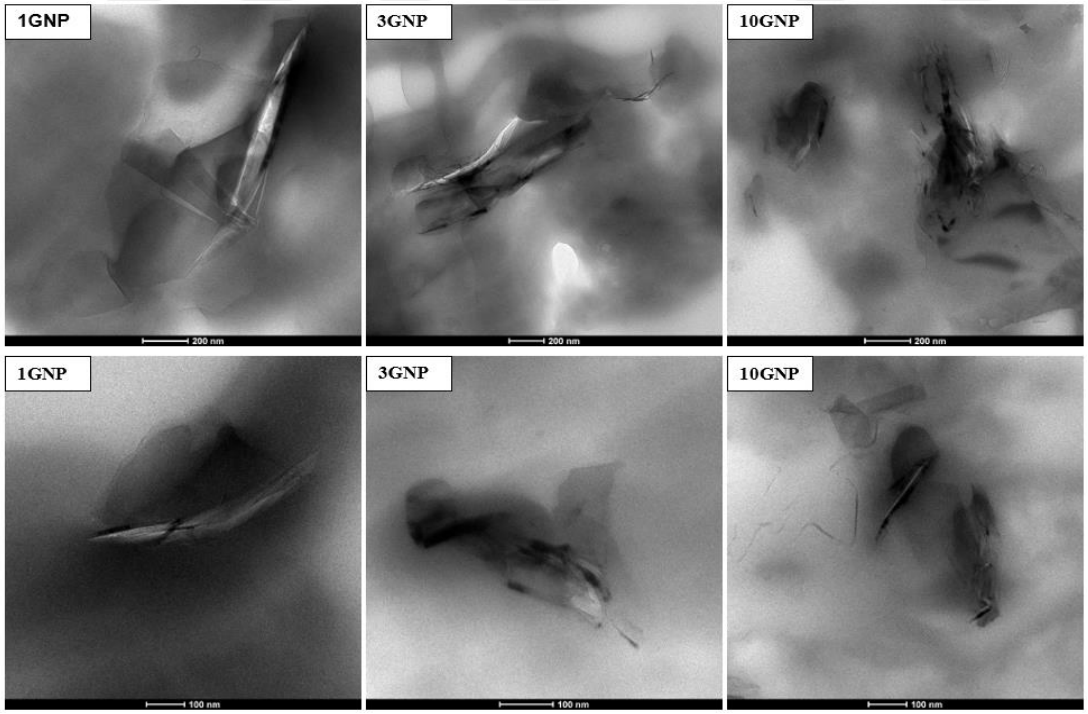
Şekil 4.36. GNP tozuna ait SEM mikrografları (20 μm, 2 μm)

PA11/PLA/GNP kompozitlerinde GNP'lerin dağılım durumunu incelemek amacı ile tüm numunelerin yüzeylerinden SEM ve seçilen bileşimlerden TEM görüntüleri alınmış ve mikrograflar Şekil 4.37-4.38'de verilmiştir. PA11/PLA karışımına GNP ilavesi ile yüzeyin giderek daha pürüzlü bir hal aldığı artan GNP miktarı ile morfolojinin tamamen değiştiği görülmektedir. 0,5, 1, 3 GNP örneklerinin yüzeyleri matrise benzer bir yapı sergilerken GNP'lerin görece daha iyi dağılım sergilediği söylenebilir. Belirli bölgelerde daha açık renkteki yığınlar halindeki GNP'ler dikkat çekmektedir. π–π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetleri nedeniyle yüksek miktardaki GNP'ler topaklanma eğilimindedir (D. Zhu ve diğ., 2017). Ekstrüzyon esnasında uygulanan kesme kuvvetleri GNP yığınlarının eksfoliasyonu için yetersiz kalmıştır. GNP'lerin eksfoliye olmadıkları ve yığınlar halinde bulundukları Şekil 4.38'deki TEM görüntülerinden de görülmektedir. 10GNP yüzeyi neredeyse tamamen GNP'ler ile kaplanmıştır. Bölüm 4.2.5'te tartışılan reolojik analiz sonuçlarında raporlanan %10 GNP ilavesi ile sıvıdan katı benzeri davranışa geçiş de bunun bir sonucudur. Ayrıca, matrisin %5 GNP ilavesine kadar kayda değer bir değişim göstermeyen hacimsel özdirenci de 10GNP'de artış sergilemiştir (Bkz.

Bölüm 4.2.11). Matris içindeki GNP'ler topaklar halinde olsalar da birbirleri ile temas kurmaya başlamışlardır.



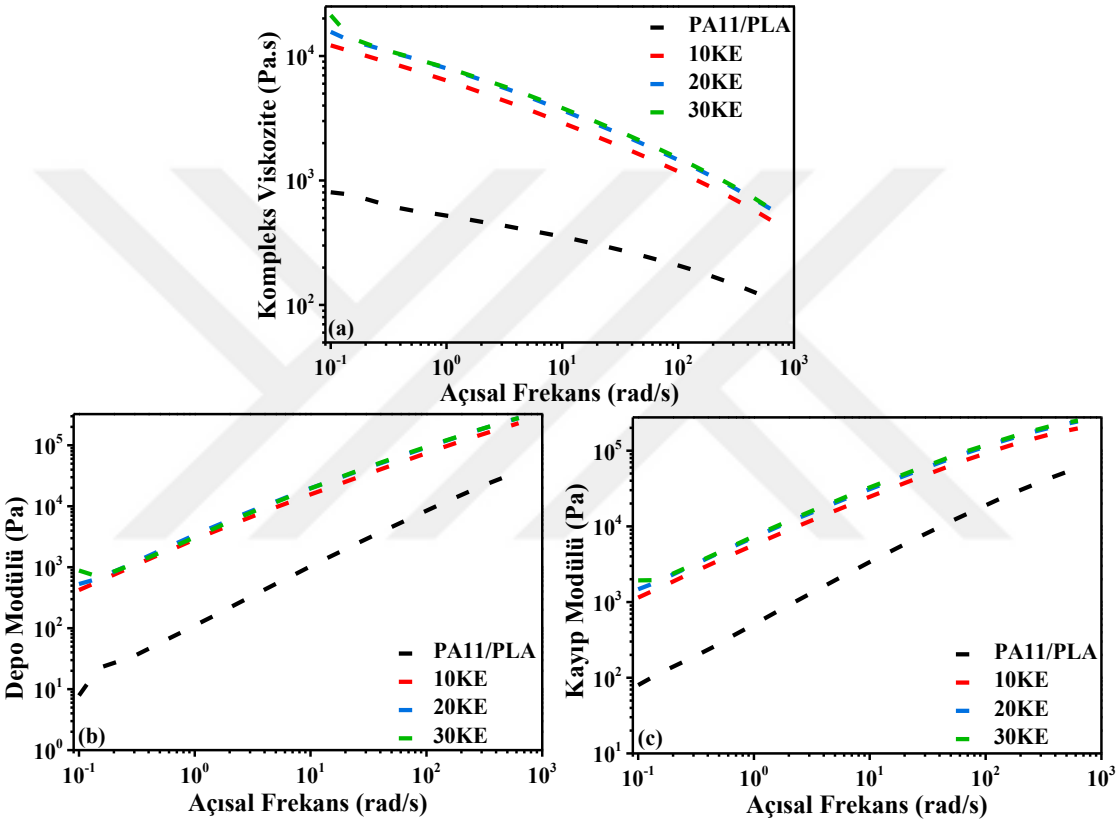
Şekil 4.37. PA11/PLA ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000-100 µm)



Şekil 4.38. PA11/PLA ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin TEM mikrografları (200nm, 100 nm)

4.2.5. Reolojik Özellikler

KE, ÇDKNT ve GNP takviyeli PA11/PLA kompozitlerine ait reolojik analiz ile elde edilen kompleks viskozite (η*), depo (G') ve kayıp (G'') modülü sonuçları tezin bu bölümünde sunulmuştur. PA11/PLA matrisi ve PA11/PLA/KE kompozitlerine ait açısal frekans-kompleks viskozite, depo modülü ve kayıp modülü Şekil 4.39 (a-b-c)'de verilmiştir.



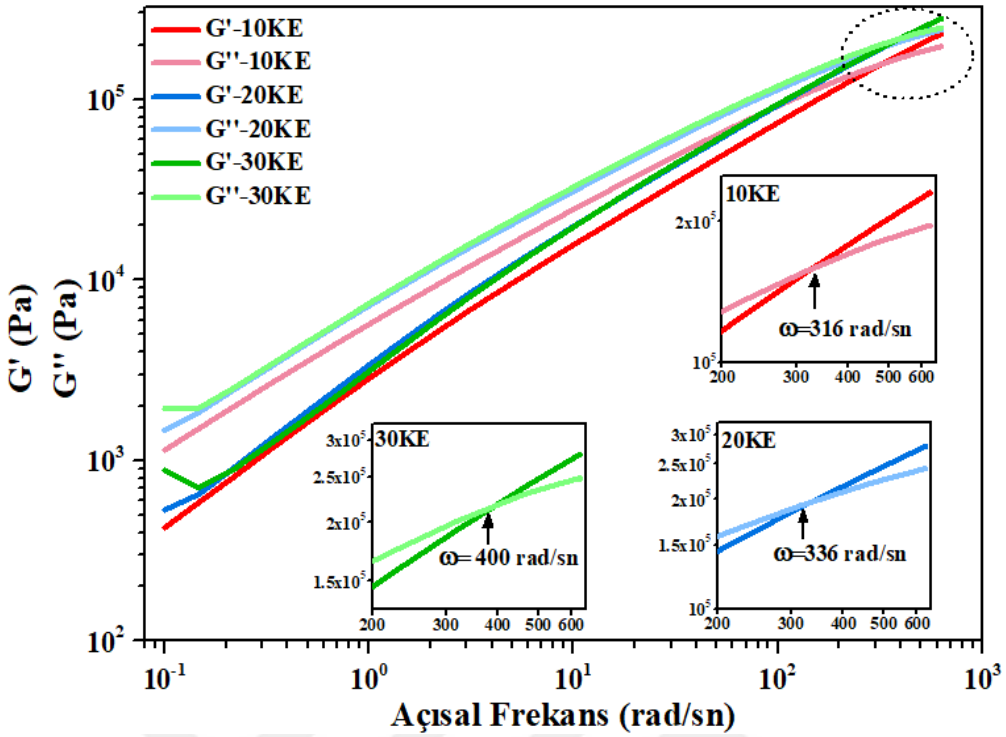
Şekil 4.39. PA11/PLA/KE kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü

Açısal frekans-kompleks viskozite grafiği incelendiğinde; artan frekans ile tüm numunelerin viskozitelerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum polimerlerin klasik kayma incelmesi davranışıdır. Matrise %10 KE ilave edildiğinde viskozite keskin bir artış sergilemiştir. Rijit KE ilavesi polimer zincirlerinin hareketini engelleyerek eriyik viskozitesinde artışa neden olmuştur. Benzer sonuçlar KE/PET kompoziti için de raporlanmıştır (Lin ve diğ., 2018). Artan KE oranı ise viskoziteyi daha fazla artırmamıştır. Bu sonuç KE içeriği %20'ye ulaştığında liflerin kesme kuvveti altında hizalanma

eğiliminde olduklarına ve böylece daha az viskozite artışına neden olduklarına atfedilebilir. Kompleks viskozite üzerindeki KE etkisi düşük frekanslarda daha yüksektir ve frekans arttıkça kayma incelmesinden dolayı viskozite artışı da azalmaktadır. Matrisin viskozitesi de frekansa bağlı olmasına karşın, KE eklendiğinde viskozitenin frekans bağımlılığı dolayısıyla da kayma incelmesi artmıştır. Kompozitlerin daha güçlü bir kayma incelmesi sergilemesi liflerin matris içindeki dağılımının iyi olduğunu desteklemektedir (Arabeche ve diğ., 2020).

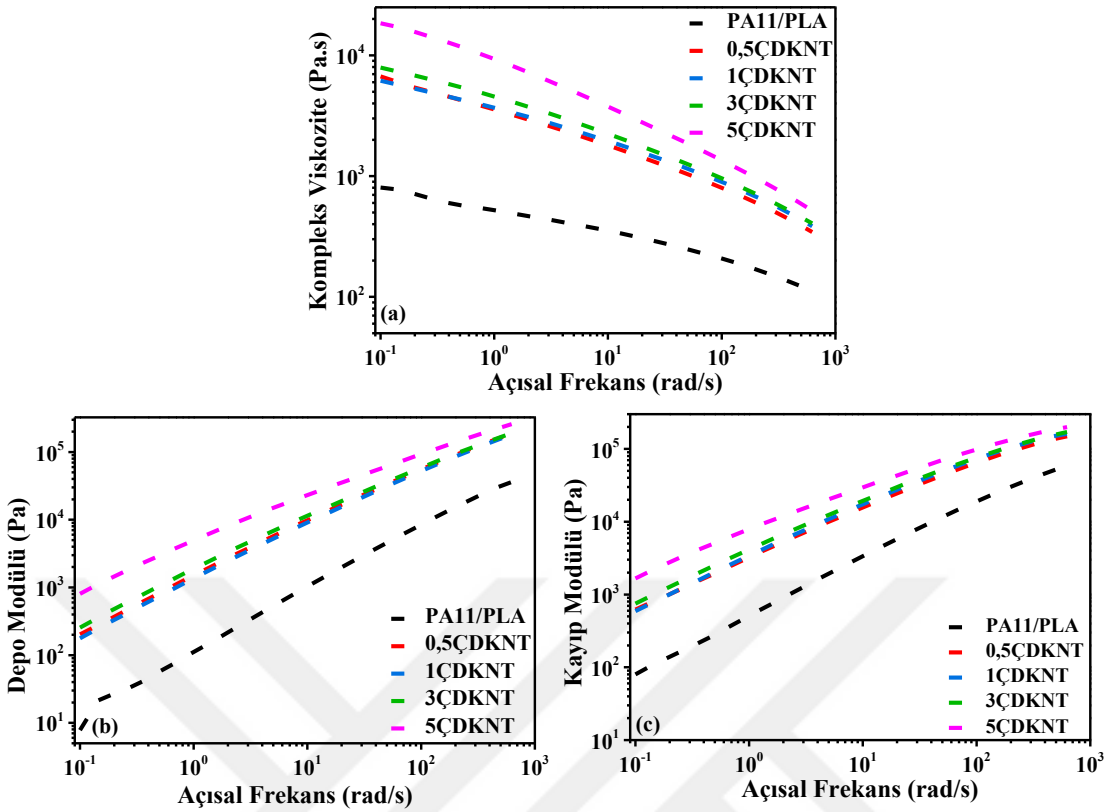
Şekil 4.39 (b-c)'de verilen G' ve G" grafikleri incelendiğinde; matrisin her iki modülünün de KE ilavesi ile belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Kompleks viskoziteye benzer şekilde %10 KE ilavesinde keskin bir artış olduktan sonra %20-30 KE ilavesinde modüller çok fazla değişim göstermemiştir. KE eklenmesi ile G' artışı eriyik dayanımının arttığına, uygulanan stresin matristen elyafa etkin şekilde transfer edilebildiğine ve kompozitin deformasyon sırasında daha fazla enerji depolayabildiğine işaret etmektedir. Bu da dayanım değerlerinde artış ile sonuçlanır (Arabeche ve diğ., 2020; Lin ve diğ., 2018). Ayrıca, tüm PA11/PLA/KE kompozitlerinin modülleri artan frekans ile artmıştır. Bu durum lineer viskoelastik teoriye göre gerçekleşen, polimerlerin tipik bir davranışıdır. KE ilavesi her iki modülü de içeren kompleks modülün artışı rijit katkının yapıya girmesinden dolayı sertliğin artması ile ilgilidir. Elde edilen sonuçlar çeşitli literatür verileri ile paralellik göstermektedir (Arabeche ve diğ., 2020; J. Song ve diğ., 2016).

Şekil 4.40'ta PA11/PLA/KE kompozitlerinin G' ve G" eğrileri birlikte çizilmiştir. PA11/PLA karışımında tüm frekans aralığında G" > G' olduğu Şekil 4.12'de gösterilmişti. Bu durum matrisin viskoz bir davranış sergilediğini göstermektedir. Karışıma KE eklendiğinde ise belirli bir frekansa kadar kayıp modülü depo modülüne göre daha yüksektir. Belirli bir frekansa gelindiğinde ise G" = G' olmuştur, çaprazlama geçiş gözlenmiştir. Bu noktadan sonra G' > G"'dir ve elastik davranışa geçilmiştir. Çaprazlama geçiş frekansı ($\omega_{ÇGF}$) polimer eriyiklerin gevşeme süreleri (τ) ile ilgili bilgi vermektedir ve $\omega_{ÇGF} = 1/\tau$ ilişkisi vardır (Ramli ve diğ., 2022). Şekil 4.40'tan KE miktarı arttıkça $\omega_{ÇGF}$ değerinin daha yükseğe kaydığı ve gevşeme süresinin kısaldığı görülmektedir. Bu durum liflerin yüksek frekanslarda kesme kuvvetleri altında yönlenme eğilimlerine atfedilebilir.



Şekil 4.40. PA11/PLA/KE kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası

PA11/PLA matrisi ve PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerine ait frekansa bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite eğrileri Şekil 4.41 (a-b-c)'de verilmiştir. Açısal frekans-kompleks viskozite grafiği incelendiğinde; KE takviyeli kompozitlerde olduğu gibi PA11/PLA/ÇDKNT de kayma incelmesi davranışı sergilemiştir. ÇDKNT içeren tüm kompozitler matristen daha viskozdur. Artan katkı miktarı viskoziteyi giderek artırmıştır. Bu etki düşük frekanslarda daha belirgin iken kayma incelmesinden dolayı yüksek frekanslarda çok belirgin değildir. Nanotüplerin varlığı polimer zincir hareketliliğini kısıtlayarak viskozite artışına neden olmuştur. Diğer yandan artan ÇDKNT miktarı ile frekans-viskozite eğrilerinin eğimi giderek artmıştır. 5ÇDKNT, matrise ve diğer kompozitlere kıyasla güçlü bir kayma incelmesi davranışı sergilemektedir. Yüksek ÇDKNT miktarında nanotüpler kesme kuvvetleri altında yönlenme eğilimindedir. Bu yönlenmeden dolayı polimer zincir dolanmaları ve ÇDKNT ağının oluşumu gerçekleşmez, bu da yüksek ÇDKNT içeren nanokompozitler için güçlü kayma incelmesi davranışına neden olur (S. Huang ve diğ., 2009).

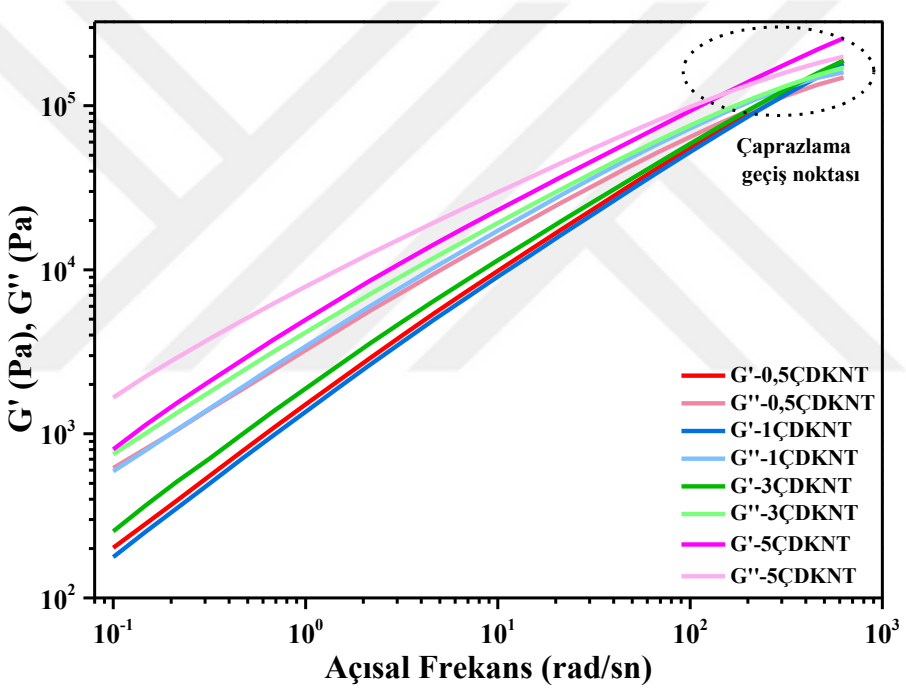


Şekil 4.41. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü

Şekil 4.41 (b-c)'deki G' ve G" grafikleri incelendiğinde; matrisin her iki modülünün de ÇDKNT ilavesi ile belirgin şekilde arttığı görülmektedir. G' ve G" artan frekans ile artma eğilimindedir. %0,5 ÇDKNT ilavesinde belirgin bir artış gerçekleştikten sonra 1-3 ÇDKNT kompozitlerinin modülleri az miktarda artışı sürdürmüştür. 5ÇDKNT'de ise tekrardan bir sıçrama söz konusudur. Modül artışları, ÇDKNT'lerin varlığı nedeniyle polimer zincirlerinin hareketinin kısıtlanmasına ve aynı zamanda geniş yüzey alanına sahip ÇDKNT'ler ile matris arasındaki artan yüzey alanlarına atfedilebilir (Faraguna ve diğ., 2017; S. Huang ve diğ., 2009). Kompleks viskozitede olduğu gibi modül artışları düşük frekanslarda daha belirgindir. Genel olarak yüksek frekanslarda, ÇDKNT'nin reolojik özellikler üzerindeki etkisi nispeten zayıftır. Bu durum katkının PA11/PLA zincirinin gevşeme sürecini belirgin şekilde etkilemeyebileceğini düşündürmektedir (D. Wu ve diğ., 2007).

Kompozitlerin gevşeme sürelerini değerlendirmek adına Şekil 4.42'de PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin G' ve G" eğrileri birlikte çizilmiştir. PA11/PLA

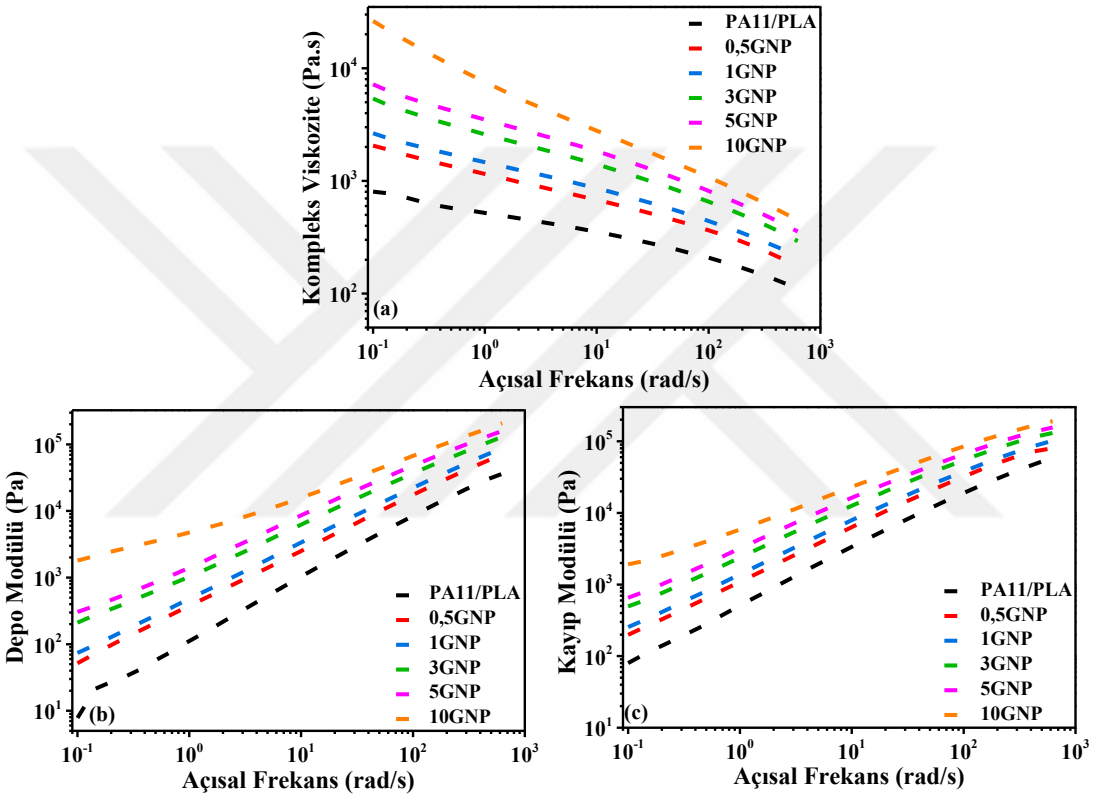
matrisinin aksine tüm kompozitler çaprazlama geçiş sergilemişlerdir. Öncesinde G" > G' iken $\omega_{ÇGF}$'den sonra G'> G" olmuştur. Viskoz davranıştan elastik davranışa geçilmiştir. Ağırlıkça %0,5-5 ÇDKNT içeren kompozitlerin $\omega_{ÇGF}$ değerleri sırasıyla 239, 448, 409 ve 154 rad/sn'dir. $\omega_{ÇGF}$ değeri öncelikle artan ÇDKNT miktarı ile artmış, ÇDKNT oranı %5'e yükseldiğinde çaprazlama geçiş noktası düşük frekansa kaymış yani gevşeme süresi uzamıştır. Matris içindeki ÇDKNT miktarı arttığında tüp-tüp etkileşimleri baskın olmakta ve SEM/TEM mikrograflarından da gözlendiği gibi nanotüpler topaklar oluşturmaktadır. Bu topaklar da yüksek oranda katı benzeri davranışa sebep olmakta ve gevşeme süresini uzatmaktadır. Polimer/ÇDKNT kompozitleri için benzer bulgular çeşitli çalışmalarda raporlanmıştır (Ali ve Mohan, 2009; Hassanabadi ve diğ., 2014).



Şekil 4.42. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası

Diğer yandan PA11/PLA/ÇDKNT modül-açısal frekans eğrilerinin eğimlerinde matrise göre belirgin bir değişiklik olmamıştır. Artan ÇDKNT miktarına rağmen modüllerin belirgin frekans bağımlılığı devam etmiştir. Kompozitlerde artan nano katkı miktarı ile frekans bağımlılığının azalarak eğrilerde bir plato bölgesinin oluşması, reolojik perkolasyon eşiğine ulaşıldığının ve matris içinde katkı ağlarının varlığının bir göstergesi olarak bilinmektedir (Ozdemir ve diğ., 2020; Rashmi ve diğ., 2018). PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerine ait eğrilerde plato bölgesinin oluşmaması nanotüplerin matris içinde bir ağ yapısı oluşturmadığına işaret etmektedir ve morfolojik sonuçlar ile paraleldir.

PA11/PLA matrisi ve PA11/PLA/GNP kompozitlerine ait frekansa bağlı depo modülü, kayıp modülü ve kompleks viskozite eğrileri Şekil 4.43 (a-b-c)'de sunulmuştur. Açısal frekans-kompleks viskozite grafiği incelendiğinde; artan frekans ile tüm numunelerin viskozitelerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum polimerlerin klasik kayma incelmesi davranışıdır. Matrise GNP ilavesi ile viskozite giderek artmıştır. Artış özellikle düşük frekanslarda daha belirgindir. Benzer artış eğilimi PLA/PEO/GNP nanokompozitleri için de gözlenmiştir (Zeng ve diğ., 2020).

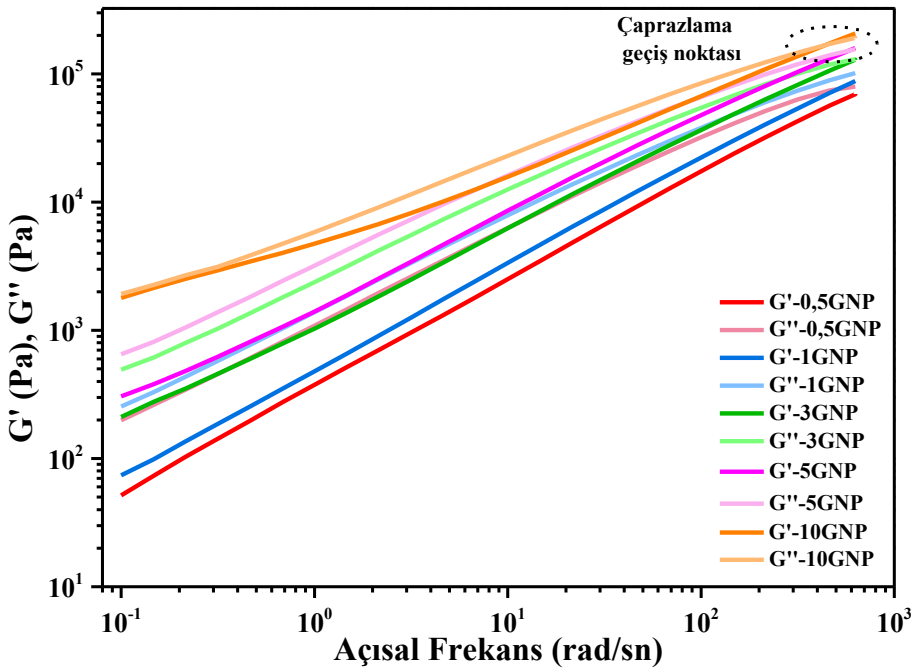


Şekil 4.43. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü

Şekil 4.43 (b-c)'deki G' ve G" grafikleri incelendiğinde; matrisin her iki modülünün de GNP ilavesi ile belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Bu artış polimer zincirlerinin grafen tabakaları arasında hapsolmuş olmasına atfedilebilir (Rashmi ve diğ., 2018). GNP eklenmesi ile G' artışı eriyik dayanımının arttığına, uygulanan stresin matristen katkıya etkin şekilde transfer edilebildiğine ve kompozitin deformasyon sırasında daha fazla enerji depolayabildiğine işaret etmektedir. Diğer tüm kompozitlerde olduğu gibi PA11/PLA/GNP kompozitlerinde de modüller artan frekans ile artmıştır. Hem G' hem de

G" tüm kompozitler için frekansa bağlılık sergilemektedir. GNP takviyeli polimerik nanokompozitler ile ilgili çeşitli çalışmalarda belirli bir GNP oranından itibaren frekans bağımlılığının zayıfladığı ve bir plato bölgesine ulaşıldığı bildirilmiştir. Bu durum reolojik perkolasyon eşiğine ulaşılmasına ve matris içinde 3D grafen ağ yapısının oluşmasına atfedilmiştir (Ozdemir ve diğ., 2020; Rashmi ve diğ., 2018; Zeng ve diğ., 2020). PA11/PLA/GNP kompozitlerinde ise tüm özelliklerin frekans bağımlılığı GNP artışı ile devam etmiştir. Buradan matris içinde GNP ağ yapısı oluşmadığı söylenebilir. Sadece 10GNP örneğinde yüksek GNP miktarından dolayı düşük frekans bölgesinde modüllerin kısa bir plato bölgesi sergilediği görülmektedir. Yüksek GNP miktarında malzeme katı benzeri bir davranışa doğru geçiş yapmaya başlamıştır. 10GNP kompozitine ait SEM görüntüsü de bu sonucu desteklemektedir.

Şekil 4.44'te birlikte verilen G', G"- açısal frekans eğrilerine göre 0,5-1-3 GNP kompozitleri matrise benzer şekilde çalışılan frekans bölgesinin tümünde daha yüksek kayıp modülüne sahiptir ve çaprazlama geçiş gözlenmemiştir. 5GNP ve 10GNP ise sırasıyla 592 ve 448 rad/sn çaprazlama geçiş sergilemişler ve bu noktadan sonra G'> G" olmuştur. Bunların dışında kalan kompozitler viskoz davranış sergilerken, 5GNP ve 10GNP yüksek frekanslarda elastik davranışa geçmiştir. Bu durum artan GNP miktarı ile kompozitin katı gibi davranmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.44. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası

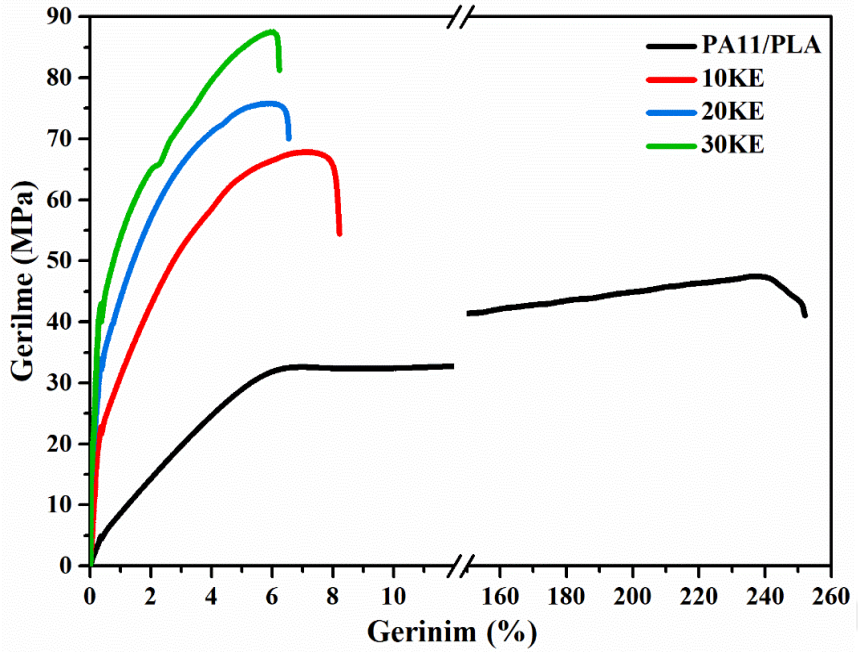
KE, ÇDKNT ve GNP takviyeli PA11/PLA kompozitlerinin kompleks viskozite değerleri karşılaştırıldığında; en yüksek viskozite artışı genel olarak KE takviyeli kompozitlerde gözlenmiştir. Bunu ÇDKNT takip ederken, en az artış GNP ilavesinde gerçekleşmiştir. Matrisin 0,1 rad/sn'deki kompleks viskozitesi (804 Pa. s) %10 ve %30 KE ilavesi ile sırasıyla %1415 ve %2546, %5 ÇDKNT ilavesi ile %2197 ve %5 GNP ilavesi ile %796 kadar artmıştır. %10 GNP yüklemesindeki artış ise yaklaşık %3170'dir. Viskozite artışları arasındaki fark temelde katkı maddelerinin en-boy oranı, yüzey alanı genişliği gibi geometrik farklarından ve matris içindeki dağılım farklarından kaynaklanmaktadır. İlk olarak; nano katkıların mikro ölçekli KE'ye göre viskoziteyi daha fazla etkilediği açıkça görülmektedir. Bu durum nano katkıların yüksek en-boy oranları ve geniş yüzey alanlarına atfedilebilir. Aynı yükleme oranlarında ÇDKNT'nin, GNP'ye göre daha fazla viskozite artışı sağlaması nano tüplerin yüksek en-boy oranlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, grafenin tabakalı yapısının uzun karıştırma sonucunda bozularak kaybolduğu bu nedenle de etkisinin düştüğü Pötschke ve ark. tarafından bildirilmiştir. Pötschke ve ekibi çalışmalarında ÇDKNT ve eksfoliye edilmiş grafit (EG) takviyeli polikarbonat nanokompozitlerini hazırlamışlar ve bu projedeki bulgulara benzer şekilde reolojik özellikler üzerinde ÇDKNT'lerin etkisinin daha yüksek olduğunu gözlemlemişlerdir (Potschke ve diğ., 2010).

Üç farklı karbon bazlı katkının reolojik modüllere etkisi incelendiğinde; viskoziteye benzer şekilde en yüksek modülleri KE takviyeli kompozitlerin sergilediği ancak ÇDKNT'nin düşük yükleme oranına rağmen KE'ye yakın etki sağladığı görülebilir. PA11/PLA karışımının 0,1 rad/sn'deki depo modülü %10 ve %30 KE ilavesi ile 54-126 kat, %5 ÇDKNT ile 100 kat ve %5 GNP ile ise 38 kat artış sergilemiştir. En düşük artışı GNP'nin sağlaması tabakalı yapısının kayma kuvvetleri ile bozulmasına bağlanabilir. Benzer deneysel bulgular ÇDKNT ve GNP takviyeli PLLA nanokompozitleri için de raporlanmıştır (Xin ve diğ., 2015). Reolojik analiz, katkıların farklı en-boy oranları, spesifik yüzey alanları ve matris ile etkileşimleri ve dağılım durumlarının reolojik davranışlar üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir.

4.2.6. Mekanik Özellikler

PA11/PLA matrisinin mekanik özelliklerine KE takviyesinin ve artan oranların etkilerini incelemek amacı ile tüm numunelere çekme testi uygulanmış ve elde edilen gerilim-

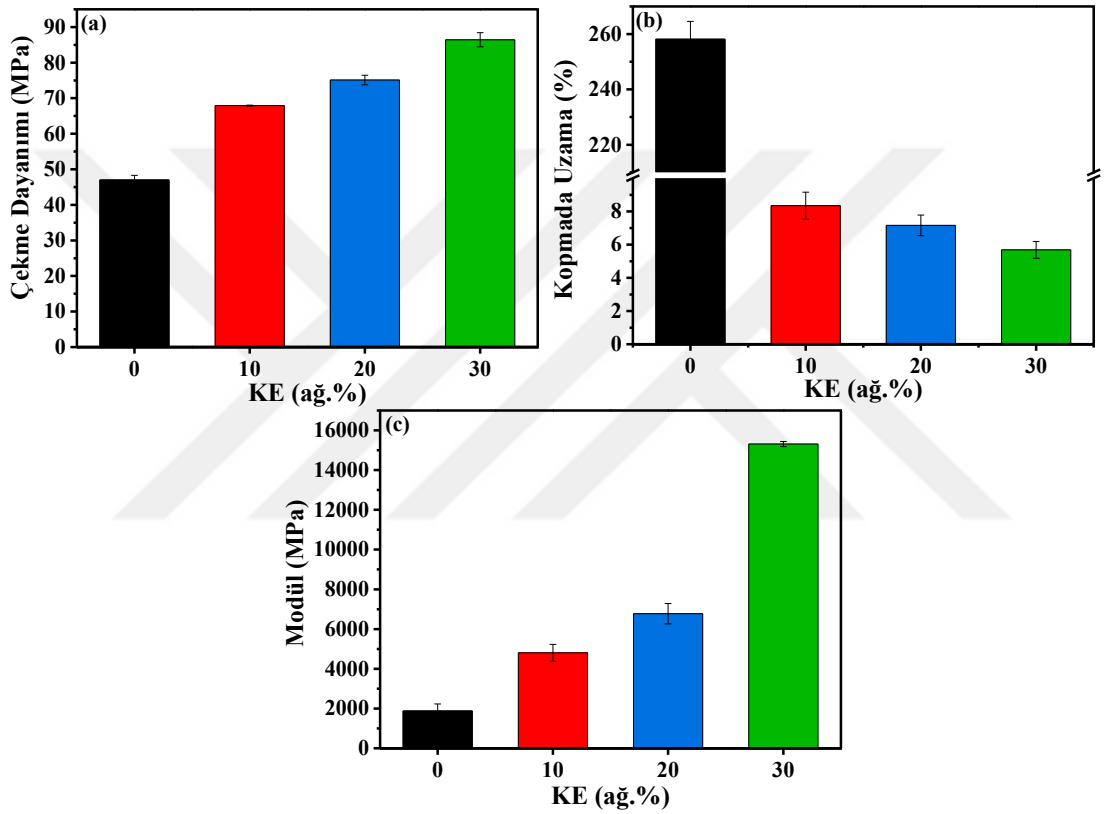
gerinim eğrileri Şekil 4.45'te sunulmuştur. PA11/PLA karışımının, akma bölgesinin ardından soğuk çekme bölgesinin izlediği sünek kırılma davranışı Şekil 4.45'teki eğride görülmektedir. PA11/PLA/KE kompozitleri ise herhangi bir boyun oluşumu olmaksızın gevrek bir davranış sergilemiştir. Eğrilerin altında kalan alandan hesaplanan çekme tokluğu, KE miktarı arttıkça düşmüştür.



Şekil 4.45. PA11/PLA ve PA11/PLA/KE'nin gerilme-gerinim eğrileri

Eğrilerden elde edilen çekme dayanımı, elastik modülü ve kopmada uzama değerleri de Şekil 4.46'da gösterilmiştir. 3 dk karıştırma süresi ile hazırlanan PA11/PLA matrisi 47 MPa çekme dayanımı ve yaklaşık %260 uzama değeri ile sünek bir davranış sergilemektedir. Matrisin modülü 1870 MPa civarındadır. Bu özelliklerdeki matrise KE ilave edilmesi ile çekme dayanımı ve modülü giderek artarken kompozitin kopmada uzama değeri oldukça düşmüştür. Artan KE miktarı ile çekme dayanımı %46 ila %85, modül ise %155 ila %715'lik artış göstermiştir. 30KE için maksimum çekme dayanımı ve modül değerleri sırasıyla 86,5 MPa ve 15313 MPa olarak ölçülmüştür. KE ilavesiyle polimerik matrisin çekme dayanımı ve modülünün iyileşmesi beklenen bir davranıştır (Hazer ve diğ., 2018; Magniez ve diğ., 2014; J. Song ve diğ., 2016). Çünkü KE'nin içsel mekanik özellikleri polimere göre oldukça yüksektir. Ayrıca, liflerin matris içindeki dağılım durumu ve elyaf-matris etkileşimleri de mekanik özellikleri belirleyen ana faktörlerdendir. Elyaf-matris arayüzey etkileşimlerinin gelişmiş olduğu durumda matris

çekme esnasında uygulanan kuvveti etkin bir şekilde elyafa aktarabilir ve böylece KE takviye görevini yerine getirebildiğinden kompozitin çekme dayanımı artar. SEM mikrograflarında gözlenen KE'nin matrise gömülü halde ve elyaf yüzeylerinin matrise ile kaplanmış olması gelişmiş arayüzey etkileşimlerini göstermekte ve mekanik özellik artışını desteklemektedir. Modüldeki belirgin artış da PA11/PLA/KE kompozitlerinin karışımının akmadan önceki elastik deformasyona daha iyi dayanma kabiliyetine sahip olduğunu ve sert bir yapıda olduğuna işaret etmektedir (Magniez ve diğ., 2014).



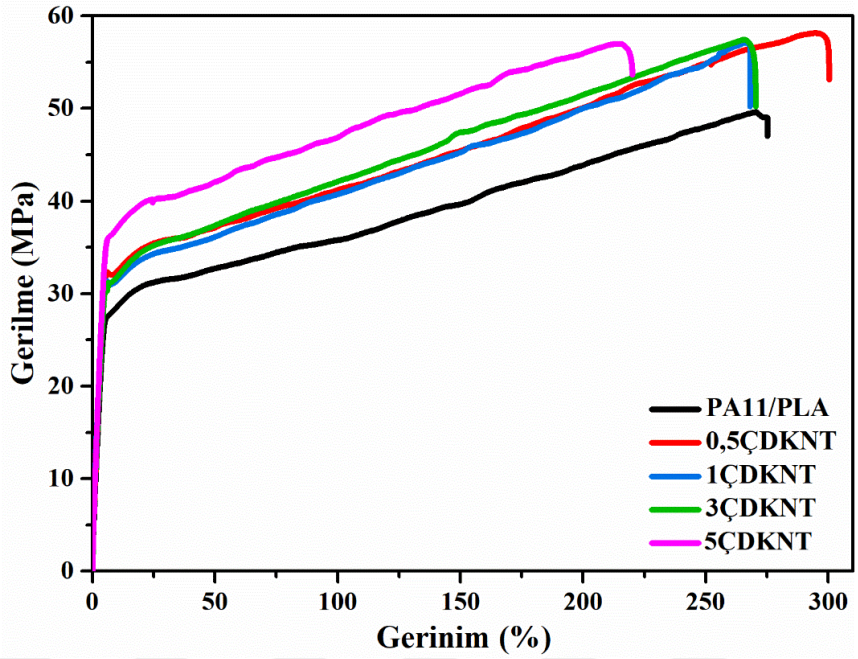
Şekil 4.46. PA11/PLA/KE kompozitlerinin mekanik özellikleri (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama (c) Modül

Tez çalışmasının amacı kapsamında EMK uygulamaları için hazırlanan KE takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin raporlandığı çeşitli çalışmalar incelenmiştir. Kaushal ve Singh %5-20 KE takviyeli polipropilen (PP) kompozitlerini hazırlamışlar ve %20 KE ilavesinin PP'nin çekme dayanımını yalnızca %4, modülünü ise %121 artırdığını gözlemlemişlerdir. PP/CF kompozitlerinin en yüksek çekme dayanımı 28,64 MPa, modülü 380 MPa ve uzaması %10,45 olarak ölçülmüştür (Kaushal ve Singh, 2020). SABIC firmasına ait EMK uygulamalarında kullanım için geliştirilen LNP

FARADEX ticari isimli NS003 kodlu %15 paslanmaz çelik lifi takviyeli PC/ABS kompozitinin ise 46 MPa çekme dayanımı ve 2700 MPa modüle sahip olduğu bildirilmiştir (SABIC, 2021). Görüldüğü gibi tez kapsamında üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri karşılaştırılan bu örneklerden daha yüksek seyretmiştir. Ek olarak KE'nin yoğunluğunun çelik liflerine göre oldukça düşük olması, kompozitlerin proses kolaylığı ve matrisin biyo-bazlı olması da elde edilen kompozitlerin diğer üstünlükleridir.

Şekil 4.46 (b)'de verilmiş olan grafiğe göre %10 KE ilavesinden itibaren PA11/PLA karışımının kopmada uzama değeri %8 civarına düşmüş ve KE miktarı arttıkça uzamadaki düşüş devam etmiştir. PA11/PLA karışımı sünek bir yapıya sahipken, kompozitlerin gevrek bir davranış sergilediği söylenebilir. Bu durum, yapıdaki KE'lerin polimer zincirlerinin segmental hareketini kısıtlamasından ve dolayısıyla matris fazının hareketliliğini ve deforme olabilirliğini azaltmasından kaynaklanmaktadır (Kada ve diğ., 2018). Ayrıca matristeki KE miktarı arttıkça ekstrüzyon esnasındaki artan kayma kuvvetlerinden dolayı liflerin boyunun giderek azaldığı ve matriste birçok elyaf sonunun oluşacağı bilinmektedir. Elyaf boyu analizlerinde de artan KE miktarı ile liflerin daha fazla kırıldığı daha önce belirlenmiştir. Test esnasında uygulanan çekme kuvveti altında elyaf sonlarında biriken stresten dolayı buralardan mikro çatlaklar oluşmaya başlar. Daha sonra bu mikro çatlaklar elyaf boyunca devam ederek matrise yayılır. Çatlaklar kritik bir boyuta ulaştığında, kompozitin kırılması bu elyaf sonlarında meydana gelir. Bu durum matriste çatlak oluşumu kolaylaştırarak kopmada uzama değerini düşürür (Hazer ve diğ., 2018; Karsli ve diğ., 2012).

PA11/PLA matrisinin mekanik özelliklerine ÇDKNT takviyesinin ve artan oranların etkileri çekme testi ile incelenmiş ve bunun sonucunda elde edilen gerilme-gerinim eğrileri Şekil 4.47'de gösterilmiştir. ÇDKNT takviyeli kompozitler matrise benzer şekilde sünektirler ve akma noktasından sonra belirgin bir gerinim sertleşmesi davranışı sergilemiştir. Uygulanan çekme kuvveti altında polimer zincirlerinin ve nanotüplerin oryantasyonu sonucu yüksek gerinim deformasyonu sırasında malzeme güçlenmeye devam etmiştir (C. Yang ve diğ., 2018) ve böylece çekme dayanımı artışı gözlenmiştir. En yüksek çekme dayanımını sergileyen 5ÇDKNT örneği %180 civarı uzama değerine sahiptir.

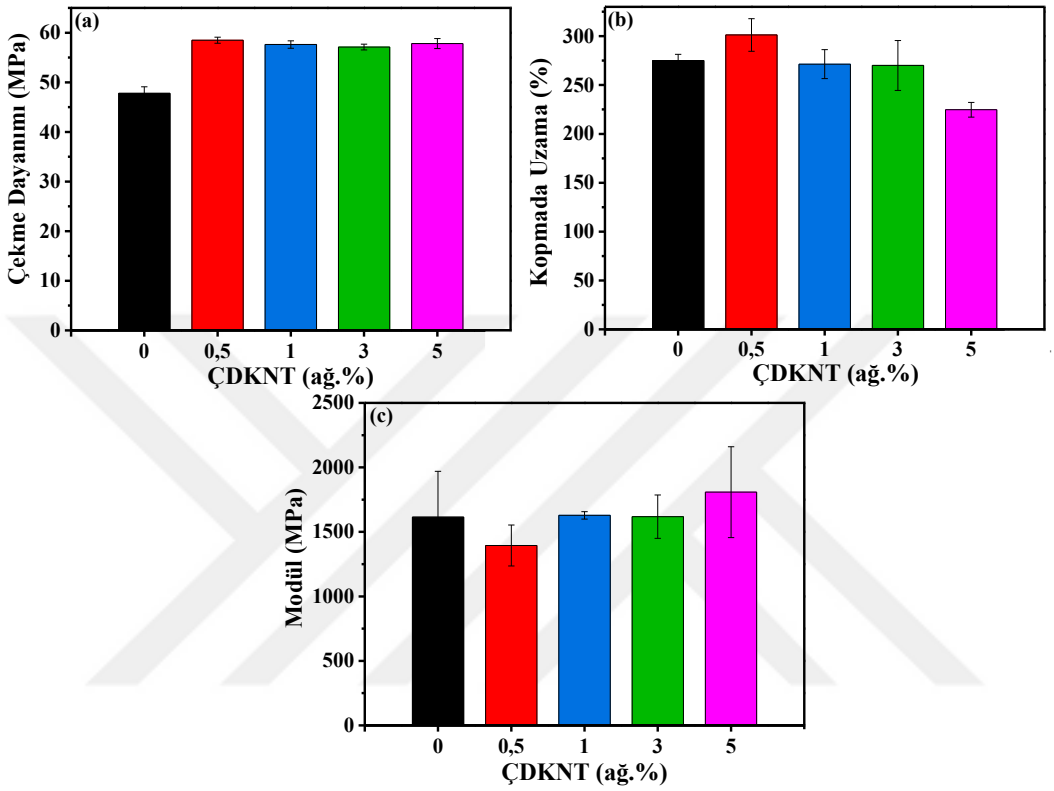


Şekil 4.47. PA11/PLA ve PA11/PLA/ÇDKNT'nin gerilme-gerinim eğrileri

Gerilme-gerinim eğrilerinden elde edilen mekanik özellikler Şekil 4.48 (a-b-c)'de gösterilmiştir. PA11/PLA ve 47,8 MPa dayanıma sahipken, %0,5 ÇDKNT ilavesi ile çekme dayanımı 58 MPa'a yükselmiştir. ÇDKNT miktarı yükseldiğinde çekme dayanımı belirgin bir değişiklik sergilememiş ve 57 MPa civarında seyretmiştir. PA11/PLA karışımına ÇDKNT ilavesi ile geçekleşen çekme dayanımı artışı beklenen bir durumdur. Yapıya eklenen rijit katkı dayanımı artırmıştır. Ayrıca DSC verilerinden hesaplanan % kristalinite değerlerine göre de 0,5ÇDKNT en yüksek kristaliniteye sahiptir (Bkz. Tablo 4.5) Benzer sonuçlar ABS/ÇDKNT nanokompozitleri için de bildirilmiştir (Jyoti, Kumar, ve diğ., 2018).

Bunun yanında, PA11/PLA'nın 1620 MPa civarında olan modülü %0,5 ÇDKNT ilavesi ile %15 düşüş sergilemiş, artan ÇDKNT miktarı ile bir miktar artmıştır 1 ve 3ÇDKNT matrise yakın modüle sahiptir. 5ÇDKNT'nin modülü ise matrise göre yaklaşık %12'lik bir artış göstermiştir. Artış yüksek nano katkı miktarında matris içinde nanotüplerin topaklanması ve test esnasında uygulanan stresin bu nanotüp topaklarınca taşınabilmesine atfedilebilir (A. F. Ahmad ve diğ., 2020). Modül, malzemede herhangi bir hasar birikimi veya akma meydana gelmeden önce, gerilim-gerinim eğrisinin lineer elastik bölgesinden hesaplanır ve malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Bu durum, yüksek katkı miktarlarında kompozitlerin çekme dayanımı görece düşüş eğilimi

sergilerken modülün artmasını açıklamaktadır. Sert nano katkının eklenmesi, kompozitin uygulanan stresi taşıma yeteneğini geliştirmiştir. Ancak numuneye uygulanan gerilme miktarı arttıkça hasar birikimi meydana gelmiş ve dayanım azalmıştır (Kiziltas ve diğ., 2021).

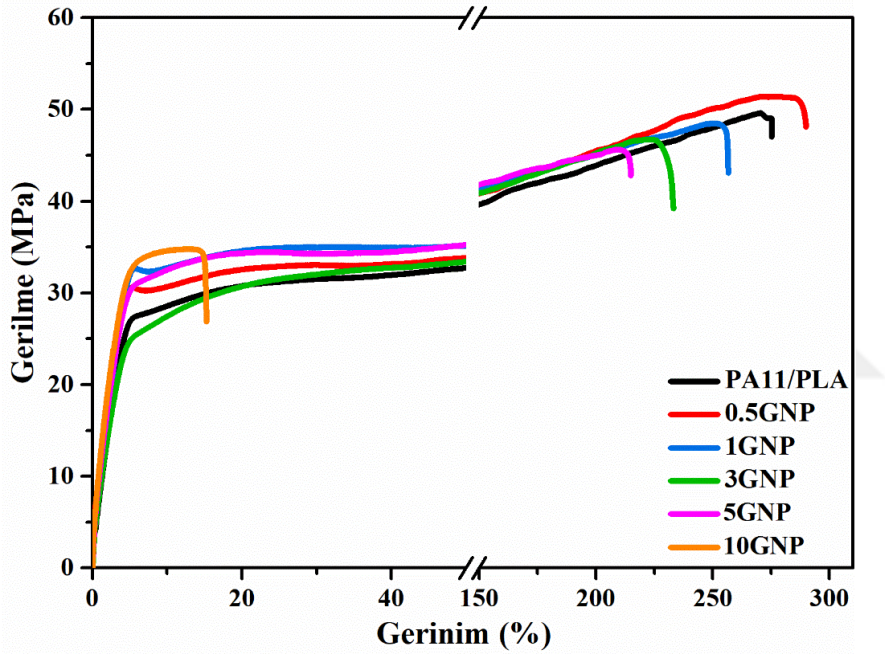


Şekil 4.48. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin mekanik özellikleri (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama (c) Modül

PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin Şekil 4.48 (b)'de verilen kopmada uzama grafiği incelendiğinde; PA11/PLA karışımının ve tüm nanokompozitlerin sünek bir yapı sergiledikleri görülmektedir. Matrisin uzaması %0,5 ÇDKNT ilavesi ile %9 artış sergilemiş ve daha sonra artan katkı miktarı ile düşüş gerçekleşmiştir. 5ÇDKNT için uzama değeri %224'tür. Artan ÇDKNT miktarı ile gözlenen azalma; nanotüplerin polimerlerin segment hareketliliğini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır ve nano katkı ilavesi durumunda genellikle beklenen bir durumdur (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Koval'chuk ve diğ., 2008). Diğer yandan KE eklendiği durumda olduğu kadar bir düşüş söz konusu değildir. Kompozitler matrise benzer şekilde sünek davranışını sürdürmektedir. ÇDKNT'ler KE'ler kadar zincir hareketliliğini kısıtlamamaktadır. Hatta

düşük oranda plastikleştirici gibi davranarak zincir hareketlerini kolaylaştırmıştır ve 0,5ÇDKNT'nin uzaması artmıştır.

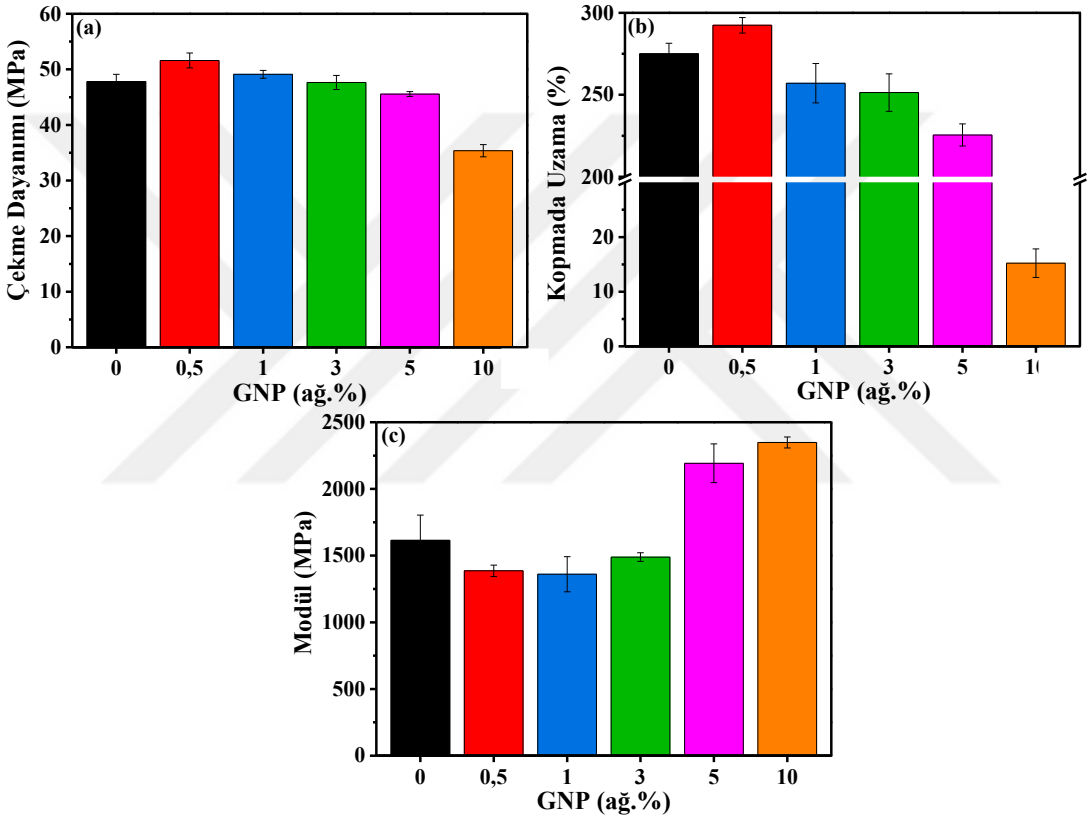
PA11/PLA matrisinin mekanik özelliklerine GNP takviyesinin ve artan oranların etkileri çekme testi ile incelenmiş ve bunun sonucunda elde edilen gerilme-gerinim eğrileri Şekil 4.49'da gösterilmiştir. PA11/PLA/GNP kompozitleri %10 GNP ilavesine kadar matrise ve PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerine benzer şekilde, akma noktasından sonra belirgin bir gerinim sertleşmesi davranışı sergilemiştir. 10GNP ise herhangi bir boyun oluşumu olmaksızın gevrek kırılma sergilemiştir. Artan GNP miktarı ile çekme tokluğu da giderek düşmüştür.



Şekil 4.49. PA11/PLA ve PA11/PLA/ÇDKNT'nin gerilme-gerinim eğrileri

Gerilme-gerinim eğrilerinden elde edilen PA11/PLA/GNP kompozitlerinin mekanik özellikleri Şekil 4.50 (a-b-c)'de gösterilmiştir. PA11/PLA karışımına GNP ilave edilmesi ile çekme dayanımı önce yükselmiş artan GNP miktarı ile ise düşüş sergilemiştir. Artış oranı 0,5 ve 1GNP için sırasıyla %10 ve %5'dir. ÇDKNT takviyesinde de olduğu gibi yapıya eklenen rijit katkı mekanik dayanımı iyileştirmiştir. Ayrıca PA11 fazının artan % kristalinitesi de bu artışın bir sebebidir (Rashmi ve diğ., 2018). 3GNP matrisle aynı dayanımı sergilerken GNP oranı %5'e yükseldiğinde dayanım %3 düşüş göstermiş ve 45,5 MPa olarak ölçülmüştür. GNP miktarı %10'a çıktığında ise çekme dayanımında

%24 oranında belirgin bir düşüş gerçekleşmiştir. Çekme dayanımı ve uzamada gerçekleşen düşüşün nedeni GNP partikülleri ve matris arasındaki zayıf arayüzey etkileşimi ve artan GNP miktarı ile oluşan topaklanmadır. Zayıf arayüzey etkileşimi uygulanan yükün matristen takviyeye aktarımını zorlaştırarak düşük çekme dayanımına neden olmaktadır. 10GNP numunesi ayrıca matristen daha düşük kristaliniteye sahiptir. Yüksek GNP miktarlarında oluşan topaklanmalar, zincir paketlenmesini zorlaştırarak kristalizasyonu engellemektedir (Alam ve diğ., 2019; Zeng ve diğ., 2020).



Şekil 4.50. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin mekanik özellikleri (a) Çekme dayanımı (b) Kopmada uzama (c) Modül

GNP ilavesinin modül üzerindeki etkisi göz önüne alındığında, ağırlıkça %0,5-3 GNP ilavesinin matris modülünün azalmasına yol açtığı görülmektedir. Bu azalma, zayıf matris-nano katkı arayüzey etkileşimlerine atfedilebilir. Ağırlıkça %5 ve %10 GNP ilavesi ise modülde önemli bir artış sağlamıştır. 5ÇDKNT'ye benzer şekilde, yüksek GNP oranlarında oluşan GNP topaklanmaları test esnasında uygulanan stresin taşınabilmesine destek olmuştur. Ancak numuneye uygulanan gerilme miktarı arttıkça hasar birikimi

meydana geldiğinden dayanımda keskin bir düşüş gözlenmiştir. 10GNP'de PA11 fraksiyonunun kristalinitesi matristeki durumuna kıyasla azalırken PLA'nın kristalinitesi artmıştır (Bkz. Tablo 4.5). 10GNP, yüksek modüle sahip olan PLA fraksiyonunun kristalinitesindeki artışın ve matrise hâkim olan yüksek GNP'nin (SEM) bir sonucu olarak en yüksek modülü sergilemiştir.

Şekil 4.50 (b)'de verilen kopmada uzama değerleri karşılaştırıldığında matrisin uzamasının %0,5 GNP ilavesi ile arttığı görülmektedir. İki boyutlu tabakalı yapıya ve geniş yüzey alanına sahip olan GNP'lerin, polimer zincirlerinin kaymasını kolaylaştırarak uzamayı teşvik etmiş olabileceği düşünülmektedir (Attar ve diğ., 2022). Uzama 1-3GNP'de neredeyse sabit kalırken artan katkı miktarı düşmüştür ve 10GNP %15 uzama değerine sahiptir. 10GNP'nin yapısındaki topaklanmalar hem polimer zincirlerinin hareketini kısıtlayarak hem de stres konsantrasyon noktaları olarak davranarak malzemeyi kırılgan hale getirmiştir.

PA11/PLA matrisine eklenen diğer karbon bazlı katkılar ile karşılaştırıldığında en yüksek mekanik özellikleri PA11/PLA/KE kompozitlerinin sergilediği görülebilir. Mikro ölçekli ve PA kaplı KE'lerin yüksek takviye etkisi ve elyaf-matris etkileşimlerinin iyi olması, kristaliniteleri PA11/PLA/ÇDKNT'lere göre düşük olmasına rağmen en yüksek çekme dayanımı ve modülleri sağlamıştır. Diğer yandan yüksek sertlikleri ve polimer zincirlerinin hareketlerini yüksek oranda kısıtlama kabiliyetlerinden dolayı nano katkılı kompozitlere göre oldukça kırılgandırlar.

Nano ölçekli ÇDKNT'ler polimer matrislerde oldukça karışık ağlar oluşturan oldukça anizotropik parçacıklardır. Bu nedenle topaklanma eğilimleri de çok yüksektir ve temel problemleri matris içindeki homojen dağılmamalarıdır. Bu da takviye etkilerini düşürmektedir. SEM sonuçlarında da bahsedildiği üzere nanotüpler matrisin belirli bölgelerinde yoğunlaşarak, topaklanma sergilemişlerdir. Bu da çekme dayanımı ve modüllerinin PA11/PLA/KE'ye göre düşük olmasına neden olmuştur.

