



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON DOLGULU SİKLO-OLEFİN KOPOLİMER (COC)
KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Dinçer AKIN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ali DURMUŞ**

Mayıs, 2013

İSTANBUL



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON DOLGULU SİKLO-OLEFİN KOPOLİMER (COC)
KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL VE MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Kimya Müh. Dinçer AKIN
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Ali DURMUŞ**

Mayıs, 2013

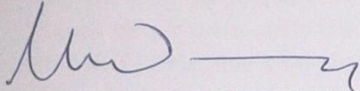
İSTANBUL

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 27685 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

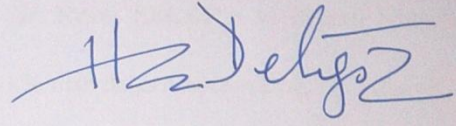
Bu alışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun 110M671 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu çalışma 31/05/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Kimyasal Teknolojiler programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

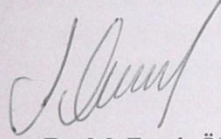
Tez Jürisi



Yard. Doç. Dr. Ali DURMUŞ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



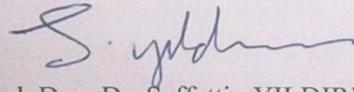
Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. M. Faruk ÖKSÜZÖMER
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Alaattin AKTAŐ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Yard. Doç. Dr. Saffettin YILDIRIM
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca hem bilimsel hem de manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ali DURMUŞ'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tez çalışmalarım süresince bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ'e, Yrd. Doç. Dr. Nevra ERCAN'a ve değerli bölüm hocalarıma en içten teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimime başlamama vesile olan değerli hocam Doç. Dr. Hüseyin DELİGÖZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım kapsamında çalışmalarımında bilgi birikiminden faydalandığım Yrd. Doç. Dr. Saffettin YILDIRIM hocama teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olduklarını hissettiren değerli dostlarım Alper KAŞGÖZ, Gamze ÇETİN, Muharrem DEMİR'e teşekkür ederim. Ayrıca tez örneklerinin SEM analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Vedat SARIBOĞA'ya, empedans analizlerinin yapılmasında yardımcı olan Gülşah YEĞEN ÖZALP'e teşekkürlerimi iletirim.

Ayrıca, hammadde ve malzeme desteği sağlayarak bu tez çalışmasına katkıda bulunan firmalardan TIMCAL Graphite & Carbon Company (Switzerland)'den Dr. Raffaele Gilardi'ye, AKSA Akrilik Kimya Sanayii A.Ş. Ar-Ge Direktörü Dr. Alp SARIOĞLU'na ve TOPAS Advanced Polymers'den Marianne Hjortnaes'e teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite hayatım boyunca yanımda desteğini en çok hissettiğim her zaman yanımda olan Arzu GİRGIN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tüm hayatımda olduğu gibi yüksek lisans eğitimim süresince de desteklerini her zaman yanımda hissettiğim ve hiçbir zaman haklarını ödeyemeceğim, babam Veysel AKIN'a, annem Ayten AKIN'a, ağabeyim Önder AKIN'a ve yengem Nilüfer AVER AKIN'a sonsuz sevgilerimi ve teşekkürlerimi iletirim.

Mayıs, 2013

Dinçer AKIN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. POLİMER KOMPOZİTLER.....	3
2.2. POLİMER KOMPOZİTLERİN SINIFLANDIRILMASI	5
2.2.1. Partikül takviyeli polimer kompozitler	5
2.2.2. Elyaf takviyeli polimer kompozitler	6
2.3. POLİMER KOMPOZİTLERİN KULLANIM ALANLARI.....	8
2.4. POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ	10
2.4.1. Eş anlı (In-situ) Polimerizasyon yöntemi	10
2.4.2. Çözeltide karıştırma yöntemi.....	10
2.4.3. Eriyik harmanlama yöntemi.....	10
2.5. İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLER.....	11
2.5.1. İletken Dolgular	14
2.5.1.1 Karbon elyaf	14
2.5.1.2. Karbon siyahı.....	15
2.5.1.3. Grafit.....	16
2.5.2. İletken kompozitlerin kullanım alanları.....	18
2.6. SİKLO-OLEFİN KOPOLİMER	19
2.6.1. Kimyasal Yapısı	20
2.6.1.1. Monomerler.....	20
2.6.1.2. COC'nin elde edilme yöntemleri.....	21

2.6.2. COC'lerin özellikleri	22
2.6.2.1. Fiziksel özellikleri	22
2.6.2.2. Mekanik özellikleri	22
2.6.2.3. Elektriksel özellikleri	23
2.7. POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ANALİZİ	23
2.7.1. Genel Bilgiler	23
2.7.2. Dinamik mekanik analiz	26
2.7.2.1. Polimerlerin DMA cihazı ile karakterizasyonu	28
2.8. POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ	31
2.8.1. Genel Bilgiler	31
2.8.1.1. Direnç ve Empedans	33
2.9. POLİMER ESASLI İLETKEN KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ KONUSUNDAKİ ÇALIŞMALAR	36
3. MALZEME VE YÖNTEM	40
3.1. MALZEMELER	40
3.2. YÖNTEMLER.....	41
3.2.1. Karbon dolgulu kompozitlerin hazırlanması	41
3.2.2. Örneklere uygulanan test ve analiz çalışmaları.....	44
3.2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	44
3.2.2.2. Dinamik mekanik analiz.....	45
3.2.2.3. AC iletkenlik analizi	45
3.2.2.4. DC iletkenlik analizi	46
4. BULGULAR	47
4.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)	47
4.1.1. Hammaddelerin morfolojileri	47
4.1.2. Hazırlanan kompozitlerin morfolojisi	52
4.2. DİNAMİK MEKANİK ANALİZ (DMA)	57
4.2.1. Elastik modül (E') - Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) eğrileri	57
4.2.2. Tan δ - Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) eğrileri	64
4.3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK	68
4.3.1. Alternatif akım (AC) iletkenliği	68
4.3.2. Doğru akım (DC) iletkenliği.....	74
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	84

KAYNAKLAR.....	89
ÖZGEÇMİŞ.....	94

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2. 1	Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları (Schwartz, 1994)	3
Şekil 2. 2	Farklı yapıda dolgular içeren kompozit yapının şematik gösterimi	4
Şekil 2. 3	(a) Sürekli ve (b) kesikli (kırpık) elyaf takviyeli kompozitlerin mikro- yapısının genel şematik gösterimi	6
Şekil 2. 4	Fiberle takviye edilmiş kompozitlerin mikroyapı farklılıkları	7
Şekil 2. 5	Uçak sanayiinde kullanılan malzemelerin yıllara göre değişimi	9
Şekil 2. 6	Polianilin yapısı ve doplama işlemi	12
Şekil 2. 7	Perkolasyon teorisinin şematik gösterimi	13
Şekil 2. 8	Grafitin tabakalı yapısı	16
Şekil 2. 9	Genleştirilmiş grafitin elde edilişi	18
Şekil 2. 10	Sikloolefin kopolimerlerinin kimyasal yapısı	19
Şekil 2. 11	Ticari TOPAS® Siklo-olefin kopolimer (COC) örnekleri	20
Şekil 2. 12	Norbornenin kimyasal yapısı	21
Şekil 2. 13	COC'lerin elde edilme yöntemleri	21
Şekil 2. 14	TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin normomen içeriğine göre camsı geçiş sıcaklığının değişimi	22
Şekil 2. 15	COC ve bazı polimerlerin dielektrik sabitleri	23
Şekil 2. 16	E' ve E'' değerlerinin şematik gösterimi	25
Şekil 2. 17	(a) ideal viskoz ve (b) ideal elastik bir malzeme için uygulanan kuvvete karşın meydana gelen gerilim	25
Şekil 2. 18	Malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olan Young Modülü	26
Şekil 2. 19	(a) Viskoelastik bir malzeme için sinüzoidal kuvvete karşı uzama miktarı (b) E^* , E' , E'' arasındaki ilişkinin şematik gösterimi [37]	27
Şekil 2. 20	DMA cihazında çekme (<i>tension</i>) modu	28
Şekil 2. 21	Polikarbonatın (PC) DMA grafiği	29
Şekil 2. 22	Çapraz bağlanma sonucu T_g ve elastik modülün değişimi	30
Şekil 2. 23	Enerji bant diyagramı	32
Şekil 2. 24	Doğru ve Alternatif akım	32
Şekil 2. 25	Kompleks empedans	33

Şekil 2. 26 Nyquist eğrisi.....	34
Şekil 2. 27 Frekans-Z' grafiği.....	35
Şekil 2. 28 Power law modeli	38
Şekil 3. 1 Lab. ölçekli çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğraflar.....	41
Şekil 3. 2 Ekstruder kovani ve vida parçaları	42
Şekil 3. 3 Vida parçalarının dizilimi	42
Şekil 3. 4 Sıcak ve soğuk presler	44
Şekil 3. 5 Hazırlanan granüller ve test çubukları.....	44
Şekil 3. 6 DMA cihazında karbon dolgululu COC'lerin mekanik analizi	45
Şekil 3. 7 Solartron SI 1260 empedans analizörü ve Solartron 1296 Dielektrik arabirimi cihazı	46
Şekil 3. 8 Keithley marka 2100/120 model Dijital Multimetre cihazı.....	46
Şekil 4. 1 Kullanılan karbon siyahının yığışım ve tanecik haldeki SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4. 2 Kullanılan fenoksi reçine ile modifiye edilmiş karbon elyafların SEM görüntüleri	49
Şekil 4. 3 Kullanılan grafitin yığınlarının SEM görüntüleri	50
Şekil 4. 4 Kullanılan genişletilmiş grafit yığışımının SEM görüntüleri.....	51
Şekil 4. 5 60 phr karbon siyahı içeren (CB60) kompozitin SEM görüntüleri	53
Şekil 4. 6 80 phr karbon elyaf içeren (CF80) kompozitin SEM görüntüleri	54
Şekil 4. 7 115 phr grafit içeren (G115) kompozitin SEM görüntüleri.....	55
Şekil 4. 8 40 phr genişletilmiş grafit içeren (EG40) kompozitin SEM görüntüleri	56
Şekil 4. 9 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf.....	59
Şekil 4. 10 40 phr dolgu içeren örneklerin bağıl modül değerleri	60
Şekil 4. 11 Kompozitlerin kauçuksu bölgedeki (160°C) elastik modül değişimleri	61
Şekil 4. 12 Farklı tipte dolgular için dağılım oranının hesaplanması	63
Şekil 4. 13 Modifiye-Guth mikro-mekanik modeli ile grafit ve genişletilmiş grafit içeren kompozitlerin dağılım oranının hesaplanması	64
Şekil 4. 14 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genişletilmiş grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin Tan δ- sıcaklık eğrileri.....	66
Şekil 4. 15 Hazırlanan kompozitlerin Nyquist eğrileri (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genişletilmiş grafit.....	70

Şekil 4. 16 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genişleştirilmiş grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin frekans - Z' grafikleri	72
Şekil 4. 17 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genişleştirilmiş grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin doğru akım altında iletkenlik değerlerinin değişimi.....	76
Şekil 4. 18 Karbon elyaf içeren örneklerin DC ve AC iletkenlikleri.....	78
Şekil 4. 19 CB içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.....	79
Şekil 4. 20 CF içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.....	80
Şekil 4. 21 G içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.....	80
Şekil 4. 22 EG içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.....	81
Şekil 4. 23 İletkenliğin dolgunun hacim fraksiyonu ile değişimi	82
Şekil 5. 1 (a) CB60 (b) CF80 (c) G115 (d) EG40 örneklerine ait SEM görüntüleri.	85
Şekil 5. 2 Mekanik özellikler ve elektriksel iletkenliklerin dolgu türü ve miktarı ile değişimi.	88

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2. 1 Bazı polimerlerin elektriksel iletkenlik değerleri.....	11
Tablo 2. 2 Elektriksel iletkenlik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bazı ticari karbon siyahı ürünlerin fiziksel özellikleri	16
Tablo 2. 3 Maddelerin iletkenlik seviyeleri.....	31
Tablo 3. 1 Kullanılan sikloolefin kopolimerin (Topas® 5013) bazı fiziksel özellikleri	40
Tablo 3. 2 Kullanılan karbon dolguların bazı fiziksel özellikleri.....	40
Tablo 3. 3 Hazırlanan kompozitlerin bileşimleri.....	43
Tablo 4. 1 Dolguların dağılım oranları	64
Tablo 4. 2 Ölçülen iletkenlik değerleri.....	78
Tablo 4. 3 Farklı karbon dolgular için elde edilen t sayıları	81

SEMBOL LİSTESİ

COC	: Siklo-olefin kopolimer
PAN	: Poli (akrilonitril)
PMMA	: Poli (metilmetrakrilat)
PC	: Polikarbonat
E'	: Saklanan modül
E''	: Kayıp modül
E*	: Kompleks modül
DMA	: Dinamik mekanik analiz
σ	: İletkenlik
AC ve DC	: Alternatif ve Doğru Akım
R	: Direnç
Z'	: Reel empedans
Z''	: Sanal empedans
 Z 	: Kompleks empedans
L	: Örnek boyu
A	: Örneğin kesit alanı
ϕ_f	: Dolgunun hacim fraksiyonu

ÖZET

Karbon Dolgulu Siklo-olefin Kopolimer (COC) Kompozitlerin Elektriksel ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

Bu tez çalışmasında, farklı tipte karbon dolgular içeren siklo-olefin kopolimer (COC) esaslı kompozitler eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmış ve elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri incelenmiştir. Örneklerde, karbon siyahı, karbon elyaf, grafit ve genişletilmiş grafit gibi farklı geometri ve fiziksel özelliklere sahip karbon dolgular kullanılmıştır. Farklı dolgu oranlarına sahip örnek serileri laboratuvar ölçekli çift vidalı ekstruderde hazırlanmış ve kompozitlerin elektriksel iletkenliklerindeki değişimler hem alternatif akım prensibiyle çalışan empedans spektroskopisi cihazında, hemde doğru akım prensibiyle çalışan multimetrede ölçülmüştür. Örneklerin mekanik ve katı-hal viskoelastik özellikleri ise dinamik mekanik analiz (DMA) cihazında gerçekleştirilen testlerle incelenmiştir. Kompozitlerin iletkenlik testleriyle, dolgu tipi, geometrisi ve dolgu oranına bağlı olarak kompozit malzemelerin elektriksel iletkenlik değerleri incelenmiş ve elde edilen veriler ile polimer esaslı iletken kompozit malzemeler için önemli bir parametre olan kritik dolgu oranı (perkolasyon bileşimi) belirlenmiştir. Dinamik mekanik analiz cihazında gerçekleştirilen testlerle ise hazırlanan kompozitlerin modül, faz farkı gibi parametrelerin dolgu türü ve oranına göre değişimi incelenmiştir.

Ayrıca, kullanılan dolguların ve bazı kompozitlerin morfolojik özellikleri, taramalı elektron mikroskopundaki (SEM) mikro-yapı incelemeleri ile belirlenmiştir.

SUMMARY

Investigation of electrical and mechanical properties of cyclo-olefin copolymer (COC) composites reinforced with carbon based fillers

In this study, electrical conductivity and mechanical properties of cyclo-olefin copolymer (COC) based composites which were prepared with melt processing method and include various types of carbon fillers, were investigated. Several carbon-based fillers, with different geometry and physical properties, such as carbon black, carbon fiber, graphite and expanded graphite were used. Series of samples including various amounts of fillers were prepared in a lab-scale twin screw extruder and the electrical conductivity values of samples were measured with an impedance analyzer which works with alternative current (AC) and a multimeter that works with direct current (DC). Mechanical and solid-state viscoelastic properties of samples were investigated in a dynamic mechanical analyzer (DMA). The electrical conductivity properties of samples were studied by the conductivity tests depending on the geometry and physical properties of fillers and amount in the composition. Conductivity data were quantified to determine percolation threshold which is a critical physical parameter for the polymer based conductive composites. Variation in mechanical parameters such as modulus, phase angle depending on the geometry and physical properties of fillers and amount in the composition were investigated in detail by the DMA tests.

Furthermore, morphological properties of the fillers and some composites were characterized by microstructural investigation in a field emission gun scanning electron microscope (SEM)

1. GİRİŞ

Polimerler, çevresel koşullara karşı uzun süreli dayanım, işleme kolaylığı, hafiflik ve düşük maliyetleri gibi avantajları ile farklı uygulamalarda kullanım alanı bulmuşlardır. Son yıllarda yapılan çalışmalar ile, mükemmel termal ve elektriksel yalıtkan olarak tanımlanan polimerlerin iletken hale getirilmesi ve bu tür malzemelerin iletkenlik uygulamalarında kullanılabileceği ve metallere alternatif olabileceği ortaya konulmuştur. Belirli seviyede termal ve elektriksel iletkenlik özellikleri gösteren ve üstün mekanik özelliklere sahip polimerler için “sentetik metal” tanımı kullanılmaktadır. Polimerlerin iletken özellik göstermesi için moleküler tasarım ile polimer zinciri üzerinde elektron (ya da iyon) taşınımı yapabilen spesifik grupların bağlanması ya da iletken bir dolgu ile polimerlerin harmanlanması gerekmektedir. Bu iletken malzemelerin, büyük ölçekli endüstriyel üretimleri için daha ekonomik bir yöntem olan eriyik harmanlama yöntemleri (ekstruzyon, enjeksiyon vs.) ile iletken dolgu içeren polimer kompozitlerin hazırlanması üretim yöntemi olarak daha çok tercih edilen düşük maliyetli ve pratik bir metottür. İletken dolgu olarak genellikle, metal tozlarının ve karbon türevlerinin kullanılabilir olmasıyla birlikte, metal tozlarının harmanlama sistemlerinde kullanım zorluklarından dolayı iletken kompozitlerin hazırlanmasında çoğunlukla iletken dolgu maddesi olarak karbon esaslı maddeler kullanılır. Bu kompozitlerin elektriksel olarak iletken hale geçebilmeleri için dolgunun belirli bir kritik miktarın üzerinde kullanılması gerekmektedir. Bu kritik dolgu miktarından sonra elektronlar dolguların oluşturduğu bir hat üzerinden geçerek elektriğin iletilmesini sağlar. Eriyik harmanlama yöntemleri ile hazırlanan kompozitlerde yeterli iletkenlik değerlerinin sağlanabilmesi için çoğu durumda yüksek miktarda dolgu kullanımı gerekebilmektedir. Kullanılan dolgu miktarıyla bu kompozitlerin mekanik özellikleri de değişim gösterir. Bu yüzden elektrik iletken kompozitlerin hazırlanmasında bu kritik dolgu oranının tespit edilmesi ve mekanik özelliklerinin incelenmesi büyük önem taşır.

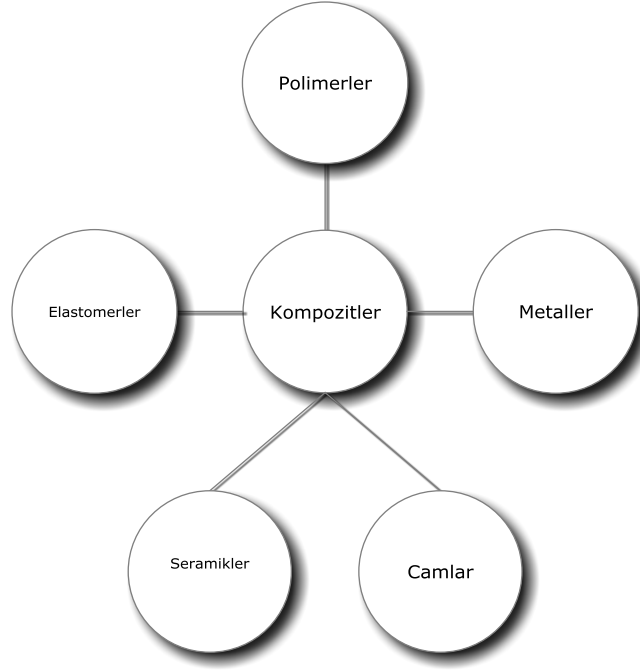
Bu tez çalışması, son yıllarda en önemli araştırma konularından biri olan, karbon esaslı iletken dolgular içeren termoplastik esaslı polimer kompozitlerin eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmasını ve elde edilen kompozitlerin mikro-yapı özellikleriyle elektriksel ve mekanik özelliklerinin incelenmesini kapsamaktadır. Kullanılan termoplastik, üstün performans plastikleri sınıfında değerlendirilen ve yeni nesil halkalı poliolefin kopolimerlerinden olan siklo-olefin kopolimeri (COC); iletken dolgular ise, karbon siyahı, karbon elyaf, grafit ve genişletilmiş grafit gibi farklı geometri ve fiziksel özelliklere sahip karbon esaslı dolgulardır.

Tez çalışmaları kapsamında farklı oranlarda ve tipte değişik dolgular içeren kompozitler hazırlanmış ve bileşimdeki dolgu oranına bağlı olarak kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinin değişimleri incelenerek her dolgu için kritik dolgu oranı (perkolasyon bileşimi) belirlenmiştir. Ayrıca mekanik özelliklerin farklı modeller kullanılarak incelenmesiyle topaklaşma, yönlendirme, dağılım gibi özelliklerin dolgu türüne ve miktarına göre değişimleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. POLİMER KOMPOZİTLER

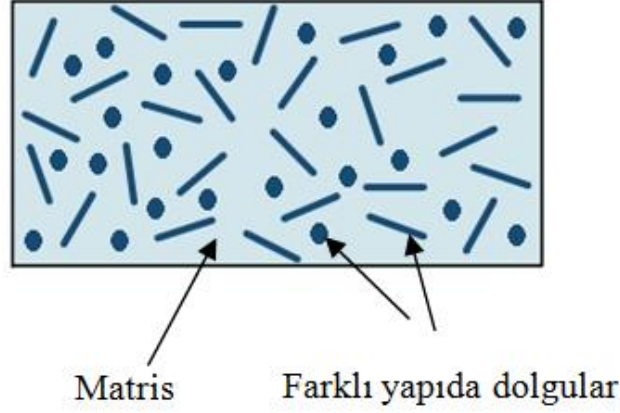
Kompozitler, farklı ve özgün özellikler gösteren yeni bir malzeme elde edilmesi amacıyla iki veya daha fazla malzemenin bir araya getirilmesiyle elde edilen çok bileşenli yapılardır. Bu tanımla ile kompozitler temel malzeme sınıflarını oluşturan metal, polimer, seramik gibi tek bileşenli malzeme sınıflarından farklıdır [1-2].



Şekil 2. 1 Kompozit malzemelerin üretildikleri malzeme sınıfları. (Schwartz, 1994)

Kompozitlerin hazırlanmasındaki temel amaç, kullanılan farklı tipteki malzemelerin üstün yönlerini elde edilecek yeni üründe ortaya çıkarmaktır. Örneğin, endüstriyel kullanımı çok uzun yıllardır bilinen kompozitlerden biri olan cam elyaf takviyeli polimer kompozitler (CTP), sert, kırılman ve yüksek modül değerine sahip olan cam elyaflar ile daha düşük sertlik ve modül değerine sahip ve elastik yapıda olan polimerlerin karıştırılmasıyla hazırlanırlar. Elde edilen CTP kompozitleri hem sert ve dayanıklı hem de elastik ve daha az kırılman yapıda malzemelerdir.

Kompozitin esas yapısını oluşturan taşıyıcı faza *matris*, malzemenin özelliklerini değiştirmek için katılan diğer bileşenlere ise *dolgu* adı verilir.



Şekil 2. 2 Farklı yapıda dolgular içeren kompozit yapının şematik gösterimi.

Günümüzde yaygın olarak kullanılmakta olan kompozit malzemeler, taşıyıcı fazın türüne göre, “polimer matrisli kompozitler”, “seramik matrisli kompozitler” ve “metal matrisli kompozitler” olarak sınıflandırmak mümkündür.

Polimer kompozitler, matrisi bir termoset ya da termoplastik bir polimerin oluşturduğu, dolgu olarak ise inorganik ya da organik maddelerin kullanıldığı kompozit türüdür. Dolgu malzemesinin türü ve yapısı, boyutu, yüzey alanı, şekil veya geometrisi, kullanım oranı, yüzey özellikleri gibi birçok yapısal ya da fiziksel özellik, polimer kompozitlerin özellikleri üzerinde de etkilidir [1].

Bu kompozitlerde, polimer matris yapısal bütünlüğü oluşturur ve yapının kimyasal ve çevresel etkilerden korunmasını sağlar. Ayrıca malzemeye esneklik kazandırır. Dolgunun ana görevi ise polimer malzemeye spesifik bir özellik kazandırmaktır.

Örneğin, gaz ayırma membranı olarak kullanılacak bir kompozit hazırlanmasında zeolit, kompozit malzemeye sertlik kazandırmak için, cam elyaf ya da bazı doğal elyaflar, elektriksel iletkenliğe sahip bir kompozit hazırlanmasında ise grafit, karbon siyahı, karbon elyaf gibi karbon türevli malzemeler ve metal partikülleri kullanılabilir [3-5].

2.2. POLİMER KOMPOZİTLERİN SINIFLANDIRILMASI

Polimer esaslı kompozitleri genel olarak içerdikleri dolgunun geometrisine göre, partikül takviyeli ve elyaf takviyeli polimer kompozitler olarak iki sınıfta incelemek mümkündür.

