



**OTOMOTİV ENDÜSTRİLERİ İÇİN
POLİAMİD MATRİSLİ
KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Merve ŞENER
Eskişehir, 2020

**OTOMOTİV ENDÜSTRİLERİ İÇİN POLİAMİD MATRİSLİ
KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Merve ŞENER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2020

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Merve ŞENER'in "Otomotiv Endüstrileri İçin Poliamid Matrisli Kompozitlerin Geliştirilmesi" başlıklı tezi 17/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL

Üye

: Doç.Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye

: Doç.Dr. Sema AKYALÇIN

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

OTOMOTİV ENDÜSTRİLERİ İÇİN POLİAMİD MATRİSLİ KOMPOZİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Merve ŞENER

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak, 2020

Danışman: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL

Son yıllarda birçok sanayi alanında olduğu gibi otomotiv sanayisinde de hafiflik, işleme kolaylığı, iyi korozyon direnci, yüksek mekanik dayanımı ve düşük üretim maliyeti gibi başlıca avantajları nedeniyle kompozit malzemeler geliştirilmektedir. Bu çalışmanın amacı, radyatör bileşenleri, filtre yuvaları, ara bağlantı elemanları, kablolar, emniyet kemeri bileşenleri, hava yastığı ve pedallar gibi birçok otomobil bileşeni için ideal bir malzeme olan poliamid (PA)'in özelliklerini geliştirmektir. Çalışma sonucunda, PA matrisine selüloz asetat (CA) biyopolimeri ve inorganik kalsiyum karbonat (CaCO_3) katkısı yapılarak mekanik ve dielektrik özellikleri iyileştirilmiş kompozit filmler geliştirilmiştir. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KN) başlangıç maddesi olarak kullanılmış ve sol-jel sitrat yöntemiyle farklı sentez koşulları altında CaCO_3 nanoparçacık sentezi gerçekleştirilmiştir. Genellikle nanoparçacık sentezinde indirgeyici olarak kullanılan hidrazin gibi toksik ve tahriş edici kimyasallar yerine sitrik asit (SA) kullanılarak homojen boyut dağılımına sahip CaCO_3 nanoparçacıkları sentezlenmiştir. Sentezlenen CaCO_3 nanoparçacıklarının kimyasal yapısı Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi (FTIR) ile karakterize edilmiş, kristal yapısı X ışını kırınım (XRD) yöntemi ile incelenmiş ve sentezlenen nanoparçacıkların morfolojisi ve boyut dağılımları taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ile analiz edilmiştir. Sonuç olarak, farklı sentez koşulları altında sentezlenen nanoparçacıklar arasından 125°C 'de ve SA:KN=0.75:1 mol oranı ile sentezlenen nanoparçacıkların, 1-100 nm arasında homojen bir boyut dağılımı sergiledikleri görülmüş ve polimer matrisli kompozit üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Kompozit malzemenin bileşenleri arasındaki güçlü etkileşimler FTIR ile belirlenmiştir. Kompozit malzemelerin

morfolojik yapıları, mekanik özellikleri ve termal bozunma davranışları üzerindeki etkileri sırasıyla SEM, çekme testleri ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir. Yapılan çekme testleri sonucuna göre, saf PA filminin 2,2 katı kadar çekme dayanımına sahip bir kompozit film geliştirildiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca, dielektrik sabiti ölçümleri sonucunda saf PA filmine göre %26 daha yüksek dielektrik katsayısına sahip kompozit film geliştirildiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar sözcükler: Kompozit, Nanokompozit, Poliamid, Kalsiyum karbonat, Selüloz asetat



ABSTRACT

DEVELOPMENT OF POLYAMIDE MATRIX COMPOSITES FOR AUTOMOTIVE INDUSTRIES

Merve ŞENER

Department of Chemical Engineering

Eskisehir Technical University, Institute of Graduate Programs, Ocak, 2020

Supervisor: Prof. Dr. H. Ferdi GERÇEL

In recent years, composite materials have been developed in the automotive industry, as in many areas of industry, because of their advantages such as light weight, ease of processing, good corrosion resistance, high mechanical strength and low production cost. The aim of the present study is to improve the properties of polyamide (PA), which is an ideal material for many automobile components such as radiator components, filter housings, interconnect components, cables, seat belt components, airbag and pedals. As a consequence of the study, composite films with improved mechanical and dielectric properties were developed by incorporation of cellulose acetate (CA) biopolymer and inorganic calcium carbonate (CaCO_3) into the PA matrix. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (KN) was used as the starting material and CaCO_3 nanoparticle synthesis processes were conducted by sol-gel citrate method under different synthesis conditions. CaCO_3 nanoparticles with homogeneous size distribution were synthesized using citric acid instead of toxic and corrosive chemicals such as hydrazine, which is generally used as a reducing agent in nanoparticle synthesis. The chemical structure of the synthesized CaCO_3 nanoparticles was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the crystal structure was examined by X-ray diffraction (XRD) method. Besides, morphology and size distributions of the synthesized nanoparticles were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Consequently, among the nanoparticles, synthesized under distinct synthesis conditions, the one, synthesized at 125°C and with a SA:KN mole ratio of 0.75:1, were found to exhibit a homogeneous size distribution between 1-100 nm and used as an additive in polymer matrix composite production. The strong interactions between the components of the

composite material were investigated by FTIR. Mechanical properties, and thermal degradation behavior of the composite materials were investigated by SEM, tensile tests, and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. Based on the tensile tests, it was concluded that a composite film with a tensile strength of 2.2 times that of pure PA film was developed. Also, it was concluded that a composite film with a dielectric constant of 26% higher than that of pure PA film, were developed according to the dielectric constant measurements.

Keywords: Composite, Nanocomposite, Polyamide, Calcium carbonate, Cellulose acetate



TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmalarım süresince bana yol gösteren, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, her türlü imkânı ve desteğini esirgemeyen, danışmanım kıymetli hocam, Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL'e,

Çalışmanın her aşamasında bana destek olup, tüm zorlukları, bazen konuşarak, bazen yorularak, bazen bu uzun ve yorucu süreçte karşılaştığımız umutsuz durumlarda pes etmeyerek bana daima yol gösteren, beni sabır ve sevgi ile dinleyen değerli hocam Araş. Gör. Çağla Gül GÜLDİKEN'e,

Dielektriksel testlerini yapmam için yardımlarını esirgemeyen Sayın Elektronik Mühendisi Metin ÇAM'a,

Sunduğu laboratuvar imkânları ile yardımcı olmaya çalışan çok değerli hocam Doç. Dr. Tuğrul SEYHAN'a ve çekme testlerini yapmam için bana vaktini ayırarak yardım eden, güler yüzünü ve ilgisini eksik etmeyen, her konuda destek olan sevgili arkadaşım Özge KURT'a, Yüksek lisansım boyunca bana her zaman moral veren, motivasyonumu yükselten sevgili arkadaşlarım Murat BALCI ve Emine Gözde VURAL'a,

Labaratuvardaki varlığı ile beni yalnız bırakmayan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, hoş sohbeti ve güler yüzü ile heyecanımı paylaşan sevgili arkadaşım Fatma AYDENİZ'e,

Hayatımın her anında desteklerini içten bir şekilde hissettiren ve beni bugünlere zor demeden büyük uğraşlarla getiren, benim mutluluğumla mutlu olup üzüntümlerimden daha da çok üzülen ama her zaman arkamda olan sevgili babam Yusuf Ziya ŞENER'e, annem Nur ŞENER'e ve kardeşim Gamze ŞENER'e,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Merve ŞENER

Ocak 2020

17/01/2020

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Merve ŞENER

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTÜTÜ ONAYI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR	vii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
GÖRSELLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xvii
1. GİRİŞ	1
2. KOMPOZİT MALZEME	2
2.1. Kompozitin Tarihçesi.....	3
2.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	4
2.3. Polimerli Matrisli Kompozitler	5
2.4. Polimer Matrisli Kompozitlerin Üretim Yöntemleri	7
2.5. Polimer Matrisli Kompozitlerin Otomotiv Endüstrisinde Kullanılanımı.....	9
2.6. Poliamid.....	10
2.6.1. Naylon 6,6.....	11
2.6.2. Naylon 6,6'in özellikleri	12
2.7. Naylon 6,6'nın Otomotiv Endüstrisinde Kullanımı	14
2.8. Selüloz Asetat.....	14
2.9. Katkı Maddeleri	15
2.9.1 Kalsiyum karbonat (CaCO ₃)	17

3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
4.1. Materyal	23
4.1.1. CaCO₃ nanoparçacık sentezi	23
4.1.2. PA/CA kompozit filmlerin hazırlanması.....	25
4.1.3. CaCO₃ nanoparçacık katkı PA/CA kompozit filmlerin hazırlanması.....	26
4.2. CaCO₃ Nanoparçacıklarının ve Poliamid Kompozitlerin Karakterizasyonu	27
4.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR).....	27
4.2.2. X- Işını kırınım (XRD) yöntemi	27
4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	28
4.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA).....	28
4.2.5. Çekme testi	28
4.2.6. Dielektrik sabiti ölçümleri	28
5. DENEYSEL ÇALIŞMALARDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR	30
5.1. CaCO₃ Nanoparçacıkların Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) Spektroskopisi.....	30
5.2. CaCO₃ Nanoparçacıkların XRD Analizi.....	35
5.3. CaCO₃ Nanoparçacıkların Morfolojik Analizleri	41
5.4. Kompozit Filmlerin Fourier Dönüşümlü İnfrared (FTIR) Spektroskopisi Analizi	45
5.5. Kompozit Filmlerin Termogravimetrik Analiz (TGA).....	48
5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	51
5.7. Kompozit Filmlerin Çekme Testi.....	53
5.8. Kompozit Filmlerin Dielektrik Sabiti.....	59
6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	63

KAYNAKÇA	66
ÖZGEÇMİŞ	77



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Plastik türleri ve araba bileşenlerinde oluşturdukları toplam ağırlık	10
Çizelge 2.2. Selüloz asetatın yerdeğiştirme derecesi, organik çözücüde çözünübilirliği kullanım alanları	15
Çizelge 2.3. Plastik malzemelere katkı olarak kullanılan maddeler	16
Çizelge 4.1. CaCO ₃ nanoparçacık sentez süreçlerinin koşulları	23
Çizelge 4.2. Hazırlanan PA/CA kompozit malzemelerin bileşimleri (kütlece %)	25
Çizelge 4.3. Hazırlanan kompozit malzemelerin bileşimleri (kütlece %)	26
Çizelge 5.1. PA filmi ve PA/CA kompozit filmlerinin TGA verileri	49
Çizelge 5.2. Farklı oranlarda CaCO ₃ nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerine ait TGA verileri	51
Çizelge 5.3. PA/CA kompozit filmlerin ortalama film kalınlıkları ve mekanik test sonuçları	54
Çizelge 5.4. .CaCO ₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin ortalama film kalınlıkları ve mekanik test sonuçları	55
Çizelge 5.5. PA/CA kompozit filmlerin dielektrik özellikleri	60
Çizelge 5.6. CaCO ₃ katkılı 20PA5CA kompozit filmlerin dielektrik özellikleri	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması	5
Şekil 2.2. Çözelti dökme yöntemi ile polimer matrisli kompozit film üretimi	8
Şekil 2.3. Lineer poliamidlerin yapısı	11
Şekil 2.4. Selüloz esterlerin yapısı.....	15
Şekil 5.1. Sitrik asit kullanılmadan farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıkların FTIR Spektrumları	30
Şekil 5.2. CaCO ₃ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları (SA:KN=0,25:1)	31
Şekil 5.3. CaCO ₃ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları (SA:KN=0,75:1)	32
Şekil 5.4. CaCO ₃ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları (SA:KN=1,5:1)	33
Şekil 5.5. 100°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO ₃ nanoparçacıklarının FTIR Spektrumları	34
Şekil 5.6. 125°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO ₃ nanoparçacıklarının FTIR Spektrumları	34
Şekil 5.7. 150°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO ₃ nanoparçacıklarının FTIR Spektrumları	35
Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda sitrik asit kullanılmadan sentezlenen CaCO ₃ nanoparçacıklarının XRD difraktogramları	36
Şekil 5.9. CaCO ₃ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki XRD difraktogramları (SA:KN=0,25:1)	37
Şekil 5.10. CaCO ₃ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki XRD difraktogramları (SA:KN=0,75:1)	37
Şekil 5.11. CaCO ₃ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki XRD difraktogramları (SA:KN=1,5:1)	38

Şekil 5.12. 100°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO ₃ nanoparçacıklarının XRD difraktogramları	39
Şekil 5.13. 125°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO ₃ nanoparçacıklarının XRD difraktogramları	39
Şekil 5.14. 150°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO ₃ nanoparçacıklarının XRD difraktogramları	40
Şekil 5.15. 100°C’de farklı sitrik asit oranlarında CaCO ₃ nanoparçacıklarının SEM mikrografikleri ve boyut dağılım grafikleri	42
Şekil 5.16. 125°C’de farklı sitrik asit oranlarında CaCO ₃ nanoparçacıklarının SEM mikrografikleri ve boyut dağılım grafikleri	44
Şekil 5.17. 150°C’de farklı sitrik asit oranlarında CaCO ₃ nanoparçacıklarının SEM mikrografikleri ve boyut dağılım grafikleri.....	45
Şekil 5.18. Saf PA filminin FTIR Spektrumu	46
Şekil 5.19. Selüloz asetatın FTIR Spektrumu.....	47
Şekil 5.20. PA/CA kompozit filmlerin FTIR Spektrumu	47
Şekil 5.21. Farklı oranlarda CaCO ₃ nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filminin FTIR spektrumu	48
Şekil 5.22. PA filmi ve PA/CA kompozit filmlerin termal bozunma eğrileri	50
Şekil 5.23. Farklı oranlarda CaCO ₃ nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerin termal bozunma eğrileri	51
Şekil 5.24. Saf PA (a) ve 20PA5CA (b) kompozit filmlerinin SEM mikrografikleri	52
Şekil 5.25. Farklı oranlarda CaCO ₃ nanoparçacık katkılı kompozit filmlerinin SEM mikrografikleri	53
Şekil 5.26. PA saf filmi ve PA/CA kompozit filmleri Gerilim - Gerinim (%) eğrileri ..	54
Şekil 5.27. PA/CA kompozit filmlerin çekme dayanımı.....	55
Şekil 5.28. PA/CA kompozit filmlerin Young modülü değerleri.....	56
Şekil 5.29. PA/CA Kompozit filmlerin kopma anındaki uzama (%) miktarları	56
Şekil 5.30. CaCO ₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin gerilim-gerinim	

(%) eğrileri	58
Şekil 5.31. CaCO ₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin çekme dayanımları	58
Şekil 5.32. CaCO ₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin Young modülü	59
Şekil 5.33. CaCO ₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin kopma anındaki uzama (%) miktarları	59
Şekil 5.34. PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabiti	60
Şekil 5.35. Farklı miktarlarda CaCO ₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabiti	62



GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 2.1. Matris ve takviye fazından oluşan bir kompozit malzeme yapısının şematik gösterimi	3
Görsel 2.2. Henry Ford'un tasarladığı kompozit otomobil	3
Görsel 2.3. 1954 model Singer Hunter otomobili	4
Görsel 4.1. Farklı SA:KN oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin görselleri	24
Görsel 4.2. CaCO ₃ nanoparçacık sentezi sürecinin akım şeması	24
Görsel 4.3. Değişen oranlarda CA katkısı yapılarak hazırlanan filmlerin görselleri	25
Görsel 4.4. CaCO ₃ parçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerinin görselleri	27
Görsel 4.5. Dielektrik sabitleri ölçüm düzeneği	29

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Kapasitör alanı
ABS	: Akrilonitril/butadien/stiren 2
ASA	: Akrilonitril stiren akrilat
C	: Kapasitans
CA	: Selüloz asetat
CAB	: Selüloz asetat bütirat
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
CAP	: Selüloz asetat bütirat
Cu	: Bakır
d	: Film kalınlığı
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
FTIR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared spektroskopisi
GCC	: Öğütülmüş kalsiyum karbonat
HDPE	: Yüksek yoğunluklu polietilenin
KN	: Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O
L	: Bobin direnci
MMT	: Montmorillonit
Mmax	: Kütle kaybının maksimum olduğu noktadaki kütle miktarı
nm	: nanometre
OH	: Hidroksil grubu
PA	: Poliamid
PA12	: Poliamid 12
PA6	: Poliamid 6
PA66	: Poliamid 66
PBT	: Polibütilen tereftalat
PC	: Polikarbonat
PCC	: Çökeltilmiş kalsiyum karbonat
PE	: Polietilen

PET	: Polietilen tereftalat
POM	: Poliformaldehidler
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PUR	: Poliüretan
PVC	: Polivinil klorür
SA	: Sitrik asit
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
TGA	: Termogravimetrik analiz
Tonset	: İlk kütle kaybının gözleendiği sıcaklık
V _c	: Sinyalin genliği
V _g	: Sinyal jeneratörünün frekansı
X _C	: Kapasitif reaktans
X _L	: Bobinin indüktif reaktansı
XRD	: X ışını kırınımı
<i>f</i> ₀	: Frekans
ε ₀	: Dielektrik sabiti

1.GİRİŞ

Otomotiv, denizcilik, uzay, havacılık, savunma sanayi gibi farklı endüstri alanlarındaki hızlı teknolojik gelişim ve artan rekabet, yüksek performansa sahip ürünlerin tasarlanmasını gerekli kılmıştır [1]. Mühendislik malzemelerinde kullanım yerine göre esneklik, hafiflik, çevre şartlarına karşı dayanıklılık, darbe dayanımı, çatlama, eğilme dayanımları, kimyasal dayanım da aranmaktadır [2]. Bu ihtiyaca cevap vermek üzere, kompozit malzemeler geliştirilmeye başlanmış ve kullanım alanları gün geçtikçe yaygınlaşmıştır [3].

Otomotiv sektöründe kompozit malzemeler hızla gelişerek metal esaslı çelik ve alüminyum malzemelerin yerini almıştır. Bunun başlıca nedeni kompozit malzemelerin, metal esaslı malzemelere nispeten ağırlığının daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Araçları daha hafif tasarlayarak yakıt verimliliği sağlamak ve bununla birlikte emisyonu azaltarak çevreyi daha az kirletme gibi avantajları nedeniyle kompozit ve nanokompozit malzeme bilimine olan talep artmıştır [4, 5].

Otomotiv uygulamalarında, güçlendirilmiş plastikler, kompozitin ana malzemesidir. Poliamid ise en çok ilgi çeken otomotiv plastiklerinden biridir. Ticari bir malzeme olan poliamid geniş aralıktaki özellikleri ile ilgi çekmektedir [6]. Poliamid'ler ayrıca naylonlar olarak da adlandırılmaktadır. Her biri çeşitli mekanik ve fiziksel özellikler sunan naylon 6, naylon 66, naylon 11 vb. olmak üzere çeşitli naylon türleri bulunmaktadır. İyi yüzey görünümü ve kayganlık sağlamalarının aksine nem emme özelliğinden dolayı malzemenin boyutsal kararlılığı etkilenmektedir. Bu da tasarım parametrelerinin geliştirilmesini gerektirmektedir [7].

Teknolojideki gelişmeler ile malzeme alanında pek çok avantaja sahip olan nano ölçekli ve mikron boyutlu katkı maddeleri önemli hale gelmiştir. Katkı maddelerinin mikron büyüklüğünde olması, polimer kompozitlerin mukavemet, darbe dayanımı ve işlem kabiliyetlerinde azalma göstermektedir [8, 9]. Nanokompozit malzemeler ise, geleneksel mikro kompozit malzemelere göre üstün fiziksel ve mekanik davranış göstermektedir [10]. İnorganik nano katkı maddeleri, ilave miktarı daha az olmasına rağmen, polimerlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini büyük ölçüde geliştirir [11, 12]. İnorganik nanoparçacıklar ise, düşük maliyetleri ve imalat kolaylıkları nedeniyle, iyi bir takviye edici yapılar olarak kabul görmüştür [13, 14]. Çalışmada kullanılan kalsiyum karbonat ise, plastik endüstrisinde ucuz ve yaygın olarak kullanılan parçacık katkı maddesidir.

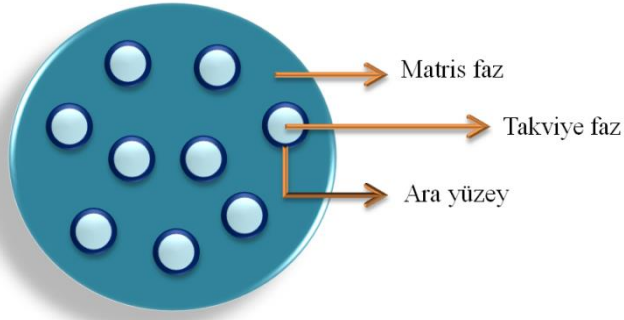
2. KOMPOZİT MALZEME

Günümüzde, geleneksel malzemelerin performansı sınırlı olduğundan yeni malzemelerin kullanımıyla yeni fikirler uygulamaya konulmaktadır. Bu nedenle, modern teknolojik uygulamalar için yeni malzemeler geliştirmeye ihtiyaç vardır. Yeni malzemeler yüksek performans verimliliği ve güvenilirliğine sahip olmalıdır. Malzemeleri, yüksek sıcaklık, yüksek basınç, düşük sıcaklık, düşük basınç ve çok aşındırıcı gibi zorlu ortamlarda kullanmak mümkün olmalıdır. Gereksinimleri tek bir malzeme türü kullanarak karşılamak mümkün olmayabileceğinden, birden çok malzemelerin birleşimi ile kompozit malzemeler geliştirilmiştir [1].

Kompozit malzemeler, iki veya daha fazla bileşenin üstün özelliklerinin tek bir malzemede toplanması amacıyla makro düzeyde birleştirilerek üretilen yeni malzeme olarak tanımlanmaktadır. Kompozit malzemeler, kullanım alanlarına uygun özellikleri verebilecek duruma getirmek için, yüksek yorulma dayanımı, yüksek özgül mukavemet, korozyona karşı direnç, elektrik iletkenliği ya da elektrik direnci, hafiflik, maliyet gibi üstün özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir [15].

Kompozit malzemeler genellikle düşük dayanıma sahip matris ana fazı ile bu faz içerisinde dağılmış takviye fazından meydana gelmektedir. Takviye ve matris fazları atomsal boyutta birleşmez, birbirleri içinde çözünmeyerek inert davranırlar. Matris faz, çoğu malzemenin performansı için hayati önem taşıyan birçok işlevi yerine getirmekle görevlidir. İlk yaklaşım olarak, matrisin görevi son ürünün şeklini tanımlamak için takviye fazını tutmaktır. Kompozit malzemeye uygulanan yükler, ana yük taşıyıcı takviye fazına matris yoluyla aktarılır. Bu sayede kompozit malzeme, sürtünme ve kayma kuvvetlerinin yanı sıra gerilme yüklerine karşı da dayanabilmektedir [16].

Takviye faz ise, matris fazın tane büyüklüğünü kontrol ederek, işlenebilirliği arttırmak, maliyeti azaltmak ve istenilen özellikte (elektrik iletkenliği, korozyon direnci vb.) malzemeler üretmek için kullanılmaktadır. Matris yapı ile takviye elemanını birbirine bağlayan ara yüzey bağı ise, oluşan kuvveti çözülmeye ve kırılmaya uğramadan takviye fazına iletmektedir. Bu bölge malzemenin elastikiyet modülünü etkileyen en önemli bölgedir. Bu yüzden kompozit malzemenin dayanıklılığı ara yüzey bağının istenilen şekilde olmasına bağlıdır [17]. Görsel 2.1'de matris ve takviye fazından oluşan bir kompozit malzeme yapısının şematik gösterimi verilmektedir.



Görsel 2.1. Matris ve takviye fazından oluşan kompozit malzeme yapısının şematik gösterimi

2.1. Kompozitin Tarihçesi

Kompozit malzemelerin ilk örnekleri antik çağlara kadar uzanmaktadır. İnsanlar ihtiyaçları doğrultusunda kırılğan malzemelerin içine bitkisel veya hayvansal lifler ekleyerek bu kırılğanlık özelliğinin giderilmesine çalışmışlardır [18]. Otomotiv endüstrisinde ise, 1930'ların sonlarında ABD'de Henry Ford, fenolik bir reçine üretmek için Soya yağını kullanmaya ve böylece otomobil gövdeleri için ahşapla doldurulmuş bir kompozit malzeme üretmeye çalışmıştır (Görsel 2.2) [19]. 1936 yılına gelindiğinde, patenti alınan doymamış polyester matrisler kullanılabilir hale gelmiş ve hemen olmasa da nihayetinde fenolik matrislere kıyasla daha iyi geçirgenlik performansından dolayı tercih edilmeye başlanmıştır. 1938 yılında epoksinin keşfedilmesiyle birlikte daha yüksek performans gösteren matrisler kullanılabilir hale gelmiştir. Tüm bu süre içerisinde malzemelerdeki ilerlemelere paralel olarak uygulama alanları da genişlemiştir [20].



Görsel 2.2. Henry Ford'un tasarladığı kompozit otomobil [19]

1950'lerde, cam elyafı takviye malzemesi ve polyester reçineleri ticari olarak temin edilebilir hale geldiğinde, otomotiv gövdelerinin imalatı düşük hacimli, düşük sermaye şirketlerinin erişimine girmiştir. Kompozitlerin yüksek hacimli bir üretici tarafından ilk kullanımı 1954 model Singer Hunter otomobilinin (Görsel 2.3) üretimiyle

başlamıştır. Bunun yanı sıra önceden şekillendirilmiş fiberglaslara, matris malzemesinin emdirilerek metal kalıplarda kalıplanması ile üretimi gerçekleştirilen Chevrolet Corvetteen başarılı örnek olarak kabul görmüştür [19].



Görsel 2.3. 1954 model Singer Hunter otomobili [19]

Nanokompozit malzemeler, 1980'lerin başlarında Toyota'nın Merkezi Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarları tarafından, polimer/katmanlı silikat kil mineral kompozit malzemelerin detaylı bir inceleme başlamıştır. Nanokompozitlerde kullanım için en fazla ilgi çeken kil minerali montmorillonittir.

Naylon-6/kil nanokompozit malzemeler, 1990 yılında Toyota'nın öncülüğünde, otomobilin kayış bantlarını üretmek için kullanılmıştır. Bununla birlikte Mitsubishi'nin GDI kapak motorlarında kil/naylon-6 nanokompozit malzemeler ve GMC Safari ve Chevrolet Astro minibüslerinde kil/poliolenin nanokompozit malzemeler kullanmıştır [19].

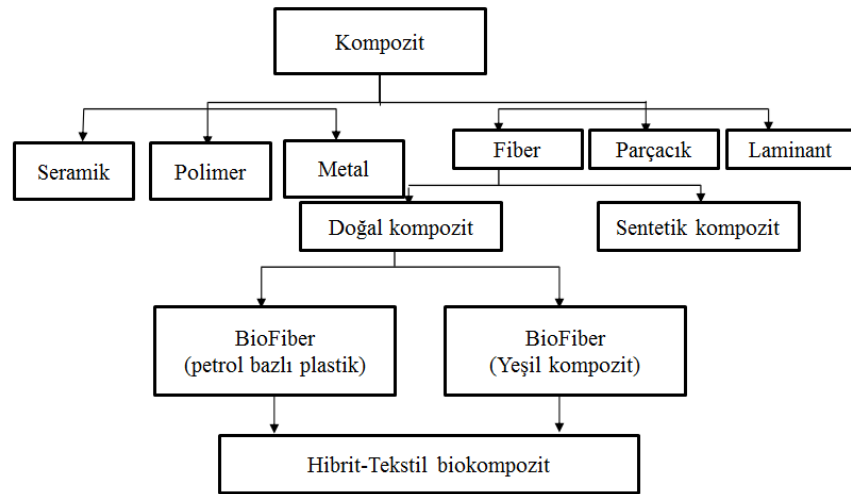
Türkiye, Otomotiv Endüstrisi'nde kompozit malzeme kullanımına 1960'lı yıllarda Anadol marka otomobillerin kaportasıyla başlamıştır. 1970'li yıllarda ise otobüs, kamyon ve hafif ticari araçların üretimiyle devam etmiştir. Otobüs üretiminde küçük ölçekte başlayan kompozit kullanımı, havalandırma kanalları ve havalandırma sisteminin dış kabuk uygulamalarıyla sektörün hizmetine girmiştir [4].

2.2. Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemelerin iki sınıflandırma sistemi vardır. Matris malzemesine göre kompozit malzemeler; metal matris kompozitleri (MMC), seramik matris kompozitleri (CMC) ve polimer matris kompozitleri (PMC)'inden oluşmaktadır. Malzeme yapısına göre ise; partikülat (parçacıklar), lifli (kısa elyaf takviyeli kompozitler ve uzun elyaf

takviyeli kompozitler) ve laminat kompozitlerini içermektedir [21]. Lifli kompozitler, ayrıca doğal/biyofiber veya sentetik fiber olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Doğal/biyofiber ve biyobozunur polimerlerden oluşan kompozitler, yeşil kompozitler olarak ifade edilmektedir. Yeşil kompozitler, hibrit kompozitler ve tekstil kompozitler olarak alt bölümlere ayrılmaktadır. Hibrit kompozitler, iki veya daha fazla türde fiberin birleşimini içermektedir [22].

Matris malzemesine göre sınıflandırılan kompozit malzemeler çeşitli otomotiv uygulamalarında kullanılmaktadır. PMC; gövde panelleri, tamponlar vb. uygulamalarda ve CMC; yüksek sıcaklıklara maruz kalan motor bileşenlerinde ve fren sistemlerinde kullanılmaktadır. MMC ise, fiberlerle birlikte magnezyum, bakır ve alüminyum matrisleri içeren motorlarda ve darbe emici bileşenlerde kullanılmaktadır [20]. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması Şekil 2.1.'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Kompozit malzemelerin sınıflandırılması

2.3. Polimer Matrisli Kompozitler

Polimer malzemeler, son yıllarda önemli gelişmeler göstererek günlük yaşantımızda ve endüstrinin hemen her dalında kullanılan malzemeler haline gelmişlerdir. Polimerlerin mekanik özellikleri yeterli olmadığından geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Bu yüzden yüksek ısıl ve mekanik dayanıklılığa sahip polimer malzemeler geliştirilmiştir. Korozyona karşı dirençli, düşük maliyetli üretim, uzun süreli kullanıma uygun, şekillendirilebilen, birim kütle başına yük kapasitesi yüksek, düşük yoğunluk ve kolay işlenebilirliği sebebiyle en yaygın kullanım alanına sahip kompozitler polimer matrisli kompozit malzemelerdir [23].