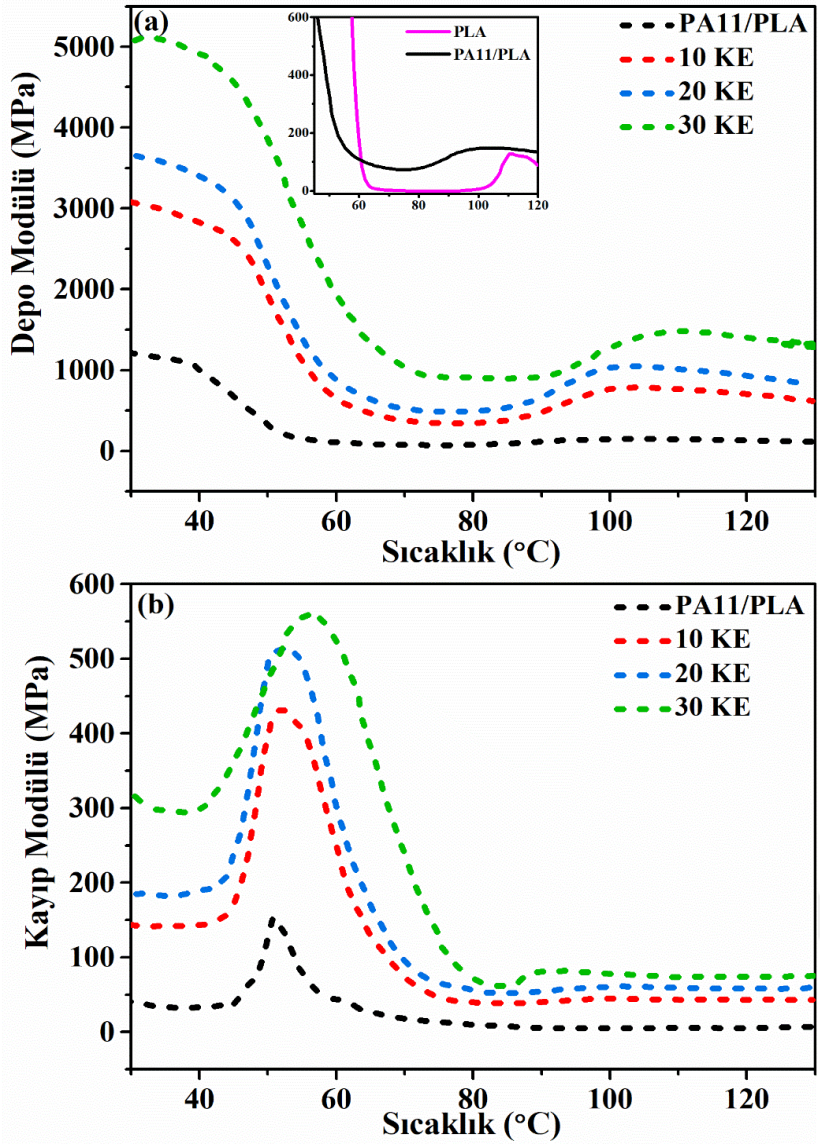
En düşük çekme dayanımı değerleri ise GNP ilavesi ile elde edilmiştir. Tüm nano katkı miktarlarında çekme dayanımları için ÇDKNT > GNP'dir. Elastisite modülü ve kopmada uzama için de 10GNP ve 5GNP hariç, 0,5-1-3ÇDKNT>0,5-1-3GNP sonucuna ulaşılmıştır. GNP'lerin tabakalı yapısının eksfoliasyonu ekstrüzyon yöntemi ile zor

olduğundan, bu durum mekanik özellikleri olumsuz etkilemiştir. ÇDKNT ilavesinin GNP'ye göre daha iyi takviye etkisi de, nano tüplerin silindirik yapısından dolayı yüksek yüzey alanına sahip olmasına, yüksek en-boy oranına ve polimer zincirleri ile mekanik kenetlenmesinin daha fazla olmasına atfedilebilir (Daneshpayeh ve diğ., 2022; Su ve diğ., 2021).

4.2.7. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Viskoelastik yapılı polimerik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, zaman ve frekansa bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle DMA ile tek katkılı kompozitlerin depolama modülü (E'), kayıp modülü (E'') ve sönümleme faktörü (tan δ) sıcaklık ve katkı miktarına bağlı olarak belirlenmiş ve tezin bu bölümünde tartışılmıştır.

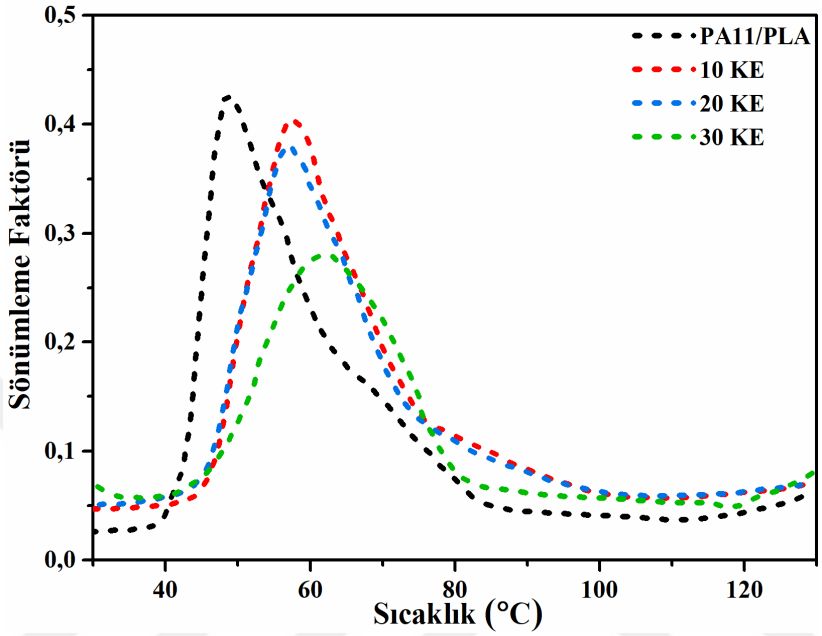
PA11/PLA/KE kompozitlerinin E' ve E'' eğrileri Şekil 4.51 (a-b)'de verilmiştir. E' sonuçları değerlendirildiğinde; matris ve tüm kompozitlerin E' değerlerinin artan sıcaklık ile yaklaşık 40 °C'ye kadar belirgin bir değişim sergilemediği, ancak bu noktadan sonra önemli bir düşüş olduğu görülmektedir. Düşüşün başladığı bu sıcaklık, segmental hareketliliğin başladığı camsı geçiş noktası (T_g) olarak bilinmektedir. T_g'nin altında (camsı bölge) polimer zincirlerinin hareket etme yetenekleri olmadığından dolayı, malzeme uygulanan deformasyon kuvvetine karşı yüksek direnç göstermektedir. T_g'nin üstünde ise polimer zincirlerinin hareket yetenekleri arttığından deformasyona karşı dirençleri ve ayrıca uygulanan enerjiyi depolama kapasiteleri düşmektedir. PA11/PLA karışımı camsı bölgede 1200 MPa civarı depo modülü sergilemiş, sıcaklık arttıkça bu değer giderek düşmüş ve neredeyse sıfırlanmıştır. Saf PLA'ya benzer şekilde karışım ve kompozitlerde kauçuksu bölgede soğuk kristalizasyondan dolayı küçük bir E' artışı olmuştur. PA11/PLA karışım matrise KE eklenmesi ile E' hem camsı hem de kauçuksu bölgede belirgin şekilde artmıştır. 30 °C'de 1200 MPa olan matrisin depo modülü %10 KE eklenmesi ile yaklaşık 2,5 katına, %30 KE ile 5 katına kadar yükselmiştir. Bu durum rijit bir malzeme olan KE'nin yapıya eklenmesi ile polimer zincir hareketlerinin kısıtlanması ve böylece malzemenin sertliğinin artmasına atfedilebilir (Luo ve diğ., 2016).



Şekil 4.51. PA11/PLA/KE kompozitlerinin termo-mekanik özellikleri (a) Depo modülü (b) Kayıp modülü

E"-sıcaklık eğrileri incelendiğinde; tüm numuneler için düşük sıcaklıklarda segmental hareketlilik olmadığından daha düşük E" değerleri gözlenmiştir. Sıcaklık arttıkça polimer zincirlerinin segmental hareketinin ve dolayısıyla kaybolan enerjinin artması ile E" giderek artmış ve camsı geçiş sıcaklığında pik noktasına ulaşmıştır. Sıcaklığın daha da yükselmesi ile segmental hareketlilikteki artış bir doyum noktasına ulaşmakta ve devamında polimer zincirlerinin kaybettiği enerji giderek azalmaktadır. Matrise KE eklenmesi ile E' değerlerine benzer şekilde hem camsı hem de kauçuksu bölgede belirin yükselme gözlenmiştir. E" değerinin pik yaptığı sıcaklığın yükseğe kaydığı, pik yüksekliklerinin arttığı ve eğrilerin giderek genişlediği görülmektedir. Matrise eklenen

KE miktarının artması ile daha fazla polimer-katkı arayüzeyi oluştuğundan buralardaki sürtünme hareketi sonucu enerji kayıpları artmış ve sonuç olarak pik yükseklikleri artmıştır. Ayrıca, KE polimer matrisin gevşeme sürecini inhibe ederek pik genişlemesine neden olmuştur.

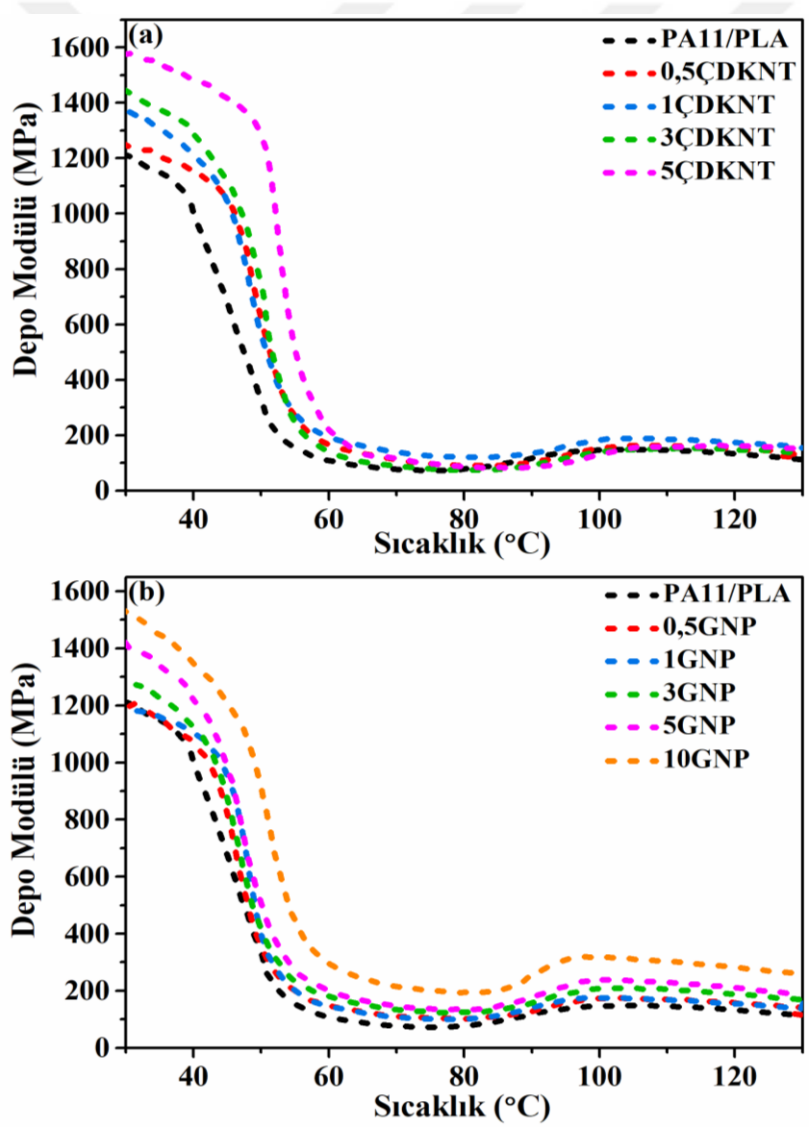


Şekil 4.52. PA11/PLA/KE kompozitlerinin sönümleme faktörü eğrileri

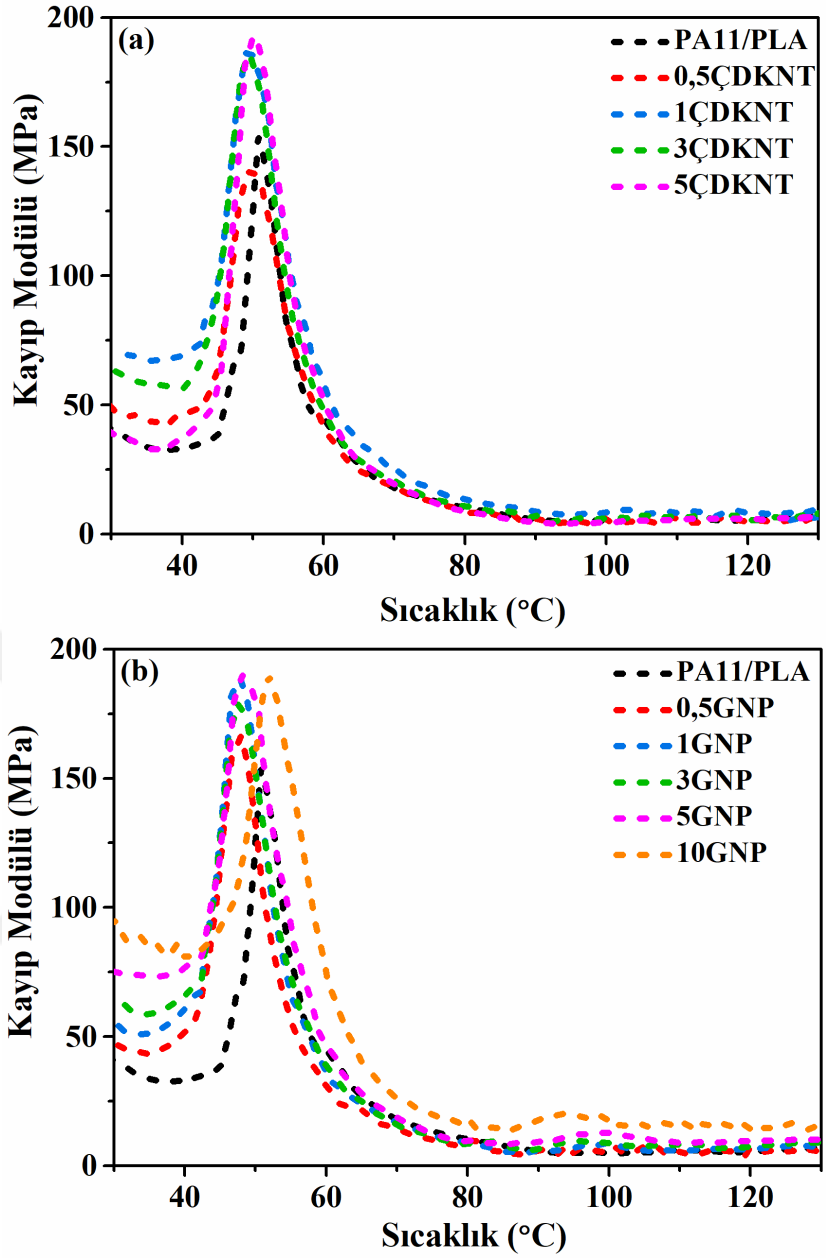
Şekil 4.52'de görülen sönümleme faktörü eğrilerinin pik sıcaklıkları T_g'yi vermektedir. PA11/PLA karışımı 48 °C'de tek bir pik sergilemiştir. KE ilavesi matrisin T_g'nin yüksek sıcaklıklarına kaymasına neden olmuştur. Bu sonuç, rijit KE'nin yapıya eklenmesi ile polimer zincirlerinin hareketliliğinin kısıtlandığını ve segmental hareketliliğin daha geç başladığını göstermektedir. Ayrıca, tan δ pik yükseklikleri artan KE miktarı ile giderek düşmüştür. Buna göre viskoelastik enerji kompozitlerde takviye edilmemiş matrise göre daha az dağılmıştır. Ek olarak, pik yükseklikleri matris ile elyaf arasındaki arayüzey etkileşimleri ile ilgili de bilgi vermektedir. Pik yüksekliklerindeki düşüş, SEM görüntüleri ile de desteklenen, KE ile PA11/PLA arasında iyi bir arayüzey etkileşimine ve fiziksel dolanmaya işaret etmektedir (Yuan Liu ve diğ., 2015; Luo ve diğ., 2016).

Nano katkılı kompozitlerin E' ve E'' eğrileri sıcaklığın ve katkı miktarının fonksiyonu olarak Şekil 4.53 (a-b) ve Şekil 4.54 (a-b)' de verilmiştir. PA11/PLA 30 °C'de 1200 MPa depo modülüne sahipken, artan ÇDKNT ve GNP miktarı ile artış göstermiştir. Ağırlıkça %0,5-5 ÇDKNT ilavesi ile E' %5 ila 30 oranında yükselmiştir. %0,5-1 GNP eklenmesi

ile ise hemen hemen sabit kalmıştır. GNP miktarı %3'e çıktığında %5, ağırlıkça %5 ve %10 GNP içeriğinde ise sırasıyla %15 ve %25 artış gerçekleşmiştir. Yapıya nano katkıların eklenmesi ile polimer zincirlerinin hareketliliği kısıtlamış ve daha sert bir ara faz ve kompozit yapısı oluşmuştur. KE'ye benzer şekilde ÇDKNT ve GNP'de PA11/PLA'nın enerji depolama kapasitesini geliştirmiştir. Yüksek en-boy oranına sahip silindirik nanotüpler polimer zincirleri ile mekanik kenetlenme yolu ile hareketliliği kısıtlarken, iki boyutlu tabakalı GNP'lerin geniş yüzey alanları polimerlerin absorpsiyonunu kolaylaştırarak zincir hareketlerinin kısıtlanmasına neden olur. ÇDKNT ve GNP ilavesi ile E' artışı ile ilgili benzer sonuçlar farklı çalışmalarda da elde edilmiştir (Bagotia ve Sharma, 2019; Cruz ve diğ., 2022, 2020; Sutar ve diğ., 2021).



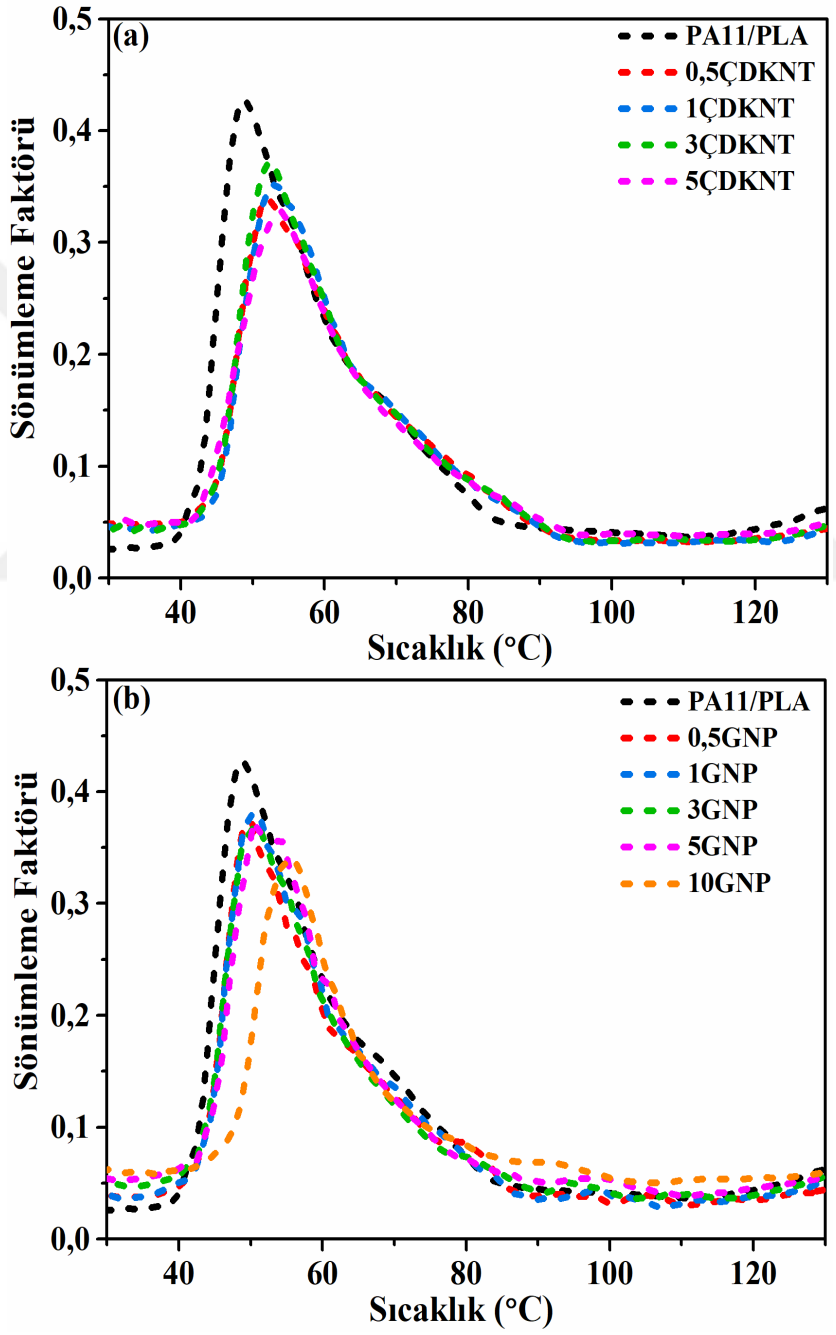
Şekil 4.53. Nano katkılı kompozitlerin depo modülü eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP



Şekil 4.54. Nano katkılı kompozitlerin kayıp modülü eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP

PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin E" eğrilerine göre; matrise hem ÇDKNT hem de GNP ilavesi ile E" giderek artış sergilemiş ve pik noktasındaki en yüksek E" değerini 5ÇDKNT ve 5GNP kompozitleri sergilemiştir. %1 nano katkı ilavesinde ÇDKNT için pik noktasındaki E" artışı %21, GNP için %23'tür. %5 katkı miktarında ise bu artışlar ÇDKNT ve GNP için sırasıyla %26 ve %24'tür. Kayıp modülündeki artış, dağılma enerjisinin artmasına neden olan iç sürtünmedeki artıştan kaynaklanmaktadır. Düşük katkı miktarında GNP'nin sağladığı artışın bir miktar fazla olması, deformasyon

esnasında tabakalarının kayması sonucu oluşturduğu ek sürtünme kaybına atfedilebilir (Cruz ve diğ., 2022). Katkı miktarı arttığında, GNP'nin modülü yükseltme oranının daha düşük olmasının topaklanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca nano katkıların eklenmesi ile E" eğrileri giderek genişlemiştir. Bu polimer zincirlerinin gevşeme sürecinin inhibe edilmesinden veya nano katkıların eklenmesi ile zincir segmentlerinin sayısındaki artıştan kaynaklanmaktadır (Jyoti ve Arya, 2020).



Şekil 4.55. Nano katkılı kompozitlerin sönümleme faktörü eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP

Şekil 4.55 (a-b)'de PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin sönümleme faktörü (tan δ) eğrileri görülmektedir. Eğriler incelendiğinde, nano katkıların da KE'ye benzer bir etki yarattığı ve matrisin T_g'sinin artan nano katkı miktarı ile arttığı görülmektedir. Bu durum nano katkı ilavesi ile polimer zincirlerinin dolaşıklığının artmasının bir sonucudur (Bkz. Tablo 4.4). Ayrıca, karışımın tan δ pik yüksekliği ÇDKNT ve GNP ilavesi ile düşmüştür. Buna göre viskoelastik enerji kompozitlerde matrise göre daha az dağılmıştır. Depo modülü sonuçlarında da belirtildiği gibi nano katkı ilavesi ile daha sert bir ara faz oluştuğundan enerji dağılımı azalmıştır.

DMA, temel analizin yanı sıra kompozitlerde kullanılan katkı maddesinin verimliliğini, katkı-matris etkileşimlerini ve takviye performansını değerlendirebilmek için çeşitli faktörlerin hesaplanması yolu ile kullanılabilmektedir. Bir katkının polimer matristeki takviye verimliliği 'C-faktör' denilen takviye katsayısı ile belirlenebilir (Denklem 4.1).

$$C = \frac{[E_c'/E_k']_{kompozit}}{[E_c'/E_k']_{matris}} \qquad (4.1.)$$

Denklemde E_c ve E_k sırasıyla camsı (35 °C) ve kauçuksu (80 °C) bölgedeki depo modüllerini göstermektedir. C faktörü; sıcaklık artışı ile ve malzemenin camsı geçişinden sonra gerçekleşen modüldeki düşüşün göreceli bir ölçümüdür. Yüksek C faktörü değeri katkının zayıf takviye etkisini göstermektedir (Andrzejewski ve diğ., 2018; Bagotia ve Sharma, 2019). C faktörü, kompozitin camsı geçiş bölgesine daha hızlı girme olasılığı ile ters orantılıdır. Yani C faktörü yüksek olduğunda malzeme camsı geçiş bölgesine daha hızlı ulaşacak ve camsı durumdan kauçuksu duruma daha hızlı geçecektir. Bu nedenle düşük C faktörü malzemenin camsı geçiş sıcaklığına yakın sıcaklıklarda bile iyi dinamik mekanik özellikler sergilediğine işaret etmektedir (Panwar ve Pal, 2017).

PA11/PLA karışımı ve tüm kompozitlerinin camsı ve kauçuksu bölgelerdeki E' değerleri ve C faktörleri Tablo 4.5'te görülmektedir. PA11/PLA/KE kompozitlerine ait sonuçlar, artan KE miktarı ile C faktörünün düştüğünü yani liflerin güçlendirme etkisinin giderek arttığını göstermektedir. Artan takviye etkisi sonucu PA11/PLA/KE kompozitlerinin çekme dayanımı, modülü ve depolama modülü giderek iyileştirmiştir. KE miktarının

artması ile polimerin segmental hareketliliği daha fazla kısıtlandığından, matris-elyaf arasında daha etkili bir stres transferi meydana gelmiştir.

Tablo 4.5. PA11/PLA karışımı ve tek katkılı kompozitlerin DMA verileri

Numune	Camsı bölgede (35 °C) E' (MPa)	Kauçuksu bölgede (80 °C) E' (MPa)	C Faktörü	Dolaşıklık derecesi (N) (mol/m^3)	
				35 °C	80 °C
PA11/PLA	1150,2	78,1	-	74859	4432
10KE	2970,5	349,6	0,58	193327	19853
20KE	3554,1	493,5	0,49	231307	28023
30KE	5061,8	907,9	0,38	329436	51560
0,5ÇDKNT	1209,7	90,5	0,91	78729	5138
1ÇDKNT	1304,7	121,1	0,73	84912	6878
3ÇDKNT	1376,5	74,1	1,26	89588	4208
5ÇDKNT	1545,6	84,5	1,24	100592	4800
0,5GNP	1139,1	102,4	0,75	74131	5814
1GNP	1351,6	115,2	0,79	87965	6541
3GNP	1221,1	125,7	0,65	79469	7141
5GNP	1337,5	132,8	0,68	87044	7539
10GNP	1448,0	194,6	0,50	94238	11048

Nano katkılı kompozitlerin C faktörü değerleri elyaf takviyeli kompozite göre genel olarak daha yüksektir. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin C faktörleri incelendiğinde; en düşük C faktörünü 1ÇDKNT'nin 0,73 olarak sergilediği görülmektedir. Yani camsı geçişten sonra en az modül düşüşü bu kompozitte gerçekleşmiştir. Tablo 4.4 ve Şekil 4.53 (a)'ya bakıldığında da kauçuksu bölgede en yüksek E' değerine sahiptir. 0,5ÇDKNT'nin 0,91 olan C faktörü önce düşmüş, katkı miktarı %3 ve 5'e yükseldiğinde sırasıyla 1,26 ve 1,24'e yükselmiştir. Katkı miktarının artması ile matris içindeki dağılım ve etkileşim çok iyi olmadığından takviye etkisi de kötüleşmiştir (Jyoti, Babal, ve diğ., 2018).

PA11/PLA/GNP kompozitlerine bakıldığında; sonuçlar artan GNP miktarı ile C faktörü değerinin düştüğünü yani GNP'nin takviye etkisinin giderek arttığını göstermektedir. Artan takviye etkisi ile kompozitin depo ve çekme modülü artmıştır.

C faktörüne ek olarak DMA verilerinden kompozitlerin dolaşıklık yoğunluğu-derecesi (entanglement density, N) değerleri de Denklem (4.2) ile hesaplanabilir.

$$N = E'/6RT \tag{4.2}$$

Denklemde E' spesifik bir sıcaklıktaki depo modülünü, R evrensel gaz sabitini ve T mutlak sıcaklığı ifade etmektedir. Andrzejewski ve arkadaşları, matristeki faz geçişlerinden kaynaklanan etkileşim değişikliklerini ortaya çıkarmak için birkaç sıcaklıkta N faktör değerinin belirlenmesinin uygun olduğunu belirtmişlerdir (Andrzejewski ve diğ., 2018). Buradan yola çıkarak 35 °C ve 80 °C'deki N değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.4'te verilmiştir. N faktörü, katkının polimer matris içindeki dağılım derecesi ve katkı-matris etkileşimleri hakkında bilgi verir. Yüksek derecede bir dolaşıklık, katkı maddesi ve matris arasında güçlü etkileşimleri göstermektedir (Andrzejewski ve diğ., 2018; Bagotia ve Sharma, 2019). KE takviyeli kompozitlere bakıldığında, KE miktarı arttıkça N değeri artmıştır. Bu durum, polimer zincirlerinin birbirleri ile ve fiberler ile dolaşıklığının arttığını göstermektedir. Dolaşıklık artışı malzemenin mekanik stabilitesinde de artış sağlayacaktır. Mekanik, termo-mekanik ve reolojik modüllerdeki artış bu durumu desteklemektedir. Aynı zamanda zincir dolaşıklığındaki artış T_g artışına da neden olacaktır. Şekil 4.52'deki sönümleme faktörü (tan δ) eğrilerinde T_g değerlerindeki artış görülebilmektedir.

PA11/PLA/GNP ve PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin dolaşıklık dereceleri incelendiğinde; her iki kompozitin de 35 °C'deki N değerleri artan katkı miktarı ile yükselmiştir. Katkıların kendi arasındaki ve matris-katkı dolaşıklıkları beklenildiği gibi artmıştır. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitleri için %5 ÇDKNT ilavesine kadar N değerinin artışı ile ilgili benzer bir sonuç PC/EMA/ÇDKNT kompozitleri için gözlenmiştir (Bagotia ve Sharma, 2019). Ancak KE takviyesinde olduğu gibi belirgin bir artış söz konusu değildir. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitleri 80 °C'deki N değerleri C faktörüne benzer bir eğilim sergilemiştir. 80 °C'de en yüksek N değeri 1ÇDKNT için hesaplanmıştır. 35 °C ve 80 °C'lerdeki N değerinin eğilim farkının kompozitlerin eriyik dayanımlarının farkından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tek katkılı tüm PA11/PLA kompozitlerinin C ve N değerleri değerlendirildiğinde; en iyi takviye etkisini ve en yüksek dolaşıklık derecesini KE takviyesinin sağladığı sonucuna

varılmıştır. KE'nin matris içindeki homojen dağılımı ve verimli arayüzey etkileşimleri bu sonucu doğurmuştur. Nano katkılı kompozitler C ve N değerleri açısından dikkate değer ve düzgün bir farklılık sergilememişlerdir. Genel olarak çekme testi sonuçlarında olduğu gibi PA11/PLA/KE kompozitlerinin termo-mekanik özellikleri de nano katkılı kompozitlere göre yüksektir. Bu da yine temelde nano katkıların homojen dağılım zorluğundan ve topaklanma eğiliminden kaynaklamaktadır.

4.2.8. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

KE, ÇDKNT ve GNP katkılı PA11/PLA kompozitlerinin ısıl özelliklerinin belirlenmesi için DSC ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Tüm malzemelerin DSC termogramlarından elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g), soğuk kristalizasyon sıcaklığı (T_{cc}), erime sıcaklığı (T_m), kristalizasyon sıcaklığı (T_c) ve % kristalinite değeri (X_c) Tablo 4.6'da sunulmuştur.

Tablo 4.6. Tek katkılı PA11/PLA kompozitlerinin DSC verileri

Numune	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	T_m^{PLA} (°C)	T_m^{PA11} (°C)	Xc^{PA11} (%)	Xc^{PLA} (%)
PA11	$28,9_{DMA}$	-	151,1	-	182,0	16,2	-
PLA	59,8	121,2	-	149,0	-	-	0,44
PA11/PLA	49,6	109,9	151,1	146,5	184,0	12,9	2,3
10KE	50,5	-	152,8	-	184,7	15,0	-
20KE	51,0	-	150,0	-	184,2	16,3	-
30KE	52,0	-	151,2	-	184,5	16,9	-
0,5ÇDKNT	50,7	-	159,3	145,4	183,5	18,3	1,1
1ÇDKNT	49,9	-	159,9	145,0	184,3	15,9	0,9
3ÇDKNT	49,1	-	160,8	145,9	184,1	16,8	1,2
5ÇDKNT	51,6	-	161,6	145,9	184,6	16,7	1,6
0,5GNP	48,3	-	154,7	145,1	183,8	17,8	1,7
1GNP	49,4	-	155,4	145,0	183,5	20,0	2,2
3GNP	50,4	-	157,2	145,2	184,6	15,9	3,5
5GNP	52,6	-	159,1	148,3	186,6	15,6	4,6
10GNP	49,2	112,3	160,0	148,4	183,8	11,6	4,2

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi PA11/PLA karışımı 49,6 °C'de tek bir T_g sergilemiştir. Saf PLA'nın 60,3 °C olan T_g'si, PA11'in 28,9 °C olan T_g'sine doğru kaymıştır. Bu durum polimerlerin kısmi karışabilirliğini göstermektedir (R. Patel ve diğ., 2014). Karışımın T_g değeri, katkıların eklenmesi ile genel olarak yükselmiştir. Bu artış, DMA sonuçlarında gözlenen polimer zincir hareketliliğinin kısıtlanması ile ilgilidir (Ahmed ve diğ., 2021; Y. Yang ve diğ., 2018). Artan KE miktarı ile T_g giderek yükselirken, ÇDKNT ilavesi durumunda düzenli bir değişim gözlenmemiştir. GNP durumunda da düzenli bir artış yoktur. T_g değerlerindeki düzensiz değişim, düzensiz GNP dağılımına atfedilebilir. 5GNP'de yüksek olan T_g değeri, 10GNP'de 3 °C daha düşüktür. Bu durum, GNP'lerin dağılımının homojen olmadığı, matris içinde belirli bölgelerde topaklanarak zincir hareketlerini kısıtlama etkisinin azaldığı ve serbest hacmi artırdığı şeklinde yorumlanabilir (Rashmi ve diğ., 2018). Polimer kompozitlerin T_g'si katkının geometrisine, boyutuna ve matristeki dağılım durumuna bağlı olarak değişmektedir. Uzun, rijit yapıdaki KE'nin zincir hareketlerini daha çok kısıtladığı ve dolaşıklık yoğunluğunu daha çok artırdığı görülmüştür. Nano katkıların ise T_g'yi değiştirme konusunda belirgin bir farkları yoktur.

PA11/PLA karışımı saf PLA'ya benzer şekilde 109,9 °C'de soğuk kristalizasyon davranışı sergilemiştir. Diğer yandan, kompozitlerde 10GNP hariç T_{cc} piki gözlenmemiştir. Bu durum, PLA'nın kristallenme davranışının değişmesine ve yüksek katkı miktarlarında kompozitteki PLA oranının azalmasına atfedilebilir. Eriyikten soğutma esnasında, tüm katkılar eriyiğin kristalizasyonunu teşvik ederek daha yüksek kristaliniteye sahip malzemeler elde edilmesine olanak tanımışlar ve yapıda ısıtma esnasında tekrardan kristalizasyon olmamıştır. PA11/PLA/GNP kompozitlerinde ise GNP miktarı ağırlıkça %10'a yükseldiğinde, yüksek miktarda nano katkı nedeniyle polimer zincirlerinin paketlenmesi engellenmiş ve T_{cc} ekzotermi gözlenmiştir (Ucpinar ve Aytac, 2019; Ucpinar Durmaz ve Aytac, 2022).

Saf PA11'e benzer şekilde, karışım ve kompozitler, soğutma adımında eriyikten kristalizasyon davranışı sergilemişlerdir. Matrisin 151,1 °C olan T_c'si KE ilavesi ile önemli bir değişim göstermezken, ÇDKNT ve GNP eklenmesi durumunda belirgin şekilde artmıştır. Bu sonuç nano katkıların çekirdeklendirici etkisine işaret etmektedir

(Ha ve diğ., 2010; Ozdemir ve diğ., 2020). Soğutma esnasında kompozitler daha erken kristallenmeye başlamış yani kristalizasyon hızları artmıştır.

Kompozitlerin erime davranışları değerlendirildiğinde; PA11/PLA karışımı, sırasıyla PA11 ve PLA'nın erime noktalarına karşılık gelen 182 °C ve 149 °C'de iki erime pikine sahiptir. KE içeren kompozitlerde ise ikinci ısıtma basamağında PLA'nın erime pikinin oluşmadığı görülmektedir. Bu, karışımdaki PLA'nın çok düşük kristal yapısından kaynaklanıyor olabilir. Birinci ısıtma basamağında eriyen PLA kristalleri, soğutma adımında yeniden kristallenmediğinden, tamamen amorf kalmış ve ikinci ısıtma basamağında erime piki gözlenmemiştir. PA11'in T_m değeri, KE ilavesinden önemli ölçüde etkilenmemiştir. Nano katkılı kompozitlerde ise PLA erime piki mevcuttur. Bunun kompozitteki PLA fazının miktarının ve kristalizasyon derecesinin PA11/PLA/KE'ye göre yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Katkıların polimer içinde çekirdeklendirici ajan olarak davrandığının bir diğer göstergesi de kristalinite (X_c) değerleridir. PA11/PLA karışımının %12,9 olan kristalinitesi KE miktarı arttıkça artmıştır. Nano katkılı kompozitlerde, %0,5 nano katkı içeriğinde, ÇDKNT eklenmesi ile karışım içindeki PA11'in kristalinitesi %41, GNP eklenmesi durumunda ise yaklaşık %38 oranında artmıştır.

ÇDKNT'ler polimer zincirlerinin katmanlı kristal büyümeleri için olumlu bir geometrik etkiye sahiptir, bu da farklı kristalin morfolojileri ile sonuçlanır. Örneğin; kristal büyümesinin nanotüp boyunca gerçekleştiği ve nanotüpün şiş, polimer lamellerinin kebap olarak davrandığı 'nano-hibrit şiş-kebap' yapısı elde edildiği çeşitli çalışmalarda bildirilmiştir (Xin ve diğ., 2015; Zhang ve diğ., 2009). PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerin % Xc değeri artan katkı ile bir miktar düşse de PA11 kristalinitesi hala matrise göre daha yüksektir. Bu düşüş kristallerin rastgele dağılmış ÇDKNT'ler arasında hapsedilmesine ve böylece kristal büyüme hızının gecikmesine atfedilebilir (Ha ve diğ., 2010). Bunun yanı sıra, karışım içindeki PLA'nın %2,3 olan X_c'si ÇDKNT eklenmesi %1 civarlarına düşmüştür. Nanotüpler PLA zincirlerinin paketlenmesini engellemiştir denilebilir.

10GNP hariç diğer tüm PA11/PLA/GNP kompozitlerinde PA11 fazının %Xc değerleri matristen daha yüksek, PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerine yakındır. Teorik olarak, GNP'nin termoplastik matrisin kristalizasyon davranışına iki ana etkisi olduğu

bildirilmiştir. İlki; heterojen çekirdeklenme fenomenini indüklemek için bir safsızlık görevi görmesi, ikincisi ise; polimer zincirlerin hareketliliğini önlemek ve kristal büyümesini geciktirmek için fiziksel engelleme etkisi vermesidir (Kiziltas ve diğ., 2021). Bu iki etki de polimerin karmaşık bir kristal özelliği ile sonuçlanır. Bazı çalışmalarda GNP'nin polimer matrisin kristalinitesini düşürdüğü (Zeng ve diğ., 2020), bazılarında yükselttiği (Ozdemir ve diğ., 2020), bazılarında ise önce yükselttiği artan yükleme oranlarında düşürdüğü (Alam ve diğ., 2019) raporlanmıştır. PA11/PLA/GNP kompozitlerinde, PA11 fazının kristalinitesi %1 GNP yüklemesine kadar artmış daha sonra düşmeye başlamıştır. 10GNP örneği matrise göre de daha düşük kristaliniteye sahiptir. 10GNP'de matriste GNP aglomerasyonu gerçekleştiğinden polimer zincirlerinin hareketleri kısıtlanır ve paketlenmeleri engellenir. Bu da daha az kristalin bölgeler ile sonuçlanır (Platnieks ve diğ., 2020).

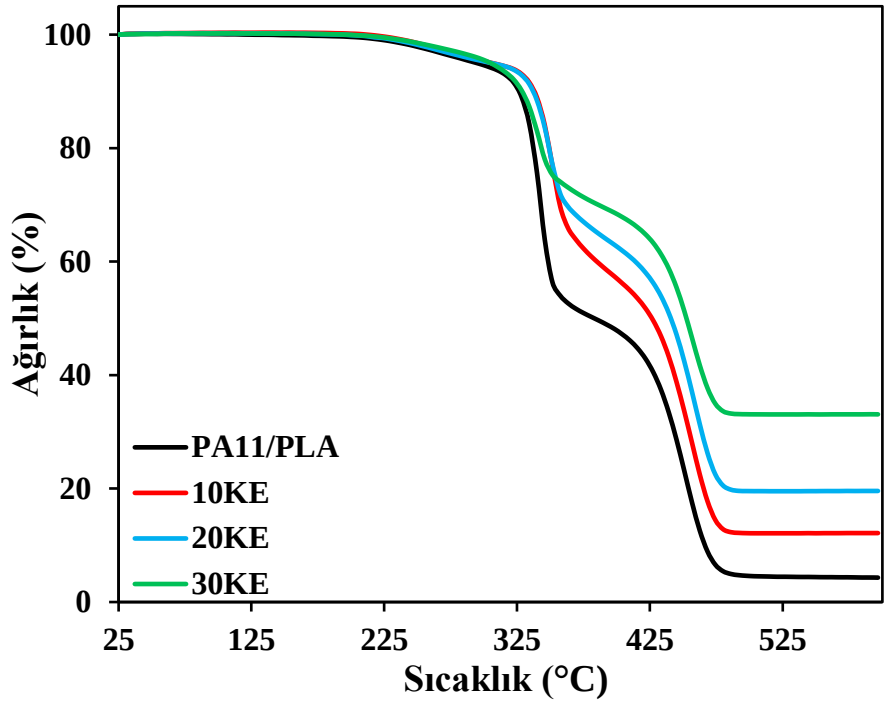
Nano katkılı kompozitlerindeki PA11'in kristalinitesi %5 katkı yüklemesine kadar PA11/PLA/KE'ye göre daha yüksek seyretmiştir. Bu durum nano katkıların kristal büyümesini kolaylaştıran geniş yüzey alanı ve nanotüplerin yüksek en/boy oranları ile ilgilidir (Aoyama ve diğ., 2020). Ancak, nanokompozitteki kristalin faz oranı daha fazla olsa da bu mekanik özelliklerin PA11/PLA/KE kompozitlerine yaklaşmasını sağlayamamıştır.

PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin Xc değerleri birlikte değerlendirildiğinde; GNP içeren örneklerde genel olarak PA11 kristalinitesi daha düşük iken ÇDKNT örneklerinin aksine GNP ilavesi ile PLA fazının kristalinitesi iki katına kadar yükselmiştir. GNP, PLA fazının kristalizasyonunu indüklemiştir. PA11/PLA/GNP kompozitlerindeki toplam kristalin faz miktarının PA11/PLA/ÇDKNT'lere göre daha yüksek olduğu da görülmektedir. Benzer bulgular poli(etilen teraftalat) (PET)/grafen ve PET/ÇDKNT nanokompozitleri için de bildirilmiştir (Aoyama ve diğ., 2020). Bu sonuç, geniş ve düz yüzey alanına sahip grafen tabakalarının kristal büyümesi için substrat olarak davranarak kristallenmeye daha fazla olanak sağlamasına atfedilebilir.

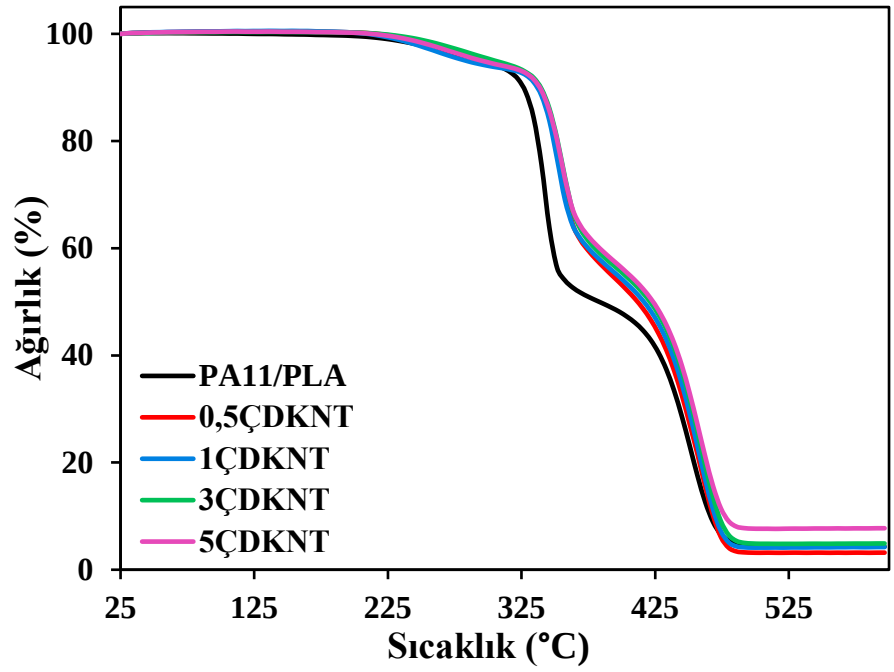
4.2.9. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Karışım ve kompozitlerin ısıl kararlılığını belirlemek amacı ile TGA uygulanmıştır. Malzemelerin TGA eğrileri Şekil 4.56-4.58'de verilmiş ve karakteristik ısıl bozunma

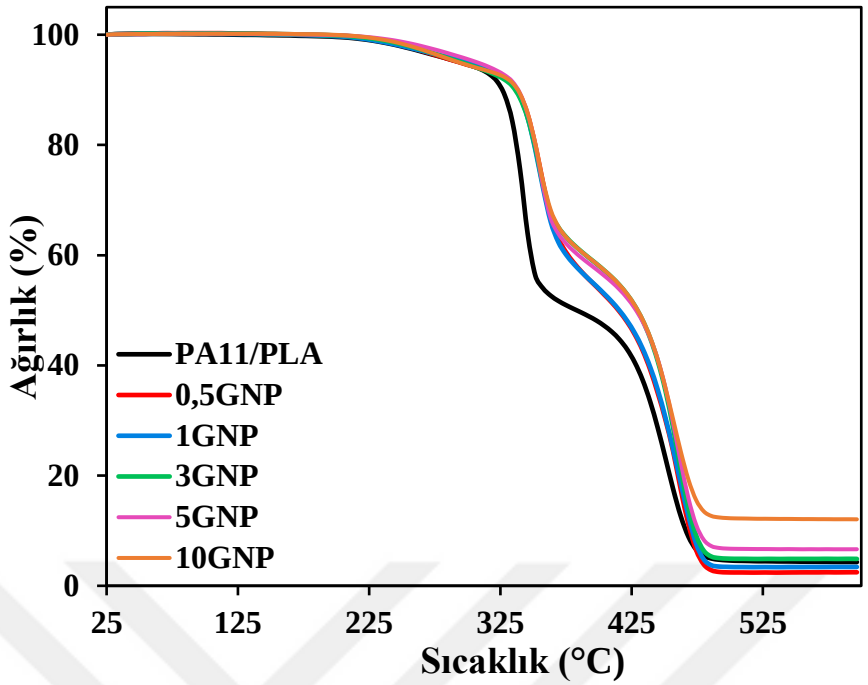
sıcaklıkları ise Tablo 4.7'de özetlenmiştir. Ağırlıkça %5 ve 50 bozunmanın olduğu sıcaklıklar (T_{d5} ve T_{d50}) ve üç bozunma basamağına ait derivatif ağırlık eğrilerinin pik noktalarından elde edilen maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) tablo da görülmektedir.



Şekil 4.56. PA11/PLA/KE kompozitlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.57. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin TGA eğrileri



Şekil 4.58. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin TGA eğrileri

Tablo 4.7. Saf polimerler, katkılar ve tek katkılı PA11/PLA kompozitlerinin TGA verileri

Numune	T_{d5} (°C)	T_{d50} (°C)	T_{max-1} (°C)	T_{max-2} (°C)	T_{max-3} (°C)	Kalıntı miktarı (%, 600 °C)
PA11	270,7	445,0	278,7	449,8	-	0,82
PLA	301,4	340,9	347,1	-	-	1,25
PA11/PLA	294,7	380,8	257,7	342,9	451,9	4,3
KE	-	-	-	420,9	-	98,1
10KE	305,0	425,9	261,1	351,3	456,9	12,2
20KE	305,2	440,6	262,2	349,2	458,2	21,8
30KE	308,9	452,4	256,9	341,2	458,6	33,1
ÇDKNT	-	-	-	-	-	98,9
0,5ÇDKNT	298,0	411,7	265,7	354,6	459,5	3,2
1ÇDKNT	282,9	416,3	277,4	352,6	457,8	4,2
3ÇDKNT	304,7	421,8	281,2	355,1	458,7	4,9
5ÇDKNT	295,9	423,9	275,0	355,2	459,1	7,7
GNP	340,0	-	-	347,5	-	90,9
0,5GNP	293,8	414,6	263,2	355,9	461,6	2,5
1GNP	300,1	415,9	264,1	355,1	461,2	3,4
3GNP	295,1	429,3	274,1	353,8	459,5	4,9
5GNP	307,7	429,5	265,3	355,5	459,6	6,6
10GNP	293,8	430,2	276,6	354,2	457,4	12,1

PA11/PLA karışımı, 294 °C'de başlayan saf PA11 ve PLA'nın bozunmalarını gösteren üç basamaklı bozunma sergilemiştir. İlk aşama PA11'in birinci basamak bozunmasını, ikinci aşama PLA bozunmasını, üçüncü aşama ise PA11 bozunmasını göstermektedir. Polimerlere uygulanan aynı test metodu ile KE'nin bozunma davranışı da incelenmiştir. Tablo 4.7'ye bakıldığında KE'nin 420 °C'de başlayan %2'lik bir ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Bu durum KE yüzeyindeki PA kaplamasının bozunmasına atfedilebilir. PA11/PLA/KE kompozitlerinin ısıl davranışları incelendiğinde artan KE miktarı ile T_{d5} ve T_{d50} sıcaklıklarının belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Ek olarak matrisin %4,3 olan kalıntı miktarı KE ilavesi ile önemli ölçüde yükselmiştir. Isıl dayanımı yüksek olan KE polimerik matrisin de dayanımını iyileştirmiştir. Isıl dayanımdaki gelişme, KE'nin bozunan ürünlerin difüzyonunu engellemesine ve difüzyon işleminin hızını düşürmesine bağlanabilir. Şekil A.1'de verilen DTG eğrilerinin piklerinde gözlenen düşüş de bozunma sürecinin yavaşladığına işaret etmektedir. Ek olarak, artan KE miktarı ile matristeki bariyer etkisi artar ve dolayısıyla ısıl bozunma sıcaklığı kademeli olarak yükselir (Kaushal ve Singh, 2020; Lin ve diğ., 2018).

ÇDKNT tozu, belirgin bir bozunma basamağı sergilemezken, analiz aralığında ağırlığının %1,1'ini ısıl bozunma sonucu kaybetmiştir. GNP tozunun da 340 °C civarlarında başlayan toplamda %9,1'lik bir ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Karbon katkılardaki bu ağırlık kaybı FTIR spektrumlarında da varlıkları belirlenmiş olan yüzeylerindeki fonksiyonel grupların bozunmasına atfedilebilir.

GNP ve ÇDKNT, matrisin T_{d5} değerinde düzenli bir değişime neden olmaz iken, T_{d50} değeri ÇDKNT içeren kompozitlerde 30-40 °C, GNP içerenlerde ise 30-50 °C kadar yükselmiştir. Ayrıca, T_{max-1} ve T_{max-2} değerleri de artış sergilemiştir. Kalıntı miktarları incelendiğinde ise artan ÇDKNT miktarı ile düzenli olarak artış olduğu görülmektedir. GNP ilavesi ise matrisin %4,3 olan kalıntısını önce düşürmüş %3 GNP ilavesinden itibaren ise giderek artırmıştır. Şekil A.3'teki DTG incelendiğinde ise matrisin 2. basamak bozunma pik yüksekliği GNP ilavesi ile azalırken, 3. basamak pik yüksekliğinin arttığı görülebilir. Pik yüksekliğindeki artış, GNP'nin yüksek sıcaklıklardaki (>300 °C) iyi ısıl iletkenliğinden dolayı bozunmayı hızlandırdığına işaret etmektedir. Benzer bir sonuç GNP/PBS kompozitleri içinde bildirilmiştir (X. Wang ve diğ., 2011). Genel olarak nano katkı ilavesi matrisin ısıl dayanımını iyileştirmiştir. Isıl dayanımdaki gelişme

nanotüplerin ve grafen tabakalarının bozunan uçucu bileşenlerin difüzyonunu geciktirecek bir kütle transfer bariyeri oluşturmasına atfedilebilir (Bagotia ve Sharma, 2019; Sutar ve diğ., 2021). Bu difüzyonu ve kömür oluşumunu geciktiren mekanizma GNP'nin "dolambaçlı yol" etkisi olarak tanımlanmıştır (Sutar ve diğ., 2021; X. Wang ve diğ., 2011).

Tüm karbon katkılar PA11/PLA karışımının ısıl kararlılığını iyileştirmiştir. Nano katkıların az miktarda ilavesi ile yüksek miktardaki KE içeren kompozitler ile neredeyse eşit bozunma sıcaklıkları elde edilmiştir. PA11/PLA/KE kompozitlerinin T_{max} sıcaklıkları PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerine göre daha düşük iken, kalıntı miktarları oldukça yüksektir. Bu durum matris içindeki KE miktarının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.10. Yanmazlık Özelliklerinin Analizi

Polimerik malzemelerin kullanım alanlarına göre, alev geciktiricilik ya da yanmazlık özellikleri de önemlidir. Elektriksel uygulamalar da ve EM kalkan olarak kullanılan malzemeler de servis ömürleri boyunca malzemenin yanmasına sebep olabilecek elektriksel ve manyetik alana maruz kalmaktadırlar. Bu neden bu malzemelerden yüksek ısıl dayanımın yanı sıra alev direnci ve kendi kendine sönme davranışı beklenmektedir. Kompozitlerin yanıcılık özellikleri UL-94 ve LOI testleri ile belirlenmiş elde edilen veriler Tablo 4.8'de özetlenmiştir.

Tablo 4.8. PA11/PLA ve kompozitlerinin LOI ve UL-94 testi sonuçları

Numune	LOI (% O_2)	Yanma Süresi (sn)	Yanma Miktarı (5 cm)	UL-94 V sınıflandırması
PA11/PLA	24,3	189	Geçti	V-2
10KE	25,3	265	Geçti	V-2
20KE	26,2	299	Geçti	V-2
30KE	27,0	321	Geçti	V-2
0,5ÇDKNT	25,5	191	Geçti	V-2
1ÇDKNT	26,0	317	Geçti	V-2
3ÇDKNT	26,3	374	Geçti	V-2
5ÇDKNT	25,9	440	Geçti	V-2
0,5GNP	25,0	235	Geçti	V-2
1GNP	25,8	187	Geçti	V-2
3GNP	26,0	304	Geçmedi	V-2
5GNP	26,1	253	Geçmedi	V-2
10GNP	26,4	309	Geçmedi	V-2

UL-94 dikey yanma testi esnasında matris iki farklı alev uygulaması sonucu kıskaca kadar yanarken, tüm kompozitler ilk ateşlemede kıskaca kadar yanmış ve bu nedenle t_2 değerleri kaydedilememiştir. Yanma işlemi başladıktan sonra damlamalar meydana gelmiş ve zemine yayılan pamuk damlayan parçacıklardan alev almıştır. Bunların sonucu olarak da Tablo 4.7'den görülebileceği üzere dikey UL-94 testi V sınıflandırmasına göre matris ve tüm kompozitler V-2 sınıfındadır. Karbon katkıların hiçbiri PA11/PLA'nın yanma davranışı üzerinde belirgin bir etki yaratmamıştır.

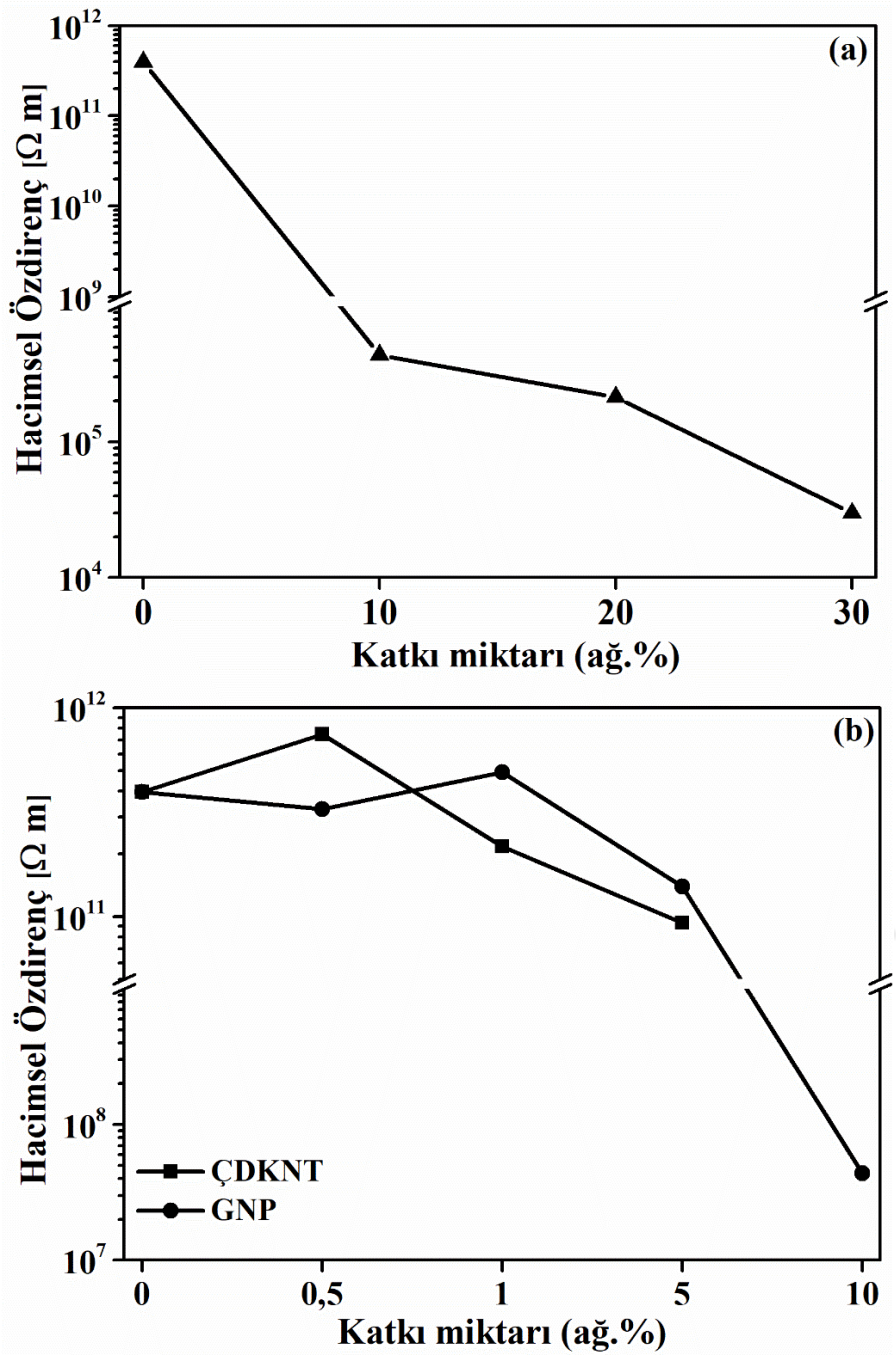
LOI testi sonuçları incelendiğinde; kompozitlerin LOI değerlerinin matrisin %24,3 olan LOI'sinden yüksek olduğu görülmektedir. Katkı çeşidine göre LOI belirli bir değişim göstermezken tüm kompozitler içinde en yüksek LOI değerini 30KE örneği %27 olarak sergilemiştir.

Karbon katkıların alev geciktiricilik mekanizması, yanma sırasında polimer matriste kömür tabakası oluşumunu teşvik ederek iç ısıl ayrışma ürünlerinin yüzeye, oksijenin de örneğin iç bölgesine geçişini engellemek şeklindedir (Inuwa ve diğ., 2014). Ayrıca GNP'ler için bir diğer mekanizmanın kabaran alev geciktirici şeklinde olduğu bildirilmiştir. Buna göre GNP'ler, eşit bir karbonlu köpük tabakası oluşturarak, matrisi gelen ısı ve oksijenden ayırmanın yanı sıra alev yolunu da kesmektedir (H. Quan ve diğ., 2009). GNP içeren kompozitlerde örneğin 5 cm yanmaması bu ek mekanizmanın sonucu olabilir. Diğer yandan tüm etkilerin gerçekleşebilmesi katkıların matris içindeki dağılımlarına bağlıdır. Homojen dağılmayıp belirli bölgelerde topaklanan katkılar etkin bir alev geciktiricilik sağlayamamıştır.

4.2.11. DC ve AC Elektriksel Özellikler

Kompozitlerin dört nokta yöntemi ile hacimsel özdirenç ölçümleri yapılmış ve PA11/PLA kompozitlerin hacimsel özdirençlerinin katkı türü ve miktarına bağlı değişimi Şekil 4.59 (a-b)'de verilmiştir.

PA11/PLA karışımının hacimsel özdirenci $3{,}95 \times 10^{11}$ Ω m olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, PA11/PLA karışımının tipik bir elektriksel olarak yalıtkan malzeme olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.59. Katkıların hacimsel özdirence etkisi (a) KE (b) ÇDKNT ve GNP

Beklenildiği gibi, KE içeriği arttıkça matrisin özdirenci düşmüştür. Ağırlıkça %10 KE yüklemesinde 6 kat kadar düşüş gerçekleşmiştir ($4{,}38 \times 10^5$ Ω m). Bu düşüş, perkolasyon teorisi ile açıklanabilir. Matriste %10 oranında bulunan lifler birbiriyle temas ederek bazı elektriksel iletim yolları oluşturur. Bu şekilde, elektrik yükü tünelleme/atlama mekanizması yoluyla polimer matrisinde akabilir (Saleem ve diğ., 2007). PA11/PLA/KE kompoziti için ağırlıkça %0-10 KE yükleme aralığının perkolasyon bölgesi olduğu

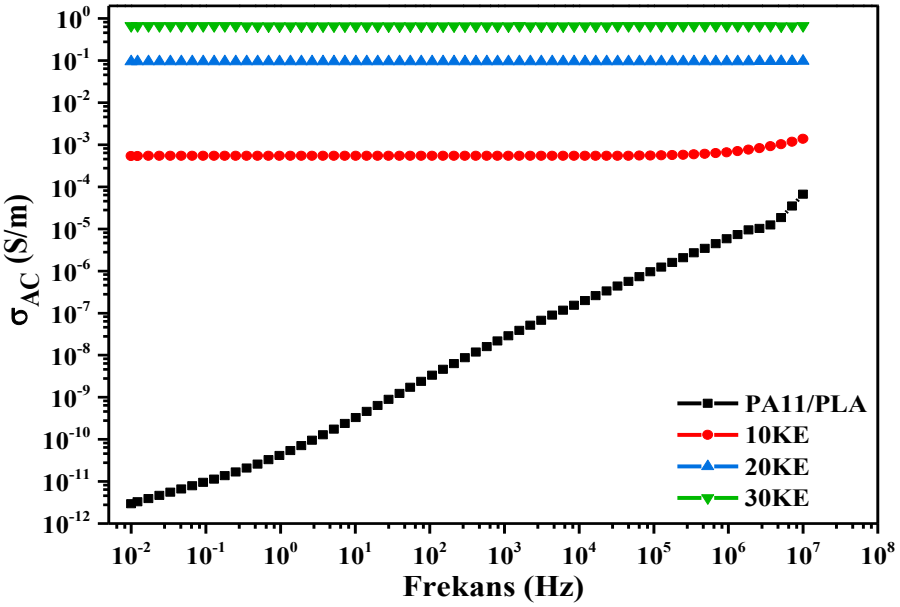
söylenebilir. Hacimsel özdirenç, KE oranı %20'ye yükseldiğinde hemen hemen aynı seviyede kalmıştır ($2{,}14 \times 10^5$ Ω m). 30KE kompozitin özdirenci ise $2{,}98 \times 10^4$ Ω m olarak ölçülmüştür. Görülebileceği gibi, yüksek KE içeriğinde özdirençte keskin bir değişiklik olmamıştır. 30KE kompozitinin birçok KE iletken ağı içerdiği ve yarı iletken bir davranış sergilediği söylenebilir (Mergen ve diğ., 2020). Kaushal ve Singh tarafından hazırlanan %5 ila 20 KE içeren PP/KE kompozitlerinin DC iletkenlikleri 10^{-11}-10^{-5} S/m (10^{11}-10^5 Ω m) arasında değişmektedir (Kaushal ve Singh, 2020). SABIC firmasına ait EMK uygulamalarında kullanım için geliştirilen LNP FARADEX ticari isimli NS003 kodlu %15 paslanmaz çelik lifi takviyeli PC/ABS kompozitinin hacimsel direnci ise 10^4-10^6 Ω m aralığındadır (SABIC, 2021). Tez kapsamında üretilen PA11/PLA/KE kompozitlerinin de hacimsel özdirençlerinin literatürdeki ve ticari olarak kullanılan ürünlerle aynı seviyelerde olduğu belirlenmiştir.