2.2.1. Partikül takviyeli polimer kompozitler

Partikül takviyeli polimer kompozitler, çeşitli tipteki taneciklerin bir polimer matris içerisinde dağıtılmalarıyla elde edilirler. Kompozite uygulanan yük, polimer matris ve partikül yapıdaki dolgu arasında paylaşılsa da partiküller bu yükün daha büyük bir kısmını üzerine çekerler. Metal tozları, mineraller, karbon siyahı, tuzlar ve oksitler, çeşitli organik ve inorganik tanecikler yaygın olarak kullanılan partikül şekilli dolgulardır. Yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, yüksek sıcaklık performansı, sertlik, yüksek aşınma dayanımı, gibi özellikler için partikül yapıdaki dolgular kullanılabilirler. Ayrıca genellikle mineral esaslı ve partikül yapıları sadece maliyeti düşürmek için de kullanılmaktadır.

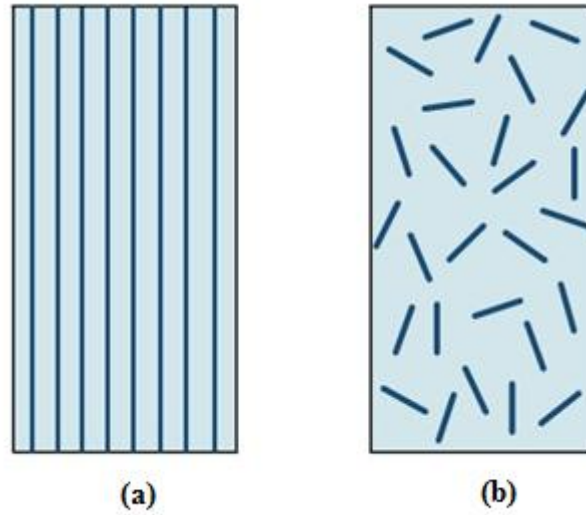
Partikül takviyeli polimer kompozitlerin malzeme performansını etkileyen parametreler olarak; partikül büyüklüğü, partiküllerin yüzey özellikleri, partiküllerin malzeme içerisinde kullanım miktarları, taşıyıcı matris içerisindeki dağılım ve yönelmeleri ve kompozit malzemenin hazırlanış yöntemi sayılabilir [6].

Partikül takviyeli polimer kompozit malzemelere örnek olarak yaygın olarak otomobil lastiği üretiminde kullanılan karbon siyahı takviyeli elastomerik poli(izobütilen) kompoziti örnek olarak verilebilir. Bu tip kompozitlerde karbon siyahı kullanmanın amacı, malzemenin sünekliğinin azaltılıp, modül değerini artırılmasıdır [7].

2.2.2. Elyaf takviyeli polimer kompozitler

Elyaf en genel anlamıyla, boyu kesitinin yaklaşık 100 katı olan esnek ve makroskopik olarak homojen küçük kesitli yapılar olarak tanımlanır [8]. Elyaf takviyeli polimer kompozitlerin en bilinen örneği cam elyafın termoplastik ya da termoset bir polimer matris içerisinde dağıtılması ya da gömülmesi ile elde edilen cam elyaf takviyeli kompozitlerdir (CTP). Ayrıca polimer elyaflar (örn. kevlar), bitkisel ya da doğal elyaflar (örn. sisal elyaf, keten vs.) ve karbon elyaf kullanılarak da hazırlanan birçok ticari elyaf takviyeli polimer kompozit mevcuttur.

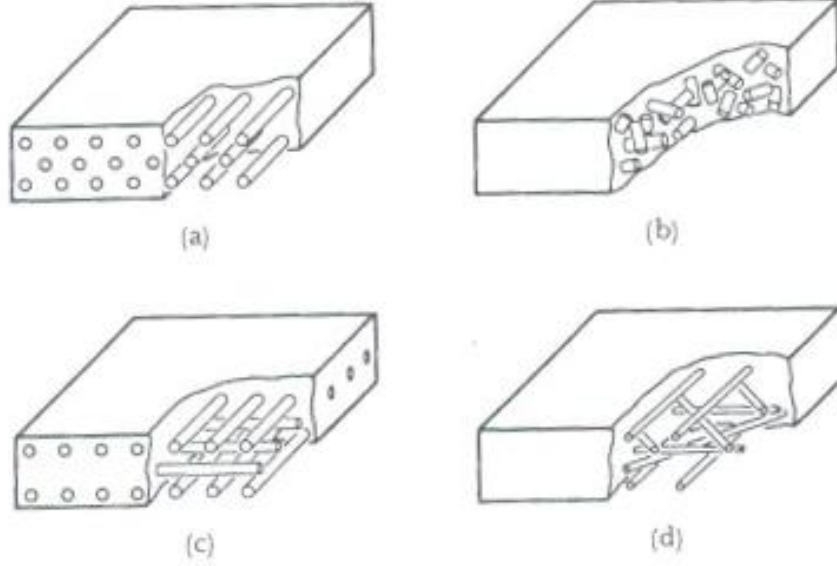
Elyafın kompozit malzeme yapımında kullanılmalarının amacı, mekanik özellikleri görece zayıf olan polimerlerin mekanik özelliklerinin kuvvetlendirilmesidir. Elyaf takviyeli polimer kompozitlerin, partikül takviyeli polimer kompozitlerden farkı, dolgu fazı elyafların uygulanan yüke paralel olarak yerleşmeleri nedeniyle mekanik özellikleri ciddi oranda iyileştirmeleridir. Elyaf takviyeli polimer kompozitlerde kullanılan elyaflar, sürekli elyaflar ve kesikli (ya da kırpık) elyaflar olmak üzere ikiye ayrılırlar. (Şekil 2.3)



Şekil 2. 3 (a) Sürekli ve (b) kesikli (kırpık) elyaf takviyeli kompozitlerin mikro-yapısının genel şematik gösterimi.

Sürekli elyaf takviyeli kompozitler, elyafların yükün yönüne paralel olacak şekilde eriyik ya da reçine içine yatırılmasıyla elde edilirler. Birkaç yönden yükü karşılayacak kompozitlerde elyafların farklı yönlerde yerleştirilmesi elyaf dokumaları vasıtasıyla gerçekleştirilebilir. Dokumalar kompozite en az iki yönde dayanıklılık kazandırır.

Kırpık elyaf ise polimer içerisinde rastgele dağıtılır ve böyle bir kompozitin mekanik özelliği izotropiktir.



Şekil 2. 4 Fiberle takviye edilmiş kompozitlerin mikroyapı farklılıkları;

- (a) Sürekli tek yönlü fiberler (b) Rastgele yönlendirilmiş sürekli fiberler (c) Ortogonal fiberler
(d) Açılı yerleştirilmiş fiberler.

Elyaf takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özellikleri, kullanılan elyaf miktarı, elyafın yüzey özellikleri, elyafın boy/kesit oranı, elyafın yönlenme şekli gibi parametrelerle yakından ilgilidir. Örneğin, elyaf takviyeli polimer kompozitlerin mekanik dayanımları kullanılan elyaf miktarının artmasıyla doğrusal olarak artar. Ancak belirli bir elyaf miktarından sonra kompozitin mekanik özellikleri kötüleşmeye başlar. Bunun nedeni, kompozit içerisinde elyaf miktarının artışıyla polimer fazın elyafı sarmak için yetersiz olmasıdır.

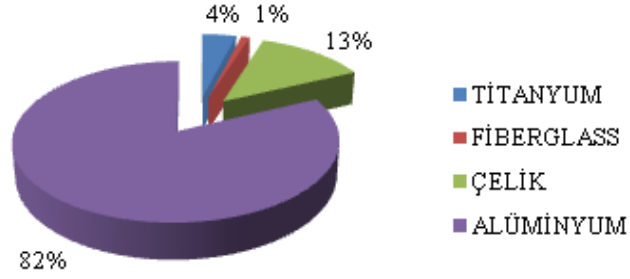
Akademik çalışmalarda birçok farklı elyaf türü ile yapılmış çalışmalar mevcut olsa da kompozit malzeme üretiminde ticari olarak uygulaması ve yaygın kullanımı bulunan elyaflar cam elyaf ve karbon elyaftır.

2.3. POLİMER KOMPOZİTLERİN KULLANIM ALANLARI

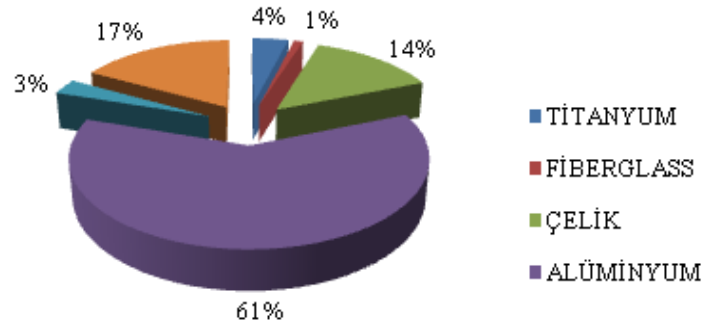
Polimer esaslı kompozit malzemeler, üstün mekanik özellikleri, hafiflikleri, işlenebilme kolaylıkları, korozyon dirençleri, metal gibi malzemelere göre maliyetlerinin ve yoğunluklarının düşük olması gibi avantajları nedeniyle birçok mühendislik uygulamasında geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Otomotiv, hava ve deniz araçları gibi üstün performans gerektiren malzemelerin yapımı, inşaat ve savunma sanayileri, spor malzemeleri üretimi gibi uygulama alanlarında polimer kompozitler kullanılmaktadır. Depremler dolayısıyla hasar gören köprü kolonlarının güçlendirilmesinde kullanılan ceketler, golf sopaları, raketler, uçak ve helikopterlerin kanatları, sürat motorları ve yelkenlilerin yapımı polimer kompozitlerin kullanım alanlarına örneklerdir [9].

Şekil 2.5'te uçak endüstrisinde kompozit malzeme kullanımının yıllara bağlı olarak değişim yüzdelerini gösteren grafikler verilmiştir [10]. Görüldüğü gibi kompozit malzemelerin kullanımları yıllara bağlı olarak çok hızlı bir artış göstermektedir. Kompozit malzemelerin araçlarda kullanımları bu araçların daha hafif olmalarını sağlamaktadır.

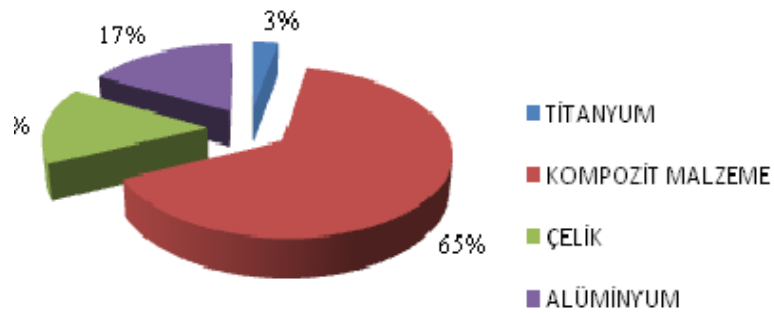
ESKİ TASARIM UÇAKLAR



1980 YILI TASARIMI UÇAKLAR



2000'Lİ YILLARIN TASARIMI UÇAKLAR



Şekil 2. 5 Uçak sanayiinde kullanılan malzemelerin yıllara göre değişimi.

2.4. POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.4.1. Eş anlı (In-situ) Polimerizasyon yöntemi

Eş anlı polimerizasyon yönteminde ilk olarak monomer veya monomerler belirli koşullarda dolgu ile karıştırılarak iyi bir dispersiyon sağlanır. İkinci aşamada, uygun bir başlatıcı kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilir. Literatürde, özellikle polimer-kil nanokompozitlerinin eş-anlı polimerizasyonu ile elde edilmesine ilişkin bir çok çalışma bulunmaktadır [11-12]. Bu yöntem kil gibi tabakalı yapıda dolgular kullanıldığında polimer zincirlerinin dolgu yüzeyinde büyümesinden dolayı dolgu tabakalarının aralanmasını sağladığından tercih edilmektedir.

2.4.2. Çözeltide karıştırma yöntemi

Bu yöntemde, matris olarak kullanılacak polimer uygun bir çözücüde çözülerek polimer çözeltisi hazırlanır. Daha sonra kullanılacak dolgu maddesi ilave edilerek çözelti karıştırılır. Kullanılan çözücünün ortamdaki uzaklaştırılmasıyla polimer kompozit elde edilir. Bu yöntemde polimer çözeltisinin konsantrasyonu, çözelti viskozitesi ve karıştırma şartlarına dikkat edilmelidir. Bu yöntem polimer ve dolgunun homojen bir şekilde karıştırılması ve üstün dolgu dağılımının sağlanması için termodinamik koşullar açısından en elverişli yöntem olmasına rağmen çok miktarda çözücü kullanılmasından dolayı ekonomik olmaması nedeniyle endüstriyel uygulamalarda tercih edilmez. Ancak kil katkılı lateks ve boya dispersiyonlarının hazırlanması için tercih edilmektedir [1].

2.4.3. Eriyik harmanlama yöntemi

Bu yöntemde çeşitli tiplerde brabender tipi ısıtıcılı eriyik karıştırıcılar ve ekstruderler kullanılır. Büyük miktarda üretilere elverişli olması nedeniyle ekstruderler endüstriyel uygulamalarda tercih edilir. Ekstruder kullanılarak kompozit elde edilmesi uygulamalarında, dolgunun polimer ile karışma süresi kısa olduğundan homojen karışımların elde edilmesinde problemler ortaya çıkabilir. Ayrıca erime ve proses sıcaklığı yüksek olan polimerlerin kullanımında ortaya çıkan diğer bir problem de kullanılan dolguların yüzey modifikasyonu için kullanılan organik grupların bozunması riskidir. Bu etki dolgu-polimer arayüzey etkileşimlerinin yeterince sağlanamaması, sonuç olarak homojen bir karışım elde edilememesi ve fiziksel özelliklerin yeterince iyileştirilememesine sebep olabilmektedir [1].

2.5. İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLER

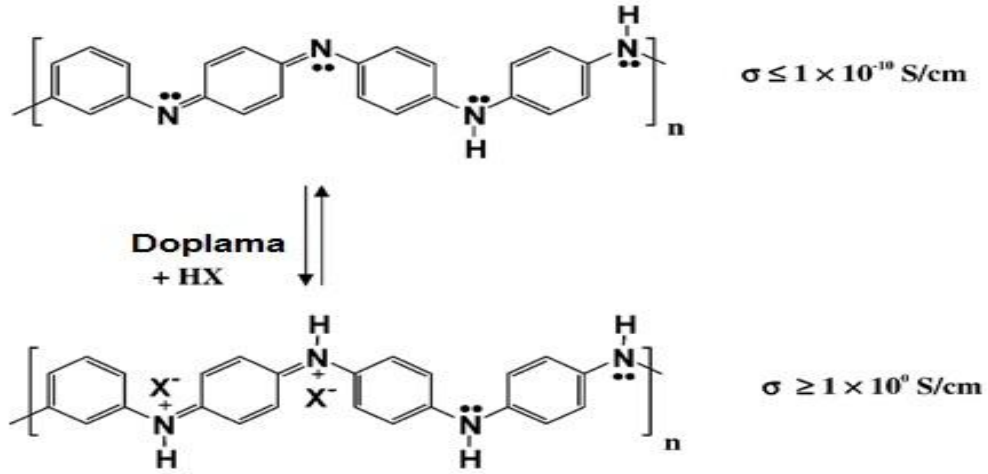
Polimerler, kovalent bağlarla bağlı atomlardan oluşan makromoleküllerdir. İletkenlik ve değerlik bantları arasındaki enerji farklarının büyük olmasından dolayı polimerler elektriksel olarak yalıtkan malzemeler olarak kabul edilmektedir [13-14]. Yaygın olarak kullanılan ticari polimerler, iletkenlik değerleri 10^{-20} siemens/santimetre (S/cm) seviyelerinde olan ve yalıtkan olarak sınıflandırılan malzemelerdir. (Tablo 2.1) Bu özellikleri sayesinde günlük hayatta kullanılan ticari termoplastikler elektrik kablolarının ve iletken parçaların kaplanması gibi yalıtkanlık gerektiren birçok uygulamada kullanılmaktadır. İletken malzeme olarak ise geçmişten günümüze yüksek iletkenlik değerleri ile metaller ve grafit, karbon siyahı gibi karbon esaslı malzemeler kullanılmaktadır. Polimerlerin metallerle göre hafiflikleri, çevresel şartlara karşı dayanıklılığı, uzun ömürlülüğü, işleme kolaylığı ve maliyet açısından daha hesaplı olması özellikleri ile; karbon esaslı malzemelere göre ise daha kolay, seri ve ucuz bir biçimde hazırlanabilmesi gibi özellikleri ile polimerlerin iletken haline getirilerek alternatif iletken malzeme olarak kullanılması uzun yıllardan beri hem bilimsel araştırmalarda hem de endüstriyel uygulamalarda ilgi çeken konulardan biri olmuştur.

Tablo 2. 1 Bazı polimerlerin elektriksel iletkenlik değerleri.

Polimer	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
Polietilen	10^{-20}
Polistiren	10^{-18}
Poliamid 6,6	10^{-17}
Poli (metil metakrilat)	10^{-20}
Poli (vinil klorür)	10^{-16}
Poli (etilentereftalat)	10^{-21}

Polimerlerin iletkenlik gerektiren uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlayan yöntemlerden biri iletken özellikte olan poliasetilen, polifenilen, polipirol, politiyofen gibi polimerlerin doğrudan kendilerinin ya da bazı termoplastik ya da termoset polimerlerle harmanlarının hazırlanmasıdır [15-16]. Bu polimerlerde iletkenlik, yapılarındaki konjuge çift bağlar üzerinden elektron taşınımına dayanır. Ayrıca iletkenliğin artırılması için polimerin yapısına, elektron sağlayan HCl, HBr, HNO₃, H₂SO₄ gibi asitler yüklenerek (*doplama*) iletkenlik artırılır. Yükleme işlemi ile aynı zamanda yapıda katyonik boşluklar oluşur. Bu katyonik yapıya etraftaki elektronların

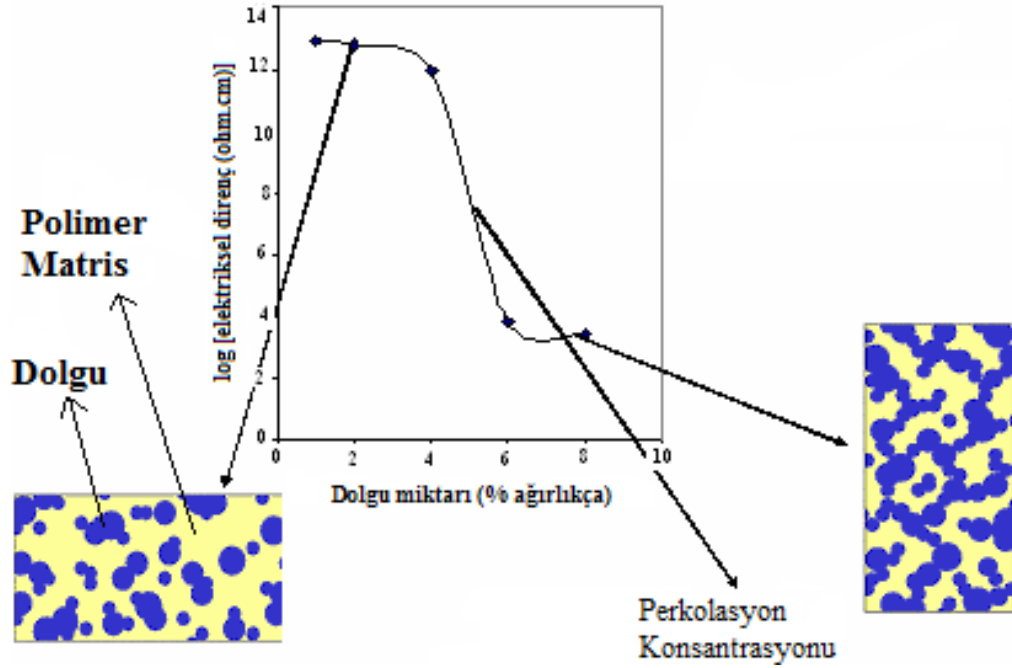
sıçraması ile bu boşluk doldurulur. Elektronların boşalttığı yerlerde ise artı yük boşluklar tekrar açılmış olur ve bu şekilde elektriksel iletkenliğin artışı sağlanır.



Şekil 2. 6 Polianilinin yapısı ve doplama işlemi.

Polimerlerin iletken hale getirilmesinde kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise yalıtkan polimerlerin iletken özelliğe sahip metal tozları ya da karbon esaslı malzemeler ile kompozitlerinin hazırlanmasıdır. İletken polimer kompozitlerin hazırlanmasının daha kolay, maliyetinin daha düşük ve iletkenlik değerleri daha yüksek olması ile elektriksel iletkenlik uygulamalarında kendiliğinden iletken polimerlere göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır. İletken dolgu olarak alüminyum, demir ve nikel tozu gibi metal dolgular ya da karbon siyahı, grafit, karbon elyaf gibi karbon esaslı iletken organik dolgular kullanabilmektedir.

Kompozit malzemelerin iletkenliğinin sağlanabilmesi için, kullanılan iletken dolgunun polimer matrisi içerisinde sürekli bir yol oluşturabilmesi gereklidir. Bu süreklilik ise belirli bir kritik dolgu miktarına ulaşıldıktan sonra gerçekleşir. Bu kritik noktadan önce iletkenlik sağlanamaz ya da çok az miktarda sağlanır, ancak bu değerden sonra kompozitin iletkenlik değeri hızla artış gösterir. Bu kritik iletken dolgu miktarı “elektriksel perkolasyon noktası” olarak tanımlanır [17-18].



Şekil 2. 7 Perkolasyon teorisinin şematik gösterimi.

Şekilde görüldüğü gibi, düşük dolgu kullanımında, iletkenlik mekanizmasını yalıtkan polimer matrisi kontrol ettiğinden elde edilen kompozitin direnç değerleri hala yüksektir. Ancak, perkolasyon için gerekli dolgu miktarından başlayarak iletken dolgu iletkenlik mekanizmasını domine etmeye başlar ve dolgu miktarı arttıkça direnç değeri azalır ve iletkenlik artar. İletkenlik artışı belirli bir seviyeden sonra dolgu miktarından bağımsız hale gelmeye başlar ve dolgu miktarıyla birlikte iletkenlik artışı çok fazla olmaz. Mekanik ve reolojik özellikler de dikkate alınarak istenilen özelliklerdeki kompozitin içindeki dolgu miktarı perkolasyonun gerçekleştiği dolgu oranının bir miktar daha üstü olduğu görülmektedir. Bu orandan sonra dolgunun daha da artırılması iletkenlikte çok ciddi iyileşmelere neden olmazken mekanik ve reolojik özellikler üzerinde istenmeyen etkilere neden olacaktır.

2.5.1. İletken Dolgular

İletken polimer kompozitlerde kullanılan iletken dolguları karbon ve metal esaslı dolgular olarak ikiye ayırmak mümkündür. Metal esaslı dolgular içeren polimer kompozitler, hazırlama ve şekillendirme zorlukları, maliyetleri, polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerinin görece zayıflığı gibi nedenlerle karbon esaslı dolgular içeren polimer kompozitlere göre daha az tercih edilirler. Karbon esaslı dolgular; karbon elyaf, grafit, karbon siyahı, karbon nanotüp ve fulleren gibi farklı yapısal ve fiziksel özelliklere sahip malzemelerdir.

2.5.1.1 Karbon elyaf

Karbon elyaf, ön malzeme olarak kullanılan naylon, poliakrilonitril (PAN), veya ziftin yüksek sıcaklıklarda (1000-3000 °C) karbonizasyonu ile elde edilen bir malzeme türüdür. Karbon elyafın, karbonizasyon sıcaklığı 1000 °C'den 3000 °C'ye gittikçe elastik modül değeri artarken çekme dayanımı azalmaktadır [19].

Karbon elyaflar;

- düşük yoğunluk
- yüksek çekme modülü ve dayanımı
- düşük termal genleşme katsayısı
- mükemmel sürünme dayanımı
- yüksek termal iletkenlik
- düşük elektrik öz direnç

gibi özellikler gösteren karbon türevleridir [19].

Elektriksel ve termal iletkenliği yüksek olan karbon elyaflar iletken olmayan polimerlere katılarak, elektriksel ve termal olarak iletken bir kompozit elde edilir. Ayrıca termal genleşme katsayıları çok düşük olan karbon elyaflar, kullanıldıkları malzemenin termal genleşmesini de düşürür.

Cam elyaftan daha sonra gelişen ve kullanım alanları hızla artan karbon elyaflar; kullanıldıkları kompozitlerde, ağırlık ve mukavemet avantajları ile otomotiv, inşaat, uzay araçları ve diğer sektörlerde büyük bir ilgi görmektedir [20].

Dünya genelinde karbon elyaf üretiminin en çok yapıldığı yer Amerika Birleşik Devletleri olmakla birlikte, ülkemizde Aksa firması tarafından Aksaca® ticari adıyla karbon elyaf üretimi yapılmaktadır.

2.5.1.2. Karbon siyahı

Karbon siyahı, karbonun amorf bir türevidir. Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması (az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısı bozunması sonucu elde edilir [21]. Aromatik hidrokarbonlar, yüksek sıcaklıkta kısmi yanmaya maruz kaldıklarında, C-H bağlarının kopması sonucu molekülleri birbirlerinden ayrılmaya başlarlar. Daha sonra C-H bağlarının kopması sonucu oluşan karbon atomları ile aromatik radikaller kristalografik yapıdaki tabakalı hegzagonal karbon halkalarını oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu kristalitlerden de karbon siyahı partikülleri meydana gelirler [22]. Dünya genelinde kullanılan karbon siyahının büyük miktarı fırında yakma ve ısı bozunma yöntemi olmak üzere iki yöntemle üretilmektedir. Kullanılan prosese göre değişik özellikte karbon siyahları elde edilir. Karbon siyahının en çok kullanıldığı sektör olan kauçuk sektöründe fırında yakma ile elde edilen karbon siyahı sektörde kullanılan toplam karbon siyahının %90'ından fazlasını oluşturmaktadır. Bu yöntemde yağlar yüksek sıcaklıklarda yakılarak karbon siyahı taneciklerine dönüşmesi sağlanmaktadır. Oluşan karbon siyahının tanecik çapları 10 ile 100 nm arasında değişirken, önemli fiziksel parametrelerden biri olan yüzey alanı ise 25 ile 2500 m²/g arasında değişmektedir.