Malzeme teknolojisi polimer matrisli kompozitlerden oldukça fazla yararlanmaktadır. Başlıca kullanım alanları, korozyon direnci sebebiyle denizcilik uygulamaları, hafifliği sebebiyle otomotiv ve diğer taşımacılık endüstrileri ile spor malzemeleri, yanmazlık özelliği istenen otomotiv iç dekorasyonu gibi alanlar olarak gösterilebilir. İleri mühendislik malzemelerinin kullanımında otomotiv sektörü en büyük payı almaktadır. Malzemede yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, güneş ışınları gibi çevre şartlarına dayanıklılık, darbe dayanımı, sertlik gibi günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında daha bilimsel bir dille ısısal genleşme katsayıları, yorulma, çatlama ve kırılma, çekme, eğme dayanımları ve benzeri değerlerin uygunluğu aranır. Polimer matrisli kompozit malzemeler ayrıca elyaf takviyeli kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini de iyileştirir, ancak erime sıcaklığı viskozite gibi fiziksel özellikleri mekanik özelliklerinde meydana gelen değişim nedeniyle camsı geçiş sıcaklığını sınırlamaktadır [24, 25].

Termoset plastikler, çapraz bağlı veya ağ yapılarından oluşur ve moleküller birbirine kovalent olarak bağlanır. Termoset plastikler iki aşamada hazırlanmaktadır İlk aşamada, toplu olarak daha fazla reaksiyon için tasarlanmış uzun zincirli moleküller üretilir. İkinci aşamada ise, ısı uygulanarak çapraz bağlı polimerin tasarlanması için katalizörler ve sertleştiriciler gibi bazı katkı maddeleri ilave edilmektedir [26]. Ayrıca, termoset plastikler geri dönüştürülemez ve sığağa karşı yüksek direnç gerektiren uygulamalarda kullanılırlar. Epoksi reçineleri, doymamış polyesterler, alkidler, vinil esterler, fenolik, amino plastikler, üretanlar, silikonlar önemli termoset reçineleri olarak bilinmektedir [27].

Termoplastik, cam geçiş sıcaklığından daha yüksek veya erime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta viskoz bir durumda şekillendirilebilen polimer esaslı bir malzemedir. Termoplastik, cam geçiş sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta şekillendirilirse, şekilsiz termoplastikler olarak tanımlanmaktadır [28]. Termoplastik, erime sıcaklığından daha yüksek bir sıcaklıkta şekillendirilirse, yarı kristalli termoplastikler olarak tanımlanmaktadır. Termoplastikler geri dönüştürülebilmektedir. Isı ve basınç uygulanması durumunda yeniden şekillendirilebilirler, ancak geri dönüşüm ile üretilen termoplastiklerin yapısal özelliklerinde bozulmalar gözlenebilmektedir. [29]. Termoplastikler uzun, doğrusal veya dallanmış moleküllerden oluşmaktadır

Termosetlerin aksine, termoplastiklerin birçok avantajı bulunmaktadır. Termoplastik matrisli kompozitlerin avantajı, düşük üretim maliyetlerinin olması ve

basit yöntemlerle üretilebilmesidir. Termoplastiklerin önemli ticari örnekleri arasında polietilen, polivinilklorür, polistiren, polipropilen, poliamidler, polikarbonat, poliasetaller ve polyesterler bulunmaktadır [30].

Polimer matrisli nanokompozitler, bir polimer matris ve 100 nm'nin altında en az bir boyuta sahip homojen olarak dağılmış parçacıklar içeren bir bileşik sistem olarak tanımlanmaktadır. Nano katkı maddeleri, geniş yüzey/hacim oranına sahipken nanokompozitlerin özelliklerinde mükemmel bir gelişme göstermektedir [31]. Nanokompozitler oluşturularak, malzemelerin kimyasal bileşimlerini değiştirmeden erime sıcaklığı, manyetik özellikleri, şarj kapasitesi ve renk gibi temel özelliklerini kontrol etmek mümkündür [32].

2.4. Polimer Matrisli Kompozitlerin Üretim Yöntemleri

Polimer matrisli kompozit malzemelerin her biri, farklı fiziksel, kimyasal, mekanik ve işlenebilme özelliklerine sahiptir. Bu nedenle malzemeyi son şekline dönüştürmek için en uygun üretim tekniğinden yararlanılmalıdır. Herhangi bir üretim tekniği, bir malzeme için en iyi teknik olabilirken, bir başka malzeme için verimli olmayabilir. Bir üretim yönteminin başarılı olabilmesi için üretim kalitesinin iyi olması ve maliyet açısından verimli olması gerekmektedir [33].

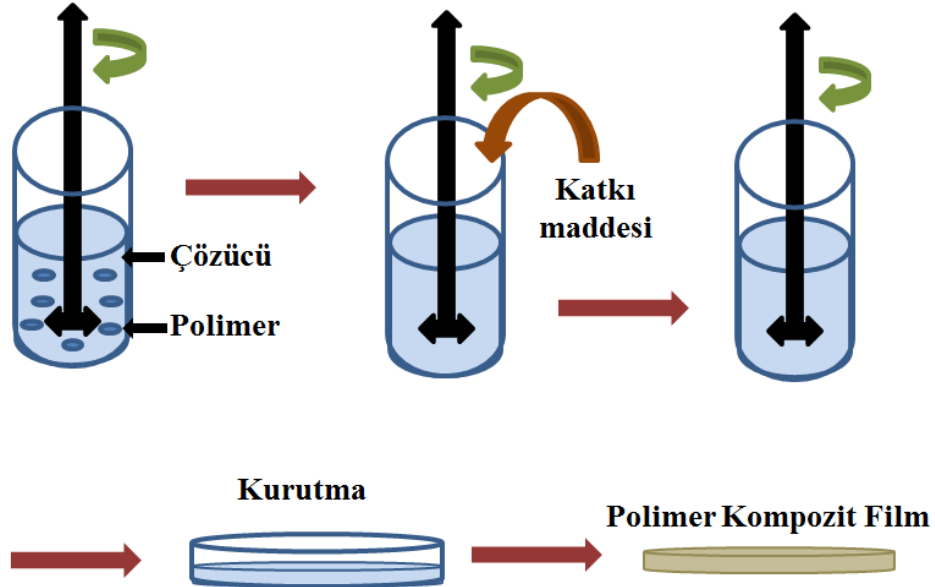
Kompozitlerdeki üretim teknikleri, polimer matrisli kompozitlerin kullanılabilirliğinde kritik bir noktadır. Tüm bu üretim tekniklerinde ortak bir amaç, takviye malzemelerini tasarım gereksinimine göre yerleştirmek ve matriste doğru şekilde dağıtmaktır. Üretim tekniklerindeki temel adım ise, uygun sıcaklık ve basınç şartları altında takviye elamanını matrise bağlamak ve matrisi sertleştirerek polimer matrisli kompozite dönüştürmektir. Ayrıca takviye malzemesinin matris içinde doğru şekilde dağıtılmasına üretim açısından dikkat edilmesi gereken noktalardandır [25].

Polimer matrisli kompozitlerde yaygın olarak kullanılan üretim yöntemleri; el yatırma yöntemi, püskürtme yöntemi pres kalıplama, transfer kalıplama, vakumla kalıplama, filament sarma, pultrüzyon, santrifüj yöntemi, enjeksiyon yöntemi ve çözelti döküm yöntemi gibi üretim yöntemleridir [34].

Çözelti döküm teknolojisi, yüksek kaliteli filmlerin üretimi için plastik üreticileri tarafından büyük ilgi görmektedir. Çözelti dökme yöntemi, çözücü dökümü veya ıslak işleme yöntemi olarak da adlandırılır ve polimer matrisli filmlerin oluşturulması için kullanılmaktadır. Çözelti döküm yöntemi, genellikle katkı maddesinin matris içerisinde

karıştırılmasını ve dağıtılmasını içeren bir işlemdir. Çok çeşitli endüstriyel ambalaj [35] ve biyolojik uygulamalarda kaplamaların hazırlanması için yaygın olarak kullanılmaktadır [36]. Şekil 2.2’de gösterildiği gibi çözelti dökümü işleminde, ilk aşama polimeri (herhangi bir formda) uygun bir çözücü içinde çözerek polimer çözeltisinin hazırlanmasını içermektedir. Bu yöntemde çözücü olarak alkol, su veya herhangi bir organik çözücü yaygın olarak kullanılmaktadır. Filmin özelliklerini geliştirmek ve çözünme sürecini hızlandırmak için, genellikle polimer çözeltisi ısıtılır veya pH ayarlanır. Elde edilen polimer çözeltisi daha sonra bir kalıba, ısıtılmış bir tamburun üzerine veya düz bir yüzeye dökülmektedir. Böylece çözücü uzaklaştırılırken bir film matrisi oluşturulmuş olur. Polimer çözelti döküm yönteminin geleneksel film ekstrüzyon yöntemlerine göre avantajları, üretim sürecinde termal veya mekanik stres uygulanmasına gerek kalmamaktadır [37].

Polimer çözeltisi döküm yönteminin birkaç sınırlaması bulunmaktadır. Bu sınırlamalardan en önemlileri, polimerin uçucu bir çözücü içerisinde veya suda çözünür olması gerekmektedir. Ayrıca, homojen dağılımlı bir film oluşturarak, filmi döküm kalıbından düzgün bir şekilde çıkarılmasıyla daha iyi sonuçlar elde edilebilmektedir [38].



Şekil 2.2. Çözelti dökme yöntemi ile polimer matrisli kompozit film üretimi

Polimer matrisler ve takviye edici malzemeler arasındaki etkileşim, ilgili polimerlerin özelliklerine ve film oluşturulması için gerçekleştirilen koşullara bağlıdır. Polimerin çözünmesinde, polimer molekül ağırlığı, polimer yapısı, çözücü ve katkı maddeleri, çevresel parametre ve kurutma sıcaklığı, kurutma oranı, karıştırma hızı gibi işlem koşulları önemli rol oynamaktadır. Çözücü, üretilen polimer matrisli kompozit filmin fiziksel, mekanik ve yaşlanma gibi özelliklerini etkileyebilmektedir.

Çözelti içerisindeki polimer zinciri yapılandırması çözücü tarafından yönetilmektedir. Genellikle, çözücüler moleküller arası çekim kuvvetleri ile sınıflandırılmaktadır. Bir çözelti içinde, polimer-polimer çekim kuvvetleri polimer-çözücü etkileşimlerinden daha düşükse, polimer zinciri çözücü moleküllerinin difüzyonu ile genişler ve böylece çözücü polimer matrisinin serbest hacmine dolarak şişmeye neden olmaktadır. Daha fazla zincir uzamasını teşvik edebilen çözücünün daha etkili bir çözücü olduğu düşünülmektedir [38].

2.5. Polimer Matrisli Kompozitlerin Otomotiv Endüstrisinde Kullanımı

Ortalama bir araçta, 1163 kg demir ve çeliğe karşı yaklaşık 150 kg plastik ve plastik kompozit malzemeler kullanılmaktadır. Plastik ve plastik kompozit malzemeler, otomobilin toplam ağırlığının yaklaşık %10-15'ini kapsamaktadır. Tek bir araba modelinde polipropilen (PP), poliüretan (PUR), polivinil klorür (PVC), polikarbonat (PC), akrilonitril/butadien/stiren(ABS), poliamid (PA), polipropilen(PP), polistiren(PS), polietilen(PE), poliformaldehidler(POM), polibütilen tereftalat (PBT), polietilen tereftalat(PET), akrilonitril stiren akrilat (ASA) olmak üzere en az 13 polimer kullanılmaktadır [39]. Çizelge 2.1'de plastik türleri ve araba bileşenlerinde oluşturdukları toplam ağırlık verilmektedir.

Otomotiv tasarımında plastikler güvenlik, performans ve yakıt verimliliğinde çok sayıda yeniliğe katkıda bulunmuştur; ancak hiç bitmeyen bir araştırma ve geliştirme gerektirmektedir. Bir aracın enerji tüketimini ve emisyonlarını azaltmanın en kolay ve en ucuz yolu, aracın ağırlığını azaltılarak sağlanmaktadır. Araç ağırlığının bir kg azalması, karbondioksit emisyonlarını 20 kg azaltmaktadır. Bu nedenle, araç ağırlığındaki her %10'luk bir azalmanın %5-7 yakıt tasarrufu sağladığı tahmin edilmektedir [40].

Çizelge 2.1. Plastik türleri ve araba bileşenlerinde oluşturdukları toplam ağırlık [39]

Araç Bileşenleri	Plastik türleri	Ortalama ağırlık(kg)
Tamponlar	PS, ABS, PC / PBT	10
Oturma	PUR, PP, PVC, ABS, PA	13
Gösterge paneli	PP, ABS, PC	7
Yakıt sistemleri	POM, PA, PP, PBT	6
Gövde (paneller dahil)	PP, PPE, UP	6
Kaput altı bileşenleri	PA, PP, PBT	9
İç kaplama	PP, ABS, PET, POM, PVC	20
Elektrik bileşenleri	PP, PE, PBT, PA, PVC	7
Dış kaplama	ABS, PA, PBT, POM, ASA, PP	4
Aydınlatma	PC, PBT, ABS	5
Döşeme	PVC, PUR, PP, PE	8
Sıvı depoları	PP, PE, PA	1
Toplam		105

2.6. Poliamid

Poliamid, göreceli esneklikten belirgin sertlik, kuvvet ve tokluğa kadar geniş bir yelpazede değişen özelliklere sahip çok yönlü bir termoplastik polimerdir. Sentetik poliamid ailesini tarif etmek için genel olarak ‘Naylon’ terimi kullanılmaktadır. Ana polimer zincirinin bir parçası olarak tekrar eden amid (-CONH-) gruplarını içeren kondenzasyon ürünlerine poliamid adı verilmektedir [41]. Naylonlar kimyasal yapı açısından; diamin/dibazik asitlere dayalı olan naylonlar (A-A/B-B tipi) ve aminoasitlere (laktam) dayalı olan naylonlar (A-B tipi) olmak üzere iki temel tipe ayrılabilir. Naylonlar, yapılarında bulunan karbon atomlarının sayısını yansıtan bir numaralandırma sistemi ile tanımlanmaktadır. A-B tipi naylonlar tek bir numara ile belirtilir. Örneğin; naylon 6, polikaprolaktamı [poli (ω -amino kaproik asit)] temsil etmektedir.

İki çıkış maddesi kullanılarak sentezlenen A-A/B-B naylonlar iki sayıyla belirtilir, bunlardan ilki diamin içindeki karbon atomu sayısını ve ikincisi asitteki toplam karbon atomu sayısını belirtmektedir. Örneğin; altışar karbon atomu içeren heksametilen diamin ve adipik asitin kondenzasyonundan elde edilen poli(heksametilen adipamit), naylon 6,6’dır [41, 42].

Poliamidler çoğu zaman bir polikondenzasyon ürünü olmalarına karşın aynı zamanda katılma polimerizasyonu ile de elde edilebilmektedir. Bu yöntem, halkalı laktam yapısındaki monomerler (e-kaprolaktom) gibi A-B tipinde poliamidlerin elde

edilmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir [42, 43]. Lineer poliamidlerin yapısı Şekil 2.3'deki gibi gösterilmektedir;



Şekil 2.3. Lineer poliamidlerin yapısı

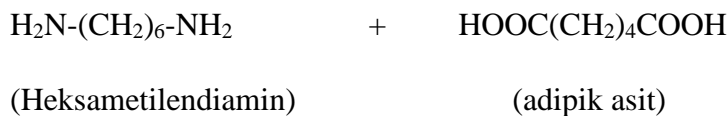
R ve R' reaksiyona giren maddelerin fonksiyonel grupları arasındaki zincirleri, n ise polimerizasyon derecesini göstermektedir. Reaktantlarda fonksiyonel gruplar arasındaki zincirler, lineer ve dallanmış alifatik hidrokarbonları kapsamaktadır. Fonksiyonel grup sayısı 4'den daha çok olan reaktanlar kullanıldığında polimerlerde çapraz bağlar oluşmaktadır. Bu çapraz bağlar, değişik özelliklere sahip poliamid ürünlerinin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır.

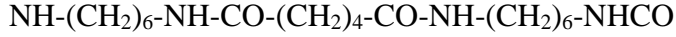
Poliamidlerin birçok elde edilme yöntemi olmasına rağmen melt, polikondenzasyon, halka açılması polimerizasyonu ve düşük sıcaklık çözelti polimerizasyonu yöntemleri ticari önem taşımaktadır [43].

2.6.1. Naylon 6,6

Naylon 6,6 sentezinde kullanılan polimerizasyon "step büyüme" polimerizasyonu olarak adlandırılmaktadır. Bu polimerizasyon sırasında reaksiyonlara giren iki farklı organik işlev monomeri kullanılmaktadır. Bir asit klorür, bir amid bağı üretmek için bir amin ile muamele edilir. Endüstriyel proseste diasit(adipik asit) ve diamin (heksametilendiamin), amin tuzunu (heksametilen adipamit) oluşturmak üzere karıştırılmaktadır. Daha sonra amid bağlarını oluşturmak üzere 275°C'de ve 250 psi buhar basıncı altında ısıtılmaktadır. Elde edilen naylon 6,6 polimerleri, her bir polimer molekülünde ortalama 400'den fazla tekrarlayan monomer birimi, yaklaşık 150°C'lik bir erime noktası ve ortalama 10.000 g/mol molekül ağırlığına sahip olmaktadır [44, 45]. Monomer ve polimer kimyasal formülü aşağıdaki gibidir;

Monomerler:



Polimer:

Poli (hekzametilen adipamit) [44]

2.6.2. Naylon 6,6'in özellikleri

Naylon 6,6'nın tokluk, yorulma direnci, düşük sürtünme, aşınma direnci, yağlara ve çözücülere karşı direnç, yüksek sıcaklıkta kararlılık, yangına dayanıklılık, sürünme direnci, iyi görünüm ve iyi kalıplama ekonomisi gibi özellikleri ticari açıdan önem arz etmektedir [46].

Enjeksiyon kalıplama uygulamalarında %60'tan fazla naylon kullanılmaktadır. Bu kullanımın yaklaşık %55'i, radyatör uç tankları, filtre yuvaları, konektörler, kablo bağları, anahtarlar, kulplar, emniyet kemeri bileşenleri, hava yastığı konteynerleri ve pedallar olarak otomobil üretimi ile ilgili taşıma endüstrilerini kapsamaktadır [47]. Cam elyaf donatılı naylon 6,6 ise tekstil mekikleri, hareketli merdiven korkulukları, spatula bıçakları, kaşıklar, televizyon parçaları naylon 6,6 kullanımının diğer örneklerinden bazılarıdır.

Naylon 6,6, yarı kristal yapıya bağlı olarak orta derecede yüksek çekme dayanımı, sınırlı elastik modülü, mükemmel tokluk ve yapışkan özelliklere sahip olmasından dolayı birçok uygulamada önemli bir gelişime olanak sağlamaktadır. Tüm bu avantajlara rağmen, çatlağa karşı direnci oldukça düşüktür ve kolayca kırılabilir. Karboksilik asit gruplarının bulunduğu polimerlerle harmanlanarak çatlağa karşı direnç kazanması sağlanabilmektedir [46]. Molekül ağırlığı, nem içeriği, sıcaklık ve katkı maddelerinin varlığı mekanik özelliklerinde olumlu ya da olumsuz etkiye neden olmaktadır. Takviye edici bir ajan eklenmesi naylon 6,6 mekanik özelliklerini dikkate değer bir şekilde arttırmaktadır [47].

Naylonlar, yalıtım özelliklerinden dolayı genellikle düşük frekanslı, orta voltajlı elektrik uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır [47].

Naylon 6,6'nın suya duyarlı amid grupları, boyanabilirlik ve elektriksel özellikleri etkilemektedir [48]. Amid grupları nem emilimine ve kristallik derecesinde azalmaya neden olmaktadır. Zincirdeki alifatik grupların uzunluğunun artırılması ile nem emilimi azaltılabilmektedir. Naylon 6,6 polimerinin, amorf bölgelerdeki hidrojen

bağlanmasından kaynaklı su emilimi polimeri daha esnek hale getirerek darbe dayanımı arttırılabilmektedir [47].

Naylonların, ışığa ve yüksek sıcaklıklarda (200°C) hava oksidasyonuna duyarlı olduğu bilinmektedir [48]. Naylon 6,6, UV ışınlarına maruz kaldığında bozunabilmektedir. Ayrıca UV ışınları serbest radikal bir yaşlanma sürecine girdiğinden oksidasyona neden olmaktadır. Oksidasyon, NH grubunun karbon üzerinde serbest bir radikal oluşumuna ve bu da zincir reaksiyonlarında kesime neden olmaktadır. Bu durum polimerde sararmaya yol açan zincir reaksiyonları ile bir radikal grup oluşturmaktadır [47].

Yanıcılık açısından naylonlar, yanmaya başladıkları belirli bir süre sonra kendiliğinden sönmektedir [49]. Aynı zamanda düşük duman yoğunluğu değerlerine sahiptir [46].

Alifatik poliamidlerin camsı geçiş sıcaklığı oldukça düşüktür (40-70°C). Naylon 6,6, doğrusal bir genişleme katsayısına ($8 \cdot 10^{-5}$ cm/cm°C) sahiptir. Yüksek erime noktasına (yaklaşık 265°C) sahip olması, zincirler ve kristal yapı arasında güçlü hidrojen bağlanmasının bir fonksiyonun sonucudur. Yüksek erime noktaları, önemli bir sertlik elde etmelerini sağlamaktadır [48]. Naylon 6,6'nın iyi bir termal kararlılığa sahip olmasına rağmen, yüksek sıcaklıklarda uzun süre tutulduğunda bozulma eğilimindedir. [47]. Genellikle naylonların çoğu kimyasal maddelere karşı mükemmel direnç gösterir, ancak çeşitli reaksiyonlara katılabilmektedir [45]. Naylon 6,6, tuzlara, alkalilere ve benzin gibi çözücülere karşı direnç göstermektedir. Bununla birlikte, etanol gibi polar çözücüler tarafından yumuşatılmakta ve mineral asitlerin varlığında bozulmaktadır. Formik asit, asetik asit, fenoller ve kresoller Naylon 6,6 için uygun çözücü grubuna girmektedir [48].

Poliamidlerin çoğu, yaklaşık 2,5 mm'nin üzerinde kalınlıklarda opak ve 0,5 mm'nin altında saydamdır. Opaklık, kristalit sınırlarında ışık saçılmasından kaynaklanmaktadır. Işık geçirgenliği ve saydamlık, kristalleşme hızını azaltarak arttırılabilmektedir. Üretim sırasında polimerin kopolimerizasyon veya plastikleştirme yoluyla modifiye edilmesi, optik özelliklerinin geliştirilmesini sağlayan yollarından bazılarıdır [47].

2.7. Naylon 6,6'nın Otomotiv Endüstrisinde Kullanımı

Naylon 6,6 otomotiv endüstrisinde dayanıklılığı, işlenebilirliği ve sıcaklığa karşı kimyasal direnci nedeniyle en çok kullanılan termoplastik teknolojisidir. Naylon 6,6 motor yağlama maddeleri gibi yüksek sıcaklıklara ve sıvılara maruz kaldığı motor bölmelerinde bulunmaktadır.

Naylon 6,6, çeşitli yapılar da kalıplanabilmekte ve ekstrüde edilebilmektedir. Yüksek aşınma direnci, düşük maliyet, iyi bir yüzey görünümü ve darbeye karşı dayanıklılık özellikleri ile karakterize edilmektedir. Bu sayede birçok otomobil bileşeni için ideal bir malzeme olmaktadır [50].

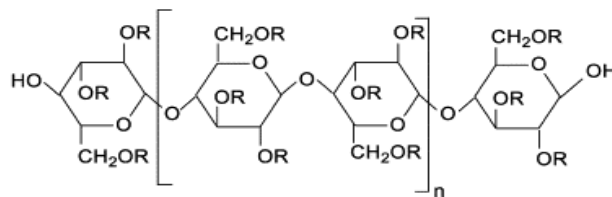
Naylon'un otomotiv endüstrisindeki yaygın olarak kullanılmasının bir başka nedeni ise hafif bir malzeme olmasıdır. Bu yüzden metal bileşenlerin naylon ile değiştirilmesi, taşıt ağırlığını azaltmasını ve dolayısıyla yakıt verimliliğinin artmasına olanak sağlamaktadır. Araç ağırlığındaki % 10'luk bir azalmanın yakıt verimliliğinde % 5-7'lik bir iyileşme ile sonuçlandığı tahmin edilmektedir.

Naylonun otomobillerde kullanılmasının avantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Malzemenin kimyasal direncini artırır ve korozyonu önleyerek aracın ömrünü uzatmaktadır.
- Naylonun işlenebilirliği, bileşenlerin entegrasyonunda büyük miktarda tasarım özgürlüğü ve esneklik sağlamaktadır.
- Geri dönüştürülebilirliği sayesinde hammadde maliyetlerinin azaltılmasına yardımcı olmaktadır [51].

2.8. Selüloz Asetat

Yenilenebilir polimer kaynaklarından biri olan selüloz, petrol yerine ağaçlardan ve pamuktan elde edilen selüloz hammadde olarak kullanılmaktadır [52]. Selüloz esterleri potansiyel olarak faydalı biyobozunur polimerler olarak kabul edilmiştir. Selüloz esterleri; selüloz asetat (CA), selüloz asetat propiyonat (CAP) ve selüloz asetat bütirat (CAB) içermektedir. Şekil 2.4'de selüloz esterlerin yapısı gösterilmektedir [53].



Şekil 2.4. Selüloz esterlerin yapısı

Plastik malzemeler, fotoğrafçılık, diş fırçası tutamaçları, tıbbi alanda filtrasyon, otomotiv kaplamaları gibi bazı uygulama alanları bulunan selüloz asetat biyopolimerlerinin, tutuşma ve yanma sıcaklıklarının oldukça düşük olması nedeniyle selüloz nitratlardan ayrılmaktadır [54]. Ayrıca, film şeritlerinin uzun yıllar yapısı tahrip olmadan kalmasına olanak sağlamaktadır. Selüloz asetatın, yüksek aşınma direnci, saydamlık, boyanabilme, mekanik dayanıklılık, işlenebilme çeşitliliği, kalıplanabilirliği ve yüksek dielektrik özelliği bilinen en önemli özelliklerini kapsamaktadır. Selüloz asetatın yer değiştirme derecesiyle teknik özellikleri belirlenerek, organik çözücüde çözünebilirliği, plastik malzeme yapımı gibi uygulamalarda kullanımı sağlanmaktadır (Çizelge 2.1). Selüloz lifleri, asetillendirme reaksiyonunun hızlı gerçekleşmesi için su ve asetik asitle muamele edilmektedir. Asetillendirme reaksiyonunun homojen dağılım sağlaması H₂SO₄ katalizörlüğünde gerçekleştirilmektedir [55]. Çizelge 2.2’de Selüloz asetat’ın yer değiştirme derecesi, organik çözücüde çözünebilirliği, kullanımı alanları verilmiştir.

Çizelge 2.2. Selüloz asetatın yer değiştirme derecesi, organik çözücüde çözünebilirliği, kullanımı alanları

Asetil İçeriği (%)	Yer değiştirme Derecesi	Uygun Çözücüler	Ürünün Kullanım Yeri
13,0-18,6	0,6-0,9	Su	-
22,2-32,2	1,2-1,8	2-Metoksi etanol	Plastik, vernik
36,5-42,2	2,2-2,7	Aseton	Lif, fotoğraf filmi
43,0-44,8	2,8-3,0	Kloroform	Dokuma, folyo, lif

2.9. Katkı Maddeleri

Katkı (dolgu) terimi çok geniş bir malzeme yelpazesini kapsamaktadır. Düzensiz, lifli, plaka ve benzeri şekilde olabilen organik ve inorganik katkı malzemeleri, plastiklerde oldukça fazla kullanılmaktadır.

Katkı olarak kullanılan çeşitli inorganik ve organik bileşiklerin kimyasal yapılarında, formlarında, şekillerinde, boyutlarında ve doğal özelliklerinde belirgin bir çeşitlilik bulunmaktadır. Katkı malzemeleri genellikle hem erimiş hem de katı hallerde matris ile karışmayan sert malzemedir. Bu nedenle katkı malzemeleri, farklı morfolojiler oluşturmaktadır. Bununla birlikte nispeten yüksek konsantrasyonlarda (hacimce % 5 >) kullanılmaktadır [56]. Plastik malzemelere katkı olarak kullanılan maddeler Çizelge 2.3’de gösterilmektedir.

En yaygın kullanılan parçacık katkı maddeleri, talk, kalsiyum karbonat, mika, kaolin, wollastonit, feldispat ve barit gibi endüstriyel minerallerdir.

Çizelge 2.3. Plastik malzemelere katkı olarak kullanılan maddeler

İnorganik	Örnek
Oksitler	Cam (lifler, küreler), MgO, SiO ₂ , Sb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
Hidroksitler	Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂
Tuzlar	CaCO ₃ , BaSO ₄ , CaSO ₄
Silikatlar	Talk, mika, kaolin, wollastonit, montmorillonit, nanoclays, feldispat,
Metaller	Bor, çelik
Organik	Örnek
Karbon, grafit	Karbon lifleri, grafit lifleri ve gölleri, karbon nanotüpleri, karbon siyahı
Doğal polimerler	Selüloz lifleri, ağaç unu ve lifleri, keten, pamuk, sisal, nişasta
Sentetik polimerler	Poliamid, polyester, aramid, polivinil alkol lifleri

Plastik katkı maddeleri, mekanik, elektriksel veya ısıl özellikleri, alev geciktiriciliğini, işleme karakteristiklerini ve çözücü geçirgenliği gibi özel fonksiyonlarına göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar;

- Mekanik özellik değiştiriciler
- Yangın geciktiriciler
- Elektriksel ve manyetik özellik değiştiriciler
- Yüzey özellik değiştiricileri
- İşlem yardımcılarıdır.

Plastik endüstrisi için kalsiyum karbonat, alüminyum trihidrat, talk, kaolin, mika, cam lifi, aramid lifi, karbon lifi ve karbon karası dahil olmak üzere, küresel dolgu/takviye katkı talebinin yaklaşık 16 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir [57].