Nano katkılı kompozitlerin değerleri incelendiğinde ÇDKNT'nin ve %5'e kadar GNP'nin matrisin özdirencinde önemli bir değişim yaratmadığı görülmektedir. Tüm nanokompozitlerin hacimsel özdirenci 10^{10} Ω m üzerindedir. Benzer bulgular Sohi ve ark. tarafından da gözlenmiştir. Brabender mikser ile karıştırarak hazırladıkları EVA/ÇDKNT kompozitlerinin DC iletkenliklerini ölçmüşler ve matrisin 10^{-10} S/cm olan iletkenliğinin nanotüp ilavesi ile değişim sergilemediğini belirtmişlerdir (Sohi ve diğ., 2011). GNP'nin etkisine bakıldığında ise GNP miktarı %10'a yükseldiğinde özdirenç değeri $4{,}35 \times 10^7$ Ω m'ye düşmüştür. Yüksek miktardaki GNP matris içinde daha fazla alan kapladığından iletkenliğe az da olsa katkıda bulunmuştur. GNP'nin iletkenliğe etkisi ile ilgili benzer sonuçlar Platnieks ve ark. tarafından raporlanmıştır. PBS'e %0.5 ila 6 GNP eklemişler ve AC iletkenlik değerlerini ölçmüşlerdir. İletkenlik değerleri %6 GNP ilavesine kadar belirgin bir değişiklik sergilememiştir. %6 GNP ilavesinde 10^{-9} S/m seviyesinde iletkenlik elde edilmiştir (Platnieks ve diğ., 2020).

Polimer kompozitlerde elektriksel iletkenlik temelde iki etkiden kaynaklanmaktadır. İlki, kompozitlerdeki katkıların iletken yollar oluşturmak suretiyle birbirleriyle bağlantı kurması, yani perkolasyona ulaşılmasıdır. Diğeri ise parçacıkların temas halinde olmaması, ancak aralarındaki mesafelerin çok küçük olmasıdır. Bu durumda elektronlar, yakındaki parçacıklar arasında oluşan elektron tünellerinden (tünelleme akımı) iletilebilir (Kashi ve diğ., 2016b). SEM ve TEM sonuçlarında açıklandığı gibi üretilen nano katkılı

kompozitlerde ÇDKNT ve GNP'lerin matris içindeki dağılımı tam olarak sağlanamamış, katkılar belirli bölgelerde yığılmış ve elektron akışı gerçekleşememiştir. 10GNP'de ise yüksek katkı miktarından ve büyük topakların varlığından dolayı parçacıklar arası daha fazla fiziksel temas ve daha küçük ortalama mesafe nedeniyle tünelleme akımları artar (Haghgoo ve diğ., 2019). Bu sayede hacimsel özdirençte küçük de olsa bir düşüş olmuştur. Ancak, perkolasyon durumu genellikle iletkenliğe tünelleme akımından daha fazla katkı sağlar. Bu nedenle, 10GNP'de de perkolasyona ulaşılamadığı söylenebilir. Sonuç olarak bu çalışmada nano katkı dağılımı tam olarak sağlanıp iletken ağ yapısı oluşmadığından iletkenlikte beklenen seviyede bir artış elde edilememiştir.

Nano katkılı kompozitlerin EMK performansları ile ilgili ön denemelerde de proses koşulu değişikliğine rağmen EM dalgaları kalkanlama davranışlarının olmadığı bulunmuştu. Daha önce de bahsedildiği gibi iletken katkı içeren kompozitlerde kabul edilebilir bir EMKV için temel şart iletkenliktir. Bunun yanında kompozitin dielektrik özellikleri de kalkanlama verimliliğini etkilemektedir. Bu tez çalışmasında nano katkı ilavesi durumunda katkıların elektriksel yalıtkan olduğu ve EMK verimlerinin düşük olduğu gözlendiğinden dielektrik özellik ölçümlerinin yapılmasına gerek görülmemiştir. Bu nedenle tek katkılı kompozitler içinde sadece PA11/PLA/KE kompozitleri dielektrik spektroskopi analizine tabi tutulmuş ve buradan elde edilen frekansa ve katkı miktarına bağlı AC iletkenlik sonuçları Şekil 4.60'ta sunulmuştur.



Şekil 4.60. PA11/PLA/KE kompozitlerinin frekansa bağlı AC iletkenlikleri

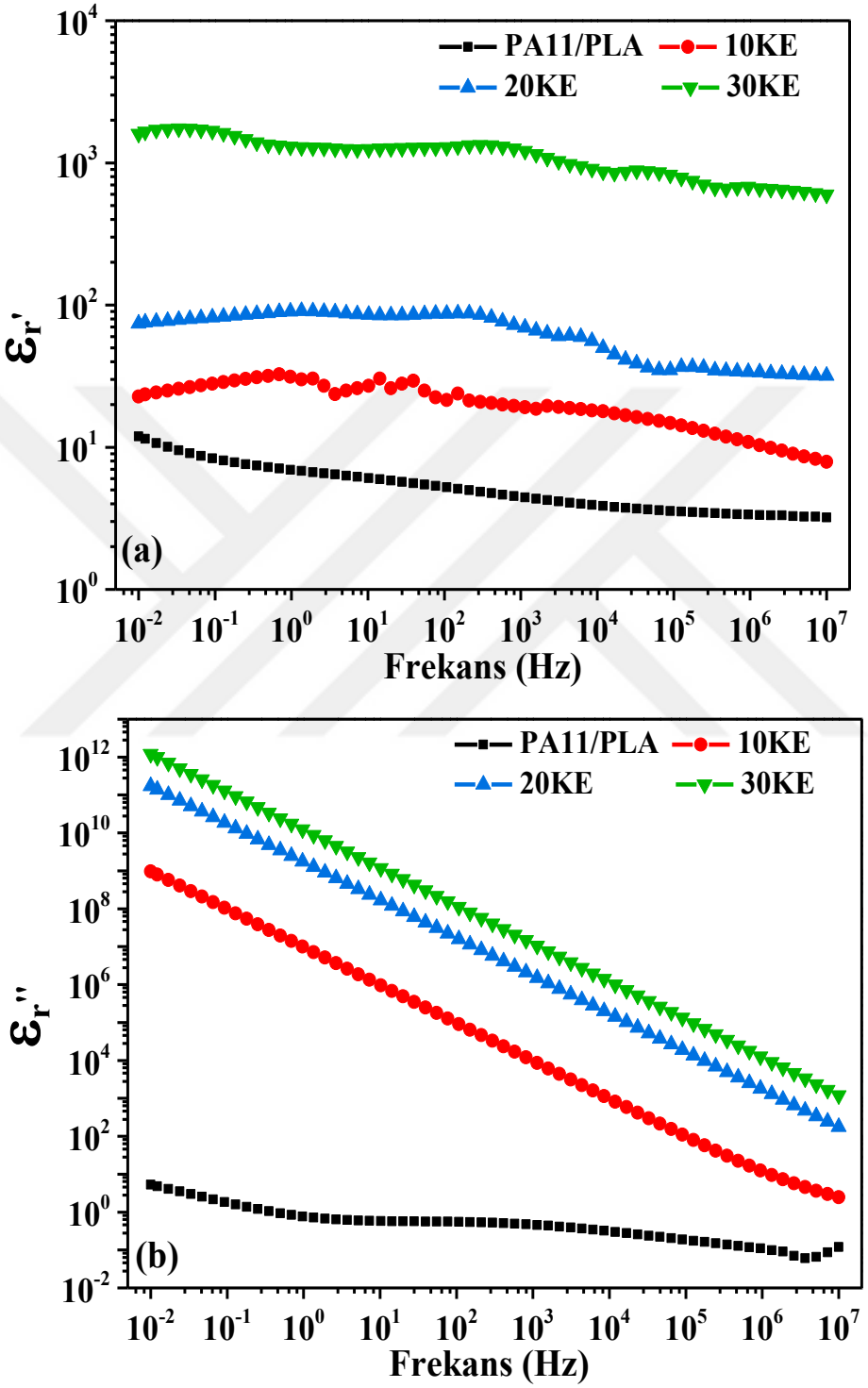
PA11/PLA karışımı, yüksek frekans bağımlılığı ve düşük iletkenlik ile tipik yalıtkan davranışı göstermiştir. PA11/PLA'nın σ_{AC} değeri 0.01 Hz'de $2.9x10^{-12}$ S/m iken 10 MHz'de $6.6x10^{-5}$ S/m'ye yükselmiştir. Beklenildiği gibi, KE matrisin σ_{AC} değerini belirgin şekilde arttırmıştır. İletkenlik KE miktarına göre değişim sergilemiş ve ağırlıkça %10 KE eklenmesinden itibaren kademeli olarak yükselmiştir. Düşük frekanslarda, 10KE, frekanstan bağımsız iken; daha yüksek frekanslarda, frekans bağımlılığı sergilemiştir. Düşük frekans bölgesinde daha az serbest yük taşıyıcısı olduğu göz önüne alındığında, elektronlar elektrik alanında yavaş hareket etmektedirler. Daha yüksek frekanslar, elektronların elektrik alanı yönünde göç etmeye zorlanmasına neden olarak iletkenliği artırır (Shin ve diğ., 2021). 20KE ve 30KE kompozitlerde gözlenen iletkenlik artışı ve yüksek iletkenlik değerleri, kompozit yapıda iletken yolların oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca bu kompozitler frekanstan bağımsız davranış sergilemiştir. Diğer bir deyişle, ölçülen alanın tamamında iletken bir ağ oluşumu vardır ve bu iletken ağ kararlıdır. 0.01 Hz'de 20KE ve 30KE kompozitlerinin iletkenlikleri sırasıyla 0,095 S/m ve 0,68 S/m'dir. Sonuç olarak, PA11/PLA matrisi, ağırlıkça %20-30 KE eklenmesi ile iletkenlik seviyesine ulaşmıştır. Birbiriyle temas halinde olan yüksek en-boy oranlı liflerden oluşan bu iletken yapının, etkili EMK performansına sahip olması beklenmektedir.

4.2.12. Dielektrik Spektroskopisi

PA11/PLA/KE kompozitlerinin dielektrik geçirgenliğinin gerçek kısmı (Ɛ') ve sanal kısmı (Ɛ'') geniş band dielektrik spektroskopisi ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.61 (a-b)'de frekansın ve katkı miktarının fonksiyonu olarak bağıl ε_r' ve ε_r'' eğrileri görülmektedir.

Dielektrik sabiti veya ε_r', bir malzemenin elektrik alan altında enerji depolama kapasitesinin bir ölçüsüdür. Genellikle elektrik alana maruz kalma sonucu oluşan polarizasyon ile bağlantılıdır. Ayrıca, elektrot ve dielektrik yalıtkan malzeme olarak görev yapan katkı ve matrisin bir sonucu olarak iletken polimer kompozitlerde gelişebilen mikro kapasitör benzeri yapılar ε_r' üzerinde etkiye sahiptir (Kasgoz ve diğ., 2017; S. H. Lee ve diğ., 2017; Mergen ve diğ., 2020). ε_r'' ise elektrik alana maruz kalan malzemede

dağılan enerji miktarını göstermektedir. Temelde malzemenin iletkenliği ile ilgilidir, Ɛ"=σ/2πf (Kasgoz ve diğ., 2017; Mergen ve diğ., 2020).



Şekil 4.61. PA11/PLA/KE kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, $Ɛ_r'$ (b) sanal kısmı, $Ɛ_r''$

Şekil 4.61'de görüldüğü gibi ε_r' ve ε_r'' frekansa bağlı davranış sergilemiştir. Hem ε_r' hem de ε_r'' artan frekansla düşmüştür. Bu davranışın hemen hemen tüm karbon katkılı kompozitler için aynı olduğu bildirilmiştir (H. S. Ahmad ve diğ., 2022; Ameli ve diğ., 2013; Kaushal ve Singh, 2020; Sohi ve diğ., 2011). ε_r' ve ε_r'' değerlerinin düşüş eğilimi, polarizasyon davranışının frekansla değişimine atfedilebilir. Polarizasyonun genellikle dipol, elektronik ve iyonik katkılarla gerçekleştiğinde bahsedilmişti. Tüm bu katkılar, düşük frekanslarda dielektrik geçirgenliği üzerinde bir etkiye sahiptir. Gelen elektrik alanın ve EM dalganın frekansı arttıkça, dipoller elektromanyetik alanın hızla değişen durumuna ayak uyduramazlar. Sonunda, dipoller gecikmeye başlar ve dipolar polarizasyon ile elektriksel polarizasyon arasında bir uyumsuzluk meydana gelir. Böylece polarizasyon etkisi ve dolayısıyla dielektrik özellikler azalır (Y. Huang ve diğ., 2015; F. Pan ve diğ., 2022). Çalışılan frekans aralığında ε_r'' değerinin ε_r' değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Daha yüksek ε_r'', elektriksel iletkenlikten kaynaklanan iletkenlik kayıplarından kaynaklanmaktadır (Kim ve diğ., 2019).

KE miktarlarının dielektrik özellikler üzerindeki etkisi göz önüne alındığında, tüm frekans aralığında KE miktarı arttıkça hem ε_r' hem de ε_r'' değerlerinin arttığı görülmektedir. Öte yandan, artış düşük frekanslarda daha belirgindir. Bu yükseliş trendi Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) etkisi ile açıklanabilir (Ameli ve diğ., 2013; Mergen ve diğ., 2020; Sadasivuni ve diğ., 2014). MWS etkisine göre; katkı-matris arayüzeyleri dielektrik geçirgenliği değiştirir. Buna göre, farklı gevşeme sürelerine sahip iki malzemenin arayüzeyinden bir akım geçtiğinde, arayüzeyde yük birikimi gerçekleşerek polarizasyona neden olmaktadır. Matristeki KE miktarı arttıkça daha fazla arayüzey, dolayısıyla daha fazla arayüzey polarizasyonu oluşmakta ve sonuç olarak ε_r' ve ε_r'' artmaktadır. Ayrıca mikro kapasitans yapısının oluşması da ε_r' değerinin artmasına neden olur. Matris dielektrik, lifler ise mikro elektrotlar gibi davranarak mikro kapasitörler oluşturur. Yüksek KE miktarında mikro kapasitör sayısında ve dolayısıyla ε_r' değerinde artış olmuştur (Y. Huang ve diğ., 2015; Sohi ve diğ., 2011). ε_r'' artışı ise bu etkilerin yanında DC ve AC iletkenlik verilerinde de gözlenen elektriksel iletkenlik artışından etkilenmektedir. Bu bulgular literatürdeki polimer/CF kompozitlerin bulguları ile uyumludur (Ameli ve diğ., 2013; Kaushal ve Singh, 2020; Sohi ve diğ., 2011). PA11/PLA/KE kompozitlerinde elde edilen bu geliştirilmiş dielektrik özelliklerin, malzemenin EMK performansını artırması beklenmektedir.

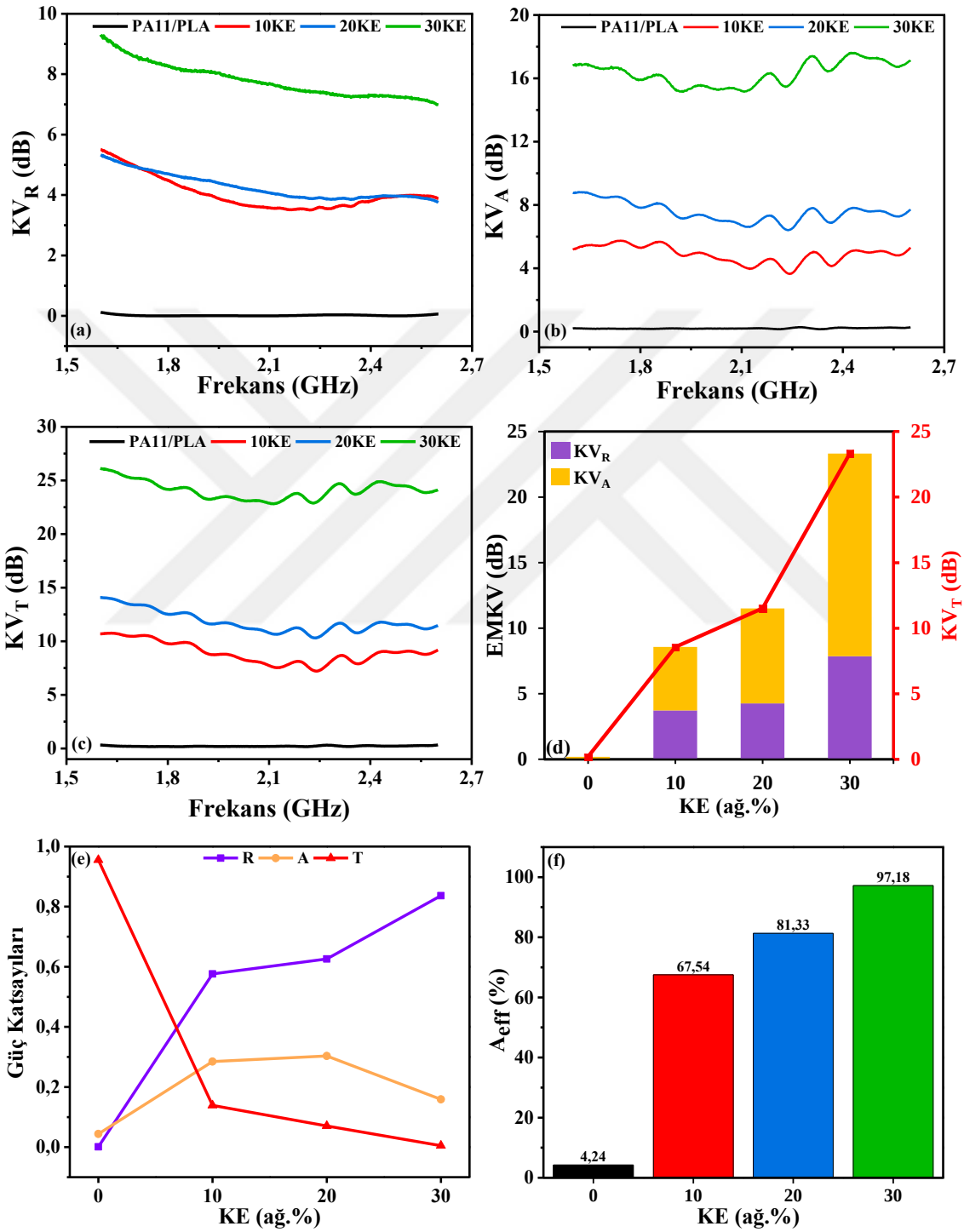
4.2.13. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliklerinin Analizi

Bir kalkanlama malzemesinden beklenen elektromanyetik kalkanlama verimliliği (EMKV) uygulamaya bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak pratik uygulamalar için 20 dB ve üzeri kalkanlama verimliliğinin yeterli olduğu kabul edilmektedir. Örneğin, bilgisayarlar için kalkanlama verimliliği gereksinimi 15-20 dB'dir (Markham, 1999). 20 dB'lik KV değeri, gelen EM dalgaların yoğunluğunun yaklaşık %99'unun engellenebileceği anlamına gelmektedir. KV değeri 30 dB'ye ulaştığında EM dalgaların yoğunluğunun %99,9'unun kalkanlanabileceği söylenebilir (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Ameli ve diğ., 2013; Sohi ve diğ., 2011). Bu nedenle tez çalışmasında çeşitli düşük ve yüksek frekans bölgelerinde KV ölçümlerinin yapılması, özellikle X bant bölgesinde en az 15 dB kalkanlama verimliliğine sahip, mekanik ve ısıl performans özellikleri bakımından tatmin edici, çevre dostu PA11/PLA kompozitlerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sıcak preste hazırlanmış olan 1 mm kalınlığındaki tek katkılı tüm kompozitlerin öncelikle X bant bölgesinde toplam kalkanlama verimlilikleri (KV_T) belirlenmiştir. Bu bölgede 10 dB altında KV_T sergileyen örneklerin R ve Ku bant bölgelerinde ölçümleri alınmamıştır.

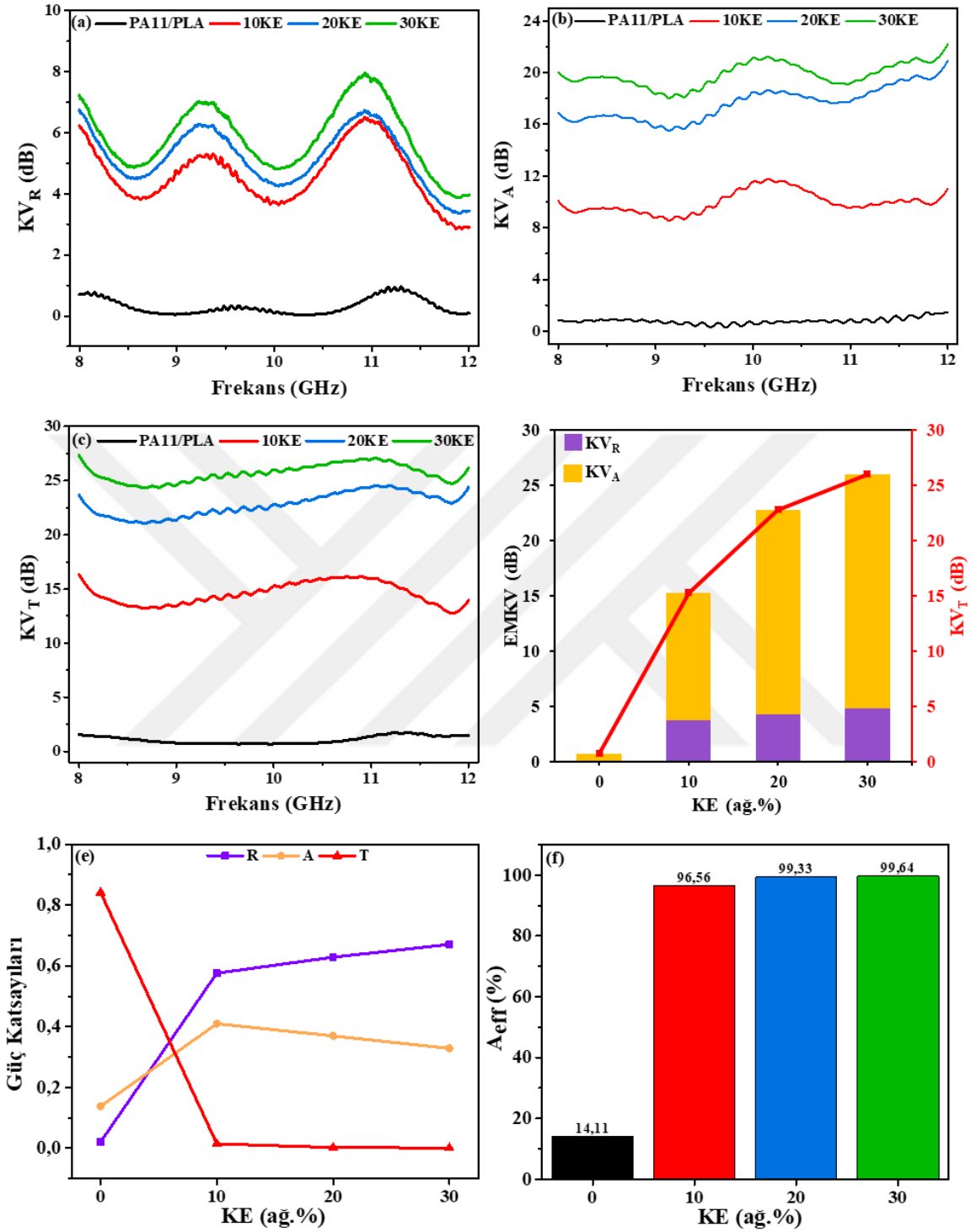
Daha önce bahsedildiği gibi, EMK yansıma (KV_R) ve soğurma (KV_A) olmak üzere iki temel mekanizma ile gerçekleşmektedir. Bunların toplamı, malzemenin KV_T değerini vermektedir. Öncelikle VNA ile numunelerin saçılma (S_{11} ve S_{21}) parametreleri ölçülmüş ve daha sonra Denklem (2.21-2.23) kullanılarak KV değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.62-4.64'te PA11/PLA/KE kompozitlerinin R, X ve Ku bant bölgelerindeki KV_R, KV_A ve KV_T değerleri, güç katsayıları ve etkin absorpsiyon (A_{eff}, %) sonuçları gösterilmiştir.

PA11/PLA matrisinin tüm frekans aralıklarında 0-3sa dB aralığında KV_T sergilediği görülmektedir. Yani polimerik matris EM radyasyona karşı şeffaftır. Bu durum, saf PA11/PLA karışımında yeterli elektrik dipollerin ve EM dalgalar ile etkileşime girecek serbest elektronların bulunmayışından kaynaklanmaktadır (Kumar ve Patro, 2018). Ayrıca, düşük frekans bölgesi R banttan Ku banda doğru gidildikçe KV_T yükselmiştir. 10KE'nin 2, 10 ve 16 GHz'deki KV_T değerleri sırasıyla 8, 15 ve 16 dB'dir. Bu değerler 20KE için 11, 22 ve 27 dB iken 30KE için ise 23, 26 ve 32 dB olarak belirlenmiştir. Yüksek frekans bölgelerinde kalkanlama performansının iyileşmesi, kompozitlerde özellikle yüksek frekanslarda etkin olan arayüzey polarizasyonuna atfedilebilir. Ayrıca

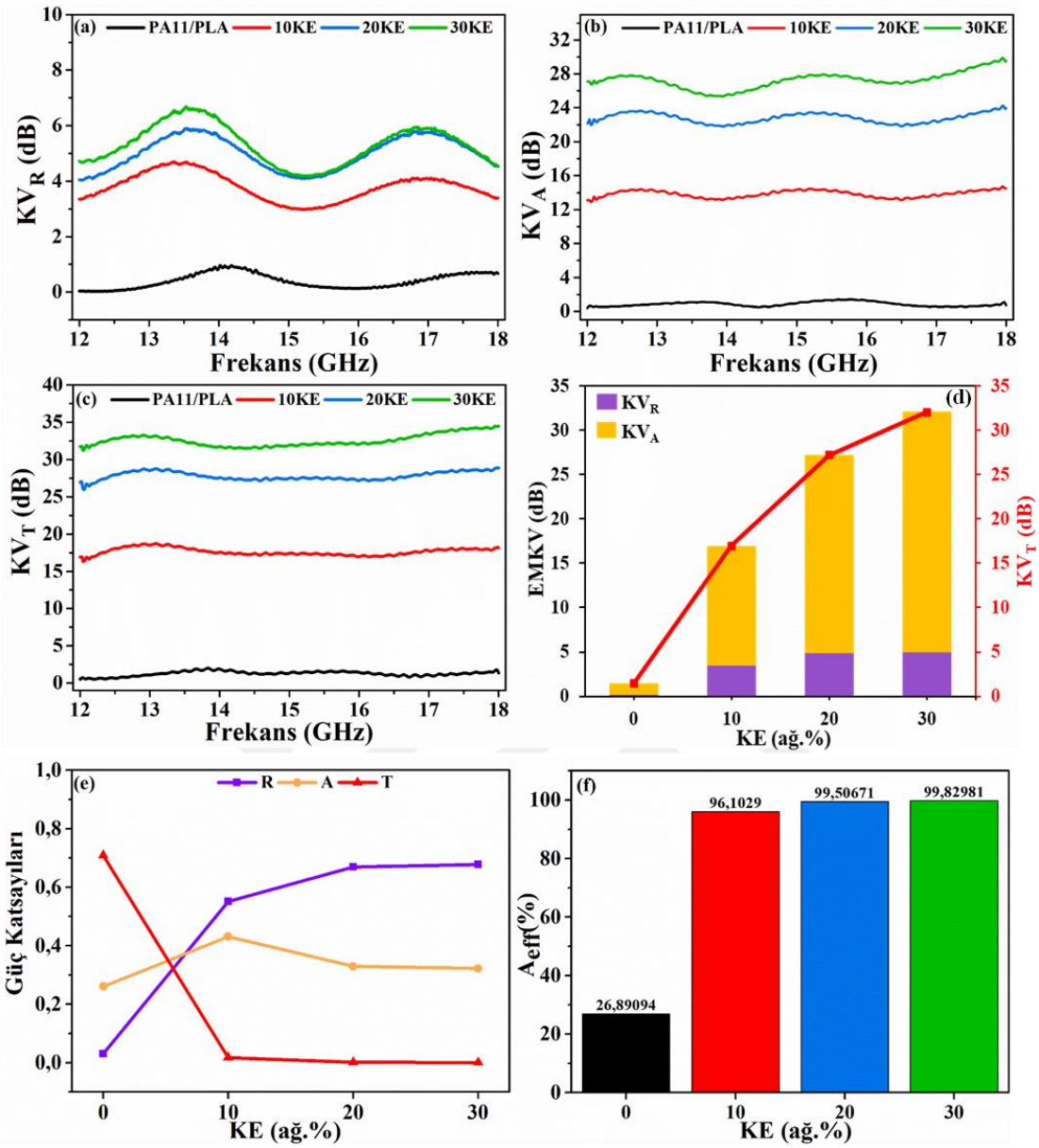
yüksek frekanslardaki elektronların elektrik alanı yönünde göç etmeye zorlanmasının sonucunda artan elektriksel iletkenlik de KV değerinin artışından sorumlu olabilir (Ameli ve diğ., 2013; Kumar ve Patro, 2018; B. Quan ve diğ., 2017).



Şekil 4.62. PA11/PLA/KE kompozitlerinin R bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) 2 GHz'deki güç katsayıları (f) etkin absorpsiyon değerleri



Şekil 4.63. PA11/PLA/KE kompozitlerinin X bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) 2 GHz'deki güç katsayıları (f) etkin absorpsiyon değerleri



Şekil 4.64. PA11/PLA/KE kompozitlerinin Ku bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) 2 GHz'deki güç katsayıları (f) etkin absorpsiyon değerleri

KE miktarının kalkanlama performansı üzerindeki etkileri değerlendirildiğinde; polimer matrise KE ilavesi ile tüm frekans bölgelerinde KV_T'nin giderek arttığı görülmektedir. R bant bölgesinde 2 GHz'de matrisin 0,19 dB olan KV_T değeri %10-20-30 KE eklenmesi ile sırasıyla 8, 11 ve 23 dB'ye yükselmiştir. X bant bölgesinde (10 GHz) ise matrisin 0,7 olan KV_T değeri 10-20-30 KE kompozitlerinde 15, 22 ve 26 dB'dir. Son olarak Ku bantta (16 GHz) 10-20-30 KE için KV_T değerleri 16, 27 ve 32 dB olarak belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi genel olarak pratik uygulamalar için gerekli 20 dB değerine R bantta 30KE, X ve Ku bantlarda ise 20 ve 30KE'de ulaşılmıştır.

Şekil 4.60'ta da gösterilen, KE miktarının artması ile gerçekleşen σ_{AC} artışı, yapı içinde iletken yolların oluşması ve dielektrik özelliklerin artması KV_T'nin yükselmesini sağlamıştır. Gelen EM dalgalar, iletken lifler tarafından yansıtılır veya absorplanır. Düşük KE miktarlarında yapıdaki boşluklar dalga geçişlerine izin verirken, KE arttıkça daha yoğun bir katkı ağı oluşmakta ve dalga geçişleri giderek zorlaşmaktadır (B. Dang ve diğ., 2018; Rahaman ve diğ., 2011). Elde edilen KV_T artışları literatürdeki verilerle uyumludur (Ameli ve diğ., 2013; Kaushal ve Singh, 2020; S. H. Lee ve diğ., 2017). Ameli ve arkadaşları tarafından katı halde ve 3,2 mm kalınlığındaki PP/KE numunelerin X bandında EMK değerlerini ölçmüş ve maksimum EMK değerini hacimce %10 KE yüklemesinde 16,3 dB olarak belirlemişlerdir (Ameli ve diğ., 2013). Başka bir çalışmada, 2 mm kalınlığındaki PP/KE kompozitlerinin X battaki EMK değerlerinin ağırlıkça %10-15-20 KE ilavesinde 24, 30 ve 32 dB civarında olduğu gösterilmiştir (Kaushal ve Singh, 2020). Görüldüğü gibi, PA11/PLA/KE kompozitlerinin KV_T değerleri, diğer KE takviyeli kompozitlerin performansları ile rekabet edebilir düzeydedir. Ayrıca karşılaştırılan çalışmalarda numune kalınlıklarının daha yüksek olduğuna dikkat edilmelidir. Numune kalınlığı arttıkça kalkanlama performansının iyileştiği bilinmektedir (Zeng ve diğ., 2020). Daha ince olmalarına rağmen PA11/PLA/KE numuneleri daha yüksek EMK performansı sergilemiştir.

EMK'nın daha ayrıntılı değerlendirilmesi için yansıma ve absorpsiyon mekanizmalarının KV_T'ye katkıları üç farklı frekans bölgesi için Şekil 4.62-4.64 (a-b)'de verilmiştir. Genel olarak tüm frekans bölgelerinde ve KE miktarlarında KV_A değerinin KV_R'ye göre yüksek olduğu görülmektedir. Yansıma ile EMK'nın ana nedeni, kalkan yüzeyi ile boş alan (hava) arasındaki empedans uyumsuzluğudur. Ayrıca yansımanın gerçekleşmesi için kalkan, elektronlar ve delikler gibi hareketli yük taşıyıcıları içermelidir. Kalkan bu yük taşıyıcıları sayesinde EM dalga ile etkileşime girerek dalgaları geri yansıtabilir. Kalkanın iletken olduğu durumda empedansı boş alanın empedansından daha düşük olduğu için, daha büyük bir empedans uyumsuzluğu belirgin bir EM dalga yansımasına neden olacaktır (Gupta ve Tai, 2019; S. H. Lee ve diğ., 2017). PA11/PLA/KE kompozitlerinde elde edilen 3-10 dB arasındaki KV_R değerleri kalkan numuneleri ve boş alan arasındaki

empedans eşleşmesini göstermektedir. KE miktarı arttıkça KV_R artış sergilemiştir. Artan KE miktarı ile yükselen iletkenlik, kalkan ile boş alan arasında empedans uyumsuzluğuna neden olmuş ve yansımanın katkısını arttırmıştır (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Z. Guo ve diğ., 2022)

Gelen EM dalganın yansıtılmayan kısmının absorbe edilmesi için ise; kalkan manyetik ve elektrik dipoller içermelidir. Böylece EM dalga kalkana girdiğinde dielektrik (polarizasyon) ve omik kayıplardan dolayı enerjisini kaybederek zayıflatılır (Gupta ve Tai, 2019; S. H. Lee ve diğ., 2017). KV_A'nın KV_R'den yüksek olması, PA11/PLA/KE kompozitlerinin genel EMK performansının esas olarak yansımadan ziyade soğurma yoluyla gerçekleştiğini düşündürmektedir (Ameli ve diğ., 2013; Z. Guo ve diğ., 2022). Şekil 4.62-4.64 (d) sabit bir frekansta KV_T'ye bireysel katkıların daha açıklayıcı grafiklerini göstermektedir. Buna göre, kompozitlerin KV_A değerleri, KV_T'nin R bant bölgesinde yaklaşık %50-65'ini, X bantta %73-80'ini ve Ku bantta %81-85'ini oluşturan önemli bir farkla hakimdir. Yüksek frekans bölgesine doğru gidildikçe artan arayüzey polarizasyon etkileri sonucu absorpsiyon Ku bantta yükselmiştir.

Öte yandan, absorpsiyon mekanizmasının baskın olduğu varsayımı tamamen doğru değildir. Empedans uyumsuzluğu nedeniyle, gelen EM dalga önce kalkanın yüzeyine çarpar ve yansır. EM dalganın yansıtılmayan kısmı kalkana doğru hareket etmeye devam eder. Bazı kaynaklara göre, kalkan yüzeyine çarpma ile elde edilen 3 dB'den yüksek KV_R değerleri, gelen EM dalgaların yarısından fazlasının kalkan malzemesine girmeden önce yansıdığını göstermektedir. Bu da yansımanın baskın olduğu anlamına gelmektedir (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Z. Guo ve diğ., 2022; U. Hwang ve diğ., 2022).

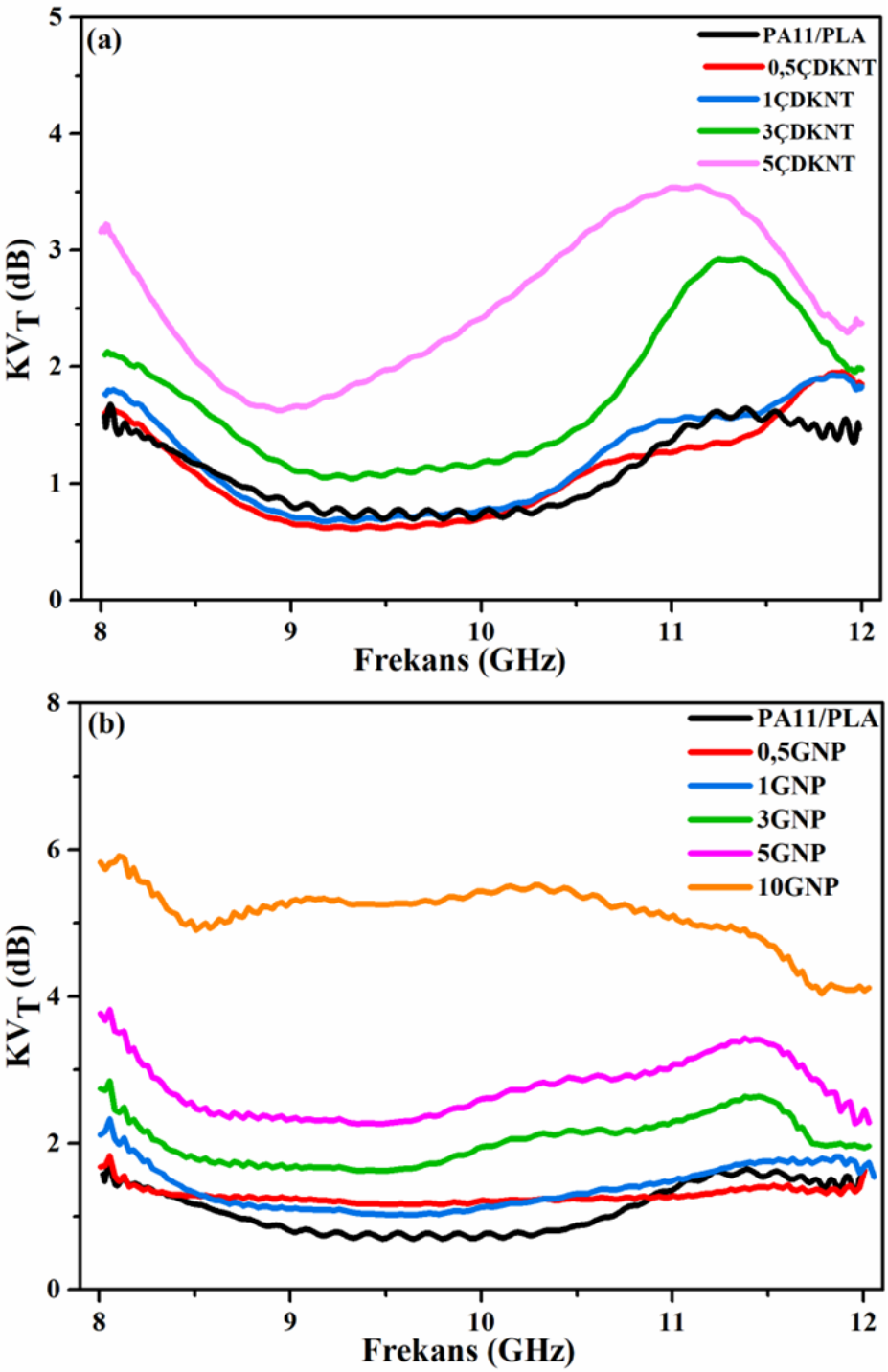
Şekil 4.62-4.64 (e), EMK mekanizmasını daha açık bir şekilde değerlendirmek için Denklemler 2.18, 19 ve 20'ye göre saçılma parametrelerinden hesaplanan 2, 10 ve 16 GHz'de KE miktarının fonksiyonu olarak yansıma (R), absorpsiyon (A) ve geçiş (T) güç katsayılarını göstermektedir. PA11/PLA karışımı için R, X ve Ku bant bölgelerinde sırasıyla 0,95, 0,84 ve 0,7 gibi yüksek T değerleri ile EM dalgalara karşı şeffaf olduğu doğrulanmıştır. KE eklenip miktarı arttıkça tüm frekans bölgelerinde T değeri büyük ölçüde düşerken, R ve A artış sergilemiştir. Bunun nedeni, KE'nin elektriksel iletkenliği ve dielektrik kayıpları artırmasıdır. R, yüksek KE miktarlarında artmaya devam ederken, A azalmıştır. Çünkü boş alan ile kalkan yüzeyi arasındaki empedans uyumsuzluğu,

iletkenlik arttıkça artarak yansıyan kısmı artırmıştır (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Z. Guo ve diğ., 2022; Kashi ve diğ., 2016a). Görüldüğü gibi R, A'ya göre daha yüksek, KV_R değeri ise KV_A'ya göre oldukça düşüktür. Bu ters ilişki, güç katsayılarındaki ve kalkanlama verimliliği kavramlarındaki farklılıklar ile açıklanabilir. R, A ve T, gelen ve zayıflatılmış EM dalgalarının güç dengesinin nicel kavramlarıdır, ancak KV doğrudan mutlak güce bağlı olmayan göreceli bir kavramdır (Z. Guo ve diğ., 2022). KV_A, yansımadan sonra kalkana girebilen EM dalgasını dağılma yeteneğidir, A ise kalkan tarafından zayıflatılan gücün gelen toplam güce oranını temsil eder. Yani absorpsiyonun toplam korumaya katkısı, malzemenin yansımayan EM dalgayı zayıflatma kapasitesine ve kalkan malzemesinin kalınlığına bağlıdır (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Kashi ve diğ., 2016a). Başka bir deyişle, PA11/PLA/KE kompozitlerinde kalkanlama esas olarak yansıma yoluyla gerçekleşse de kompozitler EM dalga absorplama özelliklerine de sahiptir.

Gelen gücün absorplanan güce oranı etkin absorpsiyon (A_{eff}) olarak tanımlanmaktadır. A_{eff} değerleri, Denklem (2.25) kullanılarak hesaplanmış ve kompozitlerin absorpsiyon potansiyellerini daha doğru bir şekilde değerlendirmek için KE miktarının bir fonksiyonu olarak Şekil 4.62-4.64 (f)'de gösterilmiştir. Matrisin A_{eff} değeri üç farklı frekans bölgesinde %4-%26 iken KE eklenmesi ile %99'a kadar yükselmiştir.

PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerinin X bant bölgesindeki toplam kalkanlama verimlilikleri belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.65 (a-b)'de verilmiştir. Şekil 4.65 (a)'da en yüksek KV_T'nin 5ÇDKNT için yaklaşık 4 dB olduğu görülmektedir. Bu verimlilik değeri zayıf kalkanlama olarak kabul edilmekte ve EM dalgaların yaklaşık %70 engellenmesi anlamına gelmektedir (Bheema ve diğ., 2021; Mıstık ve diğ., 2017).

KNT ilavesi düşük KV değerleri gözlenen benzer sonuçlar literatürde mevcuttur. Bheema ve ark. çalışmalarında ÇDKNT takviyeli PP/MAgPP nanokompozitlerini ekstrüzyon ve enjeksiyonlu kalıplama yöntemleri ile hazırlamışlar, 2 mm kalınlığındaki örneklerin EMKV değerlerini X band aralığında incelemişlerdir. En yüksek EMKV değeri %2 ÇDKNT içeren örnek için 5,9 dB olarak ölçülmüş ve bunun %74,29 dalga gücü zayıflamasına karşılık geldiği bildirilmiştir (Bheema ve diğ., 2021).



Şekil 4.65. X bant bölgesinde KV_T değerleri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP

Bilindiği gibi, iletken katkıların matris içinde iyi dağılımı ve birbirleri ile temas ederek ağ yapısı oluşturmaları elektriksel iletkenliğin sağlanması için temel gereksinimdir. Hacimsel özdirenç ölçümlerinde de PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin yalıtkan bölgede kaldığı, perkolasyon eşiğine ulaşılamadığı gözlenmişti. Dolayısıyla, numune EM

dalgaya maruz kaldığında yapısında bu dalga ile etkileşime girebilecek yük taşıyıcılarının olmadığı söylenebilir. Ayrıca, artan katkı miktarı ile matris-katkı arasında oluşması beklenen arayüzey polarizasyonlarının oluşmadığı da açıktır. Bunun nedeninin SEM ve TEM resimlerinde de gözlenen katkı topaklanması olduğu düşünülmektedir. Tez kapsamında, PA1/PLA/ÇDKNT kompozitlerinde farklı nanotüp çeşidi, üretim yöntemi, karıştırma hızı ve süresi denendiği halde etkin bir kalkanlama performansı elde edilememiştir.

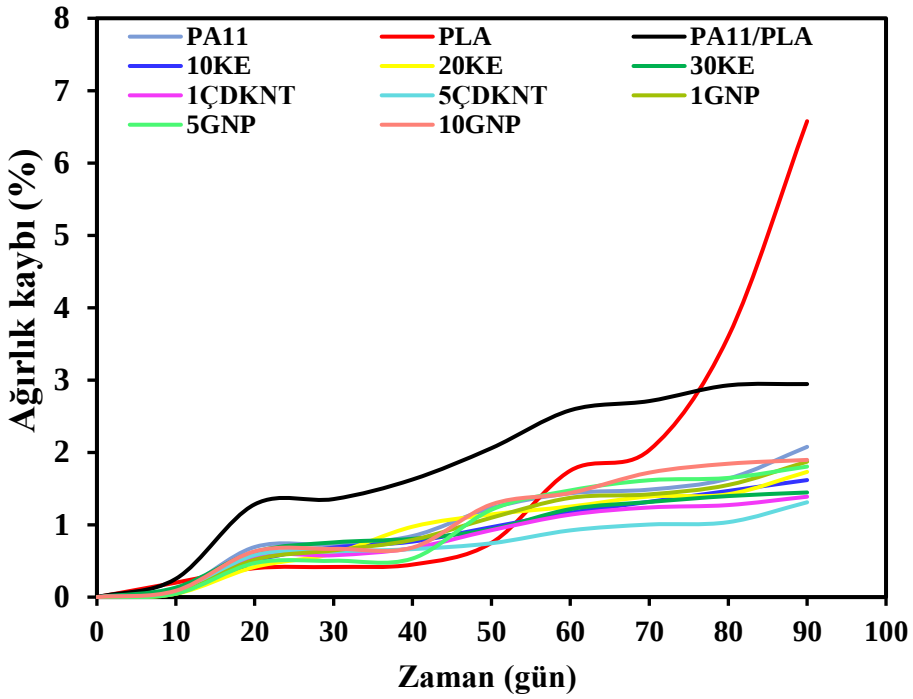
GNP ilavesinin PA11/PLA matrisinin KV_T değeri üzerine etkileri Şekil 4.65 (b)'de görülmektedir. Çalışılan frekans aralığında ÇDKNT katkılı kompozitlere benzer şekilde KV_T değerinde artış olmamıştır. En yüksek KV_T değeri, 10 GNP örneği için 6 dB civarında gözlenmiştir. Kashi ve arkadaşları da GNP ilavesinin PLA'nın EMKV değeri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. En yüksek KV'yi %15 GNP içeren örnek 15 dB olarak sergilemiştir (Kashi ve diğ., 2016b). Zeng ve arkadaşlarının çalışmalarında da PLA/PEG/GNP nanokompozitlerinin X bant aralığında en yüksek EMKV değeri %15 GNP ilavesinde 14 dB olarak bildirilmiştir (Zeng ve diğ., 2020). Yine PLA/GNP ve PBAT/GNP nanokompozitleri için X-bant aralığında maksimum EMKV değeri sırasıyla 15 ve 14 dB olarak 1 mm kalınlığındaki ve ağırlıkça %15 GNP içeren numuneler için elde edilmiştir (Kashi ve diğ., 2016a). Görüldüğü gibi PA11/PLA/GNP nanokompozitlerinin KV değerleri de literatür ile uyumlu ve karşılaştırılabilir düzeydedir. GNP ilavesi ile zayıf EMKV elde edilmesi GNP ilavesinin matrisin elektriksel iletkenliğini büyük ölçüde artıramamasına atfedilebilir. Bu da ekstrüzyon işlemi ile grafen tabakaları tam olarak dağıtılıp matris içinde iletken GNP ağı oluşamamasının bir sonucudur. SEM ve TEM görüntüleri de bu sonucu desteklemektedir.

4.3.12. Biyobozunurluk Sonuçları

Tez kapsamında üretilen tek katkı içeren kompozitlerin normal bir kompost ortamındaki biyobozunurluklarını belirlemek için gömme testi yapılmıştır. Test 90 gün boyunca devam ettirilmiş ve her 10 günde bir ölçüm alınmıştır. Şekil 4.66 bu test sırasında ölçülen ağırlığın ilk ağırlığa göre zamanla değişimini göstermektedir.

Biyolojik bozunabilirlik, malzemenin doğasına, karışım ve kompozitlerde bileşenler arası ara yüzey etkileşimlerine ve çevresel koşullara bağlı olarak değişmektedir. Hidrofilik

yapıdaki PLA'nın bozunması topraktan gelen nemin etkisiyle gerçekleşen hidrolizdir. Nemin topraktan difüzyonu ortamdaki mikroorganizmaların hareketini dolayısıyla da bozunmayı hızlandırır (Ejaz ve diğ., 2020; Palai ve diğ., 2021).



Şekil 4.66. Tek katkılı kompozitlerin kompost ortamda zamana karşı % ağırlık kaybı

Şekil 4.66 incelendiğinde; saf PLA'nın 90 gün boyunca bozunmaya devam ettiği ve 90. gün sonunda PLA'nın %6,6'sının bozunduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar literatürde de yer almaktadır. Palai ve arkadaşları PLA filmini üflemeli film ekstrüzyonu ile hazırlamışlar ve gömme testi ile biyobozunmasını değerlendirmişlerdir. Film doğal toprak ortamına gömülerek test gerçekleştirilmiştir. 90 gün sonunda PLA filmin %5,8'inin bozunduğu raporlanmıştır (Palai ve diğ., 2021).

PA11'e bakıldığında ilk 50 gün boyunca ağırlık kaybının PLA'ya göre daha fazla ve hızlı olduğu 70. Günden sonra sabitlendiği görülmektedir. 90 gün sonunda ise PA11 ağırlığının yaklaşık %2'sini kaybetmiştir. PA11'e %40 PLA eklenmesi ile karışımın bozunma hızı artmıştır. 90 gün sonunda da karışım yaklaşık %3'lük ağırlık kaybına uğramıştır. Görüldüğü gibi PLA ilavesi ile ağırlık kaybı PA11'e göre %50 artmıştır. Bu durumun PLA'nın kendi bozunmasından ve toplam bozunmayı hızlandırmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Karışım matrise takviye malzemeleri eklendiğinde ise türünden ve

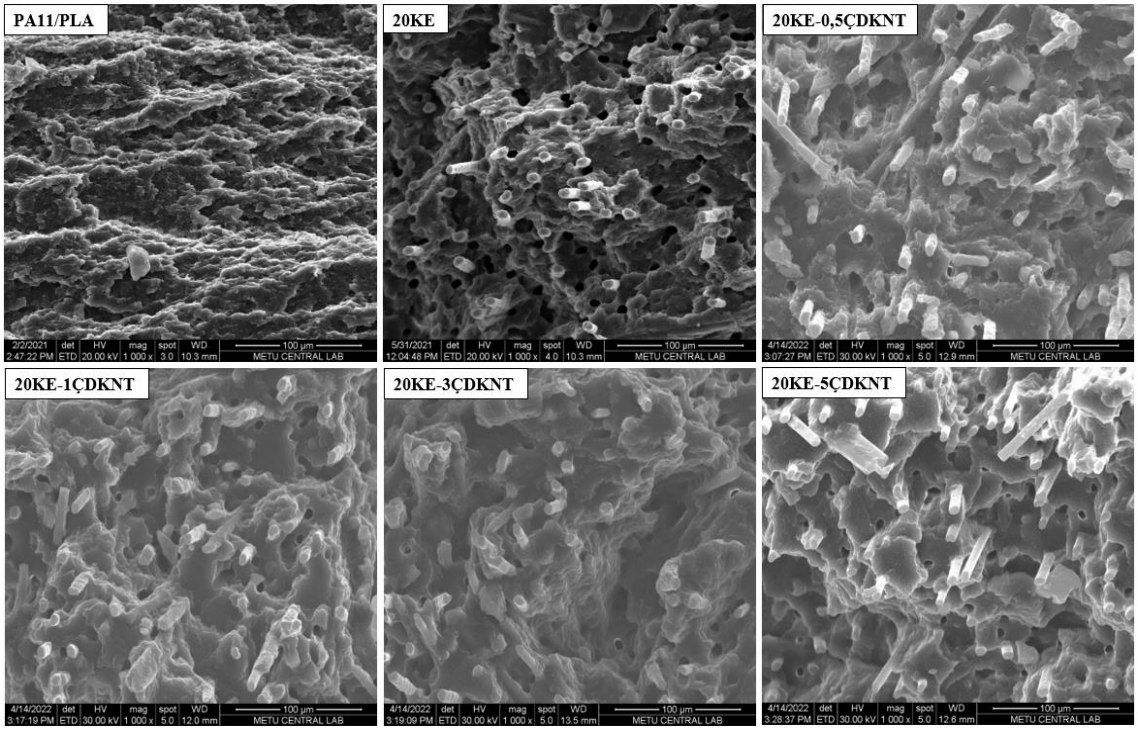
miktarından bağımsız olarak ağırlık kaybının yavaşladığı ve azaldığı görülmektedir. Genel olarak tüm kompozitler %1,5 ila 2 arasında ağırlık kaybına uğramıştır. Katkılar nemin matrise difüzyonunu engelleyerek hidrolizi yavaşlatmış olabilir. Katkı ilavesinin polimer matrisinin bozunması üzerinde dikkate değer bir etkisi olmadığı gözlendiğinden hibrit kompozitler için biyobozunurluk analizi yapılmamıştır.

4.3. Hibrit Katkı İçeren PA11/PLA Kompozitlerinin Özelliklerinin Değerlendirilmesi

Doktora tezinin bu bölümünde KE, GNP ve ÇDKNT katkıları ikili şekilde PA11/PLA matrisine ilave edilmiş ve hazırlanan PA11/PLA/KE/GNP, PA11/PLA/KE/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin özellikleri sunulmuştur.

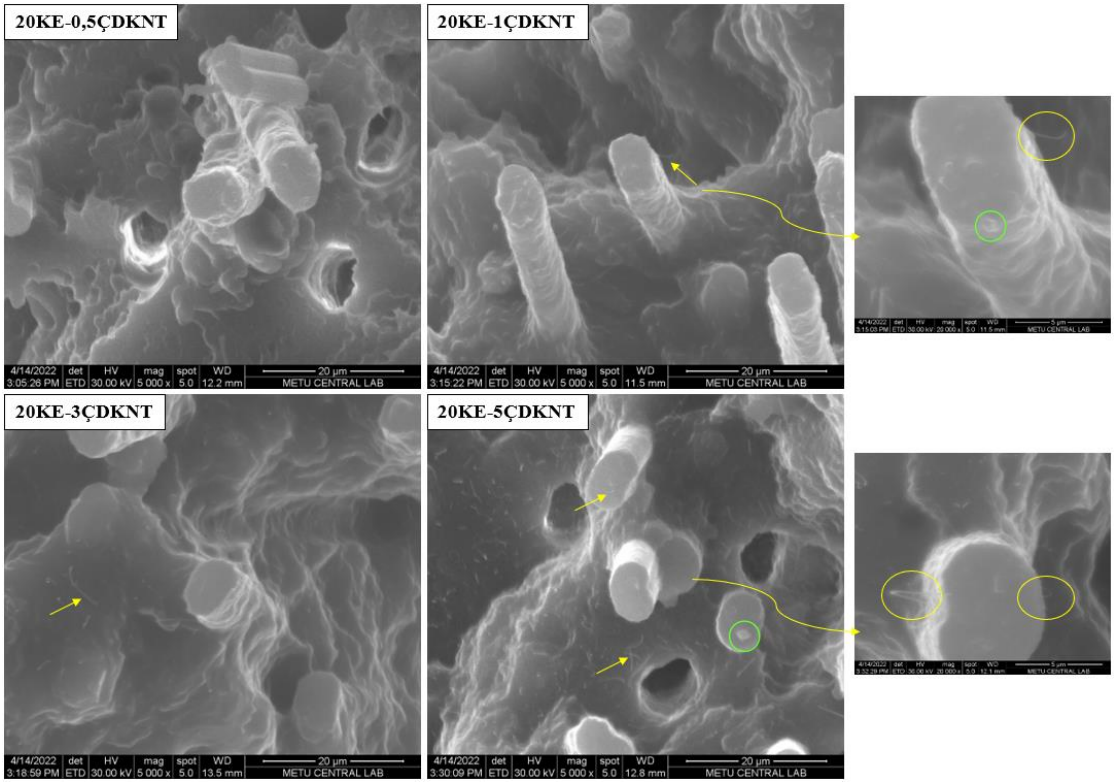
4.3.1. Morfolojik Özellikler

PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerine ait SEM ve TEM mikrografları Şekil 4.67-4.69'da gösterilmiştir.



Şekil 4.67. PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000)

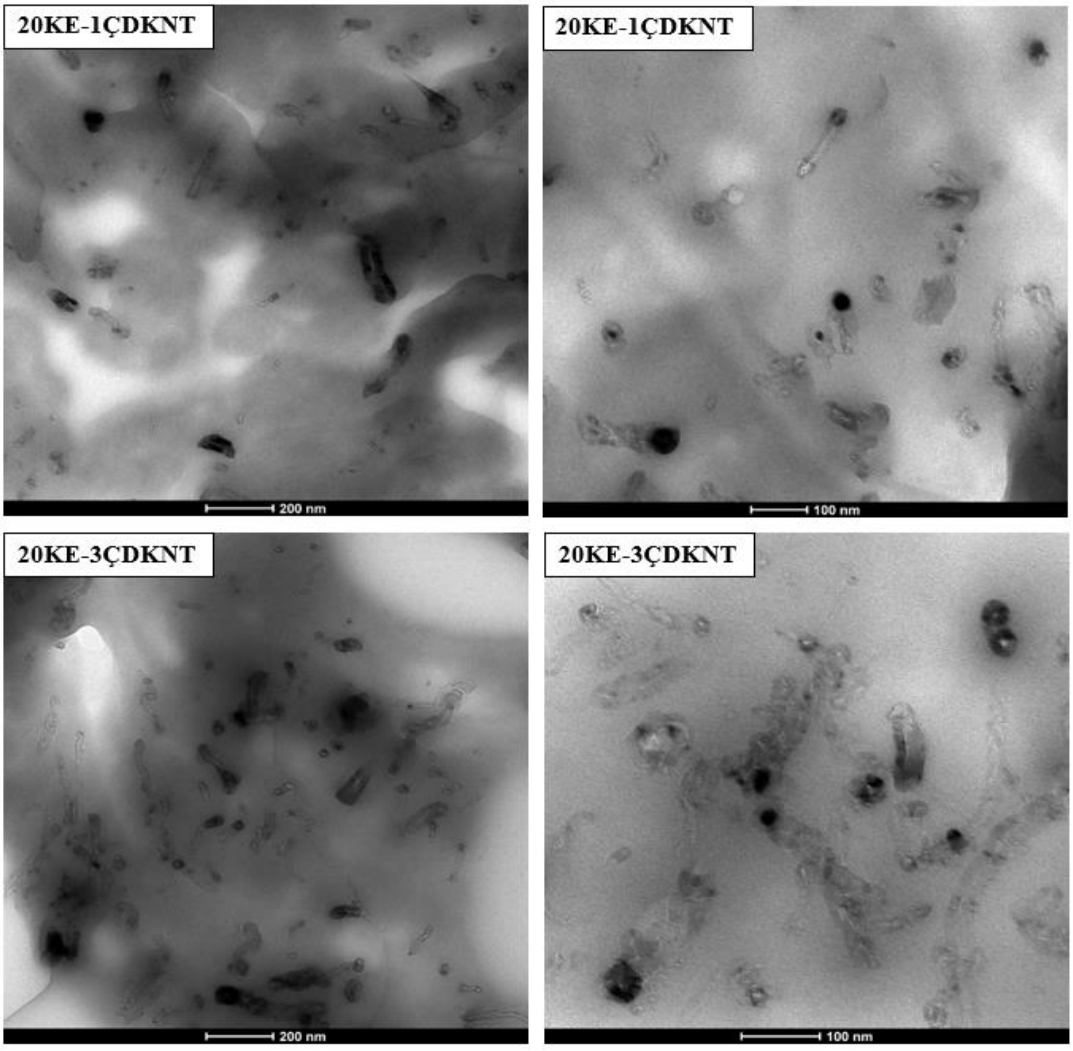
Şekil 4.67'de verilen 20KE'nin mikrografında ve ayrıca daha önce Şekil 4.31'de verilmiş olan yakınlaştırılmış görüntülerde KE'lerin matris içinde homojen şekilde dağıldıkları, KE ve matris arasında boşluk olmadığı ve lif yüzeylerinin matris ile kaplandığı görülmüştür. ÇDKNT içeren hibrit kompozitlerde de 20KE'ye benzer şekilde liflerin matris ile yapışmasının iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 4.68. PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x5000, x20000)

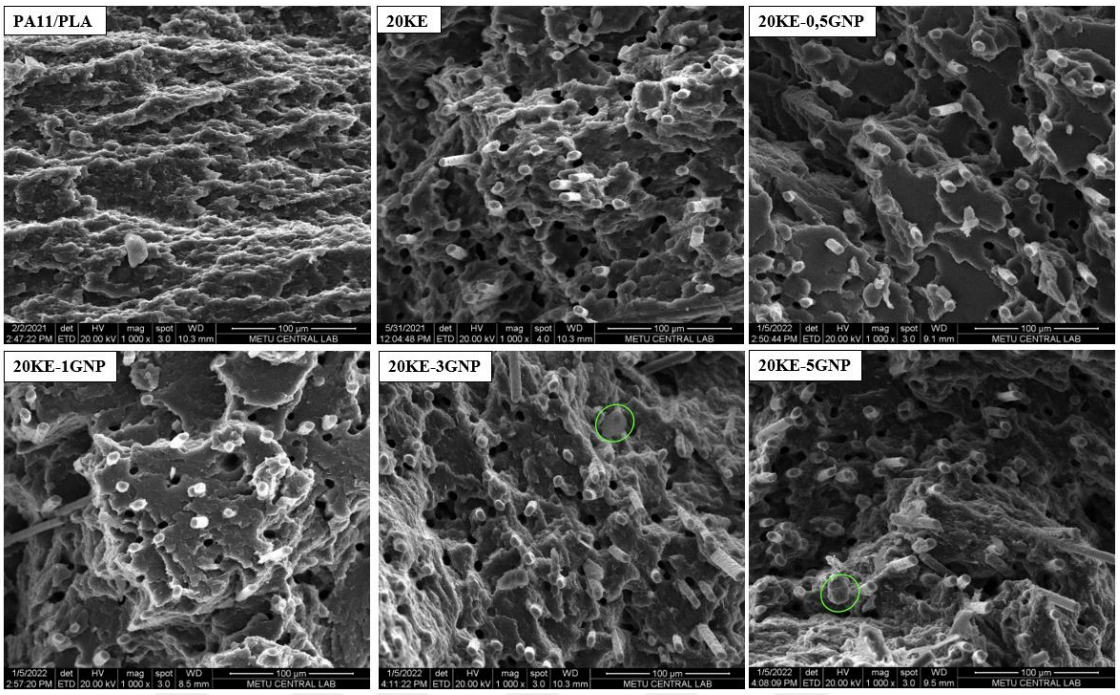
Şekil 4.68'de yakınlaştırılmış görüntülerde lif yüzeylerinin matris ile kaplandığı açıktır. ÇDKNT'ler açısından bakıldığında daha önce tek ÇDKNT içeren kompozitlerin SEM mikrograflarında (Şekil 4.33), ÇDKNT'lerin olduğu düşünülen topaklanmış yapılar dikkat çekmekteydi. Hibrit kompozitlerde ise bu tarz net bir topaklanma görünümü söz konusu değildir. Şekil 4.68'de sarı oklar ile gösterilen tek tek dağılmış silindirik tüpler ayırt edilebilmektedir. 20KE-1ÇDKNT ve 20KE-5ÇDKNT kompozitlerinin x20000 büyütmedeki mikrograflarında da KE yüzeyine tutunmuş ÇDKNT'ler daire içinde gösterilmiştir. Diğer yandan özellikle 20KE-5ÇDKNT'de liflerin matristen çekilerek boşluklar oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca lifler üzerinde ÇDKNT topakları olduğu düşünülen parçacıklar da yeşil daireler içinde belirtilmiştir. ÇDKNT miktarı arttıkça

beklenildiği gibi topaklanmalar görülmeye de başlanmıştır. Ancak genel olarak, KE işleme sırasında ÇDKNT'lerin daha iyi dağılmasına ve topakların ayrışmasına yardımcı olmuştur. Bu nedenle tek eklendiği durumdaki kadar büyük topaklanmalar söz konusu değildir. Şekil 4.69'daki 20KE-1ÇDKNT ve 20KE-3ÇDKNT TEM görüntülerinde artan ÇDKNT ile topaklanmalar belirginleşmiştir.