Karbon siyahı kompozitlerde boyutsal kararlılığı artırır, elektriksel/termal iletkenliği ve ultraviyole (UV) ışınlarına karşı kararlılık sağlar, lastikte antioksidan madde olarak lastiğin ömrünü uzatır ve mürekkeplerde statik yüklenmenin engellenmesi sağlar ve boyarmadde görevi görür.

Karbon siyahı kullanılarak elde edilen polimer kompozitlerin iletkenlik değerleri, kullanılan karbon siyahının yüzey alanına, partikül büyüklüğüne, karbon siyahının yüzey özelliklerine bağlıdır. Kompozitlerin iletkenlik değerlerini artırmak için, yüksek yüzey alanına sahip, ve tanecik çapı küçük karbon siyahı tercih edilir. Tablo 2.2'de iletken kompozit hazırlanması amacıyla kullanılacak değişik ticari karbon siyahı ürünlerinin bazı özellikleri verilmiştir [22].

Tablo 2. 2 Elektriksel iletkenlik uygulamalarında yaygın olarak kullanılan bazı ticari karbon siyahı ürünlerin fiziksel özellikleri.

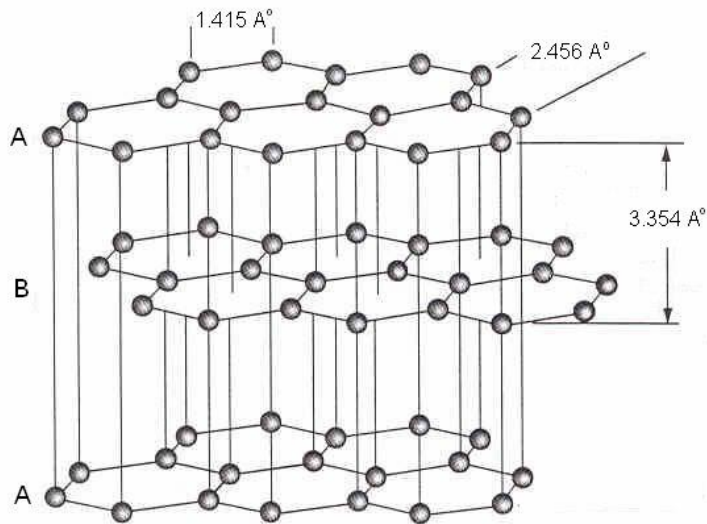
Ticari adı	Ort. tanecik çapı (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)	DBP* absorpsiyon (cm ³ /100g)	Uçuculuk (%)
Black Pearls 2000	12	1500	330	2.0
Vulcan XC72	30	254	178	1.5
Ensaco E350G	45.0 µm	770	320	0.3
Ketjenblack EC-600JD	30-100	1400	500	1.0
Vulcan P	20	140	116	1.4

*: Dibütil ftalat

2.5.1.3. Grafit

Grafit, karbonun üç ana şeklinden (elmas, kömür, grafit) biridir. İlk çağlardan beri bilinen bu mineralin adını, Alman mineralog A.G. Werner, eski yunancada yazmak anlamına gelen “Graphein”den türettiği “Grafit” ismini vermiştir [23-24].

Doğal grafit, ucuz ve oldukça iletken (oda sıcaklığında elektrik iletkenliği 10⁴ S/cm) bir mineraldir. Grafit, hegzagonal kristal örgülerden ve zayıf Van der Waals bağları ile birbirine bağlı bir atom (C) kalınlığında düzlemsel tabakalardan oluşan iki boyutlu, nanoyapılı bir karbon allotropudur (Şekil 2.8).

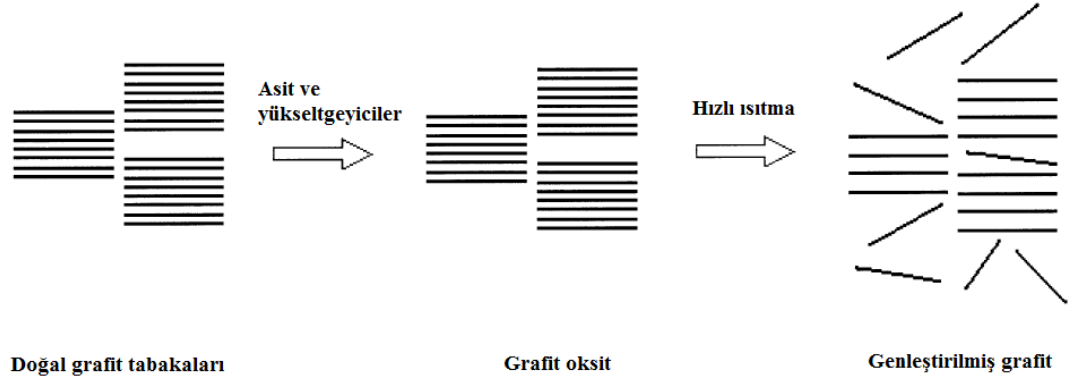


Şekil 2. 8 Grafitin tabakalı yapısı.

Grafitte karbon atomları hegzagonal halkalar oluşturur. Her karbon atomu diğer 3 karbon atomuna sp^2 hibritleşmesi yaparak sigma bağları ile bağlanır. Karbon atomlarının dördüncü elektronları p bağlarında kullanılır. Bu p bağı lokalize olmadığından grafit elektriği iletir [1].

Koyu çelik grisi renkteki grafit, düzgün grafit tabakaları birbirleri üzerinde kolayca kayabildikleri için dokunulduğunda ele kayganlık hissi verir ve bu özelliği nedeniyle sanayide “katı yağlayıcı” olarak kullanılır. Erime sıcaklığı 3500 °C civarında olduğundan ateşe dayanıklı refrakter malzeme yapımında kullanılmaktadır. Mükemmel elektrik iletimi ve yüksek sıcaklığa dayanım özelliklerinden yararlanılarak elektrik fırınlarında elektrot olarak da kullanılır. Normal sıcaklıklarda kimyasallardan etkilenmez. Saf grafit, kuvvetli asitlerde (HCl ve HF) çözünmez. Ancak nitrik asitte ve sülfürik asitte çözünerek “grafit asidi” oluşturur [25].

Grafitin çeşitli yüzey modifikasyonu ile bazı yapısal ve fiziksel özelliklerinin değiştirilmesi konusunda çok sayıda çalışma mevcuttur. Bilimsel çalışmalarda, grafitin yüzey modifikasyonu için kullanılan yaygın yöntem; nitrik asit veya sülfürik asit varlığında çeşitli yükseltgeyiciler ($KMnO_4$, $NaNO_3$, H_2O_2) kullanılarak grafit tabakalarının oksidasyonun sağlanması ve “grafit oksit” elde edilmesidir. Yüzeyleri oksitlenmiş grafit tabakalarının ani ısıtılmasıyla grafit tabakalarının patlatılması ile tabakaların 200-300 kat genişleyebilmesinin mümkün olduğu bildirilmektedir [26]. Elde edilen ürün genişletilmiş grafit olarak tanımlanır. Doğal grafitte oranla, düşük yoğunluğu ve gözenekli yapısı sayesinde oldukça düşük miktarlarda ilave edildiği kompozitlerde dahi mekanik, reolojik ve iletkenlik özelliklerini diğer klasik dolgulara göre çok daha iyi geliştirdiği bilinmektedir [27]. Şekil 2.9’da şematik olarak grafit tabakalarının patlatılması sonucu genişletilmiş grafit eldesi gösterilmiştir.



Şekil 2. 9 Genleştirilmiş grafitin elde edilişi.

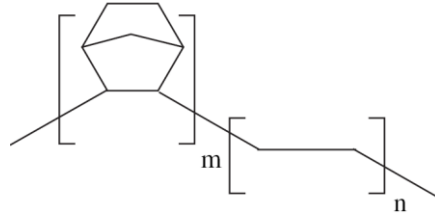
2.5.2. İletken kompozitlerin kullanım alanları

İletken kompozitler elektromanyetik dalgalara karşı korunumlu bölgeler oluşturmak amacı ile elektromanyetik dalgaların (*electromagnetic interference, EMI*) ve radyo dalgalarının (*radio frequency interference, RFI*) perdelenmesi, elektronik aletlerin elektrostatik yük boşalmasına karşı hassas olan parçalarının antistatik yüklenmesinin engellenmesi, sensör uygulamaları, çeşitli elektronik devreler, batarya ve piller gibi birçok farklı alanda kullanımı olan ileri teknoloji malzemeleri olarak sınıflandırılmaktadır.

Yakıt hücrelerinde kullanılan iletken bipolar plakalar da iletken kompozit malzemelerin bir diğer kullanım alanıdır. Yakıt hücrelerinin maliyetinin ve ağırlığının önemli bir kısmını oluşturan bipolar plakalar günümüzde daha çok metallere ya da grafitlerden yapılmaktadır. Ancak metal bipolar plakalar için yüksek ağırlık ve işleme zorluğu, grafit bipolar plakaların ise düşük mekanik dayanım ve yüksek maliyeti bu malzemeler için önemli uygulama dezavantajlarını oluşturmaktadır. Son yıllarda yapılan araştırmalar ise iletken kompozitlerin düşük maliyetleri, kolay işlenebilmeleri, yüksek iletkenlik ve mekanik dayanımları ile bu malzemelere alternatif olabileceğini göstermektedir [28-30].

2.6. SİKLO-OLEFİN KOPOLİMER

Kimyasal yapısı Şekil 2.10'da verilen siklo-olefin kopolimerler (COC), olefinler ile norbornen veya disiklopentadien türevlerindeki halkalı yapıdaki monomerlerin kopolimerizasyonu sonucu elde edilen tamamen ya da yüksek oranda amorf olan polimerlerdir. Ancak COC eldesinde en yaygın kullanılan halkalı (*cyclic*) monomer norbornendir. Yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanımları, yüksek ışık geçirgenliği, düşük su buharı ve gaz geçirgenlikleri özellikleri olan COC'ler mekanik özellikleriyle de çoğu mühendislik plastiğinden üstündür. COC'lerin yapısındaki norbornen miktarına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) 78-180 °C arasında değişmektedir.



Şekil 2. 10 Sikloolefin kopolimerlerinin kimyasal yapısı.

Akademik çalışmalarda ilk COC üretimine 1950'lerde rastlanmaktadır. Metallosen bazlı COC'lerin ticari bir ürün olarak üretimi ise metallosen katalizörlerin ortaya çıkmasıyla 1980'lerin ortalarında olmuştur. Siklik ve lineer olefinlerin arasındaki bağlantıyı güçlendiren bu katalizörler, etilen ve norbornenin büyük ölçekli kopolimerizasyonuna olanak sağlamışlardır. Daha sonraları, 1980'li yılların sonlarında ise Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanımıyla da COC üretimi yapılmıştır [31]. COC'nin optik özellikleri poli(metilmetakrilat)'a (PMMA) benzerdir, fakat ısıl özellikleri PMMA'den çok daha iyidir. Ayrıca COC'nin nem absorpsiyonu PMMA'inkinden 10 kat daha azdır. Sertlik özellikleri değerlendirildiğinde COC'nin, polikarbonattan (PC) yaklaşık %75 daha sert olduğu bilinmektedir. COC'den üretilen parçalar, diğer mühendislik plastiklerine göre düşük nem absorpsiyonu ve yüksek sıcaklıklarda sünme (creep) direncinin iyi olması dolayısıyla kamera ve fotoğraf makinelerinin lenslerinde, kontak lenslerde, CD ve DVD uygulamalarında, yırtılma dayanımının belirli bir düzeyde, gaz ve su buharı geçirgenliği değerlerinin çok düşük olması istenen ilaç ambalajlama (blister) malzemelerinde (Şekil 2.11), yüksek mekanik ve termal dayanım isteyen parçalar olarak da otomotiv sektöründe kullanılmaktadır [31,1].



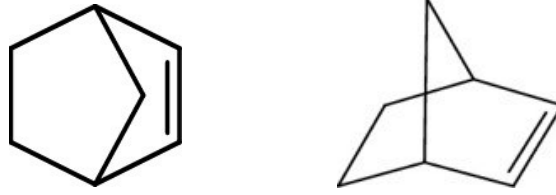
Şekil 2. 11 Ticari TOPAS® Siklo-olefin kopolimer (COC) örnekleri.

2.6.1. Kimyasal Yapısı

2.6.1.1. Monomerler

COC'lerin yapısındaki düz zincirli monomer olarak en yaygın olarak kullanılan bileşik etilendir. Alternatif olarak alfa-olefinlerde kullanılabilir. COC'leri diğer ticari termoplastiklerden ayıran özellikleri ise yapılarındaki çift halkalı (*bi-cyclic*) monomerlerdir. Çift halkalı monomer olarak norbornen ve disiklopentadien kullanılabilir olsa da ticari uygulamalarda tercih edilen bileşik norbornendir.

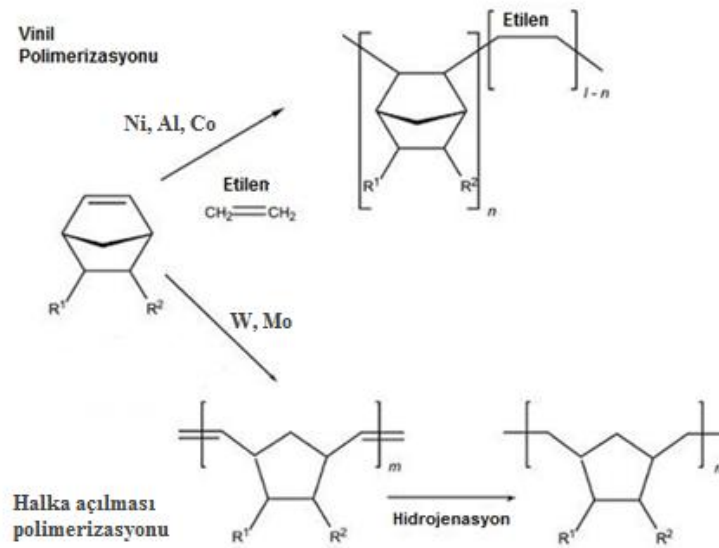
Norbornen bir adet çift bağı bulunan altı karbonlu ve köprülü yapıdaki halkalı monomer olarak tanımlanabilir (Şekil 2.12). Halka üzerindeki köprü çift bağı ekstra uzamasını sağlar ve çift bağı kopolimerizasyon reaksiyonları için oldukça reaktif hale getirir [32-33]. Renksiz ya da beyaz renkteki kendine has kokuya sahip olan norbornen 46 °C'nin üstünde düşük viskoziteli bir sıvı halini alır. Alifatik ve aromatik çözücülerde kolaylıkla çözünebilmektedir.



Şekil 2. 12 Norbornenin kimyasal yapısı.

2.6.1.2. COC'nin elde edilme yöntemleri

Siklo-olefin kopolimerlerin eldesi için iki yöntem bulunmaktadır. Bunlar vinil kopolimerizasyon yöntemi ve halka açılması kopolimerizasyon yöntemleridir. Vinil kopolimerizasyonu yönteminde, halkalı ve lineer yapıdaki monomerlerin kopolimerizasyonu yapılır. Kopolimerizasyon reaksiyonunun katalizörü olarak nikel, alüminyum, kobalt gibi metaller içeren bileşikler kullanılır ve reaksiyon halkadaki çifte bağın açılmasıyla birlikte radikalik mekanizmaya göre ilerler. Diğer yöntemde ise, halkalı yapının çifte bağları açılarak oluşan beş karbonlu yapı etilen gruplarına bağlanır. Daha sonra etilen yapıları hidrojenasyon yapılarak doyurulur ve siklo-olefin kopolimer yapısı elde edilir. Halka açılması kopolimerizasyonu yönteminde tungsten, molibden ya da metal halid ve oksitleri katalizör olarak kullanılabilir. Şekil 2.13'de bu iki yöntem şematize edilmiştir [34].

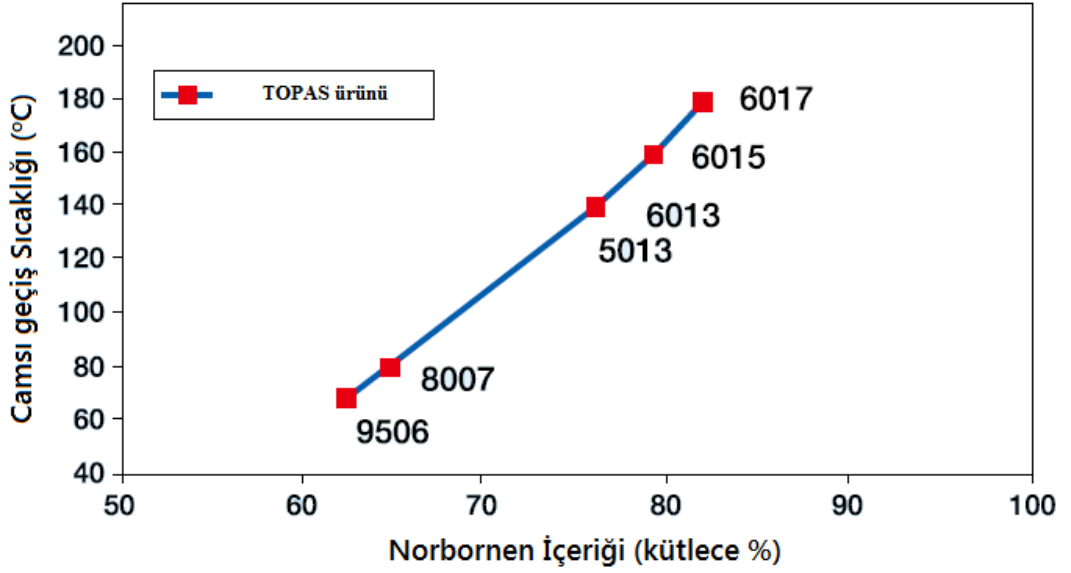


Şekil 2. 13 COC'lerin elde edilme yöntemleri.

2.6.2. COC'lerin özellikleri

2.6.2.1. Fiziksel özellikleri

COC'ler, düz zincirli poliolefin kopolimerlere göre yapısında bulundukları halkalı yapılar sayesinde daha yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler. Ayrıca ticari uygulamalarda yapıdaki halkalı grupların miktarı ayarlanarak istenilen camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerler elde edilebilir. Şekil 2.14'de TOPAS marka ticari COC'lerin yapılarındaki norbornen oranına bağlı olarak camsı geçiş sıcaklıklarının değişimleri verilmiştir [35].



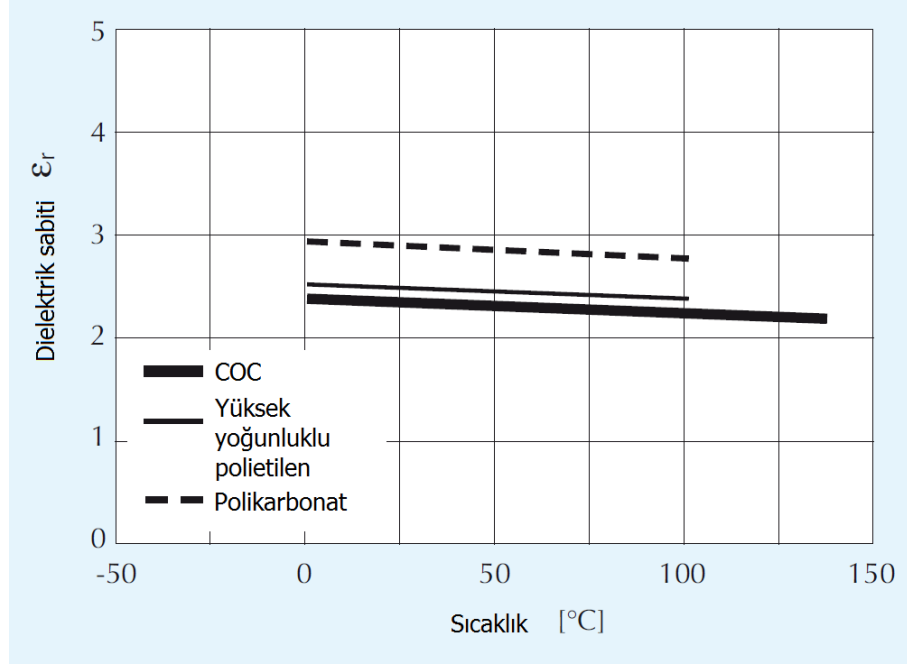
Şekil 2. 14 TOPAS ürünü farklı tip ticari COC'lerin norbornen içeriğine göre camsı geçiş sıcaklığının değişimi.

2.6.2.2. Mekanik özellikleri

COC'lerin mekanik özellikleri kopolimerin yapısına göre oldukça değişkenlikler gösterir. Yapıdaki halkalı grupların oranları ve dallanma miktarı gibi yapısal parametreler kopolimerin kopma uzaması, çekme ve darbe dayanımları gibi önemli mekanik özellikler üzerinde etkilidir. Yapıdaki halkalı grupların miktarı ve dallanmanın artmasıyla kopma uzaması ve darbe dayanımı düşerken, çekme dayanımı ve modül değerlerini artış gösterir [34].

2.6.2.3. Elektriksel özellikleri

COC'ler yüksek elektriksel direnç ve yüksek sıcaklıklarda şekillerini koruyabilme özellikleriyle yalıtkanlık gerektiren uygulamalarda kullanılabilecek malzemelerdir. Elektriksel dirençleri yaklaşık olarak 10^{-16} S.cm⁻¹'dir ve bu değer yalıtkan kablolar üretiminde kullanılan poli (vinilklorür) (PVC) ile aynıdır. Diğer mühendislik termoplastikleri gibi dielektrik sabitleri yaklaşık 2.35'tir [34] (Şekil 2.15).



Şekil 2. 15 COC ve bazı polimerlerin dielektrik sabitleri.

2.7. POLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN ANALİZİ

2.7.1. Genel Bilgiler

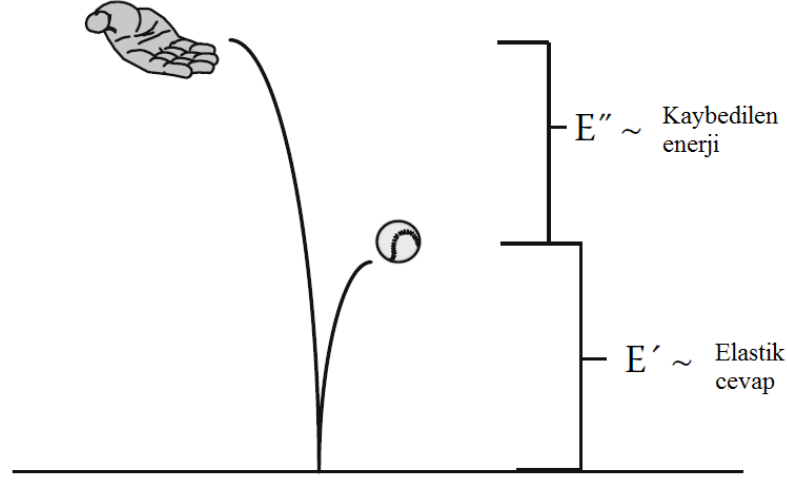
Polimerlerin uygulanan deformasyona karşı uzama, akma, kopma gibi davranışlarının bilinmesi bu malzemelerin kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli rol oynar. Polimerlerin mekanik özellikleri kimyasal yapı, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, zincir esnekliği, kristallenme oranı vs. gibi yapısal özellikler yanında, sıcaklık, uygulanan kuvvet, malzeme bileşimi gibi değişkenlere bağlı olarak da farklılıklar gösterir.

Polimerlerin de içinde bulunduğu viskoelastik akışkanlar, belirli bir kuvvet etkisinde hem viskoz hem de elastik özellikleri bir arada bulunduran akışkanlardır. Bu kavramın anlaşılabilmesi için ideal sıvı (viskoz özellik) ve ideal katı (elastik özellik) terimlerinin bilinmesi gerekir.

İdeal viskoz sıvılar, kuvvet uygulandığında deforme olan ve kuvvet kaldırıldığında ise hiçbir geri kazanım davranışının görülmediği malzemelerdir. Bu malzemelere uygulanan deformasyon kuvvetleri ile verilen mekanik enerji depolanamaz ve tamamı moleküler hareketlere ve akışa harcanır, gerilim kaldırıldığında malzemenin eski haline gelmesi mümkün olmaz. İdeal elastik bir katı ise, uygulanan kuvvet karşısında elastik olarak deforme olan, kuvvet kaldırıldığında ise tamamen eski haline dönen malzemedir. Malzemelerin bu davranışı gösterebilmesi için uygulanan kuvvet ile üzerlerine yüklenen enerjiyi tamamen depolayabilmeleri ve kuvvet kaldırıldığında ise tekrar geri boşaltabilmeleri gerekir.