Bina/inşaat ve taşımacılık, beyaz eşya ve tüketici ürünleri, katkı maddelerinin oluşturduğu büyük pazar paylarını oluşturmaktadır. Mobilya, sanayi/makine, elektrik/elektronik ve ambalajlama ise daha küçük pazar payını oluşturmaktadır. En yüksek talebi öğütülmüş kalsiyum karbonat (% 60), ardından titanyum dioksit (% 13), alüminyum trihidrat (% 10) ve talk (% 10) takip etmektedir. Kaolin, mika, wollastonit

ve baritler pazarda çok daha küçük bir paya sahip olmaktadır. Polimerler arasında, PVC, poliolefinler, naylonlar ve polyesterler en yüksek katkı maddesi kullanımına sahip plastiklerdir [57].

2.9.1 Kalsiyum karbonat (CaCO₃)

Kalsiyum karbonat (CaCO₃), yeryüzünde bol miktarda bulunan bir mineraldir. Yer kabuğunun %7'sinin CaCO₃'tan oluştuğu tahmin edilmektedir [58]. Doğal olarak, kireçtaşı ve mermer gibi jeolojik birikintilerde bulunmaktadır. Ayrıca deniz kabukları, yumurta kabukları ve mercanlar gibi biyolojik sistemlerde de bulunmaktadır. Çok sayıda endüstriyel ve teknolojik uygulamaya sahip olmasına rağmen, CaCO₃ ısıtma sistemlerinde istenmeyen bir şekilde çökmektedir, bu da kireç oluşumuna ve verimin düşmesine neden olmaktadır [59]. Doğal kaynaklardan elde edilen CaCO₃ parçacıkları öğütülmüş kalsiyum karbonat (GCC) olarak bilinirken, kimyasal reaksiyonlarla sentezlenerek elde edilen parçacıklar çökeltilmiş kalsiyum karbonat (PCC) olarak bilinir [60, 61].

CaCO₃ hem susuz hem de hidratlı polimorfik yapılardan oluşmaktadır. Hidratlanmış yapılar, CaCO₃.H₂O ve CaCO₃.6H₂O iken aragonit, vaterit ve kalsit susuz yapıda bulunmaktadır [62]. CaCO₃ genellikle doğada polimorflarının bir karışımı olarak bulunur. CaCO₃ polimorflarının dönüşümü, Ostwald'ın Aşama Kurallarını izleyen çözümlü bir süreçtir. En az çözünür halde olan faz önce çöker ve aynı anda daha kararlı bir formda yeniden kristalleşir [63]. Kalsit ise, CaCO₃'ün termodinamik olarak en kararlı olan polimorfudur.

CaCO₃'ün katkı maddesi olarak kullanımı, 2016'da 113 milyon tonu aşan ve 2025'te 180 milyon tona ulaşması beklenen artan küresel talebe yol açmaktadır. Ayrıca CaCO₃ maliyeti, küresel pazardaki büyüklüğü 2016 yılında yaklaşık 21 milyar dolar iken 2025 yılında 34 milyar dolara ulaşması beklenmektedir [64].

CaCO₃, kâğıt, boya, plastik, poliüretan köpükler ve yapıştırıcılarda katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılır. Üretim maliyetini önemli ölçüde azaltır ve malzemelerin hem fiziksel hem de mekanik özelliklerini iyileştirir [65, 66]. Boya ve kaplamalarda kullanılır ve TiO₂ gibi pigmentlerin yerine tercih edilmektedirler. Bunun yanı sıra kâğıdın opaklığını, parlaklığını ve baskı kalitesini arttırmaktadır [67].

Toksik olmamasından ve asidik ortamdaki çözünürlüğünün artmasından dolayı, CaCO₃ ilaç endüstrisinde kalsiyum takviyesi olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda,

diş macunları ve kozmetik ürünleri gibi kişisel bakım ürünlerinde kullanılan SiO_2 ve CaHPO_4 parçacıklarına kıyasla daha ucuz bir katkı maddesidir. Biyomedikal implantların mekanik özelliklerinin artırılması, alerjik reaksiyonların tedavisi ve su arıtımı gibi uygulamalarda da kullanılmaktadır [68].



3. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Li vd. (2005, s.1299) yürütmüş olduğu çalışmada, CaCO₃ nanoparçacık katkısını bir epoksi reçinesi matrisli kompozit malzemenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemiş ve kütlece % 6 CaCO₃ nanoparçacık katkısının kompozitlerin darbe dayanımı ve bükülme modülünü yüksek oranda arttırabildiğini bildirmişlerdir [69].

He vd. (2011, s.4527) tarafından yapılan çalışmada, yüksek termal kararlılık ve mekanik dayanım gösteren nano-CaCO₃/epoksi/karbon fiber kompozitleri hazırlamışlardır. Sonuç olarak epoksi matrisinde kütlece %2-6 nano-CaCO₃ katkısının termal kararlılık ve mekanik özellikleri önemli ölçüde geliştirdiğini rapor etmişlerdir [70].

Sonawane vd. (2009, s.44) yaptıkları çalışmada, PA/nano-CaCO₃ nanokompozitlerini çift vidalı ekstrüderde eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlamışlardır. Nano-CaCO₃'ü çeşitli parçacık ebatlarında (23, 17 ve 11 nm), in-situ biriktirme tekniği ile sentezlemişlerdir. Poliamid matrisi içinde kütlece %1-4 arasında nano-CaCO₃ katkısı ile elde ettikleri kompozit filmlerin çekme dayanımı, kopma uzaması, sertlik ve alev geciktirme gibi özelliklerini incelemişlerdir. İncelemeleri sonucunda, ticari CaCO₃ katkılı ve nano-CaCO₃ katkılı poliamid kompozit filmler karşılaştırdıklarında, nano-CaCO₃ katkılı poliamid kompozit filmlerin Young modülünde 3 kat artış olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca saf poliamide göre 4–7 kat artış olduğunu bildirmişlerdir. TGA verilerine göre termal bozunma özelliklerini karşılaştırdıklarında, nano-CaCO₃ katkısının ticari CaCO₃ katkısına kıyasla poliamid kompozit filmlerin termal özelliklerini daha yüksek oranda geliştirdiğini belirlemişlerdir. Bunun nedenini, PA matris içindeki nano-CaCO₃'ün homojen dağılması olarak açıklamışlardır [71].

Moussa vd. (2009, s.66) tarafından yapılan çalışmada, farklı oranlarda ve parçacık boyutlarında CaCO₃ içeren naylon 6/CaCO₃ kompozit malzemeler hazırlamışlardır. Oleik asidin toluenden adsorpsiyonu ile CaCO₃ yüzey modifikasyonu gerçekleştirmişlerdir. TGA ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) verilerine göre, camsı geçiş sıcaklıklarının inorganik katkı maddesi varlığında azaldığını, erime sıcaklığının ise etkilenmediğini bildirmişlerdir. Hazırladıkları tüm polimer matrisli kompozitlerde, katkı maddesinin varlığı, kompozit malzemenin termal parçalanma sürecini hızlandırdığını belirtmişlerdir. Kompozit malzemelerin dielektrik özelliklerini belirlemek üzere, 45 Hz-1 MHz frekans aralığında ve 50-200°C arasındaki sıcaklıklarda

ölçümler yapmışlardır. CaCO_3 katkısı ile kompozit malzemenin elektriksel iletkenliğinin oldukça azaldığı sonucuna varmışlardır [72].

Bonse ve Molina (2019, c.1779) yapmış oldukları çalışmada, çift vidalı ekstruder kullanarak, farklı oranlarda CaCO_3 (kütlece %5, %10 ve %20) inorganik katkı maddesini PA matrisinde dağıtarak PA/ CaCO_3 kompozit malzemeler üretmişlerdir. SEM mikrografiklerinde, CaCO_3 'ün iğneye benzer kalsit kristallerinden oluştuğunu, doğal olarak oluşan CaCO_3 parçacıklarının ise hem kalsit hem de aragonitten oluştuğunu göstermişlerdir. Kompozit malzemeleri enjeksiyonla kalıplayarak çekme ve darbe testlerine tabi tutmuşlar ve CaCO_3 katkısı ile kompozit malzemelerin gerilme direnci ve elastik modülü değerlerinin arttığını belirtmişlerdir [73].

Yuan, P., vd. (2018, c.1) yapmış oldukları çalışmada, naylon 66/nano- CaCO_3 kompozitlerini, çift vidalı bir ekstruder ile hazırlamışlardır. SEM, polarize ışık mikroskopu, TGA ve DSC ile nano- CaCO_3 'ün polikristal yapısını ve naylon 66/nano- CaCO_3 kompozitlerinin ısıl özellikleri üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Nano- CaCO_3 parçacıklarının naylon 66 matrisinde aglomera şeklinde bulunduğunu bildirmişlerdir. Nano- CaCO_3 katkısı ile termal bozunma sıcaklığının azaldığını bildirmişlerdir [74].

Phang vd. (2005, s.464), hazırladıkları PA12/kil nanokompozitlerin, termal ve mekanik özelliklerini ve morfolojik yapılarını incelemişlerdir. PA12 matrisinin termal bozunma sıcaklığının, kütlece %5 kil katkısı ile 20°C kadar arttığını bildirmişlerdir. Çekme testleri sonucunda, kütlece %5 kil katkısıyla, elastik modülün ve çekme dayanımının, sırasıyla %52 ve %67 oranında arttığını belirtmişlerdir [75].

Yang vd. (2006, s.2801), çeşitli nanoparçacık katkıları ile hazırladıkları nanoparçacık katkılı PA66 nanokompozitlerin, çekme dayanımını incelemişlerdir. Çekme testleri sonucunda, çeşitli nanoparçacık katkıları ile geliştirdikleri kompozit malzemelerin çekme dayanımının arttığını rapor etmişlerdir [76].

Petrovicova vd. (2000, s.2289), Naylon 11/silika nanokompozit kaplamaların mekanik ve termal özelliklerini incelemişlerdir. %15 hidrofobik silika ya da karbon karası içeren kaplamalarda, çizilme ve aşınma direncinde katkısız kaplamalara göre iyileşmeler gözlemlediklerini bildirmişlerdir. Nanokompozit kaplamaların camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda Yaung modülü, başlangıçtaki polimer tozunun parçacık boyutuna bağlı olarak, katkısız kaplamalarinkinden daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca, nanoparçacık katkılı kaplamaların saf polimer kaplamalara

kıyasla daha düşük su buharı iletim hızına sahip olduklarını belirtmişlerdir. Polimer matrisine eklenen parçacıkların boyutu düştükçe kaplamanın su geçirgenliğinin de azaldığını bildirmişlerdir [77].

Lazzeri vd. (2005, s.844) yapmış oldukları çalışmada, kütlece yaklaşık %10 nano-CaCO₃'ün eklenmesi ile polietilenin (PE) çekme özellikleri, viskozite ve boyutsal kararlılığı üzerine rolünü araştırmışlardır. Araştırmaları sonucu, %10'luk nano-CaCO₃'ün PE'nin Young modülünü yaklaşık %70 oranında arttırabileceğini gözlemlemişlerdir [78].

Sahebian vd.(2007, s.3697 araştırmada ise, nano CaCO₃ ilavesiyle HDPE'nin boyutsal kararlılığının arttığını rapor etmişlerdir. Nano-CaCO₃ ile takviye edilmiş PE nanokompozitlerin elastik modülüs değerlerinin kalsiyum karbonat katkı oranına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Sonuç olarak PE nanokompozitlerin en iyi çekme dayanımı direncinin %10 CaCO₃ katkısıyla elde edildiğini bildirmişlerdir [79].

Tjong ve Bao, (2005, s.595) yürütmüş oldukları çalışmada stiren/etilen elastomeri ile sertleştirilmiş PA6/montmorillonit(MMT) nanokompozitlerin darbe ve kırılma tokluğunu incelemişlerdir. Çekme ve darbe testleri sonucunda, %4 MMT içeren nanokompozitin hiçbir plastik deformasyona uğramadan kırıldığını ortaya koymuşlardır [80].

Sahebian vd. (2009, s.1317) yürüttükleri çalışmada, yüksek yoğunluklu polietilenin (HDPE) termal özelliklerini geliştirmek üzere nano-CaCO₃ kullanmışlardır. Bu amaçla, kütlece %10 nano-CaCO₃ içeren nanokompozit malzemeyi, çift vidalı vidalı ekstruder kullanılarak üretmişlerdir. HDPE ve nanokompozitlerin termal özelliklerini, DSC ve termo mekanik analizör (TMA) ile incelemişlerdir. DSC testlerinin sonuçlarına göre, HDPE matrisine nano CaCO₃ katkısının, ısı kapasitesini ve kristallik indeksini arttırdığını, TMA sonuçlarına göre, nano-CaCO₃ katkısı ile elde edilen kompozit malzemenin boyutsal kararlılığının, saf HDPE'ye göre geliştirildiğini bildirmişlerdir [81].

Vlasveld vd. (2005, s.10289) tabakalı silika-PA6'nın mekanik özellikleri ve termal özelliklerini incelemişlerdir. Kompozitlerin plastik deformasyonunu, saf PA6'ya kıyasla büyük ölçüde azaltılabileceğini bildirmişlerdir [82].

Sierra-Ávila vd. (2018, s.2018) gerçekleştirdikleri çalışmada, kütlece %0,01-0,50 arasında katkı oranlarında bakır (Cu) nanoparçacık içeren nanokompozit malzeme hazırlayarak, termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Polimer matrisinde nano-

Cu kristal fazın varlığını, XRD ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca, nanoparçacıkların kimyasal bileşiminin metalik bakır ve bakır (II) oksidin bir karışımı olduğunu belirlemişlerdir. Cu nanoparçacıkların morfolojik yapısının oluşumunu SEM ile incelemiş ve en homojen nanoparçacık dağılımının kütlece %0,1 nano-Cu katkısı ile elde edildiğini belirtmişlerdir. Saf PA6'yla karşılaştırdıklarında, nanokompozitlerin erime sıcaklığının düştüğünü, termal kararlılık ve kristallenme sıcaklığının ise arttığını bildirmişlerdir. %0,10 nano-Cu katkısı ile çekme dayanımının %8,9 arttığını ve kopma anındaki uzama oranının ise %62 azaldığını ortaya koymuşlardır [83].

Xu vd. (2013, s.257) Cu nanoparçacık katkılı PA6 kompozit malzemesinin termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Kütlece %0,5 nanoparçacık içeren kompozit malzemeyi nanoparçacıklarının termal kararlılığı ve erime sıcaklığını etkilemediğini, fakat nanoparçacık katkısının çekme dayanımını, saf PA6'ya kıyasla %77,4 arttırdığını bildirmişlerdir [84].

Komeily-Nia vd. (2013, s.175), bakır sülfatın kimyasal indirgenmesiyle hazırlanan Kütlece %0,5 bakır nanoparçacık katkısı içeren PA6/nano-Cu kompozitleri üretmişlerdir. XRD ile PA6/nano-Cu nanokompozit malzemelerin kristal yapısını incelemişlerdir. SEM analizi sonucunda ortalama parçacık boyutunun 85 nm olduğunu bildirmişlerdir. Çekme testleri sonucunda kütlece %0,5 nanoparçacık katkısı ile çekme dayanımını %9 arttığını rapor etmişlerdir [85].

Avella, M., (2006, s.175) kütlece %1 ve %5 oranında CaCO₃ nanoparçacık içeren PA6 matrisli nanokompozitler üretmişlerdir. Nanokompozitlerin kesit yüzeyi üzerinde yaptıkları morfolojik analizler sonucunda, CaCO₃ nanoparçacıkların PA6 matrisinde homojen dağıldığını bildirmişlerdir. Yapısal analizler sonucunda, CaCO₃ nanoparçacıkların PA6'nın kristal yapısını geliştirdiğini vurgulamışlardır[86].

Magdi ve Nermin (2019, s.890) yürütmüş oldukları bu çalışmada, PVC ve CA'nın %2-8 arasında farklı oranlarda karıştırılmasıyla hazırladıkları kompozit malzemeler ile CA'nın PVC matrisi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada, PVC/CA nanolif filmleri elektroçirme yöntemiyle üretmişlerdir. Nanolif filmin, filtre ortamlarının yüzeyine uygulandığında, ultra-filtrasyon için etkili bir ortam oluşturduğunu belirtmişlerdir. PVC/CA kompozit filmin elektroçirme yöntemiyle üretiminin, mekanik dayanımı, özellikle tokluğunu geliştirmek için etkili bir yöntem olduğunu bildirmişlerdir [87].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Materyal

Kalsiyum nitrat tetrahidrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (KN), Merck firmasından, Sitrik asit (SA) (%99,5), formik asit (%98-100), PA (Naylon 6,6) (MA:262,35 g/mol) ve selüloz asetat (CA) (MA:30000 g/mol) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

4.1.1. CaCO_3 nanoparçacık sentezi

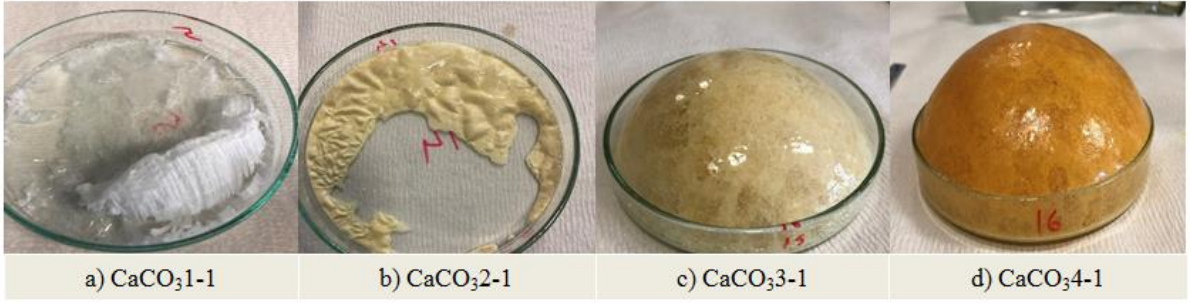
CaCO_3 nanoparçacık sentezi; sol-jel sitrat yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Yükseltgen ve katyon kaynağı olarak kullanılan KN ve SA'in kimyasal reaksiyonu ile CaCO_3 nanoparçacık sentezi yapılmıştır. CaCO_3 nanoparçacık sentez süreçlerinin koşulları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. CaCO_3 nanoparçacık sentez süreçlerinin koşulları

SA:KN g:g	Sıcaklık		
	100°C	125°C	150°C
0:1	CaCO_3 1-1	CaCO_3 1-2	CaCO_3 1-3
0,25:1	CaCO_3 2-1	CaCO_3 2-2	CaCO_3 2-3
0,75:1	CaCO_3 3-1	CaCO_3 3-2	CaCO_3 3-3
1,5:1	CaCO_3 4-1	CaCO_3 4-2	CaCO_3 4-3

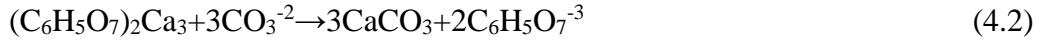
CaCO_3 nanoparçacık elde etmek için ilk olarak hidrasyon reaksiyonu için KN geri soğutucu altında çözündürülmüştür. Hidrasyon gerçekleşikten sonra, değişen miktarlarda sitrik asit eklenmiş ve reaksiyona 24 saat devam edilmiştir.

Reaksiyon sonucunda oluşan homojen çözelti, petri kabına dökülmüş ve farklı sıcaklıklarda (100°C, 125°C ve 150°C) etüvde Eşitlik 4.1'deki reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında homojen çözeltinin, içeriğindeki organiklerin ve kristal suyun uzaklaşması sağlanmıştır. Farklı sitrik asit oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin görselleri Görsel 4.1(a-d)'de verilmiştir.



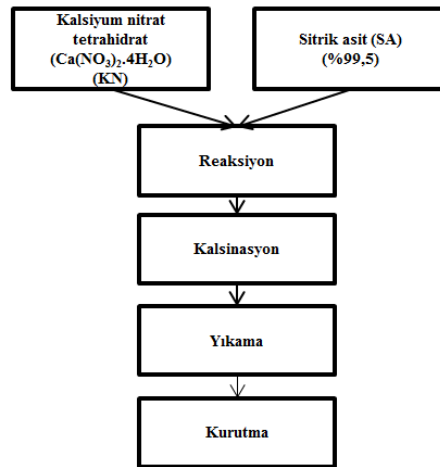
Görsel 4.1. Farklı SA:KN oranlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünlerin görselleri

Reaksiyon sonucu elde edilen ürünler öğütülerek krozelere alınmıştır. Öğütülen numuneler 10 °C/dk ısıtma hızında 600°C'ye ısıtılmış ve 5 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. CaCO₃ nanoparçacıklarının oluşumu sürecinin ilk aşamasında, yapısında üç birim karboksil (-COO⁻) grubu olan sitrat anyonu, kalsiyum sitrat oluşturmak üzere Ca⁺² iyonlarıyla birleşir. 600°C'de gerçekleştirilen kalsinasyon işleminden sonra, karbonat (CO₃⁻²) anyonu CaCO₃ oluşturmak üzere kalsiyum sitratın yapısında bulunan kalsiyum (Ca⁺²) ile reaksiyona girer [88]. Reaksiyon eşitlikleri aşağıdaki gibidir.



Kalsine edilen örneklerin içerisindeki safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla, örnekler 30 dakika boyunca ultrasonik homojenizatör (Bandelin Sonopuls) kullanılarak saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra 105°C'de kurutulmuştur.

CaCO₃ nanoparçacık sentezi sürecinin akım şeması Görsel 4.2'te verilmiştir.



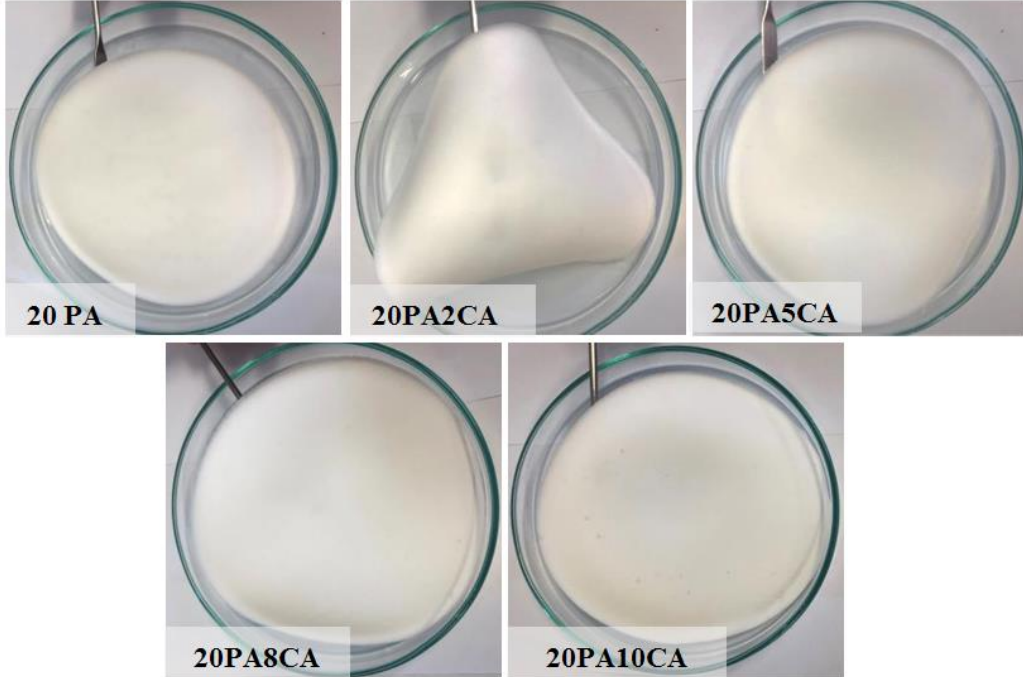
Görsel 4.2. CaCO₃ nanoparçacık sentezi sürecinin akım şeması

4.1.2. PA/CA kompozit filmlerin hazırlanması

Polimerler öncelikle vakumlu etüvde 80°C’de 6 saat kurutulmuştur. Kütlece %2-5-8-10 arasında değişen oranlarda selüloz asetat (CA) katkısı yapılarak kompozit film numuneleri hazırlanmıştır. Kütlece %20PA içeren kompozit polimer çözeltisi; 50 mL hacimdeki beherde, 30 mL formik asit çözücüsü içinde, 85°C ve 350 dev/dk karıştırma hızında homojen hale gelinceye kadar karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan polimer çözeltisi petri kabına dökülmüş oda sıcaklığında çözücünün uzaklaştırılması sağlanmıştır. Hazırlanan PA/CA kompozit malzemelerin (kütlece %) bileşimleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Değişen oranlarda CA katkısı yapılarak hazırlanan filmlerinin görselleri Görsel 4.3’ de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Hazırlanan PA/CA kompozit malzemelerin bileşimleri (kütlece %)

Kısaltmalar	PA(%)	CA (%)
20PA	100	-
20PA2CA	98	2
20PA5CA	95	5
20PA8CA	92	8
20PA10CA	90	10



Görsel 4.3. Değişen oranlarda CA katkısı yapılarak hazırlanan filmlerin görselleri

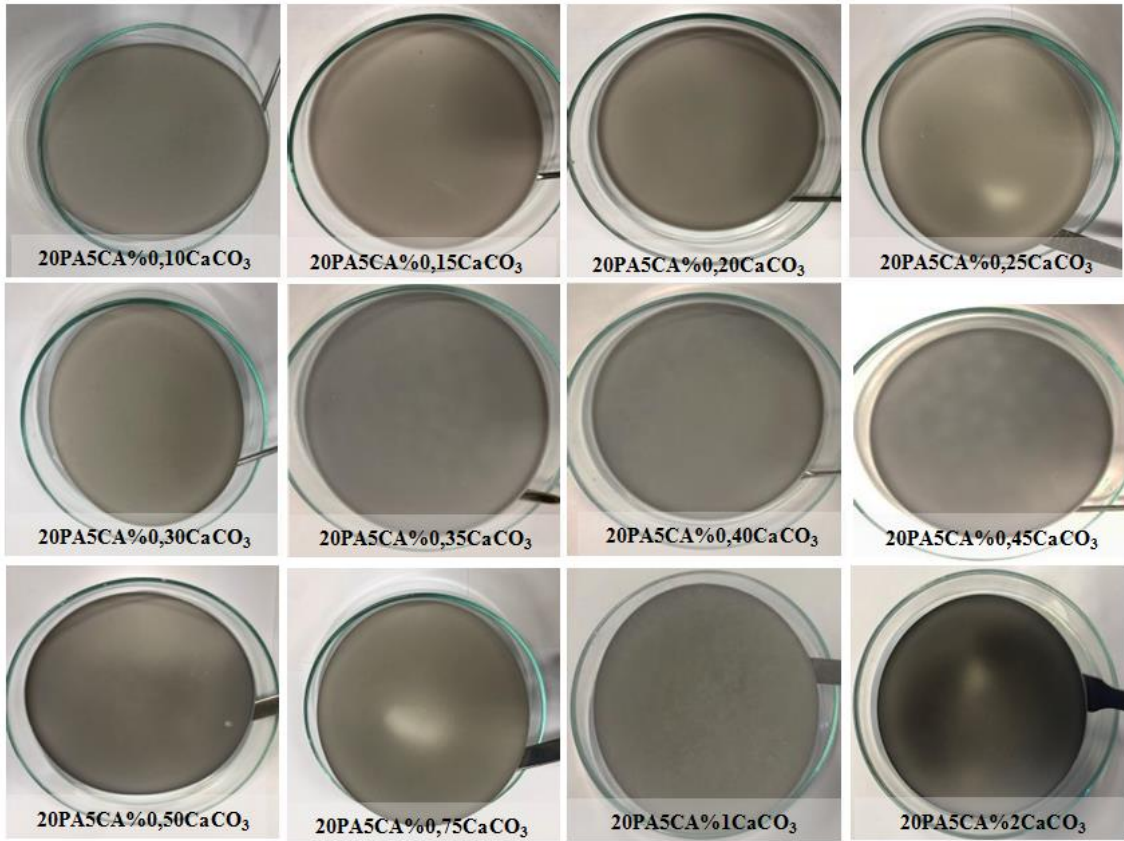
4.1.3. CaCO₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin hazırlanması

Bölüm 4.1.2. alt başlığında yapılan kompozit filme Çizelge 4.3'te belirtilen oranlarda CaCO₃ nanoparçacık katkısı yapılmıştır. PA/CA polimer çözeltisi; 25 mL formik asit çözücüsü içinde çözüldürülmüştür. Ultrasonik homojenizatör kullanılarak 30 dakika boyunca 5 ml formik asit içerisinde CaCO₃ nanoparçacıkların homojen dağılımı sağlanmıştır. Elde edilen nanoparçacık karışımı, polimer kompozit çözelti içerisine eklenmiştir. Hazırlanan kompozit polimer çözeltisi petri kabına dökülerek oda sıcaklığında çözücüsü uzaklaştırılmıştır.

Çizelge 4.3'de belirtilen oranlarda CaCO₃ nanoparçacık katkısı yapılan 20PA5CA kompozit filmlerinin görselleri Görsel 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Hazırlanan kompozit malzemelerin bileşimleri (kütlece %)

Kısaltmalar	PA/CA(%)	CaCO ₃ (%)
20PA5CA%0,10CaCO ₃	99,90	0,10
20PA5CA%0,15CaCO ₃	99,85	0,15
20PA5CA%0,20CaCO ₃	99,80	0,20
20PA5CA%0,25CaCO ₃	99,75	0,25
20PA5CA%0,30CaCO ₃	99,70	0,30
20PA5CA%0,35CaCO ₃	99,65	0,35
20PA5CA%0,40CaCO ₃	99,60	0,40
20PA5CA%0,45CaCO ₃	99,55	0,45
20PA5CA%0,50CaCO ₃	99,50	0,50
20PA5CA%0,75CaCO ₃	99,25	0,75
20PA5CA%1CaCO ₃	99	1
20PA5CA%2CaCO ₃	98	2



Görsel 4.4. *CaCO₃ parçacık katkı 20PA5CA kompozit filmlerinin görselleri*

4.2. CaCO₃ Nanoparçacıklarının ve Poliamid Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.2.1. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektrumları Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimerik ve Karbonlu Malzemeler Araştırma Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer/Frontier FTIR spektrometre cihazından alınmıştır.