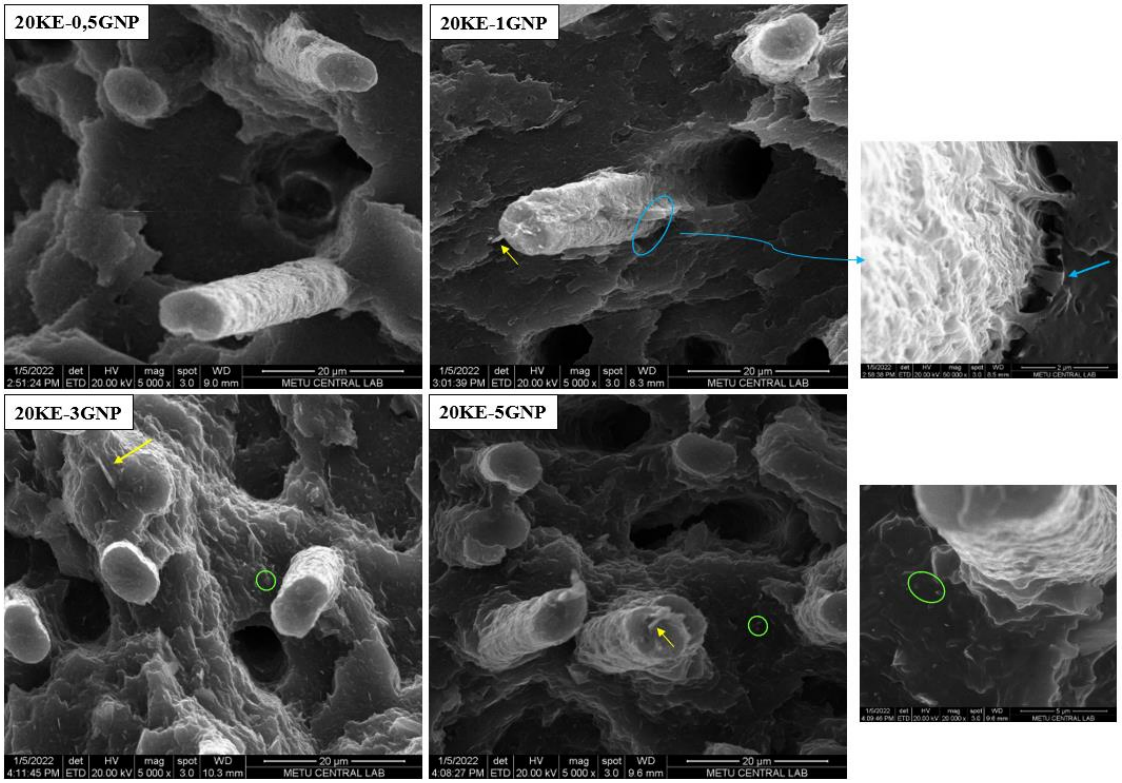


Şekil 4.69. Seçili PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin TEM mikrografları (200 nm, 100 nm)

PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerine ait SEM ve TEM mikrografları Şekil 4.70-4.72'de gösterilmiştir. KE/GNP hibrit kompozitlerinde iyi bir matris-elyaf arayüzey yapışması mevcuttur. Tek KE içeren kompozitlere benzer şekilde lif yüzeyleri matris ile kaplanmış ve lifler matrise gömülü durumdadır.

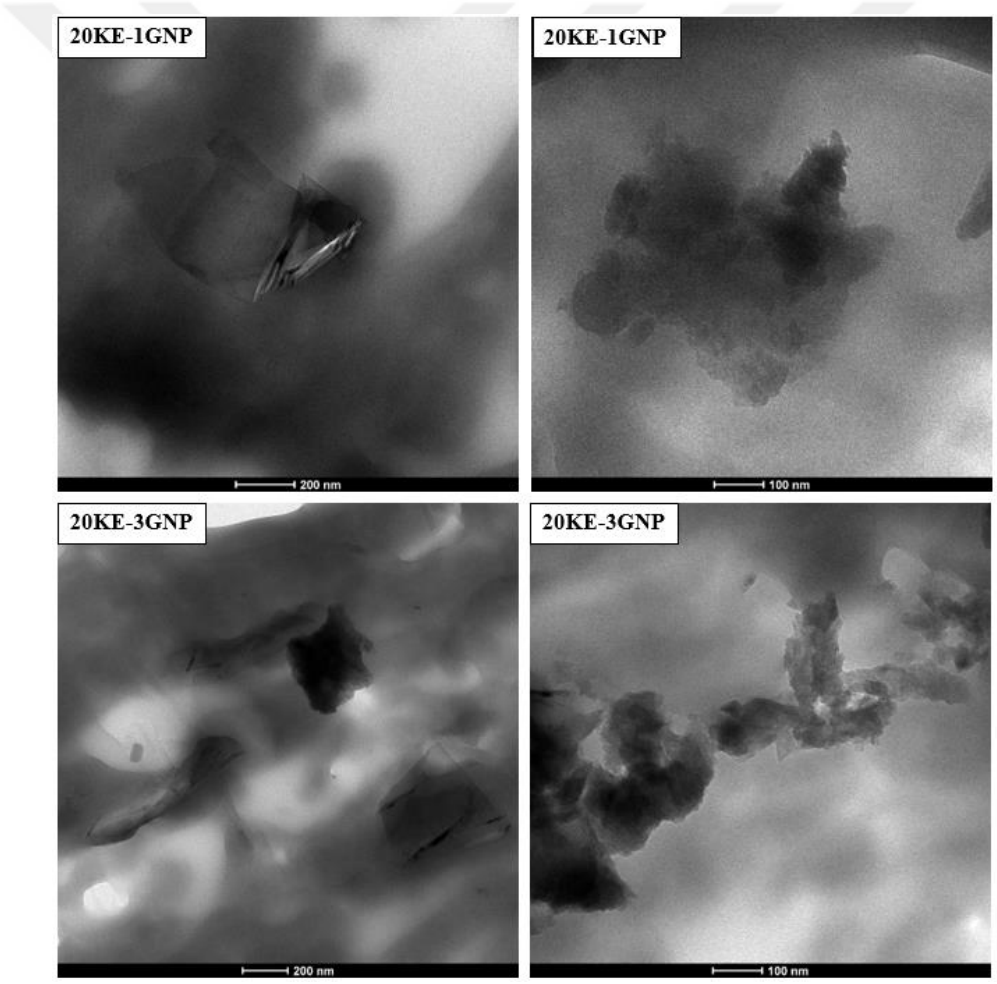


Şekil 4.70. PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000)



Şekil 4.71. PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x5000, x50000)

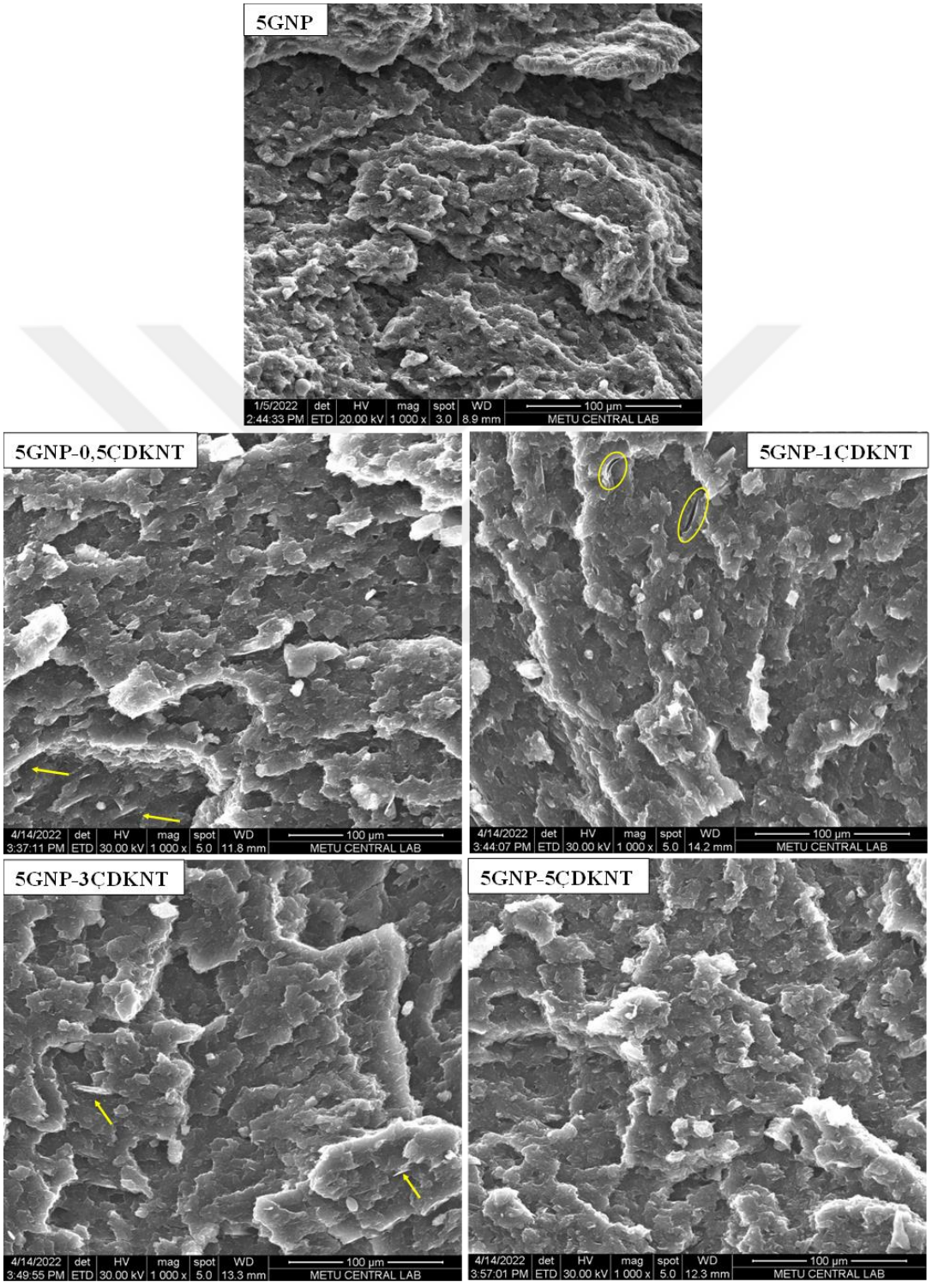
20KE-1GNP'ye ait Şekil 4.71'deki yakınlaştırılmış mikrograflarda KE ile PA11/PLA arasındaki yapışma mavi ok ile gösterilmiştir. GNP ilavesi ile matris içindeki KE dağılımının daha homojen bir hal aldığı söylenebilir. Tek GNP içeren kompozitlerin Şekil 4.37'deki mikrograflarında GNP topakları olduğu görülmüştü. Hibrit kompozitlerde ise %0,5 ve 1 GNP içeriğinde net bir topaklanma durumu söz konusu değildir. GNP miktarı %3 ve 5'e yükseldiğinde ise yeşil daire içine alınmış küçük topaklanmalar görülebilir. Bunun yanında GNP'lerin iyi dağılımını gösteren grafen tabakaları olduğu düşünülen sarı oklar ile işaretlenmiş bölgeler de dikkat çekmektedir. Şekil 4.72'de verilen TEM mikrograflarında ise 200 nm büyütmelerde GNP tabakalı yapısı görülebilmektedir. Artan GNP miktarı ile daha koyu renkli parçacıklar görünmektedir.



Şekil 4.72. Seçili PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin TEM mikrografları (200 nm, 100 nm)

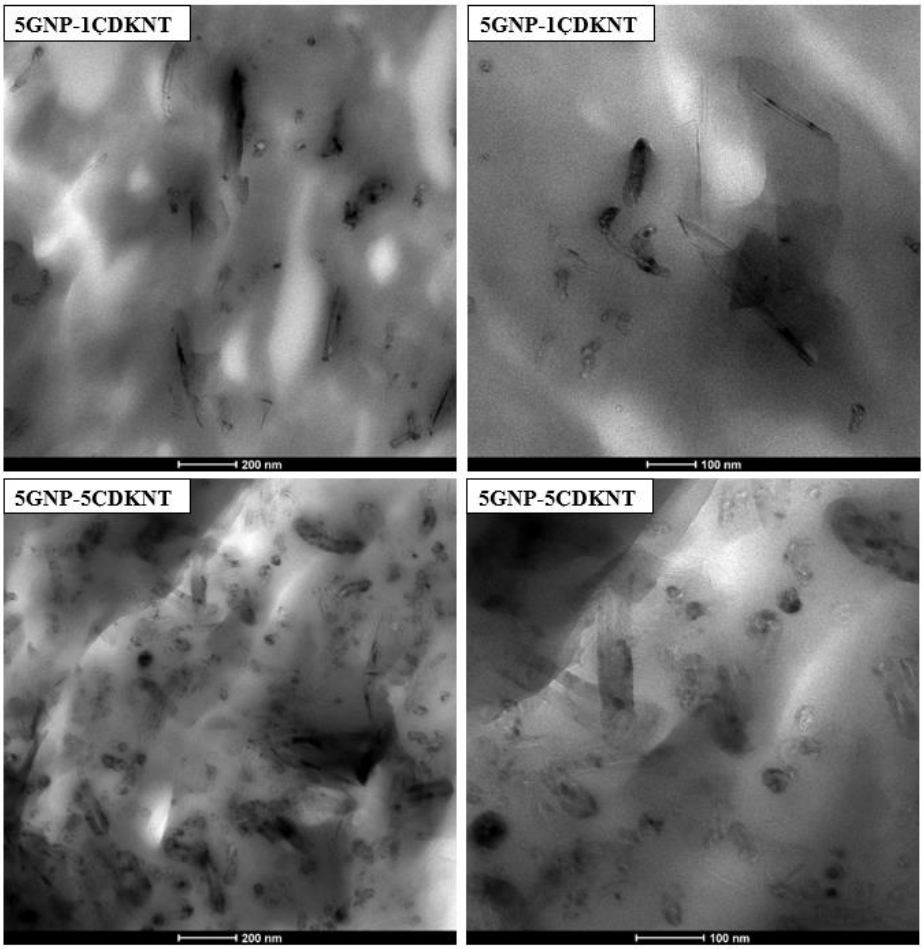
PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerine ait SEM mikrografları Şekil 4.73'te verilmiştir. Daha önce tek nano katkılı kompozitlerinin özelliklerinin değerlendirildiği

4.2’de ne ÇDKNT’lerin ne de GNP’lerin matris içinde homojen dağılmadığı ve özellikle GNP tabakalarının eksfoliasyonunun sağlanamadığından ve topaklandığından bahsedilmiştir.



Şekil 4.73. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin SEM mikrografları (x1000)

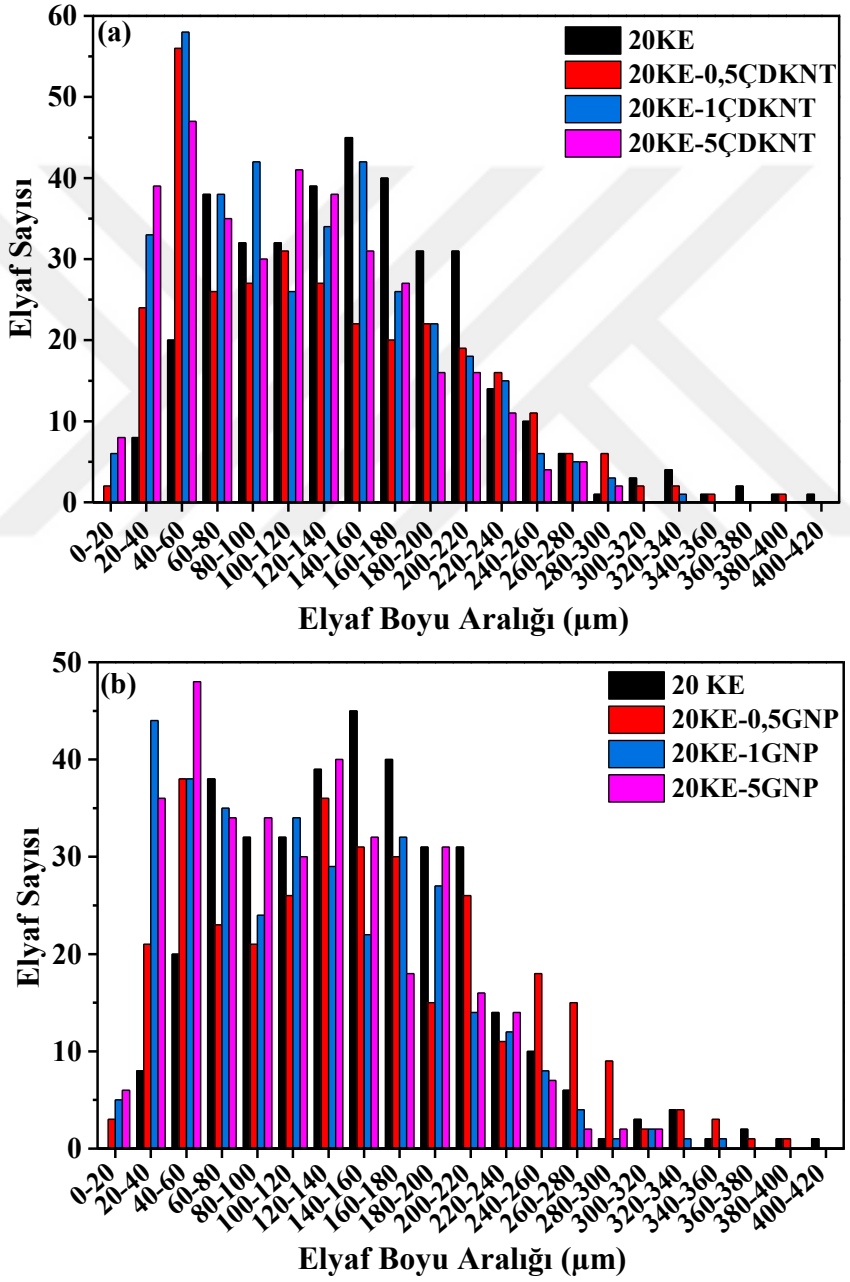
ÇDKNT ve GNP'lerin matrise birlikte eklenerek geniş yüzey alanına sahip düzlemsel GNP'lerin, π-π etkileşimleri yoluyla ÇDKNT'lerin uçlarını birleştirmek için bir platform sağlayabileceği, silindirik ÇDKNT'lerin de aralara girmek suretiyle GNP'lerin yeniden istiflenmesini önleyebileceği düşünülmüştür (Inuwa ve diğ., 2016). Bu nedenle GNP/ÇDKNT hibritlerinde daha homojen bir dağılım beklenmiştir. Ancak, hibrit kompozitlerin genel morfolojik görüntüsü 5GNP kompozitine benzemektedir. Pürüzlü ve grafenler ile kaplanmış bir yüzey söz konusudur. Ancak 5GNP'de grafen tabakaları ayırt edilemezken hibrit kompozitlerde sarı ok ve daireler ile işaretlenen bölgelerde grafen tabakalarının varlığı ayırt edilebilmektedir. Hibrit kompozitlerde morfolojik özellikler görece iyileşmiştir. Şekil 4.74'te görülen TEM mikrograflarına göre de bu iyileşme doğrulanmaktadır. Tek katkı olarak GNP içeren kompozitlerde GNP tabakalarının eksfoliasyonunun sağlanamazken hibrit 5GNP-5ÇDKNT kompozitlerinde bu durumun kısmen asıldığı gözlenmektedir.



Şekil 4.74. Seçili PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin TEM mikrografları (200 nm, 100 nm)

4.3.2. KE İçeren Hibrit Kompozitlerin Elyaf Boyu Dağılımı Analizi

Matris içindeki elyaf boyu dağılımı kompozitin mekanik ve elektriksel iletkenlik gibi nihai özelliklerini önemli ölçüde etkilediğinden PA11/PLA/KE/ÇDKNT ve PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinde artan nano katkı miktarının ve türünün liflerin boylarını nasıl değiştirdiğini görmek için hibrit kompozitlere elyaf boyu dağılımı analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.75 (a-b)'de verilmiştir.



Şekil 4.75. Hibrit kompozitlerin elyaf boyu dağılımları (a)PA11/PLA/ÇDKNT (b)PA11/PLA/GNP

Karıştırma öncesi tüm elyaf boyları eşit ve 6 mm'dir. Nano katkı içermeyen 20KE kompoziti için ortalama elyaf boyu 141 µm'dir. Ortalama elyaf boyları 20KE-0,5ÇDKNT, 20KE-1ÇDKNT ve 20KE-5ÇDKNT hibrit kompozitleri için sırasıyla 126, 116 ve 114 µm olarak belirlenmiştir. GNP ilavesi durumunda ise 20KE-0,5GNP, 20KE-1GNP ve 20KE-5GNP için sırasıyla 143, 119 ve 117 µm'dir. 20KE'de en kısa elyaf boyu aralığı 20-40 µm iken hibrit kompozitlerin tümünde bu aralık 0-20 µm'ye düşmüştür. Bu aralıkta en fazla elyafa ağırlıkça %5 nano katkı içeren kompozitlerde rastlanmıştır. Bu aralıktaki elyaf sayısı 20KE-5GNP için 6 iken 20KE-5ÇDKNT için 8'dir. En uzun elyaf boyu ise 400-420 µm aralığında 20KE kompozitinde görülmüştür. Hibrit kompozitlerde ise en uzun elyaf boyu aralığı 380-400 µm'dir ve yalnızca %0,5 nano katkı içeren kompozitlerde bu aralıkta elyaf mevcuttur. 20KE'de en fazla elyaf 140-160 µm aralığında mevcutken bu aralık KE-ÇDKNT hibritlerinde 40-60 µm ve KE-GNP hibritlerinde 40-60 ve 120-140 µm boy aralıklarında gözlenmiştir. En yüksek GNP içeren kompozitte en uzun elyaf boyu 300-320 µm aralığında iken en yüksek ÇDKNT durumunda en uzun elyaf boyu 280-300 µm aralığındadır.

Sonuçlar 20KE kompozitine nano katkıların eklenmesi ve miktarlarının artması ile ortalama elyaf boyunun ve en kısa/uzun elyaf boyu aralığının düştüğünü göstermiştir. ÇDKNT ve GNP artışı ile daha kısa liflerin sayısı artmıştır. Yani her iki nano katkı da üretim esnasında liflerin daha fazla kırılmasına sebep olmuştur. Genel olarak matris içindeki katkı miktarı arttıkça, ekstruder kovanında artan kesme kuvvetlerinin ve nano katkı-elyaf etkileşimlerinin etkisi ile lifler daha fazla kırılmıştır. Ayrıca, katkı miktarındaki artış ile yükselen eriyik viskozitesi de kayma kuvvetlerini dolayısıyla da elyaf kırılmasını artırabilir. Benzer sonuçlar KE içeren farklı hibrit kompozitler için de raporlanmıştır (Arao ve diğ., 2013; Szakács ve Mészáros, 2018).

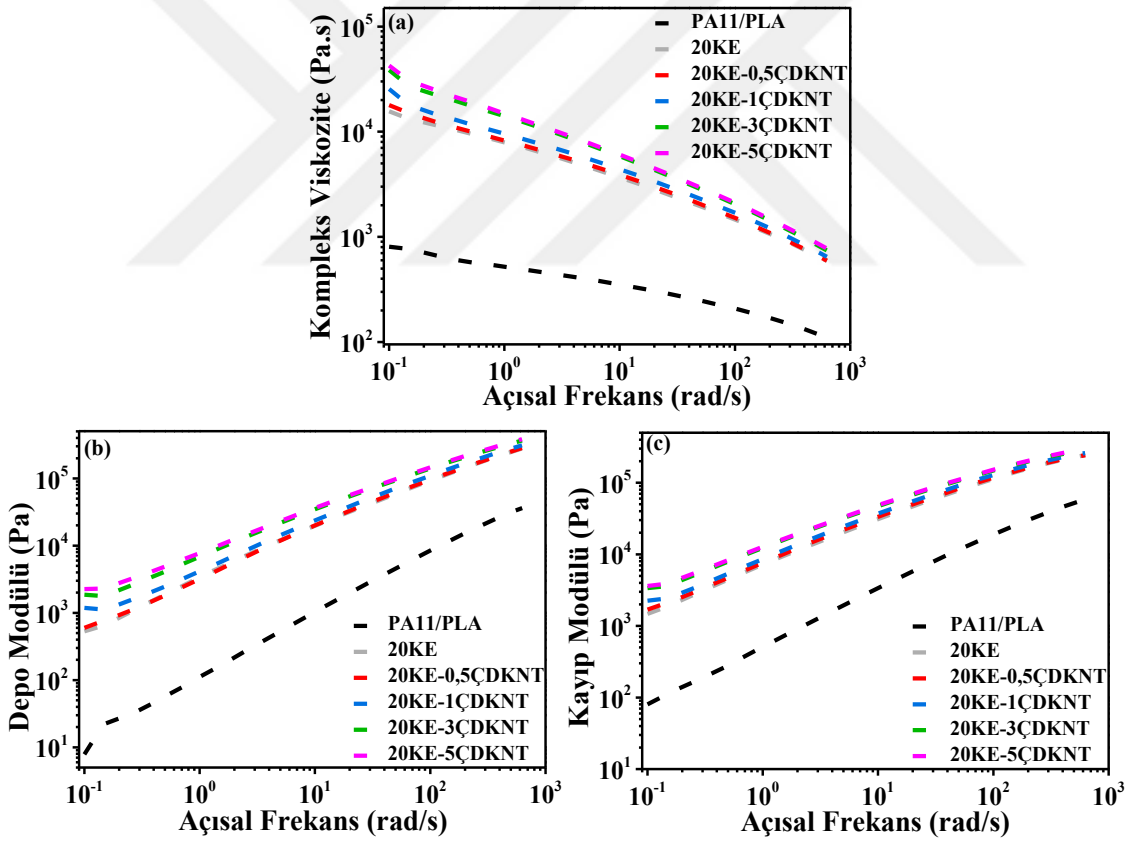
ÇDKNT ve GNP'nin etkisine bakıldığında; genel olarak ÇDKNT'lerin liflerin kırılması üzerinde GNP'lere göre daha fazla etkisi olduğu görülmektedir. Bu durumun hibrit kompozitlerin viskozite farklarından kaynaklandığı düşünülmüştür (Arao ve diğ., 2013). Ancak Bölüm 4.3.3'te tartışılan kompleks viskozite verilerine göre GNP içeren hibrit kompozitlerin viskoziteleri daha yüksektir. Yani viskozitenin liflerin kırılması üzerinde belirgin bir etkisi olmadığı söylenebilir. Bu durumda silindirik yapılı ve dolaşma eğiliminde olan ÇDKNT'lerin daha fazla sürtünmeye ve böylece daha fazla kırılmaya

sebep olduğu düşünülmektedir. GNP ise tabakalı yapısından dolayı birbiri üzerinden kayarken liflerin kırılmasını daha az etkilemiş olabilir.

4.3.3. Reolojik Özellikler

KE/ÇDKNT, KE/GNP ve GNP/ÇDKNT takviyeli PA11/PLA hibrit kompozitlerinin reolojik özellikleri tezin bu bölümünde sunulmuştur.

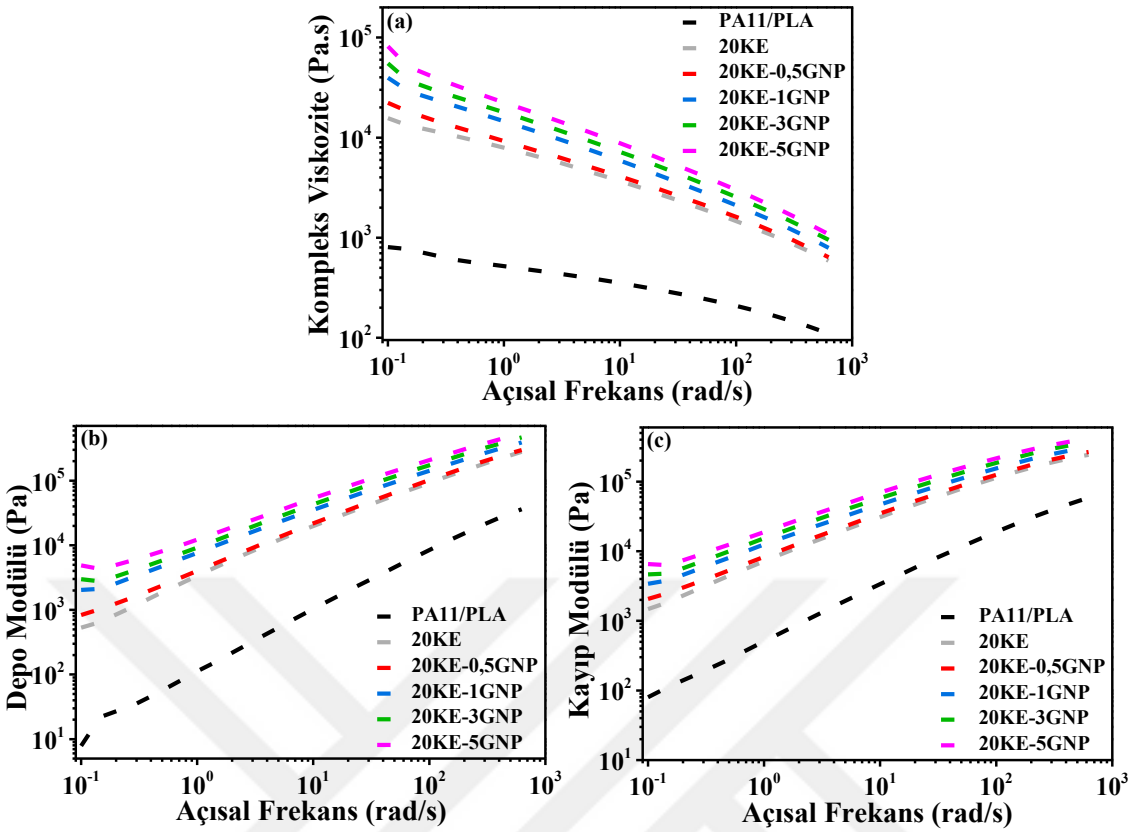
Şekil 4.76 ve Şekil 4.77 (a-b-c)'de PA11/PLA/KE/ÇDKNT ve PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin reolojik analiz sonucu elde edilen açısal frekansa bağlı kompleks viskozite (η*), depo modülü (G'), kayıp modülü (G'') eğrileri verilmiştir. Mikro ve nano katkıları aynı anda içeren çok ölçekli hibrit kompozitlerin özellikleri karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.



Şekil 4.76. PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü

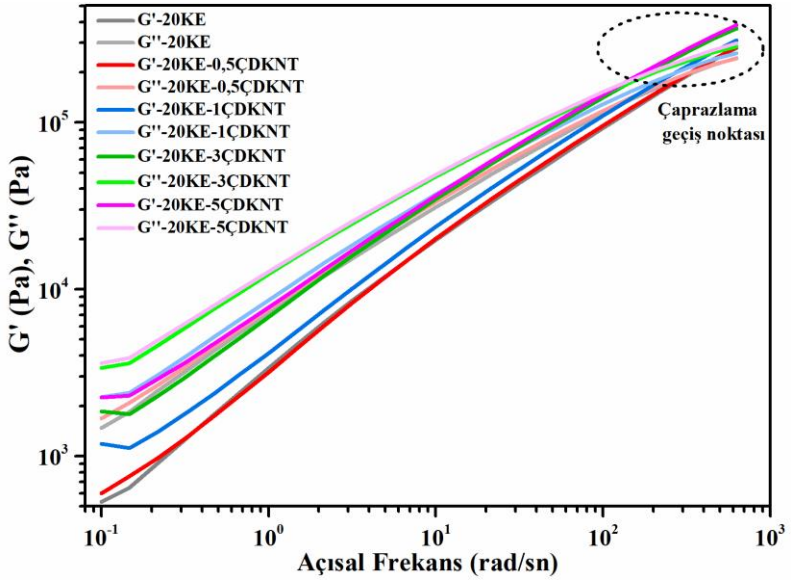
Açısal frekans-kompleks viskozite grafikleri incelendiğinde; artan frekans ile tüm numunelerin klasik kayma incelmesi davranışı sergilediği görülmektedir. PA11/PLA matrisine %20 KE eklenmesi ile viskozitede keskin bir artış olmuştur. Rijit KE ilavesi polimer zincirlerinin hareketini engelleyerek eriyik viskozitesinde artırmıştır. Matrisin viskozitesi de frekansa bağlı olmasına karşın KE eklendiğinde viskozitenin frekans bağımlılığı dolayısıyla da kayma incelmesi artmıştır. Kompozitlerin daha güçlü bir kayma incelmesi sergilemesi liflerin matris içindeki dağılımının iyi olduğuna işaret etmektedir. 20KE kompozitine ÇDKNT ve GNP ilave edildiğinde de viskozite artışı KE eklendiği durum kadar olmamakla birlikte devam etmiştir. Her iki nano katkı açısından da artan katkı miktarlarında kompleks viskozite giderek yükselmiştir. Bu etki düşük frekanslarda daha belirgin iken kayma incelmesinden dolayı yüksek frekanslarda çok belirgin değildir. Nano katkıların eklenmesi ile viskozite artışı tek katkılı kompozitlerde de gözlenmiş olan sözde katı benzeri bir davranışa geçilmesinin bir sonucudur (Pedrazzoli ve diğ., 2015). Nano dolgular geniş yüzey alanları ve topaklanma eğilimlerinden dolayı polimer zincir hareketliliğini daha da kısıtlayarak viskozite artışına neden olmaktadır (Azam ve diğ., 2020).

Matrisin 0,1 rad/sn'deki η* değeri (804 Pa. s) %20 KE ilavesi ile %1845 yükselmiştir. Hibrit kompozitlerde ise 20KE-5ÇDKNT'nin viskozitesinin matrise göre artışı %5186, 20KE-5GNP'nin %10000'dir. η* artışı PA11/PLA'ya %30 KE ilave edildiği durumda %2546' dır (Bkz. Şekil 4.39). İlginç bir şekilde hibrit kompozitlerde toplam katkı miktarı %25 olduğu durumda tek başına %30 KE ilavesine göre daha yüksek η* değerleri görülmüştür. Buna göre, nano katkılar viskozitede KE'ye göre daha fazla artışa yol açmıştır. Tek katkı içeren kompozitler ile paralel olan bu durum katkıların geniş yüzey alanlarına atfedilmektedir (Pedrazzoli ve diğ., 2015). Diğer yandan, KE/GNP hibrit kompozitlerinin η* değerleri KE/ÇDKNT hibritlerine göre daha yüksektir. Tek katkı ilavesi durumunda ÇDKNT, GNP'ye göre daha fazla viskozite artışına neden olurken, hibrit katkılarda tam tersi gözlenmiştir. Bu sonuç ÇDKNT'lerin tek başına oldukları durumlarındaki dolaşıklıklarının KE sayesinde daha kolay açılabildiğini düşündürmektedir. Ayrıca, silindirik KE ve ÇDKNT yüksek kesme kuvvetleri altında yönlenme eğiliminde olduklarından viskozite artış hızı düşebilir.

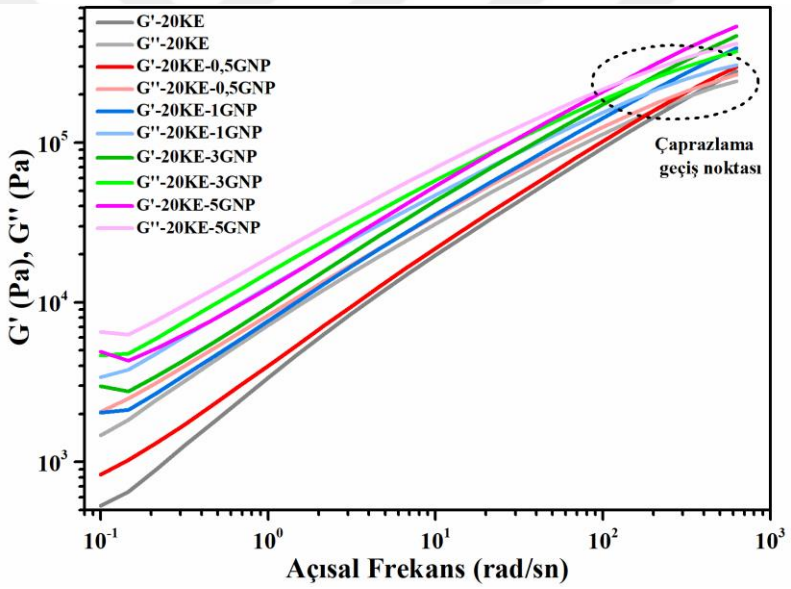


Şekil 4.77. PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü

Açısal frekans-G' ve G" grafikleri incelendiğinde; tüm kompozitlerin modülleri artan frekans ile artma eğilimindedir. Bu durum lineer viskoelastik teoriye göre gerçekleşen, polimerlerin tipik bir davranışıdır. %20 KE eklendiğinde matrisin her iki modülü de rijit katkının yapıya girmesinden dolayı yükselmiştir. Viskoziteye benzer şekilde nano katkı ilavesi ile modüller artış sergilemiştir. Bu artış, nano katkıların ilavesi ile artan katkı-matris arayüzeyleri ve polimer zincirlerinin hareketlerinin zorlaşması ile daha sert bir yapıya geçilmesinden kaynaklanmaktadır (S. Huang ve diğ., 2009; Pedrazzoli ve diğ., 2015). Hem KE/ÇDKNT hem de KE/GNP hibrit kompozitlerinin modüllerinin frekans bağımlılığı devam etmektedir. Nano katkı türü ve miktarı modül eğrilerinin eğimlerinde belirgin bir değişikliğe yol açmamıştır. Frekans bağımlılığı azalıp bir plato bölgesi oluşumu gözlenmediğinden reolojik perkolasyon eşiğine ulaşılamadığı söylenebilir (Ozdemir ve diğ., 2020; Salinier ve diğ., 2013).



Şekil 4.78. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası

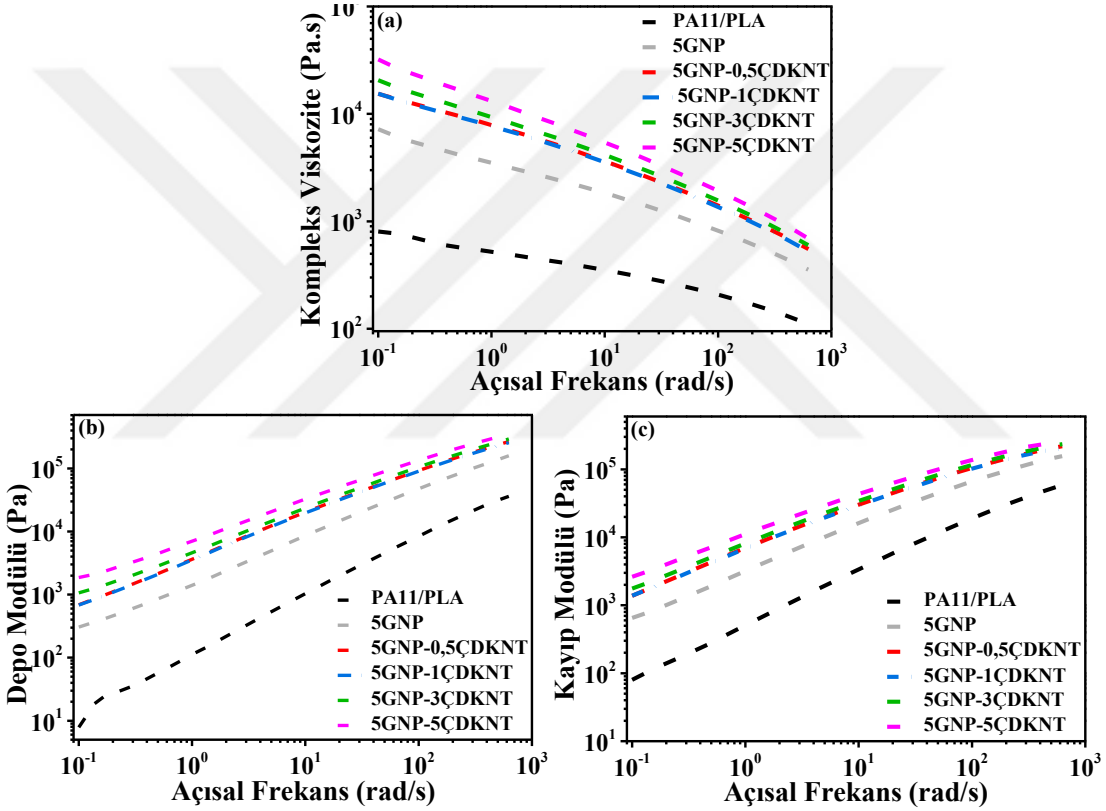


Şekil 4.79. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası

Şekil 4.78 ve Şekil 4.79'da PA11/PLA/KE/ÇDKNT ve PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin G' ve G" eğrileri birlikte çizilmiştir. PA11/PLA karışımı tüm frekans aralığında viskoz bir davranış sergilerken (G" > G'), 20KE kompoziti 336 rad/sn'ye kadar G" > G''dir. Bu noktadan sonra G' > G"'dir ve elastik davranış gözlenmiştir. Tüm hibrit kompozitler de çaprazlama geçiş sergilemişlerdir. Öncesinde G" > G' iken $\omega_{ÇGF}$'den sonra G' > G" olmuştur. Sıvı benzeri davranıştan katı benzeri davranışa geçilmiştir. Hibrit kompozitlerde ağırlıkça %0,5-5 ÇDKNT içeriğinde $\omega_{ÇGF}$ değerleri sırasıyla 338, 272, 142

ve 136 rad/sn'dir. Ağırlıkça %0,5-5 GNP içeriğinde ise $\omega_{ÇGF}$ değerleri sırasıyla 339, 190, 170 ve 131 rad/sn'dir. Her iki nano katkı durumunda da $\omega_{ÇGF}$ giderek düşmüş yani polimer zincirlerinin gevşeme süresi uzamıştır. Artan katkı miktarı ile matris içinde katkı-katkı etkileşimleri baskın olmakta ve polimer zincirlerinin gevşemesini yavaşlatmaktadır (Hassanabadi ve diğ., 2014; Salinier ve diğ., 2013).

Nano katkılı PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin açısal frekansa bağlı kompleks viskozite (η*), depo modülü (G'), kayıp modülü (G") eğrileri Şekil 4.80 (a-b-c)'de görülmektedir.



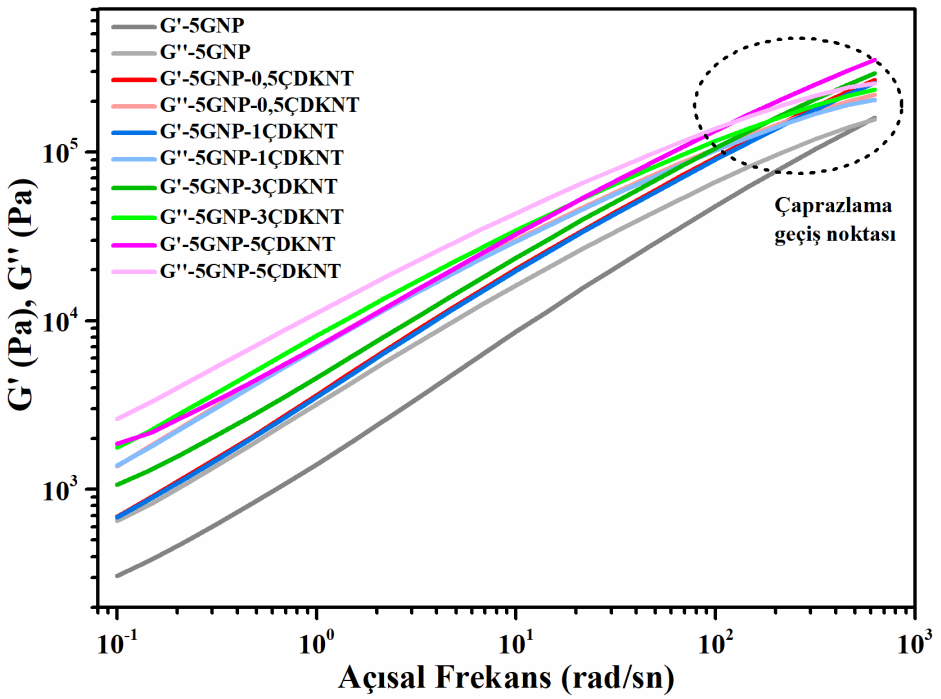
Şekil 4.80. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin reolojik özellikleri (a) Kompleks viskozite (b) Depo modülü (c) Kayıp modülü

Matrise %5 GNP ilavesi ile kompleks viskozite keskin bir artış sergilemiş, ÇDKNT ilavesi ile bu artış devam etmiştir. Ayrıca, Şekil 4.41'de de verilmiş ve tartışılmış olan PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin viskoziteleri de hibrit kompozitlere göre oldukça düşüktür. Nano katkıların birlikte ilavesi polimer zincirlerinin hareketini kısıtlayarak kompleks viskozite artışına yol açmıştır (Palacios ve diğ., 2021). 5GNP'nin 0,1 rad/sn'de 7200 Pa.s olan η* değeri 0,5 ÇDKNT ilavesi ile 20KE kompozitinin seviyesine (15400

Pa.s) ulaşmıştır. Daha önce açıklanan sonuçlar ile paralel olarak nano katkıların viskozite üzerindeki etkilerinin daha belirgin olduğu görülmektedir.

Şekil 4.80 (b-c)'de verilen açısal frekans-G' ve G" grafikleri incelendiğinde; kompleks viskoziteye benzer şekilde modüllerin %5 GNP ilavesi belirgin bir artış sergilediği ÇDKNT ilavesinin de bu artışı sürdürdüğü görülmektedir. GNP/ÇDKNT hibritlerinin modülleri hem 5GNP hem de PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerine göre yüksek seyretmektedir. Hibridizasyon ile artan katkı-matris arayüzeyler sebebiyle modüller yükselmiştir. Diğer yandan reolojik perkolasyona ulaşma işareti olarak bilinen eğrilerde frekans bağımlılığı azalarak plato bölgesinin oluşması durumu gerçekleşmemiştir.

Şekil 4.81'de G' ve G" eğrileri birlikte çizilmiştir. 5GNP ve tüm GNP/ÇDKNT hibrit kompozitleri için çalışılan frekans bölgesinin büyük bir kısmında G" > G' olduğu görülmektedir. Tüm kompozitler çaprazlama geçiş sergilemiş ve $\omega_{ÇGF}$'den sonra G' > G" olmuş yani viskoz davranıştan elastik davranışa geçilmiştir. 5GNP için 592 rad/sn olan $\omega_{ÇGF}$, ÇDKNT eklenmesi ile düşmüştür. Hibrit kompozitler %0,5-5 ÇDKNT içeriğinde $\omega_{ÇGF}$ değerleri sırasıyla 219, 225, 193, 121 rad/sn'dir. KE/nano katkı hibritlerinde olduğu gibi hibridizasyon ile gevşeme süresi uzamıştır.

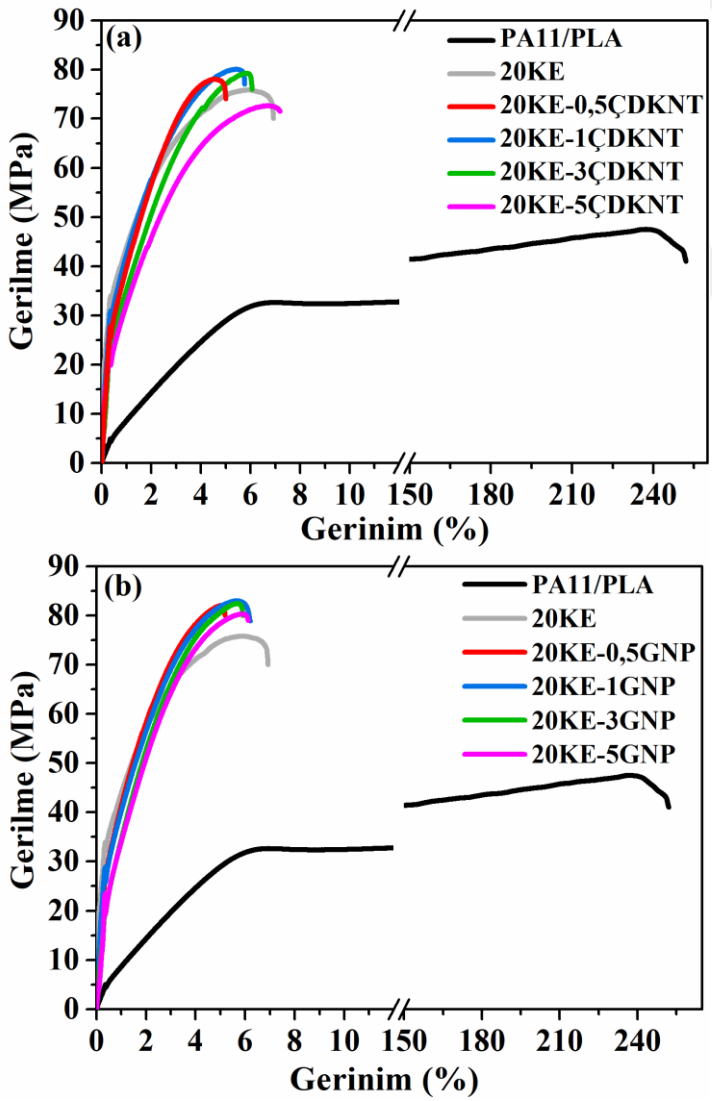


Şekil 4.81. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin çaprazlama geçiş noktası

4.3.4.Mekanik Özellikler

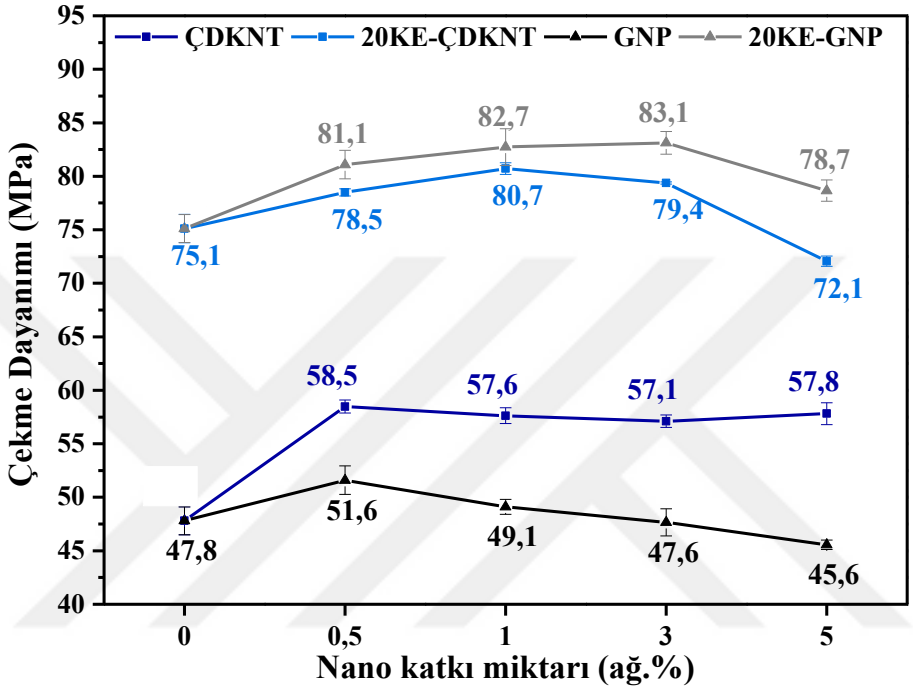
PA11/PLA matrisinin mekanik özelliklerine KE/ÇDKNT ve KE/GNP hibritlerinin ve miktarlarının etkilerini incelemek amacı ile çekme testi uygulanmış ve elde edilen gerilim-gerinim eğrileri Şekil 4.82 (a-b)'de verilmiştir.

PA11/PLA karışımının, akma bölgesinin ardından bir miktar gerinim sertleşmesi ve sünek kırılma davranışı eğride görülmektedir. 20KE ise herhangi bir boyun oluşumu olmaksızın gevrek kırılma davranışı sergilemiştir. 20KE kompozitine ÇDKNT eklenmesi ve miktarının artması kompozitin kırılma davranışında bir fark yaratmamıştır. Hibrit kompozitlerin çekme tokluğu PA11/PLA karışımına göre daha düşüktür.



Şekil 4.82. Hibrit kompozitlerin gerilme-gerinim eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP

PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP gerilme-gerinim eğrilerinden elde edilen mekanik özellikler Şekil 4.83-4.85'te gösterilmiştir. Tam bir karşılaştırma yapabilmek adına grafiklerde matris, 20KE, tek ÇDKNT, tek GNP, KE/ÇDKNT ve KE/GNP kompozitlerinin değerleri birlikte verilmiştir



Şekil 4.83. Tek ve KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin çekme dayanımları

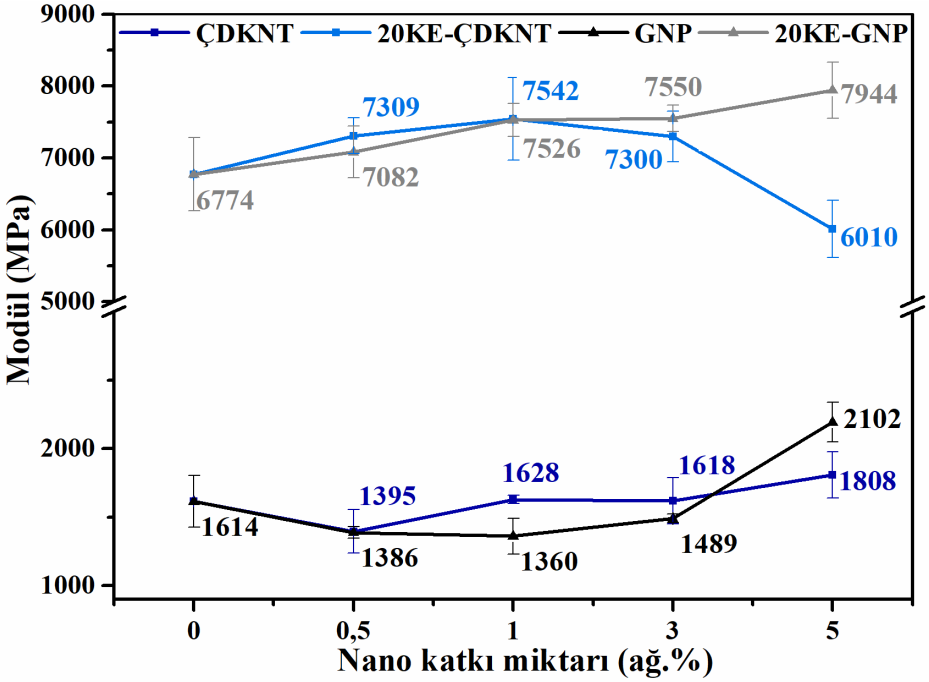
Şekil 4.83'te verilen çekme dayanımı sonuçlarına göre PA11/PLA'nın 47 MPa civarında olan çekme dayanımı %20 KE eklenmesi ile %57 artış sergilemiştir. Bu artış, SEM sonuçları ile desteklenen matris-elyaf uyumunun bir sonucudur. Daha önce Bölüm 4.2.6'da tek katkılı kompozitlerin mekanik özelliklerinde de açıklandığı gibi tek başına ÇDKNT eklendiği durum da tüm ÇDKNT miktarlarında çekme dayanımı matrise göre daha yüksektir. GNP eklendiği durumda ise çekme dayanımı önce yükselmiş artan GNP miktarı ile düşmüştür. Grafikten de görüldüğü gibi tek katkı durumunda ÇDKNT ilavesi daha fazla çekme dayanımı artığı sağlamıştır. Bu durum, ÇDKNT'nin polimer zincirleri ile mekanik kenetlenmesinin daha fazla olması ve GNP'lerin eksfoliasyonunun zor olması ile açıklanmaktadır (Daneshpayeh ve diğ., 2022).

20KE kompozitine %0,5-3 ÇDKNT eklenmesi ile 20KE'nin 75,1 olan çekme dayanımı 20KE-5ÇDKNT kompozitine kadar %4,5 ila %5,7 oranında artış sergilemiştir. ÇDKNT miktarı %5'e yükseldiğinde ise çekme dayanımında %3,9'luk bir düşüş olmuştur. Düşük ÇDKNT içeriğinde KE ve ÇDKNT sinerjik bir etki yaratırken artan ÇDKNT miktarı dayanımı düşürmüştür. Ancak, incelenen tüm katkı oranlarında PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibritlerinin çekme dayanımları tek katkı içeren PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerine göre oldukça yüksektir.

20KE kompozite GNP ilavesi ile de çekme dayanımı yükselmiştir. %0,5-5 GNP içeren hibrit kompozitlerin dayanımları 20KE kompozitine göre yaklaşık %7,9 ila %4,8 oranında artış sergilemiştir. En yüksek çekme dayanımı 83,1 MPa olarak 20KE-3GNP'de gözlenirken, GNP miktarı %5'e çıktığında dayanım bir miktar düşmüştür. Ancak hala tek katkı içeren 20KE'ye göre yüksektir. Dahası PA11/PLA/KE/GNP hibritlerinin çekme dayanımları PA11/PLA/GNP kompozitlerine göre de yüksektir. Yani KE ve GNP birlikte eklendiklerinde sinerjik bir etki oluşturmuşlardır.

Polimer kompozitlerin mekanik özelliklerinin her bir bileşenin özelliklerine, arayüzeyin doğasına ve matris-katkı etkileşimlerine bağlı olduğu iyi bilinmektedir. Bu nedenle her iki hibrit katkı durumunda gerçekleşen çekme dayanımı artışı çeşitli faktörlerle açıklanabilir. İlk olarak, liflerin varlığı nedeniyle nano katkıların topaklanmaları görece azalmış olabilir. Bu morfolojik iyileşme SEM sonuçlarında da açıklanmıştır. Bu da katkıların takviye etkisini iyileştirmiş olabilir (Karatas ve diğ., 2019; Szakács ve Mészáros, 2018). Bir diğer faktör ise matris ve katkıların arayüzey etkileşimleridir. Nano katkıların, elyaf ile polimer matrisinin arasında yeni bir ara faz oluşturarak köprü görevi görebildiği raporlanmıştır (Karatas ve diğ., 2019; Kim ve diğ., 2019; Salinier ve diğ., 2013; Zakaria ve diğ., 2019). Bu da KE ile matris arasındaki ara yüzey etkileşimlerini iyileştirebilir. Ara yüzeydeki stres konsantrasyonu azalacağından elyafa daha etkin bir stres transferi gerçekleşir ve mekanik özelliklerde iyileşmeler olur (Karatas ve diğ., 2019; X. Yang ve diğ., 2013). Bu bilgilere göre beklenen mekanik özellik gelişmesi hem PA11/PLA/KE/ÇDKNT hem de PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinin çekme dayanımlarında gözlenmiştir. Diğer yandan nano katkıların miktarı %5'e çıktığında gerçekleşen dayanım düşüşü topaklanarak stres yoğunlaştırıcı noktalar olarak davranmalarına atfedilebilir (Karslı ve diğ., 2014; Szakács ve Mészáros, 2018).

Şekil 4.84'te tek ÇDKNT, GNP ve KE hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin modül değerleri görülmektedir.



Şekil 4.84. Tek ve KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin modülleri

PA11/PLA karışımı 1614 MPa modüle sahip iken, bu değer %20 KE eklenmesi ile 4 kat artarak 6700 MPa civarına yükselmiştir. 20KE kompozitine nano katkıların ilavesinin de modülde artış sağladığı görülmektedir. Çekme sonuçlarında olduğu gibi KE/ÇDKNT ve KE/GNP hibritlerinin sinerjik etkisi modülde de elde edilmiştir denilebilir.

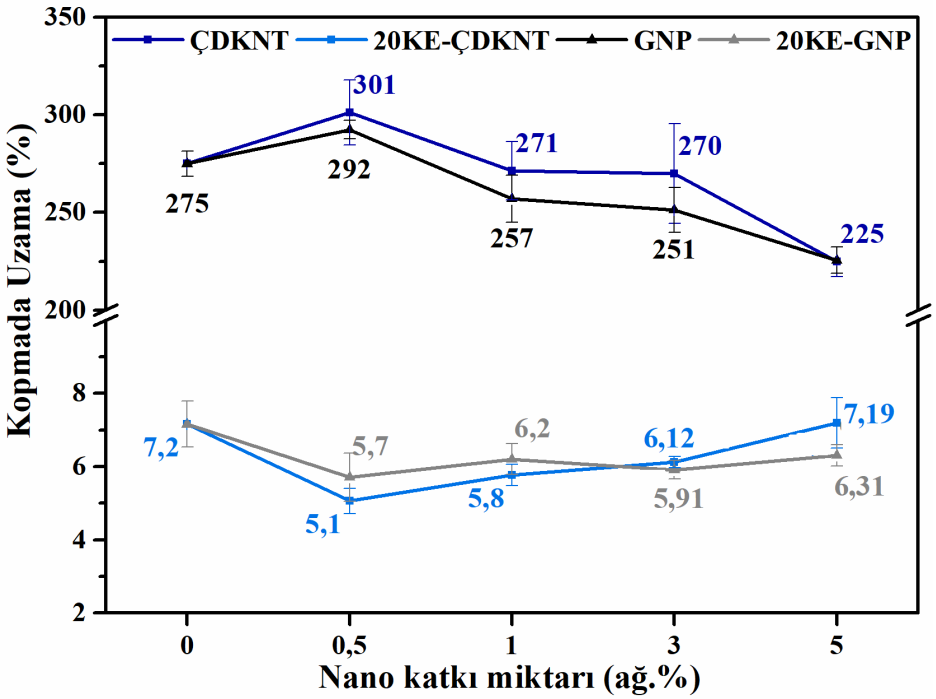
20KE kompozitine %0,5-5 ÇDKNT eklenmesi ile modül %5 ÇDKNT miktarına kadar artış sergilemiş, 20KE-5ÇDKNT kompozitinde ise modül 20KE'ye göre yaklaşık %11 düşmüştür. Topaklanma ve tüplerin dolaşması sonucu, azalan temas alanı ve görece zayıflayan arayüzey etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülen bu durum çekme dayanımı sonuçları ile de paraleldir (Arao ve diğ., 2013). KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin modülleri PA11/PLA/ÇDKNT ile karşılaştırıldığında belirgin bir artış olduğu görülmektedir. ÇDKNT'lerin hibrit katkı durumunda görece iyileşen dağılımları ve ayrıca KE'nin takviye etkisi bu sonuca yol açmıştır.

GNP ise tüm miktarlarda herhangi bir düşüş olmadan modül artışı sağlamıştır. Modül 20KE-5GNP'de 7944 MPa'a kadar yükselmiştir. Yüksek katkı miktarında düzlemsel

yapıdaki GNP'ler yapıyı kapladığından matrisçe zengin bölgeler daha azdır bu da takviye etkisini geliştirebilmektedir (X. Yang ve diğ., 2013). Benzer bir sonuç PEEK/KE/GNP kompozitleri için de gözlenmiştir (Papageorgiou ve diğ., 2019). 20KE-5GNP kompozitinde dayanımın düşüp modülün düşmemesi modülün elastik bölgeden, dayanımın ise gerinimin yüksek olduğu ve hasar birikiminin olduğu bölgeden hesaplanmasından kaynaklanmaktadır. PA11/PLA/GNP kompozitlerinde de aynı durum gözlenmiştir. Ek olarak, KE/ÇDKNT hibritlerinde olduğu gibi KE/GNP hibritlerinin modülleri de PA11/PLA/GNP'ye daha yüksektir.