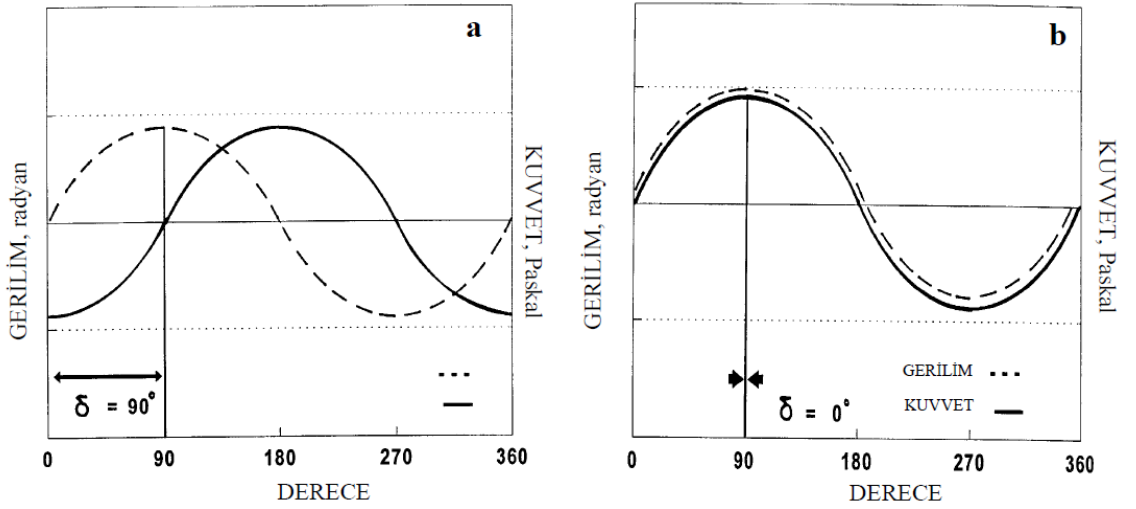
Günlük hayatta kullanılan malzemelerin birçoğu ise belirli miktar elastiklik belirli miktar viskoz özellik gösterirler. Bu özelliğe genel olarak **viskoelastiklik** denmektedir.

Polimerlerin ve diğer viskoelastik malzemelerin, mekanik özelliklerini belirlerken viskoz ve elastik özellikleri tanımlayan iki farklı modül kullanılır. Bunlardan malzemenin yapısında depoladığı enerjiyi simgeleyen ve elastikiyetinin bir ölçüsü olan saklanan modül (*storage modulus, E'*), malzemenin yapısındaki deformasyon ve sürtünmeler nedeniyle enerjinin kaybolduğu viskoz davranışı simgeleyen kayıp modül (*loss modulus, E''*) olarak tanımlanır. Elastik modül ve kayıp modülün daha iyi anlaşılabilmesi için şekil 2.16'da bir topun atılması ve yere çarpması sonucu yerden yükselmesiyle enerjinin ayrıldığı kısımlar gösterilmiştir [36].



Şekil 2.16 E' ve E'' değerlerinin şematik gösterimi.

Kayıp modülün saklanan modüle oranı ise faz açısı ($\tan \delta$) olarak tanımlanır ve viskoelastik özelliklerin yorumlanması için önemli bir parametredir. Şekil 2.17'de görüldüğü gibi, ideal elastik bir malzemede, kuvvet yalnızca deformasyon derecesine bağlıdır ve faz açısı, δ , sıfıra eşittir. İdeal viskoz akışkanlar içinse, kuvvet, deformasyon kuvvetin yanında hızına da bağlıdır. Akışkana salınımlı bir kuvvet uygulanması sırasında, maksimum gerilim değerinde hız sıfır ve faz açısı, δ , 90° dir. Viskoelastik malzemelerin hem elastik hem de viskoz bileşenleri olacağından, faz açısı 0° ve 90° derece arasındadır. Malzemenin davranışı ne kadar elastik ise, δ sıfıra yakın, ne kadar viskoz ise, δ 90° 'ye yakın olacaktır [36].

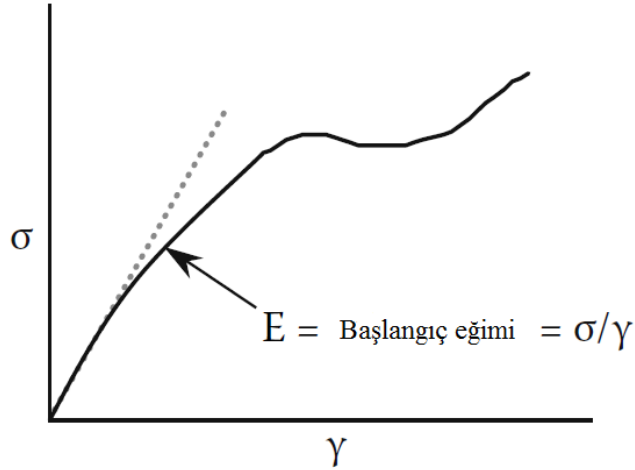


Şekil 2.17 (a) ideal viskoz ve (b) ideal elastik bir malzeme için uygulanan kuvvete karşın meydana gelen gerilim.

2.7.2. Dinamik mekanik analiz

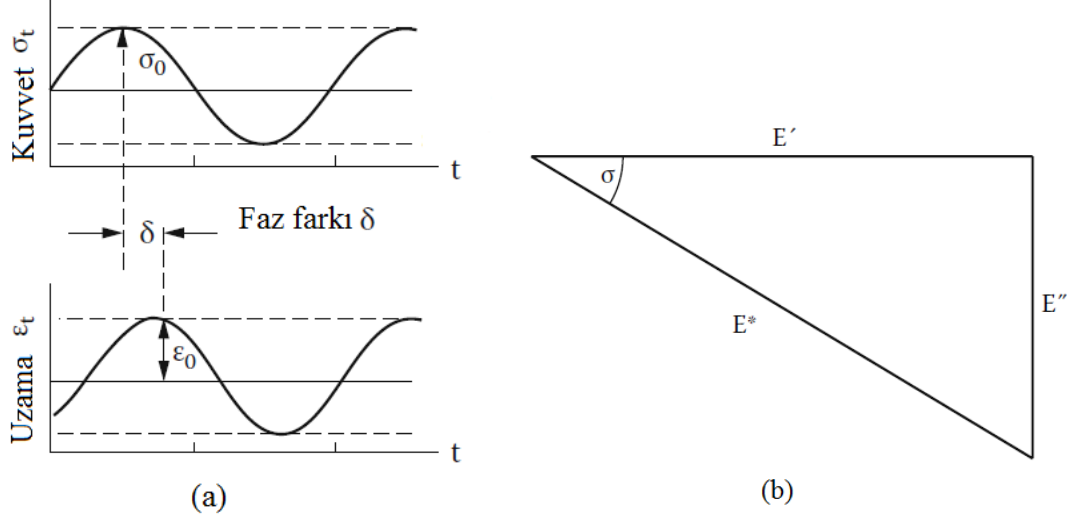
Polimerlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi ve viskoelastik parametrelerinin belirlenmesi için en yaygın kullanılan cihazlardan biri dinamik mekanik analiz (DMA) cihazıdır. DMA, polimer eriyiklerin ve katıların fiziksel özelliklerini ölçen, viskoelastik modül değişimlerini raporlayan test yöntemi ve ilişkili analitik aletler olup; kuvvet, gerilim, gerinim, frekans, sıcaklık ve zaman ölçümlerine programlanabilmektedir. DMA aletleri; titreşimli kuvvet (gerilim) uygulamakta ve titreşimli numune yanıtını kaydetmektedir [37].

Bilindiği gibi, sabit bir sıcaklıkta ve çekme hızında yapılan mekanik çekme testlerinden çıkarılan gerilim-gerinim eğrilerinden yola çıkılarak, eğrinin lineer kısmının eğiminin alınmasıyla, Young modül olarak tanımlanan bir modül değeri hesaplanabilir (Şekil 2.18). Bu değer malzemenin sertliği hakkında bilgi verir ve sıcaklığa ve uygulanan çekme hızına bağlı olarak değişir. Örneğin sıcaklık arttıkça modül değeri yani sertlik azalır. Eğer bu düşüş beklenenden farklı bir sıcaklıkta meydana gelirse test sırasında problemlere yol açabilir. DMA cihazının çekme cihazına göre avantajı burada ortaya çıkar. Çünkü DMA cihazı ile yapılan ölçümlerde her sinüzoidal dalga için bir modül değeri hesaplanabilir ve dalgaların frekansı değiştirildikçe modül değeri hesaplama süreleri de değişir.



Şekil 2. 18 Malzemenin sertliğinin bir ölçüsü olan Young Modülü.

DMA'da ölçülen modül değeri, klasik gerilim-gerinim eğrilerinden ölçülen Young modülünden farklıdır. DMA cihazı kullanılarak sinüzoidal kuvvete tepki olarak ortaya çıkan deformasyondan kompleks modül (E^*), elastik (saklanan) modül (E'), sanal (kayıp) modül (E'') ve sönümlenme faktörü ($\tan \delta$) hesaplanır [37].



Şekil 2. 19 (a) Viskoelastik bir malzeme için sinüzoidal kuvvete karşı uzama miktarı (b) E^* , E' , E'' arasındaki ilişkinin şematik gösterimi [37].

Tüm bu terimler matematiksel olarak;

$$\text{Elastik modül; } E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta = \frac{f_0}{bk} \cos \delta \quad (2.1)$$

$$\text{Kayıp modül; } E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta = \frac{f_0}{bk} \sin \delta \quad (2.2)$$

$$\text{Faz açısı; } \tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.3)$$

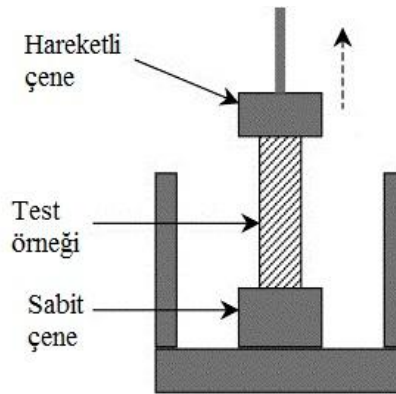
$$\text{Kompleks modül; } E^* = E' + iE'' \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada σ_0 ve ϵ_0 maksimum kuvvet ve uzamayı, δ faz açısını, f_0 sinüzoidal dalğanın pik değerindeki kuvveti, b örneğin geometrisini ve k ise örneğin pik değerindeki yer değiştirmesini sembolize eder [37].

2.7.2.1. Polimerlerin DMA cihazı ile karakterizasyonu

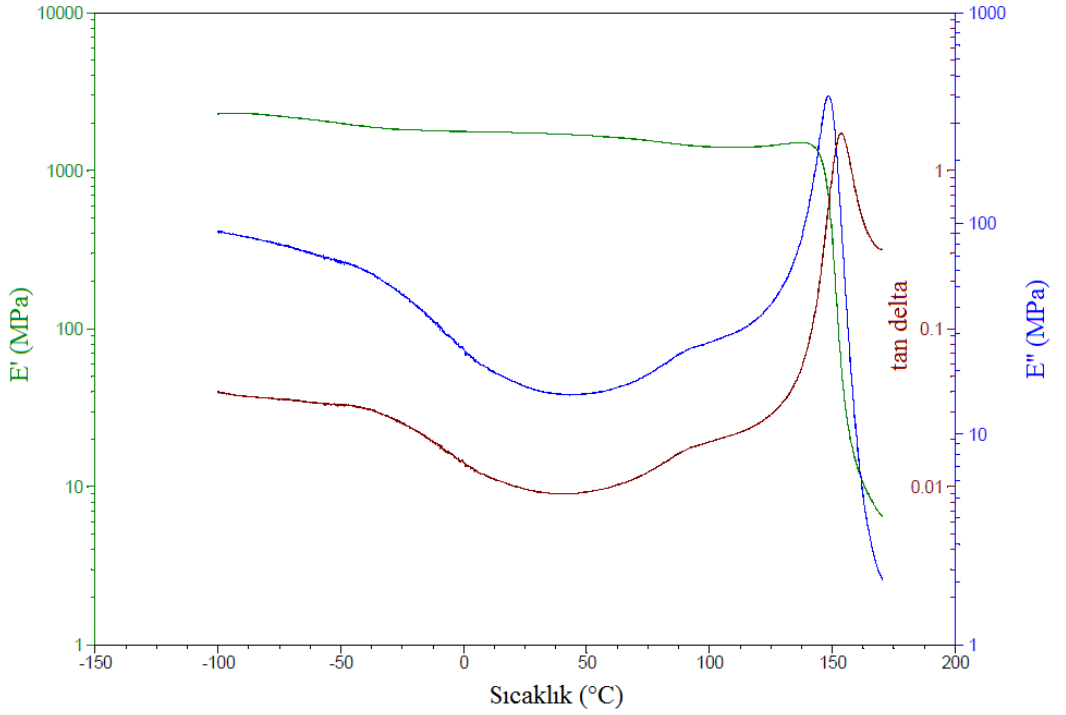
DMA'nın en çok kullanılmaya nedenlerinden biri polimerlerin ısı geçiş sıcaklıklarını ve farklı davranış bölgelerindeki viskoelastik özellikleri çok iyi tayin etmesidir. Bir çok bilim adamı, DMA cihazının camsı geçiş sıcaklığını (T_g) ölçmede diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemlerinden daha hassas sonuçlar verdiğini belirtmiştir [37].

DMA cihazıyla polimerin termal geçişleri ve modül değerlerini bulmak için en çok sıcaklık taramalı testler kullanılmaktadır. Bu testler düşük sıcaklıklarda başlar ve sabit bir frekansta salınımlı kuvvetler olarak uygulanan düşük gerilimler altında polimerin sıcaklığı artırılır ve modül değerlerinde meydana gelen değişimler takip edilir. Sıcaklığın artmasıyla malzeme genişler ve serbest hacim artar. Böylece moleküller hareket edebilecek hale gelirler. Isınma devam ettikçe, polimerin içindeki amorf bölgeler büyük ölçekte hareketler oluşturmaya başlar ki bu bölge camsı geçiş bölgesidir. %100 kristalin malzemelerde camsı geçiş sıcaklığı gözlenmez. Camsı geçiş sıcaklığı, çoğu polimer için camsı bölgeden kauçuksu bölgeye geçişi tanımladığı için önemlidir. DMA verilerinden camsı geçiş sıcaklığını tespit etmek için tek bir yol yoktur. Tan δ eğrisinin pik tepe noktası, E' değişim eğrisinin azalmaya başladığı bölgenin başlangıcı veya E'' değişim eğrisinin pik tepe noktası camsı geçiş sıcaklığını belirlemek için kullanılabilir. Cihazın fiziksel ölçüm prensibinden kaynaklanan formülasyonlar sebebiyle farklı parametrelerden okunan ısı geçiş değerleri arasında 15-20 °C kadar farklanma olabilir. Ayrıca DMA yöntemiyle ölçülen camsı geçiş sıcaklığı, DSC ile ölçülen camsı geçiş sıcaklığından genellikle 10-20 °C kadar farklıdır [37].



Şekil 2. 20 DMA cihazında çekme (*tension*) modü.

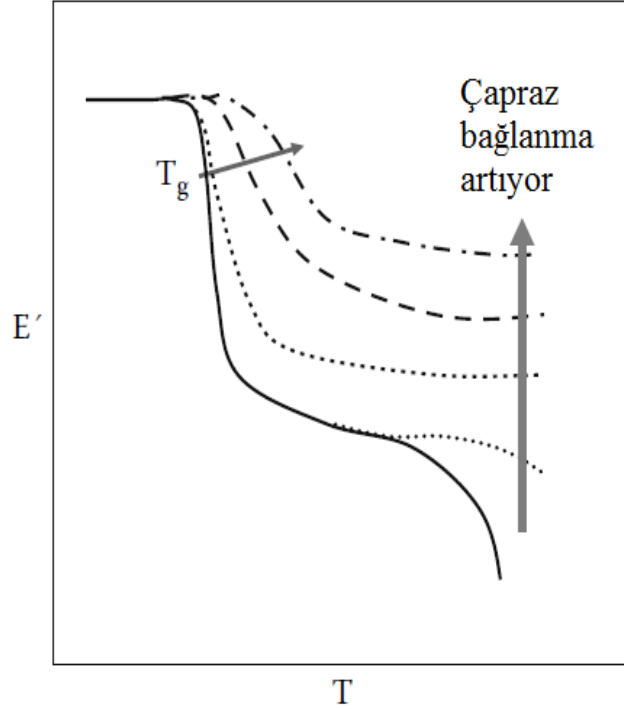
Şekil 2.21’de polikarbonatın (PC) DMA grafiği görülmektedir. Yeşil renk ile gösterilen elastik modül (saklanan modül, E') değerinde belirli bir sıcaklığa kadar neredeyse bir değişim gözlenmezken belirli bir sıcaklıktan sonra hızlı bir düşüş gözlenmiştir. Bahsedildiği gibi bu geçiş bölgesindeki kritik sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır. E' değeri malzemenin sertliğinin ölçüsü olduğundan camsı bölgeden kauçuksu bölgeye geçerken malzemenin sertliği azalır ve grafikte de belirgin bir düşüş görülür. Benzer mantıkla, kayıp modül (E'') değeri de T_g 'de bir maksimuma ulaşır. $\tan \delta$ değerinin de E''/E' olduğu düşünüldüğünde bu eğri de E'' eğrisinin pik yaptığı yere çok yakın bir noktada pik yapar. Bu eğrinin tepe noktasının da sıcaklığı kestiği noktada T_g bulunabilir. Buna göre DMA analizi ile elde edilen oldukça karakteristik değişimlerden PC'nin T_g değeri yaklaşık 150°C olarak ölçülebilir.



Şekil 2. 21 Polikarbonatın (PC) DMA grafiği.

Viskoelastik malzemelerin DMA analizlerini etkileyen diğer bir fiziksel parametre de ölçüm frekansıdır. Çekme testindeki yüksek çekme hızları gibi, yüksek frekanslarda daha çok elastik davranış gösterdiği belirtilmelidir. Bundan dolayı daha düşük frekanslarda yapılan ölçümlerde camsı geçiş sıcaklığı daha düşük değerlere doğru kayar.

Diğer yandan, DMA cihazında gerçekleştirilen ölçümler ile polimerlerin çapraz bağlanma, kristallenme, sabit yük altında zamana bağlı sünme, sabit yük altında gerilim gevşemesi, çok bileşenli (harman ve kompozitler) veya çok katmanlı (lamine) malzemelerde arayüzeylerin karakterizasyonu da yapılabilir. Bir termoplastik ile bir dolgu maddesinin karıştırılarak kompozit yapılı bir malzeme hazırlanması durumunda kompozitin elastik modülünün termoplastik matristen daha fazla, bir plastifiyan malzeme ile karıştırılması durumunda ise sertliği simgeleyen elastik modül değerinin termoplastik matrisin E' değerinden daha düşük olacaktır. Çapraz bağlanmanın artması ise polimerin DMA grafiğinde camı bölgede farklılıklara sebep olmasa da kauçuksu bölgede elastik modülün artmasına sebebiyet verir. Şekil 2.22'de görülebileceği gibi bu artıştan dolayı polimerin T_g 'si de artar [38].



Şekil 2. 22 Çapraz bağlanma sonucu T_g ve elastik modülün değişimi.

Sonuç olarak, polimerlerin DMA ölçümleri, bu malzemelerin fiziksel özellikleri hakkında net bilgiler vermesi yanında moleküler ya da yığın yapıdaki kimyasal ve fiziksel değişikliklerin malzemenin fiziksel ve viskoelastik davranış özelliklerine etkilerinin incelenebileceği ve kantitatif modellemelerin yapılabileceği oldukça önemli veriler sağlamaktadır.

2.8. POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

2.8.1. Genel Bilgiler

İletkenlik, σ , malzemenin yüklerin hareketi için uygunluğunu gösteren fiziksel özelliğidir.

$$\sigma_i = n_i \cdot q_i \cdot \mu_i \quad (2.5)$$

Burada n , yük taşıyıcıların hacim konsantrasyonunu [m^{-3}], q taşıyıcıların elektriksel yükünü [C], μ ise alan şiddetinin sürüklenme hızına bölünmesiyle elde edilen taşıyıcıların hareketliliğini gösteren bir büyüklüktür [$m^2V^{-1}s^{-1}$]. Farklı yük taşıyıcıların iletkenliği sağladığı materyallerde toplam iletkenlik;

$$\sigma = \sum_i^N \sigma_i = \sum_i^N |n_i q_i \mu_i| \quad (2.6)$$

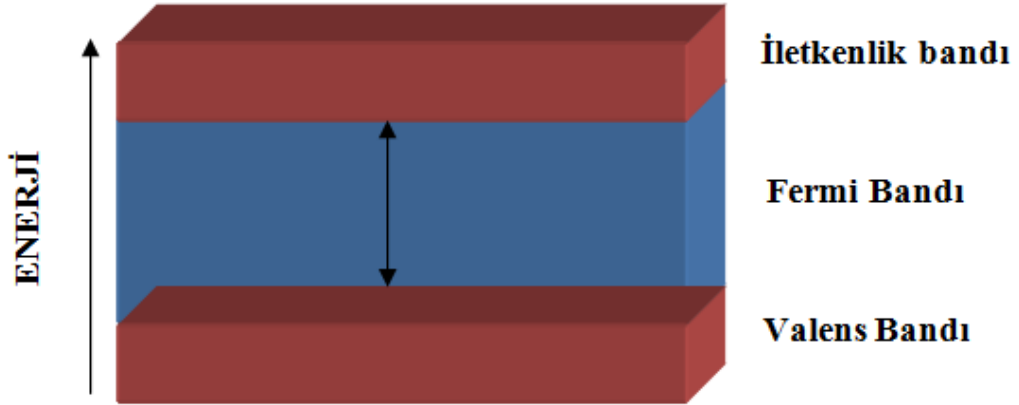
şeklinde ifade edilir.

Tablo 2.3’de maddelerin iletkenlik seviyeleri sınıflandırılmıştır.

Tablo 2. 3 Maddelerin iletkenlik seviyeleri.

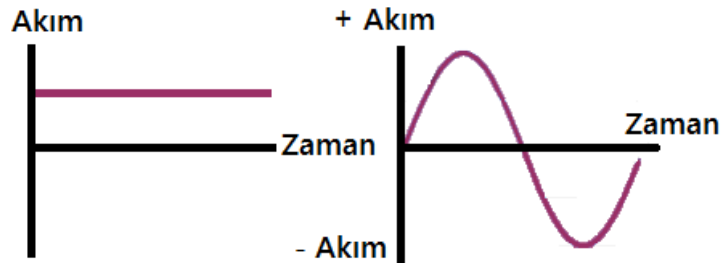
Fermi bandı	Malzeme türü	Yük taşıyıcıların hacim konsantrasyonu (m^{-3})	İletkenlik ($S.cm^{-1}$)
0	İletken	10^{29}	10^5
0.2	Yarı-iletken	10^{27}	10^3
2.0	Yalıtkan	10^{11}	10^{-13}
∞		0	0

Şekil 2.23’de örnek bir enerji bant diyagramı görülmektedir. Burada, Fermi bandının geniş olması, malzemenin iletkenliğinin düşük olması anlamına gelir. Eğer valens (değerlik) bandındaki elektronlar Fermi bandının enerji bariyerini aşmak için gerekli enerjiye sahiplerse, iletim elektronları haline gelirler ve malzeme iletken hale gelir [13].



Şekil 2. 23 Enerji bant diyagramı.

Malzemelerin iletkenlik seviyelerinin ölçülmesi, iletkenlik veya yalıtkanlık gerektiren uygulamalarda kullanılmaları açısından büyük önem taşımaktadır. İletkenlik ölçümü için iki farklı yöntem yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bu ölçümler alternatif akım (*alternative current, AC*) ve doğru akım (*direct current, DC*) prensibiyle çalışan iletkenlik ölçüm cihazlarıyla yapılmaktadır. Alternatif akım, genliği ve yönü periyodik olarak değişen elektriksel akımdır. Doğru akım ise akım yönü sürekli sabit olan değişmeyen akım türüdür (Şekil 2.24). DC ve AC iletkenlik ölçüm cihazlarında belirli bir voltaj ve akım değeri için, doğru akım prensibiyle çalışan cihazlar için direnç (*resistance*), alternatif akım prensibiyle çalışan cihazlar için empedans (*impedance*) ölçümleri yapılarak iletkenlikleri ölçülür.



Şekil 2. 24 Doğru ve Alternatif akım.

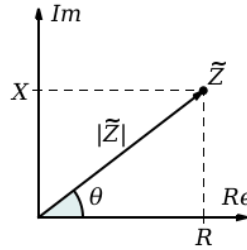
2.8.1.1. Direnç ve Empedans

Direnç, en basit ifadeyle doğru akım devrelerinde, bir malzemenin akıma karşı dayanma özelliğidir. Bir devreye uygulanan gerilim (voltaj, V) sonucunda meydana gelen akım (I) devreyi tamamlayana kadar bir takım zorluklarla karşılaşır. Bu zorluklar elektronların geçişini engeller ya da geciktirir. Bu zorluklar genel olarak direnç olarak adlandırılır. Direncin birimi ohm'dur (Ω) ve R ile gösterilir. Elektriksel direnç, devrenin uçları arasındaki gerilimin üzerinden geçen akıma bölünmesiyle elde edilir (*Ohm Kanunu*).

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.7)$$

Doğru akım prensibiyle elektriksel iletkenlik ölçümleri için kullanılan cihazlara multimetre olarak isimlendirilmektedir. Bu cihazlar, bir malzemenin üzerine bir gerilim uygulayarak üzerinden geçen akımı okuma prensibiyle çalışırlar. Uygulanan voltajın, geçen akıma bölünmesiyle direnç elde edilir.

Empedans ise, bir AC devresinde yani frekans sahasında voltajın akıma oranı olarak tanımlanır [39]. Yani direnç kavramının AC devrelerindeki karşılığıdır ve dirençten farklı olarak bir fazı vardır. Bir devre doğrusal akım prensibiyle çalışıyorsa, empedans ve direnç arasında bir fark yoktur. Buna göre direnç için sıfır faz açılı empedans denebilir. Empedans terimi ilk olarak Oliver Heaviside tarafından 1886 yılında ortaya atılmıştır ve 1893 yılında Arthur Kennedy ilk kez empedansın kompleks sayılar ile gösterilmesi gerektiğini söylemiştir. Genellikle Z harfiyle sembolize edilir ve birimi direncin birimi gibi ohm (Ω) dur [40].