4.2.2. X- Işını kırınım (XRD) yöntemi

X-ışını kırınımı CaCO₃ nanoparçacıkların atomik kristal yapısını incelemek amacıyla kullanılmıştır. XRD difraktogramları X-ışını kaynağı olarak bakır K α radyasyonu (Å) kullanılarak 40 kV ve 15 mA koşullarında Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde X-ışınları Laboratuvarında bulunan Rigaku Miniflex 600 X-ışını difraktometre cihazından alınmıştır. CaCO₃ nanoparçacıkların XRD difraktogramları 2 θ açısında, 15-105° aralığında ve 4°/dk tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

4.2.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

CaCO₃ nanoparçacık numunelerinin SEM mikrografikleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Carl Zeiss/Supra 40 VP model cihaz ile 15 kV'da 1000-2000 büyütme ölçeklerinde çekilmiştir. Analizden önce örnekler karbon bant üzerine yapıştırılarak Agar Sputter Coater cihazı kullanılarak altın-paladyum film ile kaplanmıştır. Nanoparçacıkların ortalama çap ölçümleri ImageJ görüntü analiz yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her örnek için için en az 500 tane çap ölçümü gerçekleştirilerek çap histogramları oluşturulmuştur. Kompozit filmlerin SEM mikrografikleri ise Eskişehir Osmangazi Üniversitesi bünyesindeki Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde Hitachi Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu ile alınmıştır.

4.2.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

PA/CA kompozit film örneklerinin termal bozunurluğu 50 mL/dk hızındaki azot gazı akışı altında, 10°C/dk ısıtma hızında, oda sıcaklığından 600°C kadar sıcaklık aralığında, Eskişehir Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Aletli Analiz Laboratuvarında bulunan Perkin Elmer STA-6000 termogravimetrik analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.

4.2.5. Çekme testi

PA/CA ve CaCO₃ katkılı PA/CA kompozit film örneklerinin mekanik özelliklerini belirlemek için Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Polimer ve Kompozit Süreçler Laboratuvarında bulunan Instron 5944 Evrensel test sistemi kullanılmıştır. Kompozit filmlerin çekme testleri, ASTM D638 standardına uygun olarak yapılmıştır. Kompozit filmlerin çekme dayanımları, kopma anındaki yüzde uzama değerleri ve Elastik (Young) modülleri belirlenmiştir. Her bir kompozit film için, testler en az 4 kez tekrarlanıp ortalamaları alınarak hesaplamalar yapılmıştır.

4.2.6. Dielektrik sabiti ölçümleri

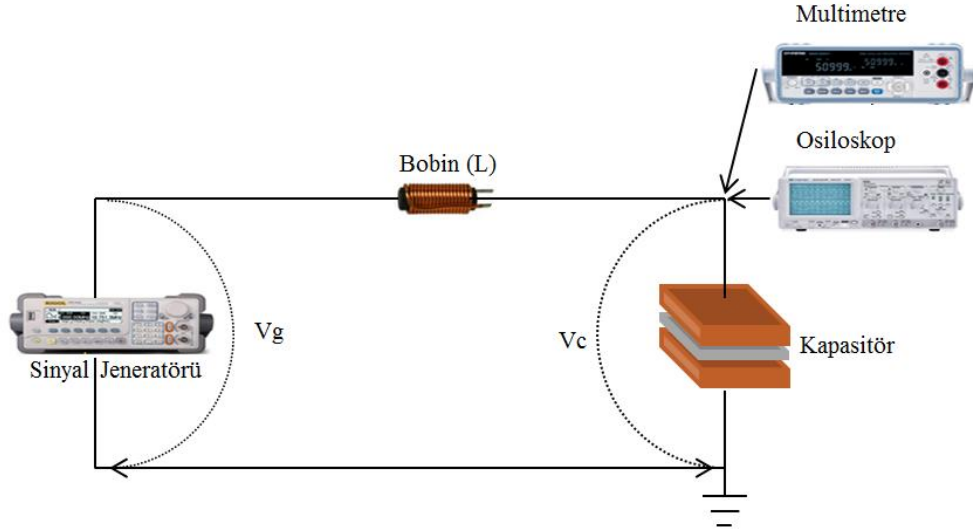
PA/CA kompozit filmlerin ve CaCO₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabitlerini belirlemek için Eskişehir Teknik Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümü Ölçme-Dijital Elektrik Devreleri-Elektronik

Laboratuvarında bulunan jeneratör (Tektronix CFG250, 2MHz), multimetre (HP Agilent 33120A 15 MHz Function/Arbitrary Waveform Generator), osiloskop (Tektronix 2205, 20MHz), direnç, bobin ve kapasitörden hazırlanan bobin-kapasitör (LC) rezonans devresi Görsel 4.5’de verilmiştir. Film örnekleri 2x2 cm bakır plakalar arasına yerleştirilip bir kapasitör hazırlanmıştır. Kapasitör ucundaki sinyalin genliği (V_c), sinyal jeneratörünün frekansı (V_g) değiştirilerek maksimum olacak değere ayarlanmaktadır. Sinyal genliği maksimum olduğunda devre rezonans anındadır. Rezonanstaki LC devresinde bobinin indüktif reaktansı (X_L) ve kapasitif reaktans (X_C) eşit olmaktadır. Bu durumda Denklem 4.1 elde edilir. Elde edilen rezonans frekansları Denklem 4.1’de kullanılarak kapasitans değerleri ve Denklem 4.2’de kullanılarak kompozit filmlerin dielektrik sabitleri hesaplanmıştır.

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (4.1)$$

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4.2)$$

Eşitliklerde f_0 ; frekans (Hz), L; bobin direnci (H), C; kapasitans (F), A; kapasitör alanı (m^2), d; film kalınlığı (mm), ϵ_0 dielektrik sabiti (F/m) ifade etmektedir.

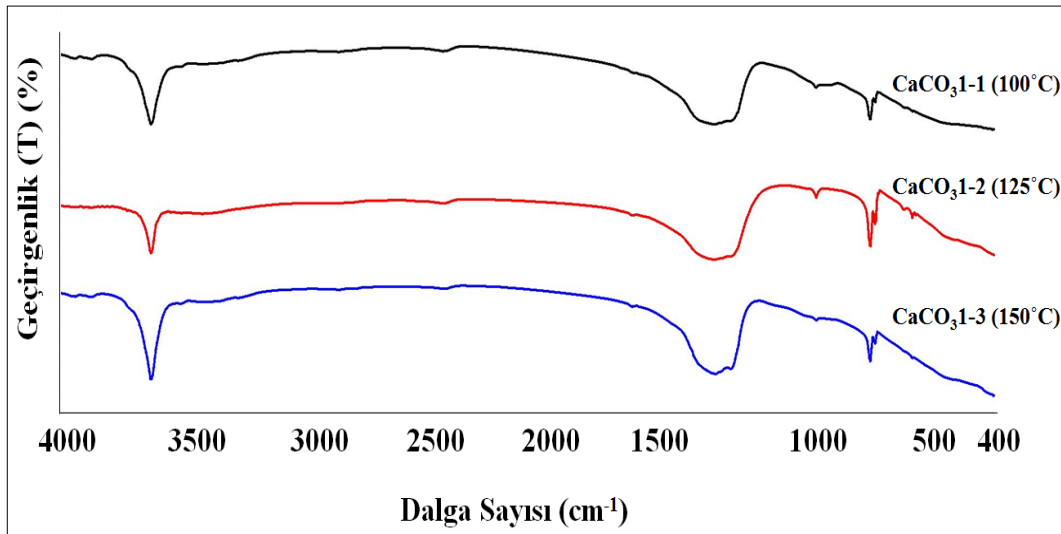


Görsel 4.5. Dielektrik sabitleri ölçüm düzeneği

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR DAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

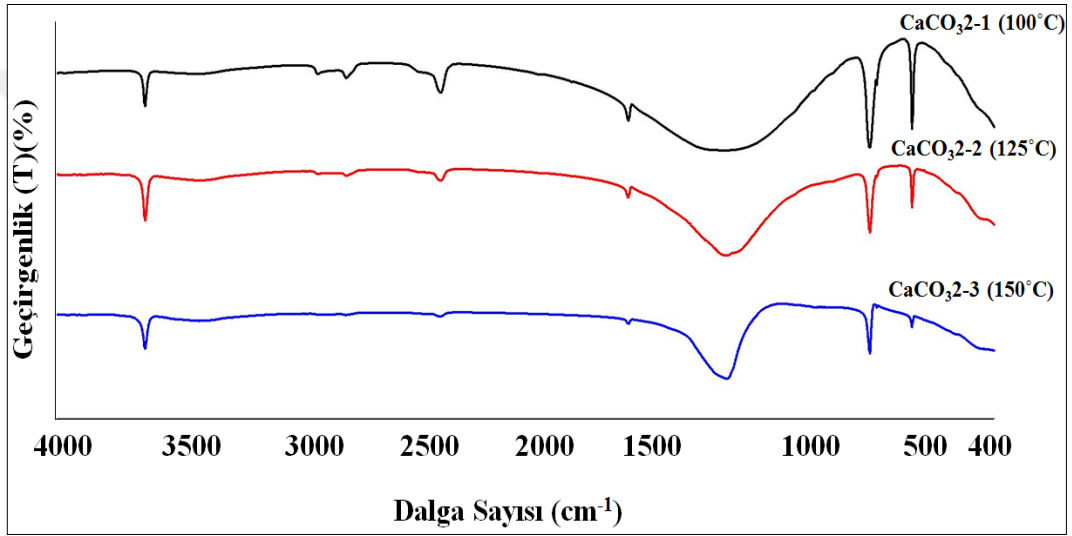
5.1. CaCO₃ Nanoparçacıkların Fourier Dönüştümlü İnfrared (FTIR) Spektroskopisi

Şekil 5.1 incelendiğinde, sentez sürecinde sitrik asit kullanılmadan farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumlarının oldukça benzer karakteristik pikler yansıttığı gözlenmektedir. Dolayısıyla farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıkların kimyasal yapısında herhangi bir farklılık olmadığı sonucuna ulaşılmaktadır. 3630 cm⁻¹'de gözlenen pik kalsiyum hidroksit içindeki hidroksil grubunu işaret etmektedir ve portlandit fazının (Ca(OH)₂) varlığından kaynaklanmaktadır. 2983 ve 2885 cm⁻¹'deki pikler, sitrik asitin uzun alkil zincirine (H-C-H germe bölgesi) aittir ve CaCO₃ yüzeyinde sitrik asit varlığını göstermektedir [89]. 2513, 1797, 1798 cm⁻¹'de gözlenen pikler kalsit mineralinin (C=O gerilme) karakteristik pikleridir [90]. 1399-1406 cm⁻¹ dalga sayıları arasındaki geniş bantlar yine kalsit fazının (CaCO₃) varlığını göstermektedir [91, 92]. CaCO₃ nanoparçacıkların FTIR spektrumu incelendiğinde, 400-1500 cm⁻¹ arasında olan parmak izi bölgesinde, kalsit fazının karakteristik pikleri (875 cm⁻¹) bulunmaktadır [89, 91]. 712 cm⁻¹ de görülen pik karbonat anyonunun düzlem dışı eğilme modlarına işaret etmekte ve kalsit fazının yanında vaterit (CaCO₃) fazının da yapıda yer aldığını göstermektedir [93]. Her üç reaksiyon sıcaklığında da CaCO₃'ün yapısında portlandit, kalsit ve vaterit fazlarını bir arada bulunduran yapılar elde edilmiştir.



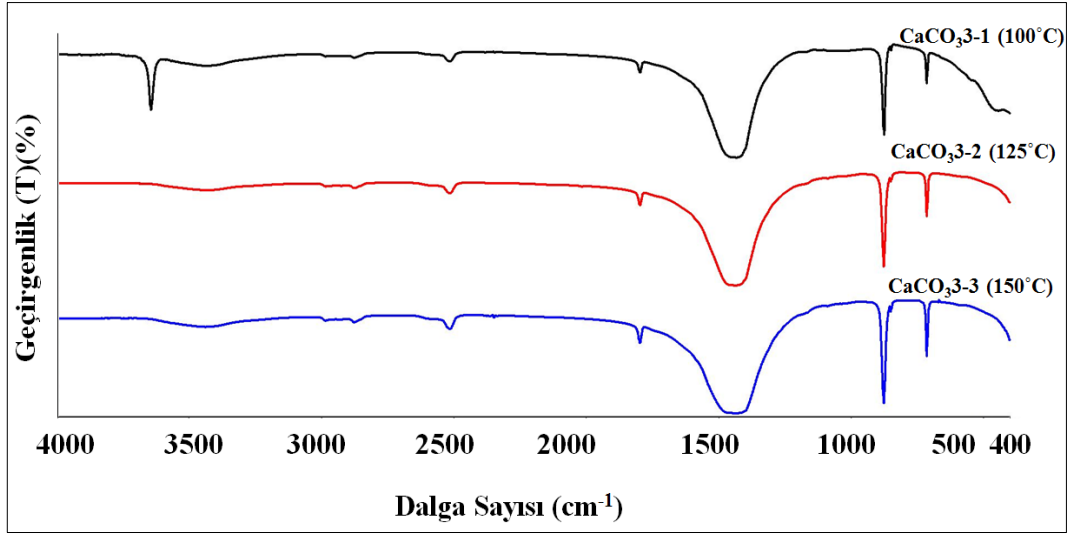
Şekil 5.1. Sitrik asit kullanılmadan farklı sıcaklıklarda sentezlenen nanoparçacıkların FTIR spektrumları

SA:KN=0,25:1 oranındaki sitrik asit varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen nanoparçacıkların FTIR spektrumları Şekil 5.2’de verilmiştir. 2983-2885 cm^{-1} aralığında bulunan ve sitrik asitin uzun alkil zincirine (H-C-H gerilme bölgesi) ait piklerin, reaksiyon sıcaklığı arttıkça kaybolduğu görülmektedir. Sentez sıcaklığı 150°C’ye ulaştığında C-H bağlarına işaret eden piklerin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Dolayısıyla 150°C’ye kadar olan sıcaklık artışı ile sitrik asit yapıdan uzaklaştırılarak daha saf ürün eldesi gerçekleştirilebileceği sonucu ortaya çıkmaktadır. Yine spektrumda portlandit, kalsit ve vaterit fazlarını içeren yapıların olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



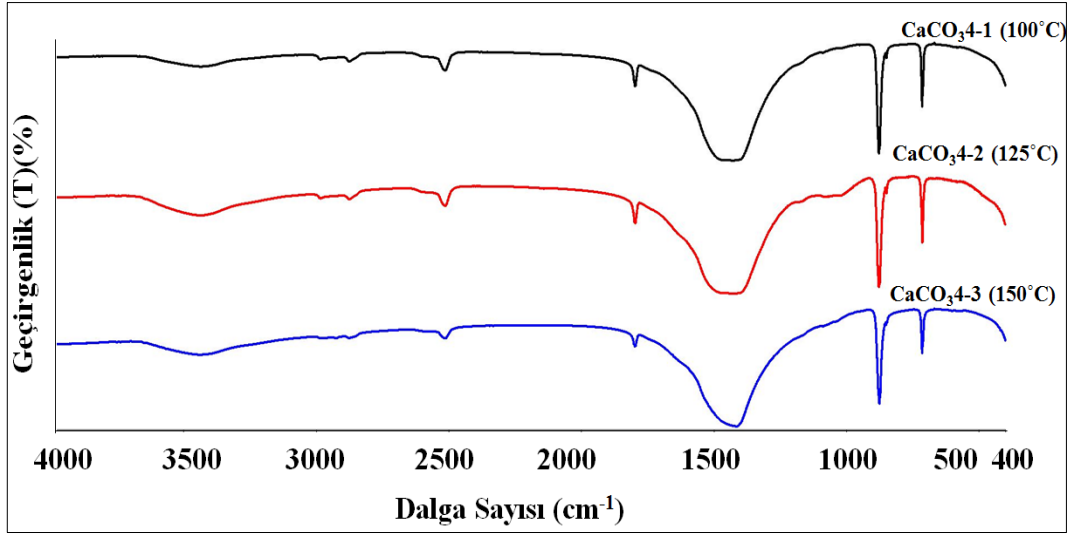
Şekil 5.2. CaCO_3 nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları (SA:KN=0,25:1)

Şekil 5.3’de SA:KN=0,75:1 oranındaki sitrik asit varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen nanoparçacıkların FTIR spektrumları verilmiştir. 100°C de portlandit fazının varlığından kaynaklanan 3630 cm^{-1} deki pikin, 150 ve 125°C deki yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ulaşıldığında tamamen sönümlendiği görülmüştür. SA:KN=0,75:1 oranındaki sitrik asit varlığında ve 150°C’ye kadar olan sıcaklıklarda elde edilen son ürünün saf kalsit fazından oluştuğu sonucu ortaya çıkmaktadır.



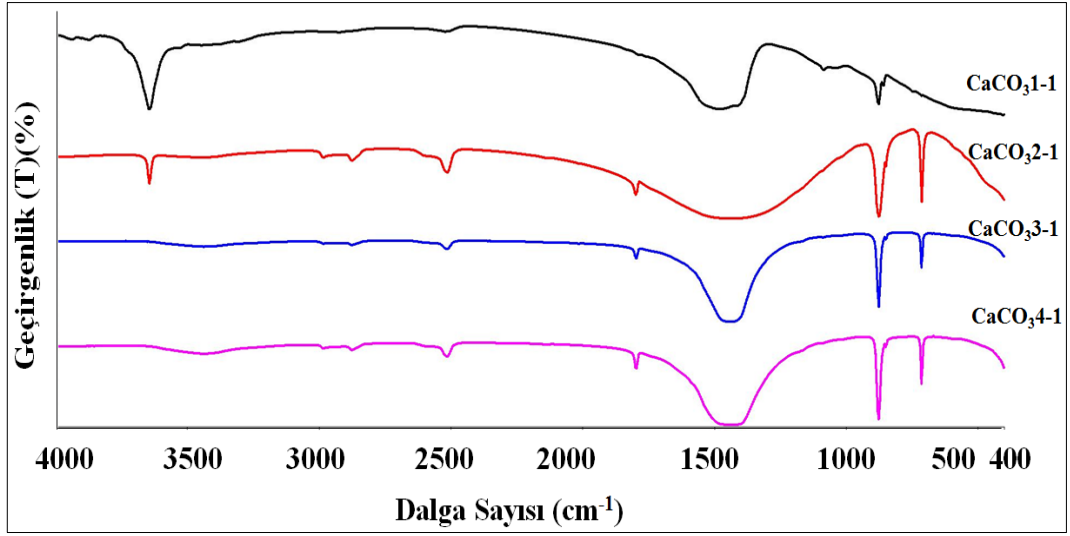
Şekil 5.3. $CaCO_3$ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları (SA:KN=0,75:1)

SA:KN=1,5:1 oranındaki sitrik asit varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen nanoparçacıkların FTIR spektrumları Şekil 5.4'te verilmiştir. SA:KN=1,5:1 olduğu sentez süreçlerinde 100°C reaksiyon koşulunda kalsit fazı ile birlikte portlandit (3630 cm^{-1}) fazının da yapıda bulunduğu ve sıcaklık artışı ile yapıdan uzaklaştığı gözlenirken (Şekil 5.3) sitrik asit başlangıç maddesi oranı SA:KN=1,5:1' ye ulaştığında 100°C'de de portlandit fazına hiç rastlanmadığı görülmüştür. Sonuç olarak 125°C'den düşük sıcaklıklarda saf kalsit fazı eldesi için SA:KN oranının 0,75:1'ten büyük olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Düşük SA:KN oranlarında ($< 0,75:1$) saf kalsit fazı eldesi için reaksiyon sıcaklığı 125-150 °C arasında olmalıdır.



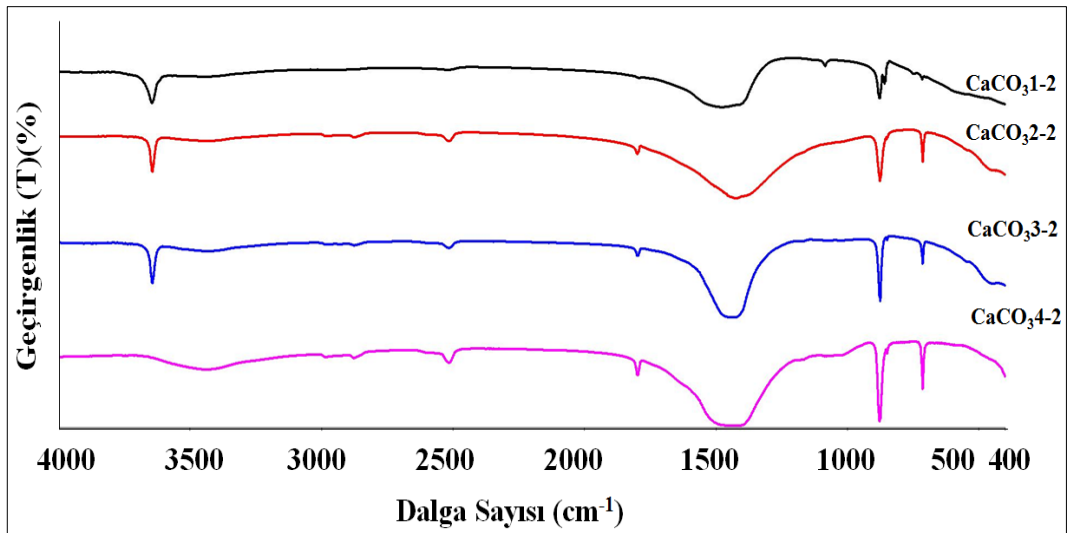
Şekil 5.4. CaCO_3 nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki FTIR spektrumları (SA:KN=1,5:1)

100°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan FTIR Spektrumları Şekil 5.5’de verilmiştir. Sentez sürecinde kullanılan sitrik asit oranı arttıkça FTIR spektrumunda karakteristik portlandit fazına işaret eden pik şiddetinin azaldığı ve sentez reaksiyonunda kullanılan sitrik asit oranı SA:KN=1,5:1 oranına ulaştığında bu pikin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Sentez sürecinde sitrik asit kullanılmadığında elde edilen ürünün (CaCO_3 1-1) FTIR spektrumunda kalsit (875 cm^{-1}), portlandit (3630 cm^{-1}) ve vaterit (712 cm^{-1}) yapısının varlığını gösteren pikler görülmüştür. Sentez sürecinde sitrik asitin kullanılması vaterit fazının varlığını engellemektedir. 100°C’de ve SA:KN=0,25:1 oranından daha yüksek oranlarda sadece kalsit fazına işaret eden pikler görülmektedir. Sonuç olarak 100°C’de ve SA:KN=0,25:1 oranından daha yüksek oranlarda sitrik asit kullanımı portlandit fazının kaybolması ve saf kalsit yapısı eldesiyle sonuçlanmaktadır.



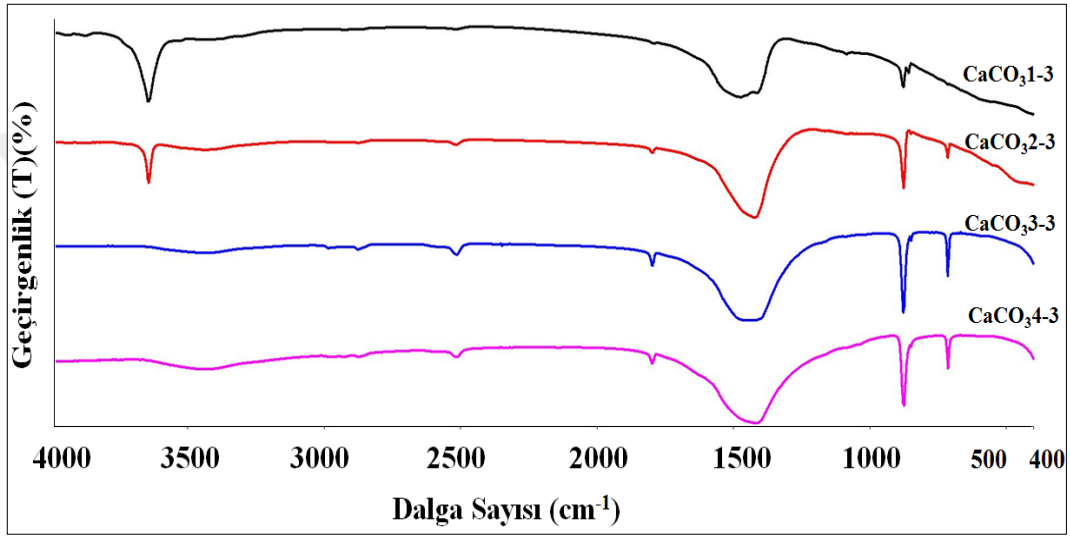
Şekil 5.5. 100°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO_3 nanoparçacıklarının FTIR Spektrumları

Şekil 5.6'da 125°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan FTIR Spektrumları verilmiştir. 125°C'de ve SA:KN=0,75:1 oranından daha yüksek oranlarda spektrumda görülen piklerin yalnız kalsit fazına ait olduğu görülmektedir. Dolayısıyla 125°C'de ve SA:KN=0,75:1 oranından daha yüksek oranlarda sitrik asit kullanımı sonucunda saf kalsit yapısı elde edilmektedir.



Şekil 5.6. 125°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO_3 nanoparçacıklarının FTIR Spektrumları

150°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan FTIR Spektrumları Şekil 5.7’de verilmiştir. Spektrum incelendiğinde 150°C’de SA:KN oranı 0,25:1’in üstünde bir değere ulaştığında sadece kalsit fazına işaret eden piklerin spektrumda yer aldığı görülmüştür. Dolayısıyla 150°C’de ve SA:KN=0,25:1 oranından daha yüksek oranlarda sitrik asit kullanımı portlandit fazının yapıda yer almaması ve son ürünün sadece kalsit fazı içermesiyle sonuçlanmaktadır. 2983 cm⁻¹ ve 2885 cm⁻¹’de görülen oldukça zayıf C-H pikleri eser miktar sitrik asitin yapıda yer aldığını göstermektedir.



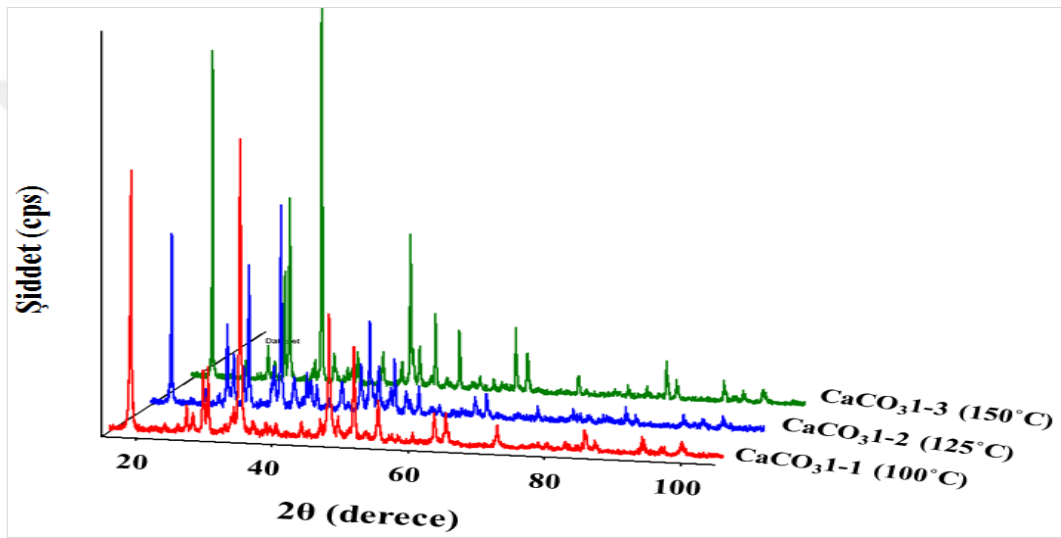
Şekil 5.7. 150°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO₃ nanoparçacıklarının FTIR Spektrumları

Şekil 5.5-5.7 incelendiğinde, reaksiyon sıcaklığından bağımsız olarak sentez sürecinde sitrik asit kullanımının son üründe vaterit fazının bulunmamasını sağladığı sonucuna ulaşılmaktadır. Ayrıca belirli sıcaklıklarda farklı sitrik SA:KN oranlarında sitrik asit kullanılarak saf kalsit fazı eldesi sağlanabildiği ortaya çıkmaktadır.

5.2. CaCO₃ Nanoparçacıkların XRD Analizi

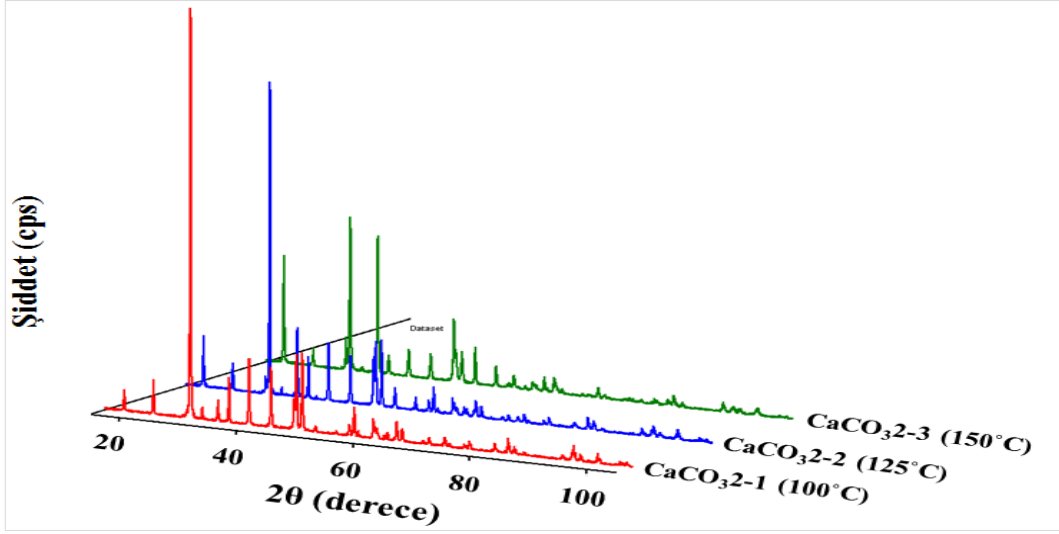
Sentezlenen nanoparçacıkların içerdiği fazları ve kristal yapılarını incelemek amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda sitrik asit kullanılmadan sentezlenen parçacıkların XRD difraktogramları Şekil 5.8’de verilmiştir. Şekil 5.8 incelendiğinde sentezlenen nanoparçacıkların kalsit, portlandit ve vaterit fazlarını içerdiği görülmektedir [94, 95]. Sentez sıcaklığının sitrik asit kullanılmadan sentezlenen ürünün içerdiği fazlarda herhangi bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür.