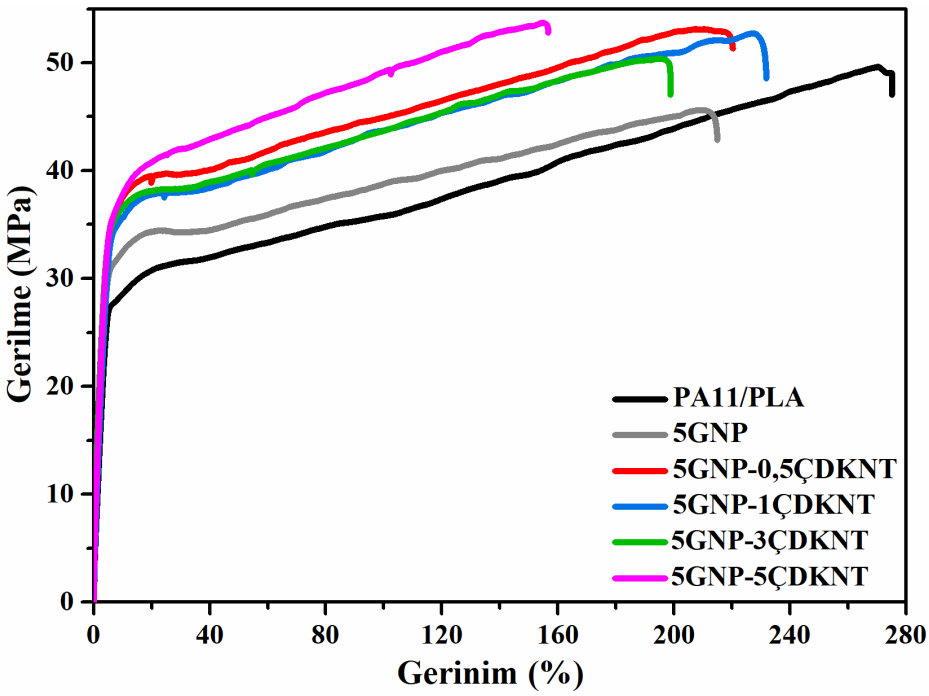
PA11/PLA/KE kompozitinin çekme dayanımı ve modülüne GNP ve ÇDKNT'nin çekme etkileri karşılaştırmalı olarak incelenecek olursa genel olarak KE/GNP hibrit katkısının sinerjik etkisinin daha belirgin olduğu görülebilir. PA11/PLA/KE/GNP'lerin hem çekme dayanımları hem de modülleri genel olarak daha yüksektir. Dahası, tek nano katkı ilavesi durumunda ÇDKNT takviyeli kompozitler GNP'ye göre daha yüksek değerler sergilemesine rağmen hibrit katkı durumunda özellikle çekme dayanımı sonuçlarında tam tersi elde edilmiştir. Bu durumun kompozitteki elyaf boyu dağılımından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.75'e göre genel olarak ÇDKNT'lerin liflerin kırılması üzerinde GNP'lere göre daha fazla etkisi olduğundan daha önce bahsedilmişti. Buna göre PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinde KE boylarının daha kısa olması elyafın takviye etkisini görece düşürerek mekanik dayanımın daha düşük olmasına yol açmaktadır (Szakács ve Mészáros, 2018). Ayrıca rastgele dağıtılmış GNP'lerin enjeksiyon sırasında 1D yapılarından dolayı yönlenme eğiliminde olan ÇDKNT'lere göre mekanik özellikleri daha çok geliştirdiği de raporlanmıştır (Potts ve diğ., 2011; Safdari ve Al-Haik, 2018). KE/GNP hibritlerinde grafenlerin 2D tabakalı yapılarından dolayı matris-katkı ve elyaf-grafen etkileşimlerinin ve temas noktalarının daha fazla olması da muhtemeldir ve bu da mekanik özellikleri olumlu etkilemiştir.

Şekil 4.85'te tek ÇDKNT, GNP ve KE hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin kopmada uzama değerleri görülmektedir. Sünek yapıdaki matrisin uzaması %20 KE ilavesi ile keskin bir düşüş sergilemiştir. Bu düşüş rijit KE'nin yapıya eklenmesi ile polimer zincir hareketlerinin kısıtlanmasından kaynaklanmaktadır. 20KE kompozitine ÇDKNT ve GNP ilavesi ile de hibrit kompozitler kırılgan davranışa devam etmiştir. Hibrit katkı ilavesi kompozitin uzamasında kayda değer bir değişime yol açmamıştır.



Şekil 4.85. Tek ve KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin kopmada uzama değerleri

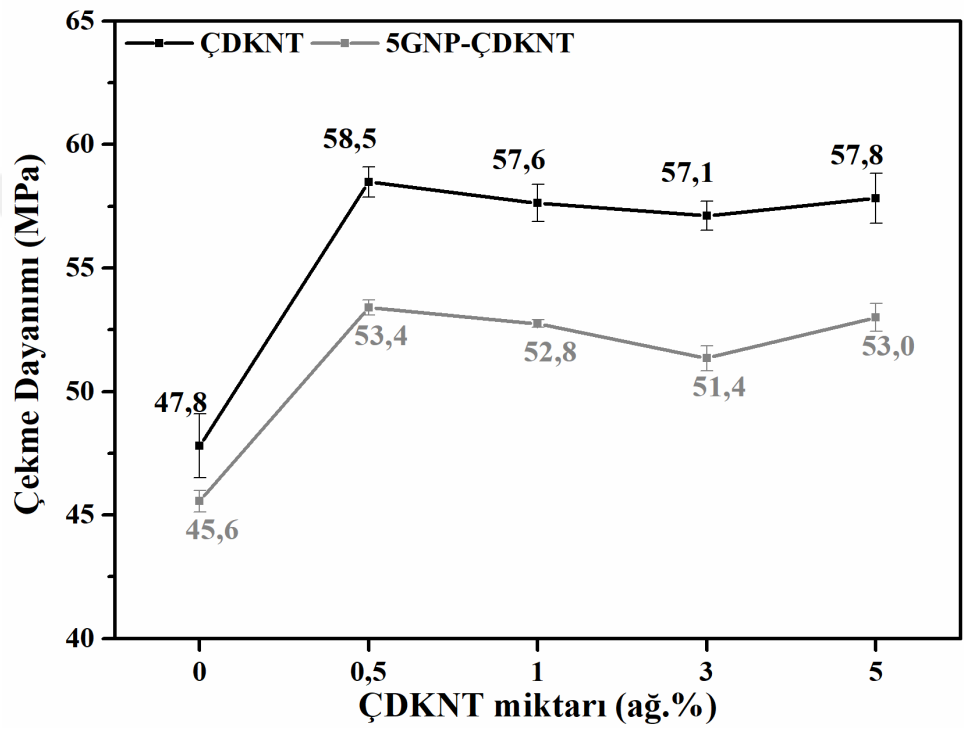
Nano katkılı PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin gerilme gerinim eğrileri Şekil 4.86'da verilmiştir.



Şekil 4.86. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin gerilme-gerinim eğrileri

PA11/PLA karışımı ve 5GNP kompoziti akma noktasından sonra belirgin bir gerinim sertleşmesi davranışı sergilemiştir. 5GNP'ye eklenen ÇDKNT ile kompozitlerin gerinim değeri düşmüş ancak hala sünek denilebilecek davranış devam etmiştir.

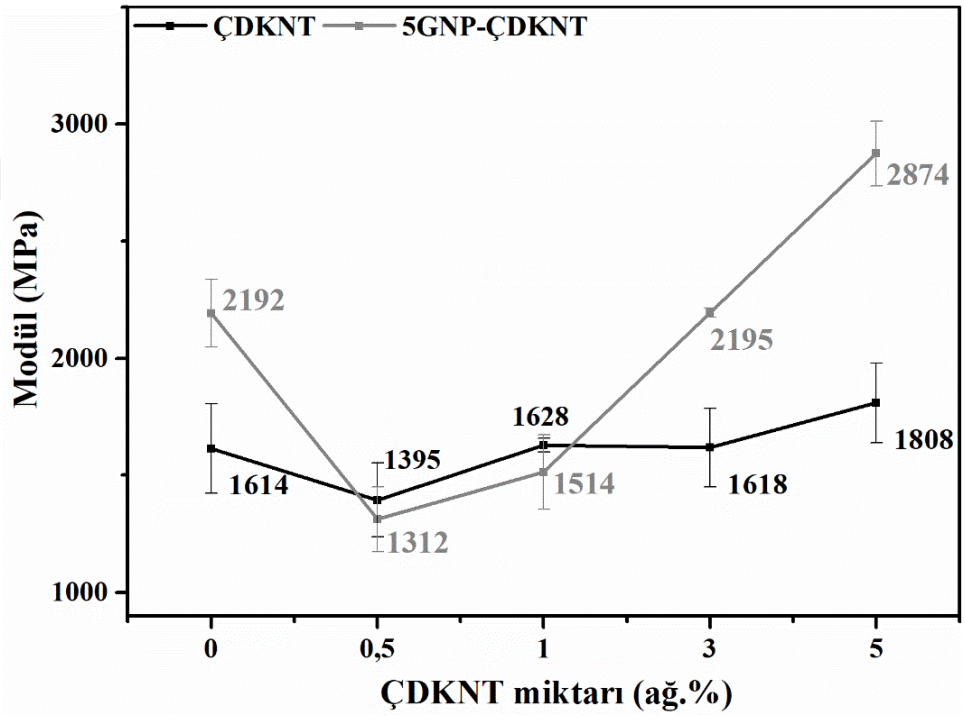
PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin gerilme-gerinim eğrilerinden elde edilen mekanik özellikler Şekil 4.87-4.89'da tek ÇDKNT içeren PA11/PLA/ÇDKNT kompoziti ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.87. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin çekme dayanımları

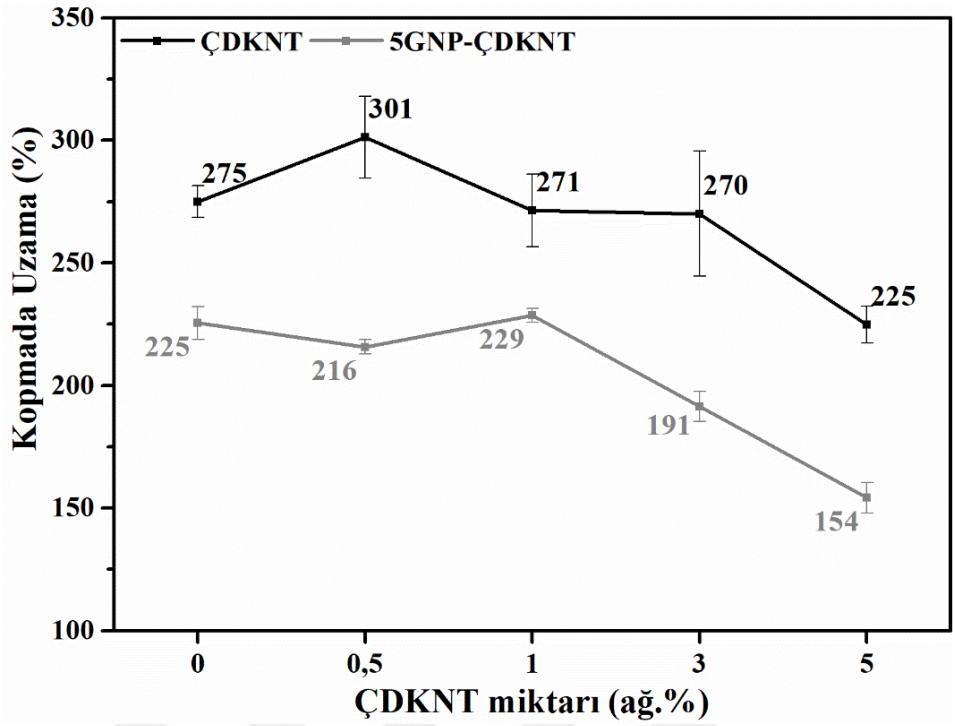
PA11/PLA karışımına %5 GNP eklendiğinde dayanım %3 düşmüş ve 45,6 MPa olarak ölçülmüştür. Yüksek miktardaki GNP'nin topaklanması ve yeniden istiflenmesi matrise göre düşük çekme dayanımına neden olmuştur. 5GNP'ye ÇDKNT ilavesi çekme dayanımını iyileştirmiştir. %0,5 ÇDKNT dayanımda %17'lik artış sağlarken, değişen ÇDKNT miktarının belirgin bir etkisi yoktur. GNP ve ÇDKNT'nin birlikte eklenmesi ile sadece GNP içeren 5GNP kompozitine göre gelişen çekme dayanımı ÇDKNT'nin bireysel takviye etkisine atfedilebilir. Çünkü grafikten de görülebileceği gibi hibrit GNP/ÇDKNT kompozitlerinin çekme dayanımı tek ÇDKNT içerenlere göre düşüktür. Bu durumda GNP'nin ÇDKNT dağılımı üzerinde olumlu bir etki yaratmadığı söylenebilir.

Şekil 4.88'de verilen modül sonuçlarına göre 5GNP ilavesi matrisin modülünü %35 kadar bir artış sergilemiştir. 5GNP'ye eklenen %0,5 ÇDKNT modülde belirgin bir düşüşe yol açmış ve artan ÇDKNT miktarı ile modül yeniden yükselmiştir. 5/3 ve 5/5 GNP/ÇDKNT hibritlerinin modülleri hem 5GNP hem de 3 ve 5 ÇDKNT kompozitlerine göre yüksektir. Artan katkı miktarı ile matriste daha büyük alan kaplayan katkıların bireysel modülleri kompozit modülü üzerinde baskın rol oynayarak daha sert bir yapı elde edilmesini sağlamıştır.



Şekil 4.88. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin modül değerleri

Şekil 4.89 PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin kopmada uzama sonuçlarını göstermektedir. PA11/PLA karışımının uzama değeri %5 GNP ilavesi ile %18 kadar düşmüştür. Benzer bir etki PA11/PLA/5ÇDKNT kompozitinde de mevcuttur. Aynı şekilde hibrit katkılama ile de artan katkı miktarı esnekliğin düşmesine neden olmuştur. En düşük kopmada uzama değeri 5GNP/5ÇDKNT için %154 olarak ölçülmüştür. Yüksek katkı miktarlarında polimer zincir hareketlerinin kısıtlanmasından dolayı gerçekleşen bu düşüş beklenen bir durumdur. Yine de nano katkılı kompozitlerin KE içerenlere göre oldukça sünek olduğu açıktır.



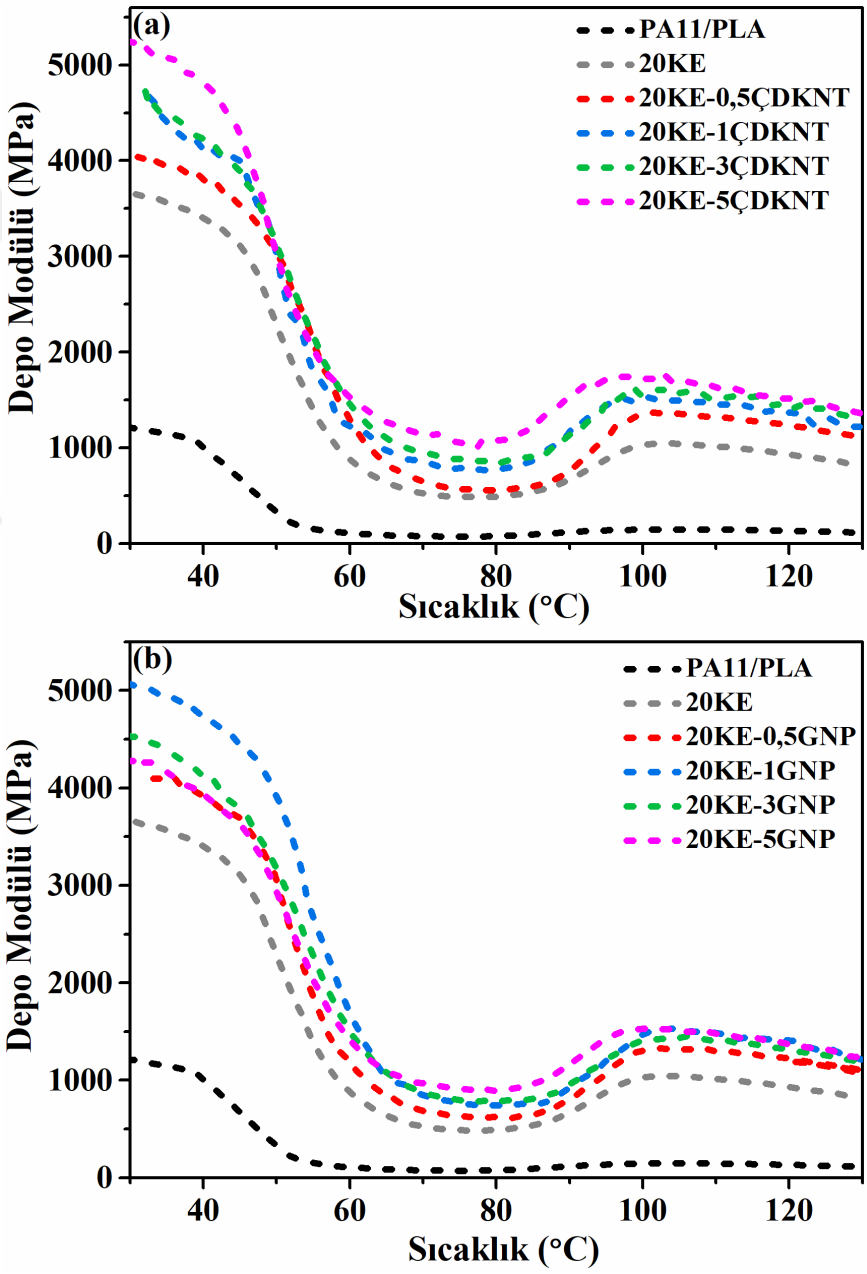
Şekil 4.89. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerin kopmada uzamaları

4.3.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Hibrit katkılı kompozitlerin depo modülü (E'), kayıp modülü (E") ve sönümleme faktörü (tan δ) sıcaklık ve katkı miktarına bağlı olarak belirlenmiş ve tezin bu bölümünde tartışılmıştır.

PA11/PLA/KE/ÇDKNT ve PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin sıcaklık-E' eğrileri Şekil 4.90 (a-b)'de verilmiştir. PA11/PLA karışımına KE eklenmesi ile E' hem camsı hem de kauçuksu bölgede belirgin bir artış sergilemiştir. 30 °C'de 1200 MPa olan matrisin depo modülü %20 KE eklenmesi ile 3650 MPa'a yükselmiştir. Bu artış rijit KE'nin yapıya eklenmesi ile malzemenin sertliğini ve enerji depolama yeteneğini artırmasına atfedilebilir. 20KE kompozitine hem ÇDKNT hem de GNP eklendiği durumda hibrit kompozitlerin depo modülleri 20KE'ye göre yüksektir. %0,5 ÇDKNT ilavesi camsı bölgedeki E' değerini 3900 MPa civarına yükseltmiş, bu artış artan ÇDKNT yüklemesi ile devam etmiştir. En yüksek E' değerini 20KE-5ÇDKNT kompoziti sergilemiştir. KE ile kısıtlanmış olan polimer zincir hareketleri, silindirik yapıdaki ÇDKNT'lerin matris ile mekanik kenetlenmesi sonucu daha da engellenmiş ve daha sert bir faz oluşmuştur. Ayrıca, çekme testi sonuçlarında da etkileri görülen ÇDKNT'lerin elyaf-matris arasında

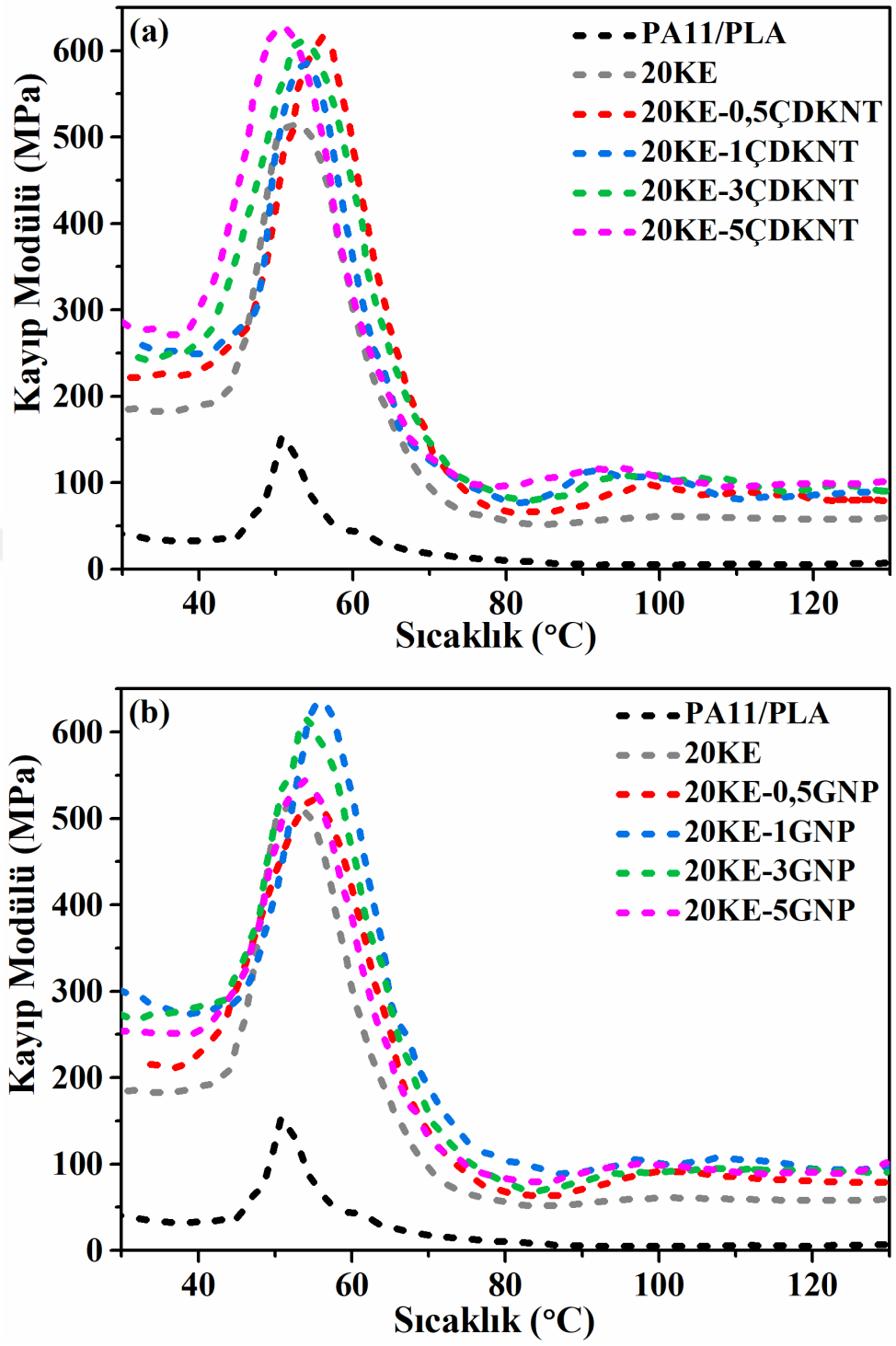
köprüleme görevi görerek etkileşimleri iyileştirmesi depo modülünde de artış sağlamıştır (Rasana ve diğ., 2019; Salinier ve diğ., 2013). PA11/PLA/ÇDKNT kompozitleri ile karşılaştırıldığında da KE/ÇDKNT hibritlerinin E' değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin 35 °C'de 0,5ÇDKNT kompozitinin E' değeri 1209 MPa iken 20KE-0,5ÇDKNT'nin 3934 MPa'dır. Bu sonuç KE'nin takviye etkisi ve ÇDKNT'lerin KE/matris etkileşimlerini iyileştirmelerine atfedilebilir. KE ve ÇDKNT'nin E' üzerindeki sinerjik etkisi açıkça görülmektedir.



Şekil 4.90. KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin depo modülü eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP

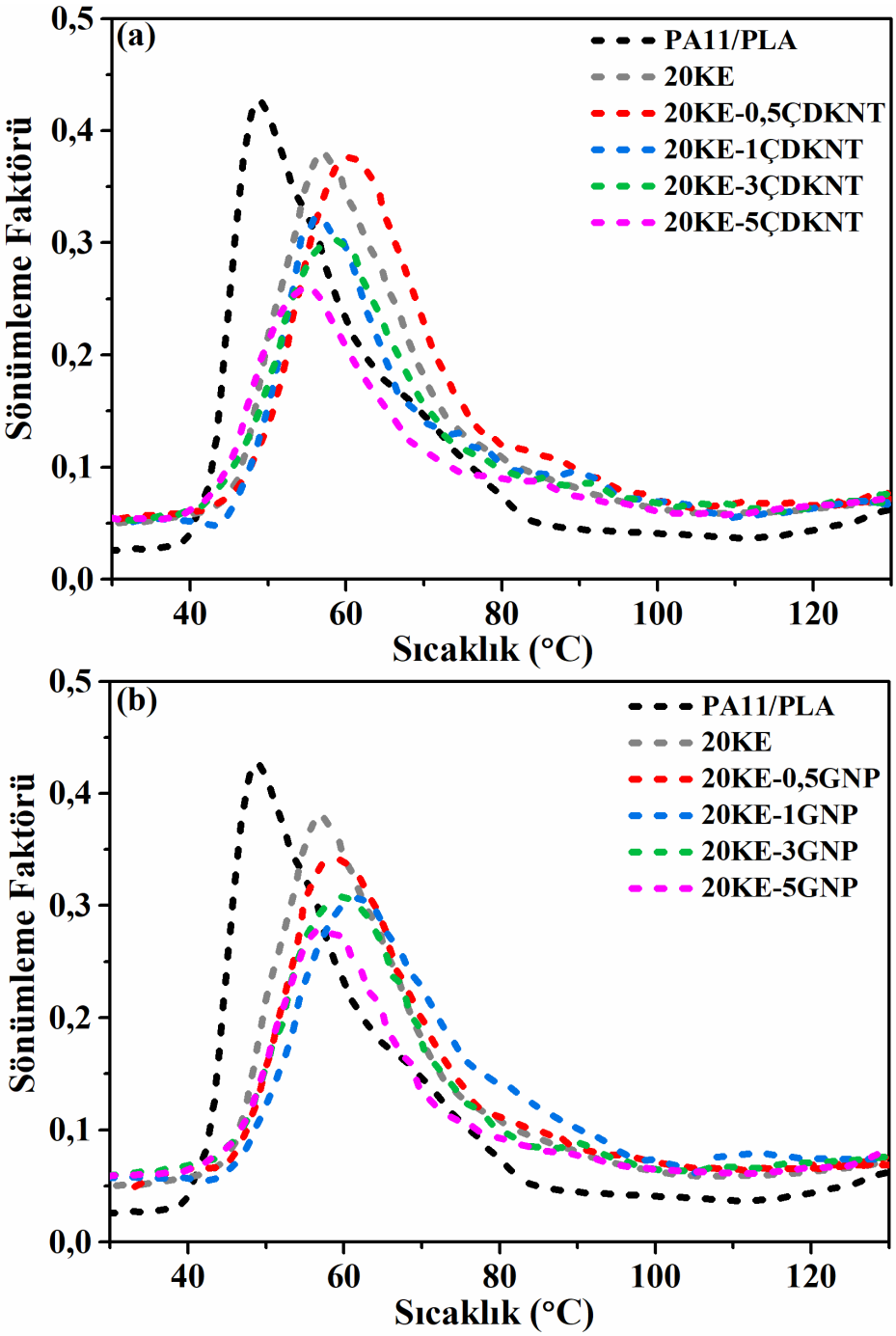
PA11/PLA/KE/GNP kompozitinin depo modülü KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinden farklı olarak %1 GNP ilavesine kadar yükselmiştir. En yüksek E' değerini 20KE-1GNP 5000 MPa civarında sergilerken, artan GNP miktarı camsı bölgede E' düşüşüne yol açmıştır. Kompozit içinde GNP artışı ile bölgesel topaklanmalar oluşmaktadır. Bu durumda matris ile GNP arasındaki etkin ara yüzey alanı azalacağından matristen katkıya etkin bir stres transferi gerçekleşemez ve bu topaklar stress yoğunlaştırıcı noktalar olarak davranabilir. Bunun sonucunda malzemenin enerji depolama yeteneği zayıflamaktadır (Rasana ve diğ., 2019; Sutar ve diğ., 2021). Yüksek miktarda eklendiği durumda gerçekleşen düşüşe rağmen PA11/PLA/KE/GNP hibritlerinin E' değerleri hem 20KE hem de PA11/PLA/GNP kompozitlerinden belirgin şekilde yüksektir.

Şekil 4.91'de verilen kayıp modülü grafikleri incelendiğinde, PA11/PLA'ya %20 KE eklenmesi ile depo modülüne benzer şekilde hem camsı hem de kauçuksu bölgede kayıp modülü belirgin şekilde yükselmiştir. E" pik yüksekliği artmış ve eğri genişlemiştir. KE ilavesi polimer-katkı arayüzeyindeki sürtünme hareketi sonucu enerji kayıpları artmış ve sonuç olarak pik yükseklikleri artmıştır. Ayrıca, KE polimer matrisin gevşeme sürecini inhibe ederek pik genişlemesine neden olmuştur. Nano katkıların eklenmesi ile de 20KE'nin E" artış sergilemiştir. Her iki katkı için hibrit kompozitlerin kayıp modülleri genel olarak 20KE'ye göre yüksek ve eğriler daha geniştir. Camsı ve kauçuksu bölgelerdeki E" artışı gelişmiş enerji dağılımını göstermektedir ve iç sürtünmenin artması ile açığa çıkan enerji ile ilişkilidir (Cruz ve diğ., 2022). Kayıp modülü piklerindeki genişleme ise nano katkı ilavesinin polimer zincirlerinin relaksasyonunu inhibe ettiğini düşündürmektedir (Jyoti ve Arya, 2020; Rasana ve diğ., 2019). Bu sonuç reolojik analiz sonuçları ile de uyumludur. Ayrıca, depo modülü verileri ile paralel şekilde PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinde 35 °C'de en yüksek E" değerini 20KE-5ÇDKNT sergilerken, PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinde 20KE-1GNP sergilemiştir.



Şekil 4.91. KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin kayıp modülü eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP

Şekil 4.92 (a-b)'de PA11/PLA/KE/ÇDKNT ve PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin sönümleme faktörü (tan δ) eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.92. KE/nano katkı hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin sönümleme faktörü eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP

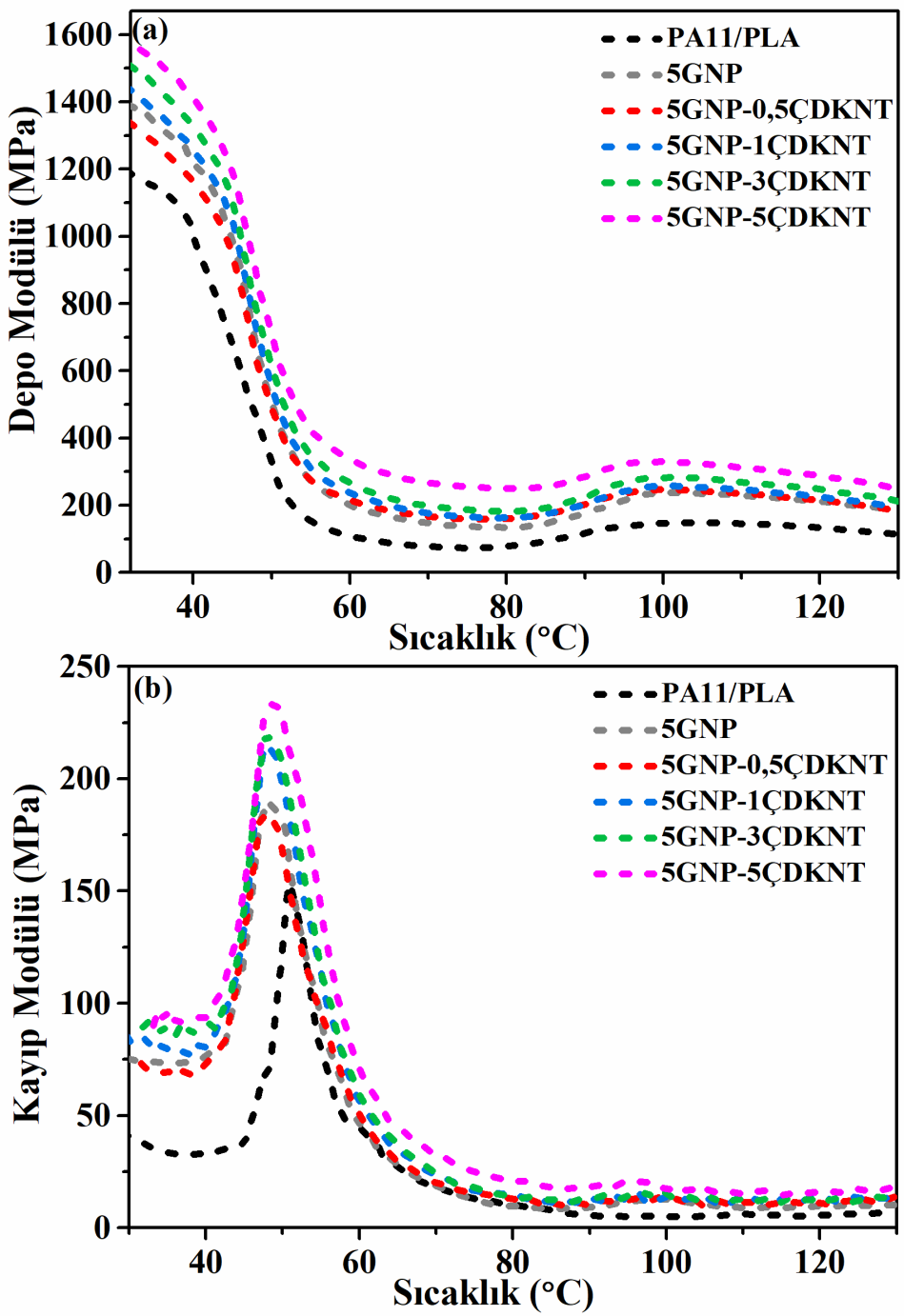
Kayıp modülünün depo modülüne oranı mekaniksel kayıp faktörünü (sönümleme) ifade etmektedir. DMA sonucu elde edilen tan δ eğrilerinin pikleri malzemenin T_g değeri ile ilgili bilgi vermektedir. Eğriler incelendiğinde matrisin T_g'sinin KE takviyesi ile arttığı görülmektedir. Yapıdaki KE'ler polimer zincirlerinin segmental hareketini kısıtlayarak camsı geçişin daha geç olmasına neden olmuşlardır.

20KE kompozitine %0,5 ve %1 GNP eklenmesi ile T_g değeri sırasıyla 58 °C ve 62 °C'ye yükselmiştir. Bu da nano katkı ilavesi ile polimer zincirlerinin dolaşıklığının artmasının ve zincir hareketliliğinin kısıtlanmasının bir sonucudur (Karatas ve diğ., 2019). GNP miktarı %3 ve %5'e yükseldiğinde ise T_g değeri sırasıyla 60 °C ve 58 °C'ye düşmüştür. Yüksek orandaki GNP matris içinde belirli bölgelerde topaklanarak zincir hareketlerini kısıtlama etkisi azaltmış ve serbest hacmi artırmış olabilir (Rashmi ve diğ., 2018). Ayrıca, Tablo 4.8'de verilen, 35 °C'deki dolaşıklık derecesi de yüksek GNP miktarında daha düşüktür ve bu durum T_g düşüşünü açıklamaktadır. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinde %0,5 ÇDKNT yüklemesinde T_g 60 °C'ye yükselmiş, artan ÇDKNT miktarı T_g'yi 58 °C'ye kaydırmıştır. Bu durum GNP durumunda da olduğu gibi, ÇDKNT ilavesi ile polimer zincirleri arasındaki serbest hacim artışına atfedilebilir.

Her iki hibrit kompozit için tan δ eğrilerinin genişlikleri de düşük katkı durumunda bir miktar artarken, katkı miktarı yükseldiğinde dolaşıklığın azalmasının bir sonucu olarak düşmüştür. Camsı geçiş esnasında polimer zincirleri görece daha kolay gevşemiştir. Karışımın tan δ pik yüksekliği KE, KE/GNP ve KE/ÇDKNT ilavesi ile giderek düşmüştür. Bu da polimer segmentleri arasındaki sürtünmenin üstesinden gelinmesi gereken mekanik kayıpta bir azalmaya işaret etmektedir (Díez-Pascual ve diğ., 2014)

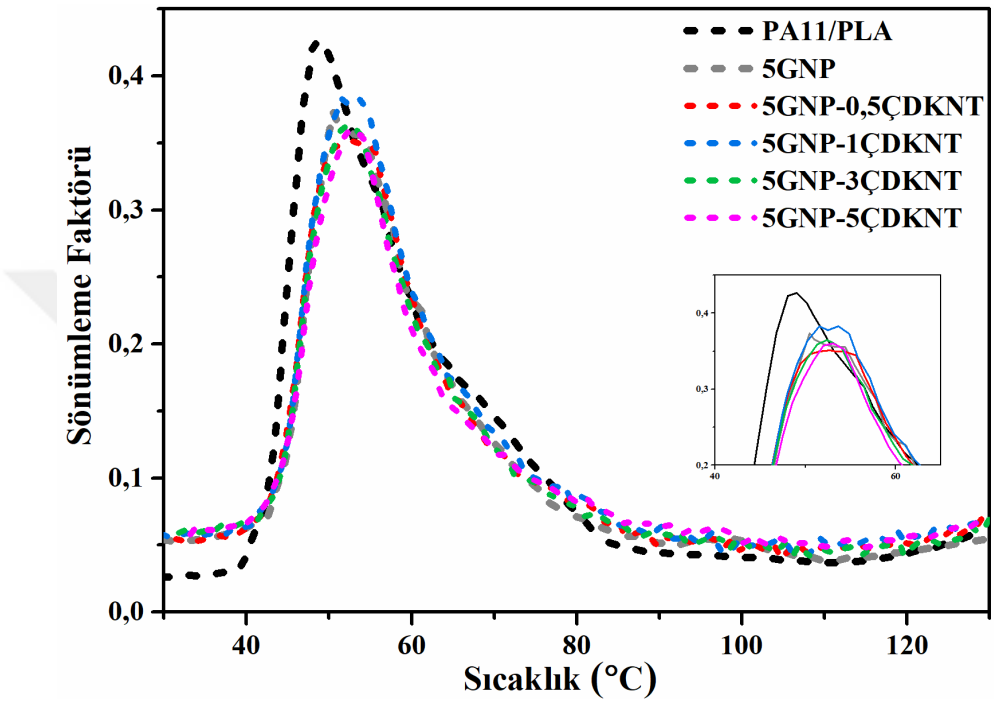
PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin sıcaklık-E' ve E'' eğrileri Şekil 4.92 (a-b)'de verilmiştir. PA11/PLA karışımına %5 GNP ilavesi durumunda kısıtlanan zincir hareketliliğinden dolayı E' %15 civarı artmıştır. 5GNP'ye eklenen ÇDKNT ile de E' devam etmiş ve en yüksek E' değerini 5GNP-5ÇDKNT hibrit kompoziti sergilemiştir. Tablo 4.4 ve 4.8 karşılaştırıldığında GNP/ÇDKNT hibritlerinin E' değerlerinin 5GNP/5ÇDKNT kompozitine kadar PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinden de yüksek olduğu görülebilir. Örneğin 35 °C'de 3ÇDKNT'nin E' değeri 1376 MPa iken 5GNP/3ÇDKNT'nin 1447 MPa'dır. 5ÇDKNT ve 5GNP/5ÇDKNT'de ise E' sırasıyla 1545 ve 1530 MPa'dır. GNP ve ÇDKNT'nin matrise birlikte eklenmeleri ile görece gelişen dağılımları ve matris ile etkileşimleri depo modülü üzerinde sinerjik etki yaratarak enerji depolama yeteneğini geliştirmiştir. Benzer sonuçlar Jyoti ve arkadaşları tarafından ABS/ÇDKNT/indirgenmiş grafen oksit kompozitleri için de raporlanmıştır (Jyoti, Babal, ve diğ., 2018).

Şekil 4.93 (b)'de verilen eğrilere göre %5 GNP ilavesi ile E" belirgin şekilde artmıştır. Hibrit katkı durumunda da hem camsı hem de kauçuksu bölgede en yüksek E" değeri 5GNP/5ÇDKNT'ye aittir. Polimer-katkı ve katkı-katkı arayüzeyindeki sürtünme hareketi sonucu enerji kayıpları artmış ve sonuç olarak pik yükseklikleri artmıştır.



Şekil 4.93. PA11/PLA/KE/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin (a) depo modülü (b) kayıp modülü eğrileri

PA11/PLA/KE/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin sönümleme faktörü eğrileri Şekil 4.94'te görülmektedir. 5GNP ve tüm hibrit kompozitlerin T_g değerlerinin matrise göre yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. 5GNP'ye eklenen ÇDKNT T_g değerinde kayda değer bir değişim yaratmamıştır. Rijit katkı ilavesi ile artan sertlik sonucu kompozitlerin pik yükseklikleri matrise göre düşmüştür.



Şekil 4.94. PA11/PLA/KE/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin sönümleme faktörü eğrileri

Tablo 4.9'da tüm hibrit kompozitlerin camsı ve kauçuksu bölgelerdeki E' değerleri, takviye verimliliğini gösteren C faktörleri ve dolaşıklık dereceleri (N) sunulmuştur. C faktörü, malzeme T_g'yi geçerken sıcaklıktaki artışla modül düşüşünün bir ölçüsüdür ve düşük C faktörü katkının matriste daha az modül düşüşü sağladığını göstermektedir (Jyoti, Babal, ve diğ., 2018). 20KE kompozitine eklenen ÇDKNT ve GNP, C faktöründe düşüş sağlamıştır. Benzer şekilde 5GNP'ye eklenen ÇDKNT'nin de C faktörünü düşürdüğü görülmektedir. Üç farkı hibrit kompozitinin tamamının C faktörü değerleri tek katkılı PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerine göre düşüktür (Bkz. Tablo 4.4). Yani camsı geçişten sonra gerçekleşen depo modülü düşüşleri hibrit katkılama durumunda azalmıştır. Hibrit katkılar sinerjik bir etki yaratarak daha sert ve kararlı bir kompozit yapısı oluşturarak takviye etkisini iyileştirmişlerdir (Andrzejewski ve diğ.,

2018). KE/nano katkı hibritlerinin C faktörü GNP/ÇDKNT'ye göre daha düşüktür ve modüllerdeki yükseklik de bu durumu desteklemektedir.

Tablo 4.9. Hibrit kompozitlerin DMA verileri

Numune	Camsı bölgede E' 35 °C (MPa)	Kauçuksu bölgede E' 80 °C (MPa)	C Faktör	Dolaşıklık derecesi (N) (mol/m^3)	
				35 °C	80 °C
PA11/PLA	1150,2	78,1	-	74 859	4 432
20KE	3554,1	493,5	0,49	231 307	28 023
20KE-0,5ÇDKNT	3934,8	558,5	0,47	256 087	31 716
20KE-1ÇDKNT	4344,9	782,3	0,37	282 778	44 422
20KE-3ÇDKNT	4445,3	844,4	0,35	289 307	47 952
20KE-5ÇDKNT	5078,9	1078,3	0,31	330 550	61 234
20KE-0,5GNP	4123,7	624,4	0,44	268 379	35 456
20KE-1GNP	4948,5	771,9	0,43	322 059	43 832
20KE-3GNP	4462,3	784,4	0,38	290 416	44 542
20KE-5GNP	4146,2	892,1	0,32	269 843	50 658
5GNP	1337,5	132,8	0,68	87 044	7 539
5GNP-0,5ÇDKNT	1288,0	160,1	0,55	83 826	9 091
5GNP-1ÇDKNT	1375,2	163,5	0,57	89 501	9 228
5GNP-3ÇDKNT	1447,4	182,6	0,54	94 200	10 369
5GNP-5ÇDKNT	1530,2	250,7	0,41	99 589	14 236

Dolaşıklık derecesi N, dolaylı olarak, katkının polimer matris içindeki dağılma derecesi ve etkileşimleri ile ilgili bilgi vermektedir. PA11/PLA karışımına KE eklenmesi ile N değerleri artmıştır. 20KE kompozitine ÇDKNT ve GNP ilavesi ile N'de artış sağlamıştır. GNP/ÇDKNT hibritlerinde de benzer etkiler gözlenmiştir. Polimer matrisine katkı ilavesi, polimer zincirlerinin dolaşıklığını arttırmış ve arayüzey geriliminde azalma sağlamıştır. Tüm hibrit kompozitlerin N değerleri tek katkılı kompozitlere göre de oldukça yüksektir. Hibrit katkılama durumunda hem katkı-katkı hem de katkı-polimer etkileşimleri etkin olduğundan dolaşıklık yoğunluğu daha da artmaktadır. Dolaşıklık artışı ile daha etkin bir stres transferi gerçekleme olasılığı mevcuttur (Jyoti, Babal, ve diğ., 2018; Panwar ve Pal, 2017). Bu da malzemenin mekanik ve eriyik kararlılığının da arttığına işaret eder. Hibrit katkılama durumundaki mekanik, termo-mekanik ve reolojik modüllerdeki artış bu durumu desteklemektedir. Aynı zamanda zincir dolaşıklığındaki

artış T_g artışına da neden olacaktır. Sönümleme faktörü eğrilerinde tüm kompozitlerin T_g değerlerinin matristen yüksek olduğu görülebilmektedir. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinde 35 °C'deki en yüksek dolaşıklık derecesini 1GNP sergilemiştir ve depo modülü ve kayıp modülü değerleri ile de uyumludur.

4.3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizleri

Hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin ısıl özelliklerinin belirlenmesi için DSC ölçümleri gerçekleştirilmiş ve tüm kompozitlerin DSC termogramlarından elde edilen T_g, T_{cc}, T_m, T_c ve % X_c değerleri Tablo 4.10'da özetlenmiştir.

Tablo 4.10. Hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin DSC verileri

Numune	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_c (°C)	T_m^{PLA} (°C)	T_m^{PA11} (°C)	X_c^{PA11} (%)	X_c^{PLA} (%)
PA11	-	-	151,9	-	182,0	16,2	-
PLA	59,8	121,2	-	149,0	-	-	0,44
PA11/PLA	49,6	109,9	151,1	146,5	184,0	12,9	2,3
20KE	51,0	-	150,0	-	184,2	16,3	-
20KE-0,5ÇDKNT	50,7	118,1	161,1	145,6	183,5	17,4	4,6
20KE-1ÇDKNT	49,9	118,9	161,2	144,3	183,5	18,2	6,2
20KE-3ÇDKNT	50,7	115,0	160,4	146,5	186,3	17,1	5,5
20KE-5ÇDKNT	51,3	115,1	161,7	146,3	185,2	17,3	5,6
20KE-0,5GNP	48,4	-	155,6	145,1	184,2	16,9	3,4
20KE-1GNP	48,8	-	155,7	145,5	184,7	18,4	3,6
20KE-3GNP	49,5	-	158,5	145,4	184,3	17,9	3,4
20KE-5GNP	48,4	122,2	158,7	146,5	185,6	17,5	1,14
5GNP	52,6	-	159,1	148,3	186,6	15,6	4,6
5GNP-0,5ÇDKNT	50,0	-	159,9	145,0	183,5	17,1	2,5
5GNP-1ÇDKNT	50,3	-	160,1	145,7	183,7	18,7	3,1
5GNP-3ÇDKNT	51,5	-	160,0	146,3	185,1	15,4	6,7
5GNP-5ÇDKNT	50,0	-	167,3	145,1	183,8	18,5	8,5

DSC sonuçlarına göre, PA11/PLA/KE kompozitinin 51 °C T_g değeri ÇDKNT ilavesi belirgin bir değişim sergilemezken, GNP ilavesi ile 3 °C civarı düşüş sergilemiştir. Matristeki kaktı miktarının artışı ve tabakalı yapıdaki GNP serbest hacmi artırmış olabilir. GNP-ÇDKNT hibritlerinde ise 5GNP'ye eklenen ÇDKNT T_g'yi bir miktar düşürmüştür. Bu da nano katkıların matrisin belirli bölgelerinde topaklandığına ve zincir hareketlerini daha az kısıtladığına işaret etmektedir.

PA11/PLA karışımı saf PLA'ya benzer şekilde 109,9 °C'de soğuk kristalizasyon davranışı sergilemektedir. Soğuk kristalizasyon piki %20KE ilavesi ile kaybolmuş ve %5 GNP ilavesine kadar KE/GNP kompozitlerinde de gözlenmemiştir. Benzer şekilde GNP/ÇDKNT hibritlerinde de T_{cc} ekzotermi yoktur. KE, KE/GNP ve GNP/ÇDKNT eriyikten soğutma esnasında PLA'nın kristalizasyonunu teşvik etmişler ve böylece soğutmada kristalizasyon gerçekleştiğinden yeniden ısıtma esnasında kristalizasyon piki oluşmamıştır. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinde ise T_{cc} gözlenmiştir. Soğutma esnasında amorf yapıda kalan kompozit camsı geçiş sıcaklığının üzerine ısıtıldığında polimer zincirleri yeniden düzenlenerek kristalizasyon sergilemiştir. KE/ÇDKNT hibritlerinin T_{cc} değerleri matrise göre 6-9 °C yükselmiştir. ÇDKNT'ler PLA'nın kristalizasyonunu yavaşlatmıştır (B. Wang ve diğ., 2022; Xin ve diğ., 2015).

20KE'nin 150 °C olan eriyikten kristalizasyon sıcaklığı nano katkıların ilavesi ile 5-11 °C kadar yükselmiştir. Hibrit katkı ilavesi T_c artışı nano katkıların PA11'i çekirdeklendirici etkisine atfedilebilir (Ozdemir ve diğ., 2020). Benzer etki GNP/ÇDKNT hibritleri için de mevcuttur. Yüksek T_c değeri enjeksiyonlu kalıplama uygulamaları için istenilen bir özelliktir. Kalıplama esnasında malzeme daha erken kristal oluşturmaya başlayacaktır.

Hibrit kompozitlerin erime davranışlarına bakıldığında PA11/PLA karışımına %20 KE ilavesi kaybolan PLA erime piki nano katkı ilavesi ile yeniden gözlenmiştir. 5GNP ve GNP/ÇDKNT hibritlerinde de PLA erimesi mevcuttur. Soğutmada kristallenen PLA zincirleri ikinci ısıtma adımında erimiştir.

Kristalinite dereceleri incelendiğinde 20KE'ye eklenen nano katkılar tür ve miktarlarından bağımsız olarak kristaliniteyi artırmışlardır. KE/GNP hibritlerinde en yüksek $\%X_c$ değeri 20KE-1GNP'de gözlenmiş ve artan GNP ile bir miktar düşmüştür.

Ancak hala 20KE'ye göre daha yüksek $\%X_c$ sergilemişlerdir. Yüksek GNP miktarında gerçekleşen düşüş GNP'lerin topaklanması ile ilgilidir. Hibrit katkının etkisi yalnızca GNP içeren nanokompozitlerle karşılaştırıldığında her ikisinde de en yüksek kristaliniteyi 1GNP ilavesinin sağladığı ancak GNP tek başına eklendiğinde PA11'in kristalinitesini daha çok artırdığı görülmektedir. Ancak artan GNP oranında GNP tek başına eklendiğinde kristalinite daha fazla düşüş sergilemiştir. Hibrit katkıda ise 3GNP ve 5GNP ilavesi daha yüksek kristalinite sağlamıştır. Bu durum KE'nin yüksek orandaki GNP'nin dağılımını iyileştirerek topaklanmanın az da olsa önüne geçtiğini düşündürmektedir.

20KE'nin $\%X_c$ değeri ÇDKNT ilavesi ile de artmıştır. En yüksek $\%X_c$ 20KE-1ÇDKNT'de gözlenmiş, ÇDKNT miktarı arttığında ise bir miktar düşüş sergilemiştir. Ancak KE/ÇDKNT hibrit katkısı hem tek başına KE hem de tek başına ÇDKNT ilavesine göre sinerjik etki sergileyerek daha yüksek kristalinite sağlamıştır. ÇDKNT çekirdeklendirici ajan olarak davranmıştır.

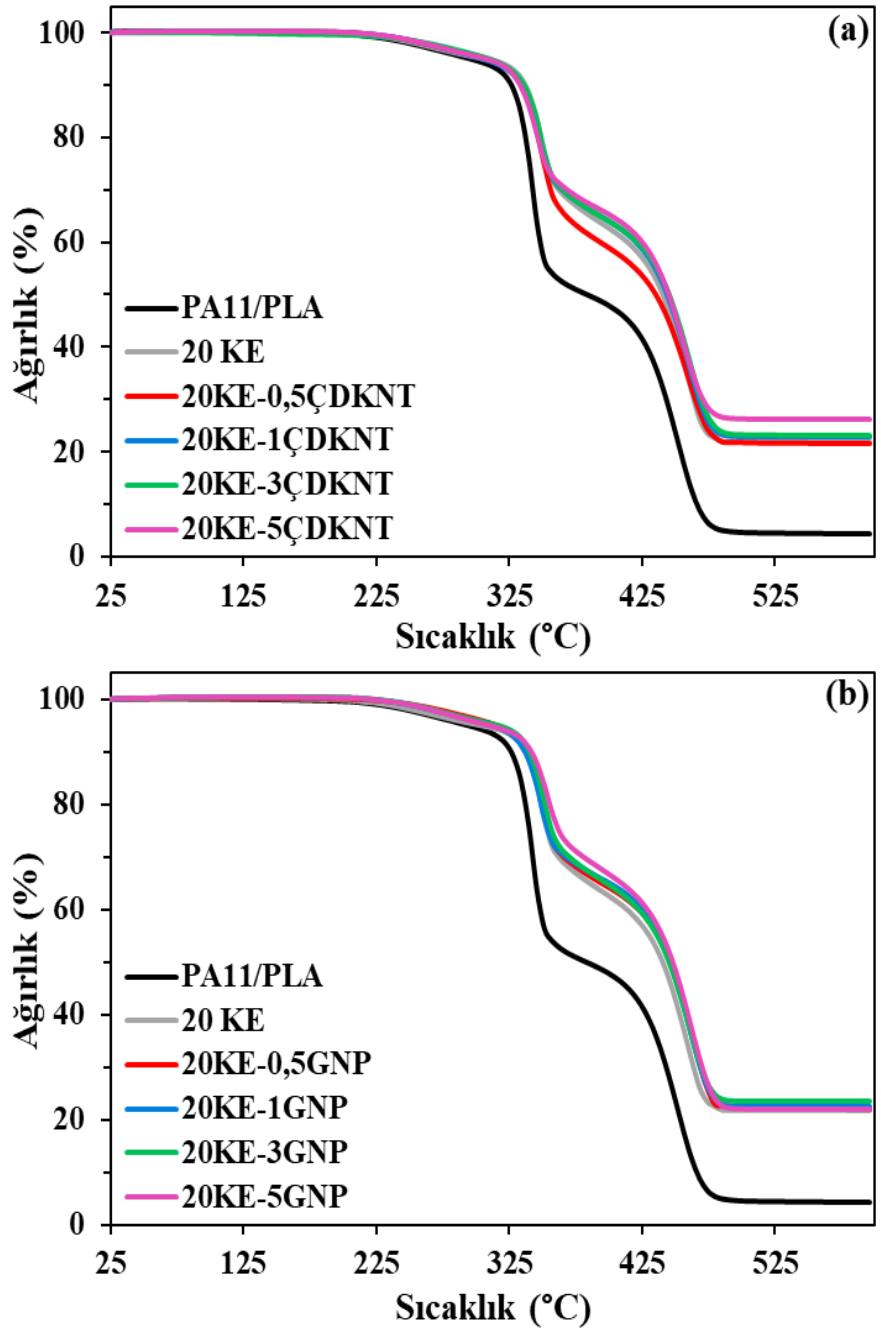
GNP/ÇDKNT hibritleri de KE/nano katkı hibritlerine yakın kristalinite sergilemişlerdir. Hatta 5GNP-5ÇDKNT tüm hibrit kompozitler arasında en yüksek $\%X_c$ değerine sahiptir. Düşük miktarlarına rağmen nano hibritler KE/nano katkıya göre kristalizasyonu daha çok teşvik etmişlerdir. Bu nano katkıların kristal büyümesini kolaylaştıran geniş yüzey alanı ve nanotüplerin yüksek en/boy oranlarına atfedilebilir (Aoyama ve diğ., 2020).

4.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Hibrit kompozitlerin ısıl kararlılıklarının belirlenmesi için TGA uygulanmış ve KE/nano katkı ve GNP/ÇDKNT hibritlerinin TGA eğrileri sırasıyla Şekil 4.95 (a-b) ve Şekil 4.96'da verilmiştir. Ayrıca, DTG eğrileri de Şekil A.4 ve A.5'te sunulmuştur. TGA'dan elde edilen karakteristik ısıl bozunma sıcaklıkları ise Tablo 4.11'de özetlenmiştir.

PA11/PLA karışımı 294 °C'de başlayan ve plastikleştirici, PA11 ve PLA'nın karakteristik bozunmalarını gösteren üç basamaklı bir bozunma eğrisi sergilemiştir. %20 KE takviyesi ile tüm bozunma sıcaklıkları artarken, kalıntı miktarı da %21,8'e yükselmiştir. 20KE'ye eklenen nano katkılar ile de bozunma sıcaklıklarının artışı devam etmiştir. Artan GNP miktarı ile T_{d5} değeri 20KE'ye göre 5-10 °C, T_{d50} ise 5-8 °C artmıştır. ÇDKNT ilavesi durumunda ise düzenli bir eğilim yoktur ve artış oranı daha düşüktür.

Genel olarak nano katkı ilavesi bozunma başlangıcını geciktirerek ısıl dayanımı artırmıştır. Kalıntı miktarları da hibrit katkı durumunda genel olarak yüksektir. Bu durum yapıdaki karbon bileşiminin artışına atfedilebilir. Diğer yandan ÇDKNT'nin artan miktarı ile yükselen kalıntının, GNP durumunda 20KE-5GNP'de düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.95. KE/nano katkı hibrit kompozitlerin TGA eğrileri (a) PA11/PLA/ÇDKNT (b) PA11/PLA/GNP

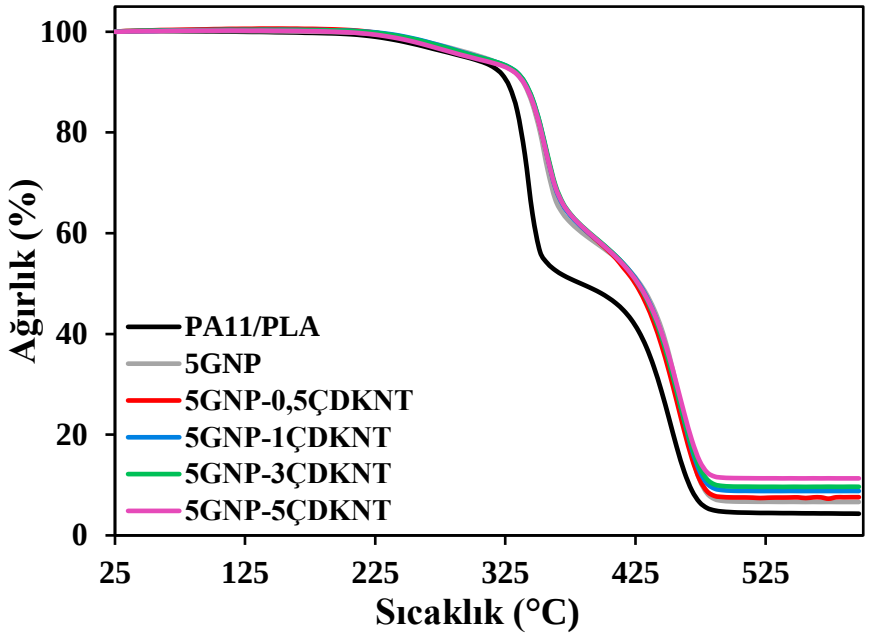
Şekil A4 (a-b)'deki derivatif ağırlık eğrileri incelendiğinde; matrisin 350 °C civarındaki PLA bozunmasını gösteren pik yüksekliğinin nano katkı ilavesi ile azaldığı görülebilir. 450 °C civarındaki PA11 bozunmasını gösteren pik yüksekliği ise PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinde bir miktar artmış, PA11/PLA/KE/ÇDKNT'de ise düşmüştür. Her iki nano katkı PLA'nın bozunmasını yavaşlatmıştır. GNP ve ÇDKNT'nin depolimerizasyon sırasında üretilen serbest radikale karşı bir radikal tutucu olarak davrandığı bilinmektedir. Serbest radikalleri tutarak tepkimelerini engelleyip, uçucu ürünlerin ayrışmasını geciktirebilirler (Azam ve diğ., 2020; Rybiński ve diğ., 2021). GNP'nin bozunmayı yavaşlatması ayrıca "dolambaçlı yol etkisi" olarak tanımlanmaktadır (Papageorgiou ve diğ., 2018). Bu etkiler KE ile daha da verimli bir şekilde ortaya çıkmıştır. Yapıdaki yüksek katkı miktarı daha etkin bariyer sağlamakta ve ayrıca polimer zincirlerinin hareketlerini kısıtlamaktadır (Kaushal ve Singh, 2021; Rybiński ve diğ., 2021). KE/GNP hibritlerinde PA11 pik yüksekliğindeki artış, GNP'nin yüksek sıcaklıklardaki (>300 °C) iyi ısıl iletkenliğinden dolayı bozunmayı hızlandırdığına işaret etmektedir (X. Wang ve diğ., 2011). Aynı etki PA11/PLA/GNP kompozitlerinde de gözlenmişti.

KE/GNP ve KE/ÇDKNT hibrit katkılarının etkileri karşılaştırıldığında ise genel olarak hibrit katkıların sinerjik etki yarattığı söylenebilir. Çünkü Tablo 4.7'de verilen tek katkılı kompozitlere göre de ısıl kararlılıkları daha gelişmiştir. Diğer yandan hibrit kompozitlerde bozunma sıcaklıkları GNP içeren örneklerde daha yüksektir. Bu sonuç, GNP'nin bariyer etkisinin tabakalı yapısından dolayı daha fazla olduğunu düşündürmektedir. SEM sonuçlarında da 20KE-5GNP yüzeyinin GNP'ler ile kaplandığından bahsedilmişti. Numunelerin kalıntı miktarları ise ÇDKNT içeren kompozitlerde daha yüksektir. Kalıntı miktarının düşüklüğü GNP'nin kendi bozunmasının ÇDKNT'den daha yüksek olmasına atfedilebilir (Bkz. Tablo 4.6). Papageorgiou ve ark. çalışmalarında GF ve GNP'nin eşzamanlı mevcudiyetinin, hibrit numunenin hacminde geniş bir alanı kaplayarak iyi dağılmış bir ağ yapısı oluşturduğunu ve bu şekilde PP makro moleküllerinin hareketini sınırlandırarak termal kararlılığı artırdıklarını belirtmişlerdir. T_g artışları ile de bu durumu desteklemişlerdir (Papageorgiou ve diğ., 2016). PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinde de %5 GNP içeren numunenin T_g değerinin ve dolaşıklık derecesinin düştüğü görülmüştü. Bu durum 20KE-5GNP örneğinin T_{d5} değerinin ve kalıntı miktarının daha düşük olmasını açıklamaktadır.

Tablo 4.11. Hibrit katkılı PA11/PLA kompozitlerinin TGA verileri

Numune	T_{d5} (°C)	T_{d50} (°C)	T_{max-1} (°C)	T_{max-2} (°C)	T_{max-3} (°C)	Kalıntı miktarı (%, 600 °C)
PA11/PLA	294,7	380,8	257,7	342,9	451,9	4,3
20KE	305,2	440,6	262,2	349,2	458,2	21,8
20KE-0,5ÇDKNT	306,8	439,6	266,6	348,8	459,9	21,7
20KE-1ÇDKNT	305,9	443,9	265,0	347,9	459,5	22,9
20KE-3ÇDKNT	309,8	445,6	261,3	349,2	461,1	23,1
20KE-5ÇDKNT	307,3	444,8	262,1	345,4	457,2	26,1
20KE-0,5GNP	316,1	446,9	271,2	349,6	462,0	22,0
20KE-1GNP	311,5	445,7	268,3	348,8	460,3	22,5
20KE-3GNP	316,9	446,1	270,4	351,3	459,9	23,7
20KE-5GNP	310,6	448,2	284,2	354,2	462,0	22,1
5GNP	307,7	429,5	265,3	355,5	459,6	6,6
5GNP-0,5ÇDKNT	300,1	424,7	266,6	356,3	454,9	7,6
5GNP-1ÇDKNT	304,3	428,1	275,4	356,4	458,2	8,8
5GNP-3ÇDKNT	303,1	427,7	280,4	355,9	458,7	9,7
5GNP-5ÇDKNT	300,0	428,1	275,4	356,0	458,3	11,3

Nano hibrit katkılı PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin ısıl bozunma özellikleri de Tablo 4.11 ve Şekil 4.96'da görülmektedir. PA11/PLA karışımına eklenen %5 GNP hem bozunma sıcaklıklarında hem de kalıntı miktarında artış sağlamıştır. 5GNP'ye eklenen ÇDKNT bozunma sıcaklıklarında kayda değer bir değişime yol açmamıştır. Diğer yandan kalıntı miktarı artan karbon miktarından dolayı giderek yükselmiştir. Şekil A.5'te verilen DTG eğrilerine göre hem tek başına GNP hem de hem de hibrit katkılar T_{max-2} bozunma pik yüksekliğini düşürmüş yani bozunmayı yavaşlatmıştır. Artan katkı ile bozunan bileşenlerin, özellikle PLA, difüzyonu engellenmiştir. T_{max-3} pik yüksekliği ise 5GNP'de artmış, hibrit katkılama durumunda 5GNP'ye göre düşmüştür. Hibrit katkıların sinerjik etkisi ile bozunma yavaşlamıştır.



Şekil 4.96. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin TGA eğrileri

4.3.8. Yanmazlık Özelliklerinin Analizi

Hibrit kompozitlerin yanmazlık özelliklerinin belirlenmesi için UL-94 ve LOI testleri uygulanmış ve sonuçlar Tablo 4.12'de özetlenmiştir.