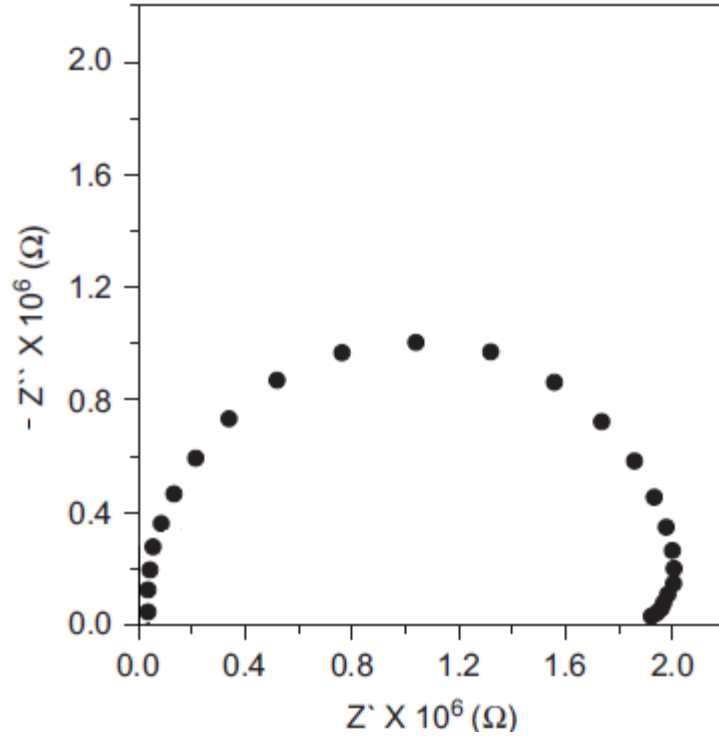
Şekil 2. 25 Kompleks empedans.

Buna göre, kompleks empedans, $|Z|$, reel ve sanal kısımlardan oluşur. θ ise, reel ve imajiner kısımlar arasındaki faz açısıdır. Buradan sistemin toplam empedansı;

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.8)$$

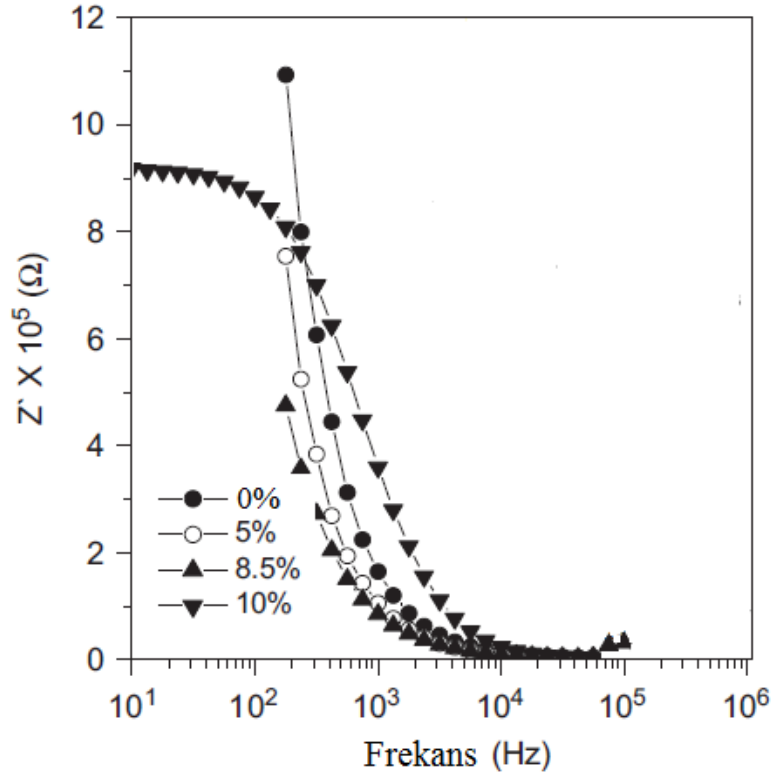
şeklinde bulunur.

Alternatif akım prensibiyle çalışan iletkenlik ölçüm cihazlarına empedans analizörü (*impedance analyzer*) ya da empedans spektroskopisi cihazı denilmektedir. Bu cihazlarda empedans değerinin ölçümü ise belirli bir frekans taraması için ortaya çıkarılan Nyquist eğrileri sayesinde yapılabilir. Bu eğriler reel empedans (Z') ve sanal empedans (Z'') arasında çizilir. Z' x ekseninde Z'' y ekseninde olmak üzere ortaya çıkan eğrinin x eksenini kestiği noktalarda Z'' değeri sıfır olacağından üstte belirtilen denklemde $(Z'')^2$ terimi formülden çıkarılarak sistemin empedansı bulunmuş olur. Akademik çalışmalarda bu grafik Z' ile Z'' arasında çizilmektedir [41-42]. Şekil 2.26'de örnek bir Nyquist eğrisi görülmektedir.



Şekil 2. 26 Nyquist eğrisi.

Bir malzemede yapısal ve fiziksel etkilere bağılı olarak elektrik iletkenliğinin artması, (yani direncin azalması) karakteristik Nyquist yarım dairesinin çapının küçülmesinden anlaşılır. İletken dolgular içeren kompozit malzemelerde de, dolgu miktarının artışına bağılı olarak, Nyquist yarım dairesinin çapı -elde edilen kompozitin direnci daha az olacağından- azalır. Yapılan çalışmalarda, perkolasyon konsantrasyonunu belirleyebilmek için kullanılan bir yöntem ise frekans ile empedansın gerçek kısmı arasında çizilen grafiklerdir [43].



Şekil 2.27 Frekans-Z' grafiği.

Şekil 2.27'da Khattari ve arkadaşlarının PMMA - çok duvarlı karbon nanotüp (*multi-walled carbon nanotube, MWCNT*) kompozitlerini hazırlayarak yaptıkları çalışmalarından frekans - Z' grafiği verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi yüksek frekanslarda bütün kompozitlerin davranışları aynıdır. Bunun nedeni yüklerin yüksek frekanslarda polarize olmasıdır. Frekansın 10^4 ile 10^2 Hz arasında olduğu bölgede Z' frekansla ters orantılı olarak değişir. Bunun nedeni bu frekans aralığında baskın kapasitif davranıştır. Bütün kompozitler şimdiye kadar anlatılan bölgelerde benzer davranışlar gösterirler. Ancak düşük frekanslarda elektriksel iletkenliğe geçiş yapmış kompozitlerde Z' frekanstan bağımsız hale gelir. Şekilde görüldüğü gibi ağırlıkça %0 -

%8.5 iletken dolgu içeren kompozitlerde düşük frekanslarda kompozitler kapasitif davranış gösterirken %10 dolgu içeren kompozit için Z' değeri düşük frekanslarda frekanstan bağımsız hale geldiği görülmektedir. Bu yüzden kritik dolgu miktarının % 8.5 ile %10 arasında olduğu bulunmuştur [43].

Doğru akımla yapılan ölçümlerden elde edilen direnç ve alternatif akımla yapılan ölçümlerden elde edilen empedans değerinden malzemenin iletkenliğini (σ) ölçmek için;

$$\sigma = \frac{L}{A.R(Z)} \quad (2.9)$$

formülü kullanılır. Burada L, ölçüm yapılan mesafe, A örneğin kesit alanı, R ve Z terimleri de direnci temsil etmektedir.

2.9. POLİMER ESASLI İLETKEN KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ KONUSUNDAKİ ÇALIŞMALAR

Polimer esaslı iletken kompozitlerin üretimi konusundaki çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların büyük bir kısmının dolgu bileşeni olarak yeni nesil karbon türevlerinden biri olan karbon nanotüplerin kullanıldığı çalışmalar olduğu görülmektedir[42-43,45-46]. Karbon nanotüpler sahip oldukları mükemmel geometri ve yüksek yüzey alanlarından dolayı, kompozit malzeme içerisine çok küçük miktarlarda katıldığında bile elektriksel iletkenliği önemli ölçüde arttırdığı bilinmektedir. Ayrıca mekanik dayanımları çelikten 15-20 kat fazla ve çelikten 5 kat daha hafif olan karbon nanotüpler, kullandıkları kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini de iyileştirmektedir. Ancak karbon nanotüpler büyük çapta üretiminin olmaması, maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajlarıyla endüstriyel bir malzeme olarak kullanılması şu an için mümkün değildir.

Lebovka ve arkadaşları, çok duvarlı karbon nanotüpler ile ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen matrisli kompozitler hazırlamışlar ve çok düşük miktarda ($\phi_f=0.0004-0.0007$) karbon nanotüp kullanarak iletkenliği 10^{-3} S/cm seviyelerine kadar çıkarmışlardır. Du ve arkadaşları ise koagülasyon methodu ile tek duvarlı karbon nanotüp dolgulu poli(metil metakrilat) kompozitlerini hazırlamış ve ağırlıkça %2 karbon nanotüp kullanımında elektriksel iletkenliğin 10^{-4} S/cm düzeyine çıktığı belirlenmiştir. Bu çalışmalarda perkolasyon değerinin bu kadar düşük olmasının nedeni olarak nanotüplerin dağılım oranının çok yüksek olması ve polimer matris içerisindeki homojen dağılımı olduğu belirtilmiştir [17].

Literatürde, karbon nanotüplere görece daha ucuz olan ve endüstriyel üretimi bulunan karbon elyaflar, karbon siyahı ve grafit ile yapılan çalışmalar da mevcuttur.

Thongruang ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada polietilen ile karbon elyaf, karbon siyahı ve grafit dolgularını mekanik karıştırma ile karıştırmışlar ve sonrasında karışımı sıcak pres yardımıyla presleyerek kompozit filmleri elde etmişlerdir. Yapılan iletkenlik ölçümleri ile 10^1 seviyesinde iletkenliğe ulaşılması için ayrı ayrı %20 karbon elyaf, %35 karbon siyahı ve %60 grafit kullanıldığı açıklanmıştır. Grafitin perkolasyon değerinin bu kadar yüksek olmasının sebebinin polimer matris içerisinde kötü dağılımı ve dağılım oranının düşük olduğu düşünülmektedir [53].

Grafite göre daha yüksek dağılım oranına sahip geliştirilmiş grafit ile yapılan çalışmalarda ise daha düşük perkolasyon değerinde iletkenliğin sağlandığı görülmektedir.

Zhang ve arkadaşları, hazırladıkları poli (etilen tereftalat) ve geliştirilmiş grafit kompozitlerinin özelliklerini inceledikleri çalışmada, geliştirilmiş grafitin perkolasyon değerini hacimce %2 olarak bulmuşlardır ve hacimce %8 geliştirilmiş grafit kullanarak hazırladıkları kompozitin iletkenlik değerini 10^{-3} S/cm olarak ölçmüşlerdir [27].

Literatürde, metal tozları kullanılarak hazırlanan kompozitlerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin incelendiği çalışmalar da mevcuttur. Ancak metal tozlarının kompozit malzeme içerisinde ağırlıkça %50 kullanıldığında dahi elektriksel iletkenliği büyük oranda değiştirmedeği görülmektedir.

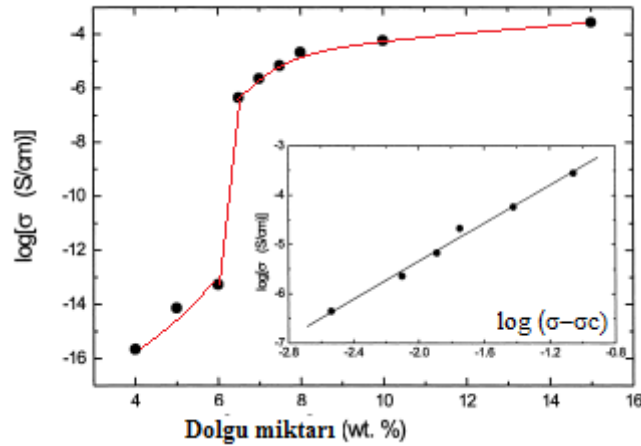
Polimerler yalıtkan malzemeler olarak bilinmelerine rağmen, yapılarına iletken dolguların katılmasıyla iletkenliklerinin artış gösterdiği görülmektedir. İletkenliğin dolgu miktarına bağlı olarak değişimini ortaya koyan modellerden biri power law modelidir. Matematiksel olarak,

$$\sigma \propto (\varphi - \varphi_c)^t \quad (2.10)$$

ifade edilebilen power law modelinde, φ kompozit içindeki dolgunun fraksiyonu, φ_c perkolasyon noktasındaki dolgu fraksiyonu, t ise bir sabittir. Denklem logaritmik olarak düzenlendiğinde;

$$\log \sigma \propto t \cdot \log (\varphi - \varphi_c) \quad (2.11)$$

olur. İletkenlik dolgu miktarıyla bir t sabitine bağlı olarak artış gösterir.



Şekil 2. 28 Power law modeli.

Şekil 2.28'de Zois ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, karbon siyahı dolgulu polipropilen kompozit için power law modelinin uygulaması görülmektedir. Perkolasyon dolgu miktarı %6.2 bulunmuş ve bunun neticesinde çizilen power law grafiğinde t değeri 1.93 olarak hesaplanmıştır [44].

Akademik çalışmalarda iletken polimer matrisli kompozit hazırlamada, polimer matris olarak birçok mühendislik termoplastiğinin kullanıldığı görülmektedir. Ancak literatürde iletken COC kompozitlerinin üretimi konusunda yapılmış çok fazla çalışmaya rastlanılmamaktadır. Çalışma iletken COC kompozitlerinin hazırlanması ile dolguların perkolasyon konsantrasyonlarının belirlenmesi için önem taşımaktadır.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. MALZEMELER

Bu tez çalışmasında polimer matris olarak TICONA firması tarafından Topas® 5013 ticari adı ile üretilen siklo-olefin kopolimer (COC) kullanılmıştır. Kullanılan kopolimerin bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.1’de belirtilmiştir.

Tablo 3. 1 Kullanılan sikloolefin kopolimerin (Topas® 5013) bazı fiziksel özellikleri.

Norbornen oranı (ağ. %)	75
Camsı geçiş sıcaklığı (T_g) (°C)	134
MVR ^a (ml/10 dak.)	48
HDT ^b (°C)	127
Yoğunluk (g/cm ³)	1.02
Kopma uzaması (%)	1.7
Işık geçirgenliği (%)	91.4
Elektriksel direnç ($\Omega \cdot m$)	$>10^{14}$

^a Hacimsel eriyik akış sayısı (ISO 1133, 260 °C, 2.16 kg)

^b Isıl defleksiyon sıcaklığı (0.45 MPa)

Kullanılan dolgulardan; karbon siyahı (Ensaco® 250G), grafit (Timreks® KS75) ve genişletilmiş grafit (Timreks® BNB90) TIMCAL firmasının ticari ürünleridir. Kullanılan karbon elyaf AKSA firmasının Aksaca® AC 3101 ticari adıyla ürettiği yüzeyi fenoksi reçine ile modifiye edilmiş kırpık (*chopped*) karbon elyafıdır. Dolguların bazı fiziksel özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3. 2 Kullanılan karbon dolguların bazı fiziksel özellikleri.

	karbon siyahı	karbon elyaf	grafit	genleştirilmiş grafit
Ticari adı	Ensaco® 250G	Aksaca® AC 3101	Timrex® KS75	Timrex® BNB90
Yoğunluk (g/cm ³)	1.8	1.76	2.24	2.24
Yüzey alanı (m ² /g)	65	-	6.5	28.4
Tanecik boyutu (d_{90})	45	-	23.1	36.1
OAN (ml/100 mg)	190	-	84	150

3.2. YÖNTEMLER

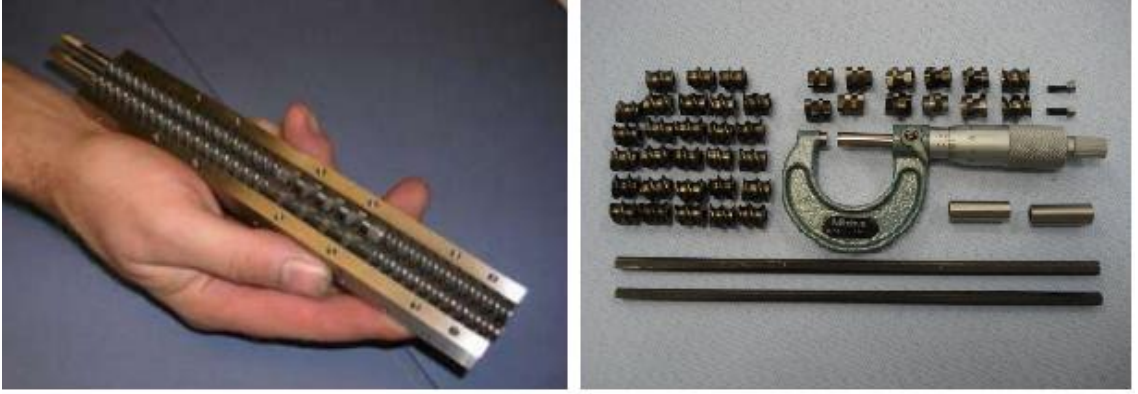
3.2.1. Karbon dolgulu kompozitlerin hazırlanması

Kompozitler, eriyik harmanlama metoduyla Rondol marka, vida çapı 10 mm, uzunluğu 200 mm ($L/D=20$), vida konfigürasyonu ayarlanabilir (segmented crew), eş yönlü (co-rotating) ve iç-içe dönen (intermeshing) çift vidalı ekstruderde hazırlanmıştır. Şekil 3.1'de kompozit hazırlama çalışmalarında kullanılan çift vidalı ekstruder hattının fotoğrafları görülmektedir.

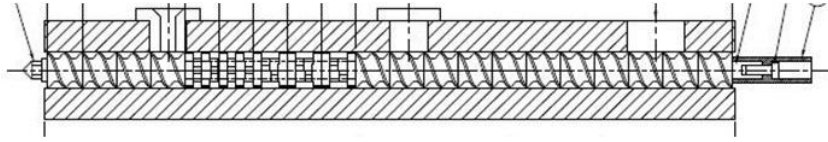


Şekil 3. 1 Lab. ölçekli çift vidalı ekstruder hattına ait fotoğraflar.

Vidalar, polimerin kararlı bir eriyik oluşturduğu kovan bölgesinde etkin bir dolgu dağılımı sağlayabilmek amacıyla, kafa çıkış bölgesine yakın kısımda 3 adet 4 parçalı ve 60° açılı hemen ardından da 2 adet 4 parçalı ve 90° açılı karıştırma segmentleri, diğer bölgelerde ise taşıyıcı parçalar diziliminde kullanılmıştır. Şekilde 3.2 ve 3.3'de ekstruder kovani ile vidaların dizilimi ve vidaların demonte şekilleri görülmektedir.



Şekil 3. 2 Ekstruder kovani ve vida parçaları.



Şekil 3. 3 Vida parçalarının dizilimi.

Kullanılan bütün polimer ve dolgu çeşitleri kullanımdan önce 24 saat süreyle 60 °C sıcaklıkta etüv içerisinde bekletilerek kurutulmuştur. Daha sonra belirlenen oranlarda polimer-dolgu karışımları ekstruderden geçirilerek kesicide granül haline getirilmişlerdir. Ekstruder kovan sıcaklıkları girişten kafa çıkış bölgesine (*die*) doğru 120-190-220-220-210 °C olarak ayarlanmış ve 75 devir/dakika vida hızında çalışılmıştır. Hazırlanan kompozit bileşimleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3. 3 Hazırlanan kompozitlerin bileşimleri.

Örnekler	COC	Phr			
		Karbon siyahı (CB)	Karbon elyaf (CF)	Grafit (G)	Genleştirilmiş grafit (EG)
CB5		5			
CB10		10			
CB20		20			
CB30	100	30			
CB40		40			
CB50		50			
CB60		60			
CF5			5		
CF10			10		
CF20			20		
CF30	100		30		
CF40			40		
CF50			50		
CF60			60		
CF70			70		
CF80			80		
G5				5	
G20				20	
G40				40	
G55	100			55	
G70				70	
G85				85	
G100				100	
G115				115	
EG5					5
EG10					10
EG20	100				20
EG30					30
EG40					40

Belirtilen bileşimlerde hazırlanan kompozitlerden daha sonra sıcak ve soğuk presler kullanılarak DMA ve iletkenlik ölçümlerinde kullanılmak üzere plakalar hazırlanmıştır. Şekil 3.4’de kullanılan sıcak ve soğuk presler görülebilir.



Şekil 3. 4 Sıcak ve soğuk presler.



Şekil 3. 5 Hazırlanan granüller ve test çubukları.

3.2.2. Örneklere uygulanan test ve analiz çalışmaları

3.2.2.1. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Kullanılan hammaddelerin ve hazırlanan kompozitlerin mikroyapı özelliklerinin belirlenmesi ve morfolojik analizleri emisyon taramalı elektron mikroskobu'nda (FE-SEM, FEI Quanta FEG 450) gerçekleştirilen görüntü çekimleri ile yapılmıştır. Görüntü çekimi yapılacak numuneler ekstruder çıkışından alınarak sıvı azot içinde kırılmış ve morfolojik incelemeler kırılan kesit yüzeylerinde yapılmıştır.

3.2.2.2. Dinamik mekanik analiz

Hazırlanan kompozit örneklerinin mekanik ve katı-hal viskoelastik özellikleri SII Nanotechnology marka ExStar 6200 DMS model dinamik mekanik analiz (DMA) test cihazında gerçekleştirilen testlerle belirlenmiştir. Sıcak preste plaka şeklinde basılan test parçalarına, cihazın çekme (*tension*) aparatında 25-200 °C'ler arası, 2 °C/dak. ısıtma hızı ve 1 Hz frekans uygulanarak, saklanan modül (E'), kayıp modül (E'') ve faz farkı ($\tan \delta$) değerleri sıcaklığa bağlı olarak ölçülmüştür.

Cihaz uygulanan kuvvete karşı meydana gelen uzamayı ve aralarındaki faz farkını ölçerek kompleks modülü ölçer [37]. Buradan (2.1) (2.2) (2.3) denklemleri kullanılarak E' , E'' ve $\tan \delta$ değerlerini hesaplar.



Şekil 3. 6 DMA cihazında karbon dolgulu COC'lerin mekanik analizi.

3.2.2.3. AC iletkenlik analizi

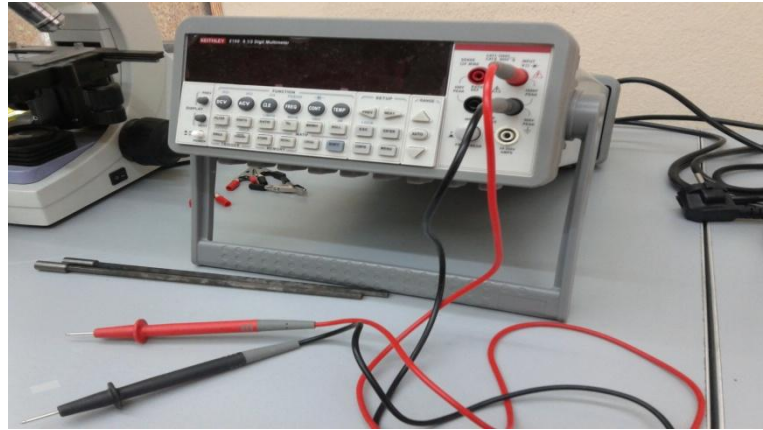
Kompozitlerin AC iletkenlik analizleri Solartron SI 1260 marka faz kazanımlı empedans analizörü ve Solartron 1296 Dielektrik arabirim cihazları ile dört noktadan temas yöntemiyle yapılmıştır. Analiz 10^7 - 10^0 Hz frekans aralığında 100 mV gerilim altında yapılmış ve empedansın gerçek ve sanal kısımları (Z' ve Z'') arasında çizilen Nyquist eğrileri kullanılarak kompozitlerin dirençleri bulunmuştur. Daha sonra iletkenlikleri (2.9) denkleminde göre iletkenlikler hesaplanmıştır.



Şekil 3. 7 Solatron SI 1260 empedans analizörü ve Solatron 1296 Dielektrik arabirimi cihazı.

3.2.2.4. DC iletkenlik analizi

Kompozitlerin DC iletkenlik analizleri, Keithley marka 2100/120 model Dijital Multimetre cihazıyla dört noktadan temas yöntemiyle yapılmıştır. Cihazdan okunan direnç değerleri ile kompozitlerin iletkenlikleri hesaplanmıştır.



Şekil 3. 8 Keithley marka 2100/120 model Dijital Multimetre cihazı.