Bu sonuç FTIR analizini (Şekil 5.1) destekler nitelikte olup sitrik asit kullanımıyla elde edilen ürünün saflığının arttırılabileceğini göstermektedir. Vaterit fazına ait olan, (102), (110), (021), (112) (130) *hkl* yansımalarına karşılık gelen karakteristik difraksiyon pikleri $18,11^\circ - 25,19^\circ - 29,39^\circ - 32,88^\circ - 47,18^\circ$ 2θ değerlerinde gözlenmektedir. Kalsit fazına ait karakteristik kırınım pikleri, sırasıyla (012), (104), (110) ve (113) *hkl* yansımalarına karşılık gelen $23,22^\circ - 29,53^\circ - 36,11^\circ$ ve $39,54^\circ$ 2θ değerlerinde gözlenmektedir. Portlandit fazına ait karakteristik difraksiyon piki ise (001) *hkl* yansımalarına karşılık gelen $18,08^\circ$ 2θ değerinde gözlenmektedir [96, 97, 98].



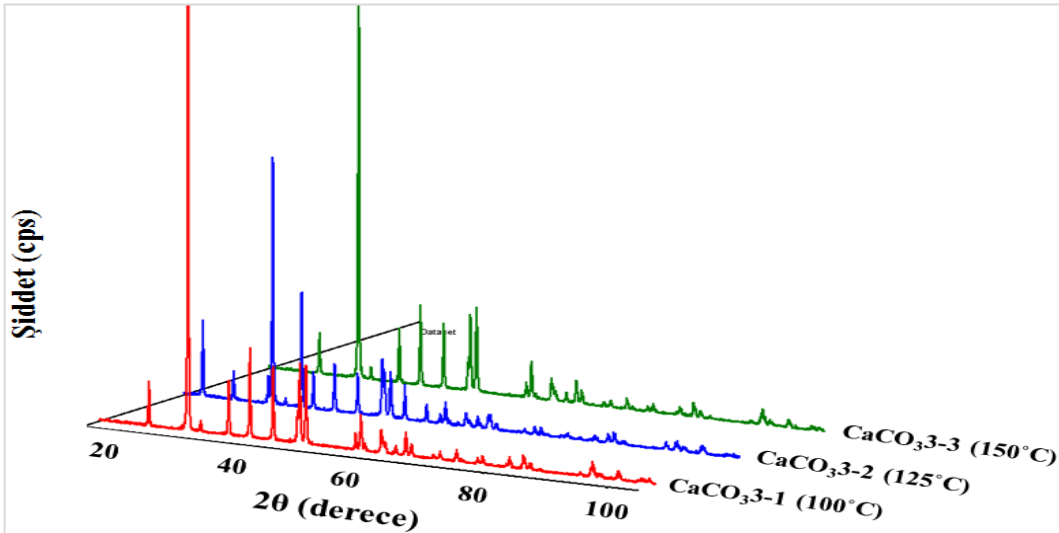
Şekil 5.8. Farklı sıcaklıklarda sitrik asit kullanılmadan sentezlenen CaCO_3 nanoparçacıklarının XRD difraktogramları

Şekil 5.9 incelendiğinde sitrik asit varlığının oluşan ürünün kimyasal yapısı, içerdiği fazlar ve kristal yapısında değişime yol açtığı görülmektedir. Sitrik asit kullanılmadan sentezlenen ürün portlandit-kalsit yanında vaterit fazını da içerirken sitrik asit varlığında elde edilen kristaller portlandit-kalsit karışımından oluşmaktadır. Bu sonuç FTIR analizinden elde edilen sonuçlar (Şekil 5.2) ile uyum göstermektedir. Portlandit fazına ait karakteristik difraksiyon piki (001) *hkl* yansımalarına karşılık gelen $18,08^\circ$ de görülmüştür.



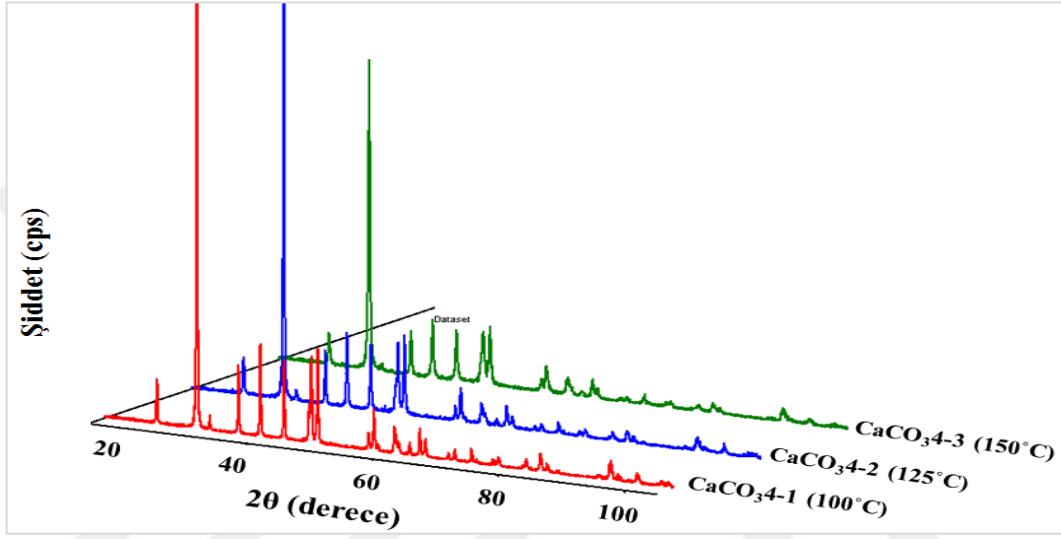
Şekil 5.9. CaCO_3 nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki XRD difraktogramları (SA:KN=0,25:1)

Şekil 5.10'da SA:KN=0,75:1 oranındaki sitrik asit varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen nanoparçacıkların XRD difraktogramları verilmiştir. 100°C de portlandit fazının varlığından kaynaklanan (001) *hkl* yansımalarına karşılık gelen 18,08°deki karakteristik difraksiyon piki, 150 ve 125°C deki yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ulaşıldığında görülmektedir. SA:KN=0,75:1 oranındaki sitrik asit varlığında ve 150°C'ye kadar olan sıcaklıklarda elde edilen son ürünün saf kalsit fazından oluştuğu sonucu ortaya çıkmaktadır.



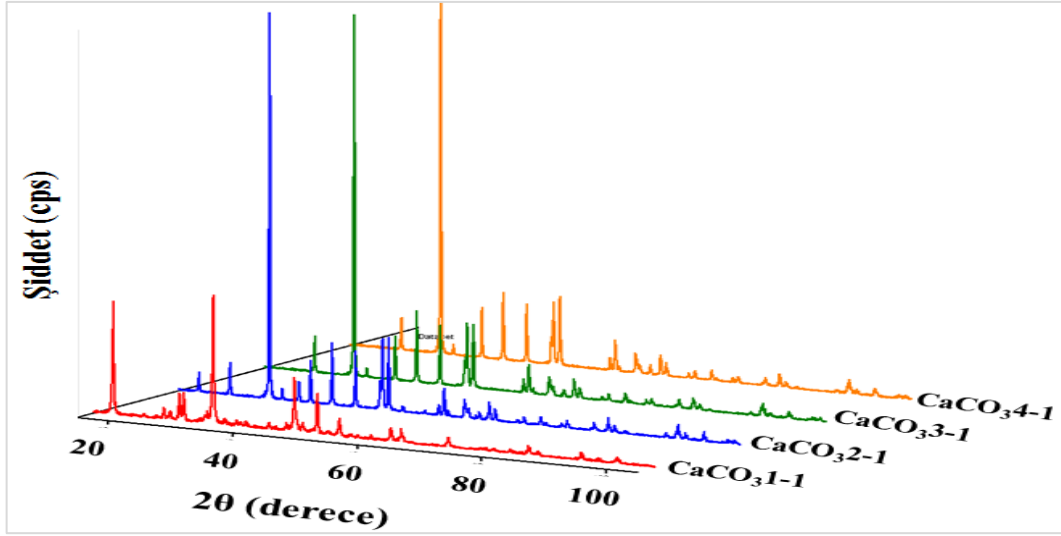
Şekil 5.10. CaCO_3 nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki XRD difraktogramları (SA:KN=0,75:1)

SA:KN oranındaki sitrik asit varlığında ve farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen nanoparçacıkların XRD difraktogramları Şekil 5.11’de verilmiştir. Şekil 5.4’deki FTIR spektrumlarının da desteklediği gibi, SA:KN=1,5:1 olduğu sentez süreçlerinde ulaştığında 100°C’de de portlandit fazına hiç rastlanmadığı görülmüştür. Sonuç olarak düşük SA:KN oranlarında (< 0,75:1) saf kalsit fazı eldesi için reaksiyon sıcaklığı 125-150°C seçilebilir.



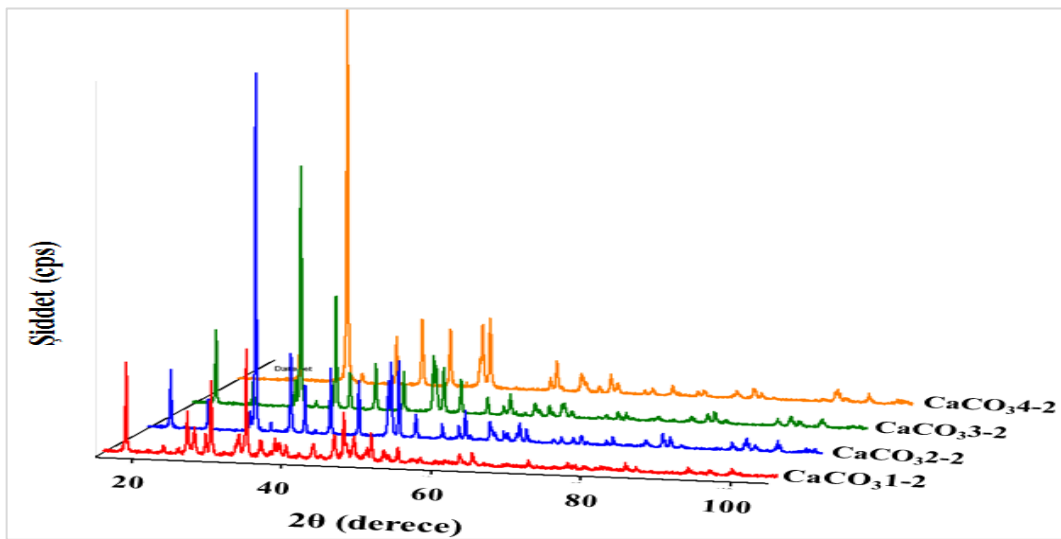
Şekil 5.11. CaCO₃ nanoparçacıkların farklı sıcaklıklardaki XRD difraktogramları (SA:KN=1,5:1)

100°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan XRD difraktogramları Şekil 5.12’de verilmiştir. Sentez sürecinde kullanılan sitrik asit oranı arttıkça 100°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranının 0,75/1 ve 1,5/1 olduğunda görülmeyen 18,12°-25,20°-29,40°-47,19°-50,82°-62,72° 2θ değerlerinde gözlenen termodinamik olarak kararsız olan portlandit ve vaterit yansımaları sitrik asit derişimi arttıkça kararlı yapıda olan kalsit yansımalarına dönüştüğü görülmektedir. Bu sonuç FTIR analizinden elde edilen sonuçlar (Şekil 5.5) ile uyum göstermektedir.



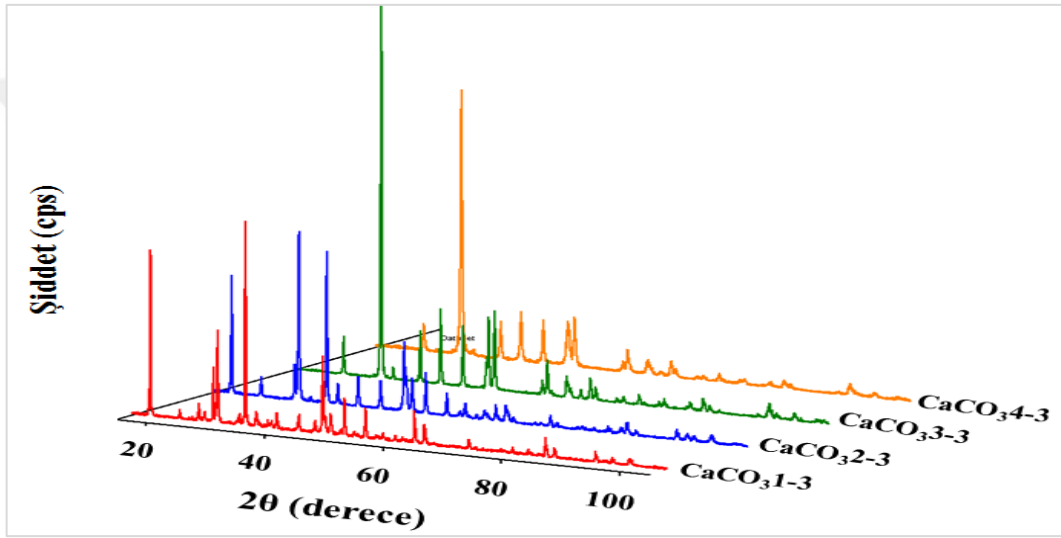
Şekil 5.12. 100°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO_3 nanoparçacıklarının XRD difraktogramları

Şekil 5.13’de 125°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan XRD difraktogramları verilmiştir. Şekil 5.12 incelendiğinde 125°C sıcaklıkta ve sitrik asit varlığının oluşan ürünün kimyasal ve kristal yapısında değişime yol açtığı görülmektedir. Düşük sitrik asit oranı ($\text{SA:KN} = 0,75:1$) varlığında elde edilen kristalin yapı portlandit-kalsit karışımından oluşmaktadır. Dolayısıyla 125°C’de ve $\text{SA:KN} = 0,75:1$ oranından daha yüksek oranlarda sitrik asit kullanımının saf kalsit yapısının eldesiyle sonuçlandığı görülmüştür.



Şekil 5.13. 125°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO_3 nanoparçacıklarının XRD difraktogramları

150°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan XRD difraktogramları Şekil 5.14’de verilmiştir. Diftagrogram incelendiğinde 150°C’de SA:KN oranı 0,75/1’in üstünde bir değere ulaştığında yalnız kalsit fazına işaret eden yansımaların yer aldığı görülmektedir. Dolayısıyla Şekil 5.7’de verilen FTIR spektrumunda da görüldüğü gibi 150°C’de ve SA:KN oranından daha yüksek oranlarda sitrik asit kullanımı portlandit fazının yapıda yer almaması ve son ürünün yalnız kalsit fazı içermesiyle sonuçlanmaktadır.



Şekil 5.14. 150°C sıcaklıkta farklı SA:KN oranlarında alınan CaCO_3 nanoparçacıklarının XRD difraktogramları

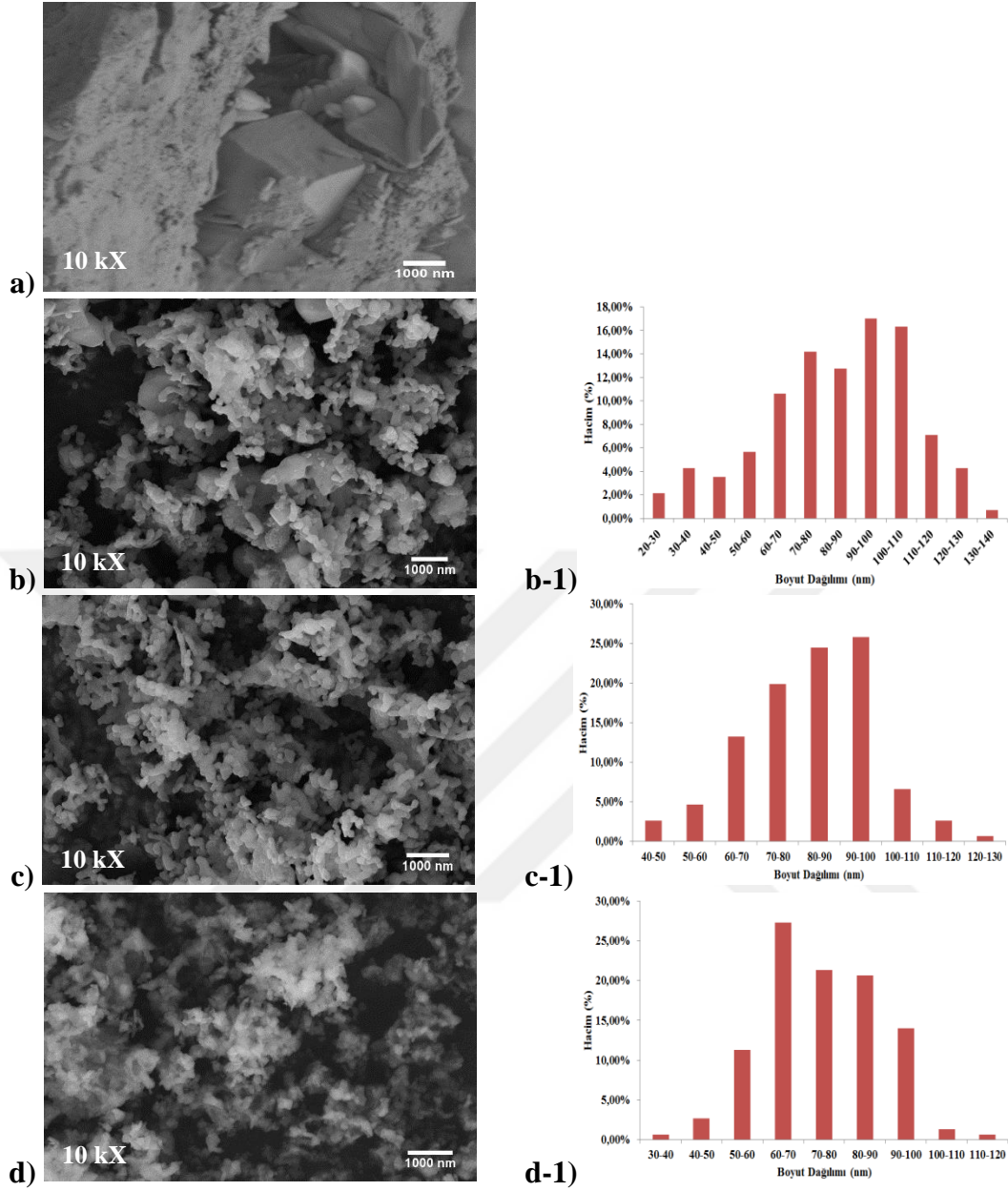
Sonuç olarak, reaksiyon sıcaklığından bağımsız olarak sentez sürecinde belirli sıcaklıklarda farklı SA:KN oranlarında sitrik asit kullanımının son üründe vaterit yansımalarının bulunmamasını sağladığı sonucuna ulaşılmaktadır. Ayrıca yansımaların şiddetinde ve yarı maksimum tam genişlik (FWHM)’de oluşan değişimler kristal yapısı ve parçacık boyutundaki değişimlere işaret etmektedir. Kristal yapı ve parçacık boyutundaki morfolojik ve boyut değişimleri daha sonra SEM mikrografiklerinin analizi ile daha ayrıntılı incelenecektir.

5.3. CaCO₃ Nanoparçacıkların Morfolojik Analizleri

Şekil 5.15.'de 100°C sıcaklıkta artan sitrik asit oranlarında sentezlenen parçacıklarının 10000 X büyütme ölçeklerindeki SEM mikrografikleri ve boyut histogramları verilmiştir. Parçacık boyut dağılımı ve morfolojisinin sitrik asit oranı ile değiştiği görülmüştür.

CaCO₃ parçacıklarının vaterit ve kalsit gibi farklı kristal yapıların bir arada bulunduğu gözlenmesi XRD ve FTIR'dan elde edilen sonuçları desteklemektedir. Şekil 5.15(a) incelendiğinde parçacık sentezi sırasında sitrik asit kullanılmadığında parçalanmamış yapıların olduğu ve parçacık oluşumunun 1 mikronun üzerinde olduğu gözlenmektedir. Sonuç olarak, sitrik asit kullanımı olmadığında nanoparçacık elde edilemediği sonucuna ulaşılmıştır. Bu parçalı yapılar Şekil 5.15 (b, b-1) incelendiğinde sitrik asit etkisi ile parçalanarak pirinç tanelerine benzeyen uzun ve yuvarlak kristal polimorf yapılar sergilemektedir. SA:KN=0,25:1 koşullarında üretilen nanoparçacık boyutlarının 20 ila 140 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. Sentezlenen nanoparçacıkların %70'inin 100 nm'den küçük olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.15 (c, c-1) incelendiğinde ise Şekil 5.15 (c, c-1)'e göre daha homojen dağılım gösterdiği ve artan sitrik asit oranının etkisi ile parçalanarak CaCO₃ nanoparçacıklarının %90'nının 100 nm'den küçük boyutlara ulaştığı görülmüştür. SA:KN oranı 01,5:1'ye ulaştığında ise (Şekil 5.16(d)) nanoparçacıkların %98'sinin 100 nm'den daha küçük olduğu ve boyut dağılımının daha homojen bir hale geldiği görülmektedir. Ancak azalan nanoparçacık boyutu ile aglomerasyonun arttığı gözlenmiştir [99].

Şekil 5.16'da 125°C sıcaklıkta artan sitrik asit oranlarında sentezlenen nanoparçacıklarının 10000 X büyütme ölçeklerindeki SEM mikrografikleri ve boyut histogramları verilmiştir. Nanoparçacık sentezi sürecinde sitrik asit kullanılmadığında nanoparçacık boyutuna (<100 nm) inmeyen boyutlarda yapıların olduğu Şekil 5.16(a)'da görülmektedir. Şekil 5.16(b) incelendiğinde, SA:KN =0,25:1 oranında elde edilen nanoparçacıkların 260 nm'ye kadar uzanan oldukça heterojen bir boyut dağılımı sergilediği söylenebilir. Bu koşullarda elde edilen nanoparçacıkların yalnız %21'i 125 nm'nin altında bir boyut dağılımı göstermiştir.



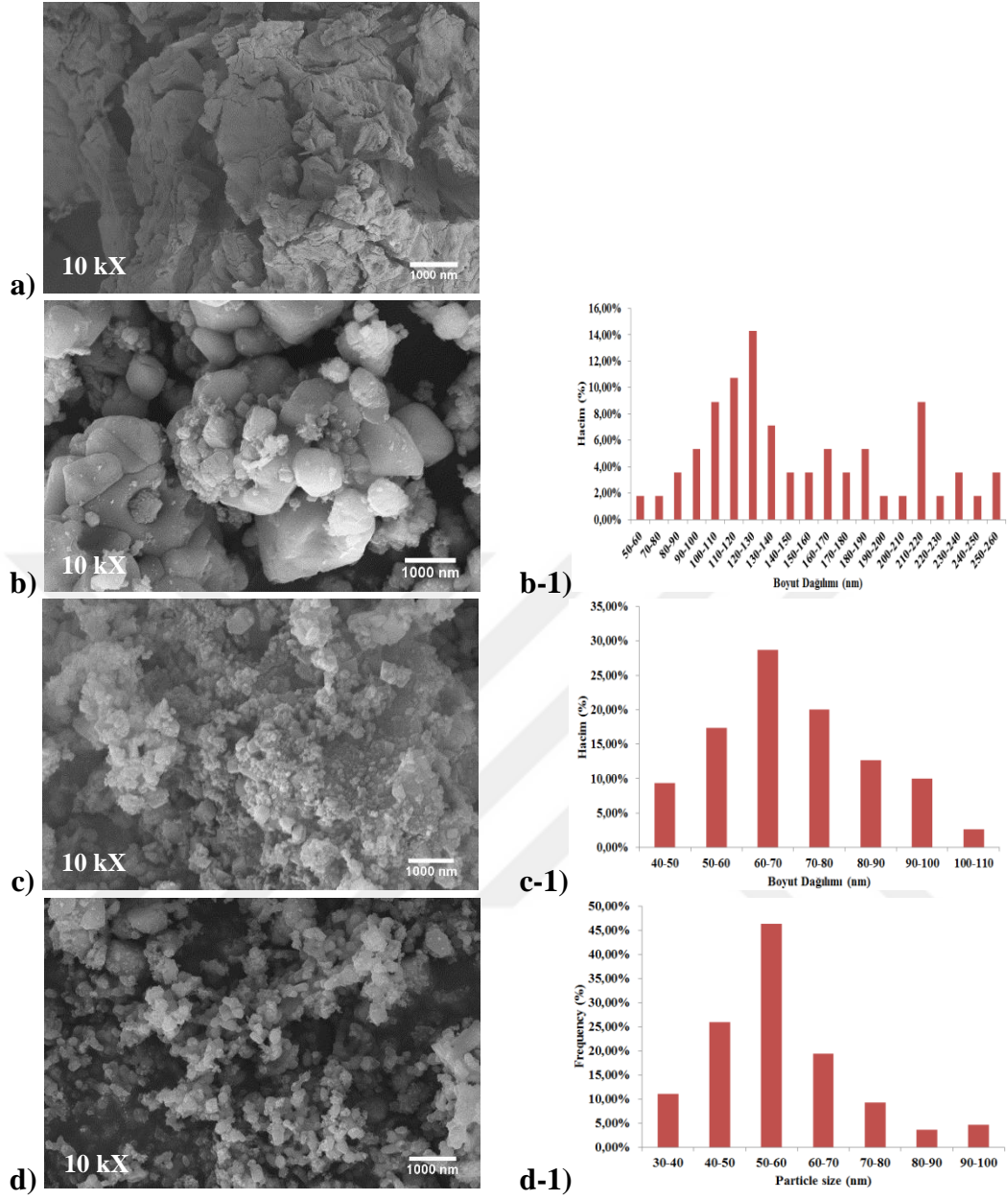
Şekil 5.15. 100°C'de farklı sitrik asit oranlarında CaCO₃ nanoparçacıklarının SEM mikrografikleri ve boyut dağılım grafikleri

Şekil 5.16(c) incelendiğinde ise artan sitrik asit oranının etkisiyle ayrılan CaCO₃ nanoparçacıklarının boyut dağılımının 110 nm'ye kadar uzandığı, nanoparçacıkların %92'sinin 100 nm'den küçük olduğu ve Şekil 5.16(a)'ya kıyasla daha homojen bir dağılım gösterdiği açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 5.16(d) incelendiğinde oldukça dar ve homojen bir boyut dağılımı sergilediği nanoparçacıkların 100 nm'nin altında bir boyut dağılımı sergilediği ve %98'sinin 50-60 nm olduğu görülmüştür. Ayrıca aynı sitrik asit oranında ve 100°C'de sentezlenen nanoparçacıklara (Şekil 5.15(d)) kıyasla

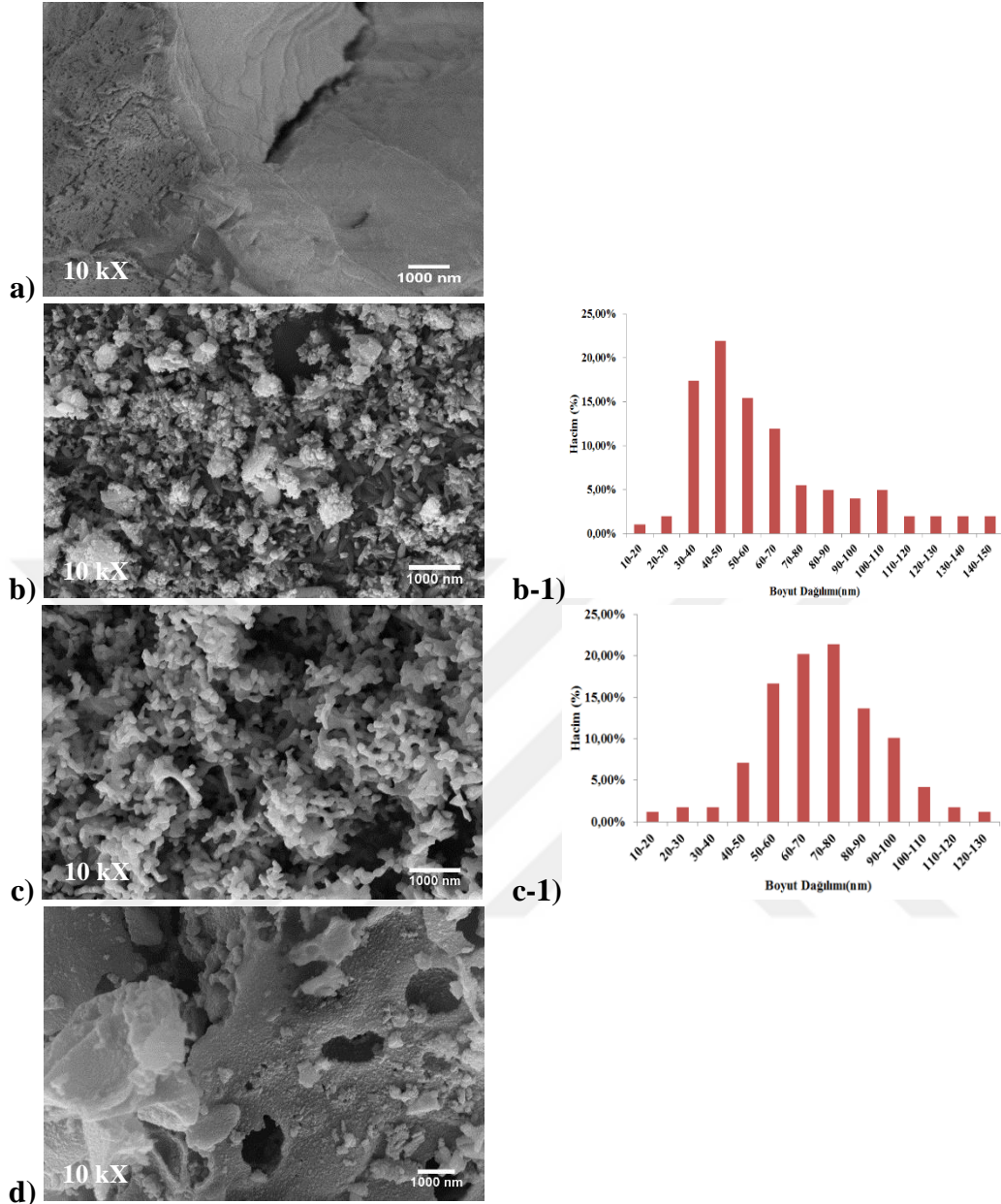
aglomerasyon sorununun daha az sıklıkta olduğu açıkça görülmektedir. Elde edilen parçacıkların nanoparçacık tanımına uygun olarak [99, 100], 100 nm'nin altında bir boyut dağılımı sergilemesi, aglomerasyonun bağıl olarak az olması ve homojen bir boyut dağılımı sergilemesi nedeniyle nanoparçacık katkılı polimer matrisli kompozit film üretimi aşamasında, SA:KN oranı 1,5:1 olan ve 125°C'de sentezlenen (Şekil 5.16(d)) nanoparçacıklar kullanılmıştır.