Tablo 4.12. Hibrit kompozitlerinin LOI ve UL-94 testi sonuçları

Numune	LOI (% O_2)	Yanma Süresi (sn)	Yanma Miktarı (5 cm)	UL-94 V sınıflandırması
PA11/PLA	24,3	189	Geçti	V-2
20KE	26,2	299	Geçti	V-2
20KE-0,5ÇDKNT	27,1	300	Geçmedi	V-2
20KE-1ÇDKNT	27,2	287	Geçmedi	V-2
20KE-3ÇDKNT	27,7	337	Geçmedi	V-2
20KE-5ÇDKNT	27,9	392	Geçmedi	V-2
20KE-0,5GNP	26,9	320	Geçmedi	V-2
20KE-1GNP	26,8	174	Geçmedi	V-2
20KE-3GNP	27,0	122	Geçmedi	V-2
20KE-5GNP	27,5	232	Geçmedi	V-2
5GNP	26,1	253	Geçmedi	V-2
5GNP-0,5ÇDKNT	26,8	341	Geçmedi	V-2
5GNP-1ÇDKNT	26,9	348	Geçmedi	V-2
5GNP-3ÇDKNT	27,1	363	Geçmedi	V-2
5GNP-5ÇDKNT	27,1	341	Geçmedi	V-2

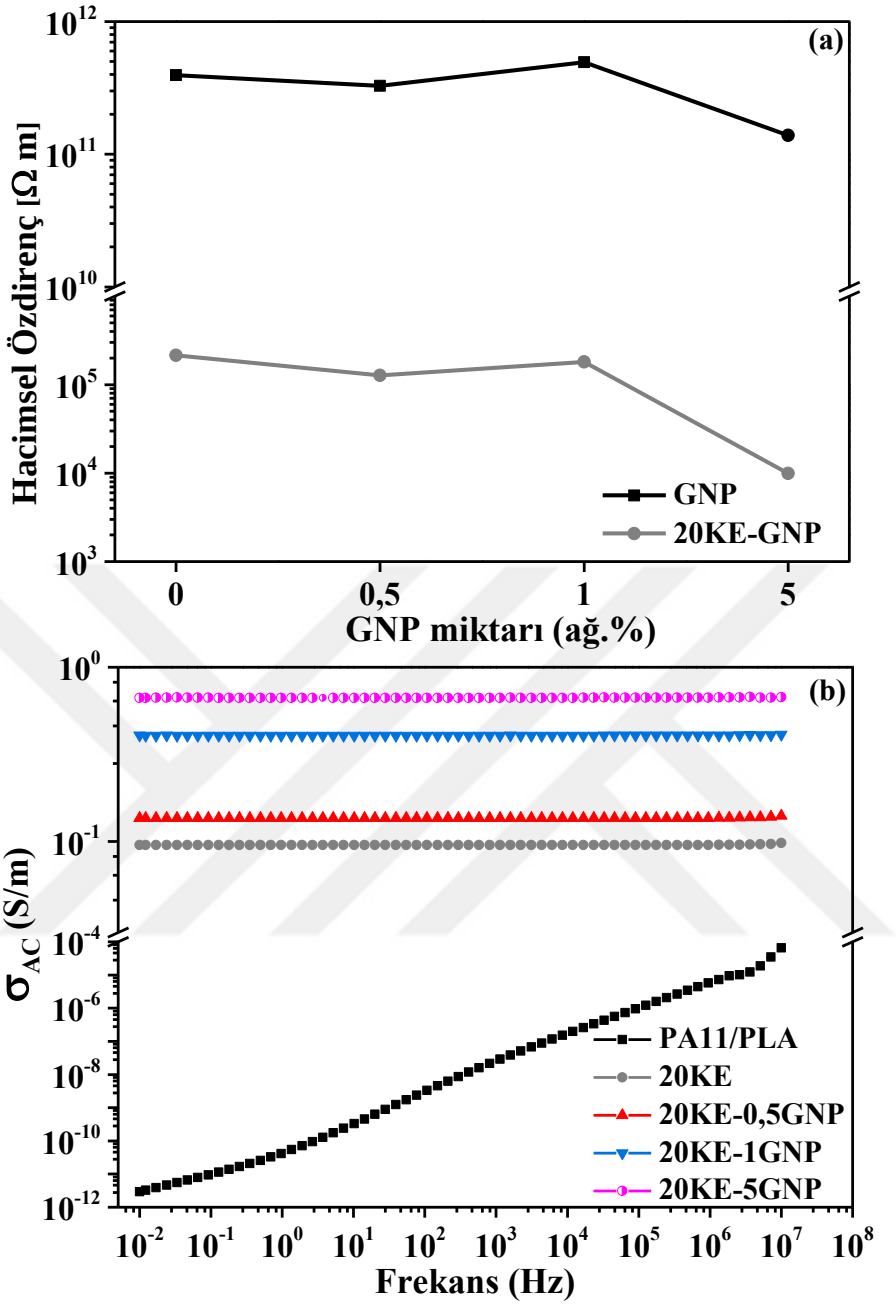
UL-94 dikey yanma testinde matris iki alev uygulamasından sonra kıskaca kadar yanarken, tüm kompozitler ilk ateşlemede tamamen yanmış ve bu nedenle t_2 değerleri kaydedilememiştir. Yanan numuneler sürekli damlamış ve zemindeki pamuk damlayan parçacıklardan alev almıştır. Bunların sonucu olarak da tablodan görülebileceği üzere dikey UL-94 testi V sınıflandırmasına göre matris ve tüm kompozitler V-2 sınıfındadır. Hibrit katkılar UL-94 davranışı üzerinde bir değişikliğe yol açmamıştır.

20KE'nin %26,2 olan LOI değeri ÇDKNT ilavesi ile %27,9'a GNP ilavesi ile %27,5'e kadar yükselmiştir. Bu değerler tek katkılı 30KE kompozitine (%27) göre de yüksektir. 5GNP'nin %26,1 olan LOI değeri de yine hibrit katkı durumunda yükselmiştir. Ayrıca, tüm hibrit kompozitlerin LOI değerleri tek katkılı olanlara göre artmıştır. Ayrıca, katkılar 5 cm noktasına kadar da yanmamıştır. Bu gelişme hibrit katkılama durumundaki yüksek katkı miktarından dolayı kömür oluşumunun artmasına atfedilebilir.

4.3.9. DC ve AC Elektriksel Özellikler

Seçili bileşimlerdeki hibrit kompozitlerin dört nokta yöntemi ile hacimsel özdirenç ölçümleri ve dielektrik spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Elde edilen hacimsel özdirenç ve AC iletkenlik sonuçlarının katkı türü ve miktarına bağlı olarak değişimi Şekil 4.97-4.99 (a-b)'de verilmiştir. Daha rahat karşılaştırma yapabilmek adına grafiklerde tek ve hibrit katkılı kompozitlerin değerleri birlikte görülmektedir.

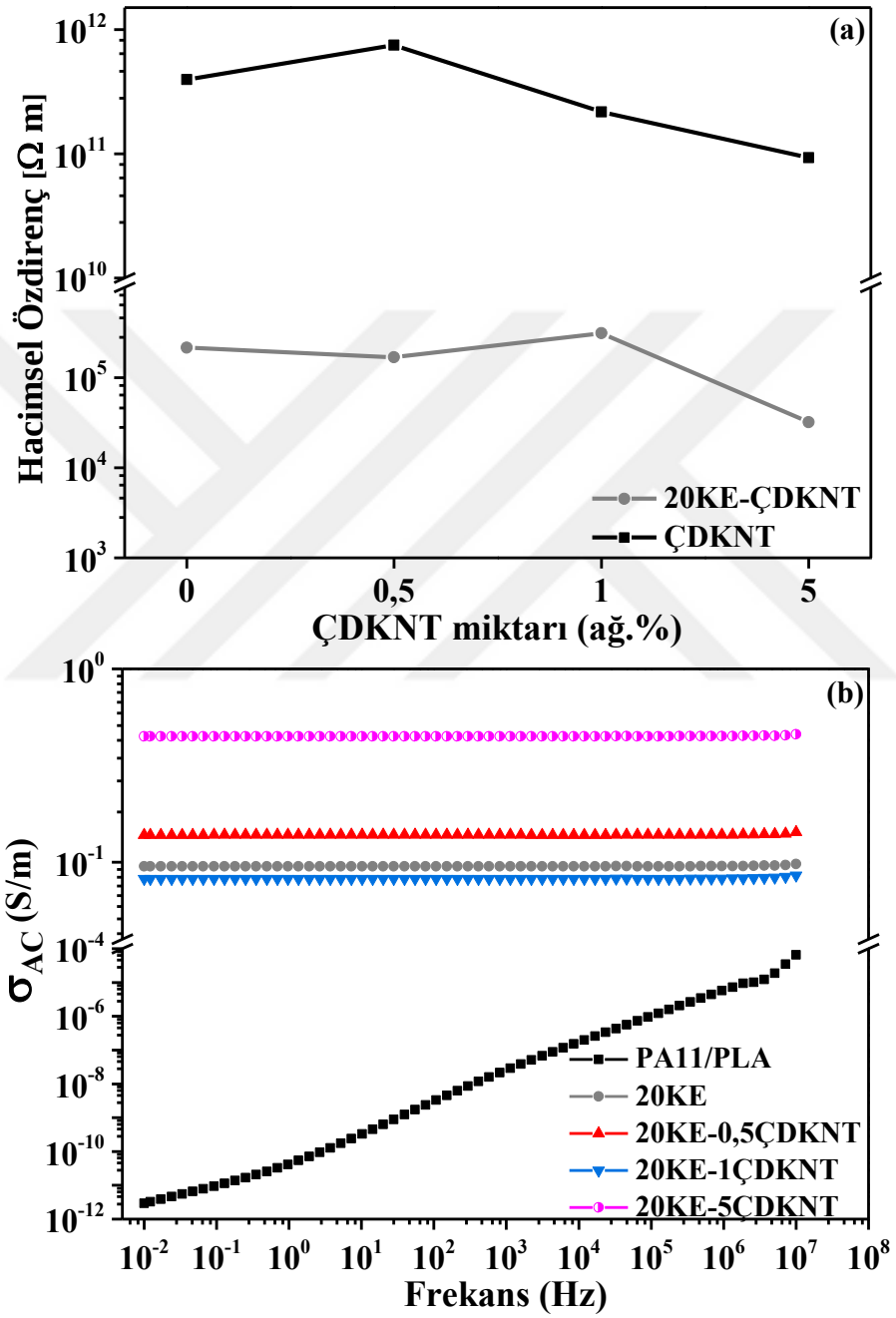
Sonuçlara göre; PA11/PLA karışımının hacimsel özdirenci yalıtkan seviyesinde ve $3{,}95 \times 10^{11}$ Ω m'dir. Şekillerde verilen AC iletkenlik (σ_{AC})-frekans eğrilerinden de PA11/PLA'nın yüksek frekans bağımlılığı ve düşük iletkenlik ile tipik yalıtkan davranışı sergilediği teyit edilmiştir. Matrisin hacimsel özdirenci %20 KE ilavesi ile düşmüştür. 20KE kompoziti $2{,}14 \times 10^{5}$ Ω m özdirenç ile yarı iletken bir davranış sergilemiştir. Buna paralel olarak beklenildiği gibi, KE matrisin σ_{AC} değerini belirgin şekilde arttırmıştır. 20KE'de gözlenen iletkenlik artışı ve yüksek iletkenlik değerleri, kompozit yapıda iletken yolların oluştuğunu ya da liflerin birbirlerine çok yakın konumlanarak tünelleme akımına yol açtığını göstermektedir. Ayrıca 20KE'nin iletkenliği frekanstan bağımsızdır. Yani ölçülen alanın tamamında iletken bir ağ oluşumu vardır ve bu iletken ağ kararlıdır denilebilir. 0.01 Hz'de 20KE'nin iletkenliği 0,095 S/m'dir.



Şekil 4.97. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin (a) hacimsel özdirençleri (b) frekansa bağlı AC iletkenlikleri

20KE kompozitine %0,5 ve %1 GNP ilavesi ile hacimsel özdirenç sırasıyla $1{,}27 \times 10^5$ ve $1{,}81 \times 10^5$ Ω m olarak ölçülmüştür (Şekil 4.97 (a)). Düşük miktardaki GNP ilavesinin kompozitin özdirencinde belirgin bir değişim yaratmadığı görülmektedir. GNP miktarı %5'e çıktığında ise özdirenç $9{,}95 \times 10^3$ Ω m seviyesine düşmüştür. Kritik perkolasyon 20KE-5GNP oranında gerçekleşmiştir. Hibrit kompozitlerin hacimsel özdirençleri PA11/PLA/GNP kompozitlerinden de oldukça düşüktür. Şekil 4.97 (b)'de görülen AC

iletkenlik değerlerinde ise 20KE-0,5GNP kompozitinde keskin bir artış olmuştur. Ağırlıkça %0,5, 1 ve 5 GNP içeren hibrit kompozitlerin 0.01 Hz'deki σ_{AC} değerleri sırasıyla 0,14, 0,45 ve 0,69 S/m'dir. Görüldüğü gibi 20KE'ye GNP ilavesi ve artan miktarı elektriksel iletkenlik üzerinde sinerjik bir etki yaratmıştır.



Şekil 4.98. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin (a) hacimsel özdirençleri (b) frekansa bağlı AC iletkenlikleri

Şekil 4.98 (a)'da 20KE kompozitine ÇDKNT ilavesinin hacimsel özdirence etkisi görülmektedir. 20KE'nin 2,14x10^5 Ω m olan özdirenci %0,5 ve 1 ÇDKNT içeren kompozitlerde fazla değişmeden yine 10^5 Ω m seviyelerinde kalmıştır. 20KE-1ÇDKNT'nin özdirencinin az bir farkla 20KE'den yüksek olması dikkat çekmektedir. 20KE-5ÇDKNT kompoziti ise 3,2x10^4 Ω m özdirence sahiptir. Artan ÇDKNT miktarı özdirençte 100 kat kadar düşüş sağlamıştır. KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin özdirençleri PA11/PLA/ÇDKNT tek katkılı kompozitlere göre daha düşüktür. Tek başına ÇDKNT matriste herhangi bir iletkenlik sağlamazken hem KE'nin bireysel etkisi hem de hibrit katkılama sonucu özdirenç 10^6 kat kadar düşüş olmuştur. Bu etki literatürden bilinen ve beklenen bir sonuçtur (Petrény ve diğ., 2022).

Şekil 4.98 (b)'deki σ_{AC} eğrilerinde de KE/GNP'ye benzer şekilde KE/ÇDKNT kompozitlerinin tamamının frekanstan bağımsız davranış sergilediği görülmektedir. Yani elektronların matris içindeki ağlardan taşındığı söylenebilir. 20KE'ye eklenen % 0,5 ve 5 ÇDKNT iletkenliği artırmıştır. Ağırlıkça %0,5, 1 ve 5 ÇDKNT içeren hibrit kompozitlerin 0.01 Hz'deki σ_{AC} değerleri sırasıyla 0,13, 0,08 ve 0,44 S/m'dir.

20KE-1ÇDKNT kompozitinin iletkenliği diğer oranlara ve 20KE'ye göre düşüktür. Bu sonuçta katkının dağılım durumunun temel etken olduğu düşünülmektedir. ÇDKNT ilavesi ile liflerin birbirlerinden ayrılmaları ile ağ yapısı bozulmuş elektron akışı ve aralarındaki mesafelerin artması ile tünelleme etkisi sekteye uğramış olabilir. Buna ek olarak kompozitin kristalinitesi de iletkenliği etkileyen faktörlerdendir. Artan kristalinite ile iletkenliğin yükseldiği (Jeon ve diğ., 2010; Sullivan ve diğ., 2014) veya düştüğü (Gültner ve diğ., 2017; Saleem ve diğ., 2007; Xie ve diğ., 2019) çeşitli çalışmalar mevcuttur. Tüpler boyunca kristal büyümesinin gerçekleşebildiği nano-hibrit, şiş-kebap yapısından dolayı kristalinitenin ÇDKNT içeren kompozitlerin iletkenlikleri üzerinde daha çok etkili olması muhtemeldir. Tüp yüzeyinde büyüyen kristalin katmanların ÇDKNT'leri birbirinden ayırarak veya ağ içindeki temas dirençlerini artırarak iletkenliği düşürdüğü bilinmektedir (Gültner ve diğ., 2017). KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinde 20KE-1ÇDKNT'nin toplam kristalinitesinin diğer oranlara göre yüksek olduğu DSC sonuçlarında bulunmuştu (Bkz. Tablo 4.9). 20KE-1ÇDKNT'deki düşüşün bir diğer sebebi bu etki olabilir.

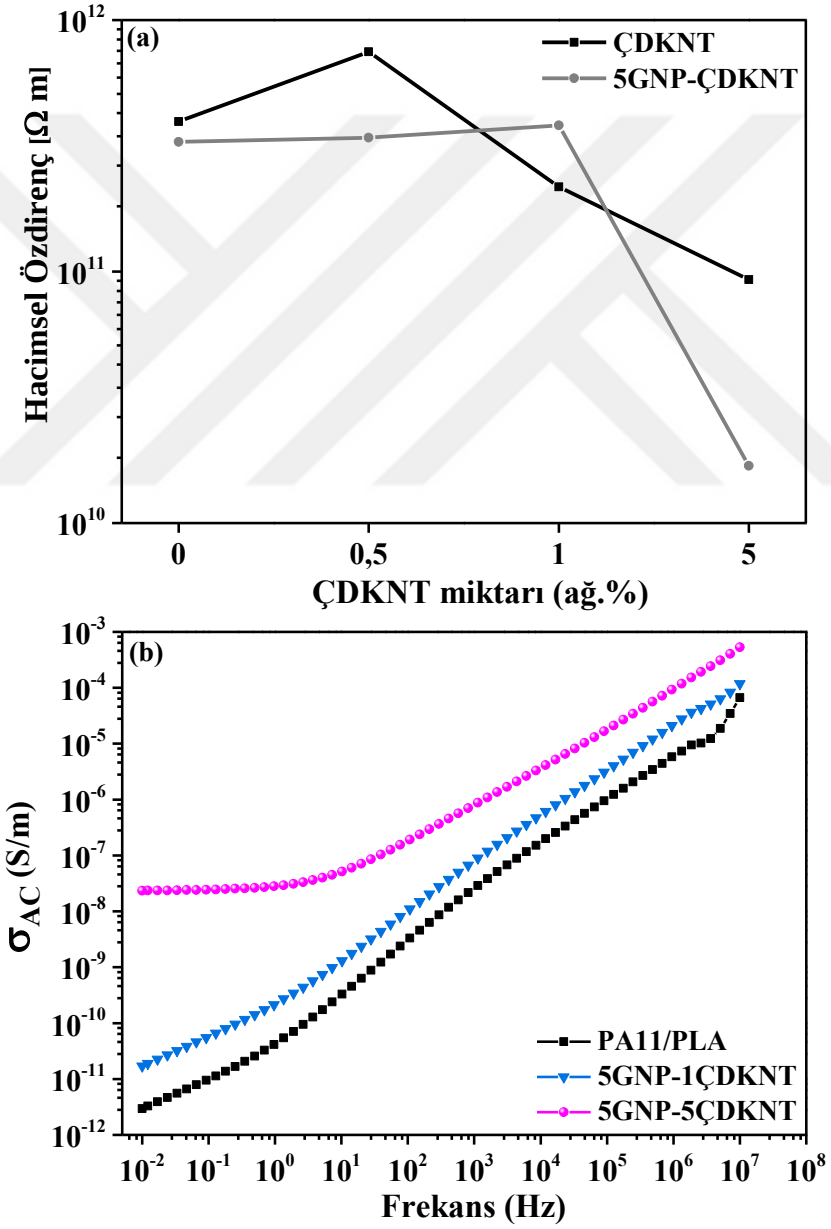
Görüldüğü gibi genel olarak KE/nano katkı hibrit katkı takviyesi iletkenlikte gelişme sağlamıştır. Ayrıca, hibrit katkılama ile hem KE/GNP hem de KE/ÇDKNT durumunda tek başına 30KE kompozitinin elektriksel özelliklerinin üzerine çıkılmıştır. Polimer kompozitlerde elektriksel iletkenliğe ulaşılması için ya iletken katkıların birbirlerine çok yakın olmaları ya da sürekli bir ağ oluşumunun gerekliliğinden bahsedilmişti. Hibrit katkı eklenmesi durumunda iki mekanizma ile iletkenliğin elde edilmesi beklenmektedir. Birincisi; iki farklı katkının etkisi ile çoklu perkolasyon, ikincisi ise; var olan bir katkının diğeri tarafından köprülenmesi yolu ile üç boyutlu bir ağ yapısının oluşması ya da tünelleme etkilerinin artmasıdır (Naji ve diğ., 2019; Thongruang ve diğ., 2002). KE/nano katkı hibrit kompozitlerde, lifler uzun mesafede kesintisiz elektron taşıma işlevinden sorumludur. Nano katkılar ise tek tek lifler arasındaki ara bağlantıları sağlayabilir (Kim ve diğ., 2019; Szeluga ve diğ., 2015; Thongruang ve diğ., 2002).

KE ve GNP'nin birlikte kullanıldığı durumda elektriksel iletkenlik üzerindeki sinerjik etkiler çeşitli çalışmalarda da gözlenmiştir (Krause ve diğ., 2019; T. T. Li ve diğ., 2018; Seki ve diğ., 2021; Tait ve diğ., 2011). GNP'nin lifler arasında ara bağlantı kurmasının yanı sıra, liflerin de GNP'leri köprüleme etkisinden bahsedilmiştir. Ayrıca, çubuk şeklindeki KE ve grafen tabakaların, geniş bir temas alanı ile üst üste binerek çok daha yakın bir temas kurup, temas direncini azaltmaları da iletkenlik artışındaki bir diğer faktör olabilir (Seki ve diğ., 2021; Thongruang ve diğ., 2002). KE/ÇDKNT'ler için de benzer sinerjik etkilerden bahsedilmiştir (Haghgoo ve diğ., 2019; Kim ve diğ., 2019). PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerin de 1ÇDKNT dışında sinerjik bir etki söz konusudur.

Her iki KE/nano katkı hibriti durumunda en yüksek iletkenliğe %5 ilavesinde ulaşılmıştır. Aslında daha önceki bölümlerde yüksek katkı miktarından dolayı bu kompozitlerde topaklanmaların varlığından ve bazı özellikleri olumsuz etkilediğinden bahsedilmişti. İletkenlik açısından ise zıttı bir sonuç elde edildiği görülmektedir. Bu durum Haghgoo ve arkadaşlarının bulguları ile ilişkilendirilebilir. Buna göre artan katkı en-boy oranını iletkenliği olumlu etkilemektedir. Artan topaklanma çapı (aglomerat çapı) ve bu topaklanmalar arasındaki mesafenin azalması ile iletkenlik artış sergilemektedir (Haghgoo ve diğ., 2019). Yüksek katkı miktarlarında oluşan büyük topaklanmaların hem

lifler arasında daha rahat köprüleme yapabilmesi hem de artan tüp-tüp veya grafen-grafen etkileşimleri iletkenliği tek katkı durumuna göre iyileştirmiştir.

Diğer yandan σ_{AC} değerleri için KE/GNP > KE/CNT sıralaması yapılabilir. Bu sonuç GNP ilavesi durumunda yüksek olan elyaf boyu dağılımına atfedilebilir (Haghgoo ve diğ., 2019; Ravindren ve diğ., 2019). Başka bir etken de plaka-çubuk teması tüp-çubuk temasından daha kolay olması olabilir. 2D grafen tabakaları ile çubuk şeklindeki lifler tüp-çubuğa göre daha fazla temas noktasına sahip olacaktır (Naji ve diğ., 2019).



Şekil 4.99. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin (a) hacimsel özdirençleri (b) frekansa bağlı AC iletkenlikleri

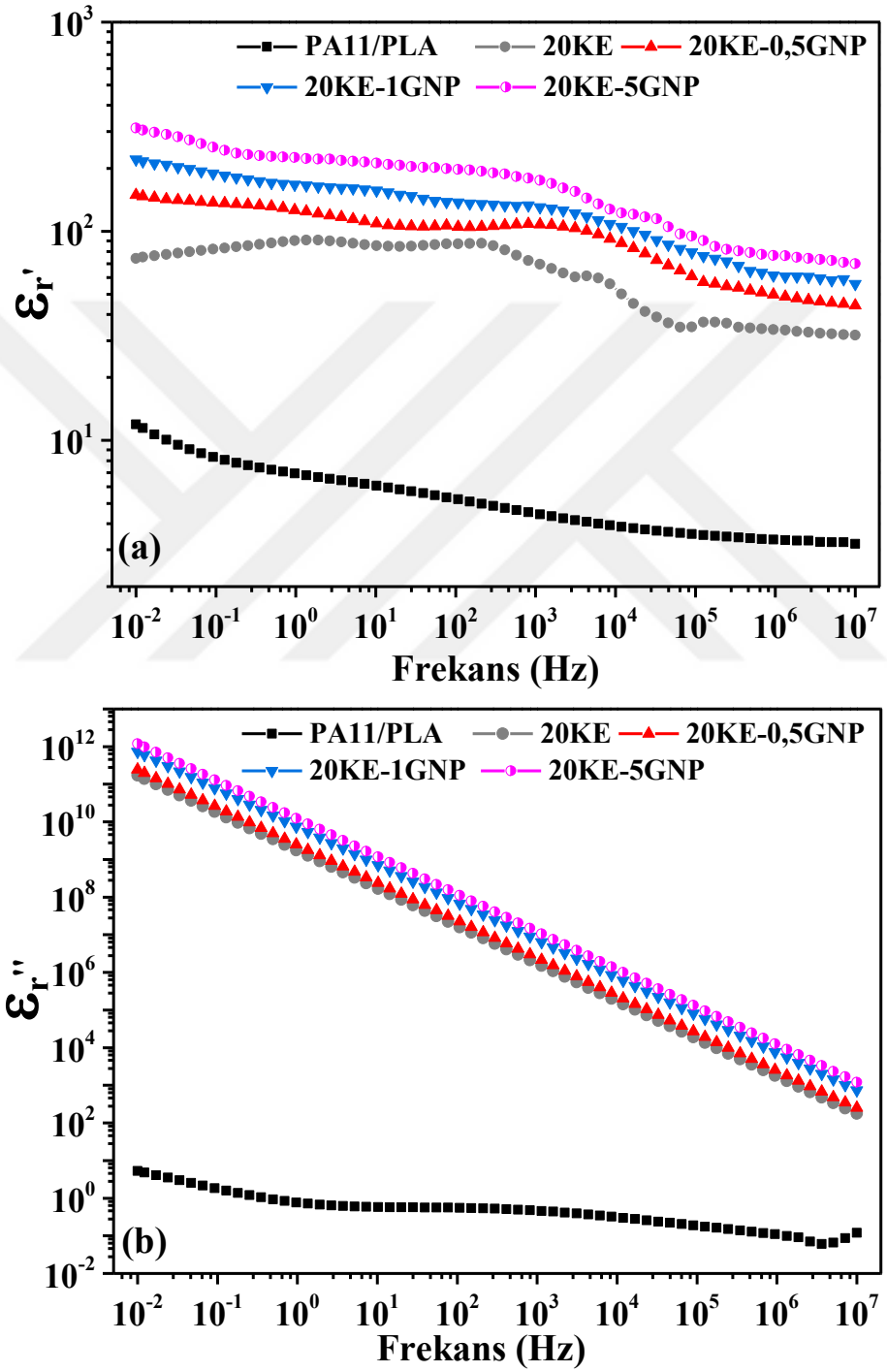
Şekil 4.99 (a-b)'de PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin hacimsel özdirenç ve AC iletkenlikleri görülmektedir. Yalıtkan PA11/PLA karışımına tek başına ÇDKNT ve GNP ilavesinin hacimsel özdirençte bir düşüş sağlamadığından bahsedilmişti (Bkz. Bölüm 4.2.11). Hem matris hem de tüm kompozitler 10^{11} Ω m seviyesinde özdirence sahiptir. 5GNP'ye ÇDKNT ilavesi özdirençte kayda değer bir değişim yaratmamıştır. En düşük özdirenç değeri 5GNP-5ÇDKNT için $1{,}69 \times 10^{10}$ Ω m olarak belirlenmiştir. 0,01 Hz'deki σ_{AC} değerleri de 5GNP-1ÇDKNT için $1{,}7 \times 10^{-11}$ S/m ve 5GNP-5ÇDKNT için $2{,}3 \times 10^{-8}$ S/m'dir. Hibrit kompozitler matrise benzer şekilde frekans bağımlılığı sergilemişlerdir. Frekans arttıkça σ_{AC} artmıştır. Bu frekansa bağlı iletkenlik katkıların birbirleri ile temas halinde olmadığı ve yalıtkan polimer matris ile ayrıldıkları kompozitlerde gözlenmektedir. Bu durumda, yüksek frekansta uzay yükü polarizasyonu nedeniyle yükler oluşur. Elektronlar tünelleme/atlama yolu ile lokalize bölgelerden taşınır. Frekans arttıkça hareket etmeye zorlanacaklarından iletkenlik artar (Jyoti, Kumar, ve diğ., 2018; Mergen ve diğ., 2020; Ravindren ve diğ., 2019). 5GNP-5ÇDKNT'de ise düşük frekanslarda görülen dar plato bölgesi yarı iletken davranışı göstermektedir. 5GNP-5ÇDKNT'de tek katkıya göre sinerjik bir etki gözlense de iletken bir yapı elde edilememiştir.

4.3.10. Dielektrik Spektroskopisi

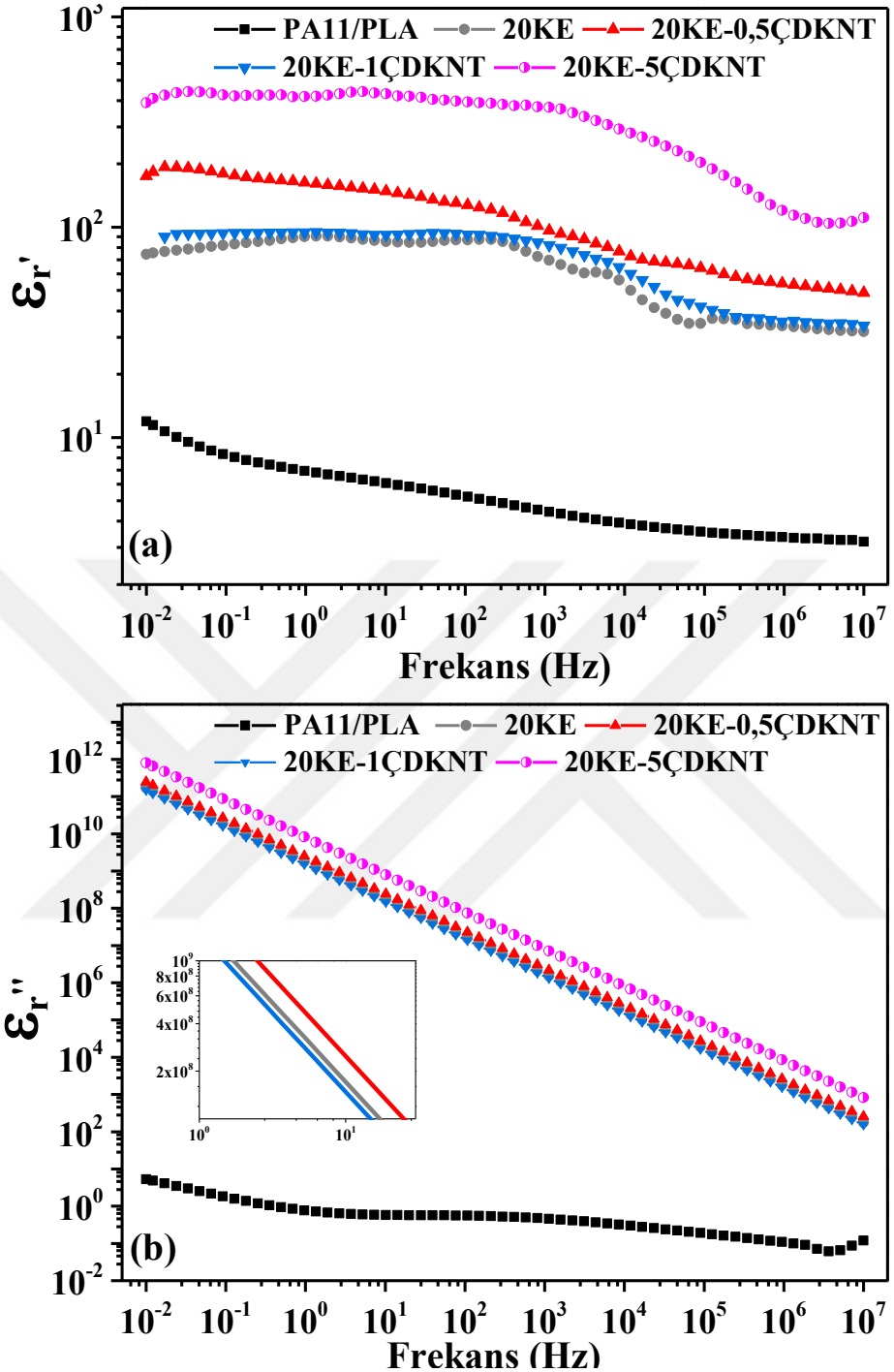
Hibrit kompozitlerin dielektrik geçirgenliğinin gerçek kısmı (ε_r') ve sanal kısmı (ε_r'') geniş band dielektrik spektroskopisi ölçümleri ile belirlenmiştir. Şekil 4.100-101 (a-b)'de KE/nano katkı hibritlerinin, Şekil 4.102 (a-b)'de ise GNP/ÇDKNT hibritlerinin bağıl ε_r' ve ε_r'' değerleri frekansın ve katkı miktarının fonksiyonu olarak verilmiştir.

Görüldüğü gibi PA11/PLA karışımına eklenen katkılar ile kompozitlerin dielektrik geçirgenlik değerleri frekans arttıkça azalmıştır. KE/nano katkı hibrit kompozitleri daha güçlü frekans bağımlılığı sergilemektedir. Klasik elektromanyetik teoriye göre dielektrik özellikler malzemenin elektrik alan altında polarizasyon yeteneği ile ilgilidir. Düşük frekans bölgesinde uygulanan alan düşük olduğundan elektronlar ve dipollerin polarizasyon için vakitleri vardır. Yüksek frekans bölgesinde uygulanan alanın polarite üzerindeki etkisi, dipollerin yöneliminden çok daha hızlıdır; sonuç olarak, polarize edilebilirlik korunamaz ve dielektrik geçirgenlik düşer (Jyoti, Kumar, ve diğ., 2018; B. Quan ve diğ., 2017). Diğer yandan hem KE/GNP hem de KE/ÇDKNT hibritlerinde $\varepsilon_r''>$

ε_r' sonucu gözlenmiştir. ε_r'' değerine etki eden üç temel etken; DC iletkenlik, arayüzey polarizasyonu ve dipol oryantasyonudur (Jyoti, Kumar, ve diğ., 2018). 20KE'ye nano katkı ilavesi ile hacimsel özdirencin düştüğü yani DC iletkenkenliğin arttığı görülmüştü. Buna göre artan iletkenlik ile artan dielektrik kayıplar buna yol açmıştır denilebilir.



Şekil 4.100. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, ε_r' (b) sanal kısmı, ε_r''



Şekil 4.101. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, ε_r' (b) sanal kısmı, ε_r''

20KE'ye eklenen GNP miktarının dielektrik özellikler üzerindeki etkisi göz önüne alındığında, tüm frekans aralığında ε_r' ve ε_r'' değerlerinin GNP miktarı ile arttığı görülmektedir. Bu artış trendi düşük frekanslarda daha belirgindir. ε_r'''de gerçekleşen artış kompozitlerin enerji depolama kapasitesinin iyileştiğini göstermektedir (J. Chen ve diğ.,

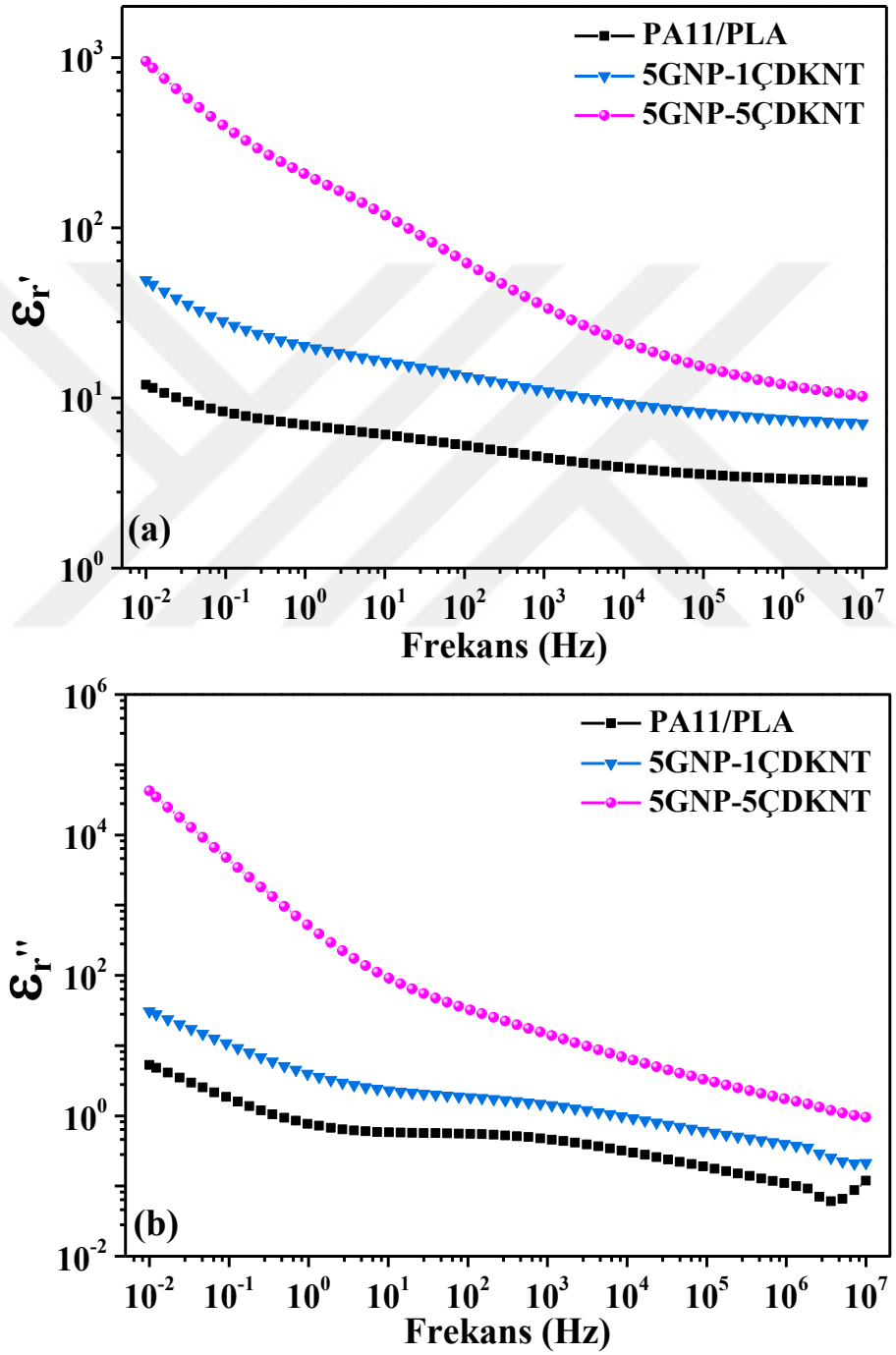
2016). KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinde ise katkı miktarı ile doğrusal bir değişim söz konusu değildir. 20KE-1ÇDKNT kompozitinin ε_r' değeri tüm frekans aralığında 20KE'den yüksek ancak 20KE-0,5ÇDKNT'den düşüktür. ε_r'' değeri ise 20KE kompozitinden de bir miktar düşüktür.

Dielektrik sabiti ve dielektrik kaybı etkileyen çeşitli faktörlerden daha önce bahsedilmişti. Bunların başında polarizasyon gelmektedir. Polimer matristeki katkı maddeleri polarize edilebilir dipoller gibi davranır. Artan katkı miktarı ile daha fazla dipolün oluşması da dielektrik özelliklere katkıda bulunur. Ayrıca katkı miktarının artışı ile daha fazla matris-katkı arayüzeyleri oluşur ve bu arayüzeylerde yük birikimi gerçekleşir. Bu da daha fazla arayüzey polarizasyonu ve daha yüksek ε_r' ve ε_r'' ile sonuçlanır (MWS etkisi) (Jyoti, Kumar, ve diğ., 2018; Kaushal ve Singh, 2021; B. Quan ve diğ., 2017). Ayrıca, matristeki katkıların mikro/nano kapasitörler oluşturduğu düşünülmektedir. KE ve nano katkılar iletken elektrotlar, aralarındaki polimer matris de dielektrik ortam olarak davranır ve kapasitör oluştururlar. Katkı miktarının artması, bu kapasitörlerin sayısını artırmakta ve böylece ε_r' değerlerinin artmasına yol açmaktadır (B. Quan ve diğ., 2017; Uyor ve diğ., 2021). 20KE'ye eklenen nano katkılar ile gelişen dielektrik özellikler hem yapıdaki katkı miktarının yükselmesinden hem de nano katkıların geniş yüzey alanlarından kaynaklanmaktadır.

ε_r'' değerini etkileyen bir diğer faktörün elektriksel iletkenlik olduğu bilinmektedir. KE/GNP hibritlerinde düşen hacimsel özdirenç sonucu dielektrik kaybı (ε_r'') yükselmiştir. KE/ÇDKNT hibritlerinin de ε_r'' sonuçları da hacimsel özdirenç ile paraleldir. Şekil 4.98 (a)'da 20KE'nin hacimsel özdirencinin %1 ÇDKNT ilavesi durumunda az miktarda düştüğü görülmüştür ve bu da ε_r'''nin düşük olmasını açıklamaktadır.

KE/nano katkı hibrit kompozitlerde GNP ve ÇDKNT'nin etkileri karşılaştırılacak olursa, KE/GNP hibritlerinin DC elektriksel iletkenliklerinin yüksekliği sonucu ε_r'' değerleri de genel olarak daha yüksek seyretmiştir. ε_r' açısından ise plaka-çubuk temasının tüp-çubuk temasından daha kolay olması, lifler ile grafen tabakaları arasında daha fazla arayüzey oluşmasını sağlayabilir. Böylece daha fazla arayüzey polarizasyonu gerçekleşebilir. Ayrıca, geniş yüzey alanına sahip 2D tabakalı GNP'ler, ÇDKNT'lere kıyasla matriste daha büyük yüzeyli mikro kapasitörler oluşturarak polimer matrisin ε_r' değerini daha çok artırabilir. Çünkü kapasitans iletken elektrodun yüzey alanına bağlıdır ve bu da ε_r''yi

etkiler (Uyor ve diğ., 2021). %5 nano katkı ilavesine kadar bu etkilerin sonucu olarak ε_r' için KE/GNP > KE/ÇDKNT'dir. Katkı miktarı %5'e çıktığında ise KE-5ÇDKNT'nin ε_r' değerlerinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durumun GNP'lerin yüksek katkı miktarında yeniden istiflenme sergilemesi sonucu yapıdaki kapasitör sayısını düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.102. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin dielektrik geçirgenliği (a) gerçek kısmı, ε_r' (b) sanal kısmı, ε_r''

Şekil 4.102 (a-b)'de seçili oranlardaki PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin ε_r' ve ε_r'' sonuçları görülmektedir. GNP/ÇDKNT hibritlerinde ε_r'' eğrilerinin frekans bağımlılığı matrise benzer şekilde düşüktür. KE/nano katkı hibritlerinin ε_r'' eğrilerinde gözlenen güçlü frekans etkisi nano katkı hibritlerinde görülmemiştir. 5GNP/5ÇDKNT kompozitinde frekans bağımlılığı görece artmış ve artan frekans ile ε_r'' düşmüştür. Arayüzey polarizasyonlarının etkisi artmıştır. ε_r' açısından ise durum farklıdır. Özellikle 5GNP/5ÇDKNT, KE/nano katkı hibritlerine göre güçlü frekans bağımlılığı sergilemiştir. Benzer bir sonuç Jyoti ve arkadaşlarının çalışmalarında ABS/ÇDKNT/GO kompozitleri için bildirilmiştir (Jyoti, Kumar, ve diğ., 2018). Artan nano katkı miktarı ile daha fazla elektronun uzay yükü polarizasyonuna katkıda bulunmaya başlaması ile frekans bağımlılığı güçlenmiştir.

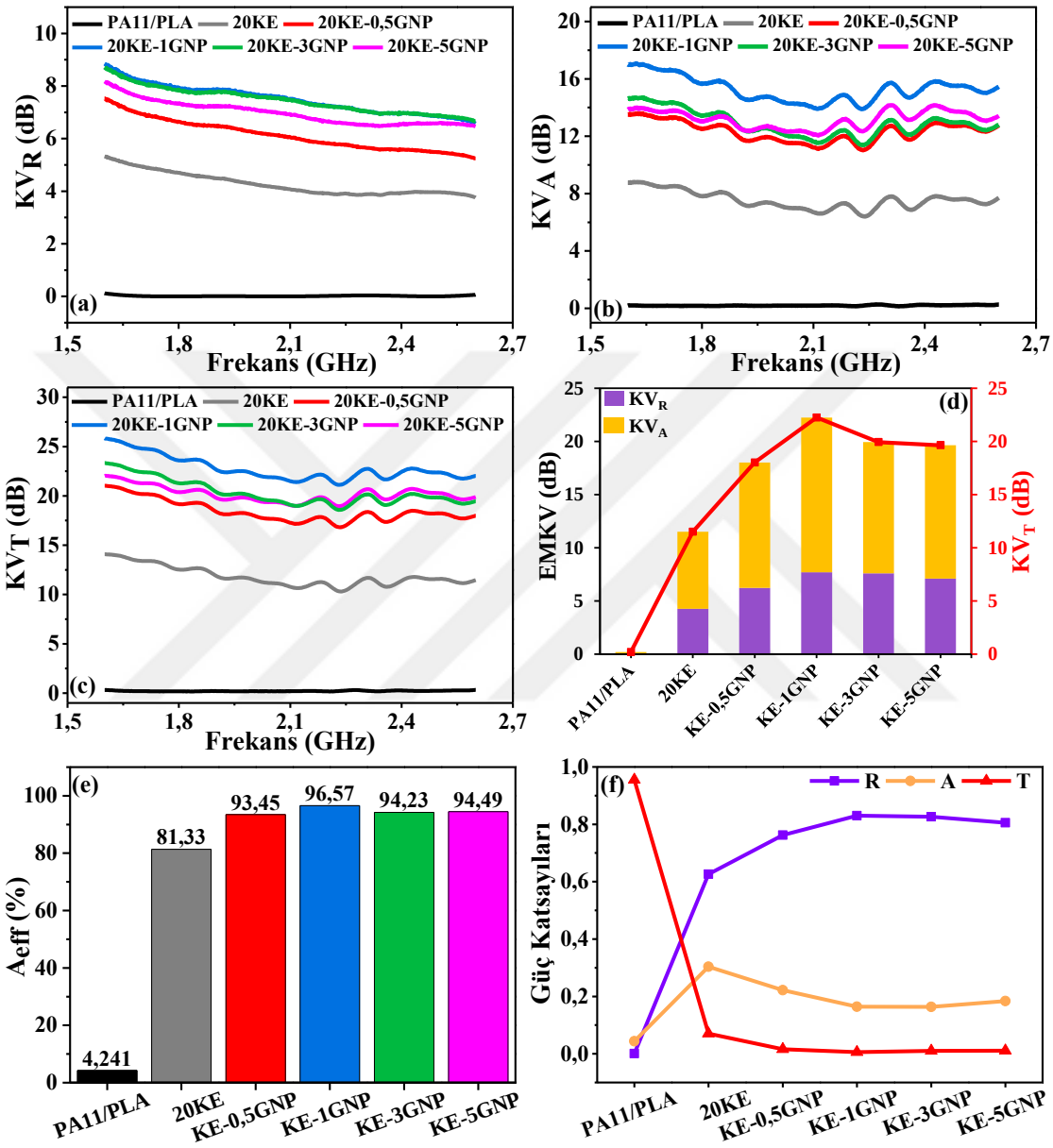
GNP/ÇDKNT kompozitlerinin düşük frekanslarda ε_r' değerleri KE/nano katkı hibritlerine göre daha yüksektir. Bu durum nano katkıların yüksek en-boy oranına ve geniş spesifik yüzey alanında dolayı daha fazla arayüzey polarizasyonuna olanak sağlamasına atfedilebilir (B. Quan ve diğ., 2017).

Genel olarak KE/nano katkı hibrit katkı takviyesi ile ε_r' ve ε_r'' değerleri tek katkı durumuna göre yükselmiştir. Nano katkıların artan miktarlarının ise düzenli ve belirgin bir etkisi olmadığı söylenebilir. Buna göre KE/nano katkı hibritlerinin EMK performanslarının 20KE'ye göre iyileşmesi beklenmektedir. 20KE'ye eklenen nano katkıların miktarlarının ise EMK performansını belirgin şekilde etkilememesi muhtemeldir.

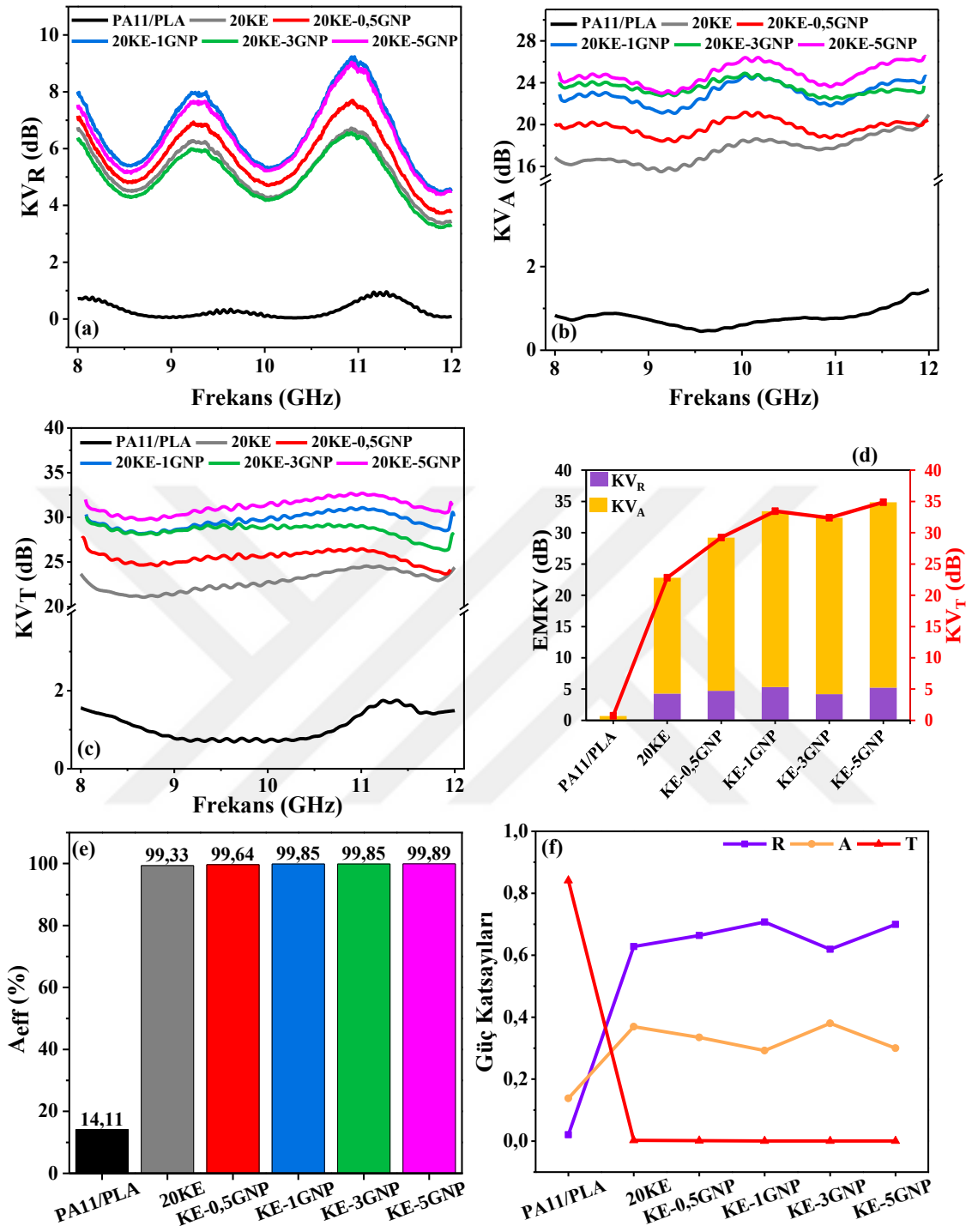
4.3.11. Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliklerinin Analizi

EM dalgalara karşı şeffaf olan PA11/PLA karışımının tüm frekans bölgelerinde 0-3 dB KV_T değeri %20 KE ilavesi ile yükselmiştir. 20KE'nin KV_T değeri R, X ve Ku bant bölgelerinde (2, 10, 16 GHz) sırasıyla 11, 22 ve 27 dB olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar Bölüm 4.2.13'te tartışılmıştı. X ve Ku bant bölgelerinde pratik uygulamalar için gerekli 20 dB değeri sağlandığı görülmektedir. Nano katkı ilavesi ile KV_T değeri daha da yükseltilerek yüksek koruma gerektiren uygulamalarda kullanılabilirlik hedeflenmiştir.

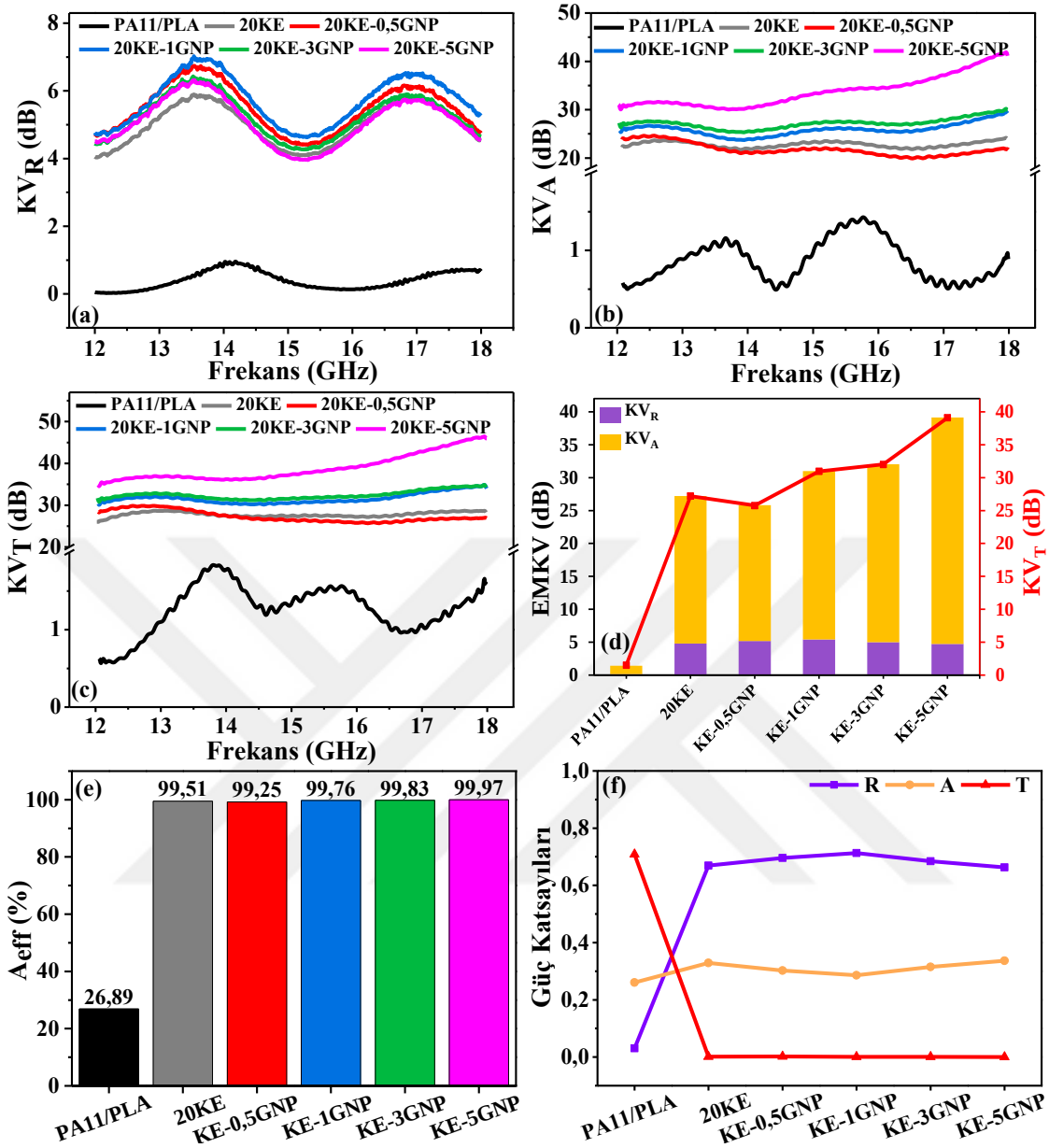
Şekil 4.103-105 (a-f)'de 1 mm kalınlığındaki farklı oranlarda KE/GNP hibrit katkıları içeren kompozitlerin R, X ve Ku bant bölgelerindeki KV_R, KV_A ve KV_T değerleri, etkin absorpsiyon (A_{eff},%) ve güç katsayıları özetlenmiştir.



Şekil 4.103. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin R bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 2 GHz'deki güç katsayıları



Şekil 4.104. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin X bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 10 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 10 GHz'deki güç katsayıları



Şekil 4.105. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin Ku bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 16 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 16 GHz'deki güç katsayıları

Grafikler incelendiğinde genel olarak 20KE'ye GNP ilavesinin EMK performansını tüm frekans bölgelerinde iyileştirdiği görülmektedir. R bant bölgesinde 11 dB olan 20KE kompozitinin KV_T değeri KE/GNP kompozitlerinde 18-22 dB aralığındadır. X bant bölgesinde 20KE'nin KV_T'si 22 dB'den 29-34 dB aralığına yükselmiştir. Ku bantta ise hibrit katkılama ile 27 dB'den 30-39 dB'ye kadar artış gözlenmiştir. Özellikle X ve Ku bantta artan GNP miktarı ile KV_T değerleri artış sergilemiştir. En yüksek değeler 20KE-5GNP'de gözlenmiştir. Ayrıca KE/GNP kompozitlerinin X bant ve Ku banttaki KV_T

değerleri tek katkılı 30KE (26, 32 dB) kompozitine göre de yüksek seyretmiştir. KV_T değerleri için 20KE/GNP > 30KE > 20KE sıralaması yapılabilir. R bant bölgesinde ise 30KE > 20KE/GNP'dir. Bu durum düşük frekans bölgesinde daha büyük numuneler ile test yapılmasından kaynaklanmaktadır. Nano katkının dağılımı genel olarak homojen olmadığından, numune boyutu büyüdüğünde etkisi azabilir.

PA11/PLA/KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin EMK performansları ile ilgili sonuçlar Şekil 4.106-108 (a-f)'de gösterilmiştir. Şekil 4.106-108 (c)'de verilen grafiklere göre 20KE'ye ÇDKNT ilavesi de genel olarak KV_T değerini artırmıştır. KE/ÇDKNT hibrit kompozitlerin KV_T değerleri R, X ve Ku bantlarda sırasıyla 19-23, 26-32 ve 26-33 dB aralığındadır. Değişen ÇDKNT miktarlarının düzenli bir değişim etkisi yoktur. Ancak genel olarak tüm frekans bölgelerinde en yüksek KV_T 20KE-5ÇDKNT'de gözlenmiştir. KE/ÇDKNT hibritlerinin KV_T değerleri 30KE'ye yakın seyretmiştir. X ve Ku bantlarda en yüksek değerlere sahip olan 20KE-5ÇDKNT kompozitinin KV_T'si 30KE ile eşittir (32-33 dB).

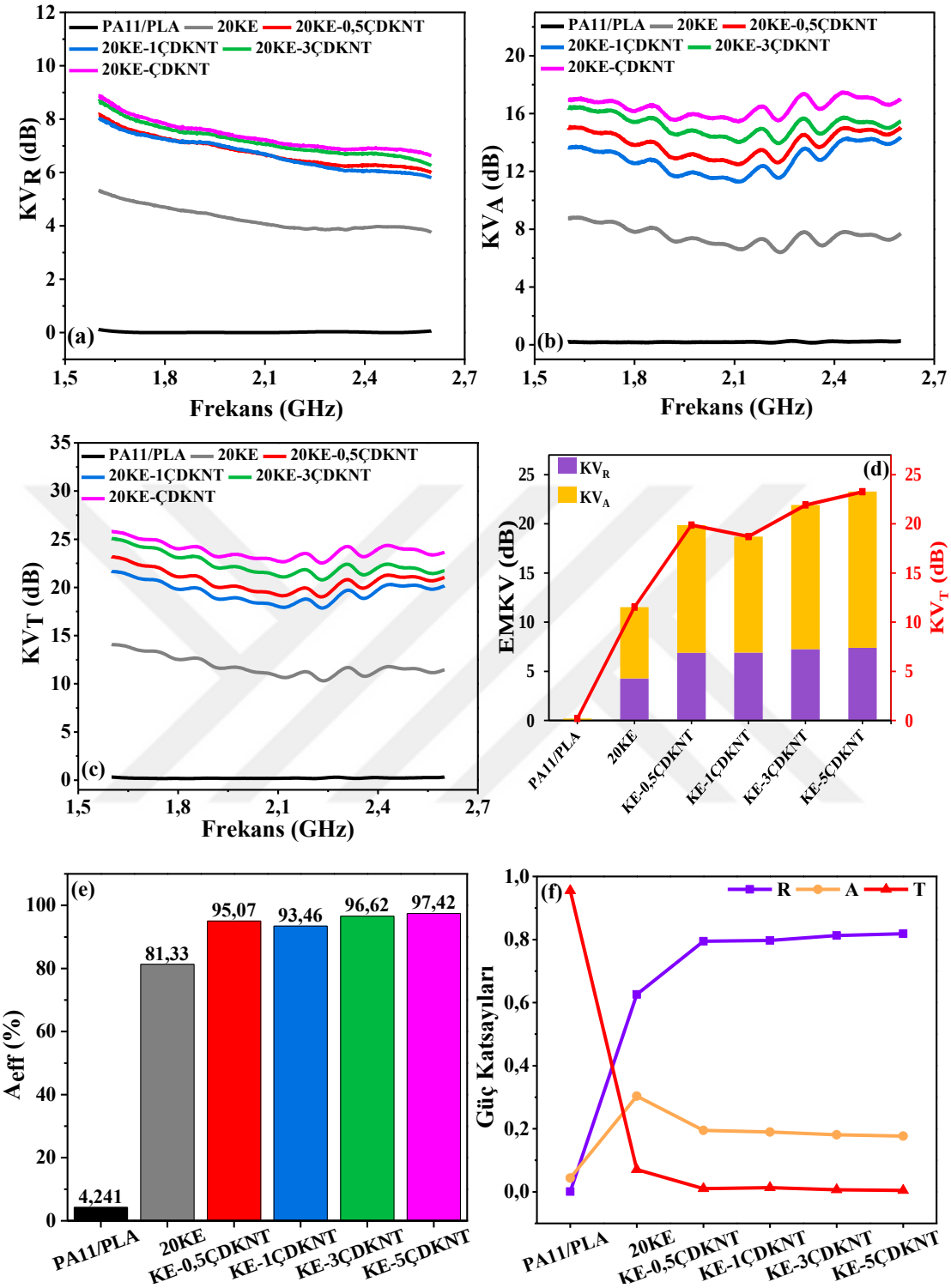
Artan frekans ile genel olarak her iki hibrit kompozit için KV_T'de genel bir yükseliş trendi hakimdir. Yüksek frekanslarda etkin olan uzay yükü/arayüzey polarizasyonu ve frekans arttıkça hareket etmeye zorlanan elektronların oluşturduğu yüksek elektriksel iletkenlik kalkanlama performansını iyileştirmektedir (Kumar ve Patro, 2018; B. Quan ve diğ., 2017).

Görüldüğü gibi her iki hibrit katkı türü de toplam kalkanlama performansını geliştirmiştir. Hibrit katkılama durumunda artan kalkanlama performansının çeşitli nedenleri vardır. İlk olarak kompozitlerin iletkenlikleri KV'yi etkilemektedir (Z. Gao ve diğ., 2021). KE/GNP kompozitleri 20KE'ye göre daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Elektronların tünelleme/atlama ve oluşan ağ yapısı üzerinden iletimi yolu ile oluşan iletkenlik kayıpları (Omik kayıplar) KV_T'yi artırmaktadır. Artan iletkenlik ile ε_r'' değerlerinde gerçekleşen artış da iletkenlik kayıplarını göstermektedir. 20KE-5ÇDKNT kompozitinin yüksek olan iletkenliği de yüksek KV_T sağlamıştır. Bir diğer etken, artan katkı miktarı ile daha fazla etkin olan arayüzey polarizasyonlarıdır (Kaushal ve Singh, 2022). Bunun da ε_r' ve ε_r'' değerlerine etkisi olduğu bilinmektedir. Ayrıca, iki farklı katkıdan dolayı oluşan heterojen arayüzün kompozit içindeki ikincil yansımaları artırma potansiyeli vardır (Z. Gao ve diğ., 2021; Kaushal ve Singh, 2021; Kumar ve Patro, 2018; Ravindren ve diğ., 2019).