4. BULGULAR

4.1. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)

4.1.1. Hammaddelerin morfolojileri

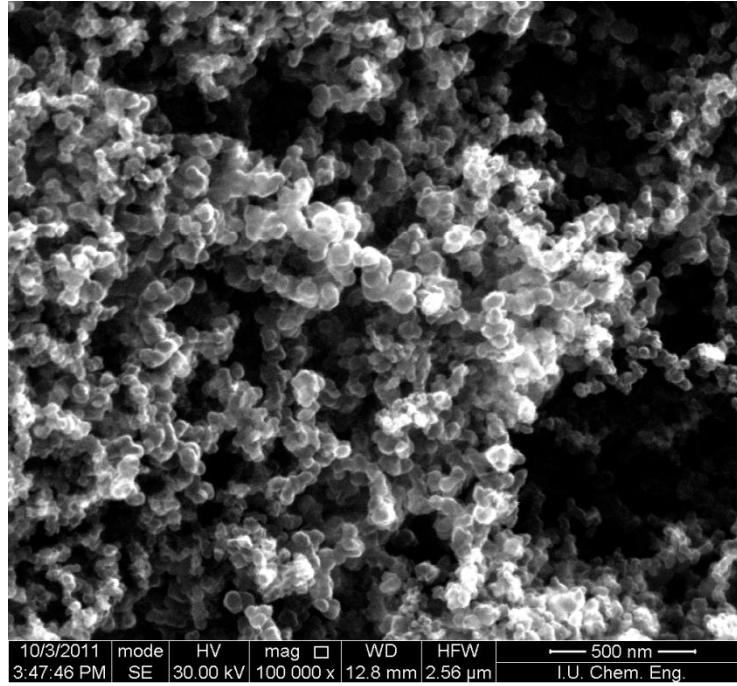
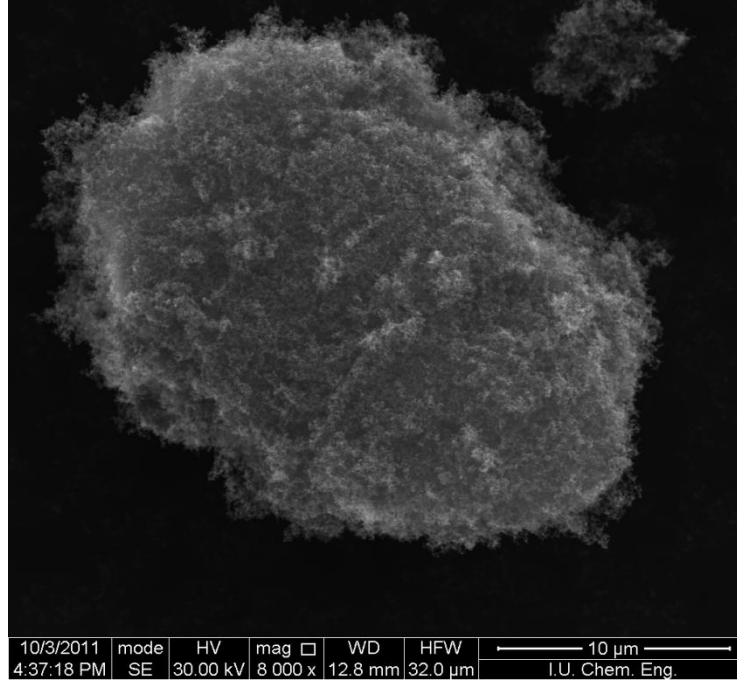
Kullanılan farklı tip karbon dolguların SEM fotoğrafları Şekil 4.1 - Şekil 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.1'de kullanılan karbon siyahının (ENSACO® 250G) farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Şekillerde karbon siyahı yığılımlarının 15-25 µm ve karbon siyahı taneciklerinin 40-50 nm ortalama çaplı nano partiküller olduğu görülmektedir.

Şekil 4.2'de kullanılan yüzeyleri fenoksi reçine ile modifiye edilmiş karbon elyafın (AKSACA® AC3101) farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde karbon elyafların fasulye kesitli oldukları görülmektedir. Ayrıca fenoksi esaslı reçinenin elyaf yüzeylerinde parçalı olarak kaplandığı görülmektedir. Ayrıca SEM görüntülerinden, karbon elyaf çaplarının ortalama 7-8 µm olduğu tespit edilmiştir. Yapılan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre ise yüzey modifikasyon kimyasalının ağırlıkça %2.5 olduğu tespit edilmiştir.

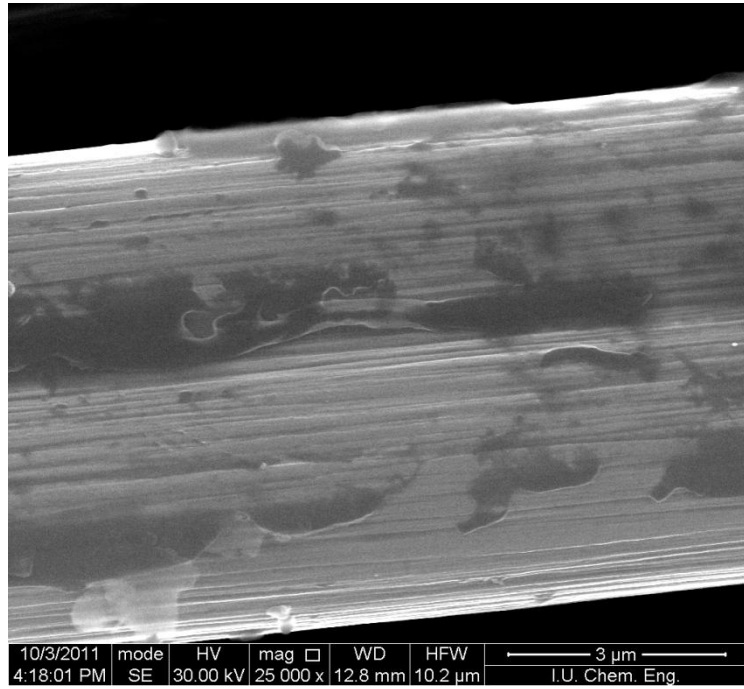
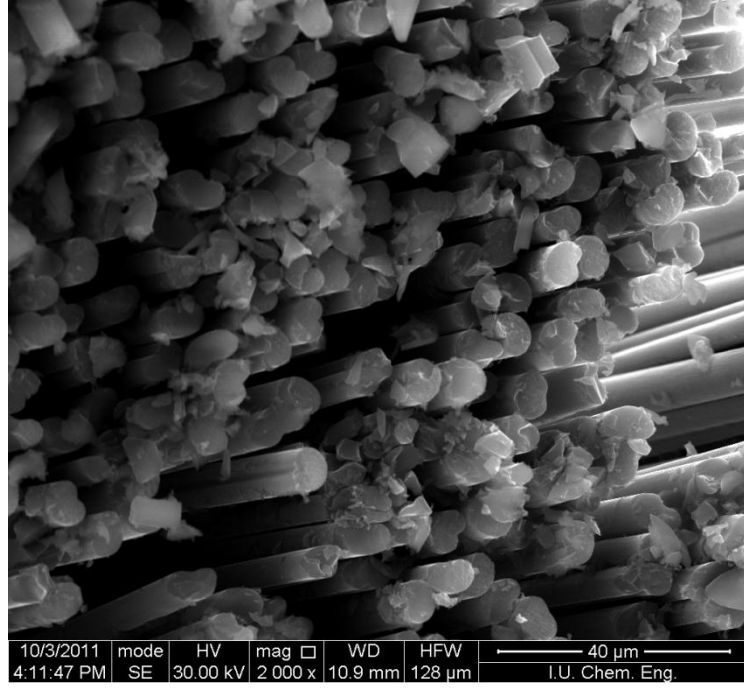
Şekil 4.3'de kullanılan grafitin (TIMREX® KS75) farklı büyütme oranlarında taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Grafit parçacıklarının farklı büyüklüklerde ve tabakalı yapıdaki yığılımlardan oluştuğu tabaka yığılımlarının ortalama yüzey genişliklerinin 5-50 µm, yığılım kalınlığının ise 2-10 µm arasında değiştiği görülmektedir.

Şekil 4.4'de kullanılan genişleştirilmiş grafitin (TIMREX® BNB90) farklı büyütme oranlarındaki taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları verilmiştir.

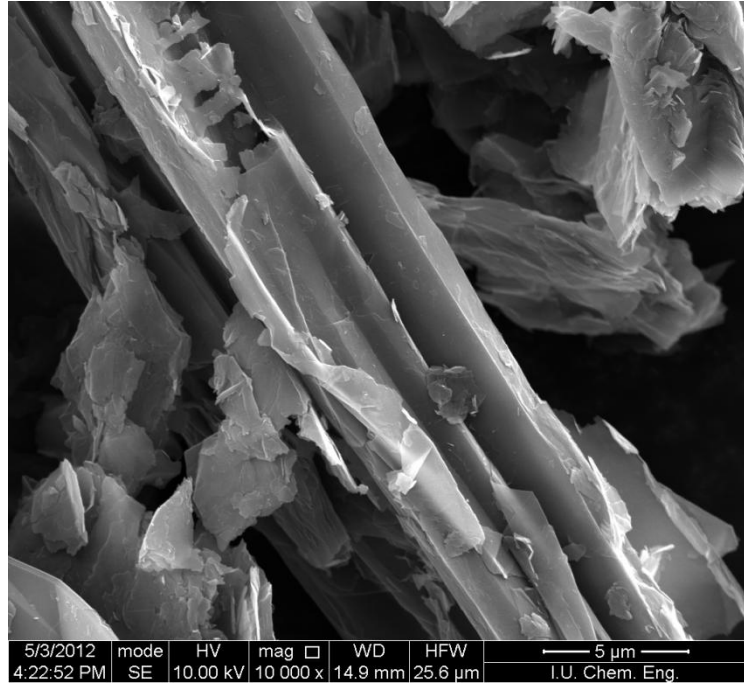
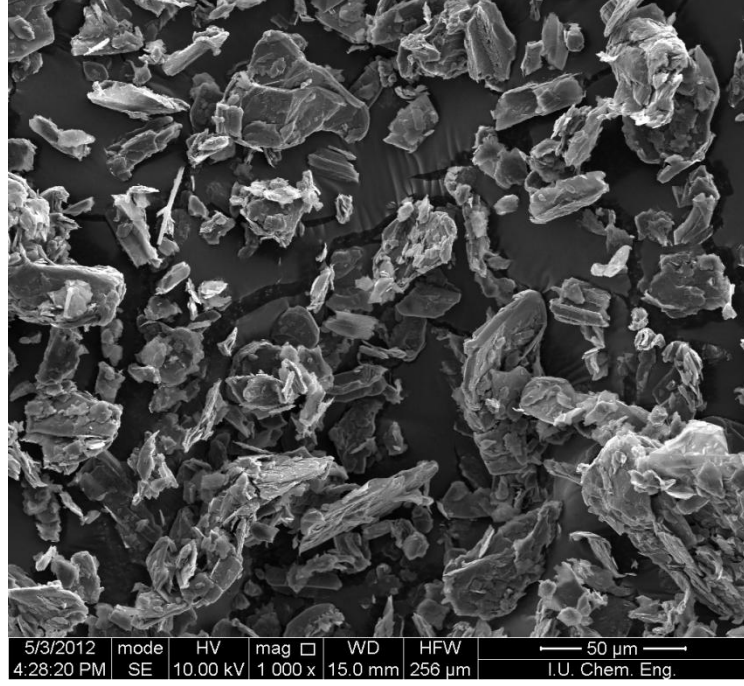
Görüntülerde yapılan kimyasal işlemler sonucu ham grafitin yapısındaki tabakalı yığılımların aralarındaki mesafenin arttığı ve tabaka düzlemlerinin bükülme ve katlanmalar sonucu geniş yüzeylerin oluştuğu görülmektedir.



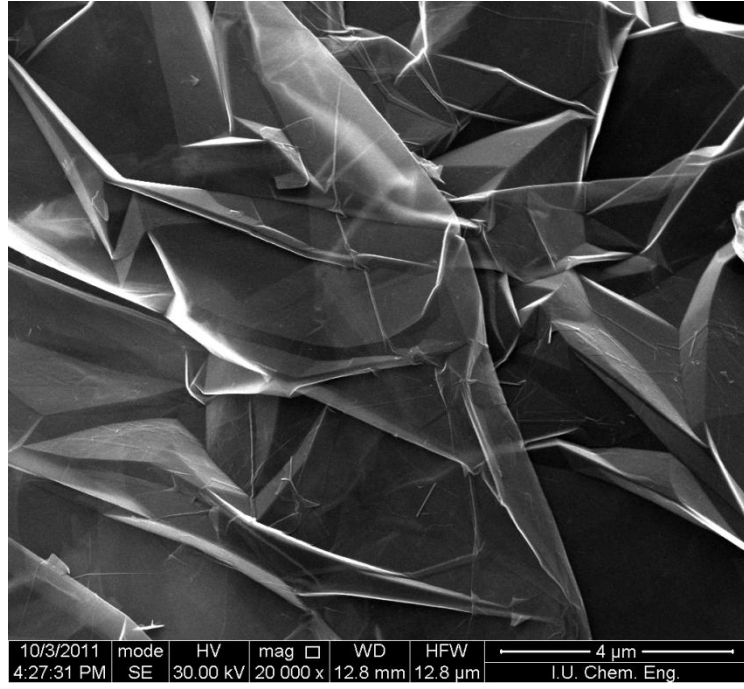
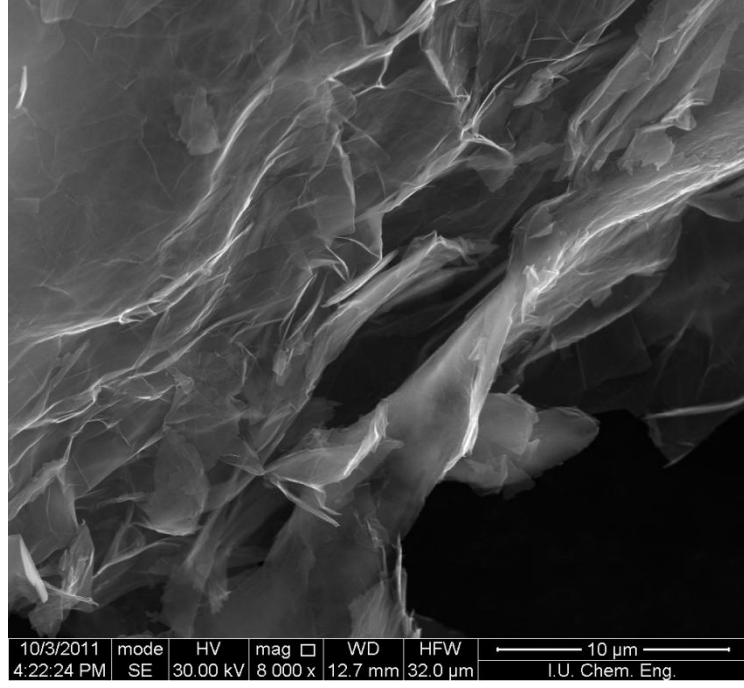
Şekil 4. 1 Kullanılan karbon siyahının yığılım ve tanecik haldeki SEM görüntüleri.



Şekil 4. 2 Kullanılan fenoksi reçine ile modifiye edilmiş karbon elyafların SEM görüntüleri.



Şekil 4. 3 Kullanılan grafitin yığınlarının SEM görüntüleri.



Şekil 4. 4 Kullanılan genişletilmiş grafit yığışımalarının SEM görüntüleri.

4.1.2. Hazırlanan kompozitlerin morfolojisi

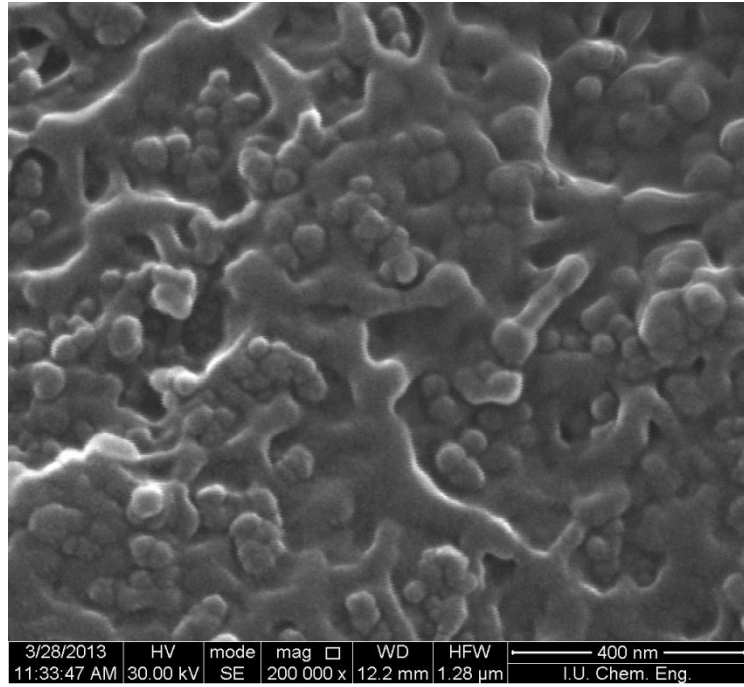
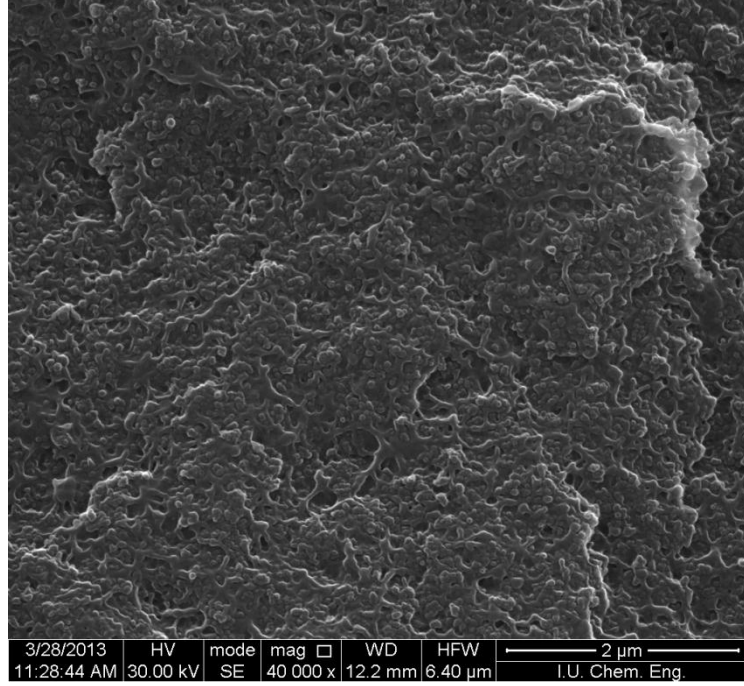
Hazırlanan en yüksek dolgulu kompozit numuneleri olan CB60, CF80, G115 ve EG40 kod.lu örneklerin taramalı elektron mikroskobu görüntüleri sırasıyla Şekil 4.5-4.8'de verilmiştir.

Şekil 4.5'deki 60 phr karbon siyahı kullanılarak hazırlanan kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, karbon siyahı partiküllerinin polimer yapı içinde homojen bir şekilde dağıldıkları fakat yine de partikül yığılımları halinde buldukları görülmektedir.

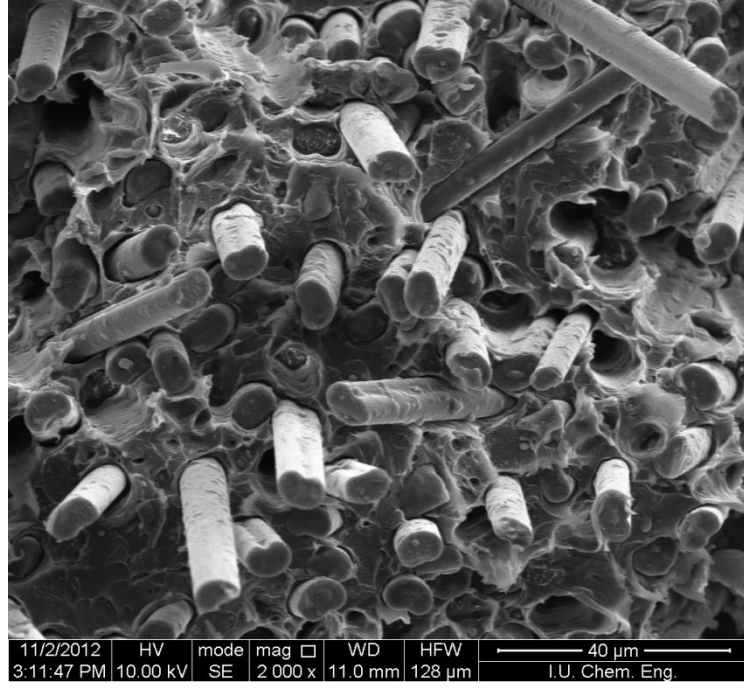
80 phr karbon elyaf içeren kompozitin kesit görüntüleri (Şekil 4.6) incelendiğinde; yüksek dolgu oranlarında karbon elyafların 4'lü 5'li topaklar halinde bulunduğu ve polimer-dolgu arayüzey etkileşimlerinin grafit içeren örneklere oranla daha yüksek olduğu görülmektedir.

115 phr grafit içeren kompozitin SEM görüntüleri (Şekil 4.7) incelendiğinde, kompozitin boşluklu ve gözenekli yapıda olduğu dikkat çekmektedir. Görüntü alınan yüzeydeki büyük boşlukların, muhtemelen, kırma işlemi esnasında yapıdan ayrılan/kopan grafit taneciklerinden kaynaklandığı ve dolgu ile polimer arasındaki arayüzey etkileşimlerinin çok zayıf olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, oluşan bu gözenekli mikro yapı ve zayıf ara-yüzey etkileşimleri dikkate alındığında, yüksek miktarda grafit içeren kompozitlerin mekanik özelliklerinin de olumsuz etkileneceği düşünülmektedir.

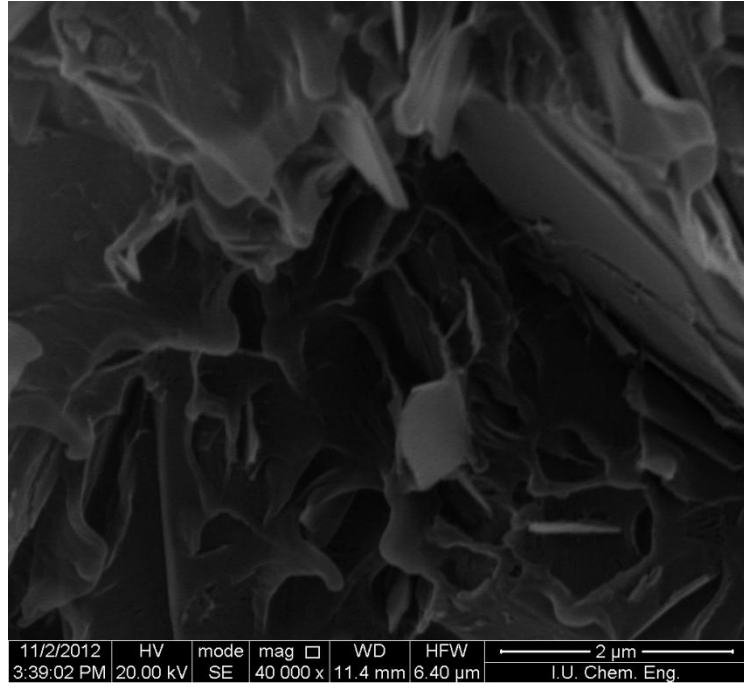
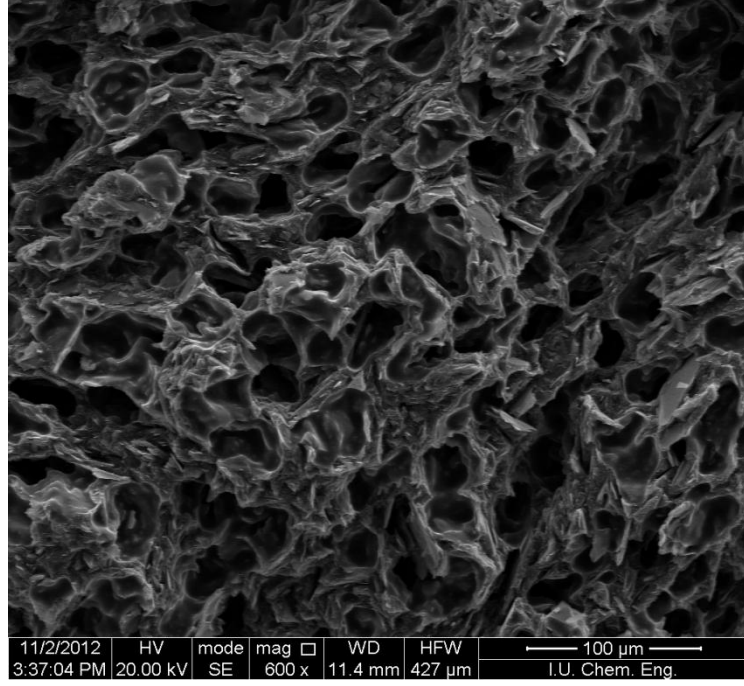
Diğer yandan, geliştirilmiş grafit dolgulu kompozitin mikroyapısının (Şekil 4.8) ise, grafit dolgulu örnekten farklı olduğu, büyük boşluk ve gözeneklerin bulunmadığı görülmektedir. 1 mikron (ya da daha ince) grafit tabaka yığılımlarının yapı içinde homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir.