Şekil 5.17'de 150°C sıcaklıkta artan sitrik asit oranlarında sentezlenen nanoparçacıklarının 10000 X büyütme ölçeklerindeki SEM mikrografikleri ve boyut histogramları verilmiştir. Sentez esnasında sitrik asit kullanılmaması durumunda Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'de de gözlenen ve nanoparçacık tanımına uymayan yapılar elde edilmiştir. Şekil 5.17(b) incelendiğinde, elde edilen nanoparçacıkların 150 nm'ye kadar büyüdüğü, heterojen bir boyut dağılımı sergilediği ve nanoparçacıkların %84'ünün 100 nm'nin altında olduğu gözlenmiştir. Şekil 5.17(c) incelendiğinde ise nanoparçacıkların boyut dağılımının 130 nm'ye kadar uzandığı, nanoparçacıkların %94'ünün 100 nm'den küçük olduğu ve heterojen bir boyut dağılımı sergilediği görülmüştür.

Şekil 5.17(d) sıcaklık ve sitrik asit oranlarının bu çalışma kapsamında belirlenen en yüksek seviyelere ulaştığı durumu yansıtmaktadır. Bu sentez koşulları SEM mikrografisinden çap ölçümü yapılamayacak seviyede bir agregasyon sorunu ile sonuçlanmıştır. Elde edilen yapının parçalanarak tanecik boyutunun küçülmesi ile nanoparçacıkların bağlanma yüzey alanı artmıştır. Yüksek sitrik asit oranı nedeniyle yapıda eser miktarda kalan sitrik asitin (Şekil 5.7) içerdiği radikal gruplardan dolayı nanoparçacık yüzey gerilimi azalmıştır [101, 102]. Bağlanma yüzey gerilimindeki azalış ve yüzey alanındaki artış sonucunda CaCO₃ nanoparçacıkları arasındaki elektrostatik itme kuvvetinin azalması ile taneciklerin topaklandığı ve aglomeralar meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 5.16. 125°C'de farklı sitrik asit oranlarında CaCO₃ nanoparçacıklarının SEM mikrografikleri ve boyut dağılım grafikleri

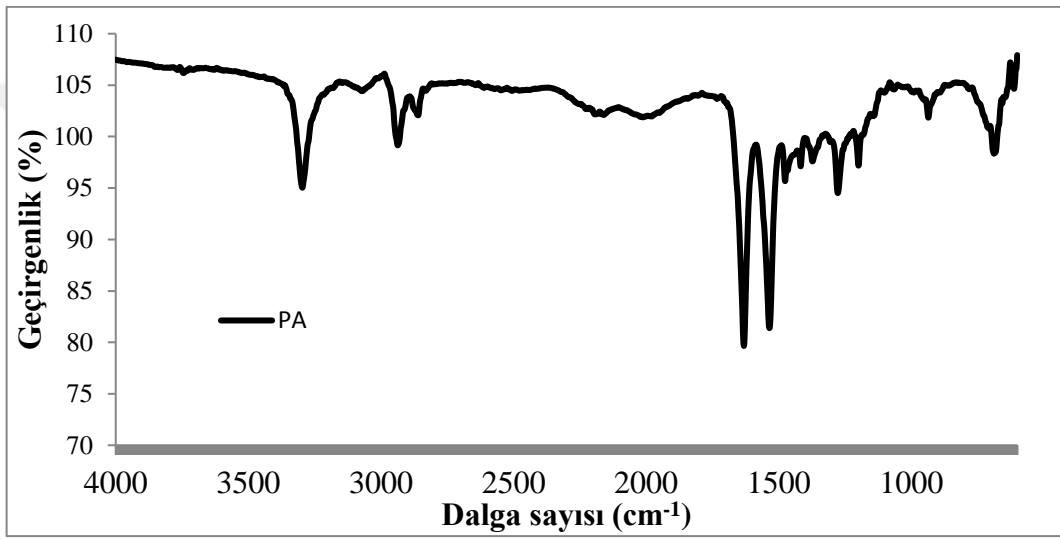


Şekil 5.17. 150°C 'de farklı sitrik asit oranlarında CaCO_3 nanoparçacıklarının SEM mikrografikleri ve boyut dağılım grafikleri

5.4. Kompozit Filmlerin Fourier Dönüştürümlü İnfrared (FTIR) Spektroskopisi Analizi

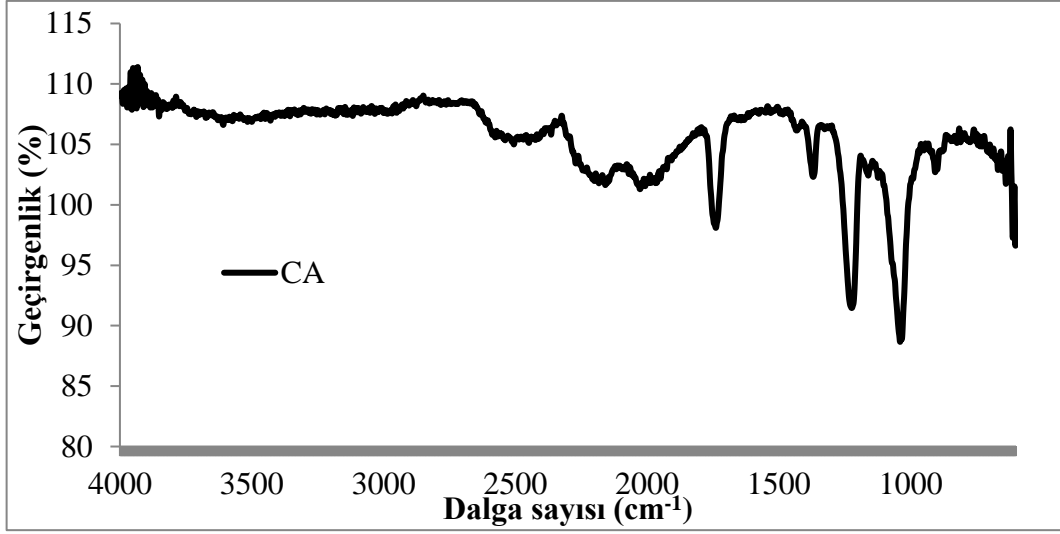
Kompozit filmlerin yapısındaki fonksiyonel grupların tayini ve PA matrisine eklenen selüloz asetat polimerinin ve CaCO_3 nanoparçacığının PA matrisle ve birbiriyle etkileşimlerini incelemek amacıyla FTIR spektrumları kullanılmıştır. Şekil 5.18'da saf PA filmin FTIR spektrumu verilmiştir.

Şekil 5.18 incelendiğinde, 3300 cm^{-1} 'de gözlenen pik N-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir [103]. 3080 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise N-H düzlem içi bükülmesini simgelemektedir [104]. 2931 cm^{-1} 'de CH_2 asimetrik ve 2859 cm^{-1} 'de CH_2 simetrik bantlarını göstermektedir [105]. 1640 cm^{-1} 'de amid I grubu (C=O) gerilmesinden kaynaklanan şiddetli bir pik görülmektedir [103]. 1540 cm^{-1} 'de N-H eğilmesi ile C-N gerilmesinin birleşimiyle ortaya çıkan amid II grubunun karakteristik piki görülmüştür. 1369 cm^{-1} 'de bulunan pik amid III grubuna ve 940 cm^{-1} 'de görülen pik amid IV grubuna karşılık gelmektedir [104, 106].



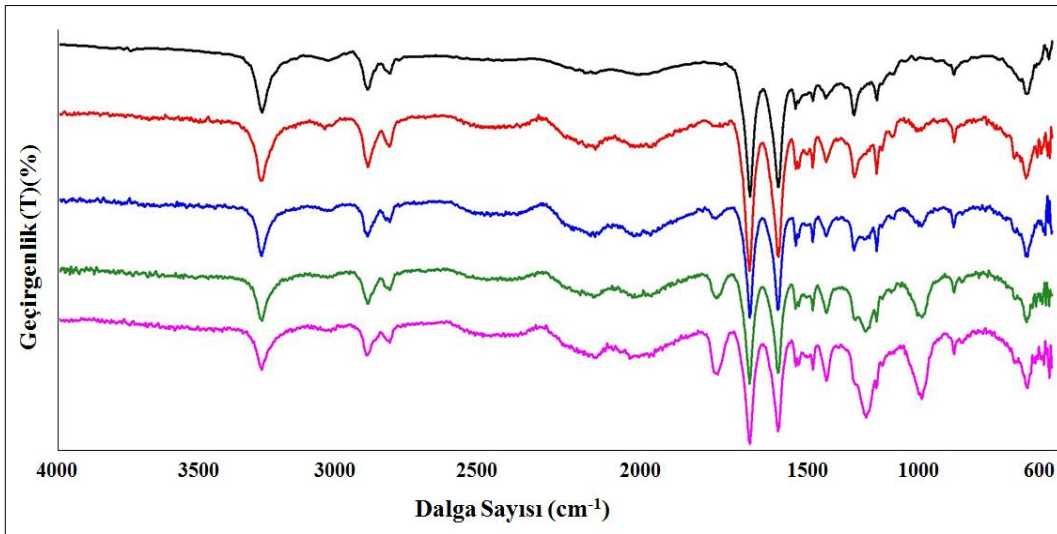
Şekil 5.18. Saf PA filminin FTIR Spektrumu

Şekil 5.19'da verilen CA polimerinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 3600-3250 cm^{-1} arasında gözlenen zayıf şiddetli geniş bant, O-H hidroksil gruplarının gerilme titreşim bantlarını göstermektedir. 1751 cm^{-1} 'de karboksilik asit içinde C=O germe titreşimine ait asetil gruplarının karakteristik piki görülmektedir [107, 108]. 1380 cm^{-1} 'de asetat yapısında yer alan CH_3 grubuna karşılık gelen pik görülmektedir. Ester grubunun C-O-C asimetrik gerilim bantlarına karşılık gelen pik 1228 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. 1045 cm^{-1} 'de elde edilen pik ise, selüloz asetatta mevcut olan piranoz halkasına karşılık gelmektedir [109].



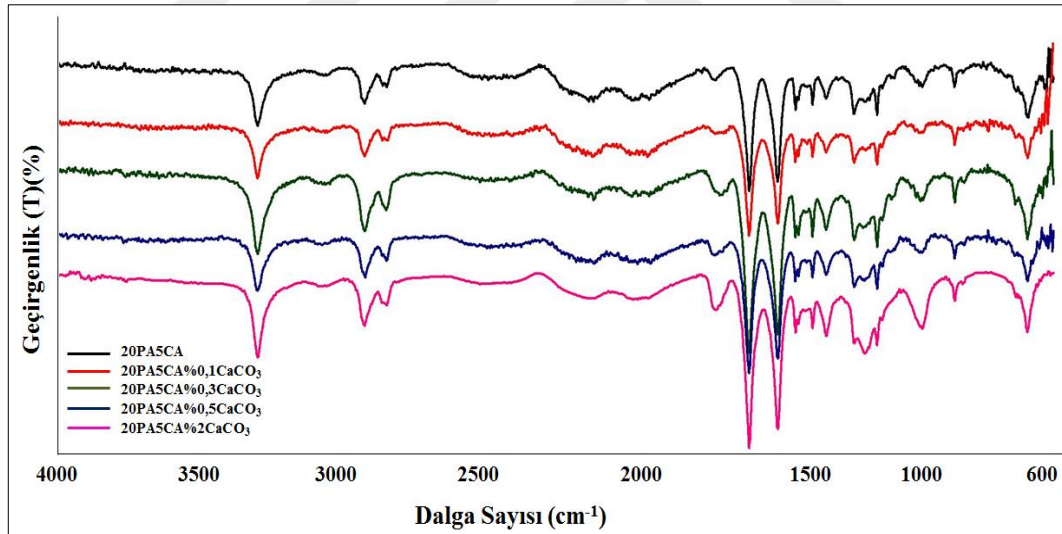
Şekil 5.19. Selüloz asetatın FTIR Spektrumu

CA/PA kompozit filmlerin FTIR Spektrumu Şekil 5.20’de verilmiştir. PA/CA kompozit filmlerin FTIR Spektrumu incelendiğinde, selüloz asetat FTIR spektrumunda (Şekil 5.20) 1741 cm^{-1} ’de bulunan ve CA’nın karbonil grubuna karşılık gelen bandın 1757 cm^{-1} ’e kaydığı ve CA bileşiminin PA matristeki artışı ile şiddetinin belirgin şekilde arttığı gözlenmektedir. Asetil grubunun karakteristik bandının ise 1228 cm^{-1} ’den 1235 cm^{-1} ’e kaydığı görülmektedir. Ayrıca 1045 cm^{-1} ’de görülen ve selüloz asetat yapısındaki piranoz halkasına karşılık gelen karakteristik piklerin pik şiddetinin CA bileşiminin PA matristeki artışı ile belirgin şekilde arttığı gözlenmektedir. Bunun sebebi, PA’daki amid gruplarının CA’nın karbonil gruplarıyla arasında oluşan hidrojen bağları yoluyla moleküler seviyedeki güçlü etkileşimleri olarak açıklanabilir [104].



Şekil 5.20. PA/CA kompozit filmlerin FTIR Spektrumu

Farklı oranlarda CaCO_3 nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmin FTIR spektrumu Şekil 5.21’de verilmiştir. CaCO_3 nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmin FTIR spektrumu, PA/CA kompozit filmlerin FTIR Spektrumu ile karşılaştırıldığında, CaCO_3 nanoparçacıkların yapıya eklenmesi sonucunda fonksiyonel grupların frekanslarında küçük aralıklarda kaymalarla birlikte benzer FTIR spektrumlarını yansıttığı görülmektedir. Sonuç olarak CaCO_3 nanoparçacıkların, polimer kompozit matrisin kimyasal yapısında herhangi bir değişime yol açmadan yapıda yer aldığı açıkça görülmektedir. Kompozit filmlerde, organik matris ve inorganik katkı maddesi arasındaki uyumsuzluk sonucu çoğu zaman homojen bir yapı gözlenmemektedir [110]. Bunun yanı sıra, Şekil 5.21’de sergilendiği üzere bu çalışmada polimer matris ve inorganik katkı mükemmel bir uyum göstermişlerdir. Kompozit polimer yapısından oluşan organik matris ile inorganik CaCO_3 nanoparçacıkları arasındaki uyum, PA ve CA polimerlerinin yapısında karbonat ve karboksil gruplarının hali hazırda bulunması ile açıklanabilir.



Şekil 5.21. Farklı oranlarda CaCO_3 nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filminin FTIR spektrumu

5.5. Kompozit Filmlerin Termogravimetrik Analiz (TGA)

PA filmi ve PA/CA kompozit filmlerin termal bozunma eğrileri Şekil 5.22’de verilmiştir. PA filmi ve PA/CA kompozit filmlerinin TGA verileri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

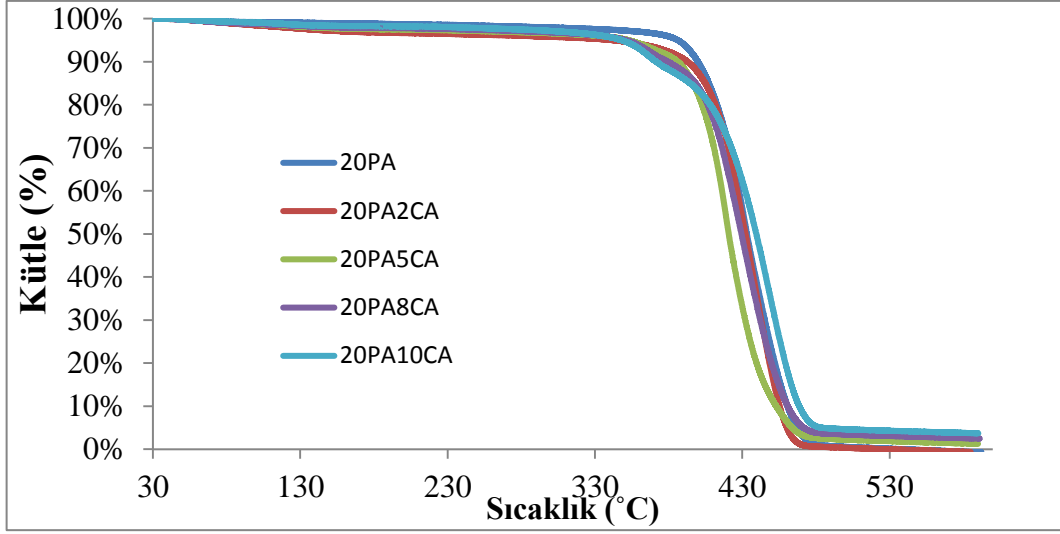
Saf PA filmi literatür [74, 85] ile uyumlu olarak 384°C ’den başlayan ve 600°C ’de %93 toplam kütle kaybına ulaşan termal bozunma davranışı sergilemektedir.

PA polimerlerinin ortam nemini absorpladığı bilinmektedir. Saf PA filminin TGA eğrisinde görülen 100-150°C sıcaklık aralığındaki kütle kaybı absorblanan suyun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. [111, 112]. Daha sonra sıcaklığın artmasıyla 384°C civarında bozunma hızı maksimum değerine ulaşarak polimer ana zincirinin bozunma süreci başlamıştır. PA'nın 384°C'deki ana zincir bozunma basamağından sonra ise aromatik yapıların bozunma süreci başlamıştır.

PA/CA kompozit filmlerin termogramları incelendiğinde kompozit filmlerin tek basamaklı termal bozunma davranışı sergilediği görülmektedir. PA yapısındaki amid grupları ile CA yapısındaki karbonil gruplarının güçlü bir etkileşim içinde olması, makro düzeyde saf madde gibi davranarak tek basamaklı termal bozunma davranışı sergilemelerini sağlamıştır. Bu sonuç FTIR analizi sonucu ile örtüşmektedir. PA/CA kompozit filmlerin TGA eğrileri, saf PA filmi ile karşılaştırıldığında, T_{onset} değerlerinde az miktarda bir azalma olduğu görülmektedir (Şekil 5.22).

Çizelge 5.1. PA filmi ve PA/CA kompozit filmlerinin TGA verileri

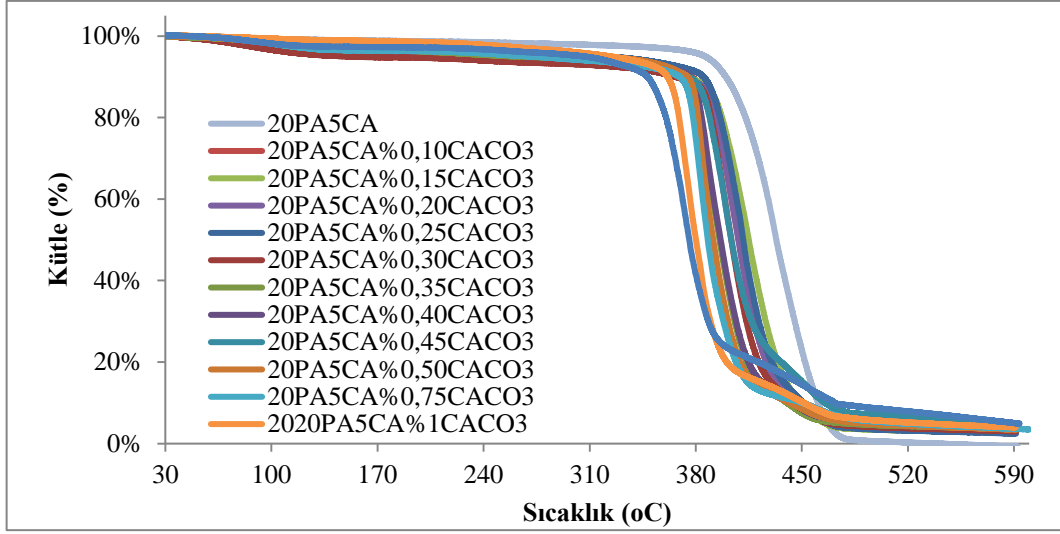
Numune	T_{onset} (°C)	M_{onset} (%)
20PA	384,08	97,86
20PA2CA	382,74	95,03
20PA5CA	380,85	94,13
20PA8CA	376,98	93,97
20PA10CA	375,10	91,27



Şekil 5.22. PA filmi ve PA/CA kompozit filmlerin termal bozunma eğrileri

Farklı oranlarda CaCO_3 nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerin termal bozunma eğrileri Şekil 5.23’de verilmiştir. Farklı oranlarda CaCO_3 nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerine ait TGA verileri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Şekil 5.23 incelendiğinde, PA/CA kompozit filmlerin yapısına %0,1-2 arasında CaCO_3 nanoparçacık eklenmesiyle hazırlanan kompozit filmler, katkısız 20PA5CA kompozit filmi ile kıyaslandığında T_{onset} değerlerinde az miktarda azalma olduğunu ve bozunmadan kalan kütle miktarının da CaCO_3 yüzdesi ile arttığı sonucuna varılmıştır. Nanoparçacıkların topaklanma eğiliminin oldukça yüksek olması [113] ve polimer matris içerisindeki nanoparçacık oranı arttıkça aglomera oluşumunun artışı ile kompozit malzemenin termal iletkenliğini artarak [74] ısının kompozit malzeme içinde daha etkin aktarımı ile sonuçlanmıştır.



Şekil 5.23. Farklı oranlarda CaCO_3 nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerin termal bozunma eğrileri

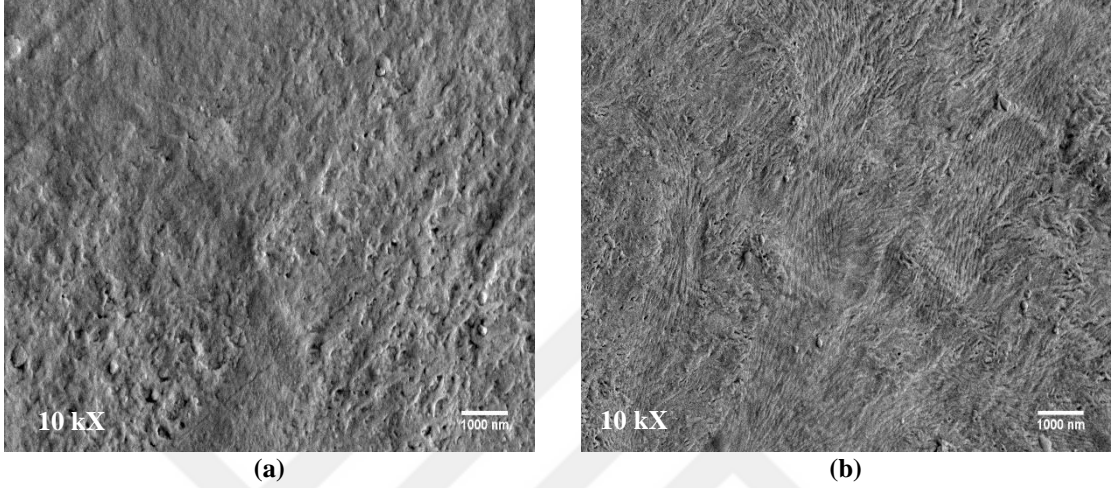
Çizelge 5.2. Farklı oranlarda CaCO_3 nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerine ait TGA verileri

Numune	T_{onset} (°C)	M_{onset} (%)
20PA5CA	380,85	94,13
20PA5CA%0,10	371,88	93,24
20PA5CA%0,15	377,96	92,42
20PA5CA%0,20	376,96	92,51
20PA5CA%0,25	377,04	94,36
20PA5CA%0,30	374,25	91,36
20PA5CA%0,35	366,78	93,40
20PA5CA%0,40	368,24	94,42
20PA5CA%0,45	367,54	94,69
20PA5CA%0,50	364,14	95,36
20PA5CA%0,75	352,90	93,41
20PA5CA%1	342,64	97,90
20PA5CA%2	332,68	96,03

5.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

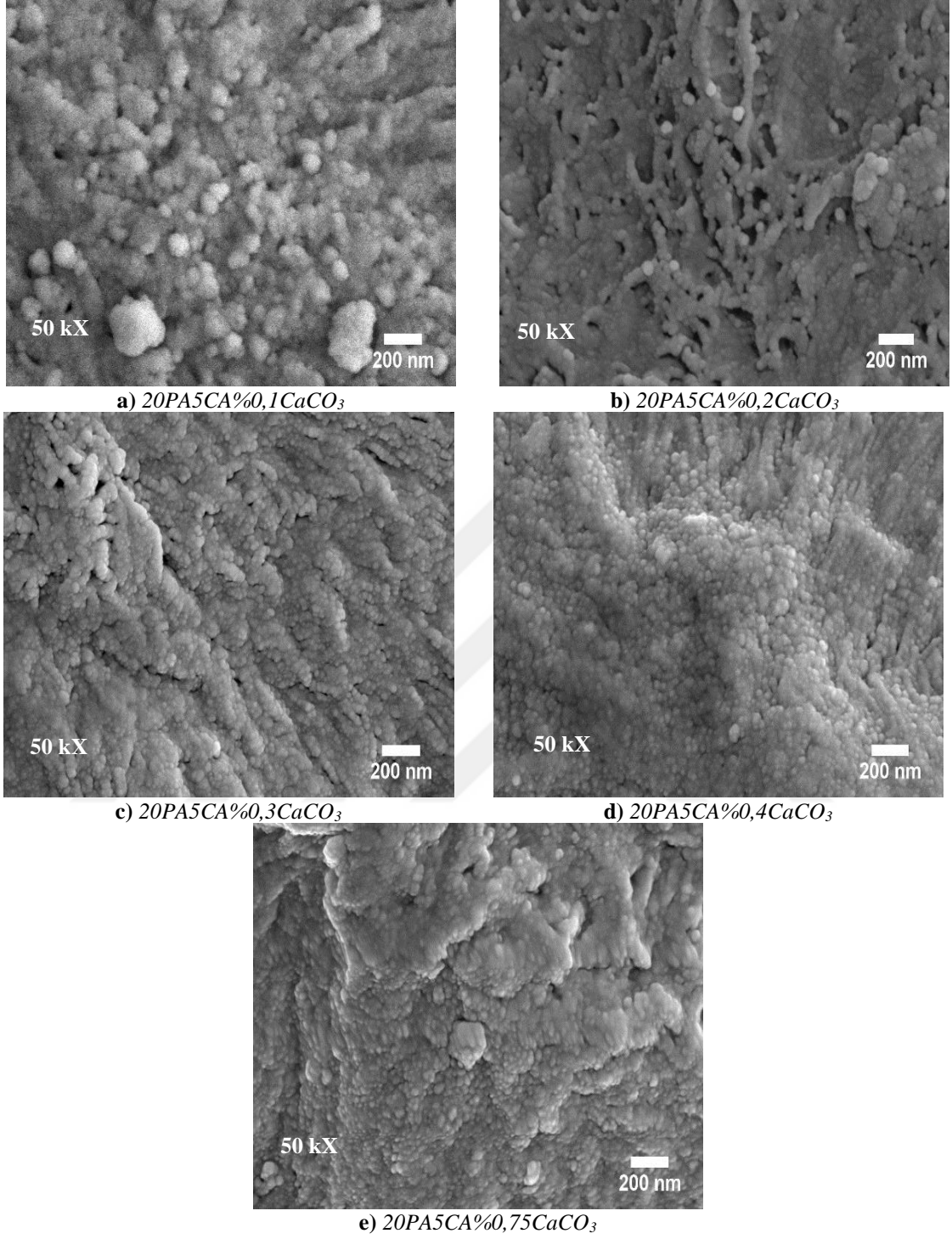
Şekil 5.24'de saf PA ve 20PA5CA kompozit filminin 10000 X büyütme ölçeğindeki SEM mikrografikleri verilmiştir. Saf PA filminin morfolojik yapısının CA polimerinin yapıya katılmasıyla oldukça değiştiği görülmüştür. Şekil 5.24(a) incelendiğinde saf PA'nın boşluklu ve parçalı yapılar sergilediği dikkat çekmektedir. Bu boşluklar malzemenin mekanik dayanımında zayıflamalara neden olmaktadır. Şekil

5.24(b)'de yapıya CA eklenmesi sonucunda saf PA filminin boşluklarının gözden kaybolduğu ve film yüzeyinin lifsi bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. FTIR sonuçlarında görülen CA ile PA arasında oluşan ara yüzey bağlarının morfolojik yapıdaki bu önemli değişime neden olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.24. Saf PA (a) ve 20PA5CA (b) kompozit filmlerinin SEM mikrografikleri

Şekil 5.25'de farklı oranlarda CaCO_3 nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin 50000 X büyütme ölçeğindeki SEM mikrografikleri verilmiştir. SEM mikrografikleri incelendiğinde CaCO_3 nanoparçacıklarının homojen dağılımı sonucunda lifsi 20PA5CA kompozit film yüzeylerinin nanoparçacık ile kaplandığı görülmektedir. Nanoparçacıkları bazı bölgelerde aglomeralar oluşturduğu göze çarpmaktadır. Bunun nedeni nanoparçacıkların topaklanma eğiliminin oldukça yüksek olması [113], artan nanoparçacık katkı oranı ile aglomera oluşumunun artışı ve uygulanan gerilimin malzeme içinde homojen dağılmayıp belirli noktalarda (stres merkezi) toplanmasından kaynaklanmaktadır [114, 115]. Bir başka deyişle kompozit malzeme içinde aglomeraların büyümesi ile malzeme içinde kusurlu bölgelerin ve stres merkezlerinin oluşmasıdır.