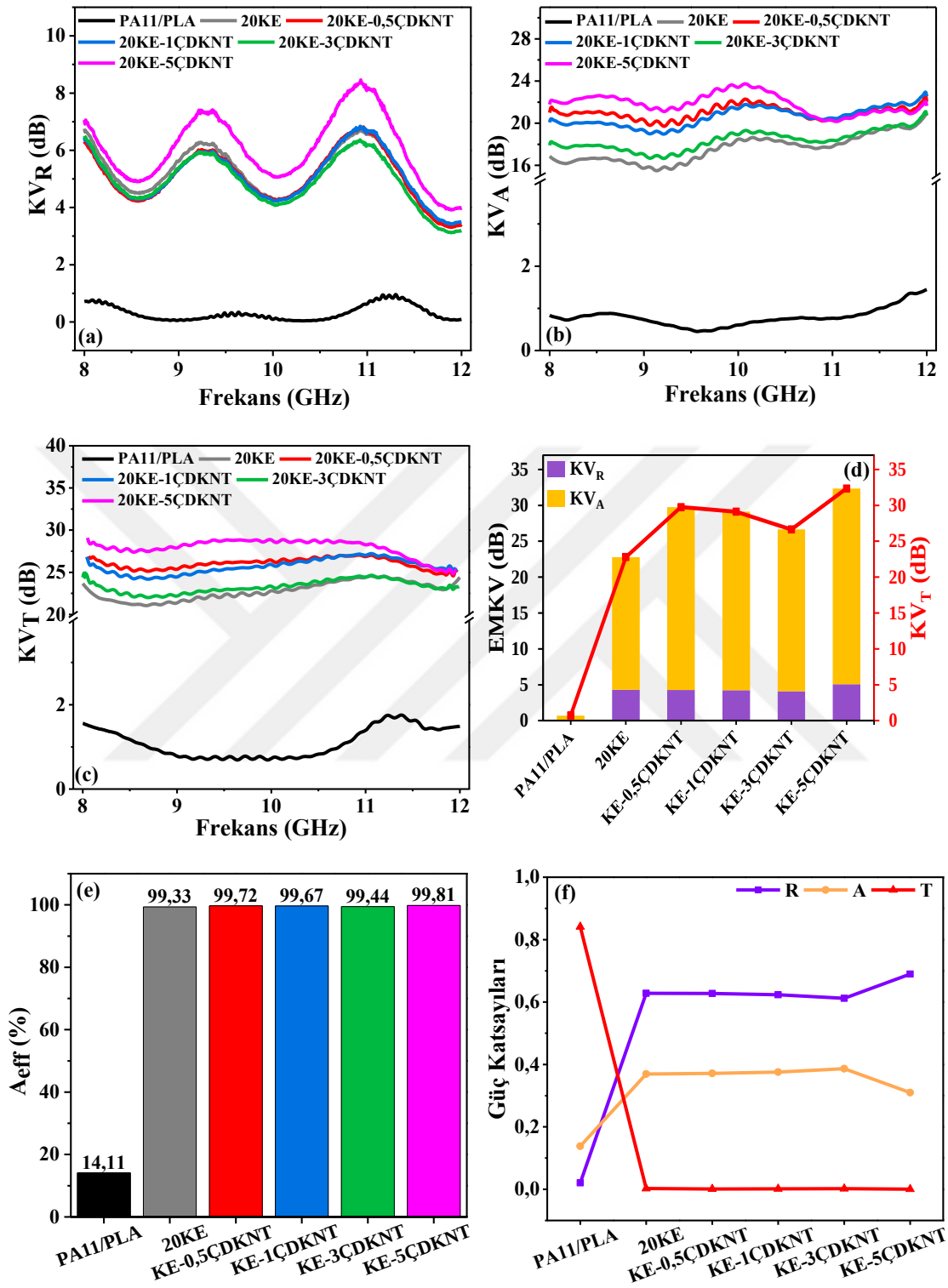
20KE'ye GNP ve ÇDKNT'nin etkileri karşılaştırıldığında, genel olarak PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin daha yüksek KV_T sergilediği görülebilir. Örneğin Ku bantta 20KE-5ÇDKNT ve 20KE-5GNP'nin KV_T değerleri sırasıyla 33 ve 40 dB'dir. Bu sonuç, KE/GNP hibritlerinin iletkenliğinin yüksel olmasına, plaka-çubuk temasının daha kolay olmasından dolayı daha fazla arayüzey polarizasyonu gerçekleşmesine atfedilebilir (Naji ve diğ., 2019; Uyor ve diğ., 2021). Ayrıca, geniş yüzey alanına sahip 2D tabakalı yapıdaki GNP'lerin çoklu yansıma kayıplarına neden olabileceği bildirilmiştir (Z. Gao ve diğ., 2021). Bir diğer etkenin de iletkenlikte de artış ile sonuçlanan KE/GNP hibritlerinde daha uzun olan ortalama elyaf boyu olduğu düşünülmektedir. Hong ve ekibi çalışmalarında KE/ÇDKNT (30/1) hibrit kompozitlerinde elyaf boyunun EMK'ye etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar uzun ortalama elyaf boyuna sahip örneklerin yüksek kalkanlama verimi sergilediğini göstermiştir (Hong ve diğ., 2014).

Hibrit katkı takviyesi sonucu elde edilen KV_T artışları literatür ile uyumludur. Kaushal ve Singh, ekstrüzyon/enjeksiyonlu kalıplama yöntemi ile grafit (G) ve KE takviyeli PP kompozitlerini hazırlamışlar ve özelliklerini incelemişlerdir. En yüksek KV_T değeri ağırlıkça toplam %20 KE/G içeren, 2 mm kalınlığındaki kompozitte X bantta 44 dB olarak gözlenmiştir (Kaushal ve Singh, 2021). Bu sonuç tez kapsamında elde edilen KV_T değeri (35 dB) ile yakındır. Ayrıca bahsedilen çalışmadaki örneklerin tez kapsamındaki örneklerden 2 kat daha kalın olduğuna da dikkat edilmelidir. Artan kalınlık kalkanlama performansını iyileştirmektedir (Zeng ve diğ., 2020)

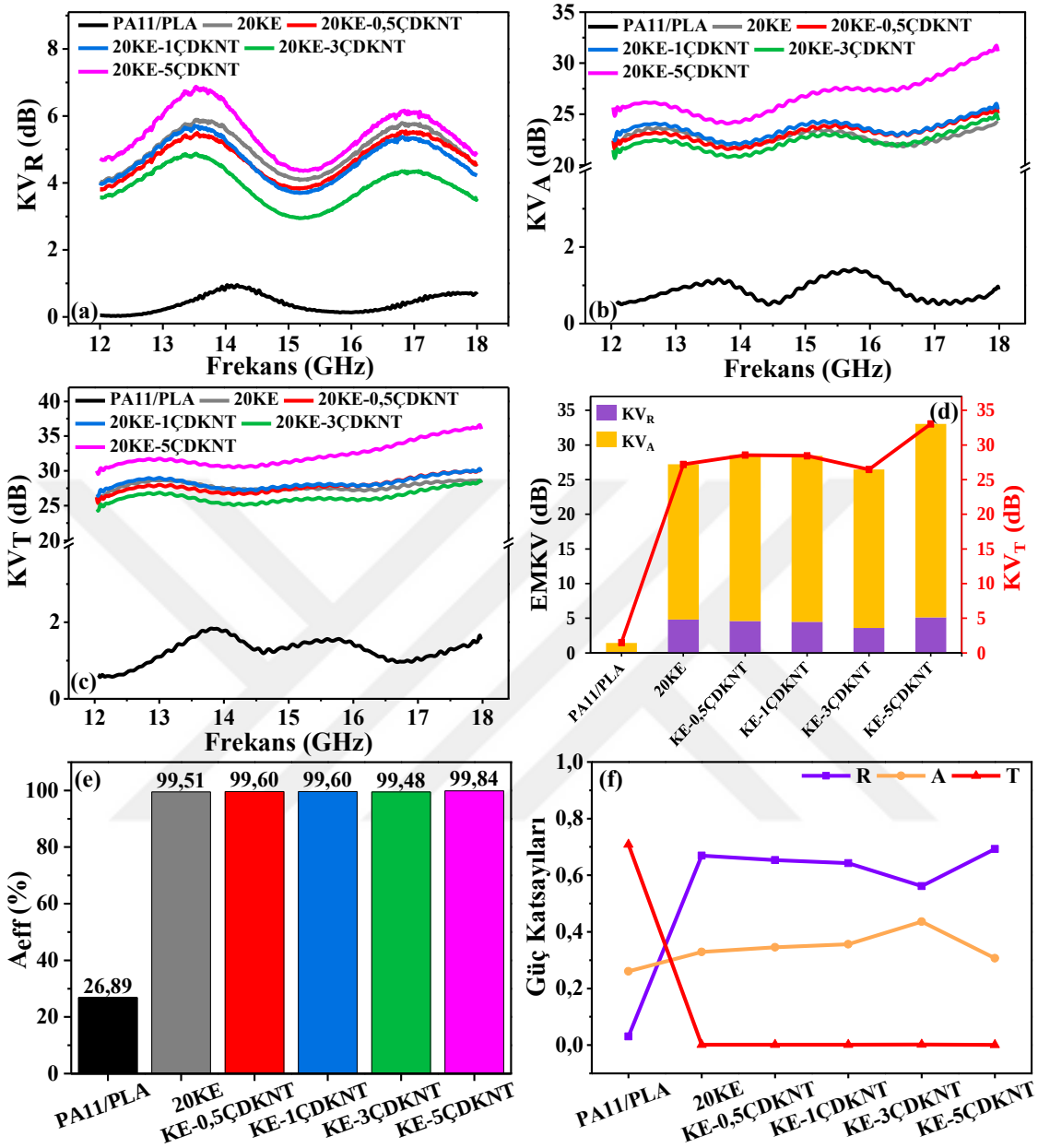
Li ve arkadaşlarının çalışmalarında ise PP/KE/GNP kompozitleri için elektriksel perkolasyon eşiğine 10:10 katkı oranında ulaşıldığı ve 0,6 mm kalınlığındaki 10:10 KE/GNP içeren kompozitin en yüksek KV_T'ye sahip olduğu bildirilmiştir. KV_T değeri 1,28–2 GHz aralığında 20 dB'dir. Ayrıca, 0,6 mm örneklerden 5 katmanlı yapılar elde edilip test edilmiştir. 5 katmanlı (~3 mm) 10:10 kompozitinin KV_T değeri ise 0,3–3 GHz aralığında 25-38 dB olduğu raporlanmıştır (T. T. Li ve diğ., 2018). Tez kapsamında 1 mm kalınlığındaki KE/GNP kompozitlerinin R banttaki kalkanlama performansı (18-22 dB) bu literatür verileri ile rekabet edebilir düzeydedir.



Şekil 4.106. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin R bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 2 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 2 GHz'deki güç katsayıları



Şekil 4.107. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin X bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 10 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 10 GHz'deki güç katsayıları



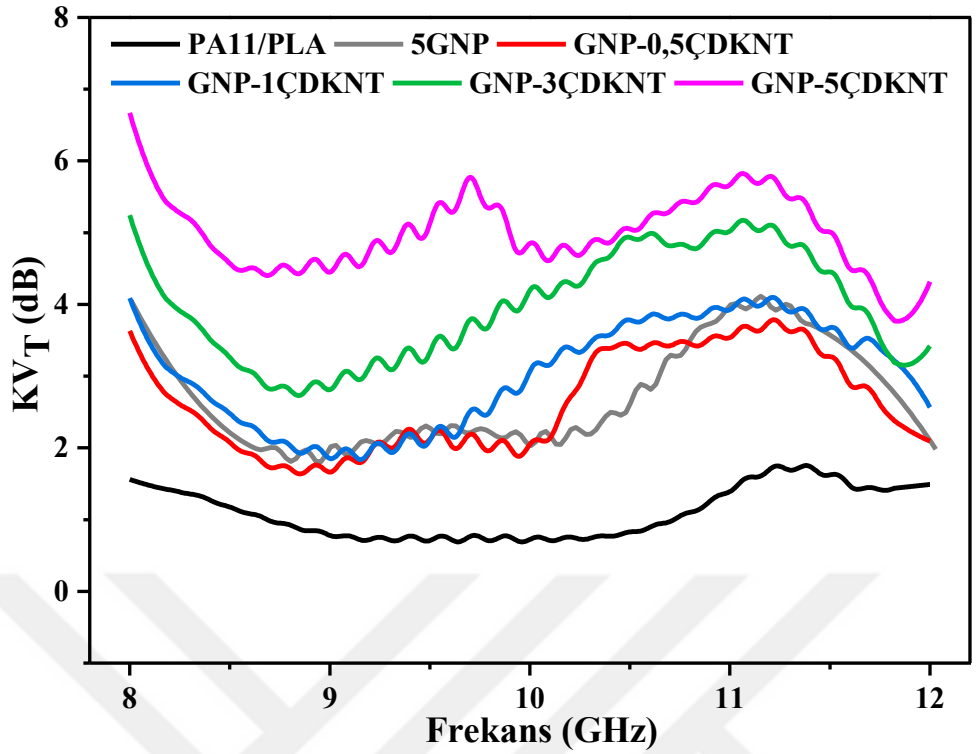
Şekil 4.108. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinin Ku bant bölgesindeki (a) KV_R (b) KV_A (c) KV_T değişimleri (d) KE miktarının bir fonksiyonu olarak 16 GHz'deki KV_R, KV_A, KV_T değerleri (e) etkin absorpsiyon değerleri (f) 16 GHz'deki güç katsayıları

KE/GNP ve KEÇDKNT hibrit katkılı kompozitlerin kalkanlama performansını daha ayrıntılı değerlendirmek için yansıma ve absorpsiyon verimleri (KV_R, KV_A) Şekil 4.103-108 (a-b)'de, etkin absorpsiyon ve güç katsayıları Şekil 4.103-108 (e-f)'de sunulmuştur.

Çalışılan frekans bölgelerinde 20KE ve farklı miktarlarda KE/GNP, KE/ÇDKNT içeren tüm kompozitlerde KV_A değeri KV_R'ye göre yüksektir. Tüm kompozitler 3,5-8 dB aralığında KV_R sergilemişlerdir. Değişen frekans ve katkı miktarları yansıma üzerinde belirgin bir değişime yol açmamıştır. KV_A değerleri ise 11-34 dB arasında değişmektedir. Çalışan frekans aralığı ve 20KE'ye eklenen nano katkı miktarı arttıkça KV_A değerleri arttığı görülmektedir. Ayrıca KE/GNP hibritlerinin absorpsiyon verimleri KE/ÇDKNT'ye göre daha yüksektir. Kalkana gelen EM dalgaların absorpsiyonu için kalkanın manyetik ve elektrik dipoller içermesi gerektiği bilinmektedir. Yapıdaki dipollerden dolayı EM dalganın kalkana girmesi ile polarizasyon ve omik kayıplar gerçekleşebilir ve EM dalganın enerjisi zayıflar (Kaushal ve Singh, 2021; Kim ve diğ., 2019). KV_A değerinin frekansa ve nano katkı miktarına bağlı artışı dielektrik özellikler kısmında da bahsedilen polarizasyona atfedilebilir.

Daha önce de tartışıldığı gibi (Bkz. Bölüm 4.2.13), KV_A'nın KV_R'den yüksek olması absorpsiyon mekanizmasının baskın olduğu anlamına gelmemektedir. KV_A gelen EM dalganın yansıdıktan sonra kalan kısmının absorplanma verimini göstermektedir. KV_R'nin 3 dB'den yüksek olması gelen dalganın yarısından fazlasının yansıtıldığı anlamına gelmektedir (U. Hwang ve diğ., 2022). Bu nedenle baskın kalkanlama mekanizmasının doğru olarak belirlenmesi için 2, 10 ve 16 GHz'de KE miktarının fonksiyonu olarak yansıma (R), absorpsiyon (A) ve geçiş (T) güç katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 4.103-108 (e)'de verilen grafiklere göre tüm frekans bölgelerinde R daha yüksektir. 20KE'ye nano katkı ilavesi genel olarak R değerini artırmış, A'yı düşürmüştür. Görüldüğü gibi güç katsayıları ile verim arasında ters bir ilişki vardır. KV_A, birincil yansımadan sonra kalkana girebilen EM dalganın absorplanma verimini gösterirken, A kalkan tarafından zayıflatılan gücün gelen toplam güce oranını temsil eder. (A. F. Ahmad ve diğ., 2020; Kashi ve diğ., 2016a). Dolayısıyla baskın kalkanlama mekanizmasını güç katsayılarına göre belirlemek daha doğrudur. Buna göre PA11/PLA/KE/nano katkı hibrit kompozitlerinde baskın kalkanlama mekanizması yansımadır. Tüm kompozitlerin A_{eff} değerleri de %99 civarındadır.

PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin X bant bölgesindeki toplam kalkanlama verimlilikleri belirlenmiş ve sonuçlar Şekil 4.107'de verilmiştir.



Şekil 4.109. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin X bant bölgesindeki KV_T değerleri

GNP/ÇDKNT hibritlerinde en yüksek KV_T değeri 5GNP-5ÇDKNT kompozitinde 4-6 dB civarında gözlenmiştir. Bu da gelen dalgaların %70'nin engellenmesi anlamına gelmektedir. Ancak pratikte kullanım için yetersizdir. Tek GNP ve ÇDKNT kompozitleri de herhangi bir kalkanlama performansı göstermemiştir. Birlikte hibrit olarak matrise eklenmeleri bir değişiklik yaratmamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Doktora tez çalışmasının ilk kısmında farklı oranlarda biyo-bazlı PA11/PLA karışımları hazırlanmış, özellikleri incelenmiş ve bu karışımlar arasından 60/40 (ağ. / ağ.) PA11/PLA oranı seçilmiştir. İkinci bölümde bu karışıma üç farklı karbon bazlı katkı tek tek (KE, ÇDKNT, GNP) eklenerek kompozitler hazırlanmıştır. Daha sonra karbon katkılar polimer matrise ikişerli olarak (KE/GNP, KE/ÇDKNT, GNP/ÇDKNT) eklenmiş ve hibrit kompozitler hazırlanmıştır. Tez kapsamında tüm kompozitler eriyik harmanlama metodu ile hazırlandıktan sonra enjeksiyonlu kalıplama ve sıcak pres teknikleri ile kalıplanarak karakterizasyona uygun hale getirilmiştir. Katkı türü ve yükleme miktarlarının kompozitlerin morfolojik, reolojik, mekanik, termo-mekanik, ısıl, yanmazlık, biyobozunurluk, elektriksel iletkenlik ve dielektrik özellikleri ve EMK verimliliklerine etkileri incelenmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde PA11/PLA karışımları ile ilgili sonuçlar bu kısımda özetlenmiştir. FTIR analizleri sonucunda PA11 ile PLA arasında kimyasal bir etkileşim gerçekleşmediği spektrumlarda belirgin bir değişiklik olmamasından anlaşılmıştır. Sadece bazı piklerde küçük kaymalar ve pik yüksekliklerinde azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bu durumun da moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

PA11/PLA karışımlarının SEM görüntülemeleri neticesinde 60/40 oranındaki karışımın kendi kendine uyumluluk davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Bu kendi kendine uyumluluk davranışının bir sonucu olarak %20 ila %40 PLA içeren karışımların çekme dayanımlarının saf PA11'in üzerinde olduğu görülmüştür. Ayrıca PLA, PA11'in modül değerini artırırken, PA11'de PLA'nın kopmada uzamasını iyileştirmiştir. %20 ila %50 PLA içeren karışımların uzama değerlerinin her iki polimere göre de yüksek olduğu belirlenmiştir.

Reolojik analizler karışımların saf polimer arasında viskozite ve reolojik modüller sergilediğini göstermiştir. Çalışılan sıcaklık ve frekans aralığında PA11/PLA karışımlarının viskoz davranış sergiledikleri tespit edilmiştir. Ayrıca, PA11'in PLA'nın eriyik viskozitesi ve esnekliğini iyileştirmede etkin olduğu saptanmıştır.

DMA sonuçları, karışımların depo ve kayıp modüllerin iki saf polimer arasında seyrettiğini ve karışımdaki PLA miktarı arttıkça arttığını göstermiştir. Sönümleme faktörü eğrilerine göre karışımlarda tek bir pik gözlenmiş ve PLA'nın T_g değeri düşük sıcaklıklara kaymıştır. DMA verileri PA11 ile PLA arasında gerçekleşen fazlar arası moleküler karışabilirliğe işaret etmektedir.

DSC analizi de polimerlerin karışabilirliğine işaret etmektedir. Ayrıca, PA11'in çekirdeklendirici ajan gibi davranarak, PLA'nın soğuk kristalizasyon sıcaklığını düşürdüğü % kristalinite değerini artırdığı tespit edilmiştir. Bunun yanında, PA11 PLA'nın ısıl kararlığını da iyileştirmiştir. Tüm değerlendirmeler sonucunda kompozitlerin üretimi için 60/40 PA11/PLA karışımının matris olarak seçilmesine karar verilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde incelenen PA11/PLA/KE, PA11/PLA/ÇDKNT ve PA11/PLA/GNP kompozitlerine ait sonuçlar bu kısımda özetlenmiştir. FTIR analizi matris ile katkılar arasındaki etkileşimlerin fiziksel tabanlı olduğunu göstermiştir.

PA11/PLA/KE kompozitlerinin SEM mikrograflarından KE ile PA11/PLA matrisi arasında iyi bir ara yüzey yapışması olduğu saptanmıştır. Nano katkılı kompozitlerin morfolojik özellikleri ise SEM ve TEM ile incelenmiştir. PA11/PLA/ÇDKNT örneklerinde nanotüplerin matriste homojen şekilde dağılmayıp belirli bir bölgede varlık gösterdikleri ve topaklanmaların varlığı hem SEM hem de TEM görüntülerinde gözlenmiştir. PA11/PLA/GNP örneklerinde ise 0,5, 1, 3 GNP nanokompozitlerinde GNP'ler görece daha iyi bir dağılım sergilemişlerdir. GNP miktarı arttığında ise örnek yüzeylerinde GNP aglomerasyonları oluşmuştur.

Reolojik analiz, katkıların farklı en-boy oranları, spesifik yüzey alanları ve matris ile etkileşimleri ve dağılım durumlarının reolojik davranışlar üzerinde oldukça etkili olduğunu göstermiştir. Matrisin kompleks viskozitesinin karbon bazlı katkıların eklenmesi ile arttığı gözlenmiştir. En fazla artışa KE sebep olurken, bunu ÇDKNT takip etmiştir. En-boy oranları fazla olan bu silindirik katkılar GNP'ye göre polimer zincir hareketliliğini, mekanik kenetlenmeden de dolayı, daha fazla sınırlamışlardır. Reolojik depo ve kayıp modülleri için de durum benzer seyretmiştir. En yüksek modülleri KE takviyeli kompozitlerin sergilediği ancak ÇDKNT'nin düşük yükleme oranına rağmen

KE'ye yakın etki sağladığı tespit edilmiştir. Genel reolojik analiz sonuçları matrisin eriyik dayanımının geliştirildiğini göstermiştir. Diğer yandan nano katkılı kompozitlerde reolojik perkolasyon eşiğine ulaşılamadığı, matris içinde bir ağ yapısı oluşmadığı sonucuna varılmıştır.

Çekme testi ile matrise eklenen diğer karbon bazlı katkılar ile karşılaştırıldığında en fazla dayanım ve modül artışını KE ilavesinin sağladığı belirlenmiştir. Genel olarak modül ve çekme dayanımını geliştirme etkileri açısından KE>ÇDKNT>GNP sıralaması elde edilmiştir. Diğer yandan KE'nin yüksek sertliği ve polimer zincirlerinin hareketlerini yüksek oranda kısıtlama kabiliyetinden dolayı nano katkılı kompozitlere göre oldukça kırılgan bir kompozit oluşmasına neden olmuştur. Yine de tüm örneklerin mekanik özelliklerinin ticari polimerler ile karşılaştırılabilir seviyede, hatta daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır.

DMA sonucu elde edilen C faktörü ve N değerleri en iyi takviye etkisini ve en yüksek dolaşıklık derecesini KE takviyesinin sağladığını göstermiştir. Genel olarak çekme testi sonuçlarında olduğu gibi PA11/PLA/KE kompozitlerinin termo-mekanik özellikleri de nano katkılı kompozitlere göre yüksek seyretmiştir. Ayrıca, tüm katkılar polimer zincir hareketliliğini kısıtlayarak T_g değerini artırmıştır.

DMA sonuçlarından elde edilen bulgulara paralel olarak, DSC'de de matrisin T_g değerinin tüm katkılarda arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, tüm katkılar matrisin toplam % kristalinitesini artırmıştır. Genel olarak en yüksek kristaliniteyi PA11/PLA/GNP nanokompozitleri sergilerken, bunu ÇDKNT ve ardından KE takip etmiştir.

TGA sonuçlarına göre matrisin ısıl dayanımı ve kalıntı miktarları karbon bazlı katkıların ilavesi ile belirgin şekilde iyileşmiştir. Genel olarak ısıl bozunma sıcaklıkları aynı seyretmiştir. Nano katkının az miktarda ilavesi ile yüksek miktardaki KE ile neredeyse eşit bozunma sıcaklıkları elde edilmiştir. Yanmazlık testleri neticesinde ise karbon katkıların hiçbirinin PA11/PLA'nın yanma davranışı üzerinde belirgin bir etki yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

Karbon bazlı iletken katkılar içeren PA11/PLA kompozitlerinin hacimsel özdirençleri belirlenmiştir. Tipik elektriksel yalıtkan davranış sergileyen polimerik matrisin hacimsel

özdirenci KE ilavesi ile giderek düşmüştür. Benzer etkiler AC iletkenlik testleri ile de teyit edilmiştir. En düşük hacimsel özdirenci yani elektriksel iletkenliği 30KE kompoziti sergilerken PA11/PLA/KE kompozitlerinin hacimsel özdirençlerinin akademik olarak hazırlanan ve ticari ürünlerle aynı seviyelerde olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan KE'nin aksine nano katkı eklendiği durumlarda matrisin özdirenci belirgin bir değişim göstermemiştir. Hem ÇDKNT hem de GNP içeren kompozitler yalıtkan durumda kalmıştır.

PA11/PLA/KE kompozitlerine uygulanan dielektrik spektroskopisi analizi sonucunda tüm frekans aralığında KE miktarı arttıkça hem ε_r' hem de ε_r'' değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. Matrisin dielektrik, liflerin ise mikro elektrotlar gibi davranarak mikro kapasitörler oluşturdukları sonucuna varılmıştır.

Tüm kompozitlerin EMK performansları X band bölgesinde, PA11/PLA/KE kompozitlerinin ise buna ek olarak R ve Ku bant bölgelerinde belirlenmiştir. Tüm örneklerin EMKV değerleri karşılaştırıldığında genel olarak KE>ÇDKNT>GNP sıralaması yapılabilir. Matrise KE ilavesi ile tüm frekans bölgelerinde KV_T'nin giderek arttığı gözlenmiştir. Ayrıca artan frekans da kalkanlama performansını iyileştirmiştir. KE takviyeli kompozitlerde kalkanlamanın yansıma mekanizması ile gerçekleştiği tespit edilmiştir. PA11/PLA/KE kompozitlerinde en yüksek KV_T değeri Ku bant bölgesinde 30KE kompozitinde 32 dB olarak belirlenmiştir. PA11/PLA/KE kompozitlerinin KV_T değerleri, diğer KE takviyeli kompozitlerin performansları ile rekabet edebilir düzeydedir. PA11/PLA/KE kompozitlerinin aksine nano katkılı kompozitlerde en yüksek KV_T değeri 6 dB civarındadır. Yani kabul edilebilir bir kalkanlama performansına ulaşılamamıştır.

Tek katkılı kompozitlerin biyobozunurlukları gömme testleri ile belirlenmiştir. Matrise karbon katkılar eklendiğinde katkının türünden ve miktarından bağımsız olarak ağırlık kaybının yavaşladığı ve azaldığı tespit edilmiştir. Genel olarak tüm kompozitlerin %1,5 ila 2 arasında ağırlık kaybına uğradığı gözlenmiştir.

Tez çalışmasının üçünü bölümünde ise KE/nano katkı ve nano/nano katkı hibrit kompozitlerinin özellikleri incelenmiş ve sonuçlar bu kısımda özetlenmiştir. KE/ÇDKNT ve KE/GNP katkılı hibrit kompozitlerin morfolojik görüntülemeleri sonucunda 20KE'ye

benzer şekilde liflerin matris ile yapışmasının iyi olduğu gözlenmiştir. GNP ilavesi ile KE dağılımı daha homojen hale gelmiştir. Diğer yandan özellikle 20KE-5ÇDKNT'de liflerin matristen çekilerek boşluklar oluşturduğu saptanmıştır. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinin genel morfolojik görüntüsünün ise 5GNP kompozitine benzediği tespit edilmiştir. Tek katkılı duruma göre hibrit katkılama durumunda katkı dağılımında iyileşmeler gözlenmiştir.

KE/nano katkı hibrit kompozitlerine uygulanan elyaf boyu dağılımı analizi neticesinde ÇDKNT'lerin liflerin kırılmasını GNP'lere göre daha fazla teşvik ettiği sonucuna varılmıştır.

20KE'ye ÇDKNT ve GNP ilavesi ile kompleks viskozite ve reolojik modüller yükselmiştir. KE/GNP hibrit kompozitlerinin η* değerlerinin KE/ÇDKNT hibritlerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır. Nano katkı türü ve miktarı modül eğrilerinin eğimlerinde belirgin bir değişikliğe yol açmamıştır. Frekans bağımlılığı azalıp bir plato bölgesi oluşumu gözlenmediğinden reolojik perkolasyon eşiğine ulaşılamadığı sonucuna varılmıştır. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinde de nano katkıların birlikte ilavesi polimer zincirlerinin hareketini kısıtlayarak kompleks viskozite artışına yol açmıştır. Nano katkıların viskozite üzerindeki etkilerinin KE'ye göre daha belirgin olduğu görülmüştür. KE/nano katkı hibritlerine benzer şekilde GNP/ÇDKNT hibritlerinde de reolojik perkolasyon gözlenmemiştir.

Çekme testi sonuçları KE/nano hibrit katkıların mekanik özellikler üzerindeki sinerjik etkilerini göstermiştir. Genel olarak KE/GNP hibrit katkısının sinerjik etkisinin daha belirgin olduğu saptanmıştır. PA11/PLA/KE/GNP'lerin hem çekme dayanımlarının hem de modüllerinin genel olarak daha yüksek olduğu görülmüştür. Hibrit katkı ilavesi kompozitin uzamasında ise kayda değer bir değişime yol açmamıştır. GNP/ÇDKNT hibrit katkı ilavesi durumunda ise çekme dayanımlarının ve kopmada uzamalarının PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerine göre düşük olduğu gözlenmiştir. Buna göre GNP'nin ÇDKNT dağılımı üzerinde olumlu bir etki yaratmadığı sonucuna varılmıştır.

KE ve nano katkıların birlikte eklenmesinin sinerjik etkileri DMA sonuçlarında da saptanmıştır. C faktörünün düşüşü ile hibrit katkıların takviye etkisinin daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır. KE/nano katkı hibritlerinin C faktörü GNP/ÇDKNT'ye göre

daha düşüktür ve modüllerdeki yükseklik de bu durumu desteklemiştir. %5'e kadar olan nano katkı yüklemesinde PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin depo modüllerinin KE/ÇDKNT içerenlere göre yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum çekme testi sonuçları ile de örtüşmektedir.

Hibrit katkıların sinerjik etkileri kompozitlerin ısıl dayanımlarında da gözlenmiştir. TGA sonuçlarına göre genel olarak 20KE'ye nano katkı ilavesi bozunma başlangıcını geciktirerek ısıl dayanımı artırmıştır. Mekanik ve termo-mekanik özelliklerde olduğu gibi PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin ısıl dayanımlarının ÇDKNT'li olanlara göre yüksek olduğu tespit edilmiştir. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT kompozitlerinde ise 5GNP'ye eklenen ÇDKNT'nin bozunma sıcaklıklarında kayda değer bir değişime yol açmadığı gözlenmiştir. Ayrıca, hibrit katkılama kompozitlerin UL-94 sınıflandırmasında bir gelişme sağlamamış ve tüm kompozitler V-2 sınıfında kalmıştır. LOI değerleri ise %27,9'a kadar yükselmiştir.

Hacimsel özdirenç ve AC iletkenlik ölçümleri PA11/PLA/KE/GNP hibrit kompozitlerinde kritik perkolasyonun 20KE/5GNP'de gerçekleştiğini göstermiştir. Benzer şekilde 20KE/5ÇDKNT kompozitinde de iletkenlik belirgin bir artış sergilemiştir. Hibrit katkılamanın sinerjik etkisi elektriksel iletkenlikte de saptanmıştır. Ayrıca, hibrit katkılama ile hem KE/GNP hem de KE/ÇDKNT durumunda tek başına 30KE kompozitinin elektriksel özelliklerinin üzerine çıkılmıştır. σ_{AC} değerleri için KE/GNP > KE/CNT sonucuna varılmıştır. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinde ise 5GNP-5ÇDKNT'de tek katkıya göre sinerjik bir etki gözlense de iletken bir yapı elde edilememiştir.

Dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımlarında da hibrit katkılama ile artışlar gözlenmiştir. Genel olarak PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin hem ε_r' hem de ε_r'' değerleri ÇDKNT içerenlere göre yüksek seyretmiştir. Geniş yüzey alanına sahip 2D tabakalı GNP'ler, ÇDKNT'lere kıyasla matriste daha büyük yüzeyli mikro kapasitörler oluşturarak polimer matrisin ε_r' değerini daha çok artırmıştır. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin ölçümlerinden ise genel olarak nano katkıların dielektrik özellikler üzerinde daha fazla etkisi olduğu sonucuna varılmıştır.

EMKV ölçümleri de hibrit katkılamanın sinerjik etkilerini tüm frekans bölgelerinde göstermiştir. PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin X ve Ku banttaki KV_T değerleri için 20KE/GNP > 30KE > 20KE sıralaması tespit edilmiştir. PA11/PLA/KE/ÇDKNT kompozitlerinde de genel olarak tüm frekans bölgelerinde en yüksek KV_T 20KE-5ÇDKNT'de gözlenmiştir. KE/ÇDKNT hibritlerinin KV_T değerleri 30KE'ye yakın seyretmiştir. Diğer verilerle uyumlu olarak PA11/PLA/KE/GNP kompozitlerinin EMK performanslarının ÇDKNT içerenlere göre yüksek olduğu belirlenmiştir. Tek katkılı kompozitlere benzer şekilde KE/nano katkı hibritlerin de baskın kalkanlama mekanizması yansımadır. GNP/ÇDKNT hibritlerinde ise en yüksek KV_T değeri 5GNP-5ÇDKNT kompozitinde 4-6 dB civarındadır ve tek katkı ilavesi durumuna göre herhangi bir gelişme elde edilmemiştir.

Sonuç olarak KE'nin nano katkılara göre termoplastik matrisin özelliklere iyileştirmede daha etkin olduğu ve hibrit katkılamanın da sinerjik etkiler sağladığı görülmüştür. Bu doktora tez çalışması ile otomotiv, elektronik, EMK alanlarında kullanılabilecek mekanik ve ısıl özellikleri açısından tatmin edici, kalkanlama performansları açısından 20 dB ticari değeri sağlayan biyo-bazlı sürdürülebilir kompozitler elde edilmiştir.

Bu doktora tezi sürecindeki deneyimlere dayanarak ileride bu konu ile ilgili aşağıdaki çalışmaların yapılabileceği ön görülmekte ve önerilmektedir.

- Özellikle nano katkılı kompozitler için farklı karıştırma protokolleri ve üretim yöntemleri üzerinde çalışılabilir.
- Nano katkıların yüksek yükleme oranlarında topaklanmalar gözlendiğinden daha düşük katkı miktarlarının etkileri incelenebilir.
- Katkıların polimer matrisin kristalizasyon davranışı üzerindeki etkileri çeşitli kristalizasyon kinetiği modelleri ile incelenebilir.
- Kompozitlerin dielektrik özellikleri farklı ölçüm aralıklarında çeşitli modeller kullanılarak incelenip bu alandaki çalışmalar derinleştirilebilir.
- Kompozitlerin EMK performansları farklı frekanslarda ve kalınlığa bağlı olarak çalışılabilir.
- Daha yüksek EMK performansı için iletken katkıların yanında manyetik katkılar da kullanılarak etkileri değerlendirilebilir. 20KE kompozitine eklenen karbon katkıların

dışında manyetik katkılar ile hibrit katkılamanın EMK performansında gelişme sağlayacağı tahmin edilmektedir.

- Hibrit kompozitlerin üretim protokolleri değiştirilerek özellikleri incelenebilir. Örneğin, direkt olarak eriyik harmanlamak yerine nano katkının KE yüzeyine önden bağlanması, KE yüzeyinin iletken kaplamalar ile kaplanması gibi yöntemler çalışılabilir.

KAYNAKLAR

Adel, M., El-Shazly, O., El-Wahidy, E. W. F., El-Maghraby, A., Mohamed, M. A. A. (2018). Eco-Friendly Produced Lightweight Structural Graphene/Polyamide 12 Nanocomposite: Mechanical Performance and the Controlling Microstructural Mechanisms. *Polymer Engineering and Science*, *58*(7), 1201–1212.

Ahmad, A. F., Ab Aziz, S., Abbas, Z., Obaiys, S. J., Matori, K. A., Zaid, M. H. M., Raad, H. K., Aliyu, U. S. (2019). Chemically Reduced Graphene Oxide-Reinforced Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Glycol) Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Applications in Electromagnetic Interference Shielding. *Polymers*, *11*(4), 661.

Ahmad, A. F., Aziz, S. A., Obaiys, S. J., Zaid, M. H. M., Matori, K. A., Samikannu, K., Aliyu, U. S. as. (2020). Biodegradable Poly (Lactic Acid)/Poly (Ethylene Glycol) Reinforced Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposite Fabrication, Characterization, Properties, and Applications. *Polymers*, *12*(2), 427.

Ahmad, H. S., Hussain, T., Nawab, Y., Salamat, S. (2022). Effect of Various Dielectric And Magnetic Nanofillers on Microwave Absorption Properties of Carbon Fiber Reinforced Composites Structures. *Ceramics International*, *48*(14), 19882–19890.

Ahmed, J., Mulla, M. Z., Vahora, A., Bher, A., Auras, R. (2021). Polylactide/Graphene Nanoplatelets Composite Films: Impact of High-Pressure on Topography, Barrier, Thermal, and Mechanical Properties. *Polymer Composites*, *42*(6), 2898–2909.

Akash, M. S. H., Rehman, K. (2019). *Essentials of Pharmaceutical Analysis* (1st ed.). Singapore: Springer.

Akay, M. (2015). *An Introduction to Polymer-Matrix Composites* (1st. ed.). Colarado: Ventus Publishing ApS.

Al-Saleh, M. H. (2015). Effect of Processing Conditions on the Dispersion, Electrical, and Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polypropylene Nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *34*(9), 742–749.

Al-Saleh, M. H. (2016). Electrical, EMI Shielding and Tensile Properties of PP/PE Blends Filled with GNP:CNT Hybrid Nanofiller. *Synthetic Metals*, *217*, 322–330.

Al-Saleh, M. H., Al-Sharman, M. M. (2022). Influence of Graphene Nanoplatelets Geometrical Characteristics on the Properties of Polylactic Acid Composites. *Diamond and Related Materials*, *126*(5), 109092.

Alam, F., Choosri, M., Gupta, T. K., Varadarajan, K. M., Choi, D., Kumar, S. (2019). Electrical, Mechanical and Thermal Properties of Graphene Nanoplatelets Reinforced UHMWPE Nanocomposites. *Materials Science and Engineering: B*, *241*(2), 82–91.

Albertsson, A. C., Karlsson, S. (1995). Degradable Polymers for the Future. *Acta Polymerica*, *46*(2), 114–123.

Ali, F. B., Mohan, R. (2009). Thermal, Mechanical, And Rheological Properties of Biodegradable Polybutylene Succinate/Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Polymer Composites*, *16*(2), 1309-1314.

Allen, K. A. (2012). Processing Thermoplastic Composites. Peters, S. T., (Ed.) *Handbook of Composites* (1st ed.). içinde (1-17). Boston: Springer.

Alonso-Montemayor, F. J., Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Espinach, F. X., Narro-Céspedes, R. I., Castañeda-Facio, A. O., Delgado-Aguilar, M. (2020). Enhancing The Mechanical Performance of Bleached Hemp Fibers Reinforced Polyamide 6 Composites: A Competitive Alternative to Commodity Composites. *Polymers*, *12*(5), 1041.

Ameli, A., Jung, P. U., Park, C. B. (2013). Electrical Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Polypropylene/Carbon Fiber Composite Foams. *Carbon*, *60*, 379–391.

American Society of Testing Materials. (2021). *ASTM D257-14 Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*. Pennsylvania.

Andrzejewski, J., Misra, M., Mohanty, A. K. (2018). Polycarbonate Biocomposites Reinforced with A Hybrid Filler System of Recycled Carbon Fiber and Biocarbon: Preparation and Thermomechanical Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(28), 1–14.

Aoyama, S., Ismail, I., Park, Y. T., Macosko, C. W., Ougizawa, T. (2020). PET/Graphene Compatibilization for Different Aspect Ratio Graphenes Via Trimellitic Anhydride Functionalization. *ACS Omega*, *5*(7), 3228–3239.

Arabeche, K., Abdelmalek, F., Delbreilh, L., Zair, L., Berrayah, A. (2020). Physical and Rheological Properties of Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/Alfa Fiber Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, *35*(10), 1–19.

Arao, Y., Yumitori, S., Suzuki, H., Tanaka, T., Tanaka, K., Katayama, T. (2013). Mechanical Properties of Injection-Molded Carbon Fiber/Polypropylene Composites Hybridized with Nanofillers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *55*(12), 19–26.

Arbelaiz, A., Txueka, U., Mezo, I., Orue, A. (2022). Biocomposites Based on Poly(Lactic Acid) Matrix and Reinforced With Lignocellulosic Fibers: The Effect of Fiber Type and Matrix Modification. *Journal of Natural Fibers*, *19*(1), 1-14.

Asimakopoulos, I. A., Psarras, G. C., Zoumpoulakis, L. (2019). Nanocomposites of Barium Titanate Nanoparticles Embedded in Thermosetting Polymer Matrices (Novolac Resin/Unsaturated Polyesters/Epoxy Resin): A Comparative Study.

ChemEngineering, *3*(1), 1–20.

Atieh, M. A., Bakather, O. Y., Al-Tawbini, B., Bukhari, A. A., Abuilaiwi, F. A., Fettouhi, M. B. (2010). Effect of Carboxylic Functional Group Functionalized on Carbon Nanotubes Surface on Tte Removal of Lead From Water. *Bioinorganic Chemistry and Applications, 2010*, 1-9.

Attar, S., Chen, B., Cicala, G., Catalanotti, G., Scalici, T., Falzon, B. G. (2022). On the Mechanical Properties of Melt-Blended Nylon 6/Ethylene-Octene Copolymer/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites. *Polymer*, *243*, 124619.

Azam, F. A. A., Razak, Z., Radzi, M. K. F. M., Muhamad, N., Haron, C. H. C., Sulong, A. B. (2020). Influence of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Rheological Behavior and Physical Properties of Kenaf Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. *Polymers*, *12*(9), 2083.

Bagotia, N., Sharma, D. K. (2019). Systematic Study of Dynamic Mechanical and Thermal Properties of Multiwalled Carbon Nanotube Reinforced Polycarbonate/Ethylene Methyl Acrylate Nanocomposites. *Polymer Testing*, *73*(December 2018), 425–432.

Bai, J., Yuan, S., Shen, F., Zhang, B., Chua, C. K., Zhou, K., Wei, J. (2017). Toughening of Polyamide 11 with Carbon Nanotubes for Additive Manufacturing. *Virtual and Physical Prototyping*, *12*(3), 235–240.

Williams, E. A., (2007). *Engineering Handbook* (10th Ed.). Washington:Elsevier.

Bhattacharya, M. (2016). Polymer Nanocomposites—A Comparison Between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers. *Materials*, *9*(4), 262.

Bheema, R. K., Vuba, K. K., Etakula, N., Etika, K. C. (2021). Enhanced Thermo-Mechanical, Thermal and EMI Shielding Properties of MWNT/MAgPP/PP Nanocomposites Prepared by Extrusion. *Composites Part C: Open Access*, *4*, 100086.

Bilisik, K., Akter, M. (2022). Polymer Nanocomposites Based on Graphite Nanoplatelets (GNPs): A Review on Thermal-Electrical Conductivity, Mechanical and Barrier Properties. *Journal of Materials Science, 57*(15), 7425–7480.

Bourmaud, A., Le Duigou, A., Gourier, C., Baley, C. (2016). Influence of Processing Temperature on Mechanical Performance of Unidirectional Polyamide 11-Flax Fibre Composites. *Industrial Crops and Products*, *84*, 151–165.

Callister, W. . (2007). *Materials science and engineering: an introduction*. (7th.ed.). USA: John Wiley & Sons, Inc.

Carponcin, D., Dantras, E., Aridon, G., Levallois, F., Cadiergues, L., Lacabanne, C. (2012). Evolution of Dispersion of Carbon Nanotubes in Polyamide 11 Matrix

Composites as Determined By DC Conductivity. *Composites Science and Technology*, *72*(4), 515–520.

Cataldi, P., Athanassiou, A., Bayer, I. S. (2018). Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications. *Applied Sciences (Switzerland)*, *8*(9).

Chen, G., Lu, J., Wu, D. (2007). The Electrical Properties of Graphite Nanosheet Filled Immiscible Polymer Blends. *Materials Chemistry and Physics*, *104*(2–3), 240–243.

Chen, J., Wu, J., Ge, H., Zhao, D., Liu, C., Hong, X. (2016). Reduced Graphene Oxide Deposited Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites for Electromagnetic Interference Shielding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *82*, 141–150.

Chen, W., Yu, Y., Li, P., Wang, C., Zhou, T., Yang, X. (2007). Effect of New Epoxy Matrix For T800 Carbon Fiber/Epoxy Filament Wound Composites. *Composites Science and Technology*, *67*(11), 2261–2270.

Chris Rauwendaal. (2014). *Polymer Extrusion* (5th ed.). Münich: Hanser Publishers.

Çoban, O., Bora, M. Ö., Kutluk, T., Özkoç, G. (2018). Mechanical and Thermal Properties of Volcanic Particle Filled PLA/PBAT Composites. *Polymer Composites*, *39*(S3), E1500–E1511.

Cougo, C., Pezzin, S. H., Pachekoski, W. M., Amico, S. C. (2019). Multiscale Hybrid Composites With Carbon-Based Nanofillers. A. Khan, M. Jawaid, & A. M. Asiri (Ed.), *Nanocarbon and its Composites* (1st ed.) içinde (449–470). Sawston: Woodhead Publishing.

Cruz, B. de S. M. da, Pimenta Tienne, L. G., Gondim, F. F., da Silva Candido, L., Chaves, E. G., de Fátima Vieira Marques, M., Santos da Luz, F., Monteiro, S. N. (2022). Graphene Nanoplatelets Reinforced Polyamide-11 Nanocomposites Thermal Stability and Aging For Application In Flexible Pipelines. *Journal of Materials Research and Technology*, *18*, 1842–1854.

Cruz, B. S. M., Tienne, L. G. P., Gondim, F. F., da Silva Candido, L., Marques, M. F. V., Chaves, E. G. (2020). Influence of the Addition of Multi-Walled Carbon Nanotubes on the Thermal And Mechanical Properties of Polyamide-11 Before And After Aging Tests. *Journal of Applied Polymer Science*, *138*(12), 50071.

Daneshpayeh, S., Ashenai Ghasemi, F., Ghasemi, I. (2022). Experimental Investigation on Mechanical Properties of Nanocomposites Based on Poly Lactic Acid/ Polyolefin Elastomer Reinforceda with Multi-Walled Carbon Nanotubes, and Graphene Nanoplatelets. *Polymers and Polymer Composites*, *30*, 1–13. DOI: 10.1177/09673911211060943

Dang, B., Chen, Y., Yang, N., Chen, B., Sun, Q. (2018). Effect of Carbon Fiber Addition

on the Electromagnetic Shielding Properties of Carbon Fiber/Polyacrylamide/Wood Based Fiberboards. *Nanotechnology*, *29*(19), 195605.

Dang, Z. M., Yuan, J. K., Zha, J. W., Zhou, T., Li, S. T., Hu, G. H. (2012). Fundamentals, Processes and Applications of High-Permittivity Polymer-Matrix Composites. *Progress in Materials Science*, *57*(4), 660–723.

Das, T. K., Ghosh, P., Das, N. C. (2019). Preparation, Development, Outcomes, and Application Versatility of Carbon Fiber-Based Polymer Composites: A Review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, *2*(2), 214–233.

Dealy, J. M., Read, D. J., Larson, R. G. (2018). *Structure and Rheology of Molten Polymers: from Structure to Flow Behavior and Back Again* (2nd ed.). Munich: Hanser.

Dealy, J. M., Wissbrun, K. F. (1997). *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing* (1st ed.). London: Kluwer Academic Publishers.

Deshmukh, K., Sankaran, S., Ahamed, B., Sadasivuni, K. K., Pasha, K. S. K., Ponnamma, D., Rama Sreekanth, P. S., Chidambaram, K. (2017). Dielectric Spectroscopy. Thomas, S., Thomas, R., Zachariah, A. K., Mishra, K. R., (Ed.), *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (2nd ed.) içinde (237-299). Amsterdam: Elsevier Inc.

Devi, N., Ray, S. S. (2022). Electromagnetic Interference Cognizance and Potential of Advanced Polymer Composites Toward Electromagnetic Interference Shielding: A Review. *Polymer Engineering and Science*, *62*(3), 591–621.

Di Lorenzo, M. L., Longo, A., Androsch, R. (2019). Polyamide 11/Poly(Butylene Succinate) Bio-Based Polymer Blends. *Materials*, *12*(17), 2833.

Díez-Pascual, A. M., Naffakh, M., Marco, C., Gómez-Fatou, M. A., Ellis, G. J. (2014). Multiscale Fiber-Reinforced Thermoplastic Composites Incorporating Carbon Nanotubes: A Review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, *18*(2), 62–80.

Donald G. Baird. (2001). Polymer Processing. R. A. Meyers (Ed.), *Encyclopedia of Physical Science and Technology:Polymers* (3rd ed.) (611–643). Cambridge: Academic Press.

Ejaz, M., Azad, M. M., Shah, A. U. R., Afaq, S. K., Song, J. il. (2020). Mechanical and Biodegradable Properties of Jute/Flax Reinforced PLA Composites. *Fibers and Polymers*, *21*(11), 2635–2641.

Fakirov, S., Evstatiev, M., Petrovich, S. (1993). Microfibrillar Reinforced Composites From Binary and Ternary Blends Of Polyesters and Nylon 6. *Macromolecules*, *26*(19), 5219–5226.

Faraguna, F., Pötschke, P., Pionteck, J. (2017). Preparation of Polystyrene Nanocomposites with Functionalized Carbon Nanotubes by Melt and Solution Mixing: Investigation of Dispersion, Melt Rheology, Electrical and Thermal Properties. *Polymer*, *132*, 325–341.

Forintos, N., Czigany, T. (2019). Multifunctional Application of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites: Electrical Properties of The Reinforcing Carbon Fibers – A Short Review. *Composites Part B: Engineering*, *162*(August 2018), 331–343.

Franck, A.,(2005) Viscoelasticity And Dynamic Mechanical Testing, *TA Instruments*, 1-6.

Fu, S.-Y., Lauke, B., Mai, Y.-W. (2019). *Science and Engineering of Short Fibre-Reinforced Polymer Composites* (2nd ed.). Chennai: Elsevier.

Fu, S., Sun, Z., Huang, P., Li, Y., Hu, N. (2019). Some Basic Aspects of Polymer Nanocomposites: A Critical Review. *Nano Materials Science*, *1*(1), 2–30.

Fu, S. Y., Lauke, B., Mäder, E., Yue, C. Y., Hu, X. (2000). Tensile Properties of Short-Glass-Fiber- and Short-Carbon-Fiber-Reinforced Polypropylene Composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *31*(10), 1117–1125.

Gaikwad, S., Tate, J. S., Theodoropoulou, N., Koo, J. H. (2013). Electrical and Mechanical Properties of PA11 Blended with Nanographene Platelets Using Industrial Twin-Screw Extruder for Selective Laser Sintering. *Journal of Composite Materials*, *47*(23), 2973–2986.

Ganzoury, M. A., Allam, N. K., Nicolet, T., All, C. (2015). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *50*, 1–8.

Gao, Y., Picot, O. T., Bilotti, E., Peijs, T. (2017). Influence of Filler Size on the Properties of Poly(Lactic Acid) (PLA)/Graphene Nanoplatelet (GNP) Nanocomposites. *European Polymer Journal*, *86*, 117–131.

Gao, Z., Dong, Q., Shang, M., Shentu, B., Wu, C. (2021). Microstructure and Properties of Poly(Butylene Terephthalate)/Poly(Ethylene Terephthalate) Composites Based on Carbon Nanotubes/Graphene Nanoplatelets Hybrid Filler Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, *139*(9), 51733.

Ghorbani, M. M., Taherian, R. (2018). Methods of Measuring Electrical Properties of Material. Taherian R., Kausar A., (Ed.), *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* (1st ed.) (365–394). United Kingdom: Elsevier Inc.

Giles, H. F., Wagner, J. R., Mount, E. M. (2005). *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook* (1st ed.). New York: William Andrew.

Goda, K., Sreekala, M. S., Malhotra, S. K., Joseph, K., Thomas, S. (2013). Advances in Polymer Composites: Biocomposites-State of the Art, New Challenges, and Opportunities. *Polymer Composites, Biocomposites*, *3*, 1–10.

Gültner, M., Häußler, L., Pötschke, P. (2017). Influence of Matrix Crystallinity on Electrical Percolation of Multiwalled Carbon Nanotubes in Polypropylene. *AIP Conference Proceedings*, *1914*(December), 1–6.

Guo, J., Liu, Y., Prada-Silvy, R., Tan, Y., Azad, S., Krause, B., Pötschke, P., Grady, B. P. (2014). Aspect Ratio Effects of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Electrical, Mechanical, and Thermal Properties of Polycarbonate/MWCNT Composites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *52*(1), 73–83.

Guo, Q. (2016). *Polymer morphology: Principles, characterization, and processing*. (1st ed.). Hoboken, New Jersey: JohnWiley & Sons, Inc.

Guo, Z., Ren, P., Zhang, Z., Dai, Z., Lu, Z., Jin, Y., Ren, F. (2022). Fabrication of Carbonized Spent Coffee Grounds/Graphene Nanoplates/Cyanate Ester Composites for Superior and Highly Absorbed Electromagnetic Interference Shielding Performance. *Journal of Materials Science and Technology*, *102*, 123–131.

Gupta, S., Tai, N.-H. (2019). Carbon Materials and Their Composites for Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness in X-Band. *Carbon*, *152*, 159–187.

Ha, H., Kim, S. C., Ha, K. R. (2010). Morphology and Properties of Polyamide/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. *Macromolecular Research*, *18*(7), 660–667.

Haghgoo, M., Ansari, R., Hassanzadeh-Aghdam, M. K. (2019). Prediction of Electrical Conductivity of Carbon Fiber-Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Hybrid Composites. *Composites Part B: Engineering*, *167*(May), 728–735.

Hamdi, K., Aboura, Z., Harizi, W., Khellil, K. (2018). Improvement of the Electrical Conductivity of Carbon Fiber Reinforced Polymer by Incorporation of Nanofillers and the Resulting Thermal and Mechanical Behavior. *Journal of Composite Materials*, *52*(11), 1495–1503.

Hassanabadi, H. M., Wilhelm, M., Rodrigue, D. (2014). A Rheological Criterion to Determine the Percolation Threshold in Polymer Nano-Composites. *Rheologica Acta*, *53*(10), 869–882.

Hassouna, F., Laachachi, A., Chapron, D., El Mouedden, Y., Toniazzo, V., Ruch, D. (2011). Development of New Approach Based on Raman Spectroscopy to Study the Dispersion of Expanded Graphite in Poly(Lactide). *Polymer Degradation and Stability*, *96*(12), 2040–2047.

Hazer, S., Coban, M., Aytac, A. (2018). A Study on Carbon Fiber Reinforced Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *135*(48), 46881.

Heaney, M. B. (2000). Electrical Conductivity And Resistivity. John G Webster (Ed.), *The Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook* (1st ed.) (1332–1345). Florida: CRC Pres.

Heshmati, V. (2017). Biobased PLA / PA11 Blends and the Incorporation of Cellulose Nanocrystal. Doktora Tezi, Universite De Montreal, Ecole Polytechnique De Montreal.

Heshmati, V., Kamal, M. R., Favis, B. D. (2018). Cellulose Nanocrystal in Poly(Lactic Acid)/Polyamide11 Blends: Preparation, Morphology and Co-Continuity. *European Polymer Journal*, *98*, 11–20.

Heshmati, V., Zolali, A. M., Favis, B. D. (2017). Morphology Development in Poly (Lactic Acid)/Polyamide11 Biobased Blends: Chain Mobility and Interfacial Interactions. *Polymer*, *120*, 197–208.

Hocker, S. J. A., Hudson-Smith, N. V., Smith, P. T., Komatsu, C. H., Dickinson, L. R., Schniepp, H. C., Kranbuehl, D. E. (2017). Graphene Oxide Reduces the Hydrolytic Degradation in Polyamide-11. *Polymer*, *126*, 248–258.

Hong, M. S., Choi, W. K., An, K. H., Kang, S. J., Park, S. J., Lee, Y. S., Kim, B. J. (2014). Electromagnetic Interference Shielding Behaviors of Carbon Fibers-Reinforced Polypropylene Matrix Composites: II. Effects of Filler Length Control. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(5), 3901–3904.

Hongsriphan, N., Kaew-Ngam, C., Saengdet, P., Kongtara, N. (2021). Mechanical Enhancement of Biodegradable Poly(Butylene Succinate) by Biobased Polyamide11. *Engineering Journal*, *25*(2), 295–304.

Huang, S., Wang, M., Liu, T., Zhang, W.-D., Tjiu, W. C., He, C., Lu, X. (2009). Morphology, Thermal, and Rheological Behavior of Nylon 11/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Polymer Engineering & Science*, *49*(6), 1063–1068.

Huang, Y., Tan, L., Zheng, S., Liu, Z., Feng, J., Yang, M. B. (2015). Enhanced Dielectric Properties of Polyamide 11/Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(40), 1–9.

Hunt, M. W. (2001). High-Performance Materials. *Advanced Materials and Processes*, *159*(4), 4.

Hwang, S. S. (2016). Tensile, Electrical Conductivity and EMI Shielding Properties of Solid and Foamed PBT/Carbon Fiber Composites. *Composites Part B: Engineering*, *98*, 1–8.

Hwang, U., Kim, J., Seol, M., Lee, B., Park, I. K., Suhr, J., Nam, J. Do. (2022). Quantitative Interpretation of Electromagnetic Interference Shielding Efficiency: Is It Really A Wave Absorber or A Reflector? *ACS Omega*, *7*(5), 4135–4139.

International Electrotechnical Commission (IEC). (2019). *EN IEC 62631-3-4:2019*. Geneva.

Inuwa, I. M., Arjmandi, R., Ibrahim, A. N., Haafiz, M. K. M., Wong, S. L., Majeed, K., Hassan, A. (2016). Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Hybrid Graphene Nanoplatelets/Multiwall Carbon Nanotubes Reinforced Polyethylene Terephthalate Nanocomposites. *Fibers and Polymers*, *17*(10), 1657–1666.

Inuwa, I. M., Hassan, A., Wang, D. Y., Samsudin, S. A., Mohamad Haafiz, M. K., Wong, S. L., Jawaid, M. (2014). Influence of Exfoliated Graphite Nanoplatelets on the Flammability and Thermal Properties of Polyethylene Terephthalate/Polypropylene Nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, *110*(2014), 137–148.

Izzo Renzi, A., Verdoliva, A., Filippone, G., Acierno, D. (2016). Fully Bio-Based Nanocomposite: Formulations for Packaging Application. *Journal of Applied Packaging Research*, *8*(1), 43–46.

Jang, M. G., Ryu, S. C., Juhn, K. J., Kim, S. K., Kim, W. N. (2019). Effects of Carbon Fiber Modification with Multiwall CNT on the Electrical Conductivity and EMI Shielding Effectiveness of Polycarbonate/Carbon Fiber/CNT Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *136*(14), 1–9.

Jaroszewski, M., Thomas, S., Rane, A. V. (2019). *Advanced Materials for Electromagnetic Shielding Fundementals, Properties, and Applications*. (1st. ed.). USA: John Wiley & Sons, Inc. All.

Jeon, K., Warnock, S., Ruiz-Orta, C., Kismarahardja, A., Brooks, J., Alamo, R. G. (2010). Role of Matrix Crystallinity in Carbon Nanotube Dispersion and Electrical Conductivity of IPP-Based Nanocomposites. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, *48*(19), 2084–2096.

Jin, J., Rafiq, R., Gill, Y. Q., Song, M. (2013). Preparation and Characterization of High Performance of Graphene/Nylon Nanocomposites. *European Polymer Journal*, *49*(9), 2617–2626.

Jung, S., Cho, D. (2020). Effect of Fiber Feeding Route Upon Extrusion Process on the Electromagnetic, Mechanical, and Thermal Properties of Nickel-Coated Carbon Fiber/Polypropylene Composites. *Composites Part B: Engineering*, *187*, 107861.

Jyoti, J., Arya, A. K. (2020). EMI Shielding and Dynamic Mechanical Analysis of Graphene Oxide-Carbon Nanotube-Acrylonitrile Butadiene Styrene Hybrid Composites. *Polymer Testing*, *91*(August), 106839.

Jyoti, J., Babal, A. S., Sharma, S., Dhakate, S. R., Singh, B. P. (2018). Significant Improvement in Static and Dynamic Mechanical Properties of Graphene Oxide–Carbon Nanotube Acrylonitrile Butadiene Styrene Hybrid Composites. *Journal of Materials Science*, *53*(4), 2520–2536.

Jyoti, J., Kumar, A., Dhakate, S. R., Singh, B. P. (2018). Dielectric and Impedance Properties of Three Dimension Graphene Oxide-Carbon Nanotube Acrylonitrile Butadiene Styrene Hybrid Composites. *Polymer Testing*, *68*(March), 456–466.

Kada, D., Koubaa, A., Tabak, G., Migneault, S., Garnier, B., Boudenne, A. (2018). Tensile Properties, Thermal Conductivity, and Thermal Stability of Short Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Polymer Composites*, *39*(S2), E664–E670.

Karatas, E., Gul, O., Karsli, N. G., Yilmaz, T. (2019). Synergetic Effect of Graphene Nanoplatelet, Carbon Fiber and Coupling Agent Addition on the Tribological, Mechanical and Thermal Properties of Polyamide 6,6 Composites. *Composites Part B: Engineering*, *163*, 730-739.

Karsli, N. G., Aytac, A. (2013). Tensile and Thermomechanical Properties of Short Carbon Fiber Reinforced Polyamide 6 Composites. *Composites Part B: Engineering*, *51*, 270–275.

Karsli, N. G., Aytac, A., Deniz, V. (2012). Effects of Initial Fiber Length and Fiber Length Distribution on the Properties of Carbon-Fiber-Reinforced-Polypropylene Composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, *31*(15), 1053–1060.

Karslı, N. G., Yesil, S., Aytac, A. (2014). Effect of Hybrid Carbon Nanotube/Short Glass Fiber Reinforcement on the Properties of Polypropylene Composites. *Composites Part B: Engineering*, *63*, 154–160.

Kaşgöz, A. (2017). Elektromanyetik Dalga Kalkanlama Özelliğine Sahip Polimer Kompozitlerin Geliştirilmesi ve Yapı-Performans İlişkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 478309.

Kasgoz, A., Korkmaz, M., Alanalp, M. B., Durmus, A. (2017). Effect of Processing Method on Microstructure, Electrical Conductivity and Electromagnetic Wave Interference (EMI) Shielding Performance of Carbon Nanofiber Filled Thermoplastic Polyurethane Composites. *Journal of Polymer Research*, *24*(9), 148.

Kashi, S., Gupta, R. K., Baum, T., Kao, N., Bhattacharya, S. N. (2016)a. Dielectric Properties and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Graphene-Based Biodegradable Nanocomposites. *Materials and Design*, *109*, 68–78.

Kashi, S., Gupta, R. K., Baum, T., Kao, N., Bhattacharya, S. N. (2016)b. Morphology, Electromagnetic Properties and Electromagnetic Interference Shielding Performance of Poly Lactide/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites. *Materials and Design*, *95*, 119–126.

Kausar, A., Taherian, R. (2018). Electrical Conductivity Behavior of Polymer Nanocomposite With Carbon Nanofillers. Taherian, R., Kausar, A., (Ed.), *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* (1st ed.) (41–72). United Kingdom: Elsevier Inc.