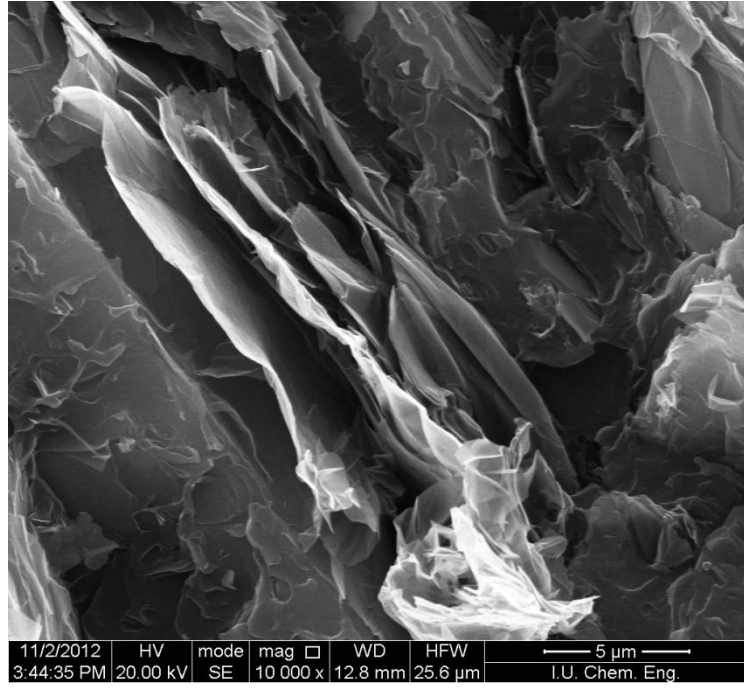
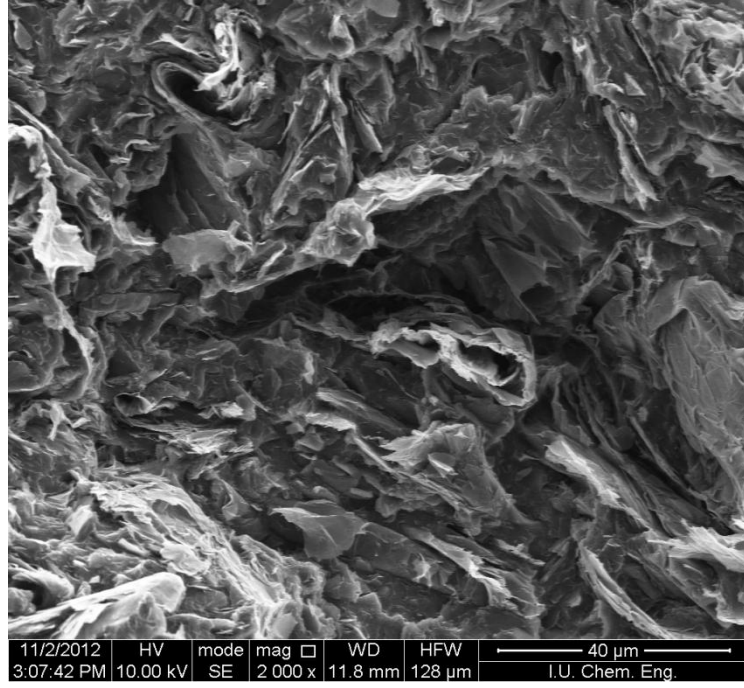
Şekil 4. 5 60 phr karbon siyahı içeren (CB60) kompozitin SEM görüntüleri.



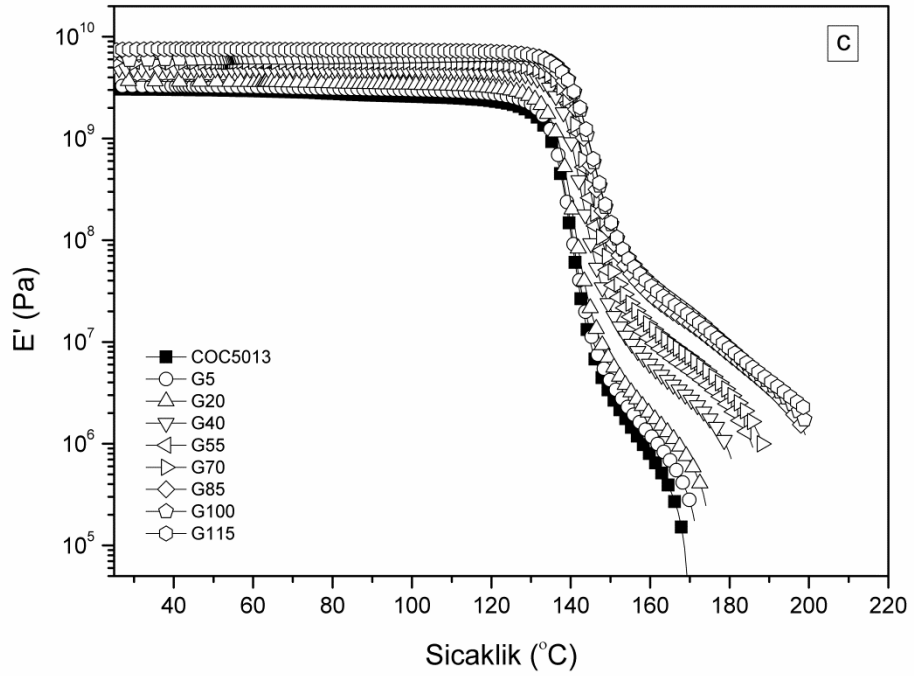
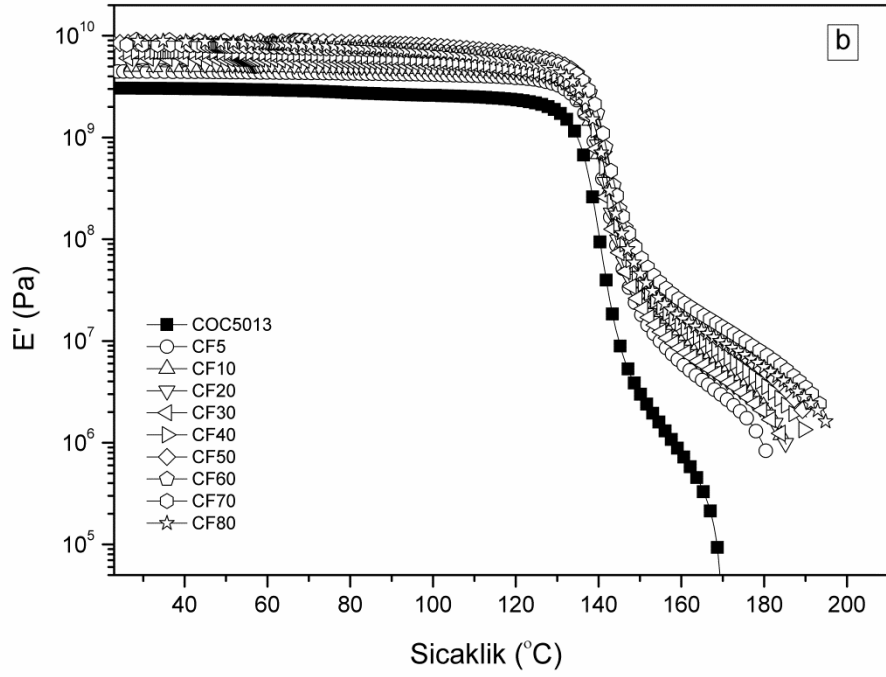
Şekil 4. 6 80 phr karbon elyaf içeren (CF80) kompozitin SEM görüntüleri.

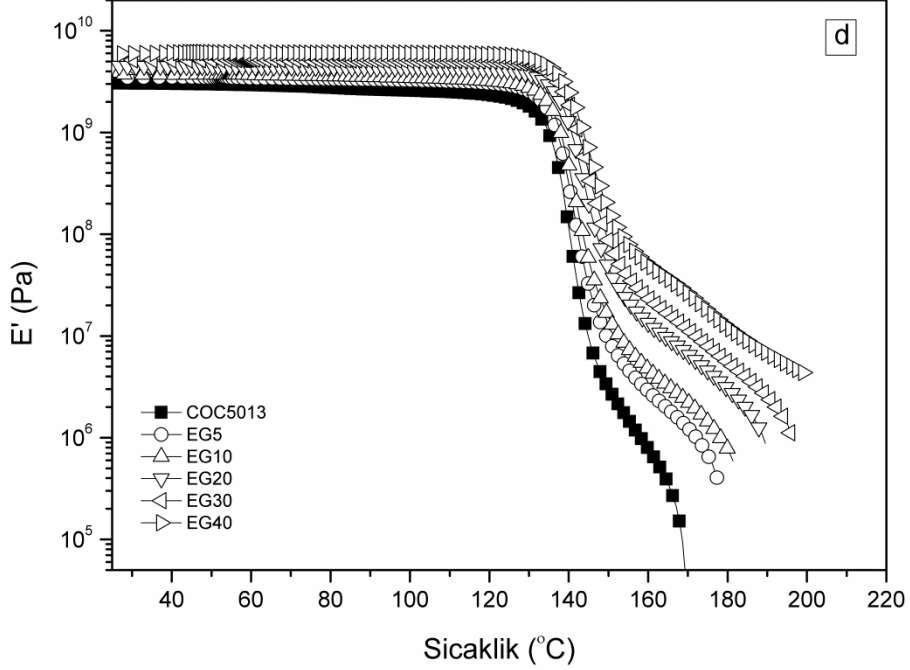


Şekil 4. 7 115 phr grafit içeren (G115) kompozitin SEM görüntüleri.



Şekil 4. 8 40 phr genişletilmiş grafit içeren (EG40) kompozitin SEM görüntüleri.



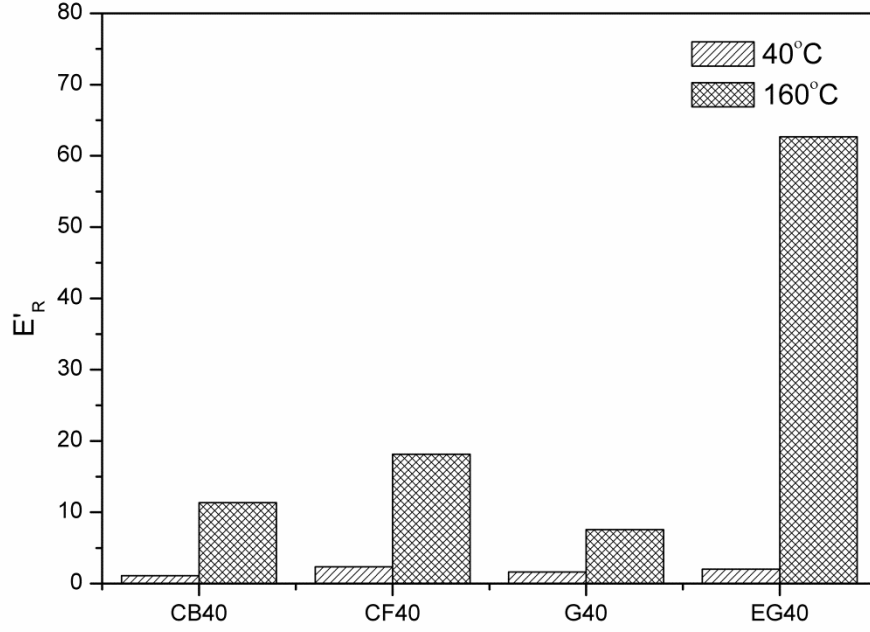


Şekil 4. 9 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genleştirilmiş grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin E'- sıcaklık grafikleri.

Numune serilerinin elastik modül-sıcaklık değişimleri incelendiğinde, polimer fazın camı geçiş sıcaklığı olan 130-140 °C'nin altında ve üstünde iki farklı davranış görülmektedir. Kullanılan COC'nin camı geçiş sıcaklığının altında zincirsel hareketliliğin olmaması, dolayısıyla malzemenin katı halde olması nedeniyle kompozitler 130 °C'nin altında yüksek ve kararlı bir modül değerine sahiptir. Bu bölgede COC'nin sahip olduğu yüksek elastik modülün, dolgu ilavesi ile meydana gelen modül artışına oranla çok daha büyük olması nedeniyle dolgunun etkisi net olarak görülememektedir.

Değişen dolgu miktarı ile E' değerlerindeki değişimin belirginleştiği yüksek sıcaklık ya da kauçuksu bölgede (>135 °C) ise camı haldeki polimerin yumuşaması ile dolguların destekleyici etkisi (*stiffening effect*) ortaya çıkmaktadır [45-46]. Literatür çalışmaları incelendiğinde de amorf polimerlerin dinamik mekanik özelliklerinin araştırıldığı çalışmalarda yapılan yapısal analizlerin camı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda yapıldığı görülmektedir [47].

Şekil 4.10'da dolguların T_g değerinin altındaki ve üstündeki sıcaklıklarda destekleyici etkisinin daha açık olarak görülebilmesi amacı ile 40 phr oranında dolgu içeren örneklerin bağıl elastik modül değerleri (E'_R) verilmiştir. Bağıl elastik modül aynı sıcaklıktaki kompozitin elastik modülünün (E'_c) polimer fazın (E'_p) elastik modüle oranıdır.

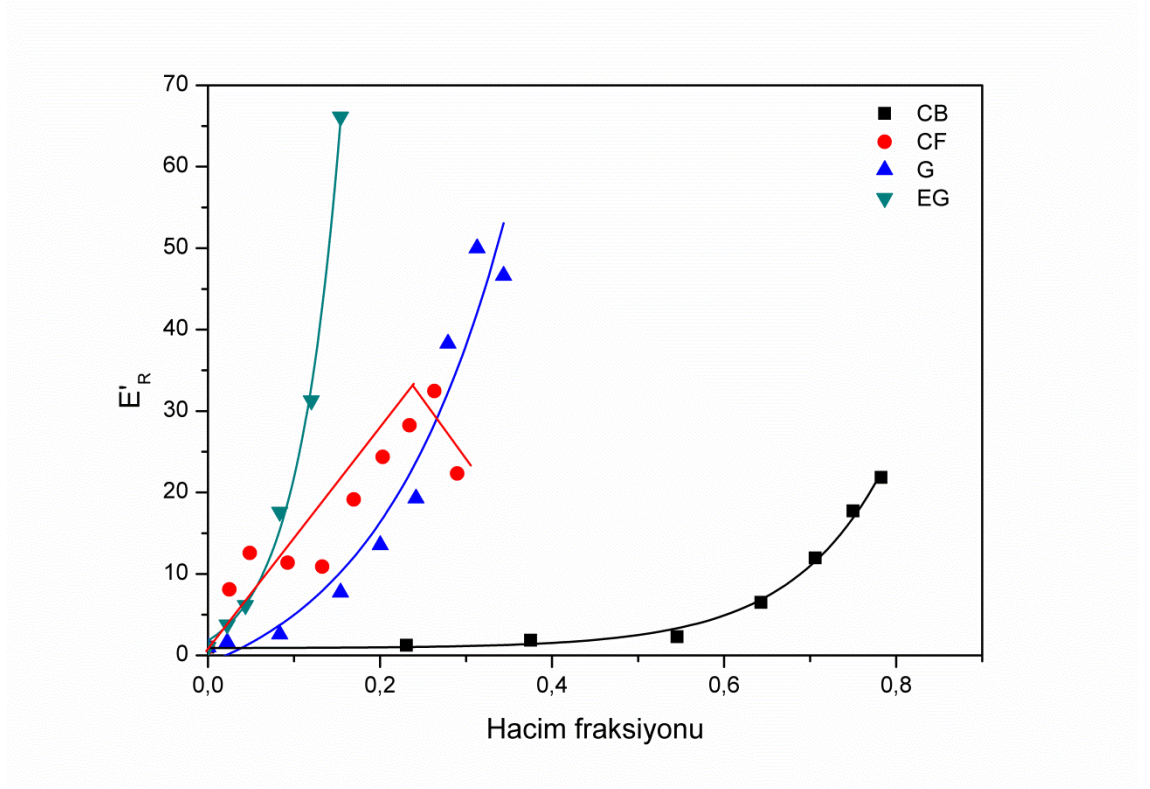


Şekil 4. 10 40 phr dolgu içeren örneklerin bağıl modül değerleri.

Şekil 4.10'da camsı geçiş sıcaklığının altında elastik modül değerleri bütün kompozitler için yaklaşık olarak aynı olmasına rağmen, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde dolgu çeşitlerine göre önemli farklanmaların olduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.10'da hazırlanan kompozitler arasında EG serisi kompozitlerin 160 °C'deki destekleyici etkisinin diğer dolgulara göre çok daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer dolguların 160 °C'deki modül değerleri karşılaştırıldığında ise karbon elyaf kullanılan kompozitlerde G ve CB ile hazırlanan kompozitlere göre daha yüksek değerlere ulaşıldığı görülmüştür.

Aynı oranda dolgu kullanılan kompozitlerde genişletilmiş grafitin destekleyici etkisinin en fazla olmasının nedeninin genişletilmiş grafitin hacim fraksiyonu olduğu

düşünülmektedir. Genleştirilmiş grafitin fiziksel özellikleri dolayısıyla aynı miktarda kullanılmasına rağmen aslında hacimsel fraksiyonunun diğer dolgu malzemelerinin çok üzerinde olduğu bilinmektedir.



Şekil 4. 11 Kompozitlerin kauçuksu bölgedeki (160°C) elastik modül değişimleri.

Şekil 4.11'de kompozitlerin elastik modül değerlerindeki bağıl artışın, camsı geçiş sıcaklığı üzerinde kullanılan dolgunun hacim fraksiyona bağlı olarak değişimi verilmiştir. Aynı dolgu oranında genleştirilmiş grafitin destekleyici etkisinin en yüksek olduğu burada da görülmektedir.

Karbon elyaf içeren kompozitlerin elastik modül değişiminin grafit ve karbon siyahı içeren kompozitlere göre daha yüksek olması karbon elyafın SEM resimlerinde de görüldüğü gibi diğer dolgulara göre daha büyük oluşu ve karbon elyafın geometrisi gibi faktörler göz önüne alınarak açıklanabilir. Ayrıca karbon elyaf içeren kompozitlerin elastik modül değerinde belirli bir dolgu miktarından sonra (>70 phr) bir azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeninin polimer fazın karbon elyafları kaplamak için yeterli olmaması olduğu düşünülmektedir.

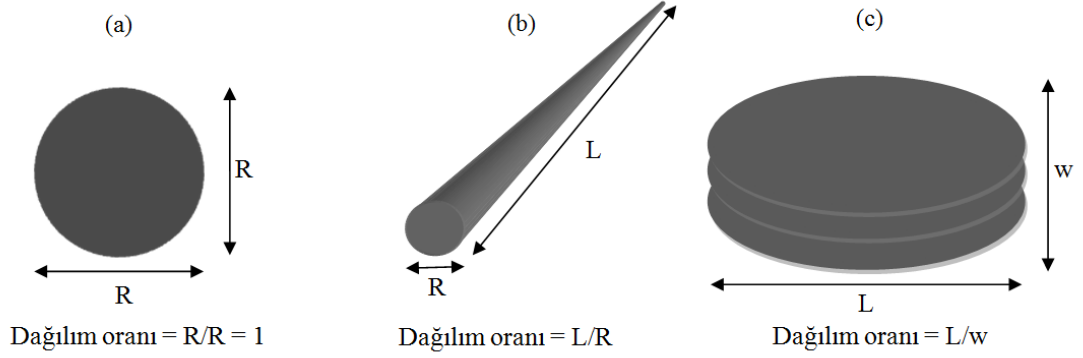
Grafit içeren kompozitlerin genişleştirilmiş grafit ve karbon elyaf içeren kompozitlere göre daha düşük elastik modül değerleri vermesinin nedeni olarak, grafit tabakalarının birbirleri üzerinde kaymaları (*sliding effect*) ve bu nedenle elastik modül değerlerinin daha düşük olduğu düşünülmektedir. Ayrıca grafitin içeren numunelerin SEM fotoğraflarında da görüldüğü gibi grafit taneciklerinin polimer yapı içinde dağılımının çok iyi olmaması ve dolgu-polimer arayüzey etkileşimlerinin zayıflığı nedeniyle grafit içeren kompozitlerin elastik modüllerinin genişleştirilmiş grafit ve karbon elyaf içeren kompozitlere oranla daha düşük seviyelerde kaldığı düşünülmektedir.

Karbon siyahı içeren kompozitlerin elastik modül değerlerinin ise diğer kompozitlere göre daha düşük olması, karbon siyahının küresel geometride olması ve bu nedenle diğer dolgular kadar destekleyici etki göstermemesinden kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.11 incelendiğinde karbon siyahı, grafit ve genişleştirilmiş grafit içeren örneklerde elastik modülün, dolgu miktarındaki artışla üstel olarak değiştiği görülmektedir.

Modüldeki artış ve kompozit malzemelerin bileşimindeki dolgu miktarı ve dağılımına bağlı olarak mekanik özelliklerin değişimi incelenerek kompozit malzemeler için önemli bir parametre olan dolgu dağılım oranının hesaplanması mümkündür.

“Dağılım oranı (*aspect ratio*)” kavramı, polimer kompozit ve nanokompozitlerde kullanılan dolgu maddesinin polimer fazı içindeki dağılım derecesi ve kalitesini belirten basit, kantitatif bir ölçüdür. Özellikle grafit gibi tabakalı yapıdaki dolgu maddeleri için çok daha önemli olan dağılım oranı, dolgu fazını oluşturan bileşenin yatay boyutlarının (L) dikey boyuta (ya da kalınlığa) (w) oranı olarak tanımlanır [48]. Küresel tanecikler için dağılım oranı 1'e eşittir [49]. Şekil 4.12'de farklı geometrilerdeki dolgular için dağılım oranları, fiziksel olarak tanımlanmaktadır. Özellikle kırpık elyaf, toz/tanecik, whisker ya da plaka şekilli dolgular içeren kompozit malzemelerde, dolgu bileşeninin matris içindeki dağılımının belirlenmesi için ya mikroskopik yöntemler gibi doğrudan gözlem ve ölçüm yöntemleri ya da reolojik ve mekanik ölçümlerle malzemenin belirli bir fiziksel özelliğindeki bağıl değişimin dikkate alındığı dolaylı modelleme yöntemleri kullanılmaktadır.



Şekil 4.12 Farklı tipte dolgular için dağılım oranının hesaplanması.

Kompozit malzemelerin elastik modül (E') - dolgu oranı (ϕ) ilişkilerinin açıklanmasında kullanılan modellerden biri Guth modelidir [48]. Guth modeli, küresel partikül dolgulu kompozitler için;

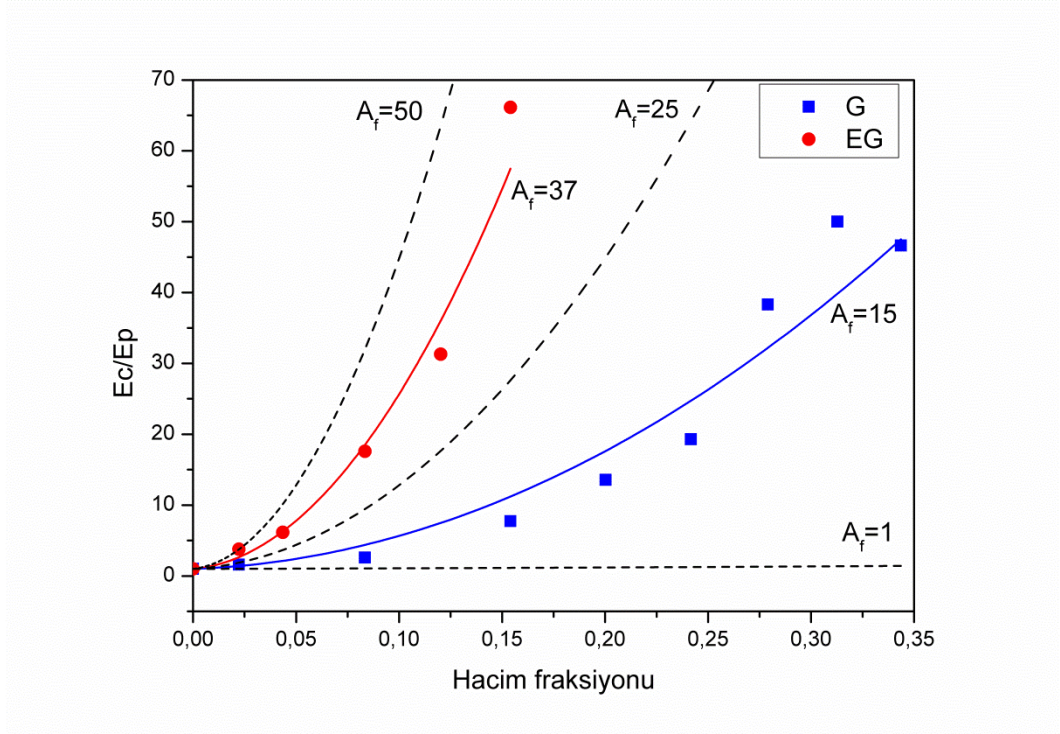
$$E_c = E_p (1 + 2,5\phi + 14,1\phi^2) \quad (4.1)$$

şeklinde. Guth modeli, grafit gibi küresel olmayan dolgu geometrileri için, dolgunun dağılım oranını (A_f) da bir parametre olarak kabul ederek aşağıdaki şekilde modifiye edilmiştir [50-51].

$$E_c = E_p (1 + 0,67A_f\phi + 1,62 A_f^2 \phi^2) \quad (4.2)$$

Küresel geometriye sahip karbon siyahı içeren kompozitler için dağılım oranı, dolgu geometrisi göz önünde bulundurularak teorik değer olan “1” olarak alınabilir. Benzer şekilde karbon elyafların boyutları da SEM fotoğrafları ve malzeme bilgi formundaki bilgiler ışığında tanımlanabilir olduğundan teorik hesaplama yapılabilir. Kompozit hazırlama prosesinde herhangi bir boyut değiştirici etki (elyaf kırılması, parçalanma vs.) meydana gelmediği kabul edildiğinde 3 mm boyunda ve 8 μ m çapındaki karbon elyaflar içeren kompozit yapıdaki en yüksek teorik dağılım oranı 375 olacaktır.

Şekil 4.13’de modifiye-Guth modeli ile farklı dağılım oranlarında öngörülen $E-\phi$ ilişkilerinin, grafit ve genişleştirilmiş grafit örnek serilerine ait deneysel verilere uygulanışı görülmektedir.



Şekil 4.13 Modifiye-Guth mikro-mekanik modeli ile grafit ve genişletilmiş grafit içeren kompozitlerin dağılım oranının hesaplanması.