Şekil 5.25. Farklı oranlarda $CaCO_3$ nanoparçacık katkılı kompozit filmlerinin SEM mikrografikleri

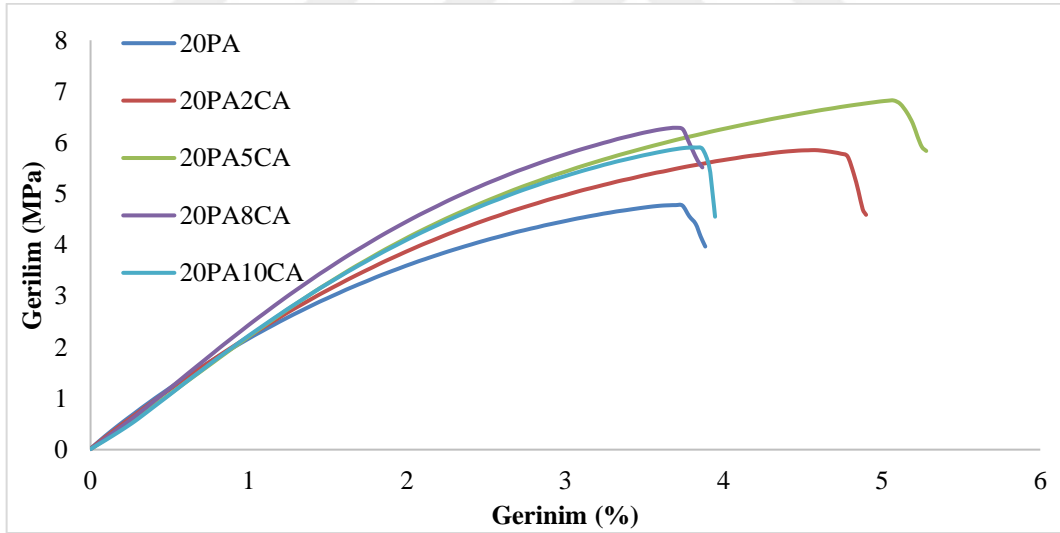
5.7. Kompozit Filmlerin Çekme Testi

PA/CA kompozit filmlerin ortalama film kalınlıkları ve çekme testi verileri Çizelge 5.3’de verilmiştir. Şekil 5.26’da ise PA saf filmi ve PA/CA kompozit filmlerin gerilim-gerinim (%) eğrileri verilmiştir.

Çizelge 5.3. PA/CA kompozit filmlerin ortalama film kalınlıkları ve mekanik test sonuçları

Numune	Ortalama Film Kalınlıkları (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopma Anındaki Uzama (%)
20PA	1,30	4,76	234,80	3,88
20PA2CA	1,33	5,85	229,44	4,89
20PA5CA	1,34	6,82	236,85	5,27
20PA8CA	1,30	6,28	263,17	3,86
20PA10CA	1,23	5,90	240,53	3,94

Şekil 5.27’de PA/CA kompozit filmlerinin çekme dayanımları verilmektedir. PA matrisi içerisinde CA miktarı arttıkça Şekil 5.26’da da görüldüğü gibi, filmlerin çekme dayanımı 6,82 MPa’a kadar artmış ancak CA katkı oranı %8’e ulaştığında çekme dayanımının 6,28 MPa’a düştüğü görülmüştür. Kompozit filmlerin çekme dayanımındaki artış, PA’nın amid grubundaki azotun CA’nın karboksil grubundaki hidrojen ile ara yüzey etkileşimine girmesinden kaynaklanmaktadır [107, 115].

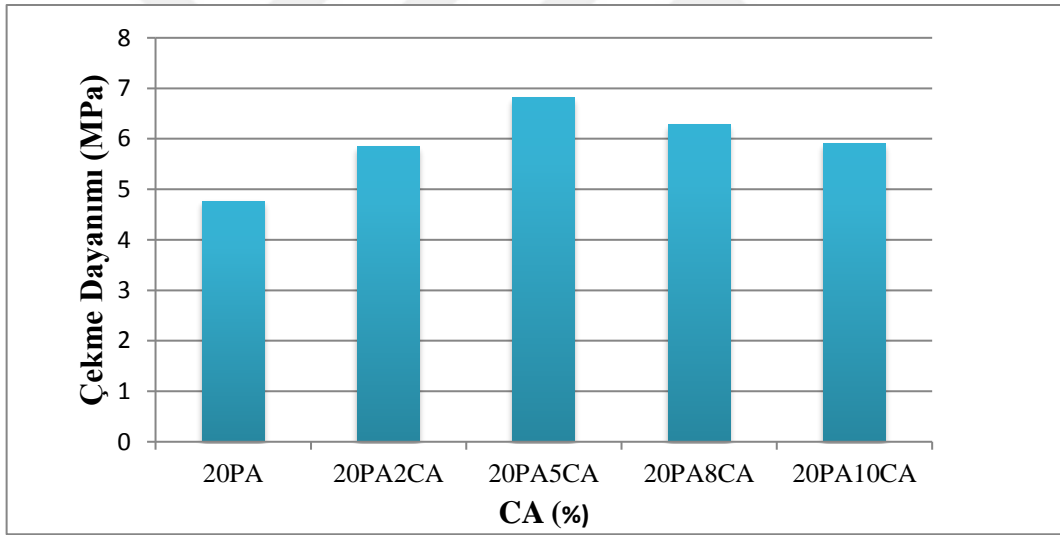


Şekil 5.26. PA saf filmi ve PA/CA kompozit filmleri Gerilim - Gerinim (%) eğrileri

CaCO₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin ortalama film kalınlıkları ve çekme dayanımı, Young modülü ve kopma anındaki uzama oranı değerleri Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. $CaCO_3$ nanoparçacık katkı PA/CA kompozit filmlerin ortalama film kalınlıkları ve mekanik test sonuçları

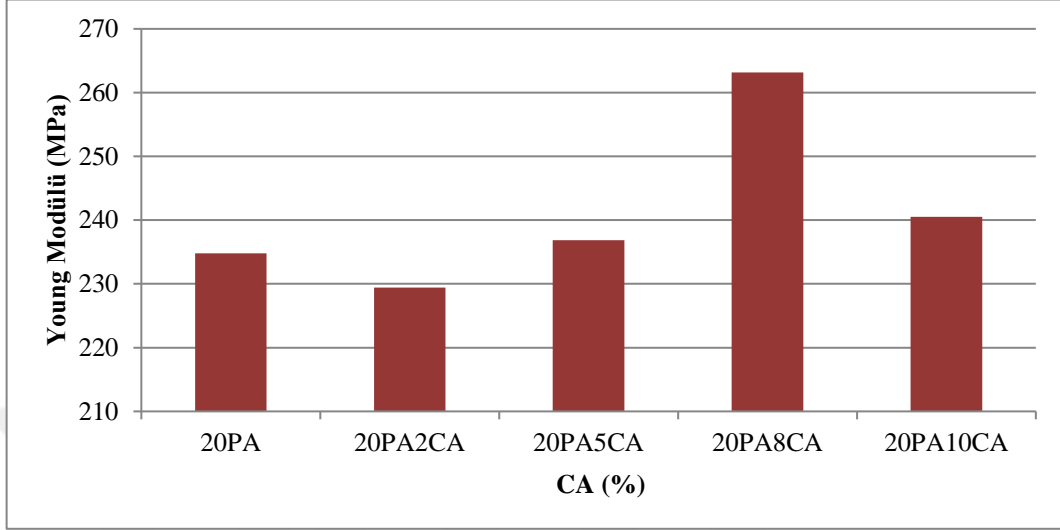
Numune	Ortalama Film Kalınlıkları (mm)	Çekme Dayanımı (MPa)	Young Modülü (MPa)	Kopma Anındaki Uzama Oranı (%)
20PA5CA	1,34	6,82	236,85	5,27
20PA5CA%0,25 $CaCO_3$	1,30	8,41	215,10	12,24
20PA5CA%0,30 $CaCO_3$	1,36	9,67	227,68	13,07
20PA5CA%0,35 $CaCO_3$	1,34	13,93	325,77	13,78
20PA5CA%0,40 $CaCO_3$	1,53	15,49	337,92	14,28
20PA5CA%0,45 $CaCO_3$	1,45	13,49	291,78	12,78
20PA5CA%0,50 $CaCO_3$	1,37	8,19	246,92	10,03
20PA5CA%0,75 $CaCO_3$	1,49	7,55	193,15	10,20
20PA5CA%1 $CaCO_3$	1,52	7,71	224,09	9,44
20PA5CA%2 $CaCO_3$	1,46	6,57	237,48	5,80



Şekil 5.27. PA/CA kompozit filmlerin çekme dayanımı

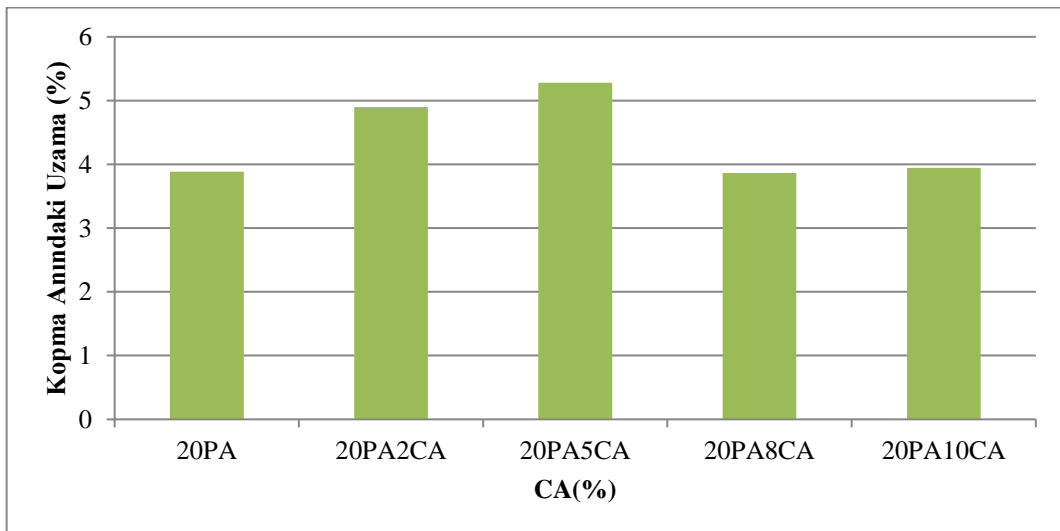
Şekil 5.28’de PA/CA kompozit filmlerinin Young modülü değerleri verilmektedir. Şekil 5.28’den de görüldüğü gibi, en yüksek Young modülünün %8 CA katkısı bulunan 20PA8CA kompozit filmine ait olduğu görülmektedir. Ancak %10’a yükselen CA katkı oranı ile filmin Young modülünün 240 MPa’a düştüğü görülmüştür. PA matrisinde %8’den yüksek miktarlarda CA katkı oranının Young modülünü büyük oranda düşürdüğü sonucuna varılmıştır. %8 CA katkı oranından daha yüksek oranlarda, çekme dayanımı, Young modülü ve kopma anında uzama oranı gibi mekanik özelliklerde meydana gelen azalışın PA ve CA arasında hidrojen bağları

aracılığıyla meydana gelen güçlü etkileşimlerin, poliamid zincir yapısını ve zincirler arası etkileşimlerle oluşturduğu kristal yapısını etkilediği düşünülmektedir.



Şekil 5.28. PA/CA kompozit filmlerin Young modülü değerleri

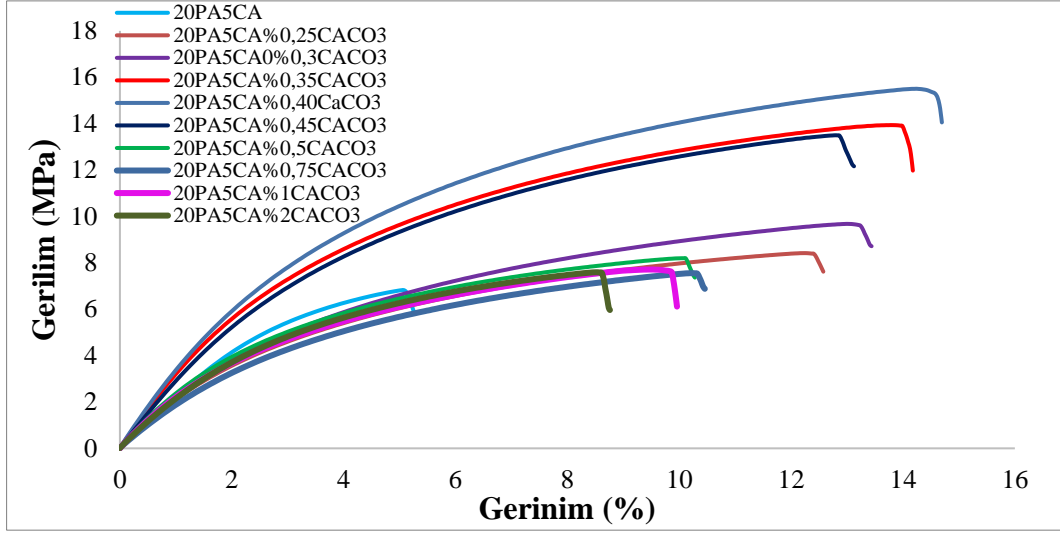
Şekil 5.29’da PA/CA kompozit filmlerinin kopma anındaki uzama oranları (%) verilmektedir. Şekil 5.29 incelendiğinde artan CA miktarı ile birlikte kopma anındaki uzama yüzdesi %5 CA oranına kadar artmıştır; daha yüksek miktarlarda ise azaldığı görülmektedir. Çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama yüzdesindeki gelişme nedeniyle nanoparçacık katkılı polimer matrisli kompozit filmlerin üretiminde %5CA oranında hazırlanan 20PA5CA kompozit filmlerinin sahip olduğu bileşim polimer matris olarak kullanılmıştır.



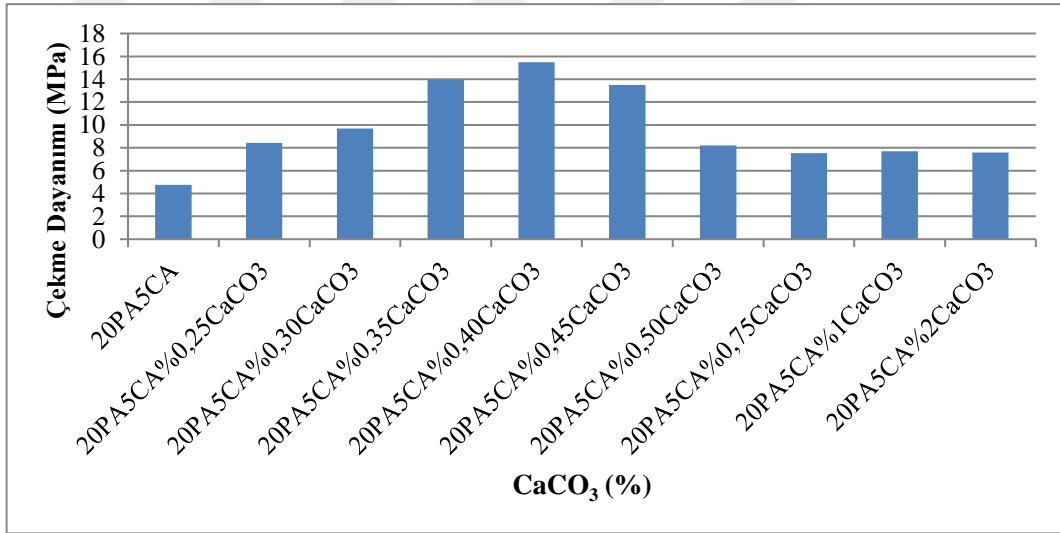
Şekil 5.29. PA/CA Kompozit filmlerin kopma anındaki uzama (%) miktarları

CaCO₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin gerilim-gerinim(%) eğrileri Şekil 5.30'da ve çekme dayanımı değerleri Şekil 5.31'de verilmiştir. Şekil 5.16.(d)'deki SEM mikrografiklerinden ve Şekil 5.6'daki FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak, parçacık boyutu ve boyut dağılımı olarak en uygun görülen nanoparçacıklar (CaCO₃-2) kompozit filme üretimi aşamasında katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. 20PA5CA kompozit polimer matrisine kütlece %1 oranında CaCO₃ nanoparçacık katkısı; çekme dayanımının 7,71 MPa'a, Young modülünün 224,09 MPa'a ve kopma anında uzama oranının %9,44'e yükselmesiyle sonuçlanmıştır. %2 oranında CaCO₃ nanoparçacık katkısı ise çekme dayanımının 6,57 MPa'a, Young modülünün 237,48 MPa'a ve kopmada anındaki uzama oranının %5,80'e düşmesine neden olmuştur. Bu nedenle optimum CaCO₃ nanoparçacık katkı oranının araştırılması çalışmaları %1'den daha az oranları ile sürdürülmüştür.

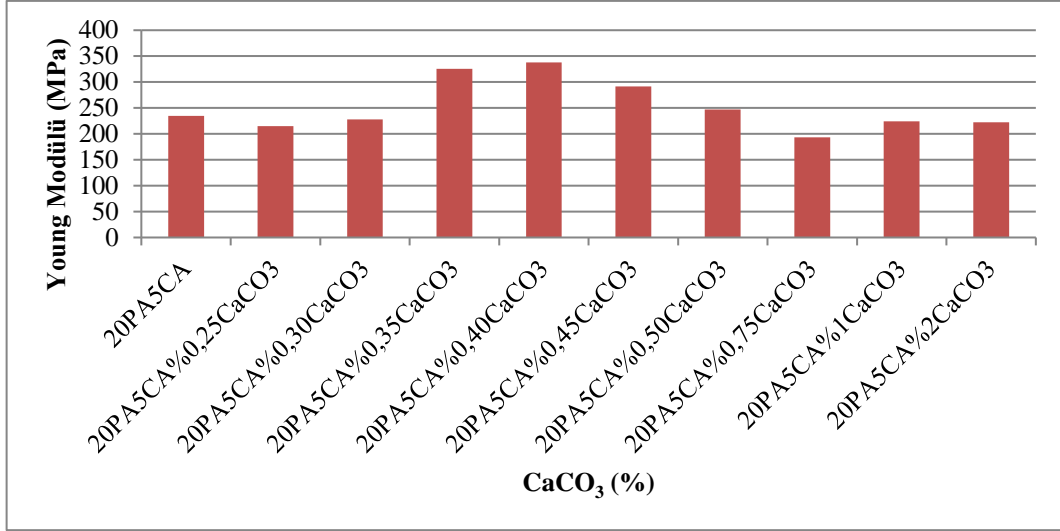
Kütlece %0,1'den %0,4'e kadar artan nanoparçacık katkı oranlarıyla malzemenin çekme direncinin arttığı ve bu noktada çekme dayanımını en yüksek seviyeye ulaştığı (15,49 MPa), daha sonra ise çekme direncinin azalmaya başladığı görülmüştür. Bu durum %0,4 CaCO₃ nanoparçacık oranından daha yüksek oranlarda, Şekil 5.25 (d)'deki SEM mikrografiklerinden de görüldüğü gibi malzemenin içerisinde nanoparçacık topaklanmalarının oluşturduğu kusurların mekanik özelliklere yansması olarak değerlendirilmektedir. CaCO₃ nanoparçacık katkı maddesi miktarı arttıkça nanoparçacıklar topaklanarak kümelenmeler oluşturmakta ve bu nedenle kompozit filmin bazı noktalarında kusurlar ve stres merkezleri meydana gelmektedir. Nanoparçacık aglomeralarının, uygulanan gerilimin malzeme içerisinde homojen yayılımına engel olarak çekme dayanımlarında belirgin azalmalara neden olduğu Wicaksono vd. (2019, s.042019) ve Sonawane vd. (2009, s.44) tarafından da desteklenmektedir [71, 116].



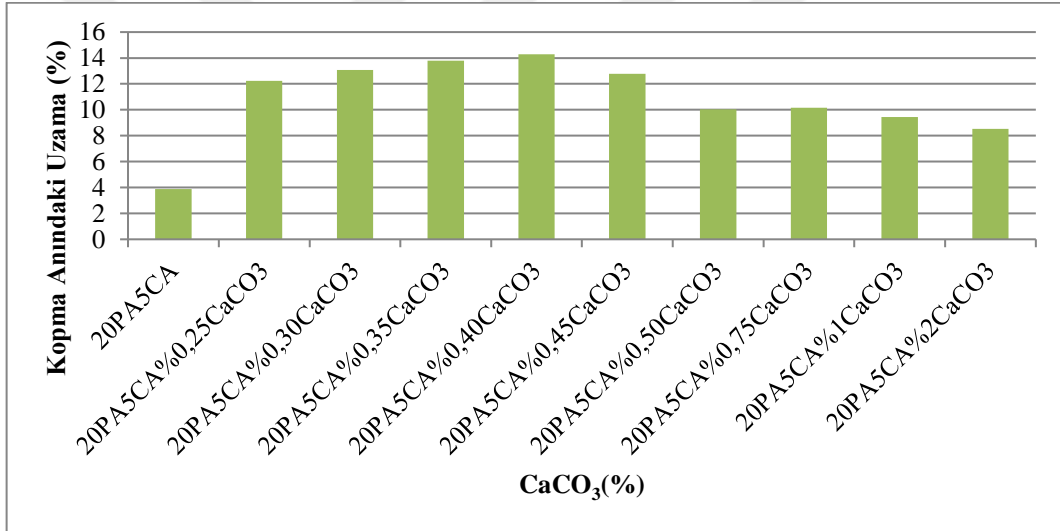
Şekil 5.30. CaCO_3 nanoparçacık katkı PA/CA kompozit filmlerin gerilim-gerinim(%) eğrileri



Şekil 5.31. CaCO_3 nanoparçacık katkı PA/CA kompozit filmlerin çekme dayanımları



Şekil 5.32. CaCO₃ nanoparçacık katkı PA/CA kompozit filmlerin Young modülü



Şekil 5.33. CaCO₃ nanoparçacık katkı PA/CA kompozit filmlerin kopma anındaki uzama(%)miktarları

5.8. Kompozit Filmlerin Dielektrik Sabiti

PA/CA kompozit filmlerin dielektrik özellikleri Çizelge 5.5’de verilmiştir. Şekil 5.34’de PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabiti grafiği verilmiştir.

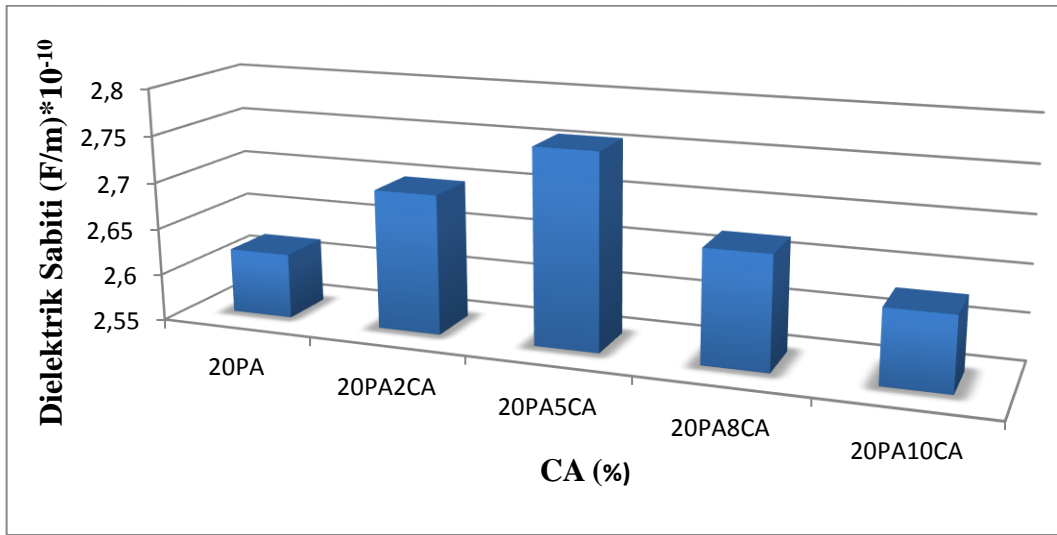
Dielektrik sabiti, polar ve kutupsal bağlı olmayan moleküller içeren polimerler için farklılık göstermektedir. Zayıf polar bağlı polimerlerin dielektrik sabiti, polar moleküller içeren polimerlere kıyasla daha düşüktür [117]. Kütlece %5’e kadar CA katkı oranı arttıkça, polimer karışımının polarlığı giderek artmış ve bu durum dielektrik sabitinin yükselmesiyle sonuçlanmıştır. Saf PA filminin dielektrik sabiti $2,61 \cdot 10^{-10}$ F/m,

PA20CA5 kompozit filmin dielektrik sabiti ise $2,75 \cdot 10^{-10}$ F/m olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak dielektrik sabitinin %5 oranında arttığı belirlenmiştir.

Kütlece %8 oranında CA katkısı ile dielektrik sabitinin $2,66 \cdot 10^{-10}$ 'e düşmesine neden olmuştur. CA katkısının mekanik özelliklerde meydana getirdiği etkiye paralel olarak, dielektrik sabiti üzerindeki etkisi de %8 katkı oranına kadar dielektrik özelliklerde gelişim ve bu noktadan sonra azalma şeklinde gerçekleşmiştir. Bu durum daha önce de belirtildiği üzere PA ve CA arasında oluşan güçlü etkileşimler nedeniyle, kompozit polimer matris içinde kütlece %8'den yüksek CA varlığının poliamid zincir yapısı ve zincir oryantasyonu üzerindeki etkisinin bir sonucudur.

Çizelge 5.5. PA/CA kompozit filmlerin dielektrik özellikleri

Numune	f_0 (Hz)	C(F)	D(mm)	ϵ_0 (F/m)
20PA	180000	$8,05 \cdot 10^{-11}$	1,30	$2,61 \cdot 10^{-10}$
20PA2CA	179500	$8,10 \cdot 10^{-11}$	1,33	$2,69 \cdot 10^{-10}$
20PA5CA	178120	$8,23 \cdot 10^{-11}$	1,34	$2,75 \cdot 10^{-10}$
20PA8CA	178290	$8,21 \cdot 10^{-11}$	1,30	$2,66 \cdot 10^{-10}$
20PA10CA	175290	$8,49 \cdot 10^{-11}$	1,23	$2,62 \cdot 10^{-10}$



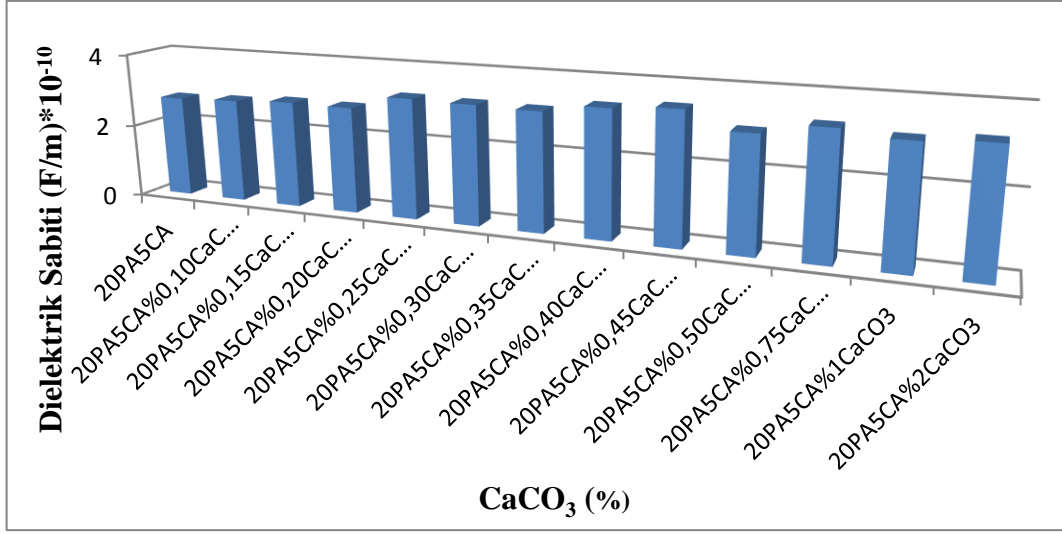
Şekil 5.34. PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabiti

CaCO₃ katkılı 20PA5CA kompozit filmlerin frekans, kapasitans, film kalınlığı ve dielektrik sabiti değerleri Çizelge 5.6'da verilmiştir. Şekil 5.35'de farklı oranlarda CaCO₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabitleri verilmiştir. %0,45 CaCO₃ nanoparçacık katkı oranına kadar dielektrik sabiti giderek artmış ve

%0,4-0,45 katkı oranlarında dielektrik katsayısında saf PA filmine göre %26, 20PA5CA kompozit filmine göre ise %28 daha yüksek dielektrik katsayısına sahip kompozit filmler geliştirilmiştir. Daha yüksek katkı oranlarında ise saf PA filmi ve nanoparçacık katkısı yapılmayan 20PA5CA kompozit filmine göre gelişmiş dielektrik özellik sağlamıştır. CaCO₃, yüksek yalıtım ve dielektrik özellikleri nedeniyle elektriksel uygulamalar için katkı maddesi olarak kabul edilen bir mineraldir [118]. Bu çalışmada oldukça yüksek yüzey alanı /hacim oranına sahip CaCO₃ nanoparçacıkların kompozit polimer matrisinde dağılımı ile dielektrik polarizasyonu geliştirilmiş kompozit filmler üretilmiştir.

Çizelge 5.6. CaCO₃ katkılı 20PA5CA kompozit filmlerin dielektrik özellikleri

Numune	f ₀ (Hz)	C(F)	D(mm)	ε ₀ (F/m)
20PA5CA	178120	8,23*10 ⁻¹¹	1,34	2,75*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,10	179500	8,10*10 ⁻¹¹	1,30	2,80*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,15	178120	8,23*10 ⁻¹¹	1,36	2,88*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,20	178290	8,21*10 ⁻¹¹	1,34	2,86*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,25	175290	8,49*10 ⁻¹¹	1,53	3,33*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,30	174058	8,61*10 ⁻¹¹	1,45	3,20*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,35	175500	8,47*10 ⁻¹¹	1,37	2,83*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,40	174800	8,54*10 ⁻¹¹	1,49	3,37*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,45	175750	8,45*10 ⁻¹¹	1,52	3,47*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,50	171910	8,83*10 ⁻¹¹	1,46	3,03*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%0,75	170890	8,94*10 ⁻¹¹	1,56	3,30*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%1	169765	9,06*10 ⁻¹¹	1,56	3,14*10 ⁻¹⁰
20PA5CA%2	168900	9,15*10 ⁻¹¹	1,56	3,24*10 ⁻¹⁰



Şekil 5.35. Farklı miktarlarda CaCO₃ nanoparçacık katkı PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabiti

6.TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı, otomotiv endüstrisinde sıklıkla kullanılan PA polimeri matris olarak kullanılarak, yapılan katkılarla özellikleri geliştirilerek daha verimli hale getirilen yeni kompozit malzemeler üretmektir. Çalışmanın ilk aşamasında mekanik ve elektriksel özelliklerini iyileştirmek için katkı maddesi olarak, farklı SA:KN oranlarında ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında CaCO₃ parçacık sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen CaCO₃'ün FTIR, XRD ve SEM yöntemleri ile karakterizasyonları gerçekleştirilerek, literatür ile karşılaştırılması yapılmıştır.