Kaushal, A., Singh, V. (2020). Development of Lightweight Polypropylene/Carbon Fiber Composites for its Application in Shielding of Electromagnetic Interference in X-Band. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *31*(17), 14088–14100.

Kaushal, A., Singh, V. (2021). Analysis of Mechanical, Thermal, Electrical and EMI Shielding Properties of Graphite/Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites Prepared via A Twin Screw Extruder. *Journal of Applied Polymer Science*, *139*(1), 51444.

Kaushal, A., Singh, V. (2022). Excellent Electromagnetic Interference Shielding Performance Of Polypropylene/Carbon Fiber/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymer Composites*, *43*(6), 3708–3715.

Khankrua, R., Wiriya-amornchai, A., Triamnak, N. (2022). Biopolymer Blends Based on Poly (Lactic Acid) and Polyamide for Durable Applications. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *62*, 131–144.

Kim, I. C., Kwon, K. H., Kim, W. N. (2019). Effects of Hybrid Fillers on the Electrical Conductivity, EMI Shielding Effectiveness, and Flame Retardancy of PBT and PolyASA Composites with Carbon Fiber and MWCNT. *Journal of Applied Polymer Science*, *136*(44), 48162.

Kiziltas, A., Liu, W., Tamrakar, S., Mielewski, D. (2021). Graphene Nanoplatelet Reinforcement for Thermal and Mechanical Properties Enhancement of Bio-Based Polyamide 6, 10 Nanocomposites for Automotive Applications. *Composites Part C: Open Access*, *6*, 100177.

Koval'chuk, A. A., Shevchenko, V. G., Shchegolikhin, A. N., Nedorezova, P. M., Klyamkina, A. N., Aladyshev, A. M. (2008). Effect of Carbon Nanotube Functionalization on the Structural and Mechanical Properties of Polypropylene/MWCNT Composites. *Macromolecules*, *41*(20), 7536–7542.

Krause, B., Rzeczkowski, P., Pötschke, P. (2019). Thermal Conductivity and Electrical Resistivity of Melt-Mixed Polypropylene Composites Containing Mixtures of Carbon-Based Fillers. *Polymers*, *11*(6).

Kruželák, J., Kvasničáková, A., Hložeková, K., Hudec, I. (2021). Progress in Polymers and Polymer Composites Used as Efficient Materials for EMI Shielding. *Nanoscale Advances*, *3*(1), 123–172.

Kuciel, S., Kuzniar, P., Liber-Knec, A. (2012). Polyamides from Renewable Sources as

Matrices of Short Fiber Reinforced Biocomposites. *Polimery, 57*(9), 627–634.

Kulshreshtha, A. K., Vasile C. (2002). *Handbook of Polymer Blends and Composites*, (1st ed.). Shawbury: Rapra Technology Limited.

Kumar, G. S., Patro, T. U. (2018). Efficient Electromagnetic Interference Shielding and Radar Absorbing Properties of Ultrathin And Flexible Polymer-Carbon Nanotube Composite Films. *Materials Research Express*, *5*(11).

Lao, S. C., Kan, M. F., Lam, C. K., Chen, D. Z., Koo, J. H., Moon, T., Londa, M., Takatsuka, T., Kuramoto, E., Wissler, G., Pilato, L., Luo, Z. P. (2010). Polyamide 11-Carbon Nanotubes Nanocomposites: Processing, Morphological, and Property Characterization. *21st Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference, SFF 2010*, 451–467.

Latko, P., Kozera, R., Salinier, A., Boczkowska, A. (2013). Non-Woven Veils Manufactured from Polyamides Doped with Carbon Nanotubes. *Fibres and Textiles in Eastern Europe, 21*(6), 45–49.

Lecocq, H., Garois, N., Lhost, O., Girard, P. F., Cassagnau, P., Serghei, A. (2020). Polypropylene/Carbon Nanotubes Composite Materials with Enhanced Electromagnetic Interference Shielding Performance: Properties and Modeling. *Composites Part B: Engineering*, *189*, 107866.

Lee, J. S., Hwang, G. H., Kwon, Y. S., Jeong, Y. G. (2022). Influences of Carbon Nanotube on Structures and Properties of Compatibilized Polylactide/Polypropylene Blend-Based Ternary Nanocomposites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1–21. DOI:10.1177/089270572210868

Lee, S. H., Kim, J. Y., Koo, C. M., Kim, W. N. (2017). Effects of Processing Methods on The Electrical Conductivity, Electromagnetic Parameters, and EMI Shielding Effectiveness of Polypropylene/Nickel-Coated Carbon Fiber Composites. *Macromolecular Research*, *25*(9), 936–943.

Li, G., Zhao, M., Xu, F., Yang, B., Li, X., Meng, X., Teng, L., Sun, F., Li, Y. (2020). Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. *Molecules, 25*(21), 5023.

Li, T. T., Chen, A. P., Hwang, P. W., Pan, Y. J., Hsing, W. H., Lou, C. W., Chen, Y. S., Lin, J. H. (2018). Synergistic Effects of Micro-/Nano-Fillers on Conductive and Electromagnetic Shielding Properties of Polypropylene Nanocomposites. *Materials and Manufacturing Processes*, *33*(2), 149–155.

Liebscher, M., Blais, M. O., Pötschke, P., Heinrich, G. (2013). A Morphological Study on the Dispersion and Selective Localization Behavior of Graphene Nanoplatelets In Immiscible Polymer Blends of PC and SAN. *Polymer, 54*(21), 5875–5882.

Lin, G., Li, D., Liu, M., Zhang, X., Zheng, Y. (2018). Rheology, Non-Isothermal Crystallization Behavior, Mechanical and Thermal Properties of PMMA-Modified

Carbon Fiber-Reinforced Poly(Ethylene Terephthalate) Composites. *Polymers*, *10*(6).

Liu, Yuan, Zhang, X., Song, C., Zhang, Y., Fang, Y., Yang, B., Wang, X. (2015). An Effective Surface Modification of Carbon Fiber For Improving The Interfacial Adhesion of Polypropylene Composites. *Materials and Design*, *88*, 810–819.

Liu, Yufan, He, H., Tian, G., Wang, Y., Gao, J., Wang, C., Xu, L., Zhang, H. (2021). Morphology Evolution to form Double Percolation Polylactide/Polycaprolactone/MWCNTs Nanocomposites with Ultralow Percolation Threshold and Excellent EMI Shielding. *Composites Science and Technology*, *214*, 108956.

Llanes, L. C., Clasen, S. H., Pires, A. T. N., Gross, I. P. (2021). Mechanical and Thermal Properties of Poly(Lactic Acid) Plasticized with Dibutyl Maleate and Fumarate Isomers: Promising Alternatives as Biodegradable Plasticizers. *European Polymer Journal*, *142*(July 2020), 110112.

Luo, W., Liu, Q., Li, Y., Zhou, S., Zou, H., Liang, M. (2016). Enhanced Mechanical and Tribological Properties in Polyphenylene Sulfide/Polytetrafluoroethylene Composites Reinforced by Short Carbon Fiber. *Composites Part B: Engineering*, *91*, 579–588.

Madhad, H. V., Mishra, N. S., Patel, S. B., Panchal, S. S., Gandhi, R. A., Vasava, D. V. (2021). Graphene/Graphene Nanoplatelets Reinforced Polyamide Nanocomposites: A Review. *High Performance Polymers*, *33*(9), 981–997.

Magniez, K., Iftikhar, R., Fox, B. L. (2014). Properties of Bio-Based Polymer Nylon 11 Reinforced with Short Carbon Fiber Composites. *Polymer Composites*, *36*(4), 668–674.

Markham, D. (1999). Shielding: Quantifying the Shielding Requirements for Portable Electronic Design and Providing New Solutions by Using a Combination of Materials And Design. *Materials and Design*, *21*(1), 45–50.

Maruthi, N., Faisal, M., Raghavendra, N. (2021). Conducting Polymer Based Composites as Efficient EMI Shielding Materials: a Comprehensive Review and Future Prospects. *Synthetic Metals*, *272*(November 2020), 116664.

Mat Desa, M. S. Z., Hassan, A., Arsad, A., Mohammad, N. N. B. (2014). Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid)/ Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Materials Research Innovations*, *18*, S6-14-S6-17.

Menard, K. P., (2008). *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction.* (2nd ed.). New York: CRC Press.

Menczel, J. D., Prime, R. B. (2009). *Thermal Analysis of Polymers Fundementals and Applications*. (1st ed.). USA: A John Wiley & Sons, Inc.

Mergen, Ö. B., Umut, E., Arda, E., Kara, S. (2020). A Comparative Study on the AC/DC Conductivity, Dielectric and Optical Properties of Polystyrene/Graphene Nanoplatelets (PS/GNP) and Multi-Walled Carbon Nanotube (PS/MWCNT) Nanocomposites. *Polymer Testing*, *90*, 106682.

Mıstık, S. İ., Sancak, E., Ovalı, S., Akalın, M. (2017). Investigation of Electromagnetic Shielding Properties of Boron, Carbon and Boron–Carbon Fibre Hybrid Woven Fabrics and Their Polymer Composites. *Journal of Electromagnetic Waves and Applications*, *31*(13), 1289–1303.

Mohd Radzuan, N. A., Sulong, A. B., Sahari, J. (2017). A Review of Electrical Conductivity Models for Conductive Polymer Composite. *International Journal of Hydrogen Energy*, *42*(14), 9262–9273.

Morgan, P. (2005). *Carbon Fibers and Their Composites*. (1st ed.). Boca Raton: CRC Press.

Mousavi, Z., Heuzey, M. C., Randall, J., Carreau, P. J. (2022). Enhanced Properties of Polylactide/Polyamide 11 Blends By Reactive Compatibilization. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, *100*(9), 2475–2490.

Mtibe, A., Motloung, M. P., Bandyopadhyay, J., Ray, S. S. (2021). Synthetic Biopolymers and Their Composites: Advantages and Limitations—An Overview. *Macromolecular Rapid Communications*, *42*(15), 2100130.

Naji, A., Krause, B., Pötschke, P., Ameli, A. (2019). Hybrid Conductive Filler/Polycarbonate Composites with Enhanced Electrical and Thermal Conductivities for Bipolar Plate Applications. *Polymer Composites*, *40*(8), 3189–3198.

Nam, B. U., Son, Y. (2020). Enhanced Impact Strength of Compatibilized Poly(Lactic Acid)/Polyamide 11 Blends by a Crosslinking Agent. *Journal of Applied Polymer Science*, *137*(35), 1–13.

Newcomb, B. A. (2016). Processing, Structure, and Properties of Carbon Fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *91*, 262–282.

Nielsen, L. E., Landel, R. F. (1993). *Mechanical properties of polymers and composites,*. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*,(2nd ed.). New York: Marcel Dekker, Inc.

Nuzzo, A., Bilotti, E., Peijs, T., Acierno, D., Filippone, G. (2014)a. Nanoparticle-Induced Co-Continuity In Immiscible Polymer Blends – A Comparative Study on Bio-Based PLA-PA11 Blends Filled With Organoclay, Sepiolite, And Carbon Nanotubes. *Polymer*, *55*(19), 4908–4919.

Nuzzo, A., Coiai, S., Carroccio, S. C., Dintcheva, N. T., Gambarotti, C., Filippone, G.

(2014). Heat-Resistant Fully Bio-Based Nanocomposite Blends Based on Poly(Lactic Acid). *Macromolecular Materials and Engineering*, *299*(1), 31–40.

Oliver-Ortega, H., Granda, L. A., Espinach, F. X., Delgado-Aguilar, M., Duran, J., Mutjé, P. (2016). Stiffness of Bio-Based Polyamide 11 Reinforced with Softwood Stone Ground-Wood Fibres as an Alternative to Polypropylene-Glass Fibre Composites. *European Polymer Journal*, *84*, 481–489.

Oliver-Ortega, Helena, Julian, F., Espinach, F. X., Tarrés, Q., Ardanuy, M., Mutjé, P. (2019). Research on the Use of Lignocellulosic Fibers Reinforced Bio-Polyamide 11 With Composites for Automotive Parts: Car Door Handle Case Study. *Journal of Cleaner Production*, *226*, 64–73.

Oulmou, F., Benhamida, A., Dorigato, A., Sola, A., Messori, M., Pegoretti, A. (2019). Effect of Expandable and Expanded Graphites on the Thermo-Mechanical Properties of Polyamide 11. *Journal of Elastomers and Plastics*, *51*(2), 175–190.

Ozdemir, E., Arenas, D. R., Kelly, N. L., Hanna, J. V., van Rijswijk, B., Degirmenci, V., McNally, T. (2020). Ethylene Methyl Acrylate Copolymer (EMA) Assisted Dispersion of Few-Layer Graphene Nanoplatelets (GNP) in Poly(Ethylene Terephthalate) (PET). *Polymer*, *205*, 122836.

Pagacz, J., Raftopoulos, K. N., Leszczyńska, A., Pielichowski, K. (2016). Bio-Polyamides Based on Renewable Raw Materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *123*(2), 1225–1237.

Palacios, J. K., Ben Fekih, A., Yus Argon, C., Irusta, S., Jestin, S., Dagréou, S. (2021). Tailoring the Rheology and Electrical Properties of Polyamide 66 Nanocomposites with Hybrid Filler Approach: Graphene and Carbon Nanotubes. *Polymer International*, *70*(9), 1329–1343.

Palai, B., Mohanty, S., Nayak, S. K. (2021). A Comparison on Biodegradation Behaviour of Polylactic Acid (PLA) Based Blown Films by Incorporating Thermoplasticized Starch (TPS) and Poly (Butylene Succinate-Co-Adipate) (PBSA) Biopolymer in Soil. *Journal of Polymers and the Environment*, *29*(9), 2772–2788.

Palani Velayuda Shanmugasundram, H. P., Jayamani, E., Soon, K. H. (2022). A Comprehensive Review on Dielectric Composites: Classification of Dielectric Composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *157*(December 2021).

Pan, F., Cai, L., Shi, Y., Dong, Y., Zhu, X., Cheng, J., Jiang, H., Wang, X., Zhong, S., Lu, W. (2022). Phase Engineering Reinforced Multiple Loss Network in Apple Tree-Like Liquid Metal/Ni-Ni3P/N-Doped Carbon Fiber Composites for High-Performance Microwave Absorption. *Chemical Engineering Journal*, *435*(P2), 135009.

Pan, Y. J., Lin, Z. I., Lou, C. W., Huang, C. L., Lee, M. C., Liao, J. M., Lin, J. H. (2018). Polylactic Acid/Carbon Fiber Composites: Effects of Polylactic Acid-G-Maleic

Anhydride on Mechanical Properties, Thermal Behavior, Surface Compatibility, and Electrical Characteristics. *Journal of Composite Materials*, *52*(3), 405–416.

Panwar, V., Pal, K. (2017). An Optimal Reduction Technique For RGO/ABS Composites Having High-End Dynamic Properties Based on Cole-Cole Plot, Degree of Entanglement and C-Factor. *Composites Part B: Engineering*, *114*, 46–57.

Papageorgiou, D. G., Kinloch, I. A., Young, R. J. (2016). Hybrid Multifunctional Graphene/Glass-Fibre Polypropylene Composites. *Composites Science and Technology*, *137*, 44–51.

Papageorgiou, D. G., Liu, M., Li, Z., Vallés, C., Young, R. J., Kinloch, I. A. (2019). Hybrid Poly(Ether Ether Ketone) Composites Reinforced with a Combination of Carbon Fibres and Graphene Nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, *175*(November 2018), 60–68.

Papageorgiou, D. G., Terzopoulou, Z., Fina, A., Cuttica, F., Papageorgiou, G. Z., Bikiaris, D. N., Chrissafis, K., Young, R. J., Kinloch, I. A. (2018). Enhanced Thermal And Fire Retardancy Properties of Polypropylene Reinforced with a Hybrid Graphene/Glass-Fibre Filler. *Composites Science and Technology*, *156*(2018), 95–102.

Paragkumar N, T., Edith, D., Six, J. L. (2006). Surface Characteristics of PLA And PLGA Films. *Applied Surface Science*, *253*(5), 2758–2764.

Parker Hannifin. (2010). Engineered Custom Injection Molded Plastic Solutions.

Patel, P., Hull, T. R., Moffatt, C. (2012). PEEK Polymer Flammability and the Inadequacy of the UL-94 Classification. *Fire and Materials*, *36*(3), 185–201.

Patel, R., Ruehle, D. A., Dorgan, J. R., Halley, P., Martin, D. (2014). Biorenewable Blends of Polyamide-11 And Polylactide. *Polymer Engineering and Science*, *54*(7), 1523–1532.

Paydayesh, A., Mousavi, S. R., Estaji, S., Khonakdar, H. A., Nozarinya, M. A. (2022). Functionalized Graphene Nanoplatelets/Poly (Lactic Acid)/Chitosan Nanocomposites: Mechanical, Biodegradability, and Electrical Conductivity Properties. *Polymer Composites*, *43*(1), 411–421.

Pedrazzoli, D., Pegoretti, A., Kalaitzidou, K. (2015). Synergistic Effect of Graphite Nanoplatelets and Glass Fibers in Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(12), 1–8.

Petrény, R., Tóth, C., Horváth, A., Mészáros, L. (2022). Development of Electrically Conductive Hybrid Composites with a Poly(Lactic Acid) Matrix, with Enhanced Toughness for Injection Molding, and Material Extrusion-Based Additive Manufacturing. *Heliyon*, *8*(8).

Phuong, V. T., Coltelli, M. B., Cinelli, P., Cifelli, M., Verstichel, S., Lazzeri, A. (2014). Compatibilization and Property Enhancement of Poly(Lactic Acid)/Polycarbonate Blends Through Triacetin-Mediated Interchange Reactions in The Melt. *Polymer*, *55*(17), 4498–4513.

Pierson, H. A., Celik, E., Abbott, A., De Jarnette, H., Sierra Gutierrez, L., Johnson, K., Koerner, H., Baur, J. W. (2019). Mechanical Properties of Printed Epoxy-Carbon Fiber Composites. *Experimental Mechanics*, *59*(6), 843–857.

Pinpathomrat, B., Narita, C., Yokoyama, A., Yamada, K. (2022). Evaluation of Degradation of Ultraviolet-C Irradiated Polylactic Acid/Carbon-Fiber Composites Using Fluorescence Spectroscopy. *Advanced Composite Materials*, *31*(2), 195–207.

Plastics Europe. (2021). Plastics The Fact 2021. *Plastics Europe Market Research Group (PEMRG) and Conversio Market & Strategy GmbH.*, 1–34. https://plasticseurope.org/ (Ziyaret tarihi: 12 Ağustos 2022).

Platnieks, O., Gaidukovs, S., Neibolts, N., Barkane, A., Gaidukova, G., Thakur, V. K. (2020). Poly(Butylene Succinate) and Graphene Nanoplatelet–Based Sustainable Functional Nanocomposite Materials: Structure-Properties Relationship. *Materials Today Chemistry*, *18*, 100351.

Potschke, P., Abdel-Goad, M., Pegel, S., Jehnichen, D., Mark, J. E., Zhou, D., Heinrich, G. (2010). Comparisons Among Electrical and Rheological Properties of Melt-Mixed Composites Containing Various Carbon Nanostructures. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, *47*(1), 12–19.

Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2011). Graphene-Based Polymer Nanocomposites. *Polymer*, *52*(1), 5–25.

Premix Group. (2020). Solving EMI Shielding Challenges With Thermoplastics. https://www.premixgroup.com/electrically-conductive-plastics/applications/pre-elec-materials-for-emi-shielding/ (Ziyaret tarihi : 09 Kasım 2020).

Quan, B., Liang, X., Ji, G., Cheng, Y., Liu, W., Ma, J., Zhang, Y., Li, D., Xu, G. (2017). Dielectric Polarization in Electromagnetic Wave Absorption: Review and Perspective. *Journal of Alloys and Compounds*, *728*, 1065–1075.

Quan, H., Zhang, B. qing, Zhao, Q., Yuen, R. K. K., Li, R. K. Y. (2009). Facile Preparation and Thermal Degradation Studies of Graphite Nanoplatelets (GNPs) Filled Thermoplastic Polyurethane (TPU) Nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *40*(9), 1506–1513.

Rahaman, M., Chaki, T. K., Khastgir, D. (2011). High-Performance EMI Shielding Materials Based on Short Carbon Fiber-Filled Ethylene Vinyl Acetate Copolymer, Acrylonitrile Butadiene Copolymer, and Their Blends. *Polymer Composites*, *32*(11), 1790–1805.

Rahaman, M., Khastgir, D., Aldalbahi, A. K. (2019). *Carbon-Containing Polymer Composites*. (1st ed.). Singapore: Springer.

Rajak, D. K., Pagar, D. D., Menezes, P. L., Linul, E. (2019). Fiber-Reinforced Polymer Composites: Manufacturing, Properties, and Applications. *Polymers*, *11*(10).

Ramanujam, B. T. S., Annamalai, P. K. (2017). Conducting Polymer–Graphite Binary And Hybrid Composites. Thakur, V. K., Thakur, M. K., Pappu, A., (Ed.), *Hybrid Polymer Composite Materials* (1st ed.). (1–34). Amsterdam: Elsevier.

Ramli, H., Zainal, N. F. A., Hess, M., Chan, C. H. (2022). Basic Principle and Good Practices of Rheology for Polymers for Teachers and Beginners. *Chemistry Teacher International*.

Rasana, N., Jayanarayanan, K., Deeraj, B. D. S., Joseph, K. (2019). The Thermal Degradation and Dynamic Mechanical Properties Modeling of MWCNT/Glass Fiber Multiscale Filler Reinforced Polypropylene Composites. *Composites Science and Technology*, *169*, 249–259.

Rashmi, B. J., Prashantha, K., Lacrampe, M. F., Krawczak, P. (2015). Toughening Of Poly(Lactic Acid) Without Sacrificing Stiffness and Strength by Melt-Blending With Polyamide 11 and Selective Localization of Halloysite Nanotubes. *Express Polymer Letters*, *9*(8), 721–735.

Rashmi, B. J., Prashantha, K., Lacrampe, M. F., Krawczak, P. (2018). Scalable Production of Multifunctional Bio-Based Polyamide 11/Graphene Nanocomposites by Melt Extrusion Processes via Masterbatch Approach. *Advances in Polymer Technology*, *37*(4), 1067–1075.

Ravindren, R., Mondal, S., Nath, K., Das, N. C. (2019). Investigation of Electrical Conductivity and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Preferentially Distributed Conductive Filler in Highly Flexible Polymer Blends Nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *118*, 75–89.

Ray, S. S. (2013). *Introduction to environmentally friendly polymer nanocomposites: Types, processing and properties*. *Environmentally Friendly Polymer Nanocomposites* (1st ed.)). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.

Rilsan®. (2019). Rilsan® Polyamide 11 Resins. *Arkema Technical Polymers*.

Rulkens, R., Koning, C. (2012). *Polymer Science: A Comprehensive Reference,* (1st ed.). Amsterdam: Elsevier.

Russo, P., Simeoli, G., Vitiello, L., Filippone, G. (2019). Bio-Polyamide 11 Hybrid Composites Reinforced with Basalt/Flax Interwoven Fibers: A Tough Green Composite for Semi-Structural Applications. *Fibers*, *7*(5), 41.

Rybiński, P., Syrek, B., Marzec, A., Szadkowski, B., Kuśmierek, M., Śliwka-Kaszyńska, M., Mirkhodjaev, U. Z. (2021). Effectsof Basalt and Carbon Fillers on Fire Hazard, Thermal, and Mechanical Properties of Epdm Rubber Composites. *Materials*, *14*(18).

Ryu, S. C., Kim, J. Y., Cho, C., Kim, W. N. (2020). Improvements of the Electrical Conductivity and EMI Shielding Efficiency for the Polycarbonate/ABS/Carbon Fiber Composites Prepared by Pultrusion Process. *Macromolecular Research*, *28*(2), 118–125.

SABIC. (2020). SABIC LNP™ FARADEX™ COMPOUND. https://www.sabic.com/en/products/specialties/lnp-compounds/lnp-faradex-compound (Ziyaret tarihi: 09 Kasım 2020).

SABIC. (2021). *Reliable cost effective LNP Faradex compounds for EMI shielding*.

Sadasivuni, K. K., Ponnamma, D., Kumar, B., Strankowski, M., Cardinaels, R., Moldenaers, P., Thomas, S., Grohens, Y. (2014). Dielectric Properties of Modified Graphene Oxide Filled Polyurethane Nanocomposites and its Correlation with Rheology. *Composites Science and Technology*, *104*, 18–25.

Safdari, M., Al-Haik, M. S. (2018). A review on polymeric nanocomposites: Effect of hybridization and synergy on electrical properties. Ismail, A., Sean, G. P., (Ed.) *Carbon-Based Polymer Nanocomposites for Environmental and Energy Applications* (1st ed.) içinde (113-146). Amsterdam: Elsevier.

Saleem, A., Frormann, L., Iqbal, A. (2007). High Performance Thermoplastic Composites: Study on the Mechanical, Thermal, And Electrical Resistivity Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polyetheretherketone and Polyethersulphone. *Polymer Composites*, *28*(6), 785–796.

Salinier, A., Dagréou, S., Léonardi, F., Derail, C., Navascués, N. (2013). Electrical, Rheological and Mechanical Characterization of Multiscale Composite Materials Based on Poly(Etherimide)/Short Glass Fibers/Multiwalled Carbon Nanotubes. *Composite Structures*, *102*, 81–89.

Sankaran, S., Deshmukh, K., Ahamed, M. B., Khadheer Pasha, S. K. (2018). Recent Advances In Electromagnetic Interference Shielding Properties of Metal And Carbon Filler Reinforced Flexible Polymer Composites: A Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *114*(August), 49–71.

Santos-Villarreal, G. de los, Elizalde, L. E., Aguilar-Vega, M. (2013). Polymer Characterization. Saldivar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E. (Ed.), *Handbook Of Polymer Synthesis, Characterization, And Processing* (1st ed.) (335–435). USA: John Wiley & Sons, Inc.

Seki, Y., Kizilkan, E., İşbilir, A., Sarikanat, M., Altay, L. (2021). Enhanced In-Plane And

Through-Plane Thermal Conductivity and Mechanical Properties Of Polyamide 4.6 Composites Loaded with Hybrid Carbon Fiber, Synthetic Graphite and Graphene. *Polymer Composites*, *42*(9), 4630–4642.

Seong, D. G., Kang, C., Pak, S. Y., Kim, C. H., Song, Y. S. (2019). Influence of Fiber Length and its Distribution in Three Phase Poly(Propylene) Composites. *Composites Part B: Engineering*, *168*(July 2018), 218–225.

Sharma, A. K., Priya, Kaith, B. S. (2019). Polymer Nanocomposite Matrices: Classification, Synthesis Methods, and Applications. Hussain, C. M., Thomas, S. (Ed.), *Handbook of Polymer and Ceramic Nanotechnology* (1st ed.) (1–26428). Cham: Springer International Publishing.

Shin, B., Mondal, S., Lee, M., Kim, S., Huh, Y. Il, Nah, C. (2021). Flexible Thermoplastic Polyurethane-Carbon Nanotube Composites for Electromagnetic Interference Shielding And Thermal Management. *Chemical Engineering Journal*, *418*(March), 129282.

Shrivastava, A. (2018). *Plastic Properties and Testing*. *Introduction to Plastics Engineering* (1st ed.). Amsterdam: Elsevier.

Sivanjineyulu, V., Behera, K., Chang, Y. H., Chiu, F. C. (2018). Selective Localization of Carbon Nanotube And Organoclay In Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/Polylactide Blend-Based Nanocomposites with Enhanced Rigidity, Toughness and Electrical Conductivity. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *114*(June), 30–39.

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy* (2nd ed.). USA: CRC Press.

Sohi, N. J. S., Rahaman, M., Khastgir, D. (2011). Dielectric Property and Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Ethylene Vinyl Acetate-Based Conductive Composites: Effect of Different Type of Carbon Fillers. *Polymer Composites*, *32*(7), 1148–1154.

Somboon, K., Hongsriphan, N., Patanathabutr, P. (2021). Influence of Functionalized Graphene and Processing Condition on Electrical Property of Polyamide 11/Functionalized Graphene Cast Films. *AIP Conference Proceedings*. 2397, 070007.

Song, J., Liu, X., Zhang, Y., Huang, B., Yang, W. (2016). Carbon-Fiber-Reinforced Acrylonitrile-Styrene-Acrylate Composites: Mechanical and Rheological Properties And Electrical Resistivity. *Journal of Applied Polymer Science*, *133*(13), 2–7.

Song, Y., Yu, J., Yu, L., Alam, F. E., Dai, W., Li, C., Jiang, N. (2015). Enhancing the Thermal, Electrical, and Mechanical Properties of Silicone Rubber By Addition of Graphene Nanoplatelets. *Materials and Design*, *88*, 950–957.

Sriseubsai, W., Tippayakraisorn, A., Lim, J. W. (2020). Robust Design Of PC/ABS Filled With Nano Carbon Black For Electromagnetic Shielding Effectiveness And Surface Resistivity. *Processes*, *8*(5).

Stoclet, G., Seguela, R., Lefebvre, J. M. (2011). Morphology, Thermal Behavior and Mechanical Properties of Binary Blends of Compatible Biosourced Polymers: Polylactide/Polyamide11. *Polymer*, *52*(6), 1417-1425.

Su, X., Wang, R., Li, X., Araby, S., Kuan, H. C., Naeem, M., Ma, J. (2021). A Comparative Study Of Polymer Nanocomposites Containing Multi-Walled Carbon Nanotubes And Graphene Nanoplatelets. *Nano Materials Science*, *4*(3), 185-204.

Sullivan, E. M., Oh, Y. J., Gerhardt, R. A., Wang, B., Kalaitzidou, K. (2014). Understanding the Effect Of Polymer Crystallinity on the Electrical Conductivity Of Exfoliated Graphite Nanoplatelet/Polylactic Acid Composite Films. *Journal of Polymer Research*, *21*(563), 1–9.

Sutar, H., Mishra, B., Senapati, P., Murmu, R., Sahu, D. (2021). Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Graphene Nanoplatelet-Reinforced Polypropylene Nanocomposites: Effects of Nanofiller Thickness. *Journal of Composites Science*, *5*(1), 24.

Szakács, J., Mészáros, L. (2018). Synergistic Effects of Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Basalt and Carbon Fiber-Reinforced Polyamide 6 Hybrid Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, *31*(4), 553–571.

Szeluga, U., Kumanek, B., Trzebicka, B. (2015). Synergy in Hybrid Polymer/Nanocarbon Composites. A Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, *73*, 204–231.

Taherian, R. (2018)a. Application Of Conducting Composite in Dielectrics. Taherian R., Kausar, A., (Ed.), *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* (1st ed.) içinde (73–90). United Kingdom: Elsevier Inc.

Taherian, R. (2018)b. Developments And Modeling Of Electrical Conductivity In Composites. Içinde R. Taherian & A. Kausar (Ed.), *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling, and Applications* (1. baskı, ss. 297–363). United Kingdom: Elsevier Inc.

Taherian, R. (2019). The Theory Of Electrical Conductivity. I Taherian R., Kausar, A., (Ed.), *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications* (1st ed.) içinde (1–18). United Kingdom: Elsevier.

Taipalus, R., Harmia, T., Zhang, M. Q., Friedrich, K. (2001). The Electrical Conductivity of Carbon-Fibre-Reinforced Polypropylene/Polyaniline Complex-Blends: Experimental Characterisation and Modelling. *Composites Science and*

Technology, *61*, 801–814.

Tait, M., Pegoretti, A., Dorigato, A., Kalaitzidou, K. (2011). The Effect of Filler Type and Content and the Manufacturing Process on the Performance of Multifunctional Carbon/Poly-Lactide Composites. *Carbon*, *49*(13), 4280–4290.

Tambe, P. B., Bhattacharyya, A. R., Kulkarni, A. R. (2013). The Influence of Melt-Mixing Process Conditions on Electrical Conductivity of Polypropylene/Multiwall Carbon Nanotubes Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, *127*(2), 1017–1026.

Thomas, S., Shanks, R., Chandrasekharakurup, S. (2014). *Nanostructured Polymer Blends* (1st ed.*)*. USA: Elsevier.

Thomas, S., Shanks, R., Chandrasekharakurup, S. (2015). *Design and Applications of Nanostructured Polymer Blends and Nanocomposite Systems* (1st ed.*)*. USA: Elsevier.

Thongruang, W., Spontak, R. J., Balik, C. M. (2002). Correlated Electrical Conductivity and Mechanical Property Analysis of High-Density Polyethylene Filled with Graphite and Carbon Fiber. *Polymer*, *43*(8), 2279–2286.

Tol, R. T., Mathot, V. B. F., Groeninckx, G. (2005). Confined Crystallization Phenomena in Immiscible Polymer Blends with Dispersed Micro- and Nanometer Sized PA6 Droplets, Part 1: Uncompatibilized PS/PA6, (PPE/PS)/PA6 And PPE/PA6 Blends. *Polymer*, *46*(2), 369–382.

Ucpinar, B., Aytac, A. (2019). Influence of Different Surface-Coated Carbon Fibers on The Properties of the Poly(Phenylene Sulfide) Composites. *Journal of Composite Materials*, *53*(8), 1123–1132.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2022). Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Graphene Nanoplatelets-reinforced Polyamide11/Poly(Lactic Acid) Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, *63*(1), 105-117.

Uma Varun, V., Rajesh Kumar, B., Etika, K. C. (2019). Hybrid Polymer Nanocomposites as EMI Shielding Materials in the X-Band. *Materials Today: Proceedings*, *28*(2), 796–798.

Unterweger, C., Mayrhofer, T., Piana, F., Duchoslav, J., Stifter, D., Poitzsch, C., Fürst, C. (2020). Impact Of Fiber Length And Fiber Content on the Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Short Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Composites Science and Technology*, *188*(January), 107998.

URL-1: https://www.european-bioplastics.org/news/publications/#MarketData / (Ziyaret tarihi: 5 Ağustos 2022).

Utracki, L. A., Wilkie, C. A. (2014). *Polymer blends handbook* (2nd ed.). USA: Springer.

Uyor, U. O., Popoola, A. P. I., Popoola, O. M., Aigbodion, V. S. (2021). Influence of Graphene–Carbon Nanotubes and Processing Parameters on Electrical And Dielectric Properties of Polypropylene Nanocomposites. *Journal of Composite Materials*, *55*(22), 3013–3022.

Valente, R., De Ruijter, C., Vlasveld, D., Van Der Zwaag, S., Groen, P. (2017). Setup for EMI Shielding Effectiveness Tests of Electrically Conductive Polymer Composites at Frequencies up to 3.0 GHz. *IEEE Access*, *5*, 16665–16675.

Verma, M., Chauhan, S. S., Dhawan, S. K., Choudhary, V. (2017). Graphene Nanoplatelets/Carbon Nanotubes/Polyurethane Composites as Efficient Shield Against Electromagnetic Polluting Radiations. *Composites Part B: Engineering*, *120*, 118–127.

Walha, F., Lamnawar, K., Maazouz, A., Jaziri, M. (2016). Rheological, Morphological And Mechanical Studies of Sustainably Sourced Polymer Blends Based on Poly(lactic acid) and Polyamide 11. *Polymers*, *8*(3).

Walha, F., Lamnawar, K., Maazouz, A., Jaziri, M. (2018). Biosourced Blends Based on Poly (Lactic Acid) and Polyamide 11: Structure–Properties Relationships and Enhancement of Film Blowing Processability. *Advances in Polymer Technology*, *37*(6), 2061–2074.

Wanasinghe, D., Aslani, F., Ma, G., Habibi, D. (2020). Review of Polymer Composites with Diverse Nanofillers for Electromagnetic Interference Shielding. *Nanomaterials*, *10*(3).

Wang, B., Zheng, Q., Li, M., Wang, S., Xiao, S., Li, X., Liu, H. (2022). Enhancing Interfacial Interactions of Cocontinuous Poly(lactic acid)/Polyethylene Blends Using Vinylsilane Grafted Carbon Nanotubes as Generic Reactive Compatibilizers. *Express Polymer Letters*, *16*(5), 524–539.

Wang, G., Zhang, D., Li, B., Wan, G., Zhao, G., Zhang, A. (2019). Strong and Thermal-Resistance Glass Fiber-Reinforced Polylactic Acid (PLA) Composites Enabled by Heat Treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, *129*, 448–459.

Wang, X., Yang, H., Song, L., Hu, Y., Xing, W., Lu, H. (2011). Morphology, Mechanical And Thermal Properties of Graphene-Reinforced Poly(Butylene Succinate) Nanocomposites. *Composites Science and Technology*, *72*(1), 1–6.

Wang, Y., Yang, C., Xin, Z., Luo, Y., Wang, B., Feng, X., Mao, Z., Sui, X. (2022). Poly(Lactic Acid)/Carbon Nanotube Composites with Enhanced Electrical Conductivity via a Two-Step Dispersion Strategy. *Composites Communications*, *30*(2999), 101087.

Wei, Q., Zhou, J., Sun, D., Yang, R., Li, M., Wang, Y., Zhang, J., Wang, Y. (2022).

Atomic Scale Investigation on the Structural And Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Reinforced Polylactic Acid Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, *307*(8), 1–11.

Winnacker, M., Rieger, B. (2016). Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. *Macromolecular rapid communications*, *37*(17), 1391–1413.

World Economic Forum. (2016). *The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics*. *World Economic Forum*.

Wu, D., Wu, L., Zhang, M. (2007). Rheology of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(Butylene Terephthalate) Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, *45*(16), 2239–2251.

Wu, J. H., Chen, C. W., Kuo, M. C., Yen, M. S., Lee, K. Y. (2018). High Toughness and Fast Crystallization Poly(Lactic Acid)/Polyamide 11/SiO_2 Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, *26*(2), 626–635.

Xie, M. miao, Wang, B. bin, Zhang, P. (2019). The Effect of Crystallization Behavior on High Conductivity, Enhanced Mechanism and Thermal Stability of Poly(ε-Caprolactone)/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites. *Journal of Dispersion Science and Technology*, *40*(1), 94–102.

Xin, S., Li, Y., Zhao, H., Bian, Y., Li, W., Han, C., Dong, Q., Ning, Z., Dong, L. (2015). Confinement Crystallization of Poly(L-Lactide) Induced by Multiwalled Carbon Nanotubes and Graphene Nanosheets: A Comparative Study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *122*(1), 379–391.

Xu, Ling, Zhang, X. P., Cui, C. H., Ren, P. G., Yan, D. X., Li, Z. M. (2019). Enhanced Mechanical Performance of Segregated Carbon Nanotube/Poly(Lactic Acid) Composite for Efficient Electromagnetic Interference Shielding. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *58*(11), 4454–4461.

Xu, Linqiong, Zhao, J., Qian, S., Zhu, X., Takahashi, J. (2021). Green-Plasticized Poly(Lactic Acid)/Nanofibrillated Cellulose Biocomposites with High Strength, Good Toughness and Excellent Heat Resistance. *Composites Science and Technology*, *203*(December 2020), 108613.

Yang, C., Lee, Y. R., Hsieh, T. H., Chen, T. H., Cheng, T. C. (2018). Mechanical Property of Multiwall Carbon Nanotube Reinforced Polymer Composites. *Polymers and Polymer Composites*, *26*(1), 99–104.

Yang, C. Q., Wu, Z. S., Huang, H. (2007). Electrical Properties of Different Types of Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRPs) And Hybrid CFRPs. *Carbon*, *45*(15), 3027–3035.

Yang, X., Wang, Z., Xu, M., Zhao, R., Liu, X. (2013). Dramatic Mechanical And Thermal Increments of Thermoplastic Composites by Multi-Scale Synergetic

Reinforcement: Carbon Fiber And Graphene Nanoplatelet. *Materials and Design*, *44*, 74–80.

Yang, Y., Zhao, M., Xia, Z., Duan, H., Zhao, G., Liu, Y. (2018). Facile Preparation of Polyamide 6/Exfoliated Graphite Nanoplate Composites via Ultrasound-Assisted Processing. *Polymer Engineering and Science*, *58*(10), 1739–1745.

Yin, L., Tian, X., Shang, Z., Wang, X., Hou, Z. (2019). Characterizations of Continuous Carbon Fiber-Reinforced Composites for Electromagnetic Interference Shielding Fabricated by 3D Printing. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *125*(4), 1–11.

Yoruç, H., Binnaz, A., Uğraşkan, V. (2017). Yeşil Polimerler ve Uygulamaları. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, *17*(1), 318–337.

Yu, X., Wang, X., Zhang, Z., Peng, S., Chen, H., Zhao, X. (2019). High-Performance Fully Bio-Based Poly(Lactic Acid)/ Polyamide11 (PLA/PA11) Blends by Reactive Blending with Multi-Functionalized Epoxy. *Polymer Testing*, *78*, 105980.

Yuan, D., Wang, B., Wang, L., Wang, Y., Zhou, Z. (2013). Unusual Toughening Effect of Graphene Oxide on the Graphene Oxide/Nylon 11 Composites Prepared by In Situ Melt Polycondensation. *Composites Part B: Engineering*, *55*, 215–220.

Yuan, M., Johnson, B., Koo, J. H., Bourell, D. (2014). Polyamide 11-MWNT Nanocomposites: Thermal and Electrical Conductivity Measurements. *Journal of Composite Materials*, *48*(15), 1833–1841.

Zachariah, S. M., Grohens, Y., Kalarikkal, N., Thomas, S. (2022). Hybrid Materials for Electromagnetic Shielding: A Review. *Polymer Composites*, *43*(5), 2507–2544.

Zakaria, M. R., Md Akil, H., Abdul Kudus, M. H., Ullah, F., Javed, F., Nosbi, N. (2019). Hybrid Carbon Fiber-Carbon Nanotubes Reinforced Polymer Composites: A Review. *Composites Part B: Engineering*, *176*(April), 107313.

Zeng, Q., Du, Z., Qin, C., Wang, Y., Liu, C., Shen, C. (2020). Enhanced Thermal, Mechanical And Electromagnetic Interference Shielding Properties of Graphene Nanoplatelets-Reinforced Poly(Lactic Acid)/Poly(Ethylene Oxide) Nanocomposites. *Materials Today Communications*, *25*(September), 101632.

Zha, J. W., Zheng, M. S., Fan, B. H., Dang, Z. M. (2021). Polymer-Based Dielectrics with High Permittivity For Electric Energy Storage: A Review. *Nano Energy*, *89*(May).

Zhang, L., Tao, T., Li, C. (2009). Formation of Polymer/Carbon Nanotubes Nano-Hybrid Shish-Kebab via Non-Isothermal Crystallization. *Polymer*, *50*(15), 3835–3840.

Zhou, S., Zhang, Q., Wu, C., Huang, J. (2013). Effect of Carbon Fiber Reinforcement on the Mechanical and Tribological Properties of Polyamide6/Polyphenylene Sulfide Composites. *Materials & Design*, *44*, 493–499.

Zhou, Y., Lei, L., Yang, B., Li, J., Ren, J. (2018). Preparation and Characterization of Polylactic Acid (PLA) Carbon Nanotube Nanocomposites. *Polymer Testing*, *68*, 34–38.

Zhu, D., Ren, Y., Liao, G., Jiang, S., Liu, F., Guo, J., Xu, G. (2017). Thermal and Mechanical Properties of Polyamide 12/Graphene Nanoplatelets Nanocomposites And Parts Fabricated by Fused Deposition Modeling. *Journal of Applied Polymer Science*, *134*(39), 45332.

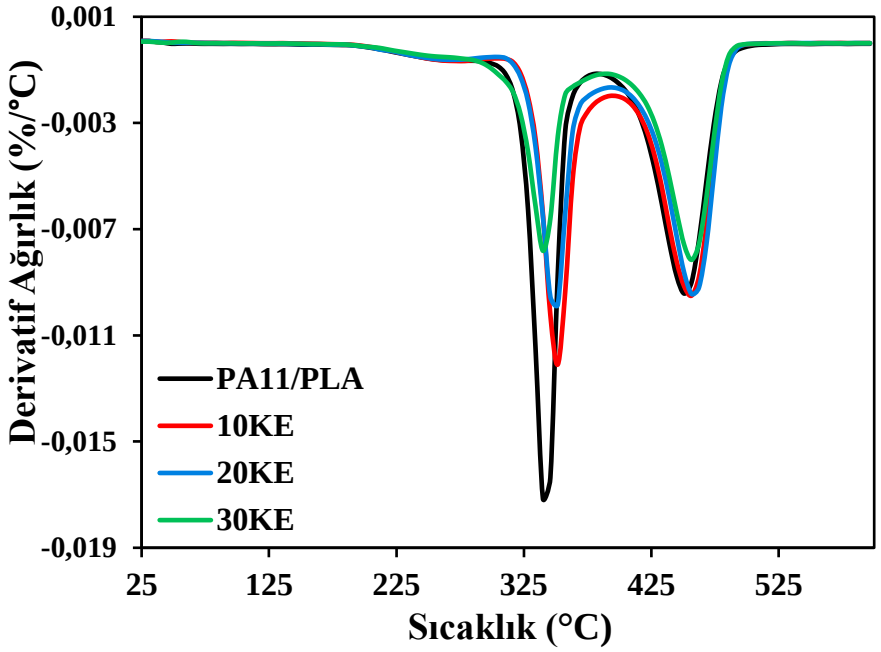
Zhu, F., Su, J., Wang, M., Hussain, M., Yu, B., Han, J. (2020). Study On Dual-Monomer Melt-Grafted Poly(Lactic Acid) Compatibilized Poly(Lactic Acid)/Polyamide 11 Blends and Toughened Melt-Blown Nonwovens. *Journal of Industrial Textiles*, *49*(6), 748–772.

Zhu, F., Yu, B., Su, J., Han, J. (2020). Study On PLA/PA11 Bio-Based Toughening Melt-Blown Nonwovens. *Autex Research Journal*, *20*(1), 24–31.

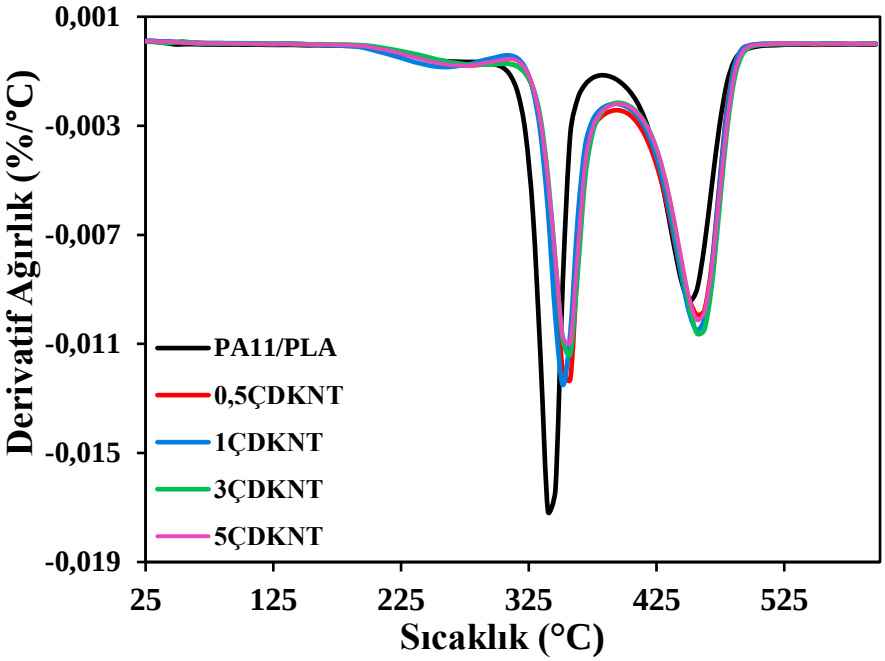
Zia, K. M., Akram, N., Tabasum, S., Noreen, A., Akbar, M. U. (2021). *Processing Technology for Bio-Based Polymers* (1st ed.). Netherlands: Elsevier.

EKLER

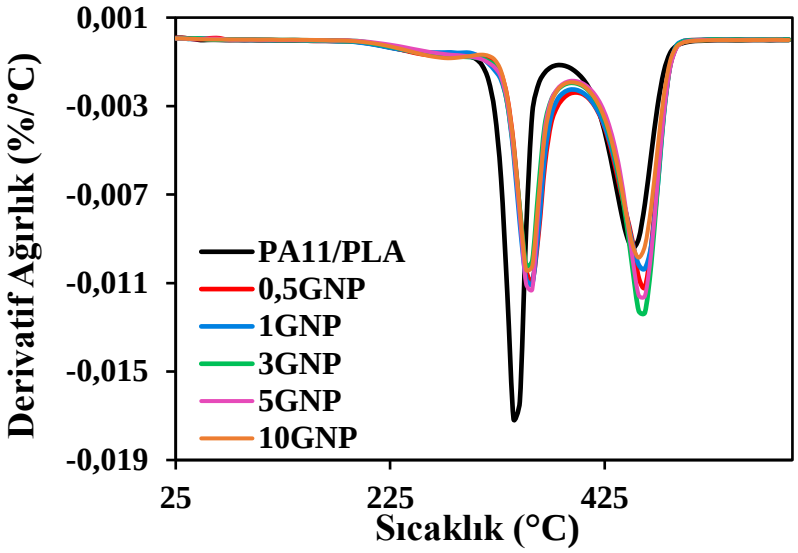
EK-A



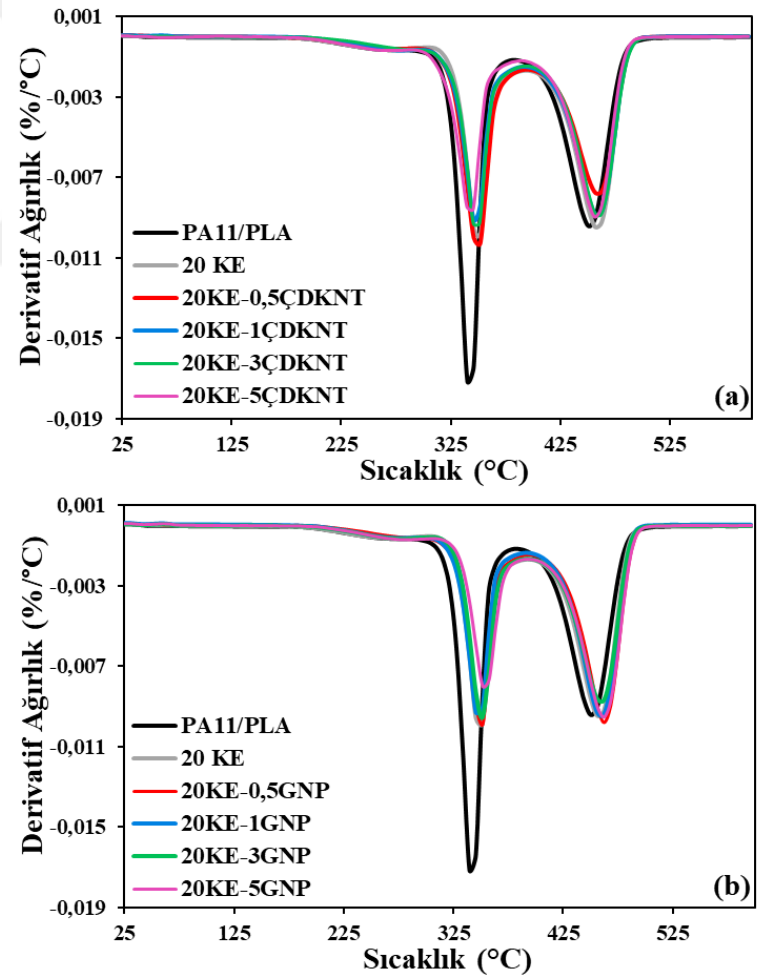
Şekil A.1. PA11/PLA/KE kompozitlerinin DTG eğrileri



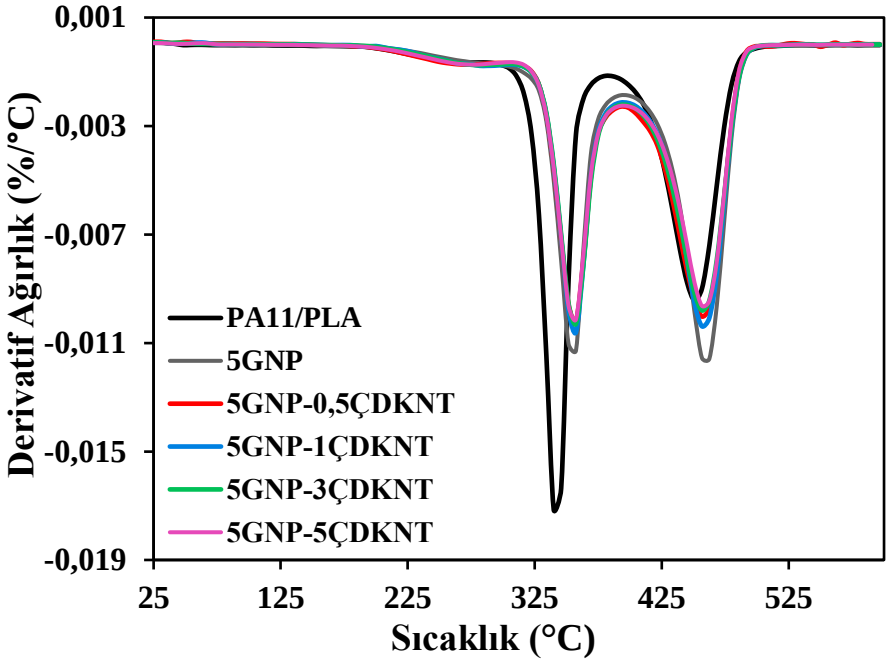
Şekil A.2. PA11/PLA/ÇDKNT kompozitlerinin DTG eğrileri



Şekil A.3. PA11/PLA/GNP kompozitlerinin DTG eğrileri



Şekil A.4. Hibrit kompozitlerin DTG eğrileri (a) PA11/PLA/KE/ÇDKNT (b) PA11/PLA/KE/GNP



Şekil A.5. PA11/PLA/GNP/ÇDKNT hibrit kompozitlerinin DTG eğrileri

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Artykbaeva, E., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytac, A. (2021). Preparation of PA6/PA610 Blends and Investigation of the Properties. *Euroasian Congress on Scientific Researches and Recent Trends-VIII*, Zambales, Filipinler,02 Ağustos 2021.

Artykbaeva, E., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytac, A. (2021). Investigation of the Properties of Glass Fiber Reinforced PA6/PA610 Composites. *Astana International Conference on Scientific Research*, Nur-Sultan, Kazakistan, 23 Ekim 2021.

Artykbaeva, E., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aksoy, P., Aytac, A. (2022). Investigation of the Properties of PA6/PA610 Blends and Glass Fiber Reinforced PA6/PA610 Composites. *Polymer Composites*, *43*(12), 7515-7525.

Atılgan, M.G., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytaç, A. (2020). Investigation of the Loading Rate of Graphene Oxide on the Properties of Compatibilized Graphene Oxide/Poly(ethylene terephthalate)/Poly(butylene terephthalate) Composites. *9th International Conference on Advanced Technologies (ICAT'xx20),* İstanbul, Türkiye,10 -12 Ağustos 2020.

Gokcek, S., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytac, A. (2022). Preparation of PA11/PBS Blends and Investigation of the Properties. *2nd International Cappadocia Scientific Research Congress,* Cappadocia-Nevsehir, 17-19 Haziran 2022.

Gokcek, S., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytac, A. (2022). Investigation of the Properties of Carbon Fiber Reinforced PA11/PBS Composites. *2nd-International Congress on Modern Sciences Tashkent Chemical-Technological Institute,* 16-17 Aralık 2022.

Koker, S., **Ucpinar Durmaz, B.,** Yavuz Ersan, H., Aytaç, A. (2021). Polyethylene/Sodium caseinate/Sorbitol Blend Films Produced by Extrusion. *4th International Newyork Conference on Evolving Trends in Interdisciplinary Research & Practices*, Newyork, USA, 02 Mayıs 2021.

Koker, S., **Ucpinar, B.,** Aytaç, A. (2018). Effect of Cross-Linking Agent on the Properties of Sodium Caseinate-Poly(vinyl alcohol)Biodegradable Films. *VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongre ve Sergisi,* Türkiye, 9 -12 Eylül 2018.

Ozturk, C., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytaç, A. (2018). İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyeli Poli (Etilen Teraftalat)/Poli (Bütilen Teraftalat)Nanokompozitlerine Uyumlaştırıcıların Etkisi. *International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (Eurasian SciEn Tech 2018),* Ankara, Türkiye, 22 - 23 Kasım 2018.

Ozturk, C., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytaç, A. (2019). Joncryl ile Uyumlaştırılmış İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyeli Poli(Etilen Teraftalat)/Poli(Bütilen Teraftalat) Kompozitlerinin Özeliklerinin İncelenmesi. *International Marmara Sciences Congress (Autumn),* 1 -03 Kasım 2019.

Şahin, D., **Ucpinar Durmaz, B.**, Aytac, A. (2021). Synthesis and Characterization Of PVA-Casein Composites Reinforced with Nanocellulose, *7th International Black Sea Coastline Countries Symposium*, Bucharest, Romanya, 27 Kasım 2021.

Şahin, D., Aksoy, P., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytac, A. (2023). Improvement of polyvinyl alcohol/casein blend film properties by adding cellulose nanocrystals. *Journal of Vinyl Additive Technology*, https://doi.org/10.1002/vnl.21979.

Şahin, D., **Ucpinar Durmaz, B.,** Aytac, A. (2022). Çaprazbağlı PVA/Kazein/Nanoselüloz Kompozit Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi. *International Conference on Research in Applied Sciences*, Antalya, Türkiye, 22 Nisan 2022.

Ucpinar Durmaz. B., Atılgan, M.G., Aytaç, A. (2020). Thermal and Mechanical Properties of Reduced Graphene Oxide Reinforced Poly(ethylene terephthalate) (PET)/(polybutylene terephthalate) (PBT) Nanocomposites. *IV. International Joint Science Congress of Materials and Polymers (ISCMP2020),* Tetova, 4 -07 Ekim 2020.

Ucpinar Durmaz, B., Atılgan, M.G., Aytac, A. (2021). Evaluation of the Morphological, Rheological, Dynamic Mechanical and Mechanical Characteristics of Compatibilized Graphene Oxide/Poly(ethylene terephthalate)/Poly(butylene terephthalate) Nanocomposites. *Polymer Composites*, *42*(12), 6941–6951.

Ucpinar Durmaz, B., Atılgan, M.G., Aytac, A. (2022). A Comparative Study of Graphene Oxide or Chemically Reduced Graphene Oxide Filled Poly(ethylene terephthalate)/Poly(butylene terephthalate)/Graphene Nanocomposites. *Iranian Polymer Journal*, *31*(8), 991-1002.

Ucpinar, B., Aytaç, A. (2017). Compatibilizing of Carbon Fiber Reinforced Poly(Phenylene Sulfide) Composites by Using Different Compatibilizer. *4th International Türk-Pak Conference on Chemical Sciences (ITPCCS2017),* Konya, Türkiye, 26 -28 Ekim 2017.

Ucpinar, B., Aytaç, A. (2017). Improvement of the Adhesion Between Carbon Fiber and Poly (Phenylene Sulfide) by Using Different Compatibilizers. *ICCESEN-2017*, Antalya, Türkiye, 4-8 Ekim 2017.

Ucpinar, B., Aytaç, A. Properties of Different Surface Treated Carbon Fiber Reinforced Poly(phenylene sulfide) *Composites. International Conference on Advances in Science and Arts,* İstanbul, Türkiye, 29 -31 Mart 2017.

Ucpinar, B., Aytaç, A. (2018). Properties of Biodegradable Films Prepared from Blends of Poly(vinyl alcohol) and Plasticized Casein with Glycerol. *1st International Symposium on Light Aloys and Composite Materials (ISLAC'18),* Karabük, Türkiye, 22 -24 Mart 2018.

Ucpinar B., Aytac A. (2019). Influence of Different Surface-Coated Carbon Fibers on The Properties of the Poly(phenylene sulfide) Composites. *Journal of Composite Materials, 53*(8), 1123–1132.

Ucpinar Durmaz B., Aytac, A. (2019). Poly (vinyl alcohol) and Casein Films: The Effects of Glycerol Amount on the Properties of Films. *Research on Engineering Structures and Materials, 5*(2), 155-165.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2019). Development and Characterization of Poly(vinyl alcohol) and Casein Blend Films. *Polymer International, 68(*6), 1140–1145.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2020). Characterization of Carbon Fiber-Reinforced Poly(phenylene sulfide) Composites Prepared with Various Compatibilizers. *Journal of Composite Materials*, *54*(1), 89-100.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2020). Effects of Aldehyde-Based Crosslinkers on the Properties of Polyvinyl Alcohol/Sodium Caseinate Films. *IV. International Joint Science Congress of Materials and Polymers (ISCMP2020)*, Tetova,4 -07 Ekim, 2020.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2021). Poly(lactic acid)/Polyamide 11 Bio-Based Polymer Blends. *4th International Newyork Conference on Evolving Trends in Interdisciplinary Research & Practices*, Newyork, USA, 02 Mayıs 2021.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2021). Preparation and Properties of Poly (vinyl alcohol)/Sodium Caseinate Blend Films Crosslinked with Glutaraldehyde and Glyoxal. *Journal of Polymer Engineering*, *41*(9), 808-817.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2021). Study on Carbon Fiber Reinforced Polyamide 11/Poly (Lactic Acid) Composites. *Astana International Conference on Scientific Research*, Astana, 23 Ekim 2021.

Ucpinar Durmaz B., Aytac, A. (2021). Effects of Polyol-Based Plasticizer Types and Concentration on the Properties of Polyvinyl Alcohol and Casein Blend Films. *Journal of Polymers and the Environment*, *29*, 313–322.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2022). Investigation of the Mechanical, Thermal, Morphological and Rheological Properties of Bio-Based Polyamide11/Poly(lactic acid) Blend Reinforced with Short Carbon Fiber. *Materials Today Communications*, *30*, 103030.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2022). Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Graphene Nanoplatelets-Reinforced Polyamide11/Poly(lactic acid) Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science, 63*(1), 105-117.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2022). Investigation of Effects of Graphene Nanoplatelets on the Properties of Carbon Fiber Reinforced Polyamide 11/Poly

(Lactic acid) Composites. *The 8th International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS),* Istanbul, Türkiye, 18-22 Mayıs 2022.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2022). The Influence of Melt Mixing Time on the Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polyamide 11/Poly(Lactic acid) Nanocomposites. *The 8th International Conference on Engineering and Natural Sciences (ICENS),* Istanbul, Türkiye, 18-22 Mayıs 2022.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2022). Bio-Based Polyamide 11/Poly(lactic acid) Blend: Effects of Graphene Nanoplatelet Reinforcement. *TOKYO SUMMIT-V 5th International Conference on Innovative Studies of Contemporary Sciences,* 14-16 Ocak 2022.

Ucpinar Durmaz, B., Aytac, A. (2022). EMI Shielding, Electrical, Mechanical and Thermal Properties of PA11/PLA Blend Filled with Hybrid Nanofillers. *2nd International Cappadocia Scientific Research Congress,* Cappadocia-Nevsehir, 17-19 Haziran 2022.

Ucpinar Durmaz, B., Gümüş, S., Aytaç, A. (2019). Sodyum Kazeinat/Poli (vinil alkol) Filmleri: Farklı Çapraz Bağlayıcıların Etkilerinin İncelenmesi. *2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem2019),* Ankara, Türkiye 8 -29 Haziran 2019.

Ucpinar, B., Özdemir, İ., Avcı, T., Aytaç, A. (2018). Development of Plasticized Casein and Poly (Vinyl Alcohol) Bio-Composite Films: Effect of Plasticizer. *3. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi,* Kocaeli, Türkiye, 4 -5 Mayıs 2018, ss.163-164.

Ucpinar Durmaz, B., Ozturk, C., Aytaç, A. (2019). PBO (1,4 fenilen bisoksazolin) Uyumlaştırıcısının İndirgenmiş Grafen Oksit Takviyeli Poli(etilen teraftalat)/Poli(bütilen teraftalat) Kompozitlerinin Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi. *2nd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem2019),* Ankara, Türkiye, 28 -29 Haziran 2019.

Ucpinar Durmaz B., Ozturk, C., Aytac, A. (2020). Reduced Graphene Oxide Reinforced PET/PBT Nanocomposites: Compatibilization and Characterization. *Polymer Engineering and Science*, *60*(10), 2606-2618.

Ucpinar Durmaz, B., Salman, A.O., Aytac, A. (2022). Electromagnetic Interference (EMI) Shielding Performances of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites in the X-Band Frequency Range. *Composite Structure* (Yüklendi).

Zengin, E., **Ucpinar Durmaz, B.,** Yıldız, M., Aytac, A. (2023). Effects of Different Catalysts on the Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Poly (lactic acid)/Polycarbonate Blend. *Iranian Polymer Journal*, *32*, 103-114.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Kütahya'da tamamladı. 2011 yılında Kütahya Kılıçaslan Anadolu Lisesinden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2015 yılında bitirdi ve 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2018 yılında tamamladı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda 100/2000 YÖK Doktora programını kazanarak "Mikro ve Nano Teknoloji" öncelikli alanında doktora öğrenimine başlamıştır. Öğrenimi boyunca çeşitli BAP ve TÜBİTAK projelerinde bursiyer olarak yer almış proje asistanlığı yapmıştır. Doktora çalışması ile ilgili bir TÜBİTAK projesinde de yürütücü olarak görev almıştır.