CaCO₃ nanoparçacıklarının FTIR analizi sonucunda, sitrik asit oranı arttıkça portlandit fazına işaret eden pik şiddetinin azaldığı SA:KN=1,5:1 oranına ulaştığında tamamen sönümlendiği ve vaterit fazına işaret eden piklerin ise en düşük sitrik asit oranında (SA:KN=0,25:1) bile tamamen yok olduğu görülmüştür. Sentez sürecinde sitrik asitin kullanılması, CaCO₃ portlandit ve vaterit fazlarının varlığını engelleyerek saf kalsit fazı eldesiyle sonuçlanmıştır. CaCO₃ nanoparçacıklarının XRD verilerinin FTIR'dan elde edilen verileri desteklediği görülmüştür. Kristal yapı ve parçacıkların morfolojik ve boyut değişimleri ise SEM mikrografiklerinin analizi ile incelenmiştir. Parçacık sentezi sırasında sitrik asit kullanılmadığında parçalanmamış yapıların oluştuğu ve parçacık oluşumunun 1 mikronun üzerinde olduğu gözlenmiştir. Sentez sürecinde kullanılan sitrik asit oranı ve sıcaklık arttıkça parçacık boyutunun azaldığı belirlenmiştir. Ancak sitrik asit miktarının ve sıcaklığın çok fazla artması (SA/KN>1,5 ve >125°C) CaCO₃ parçacıklarında büyük oranda agregasyon ile sonuçlanmıştır. Sonuçta, en verimli üretim şartlarının SA:KN oranı 1,5:1 ve reaksiyon sıcaklığı 125°C olan sentez süreci olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nanoparçacıklar, 100 nm'nin altında homojen bir boyut dağılımı sergilemesi ve aglomerasyonun az olması nedeniyle çalışmanın ikinci aşaması olan poliamid matrisli kompozit film üretiminde katkı maddesi olarak kullanılmıştır.

Üretilen kompozit malzemelerin FTIR, TGA, SEM, çekme testi ve dielektrik sabiti ölçümleri yapılarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Kompozit malzemeler arasında herhangi bir yapı değişiminin olup olmadığını belirlemek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. CA ile hazırlanan numunelerde, PA'daki amid gruplarının CA'nın karbonil gruplarıyla arasındaki moleküler seviyede güçlü bir etkileşimi olduğu FTIR spektrumundaki farklılıklar ile gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, CaCO₃ nanoparçacık katkılı kompozit filmlerin FTIR spekturumu PA/CA matris ve inorganik katkı olan

CaCO₃ nanoparçacıklarının uyumlu olduğunu göstermiştir. Çekme dayanımı ve kopma anındaki uzama yüzdesindeki artış nedeniyle nanoparçacık katkılı polimer matrisli kompozit film üretimi için, %5CA oranında hazırlanan kompozit filmleri optimum olarak seçilerek farklı oranlarda CaCO₃ nano parçacık katkısı gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, CaCO₃ nanoparçacıkları ve CA polimerleri ile yapılan kompozit filmlerin testleri incelendiğinde çekme dayanımı, Young modülü ve kopmada uzama (%) değerleri birlikte göz önüne alındığında mekanik özelliklerinin %0,40 CaCO₃ nanoparçacık oranında en fazla geliştirildiği görülmüştür.

Kompozit filmlerin SEM mikrografikleri incelendiğinde, CA eklenmesi sonucunda saf PA filminde gözlemlenen boşluklarının gözden kaybolduğu ve film yüzeyinin lifsi bir yapıya dönüştüğü dikkat çekmiştir. Morfolojik yapıdaki bu önemli değişim sonucu CA ile PA matrisi arasında oluşan ara yüzey bağlarının uyumlu olduğu görülmüştür. CaCO₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin SEM mikrografikleri incelendiğinde CaCO₃ nanoparçacıklarının lifsi 20PA5CA kompozit film yüzeylerinde homojen dağılımı görülmüştür. Artan nanoparçacık katkı oranı ile malzeme içinde bazı bölgelerde nanoparçacıkların homojen dağılmayarak toplanmasından kaynaklanan aglomeralar meydana geldiği görülmüştür.

TGA sonuçlarına göre, saf PA ile karşılaştırıldığında farklı CA oranlarında hazırlanan tüm numunelerde, bozunma sırasında yüksek sıcaklıkta polimerler arasında bir etkileşim meydana gelerek oluşan ürünün, kompozit içerisindeki PA fazını etkileyerek T_{onset} değerlerinde düşüşe neden olduğu görülmüştür. Farklı oranlarda CaCO₃ nanoparçacık katkılı 20PA5CA kompozit filmlerin termal bozunma eğrilerinde ise katkısız 20PA5CA kompozit filmine göre, nanoparçacık oranı arttıkça aglomera oluşumunun artması ısının kompozit malzeme içinde daha etkin aktarımına neden olduğundan T_{onset} değerlerinde az miktarda azalma olduğu sonucuna varılmıştır.

Kompozit filmlerin dielektrik sabiti ölçümleri incelendiğinde, Kütlece %5'e kadar CA katkı oranı arttıkça, polimer karışımının polarlığı giderek artmış ve bu durum dielektrik sabitinin yükselmesiyle sonuçlanmıştır. Saf PA filminin dielektrik sabiti $2,61 \cdot 10^{-10}$ F/m, PA20CA5 kompozit filmin dielektrik sabiti ise $2,75 \cdot 10^{-10}$ F/m olarak ölçülmüştür. Buda saf PA filminin içerisindeki CA oranı arttıkça dielektrik sabitini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermektedir. CaCO₃ nanoparçacık katkılı PA/CA kompozit filmlerin dielektrik sabitleri incelendiğinde ise, %0,45 CaCO₃ nanoparçacık katkı oranına kadar dielektrik sabiti giderek artmıştır. %0,4-0,45 katkı oranlarında

dielektrik katsayısında saf PA filmine göre %26, 20PA5CA kompozit filmine göre ise %28 daha yüksek dielektrik katsayısına sahip kompozit filmler geliştirilmiştir.



KAYNAKÇA

- [1] Armstrong, K., Cole, W., & Bevan, G. (2005). *Care and repair of advancedcomposites*. (second edition) USA: SAE International.
- [2] Mohanty, A. K., Misra, M. A., & Hinrichsen, G. I. (2000). Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview. *Macromolecular materials and Engineering*, 276(1), 1-24.
- [3] Türkmen, İ. & Köksal, N.S. (2013). Cam elyaf takviyeli polyester matrisli kompozit malzemelerde (CTP) elyaf tabaka sayısına bağlı mekanik özelliklerin ve darbe dayanımının incelenmesi. *C.B.Ü. Fen Bil. Dergisi*, 17-30.
- [4] Altınışık, F. (2007). *Doğal kompozit malzemelerin otomotiv sanayinde kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi, Mersin: Mersin Üniversitesi.
- [5] Stewart, R. (2010). Automotive composites offer lighter solutions. *Reinforced Plastics*, 54(2), 22-28.
- [6] Mondragon, A. E. C., Mondragon, C. E. C., & Coronado, E. S. (2018). Exploring the applicability of blockchain technology to enhance manufacturing supply chains in the composite materials industry. In *2018 IEEE International Conference on Applied System Invention (ICASI)* (s. 1300-1303). IEEE.
- [7] Mazumdar, S. (2001). *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. Washington, D.C: CrC press.
- [8] Mallick, P.K. (2007). *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*. (third edition). Boca Raton: CRC press.
- [9] Rodriguez, F., Cohen, C., Ober, C. K. & Archer, L. (2014). *Principles of polymer systems*. (sixth edition). Boca Raton: CRC Press.
- [10] Kim, J. T., Oh, T. S. & Lee, D. H. (2003). Preparation and characteristics of nitrile rubber (NBR) nanocomposites based on organophilic layered clay. *Polymer International*, 52(7), 1058-1063.
- [11] Zhang, L., Wang, Y., Wang, Y., Sui, Y. & Yu, D. (2000). Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(11), 1873-1878.
- [12] Saujanya, C. & Radhakrishnan, S. (2001). Structure development and crystallization behaviour of PP/nanoparticulate composite. *Polymer*, 42(16), 6723-6731.

- [13] LeBaron, P.C., Wang, Z. & Pinnavaia, T.J. (1999). Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied clay science*, 15(1-2), 11-29.
- [14] Feng, J., Chen, M. & Huang, Z. (2001). Assessment of efficacy of trivalent lanthanum complex as surface modifier of calcium carbonate. *Journal of applied polymer science*, 82(6), 1339-1345.
- [15] Balasubramanian, M. (2013). *Composite materials and processing*. Boca Raton: CRC press.
- [16] Aleksendric, D. & Carlone, P. (2015). *Soft computing in the design and manufacturing of composite materials: applications to brake friction and thermoset matrix composites*. Cambridge: Woodhead Publishing.
- [17] Qu, J. (1993). The effect of slightly weakened interfaces on the overall elastic properties of composite materials. *Mechanics of Materials*, 14(4), 269-281.
- [18] Clyne, T. W., & Hull, D. (2019). *An introduction to composite materials*. (third edition). United Kingdom: Cambridge university press.
- [19] Tucker, N. & Lindsey, K. (2002). *An introduction to automotive composites*. United Kingdom: Ismithers Rapra Publishing.
- [20] Okpala, C.C. (2013). Nanocomposites—an overview. *Int. J. Eng. Res. Dev*, 8(11), 17.
- [21] Elmarakbi, A. (2013). *Advanced composite materials for automotive applications: Structural integrity and crashworthiness*. John Wiley & Sons.
- [22] Bunsell, A. R. & Harris, B. (1974). Hybrid carbon and glass fibre composites. *Composites*, 5(4), 157-164.
- [23] Vasiliev, V.V. & Morozov, E.V. (2001). *Mechanics and analysis of composite materials*. (Second edition). Netherlands: Elsevier.
- [24] Ghalia M. & Abdelrasoul A. (2018). Compressive and fracture toughness of natural and synthetic fiber-reinforced polymer. Jawaid, M., Thariq, M., & Saba, N. (Ed.). *Mechanical and physical testing of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites* içinde (123-137). Cambridge: Woodhead Publishing.
- [25] Buragohain, M.K. (2017). *Composite structures: design, mechanics, analysis, manufacturing, and testing*. Boca Raton: CRC press.
- [26] Yordem, O.S. & Lesser, A.J. (2010). Reinforcing thermosets with crystallizable solvents. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(8), 840-849.

- [27] Thomas, R., Vijayan, P. & Thomas, S. (2011). Recycling of thermosetting polymers: their blends and composites. A. Fainleib and O.Grigoryeva (Ed) *Recent developments in polymer recycling* içinde (121-153). India: Transworld Research Network.
- [28] Van de Velde, K. & Kiekens, P. (2001). Thermoplastic pultrusion of natural fibre reinforced composites. *Composite structures*, 54(2-3), 355-360.
- [29] Mantell, S.C. & Springer, G.S. (1992). Manufacturing process models for thermoplastic composites. *Journal of Composite Materials*, 26(16), 2348-2377.
- [30] Clemons, C. (2002). Wood-plastic composites in the United States: The interfacing of two industries. *Forest products journal*. 52(6), 10-18.
- [31] Fakirov, S. (2013). Nano-/microfibrillar polymer–polymer and single polymer composites: The converting instead of adding concept. *Composites Science and Technology*, 89, 211-225.
- [32] Njuguna, J., Pielichowski, K. and Desai, S. (2008). Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 19(8), 947-959.
- [33] Biron, M. (2007). *Thermoplastics and thermoplastic composites: technical information for plastics users*. Netherlands: Elsevier.
- [34] Deep A., Bhatt D., Shrivastav V., Sanjeev K. Bhardwaj & Malik P. (2019). Synthesis, Characterization and Applications of Polyolefin Based Eco-Friendly Polymer Composites. Thomas, S., Mishra, R. K., & Asiri, A. M. (Ed.). *Sustainable polymer composites and nanocomposites* içinde (65-103). Berlin: Springer.
- [35] Salehifar, M., Beladi Nejad, M. H., Alizadeh, R., & Azizi, M. H. (2013). Effect of LDPE/MWCNT films on the shelf life of Iranian Lavash bread. *Pelagia Res Libr*, 3(6), 183-18.
- [36] Vickers, N. J. (2017). Animal communication: When I'm calling you, will you answer too?. *Current Biology*, 27(14), 713-715.
- [37] Lieder, R., Darai, M., Örlygsson, G., & Sigurjonsson, O. E. (2013). Solution casting of chitosan membranes for in vitro evaluation of bioactivity. *Biological procedures online*, 15(1), 11.
- [38] Kong, I., Tshai, K. Y., & Hoque, M. E. (2015). Manufacturing of natural fibre-reinforced polymer composites by solvent casting method. Salit, M. S., Jawaidd,

- M., Yusoff, N. B., & Hoque, M. E. (Ed.). *Manufacturing of Natural Fibre Reinforced Polymer Composites* içinde (s. 331-349). Cham: Springer.
- [39] Fornes, T. D., & Paul, D. R. (2003). Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *polymer*, 44(17), 4993-5013.
- [40] Patil, A., Patel, A., & Purohit, R. (2017). An overview of polymeric materials for automotive applications. *Materials Today: Proceedings*, 4(2), 3807-3815.
- [41] McKeen, L.W. (2018). *The effect of sterilization on plastics and elastomers*. (fourth edition). United Kingdom: William Andrew.
- [42] Pearce, E. M., Shalaby, S. W. & Barker, R. H. (1975). Retardation of combustion of polyamides. Lewin M., Atlas S. M., Pearce Eli M. (Ed.). *Flame-Retardant Polymeric Materials* içinde (s. 239-290). Boston: Springer.
- [43] Richards A. F. (2005). Nylon fibres. McIntyre, J.E. (Ed.). *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin* içinde (s. 20-88).USA: Taylor & Francis.
- [44] Mayo, D.W., Pike, R.M. & Forbes, D.C. (2010). *Microscale organic laboratory: with multistep and multiscale syntheses*. New Jersey: John Wiley & Sons.
- [45] Deopura, B.L. (2008). Polyamide fibers. Deopura, B.L., Alagirusamy, R., Joshi, M. & Gupta, B. (Ed.). *Polyesters and polyamides* içinde (s. 41-60). Netherlands: Elsevier.
- [46] Zimmerman, J. & Kohan, M.I. (2001). Nylon—selected topics. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(15), 2565-2570.
- [47] Mark, H.F. (2012). Combustion of Polymers and Its Retardation. Lewin M., Atlas S. M., Pearce Eli M. (Ed.). *Flame-Retardant Polymeric Materials* içinde (s. 1-15). New York: Plenum Press.
- [48] Carraher Jr, C.E. & Seymour, R.B. (2012). *Structure—Property Relationships in Polymers*. Springer Science & Business Media.
- [49] Brazel, C.S. & Rosen, S.L. (2012). *Fundamental principles of polymeric materials*.(third edition) New Jersey: John Wiley & Sons.
- [50] Mann, D. (1999). *Automotive plastics and composites: worldwide markets and trends to 2007*.(second edition) Netherlands: Elsevier.
- [51] http1: <https://www.newprocess.com/nylon-washers/automotive> (Erişim tarihi: 02.08.2019)
- [52] Han, S.O., Youk, J. H., Min, K.D., Kang, Y.O. & Park, W.H. (2008). Electrospinning of cellulose acetate nanofibers using a mixed solvent of acetic

- acid/water: Effects of solvent composition on the fiber diameter. *Materials Letters*, 62(4-5), 759-762.
- [53] Mohanty, A.K., Wibowo, A., Misra, M. & Drzal, L.T. (2004). Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Composites Part A: applied science and manufacturing*, 35(3), 363-370.
- [54] Nick, A., Becker, U. & Thoma, W. (2002). Improved acoustic behavior of interior parts of renewable resources in the automotive industry. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(3), 115-118.
- [55] Fengel, D. & Wegener, G. (2011). Cellulose. Fengel, D. (Ed.). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions* içinde (s. 66-100). Berlin: Walter de Gruyter.
- [56] Patel H. S. (2010). Surface Property Modifiers. Xanthos, M. (Ed.). *Functional Fillers For Plastics* içinde (s.373-402). John Wiley & Sons.
- [57] Özay, S. (2009). *Surface Modified CaCO₃ And Its Use In Polymer Composites*. Doktora Tezi, İstanbul: Marmara Üniversitesi
- [58] Tai, C. Y., & Chen, F. B. (1998). Polymorphism of CaCO₃, precipitated in a constant-composition environment. *AIChE Journal*, 44(8), 1790-1798.
- [59] Naka, K., & Chujo, Y. (2001). Control of crystal nucleation and growth of calcium carbonate by synthetic substrates. *Chemistry of materials*, 13(10), 3245-3259.
- [60] Cizer, Ö., Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Van Gemert, D., & Van Balen, K. (2012). Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *Journal of Materials Science*, 47(16), 6151-6165.
- [61] Ulkeryildiz, E., Kilic, S., & Ozdemir, E. (2016). Rice-like hollow nano-CaCO₃ synthesis. *Journal of crystal growth*, 450, 174-180.
- [62] Njegić-Džakula, B., Falini, G., Brečević, L., Skoko, Ž., & Kralj, D. (2010). Effects of initial supersaturation on spontaneous precipitation of calcium carbonate in the presence of charged poly-l-amino acids. *Journal of colloid and interface science*, 343(2), 553-563.
- [63] Bots, P., Benning, L. G., Rodriguez-Blanco, J. D., Roncal-Herrero, T., & Shaw, S. (2012). Mechanistic insights into the crystallization of amorphous calcium carbonate (ACC). *Crystal Growth & Design*, 12(7), 3806-3814.

- [64] Majekodunmi, O. T. (2019). *Influence of Ca⁺² ions on freshly precipitated CaCO₃ particles*. Yüksek Lisans Tezi, İzmir: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü).
- [65] Zebarjad, S. M., & Sajjadi, S. A. (2008). On the strain rate sensitivity of HDPE/CaCO₃ nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, 475(1-2), 365-367.
- [66] Lin, Y., Chen, H., Chan, C. M., & Wu, J. (2008). High impact toughness polypropylene/CaCO₃ nanocomposites and the toughening mechanism. *Macromolecules*, 41(23), 9204-9213.
- [67] Hilder, M., & Batchelor, W. (2010). Surface-sensitive method to determine calcium carbonate filler contents in cellulose matrices. *Cellulose*, 17(2), 407-415.
- [68] Trushina, D. B., Bukreeva, T. V., Kovalchuk, M. V., & Antipina, M. N. (2014). CaCO₃ vaterite microparticles for biomedical and personal care applications. *Materials Science and Engineering*: 45, 644-658.
- [69] Li, L., Zou, H., Shao, L., Wang, G., & Chen, J. (2005). Study on mechanical property of epoxy composite filled with nano-sized calcium carbonate particles. *Journal of materials science*, 40(5), 1297-1299.
- [70] He, H., Li, K., Wang, J., Sun, G., Li, Y., & Wang, J. (2011). Study on thermal and mechanical properties of nano-calcium carbonate/epoxy composites. *Materials & Design*, 32(8-9), 4521-4527.
- [71] Sonawane, S. S., Mishra, S., & Shimpi, N. G. (2009). Effect of nano-CaCO₃ on mechanical and thermal properties of polyamide nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49 (1), 38-44
- [72] Moussa, M. A., Ghoneim, A. M., Hakim, A. A., & Turkey, G. M. (2009). Electrical and thermal properties of nylon 6/calcium carbonate composites. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*, 28(4), 257-266.
- [73] Bonse, B. C., & Molina, L. M. (2016). Effect of calcium carbonate particle size and content on polyamide 6 processing and properties. in AIP Conference Proceedings (1779(1), s. 030019). London: AIP Publishing.
- [74] Yuan, P., Zhong, J., & Liu, X. (2018). Nylon 66/nano CaCO₃ composites. *Characterization and Application of Nanomaterials*, 1(1).
- [75] Phang, I. Y., Liu, T., Mohamed, A., Pramoda, K. P., Chen, L., Shen, L., ... & Hu, X. (2005). Morphology, thermal and mechanical properties of nylon

- 12/organoclay nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer international*, 54(2), 456-464.
- [76] Yang, J. L., Zhang, Z., Schlarb, A. K., & Friedrich, K. (2006). On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. *Part I. Experimental results and general discussions. Polymer*, 47(8), 2791-2801.
- [77] Petrovicova, E., Knight, R., Schadler, L. S., & Twardowski, T. E. (2000). Nylon 11/silica nanocomposite coatings applied by the HVOF process. *II. Mechanical and barrier properties. Journal of Applied Polymer Science*, 78(13), 2272-2289.
- [78] Lazzeri, A., Zebarjad, S. M., Pracella, M., Cavalier, K., & Rosa, R. (2005). Filler toughening of plastics. Part 1-The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO₃/HDPE nanocomposites. *Polymer*, 46(3), 827-844.
- [79] Sahebian, S., Zebarjad, S. M., Sajjadi, S. A., Sherafat, Z., & Lazzeri, A. (2007). Effect of both uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/CaCO₃ nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 104(6), 3688-3694.
- [80] Tjong, S. C., & Bao, S. P. (2005). Impact fracture toughness of polyamide-6/montmorillonite nanocomposites toughened with a maleated styrene/ethylene butylene/styrene elastomer. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(5), 585-595.
- [81] Sahebian, S., Zebarjad, S. M., Khaki, J. V., & Sajjadi, S. A. (2009). The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE. *Journal of materials processing technology*, 209(3), 1310-1317.
- [82] Vlasveld, D. P. N., De Jong, M., Bersee, H. E. N., Gotsis, A. D., & Picken, S. J. (2005). The relation between rheological and mechanical properties of PA6 nano- and micro-composites. *Polymer*, 46(23), 10279-10289.
- [83] Sierra-Ávila, R., Pérez-Alvarez, M., Valdez-Garza, J., Avila-Orta, C. A., Jiménez-Regalado, E. J., Mata-Padilla, J. M., ... & Cadenas-Pliego, G. (2018). Synthesis and thermomechanical characterization of nylon 6/Cu nanocomposites produced by an ultrasound-assisted extrusion method. Raul A. (Eds.) *In :Advances in Materials Science and Engineering*. 2018 (4792735)

- [84] Xu, Q., Li, X., Zhang, S., Hao, Y., & Zhang, Z. (2013). Copper nanowire/PA6 composites prepared by in situ polymerization and its properties. *Journal of Polymer Research*, 20 (10), 257.
- [85] Komeily-Nia, Z., Montazer, M., & Latifi, M. (2013). Synthesis of nano copper/nylon composite using ascorbic acid and CTAB. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 439, 167-175.
- [86] Avella, M., Errico, M. E., & Gentile, G. (2006). Nylon 6/calcium carbonate nanocomposites: characterization and properties. *Macromolecular symposia*, 234 (1), 170-175.
- [87] El-Messiry, M., & Fadel, N. (2019). The tensile properties of electrospun Poly Vinyl Chloride and Cellulose Acetate (PVC/CA) bi-component polymers nanofibers. *Alexandria Engineering Journal*, 58(3), 885-890.
- [88] Ghiasi, M., & Malekzadeh, A. (2012). Synthesis of CaCO₃ nanoparticles via citrate method and sequential preparation of CaO and Ca(OH)₂ nanoparticles. *Crystal Research and Technology*, 47 (4), 471-478.
- [89] Barhoum A., El-Sheikh S M., Morsy F., El-Sherbiny S., Reniers F., Dufour T., Delplancke M P., Van Assche, G., Rahier, H. (2014). Preparation and characterization of ultra-hydrophobic calcium carbonate nanoparticles. *2nd International Conference on Structural Nano Composites, Materials Science and Engineering*, 64, 012037.
- [90] El-Sheikha S.M., El-Sherbinyb S., Barhoumb A., Dengc Y., (2013). Effects of cationic surfactant during the precipitation of calcium carbonate nano-particles on their size, morphology, and other characteristics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 422, 44-49.
- [91] Pandey, S., & Sengupta, J. (2014,). Fourier transform infrared spectroscopy: A tool for detection of lime content in hot mix asphalt. In *ARRB Conference, 26th, 2014, Sydney, New South Wales, Australia* (No. 3.1).
- [92] Wu, G., Wang, Y., Zhu, S., & Wang, J. (2007). Preparation of ultrafine calcium carbonate particles with micropore dispersion method. *Powder technology*, 172 (2), 82-88.
- [93] Zhang, Z., Xie, Y., Xu, X., Pan, H., & Tang, R. (2012). Transformation of amorphous calcium carbonate into aragonite. *Journal of Crystal Growth*, 343 (1), 62-67.

- [94] Wang, C., Piao, C., Zhai, X., Hickman, F. N., & Li, J. (2010). Synthesis and character of super-hydrophobic CaCO₃ powder in situ. *Powder Technology*, 200 (1-2), 84-86.
- [95] Sergeeva, A., Vikulina, A. S., & Volodkin, D. (2019). Porous Alginate Scaffolds Assembled Using Vaterite CaCO₃ Crystals. *Micromachines*, 10 (6), 357.
- [96] Ghadami Jadval Ghadam, A., & Idrees, M. (2013). Characterization of CaCO₃ nanoparticles synthesized by reverse microemulsion technique in different concentrations of surfactants. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 32 (3), 27-35.
- [97] Ševčík, R., Pérez-Estébanez, M., Viani, A., Šašek, P., & Mácová, P. (2015). Characterization of vaterite synthesized at various temperatures and stirring velocities without use of additives. *Powder technology*, 284, 265-271.
- [98] Kontoyannis, C. G., & Vagenas, N. V. (2000). Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*, 125 (2), 251-255.
- [99] Kılıç Ö., (2015). Çöktürülmüş Kalsiyum Karbonat Üretimi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30 (1),79-85.
- [100] Sarkar, A., & Mahapatra, S. (2010). Synthesis of all crystalline phases of anhydrous calcium carbonate. *Crystal Growth & Design*, 10 (5), 2129-2135.
- [101] Mori, Y., Enomae, T., & Isogai, A. (2009). Preparation of pure vaterite by simple mechanical mixing of two aqueous salt solutions. *Materials Science and Engineering:C*, 29(4), 1409-1414.
- [102] Zuo, Z., Yang, W., Zhang, K., Chen, Y., Li, M., Zuo, Y., ... & Liu, Y. (2019). Effect of scale inhibitors on the structure and morphology of CaCO₃ crystal electrochemically deposited on TA1 alloy. *Journal of colloid and interface science*.
- [103] Fayemi, O. E., Adekunle, A. S., & Ebenso, E. E. (2016). A Sensor for the determination of lindane using PANI/Zn, FeIII oxides and Nylon 6,6/MWCNT/Zn, FeIII Oxides nanofibers modified glassy carbon electrode. *Journal of Nanomaterials*, 2016, 78.
- [104] Joshi, M. K., Tiwari, A. P., Maharjan, B., Won, K. S., Kim, H. J., Park, C. H., & Kim, C. S. (2016). Cellulose reinforced nylon-6 nanofibrous membrane: Fabrication strategies, physicochemical characterizations, wicking properties and biomimetic mineralization. *Carbohydrate polymers*, 147, 104-113.

- [105] Lee, K. H., Kim, K. W., Pesapane, A., Kim, H. Y., & Rabolt, J. F. (2008). Polarized FT-IR study of macroscopically oriented electrospun nylon-6 nanofibers. *Macromolecules*, 41 (4), 1494-1498.
- [106] Zhang, H., Li, S., White, C. J. B., Ning, X., Nie, H., & Zhu, L. (2009). Studies on electrospun nylon-6/chitosan complex nanofiber interactions. *Electrochimica Acta*, 54 (24), 5739-5745.
- [107] Zhao, Y., Zhu, X., Liu, H., Luo, Y., Wang, S., Shen, M., ... & Shi, X. (2014). Dendrimer-functionalized electrospun cellulose acetate nanofibers for targeted cancer cell capture applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 2 (42), 7384-7393.
- [108] Sabir, A., Shafiq, M., Islam, A., Khan, S. M., Jamil, T., Zahid, M. T., ... & Behzad, S. (2015). Influence of polyethylene glycol 600 on cellulose acetate membranes for reverse osmosis desalination. *Polymers Research Journal*, 9 (2), 291.
- [109] Liu, L., Gong, D., Bratasz, L., Zhu, Z., & Wang, C. (2019). Degradation markers and plasticizer loss of cellulose acetate films during ageing. *Polymer Degradation and Stability*, 168, 108952.
- [110] Gacitua, W., Ballerini, A., & Zhang, J. (2005). Polymer nanocomposites: synthetic and natural fillers a review. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 7 (3), 159-178.
- [111] Mindivan, F. (2018). Poliamid 6/Grafen nanotabakalı (PA6/GNP) kompozitlerin termo-mekanik özelliklerinin karakterizasyonu. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7 (1), 443-450.
- [112] Groves, I., Lever, T., & Hawkins, N. (2008). Thermal analysis application brief determination of carbon black pigment in nylon 66 by TGA. *Thermal Analysis & Rheology. Number TA-122*.
- [113] Ashraf, M. A., Peng, W., Zare, Y., & Rhee, K. Y. (2018). Effects of size and aggregation/agglomeration of nanoparticles on the interfacial/interphase properties and tensile strength of polymer nanocomposites. *Nanoscale research letters*, 13 (1), 214.
- [114] Ma, X., Zare, Y., & Rhee, K. Y. (2017). A two-step methodology to study the influence of aggregation/agglomeration of nanoparticles on Young's modulus of polymer nanocomposites. *Nanoscale research letters*, 12 (1), 621.

- [115] Zare, Y. (2016). Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 158-164.
- [116] Wicaksono, S. T., Laksana, A. H., & Ardhyananta, H. (2019). Effect of calcium carbonate on the tensile and density properties of kenaf/polyester hybrid composite. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 546 (4), 04201.
- [117] Rao, V., Ashokan, P. V., & Shridhar, M. H. (2000). Studies of dielectric relaxation and ac conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate–poly (methyl methacrylate) blends. *Materials Science and Engineering: A*, 281 (1-2), 213-220.
- [118] Poh, C. L., Mariatti, M., Fauzi, M. A., Ng, C. H., Chee, C. K., & Chuah, T. P. (2014). Tensile, dielectric, and thermal properties of epoxy composites filled with silica, mica, and calcium carbonate. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(5), 2111-2119.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve ŞENER

Yabancı Dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : YALOVA / 1994

E-Posta : mrvsnrr@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2016, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- Şener Merve, Güldiken Çağla Gül, Gerçel Hasan Ferdi, “Synthesis And Characterization Of CaCO₃ Nanoparticles By Sol-Gel Citrate Method: Effect Of Citric Acid Concentration” Ecce12 The 12th European Congress Of Chemical Engineering, 15-19 Eylül 2019, Floransa, İtalya.

Mesleki Birlik/Dernek/Kuruluş Üyelikleri:

- 2015, Kimya Mühendisleri Odası, Eskişehir.