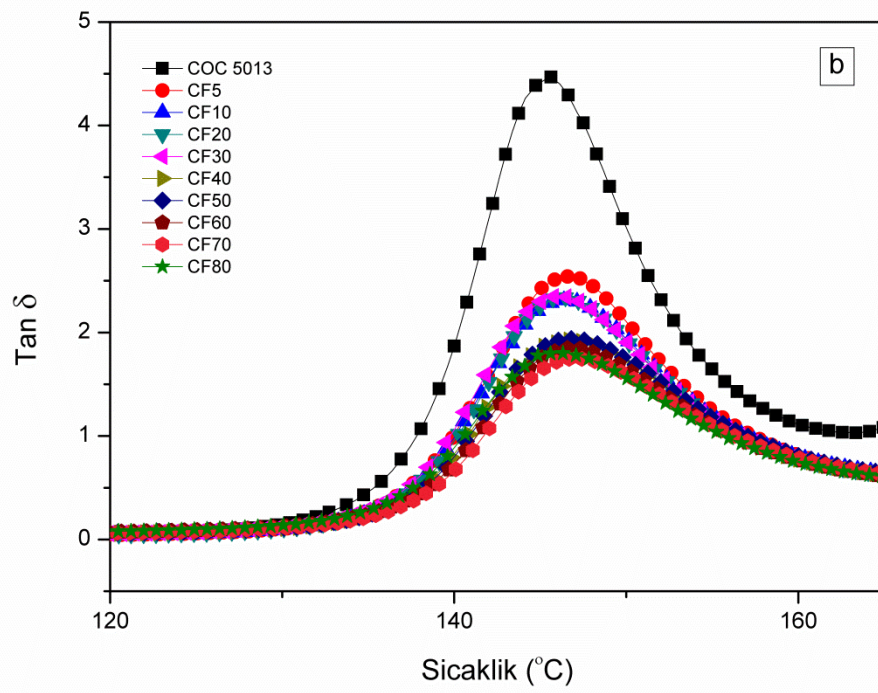
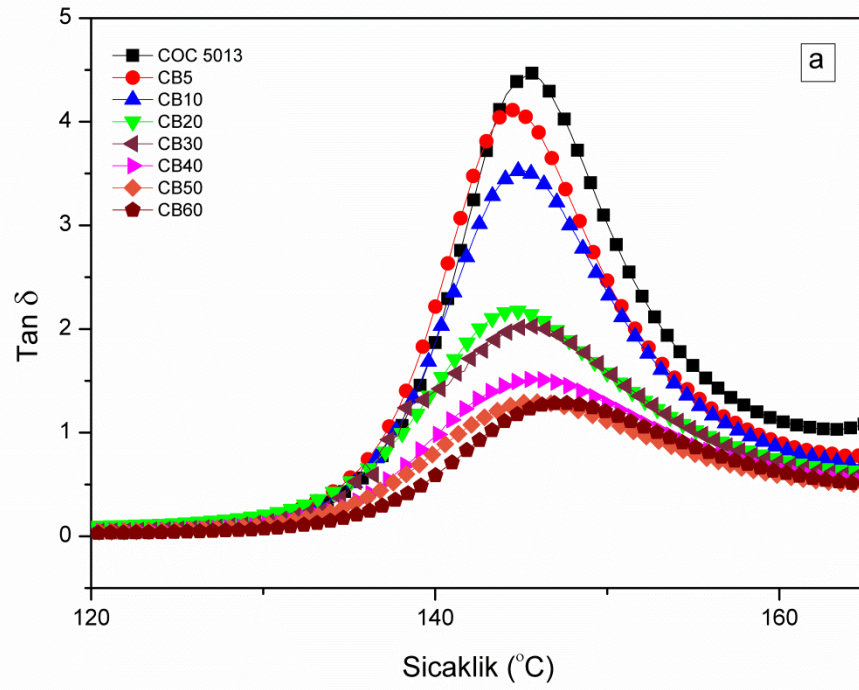
Grafit ve genişletilmiş grafit içeren kompozitlerin dağılım oranları sırasıyla yaklaşık 15 ve 37 olarak bulunmuştur. Elde edilen verilerden, grafit tabakalarının aralanmasıyla elde edilen genişletilmiş grafit içeren kompozitlerin dağılım oranının saf grafitten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tablo 4.1’de kullanılan bütün dolgular için dağılım oranları verilmiştir.

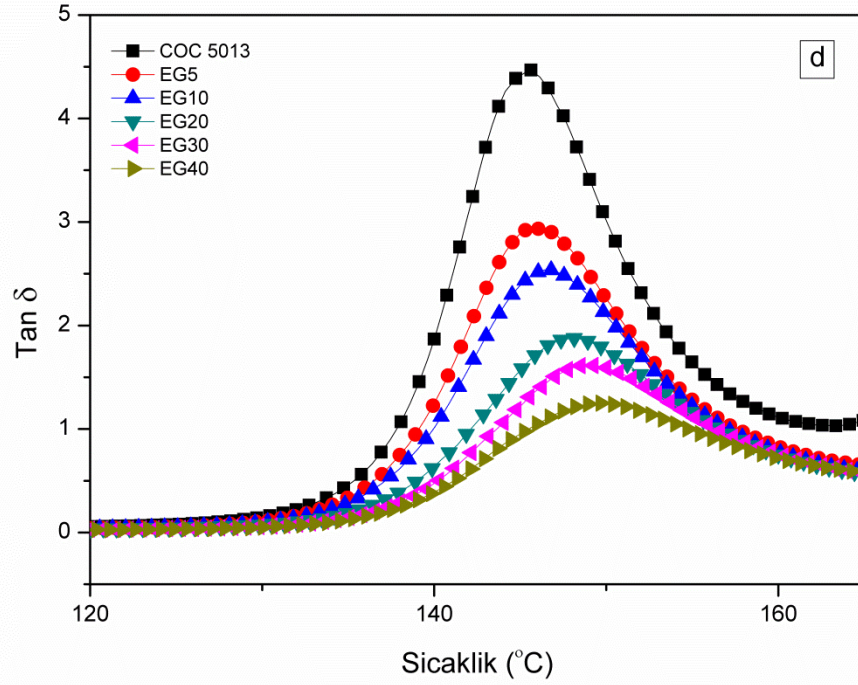
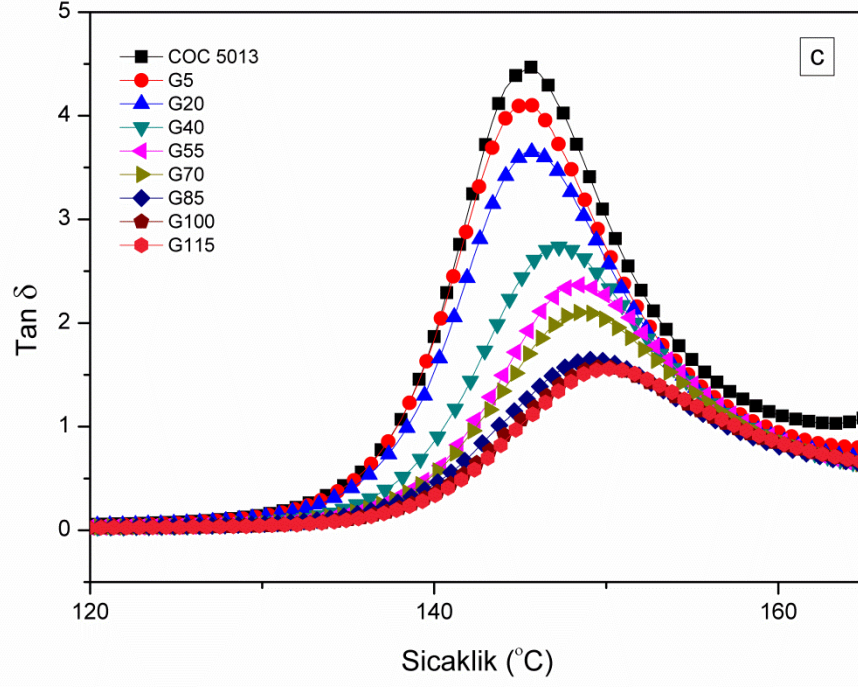
Tablo 4.1 Dolguların dağılım oranları.

<u>Dolgu tipi</u>			
Karbon siyahı	Karbon elyaf	Grafit	Genleştirilmiş grafit
1	375	15	37

4.2.2. Tan δ - Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) eğrileri

Şekil 4.16’da hazırlanan kompozitlerin Tan δ değerlerinin sıcaklık artışı ile değişimini gösteren grafikler verilmiştir.





Şekil 4. 14 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genişletilmiş grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin $\tan \delta$ - sıcaklık eğrileri.

Tan δ - sıcaklık grafiklerinden malzemenin camsı geçiş sıcaklığını yaklaşık olarak saptamak mümkündür. Tan δ - sıcaklık grafiklerinde tan δ değerinin maksimuma ulaştığı noktadaki sıcaklık camsı geçiş sıcaklığıdır. Malzeme bu noktadan önce camsı davranış sonra ise kauçuksu davranış gösterir. Şekillerde görüldüğü gibi tan δ pikinin şiddeti dolgusuz polimer- için en yüksektir. Farklı tipte ve farklı miktarlardaki dolgular için pikin şiddetinin azalması değişiklikler gösterirken, maksimum noktada önemli bir değişim olmamaktadır.

Tan δ değerinin kayıp modülün saklanan modüle oranı düşünüldüğünde, tan δ değerinin azalmasının kayıp modülün azalarak saklanan modülün artmasından kaynaklandığı söylenebilir. Dolgu malzemeleri kompozit malzemenin uygulanan kuvvete karşı dayanımı arttırdıklarından elastik modülü arttırırlar. Bu nedenle dolgu içeren örneklerin tan δ piklerinin şiddeti polimer matrisinkinden daha az olur. Diğer bir deyişle, yüksek tan δ değerleri malzemenin elastik olmayan (viskoz) uzama komponentinin yüksek olduğunu, düşük tan δ değerleri ise malzemenin elastik uzama komponentinin yüksek olduğunu gösterir [52].

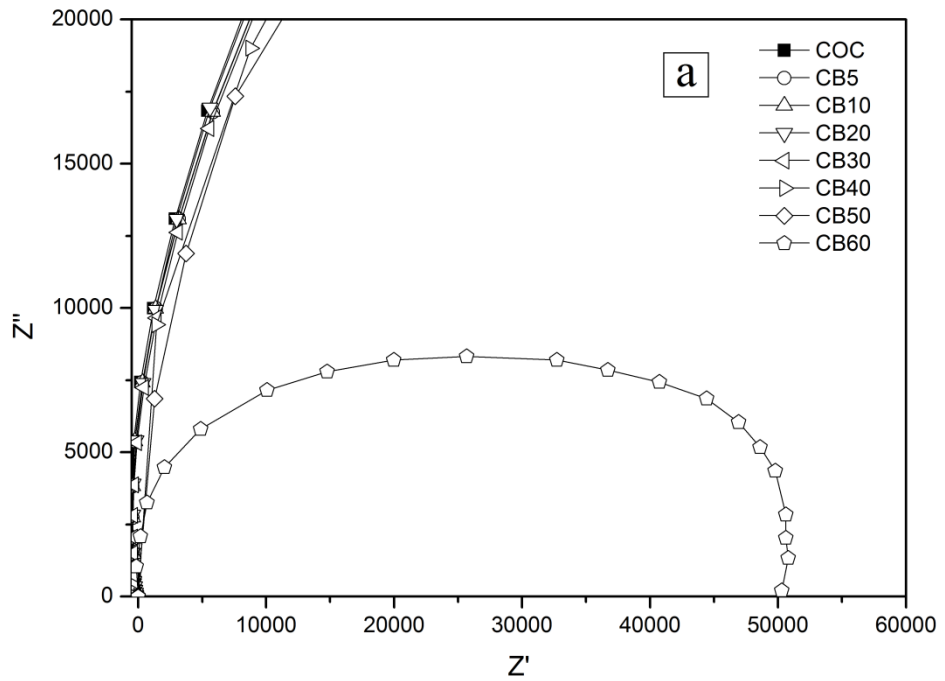
Şekil 4.14'de verilen grafikler incelendiğinde CF ve EG içeren kompozitlerin 5 phr dolgu kullanıldığında bile tan δ pik şiddetinin azaldığı görülmektedir. CB ve G içeren kompozitlerde ise 5 phr dolgu kullanımı sonucu değişimin daha az olduğu görülmektedir. Bu sonuçlarla CF ve EG dolgularının polimerin mekanik özelliklerini ve uygulanan kuvvete karşı dayanımını CB ve G dolgularına göre daha iyi arttırdığı söylenebilir.

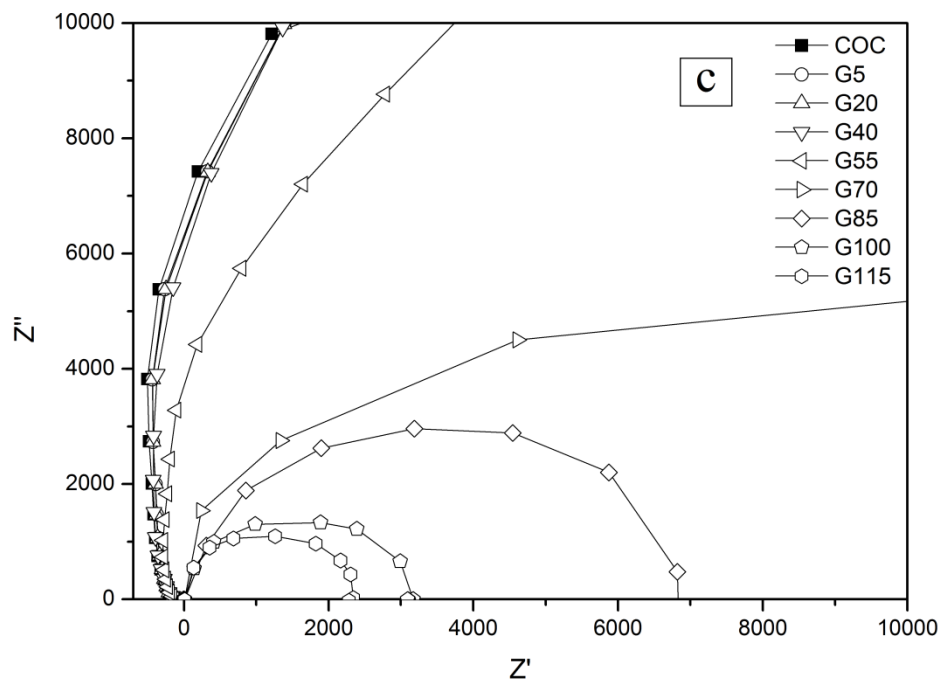
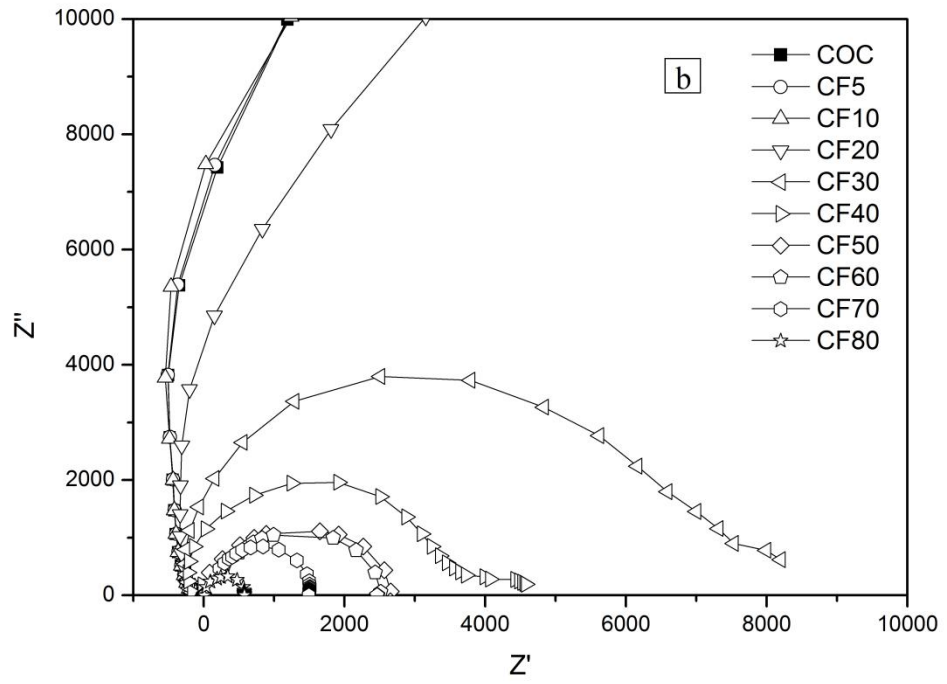
Sonuç olarak, yapılan mikroyapı analizleri ile de desteklenen örneklerin dinamik mekanik analizleri sonucu EG ve CF dolgulu kompozitlerin mekanik özelliklerinin CB ve G içeren kompozitlere göre daha iyi olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılan testlerde polimer matrisin elastik modülünün 160-170 °C’lerde önemli oranda azaldığı ($>10^3$) boyutsal kararlılığının çok azaldığı görülmüştür. Yüksek miktarda dolgu içeren kompozitlerden, EG ve CF kullanılarak hazırlanan örneklerin 200 °C’de elastik modüllerinin diğer dolgulara oranla daha yüksek malzemeler olduğu ve boyutsal kararlılıklarının CB ve G içeren kompozit örneklerinden daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

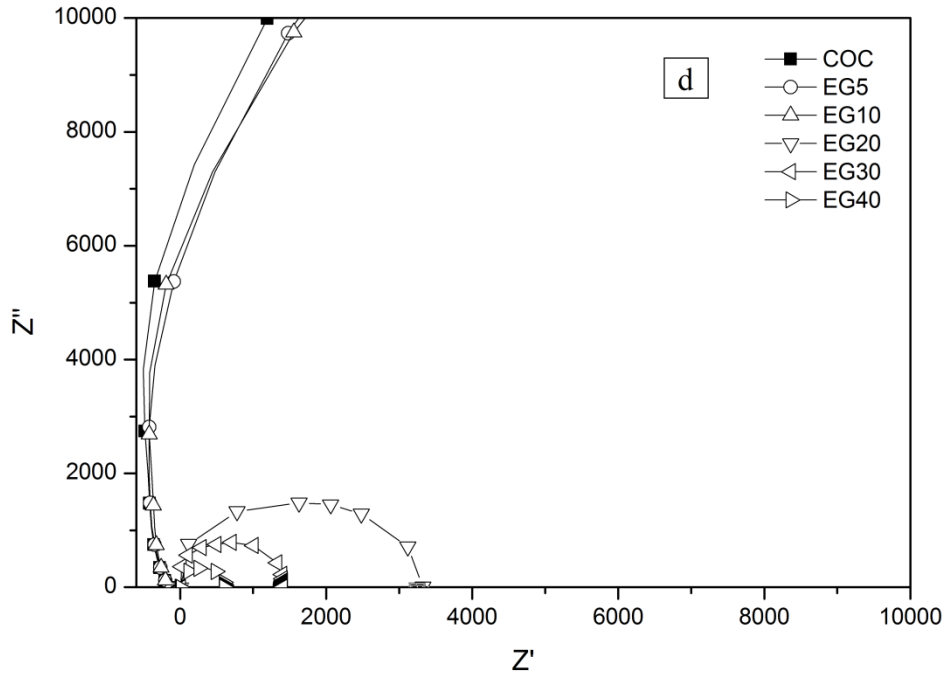
4.3. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

4.3.1. Alternatif akım (AC) iletkenliği

Örneklerin alternatif akım altında yapılan testleri sonucu oluşturulan Nyquist eğrileri şekil 4.15’te verilmiştir.

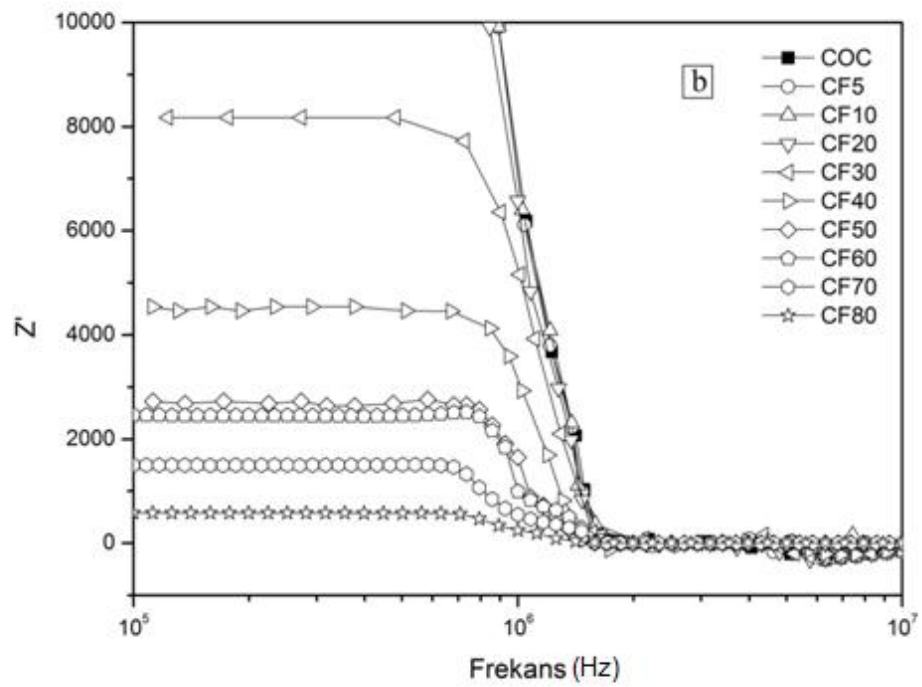
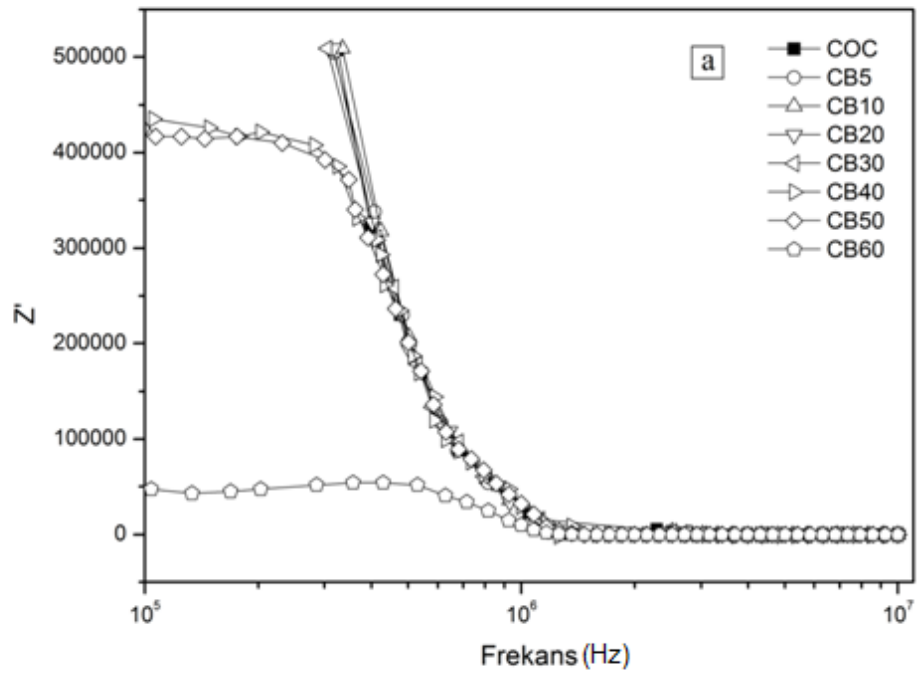


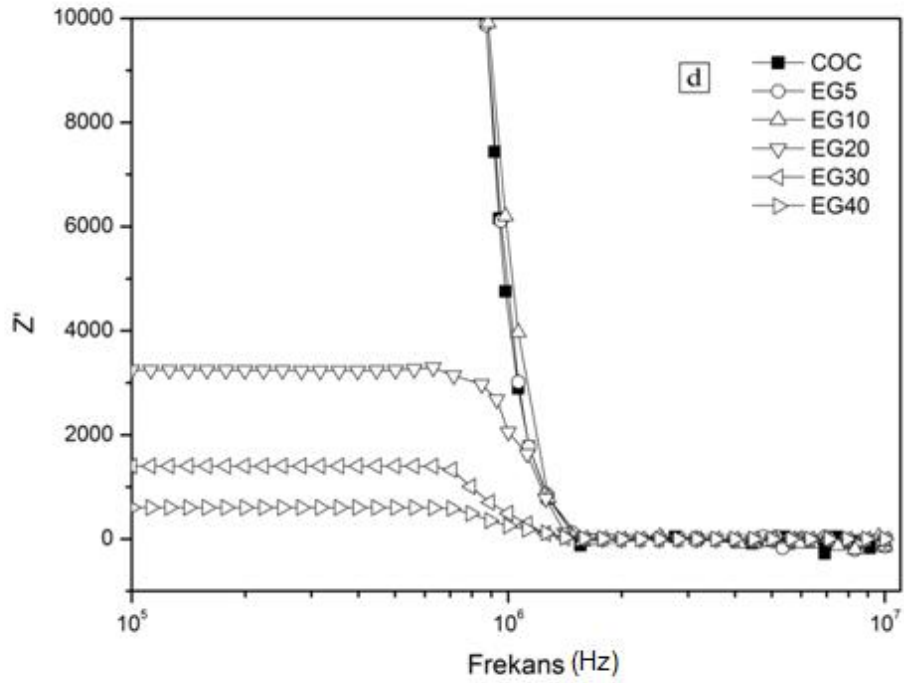
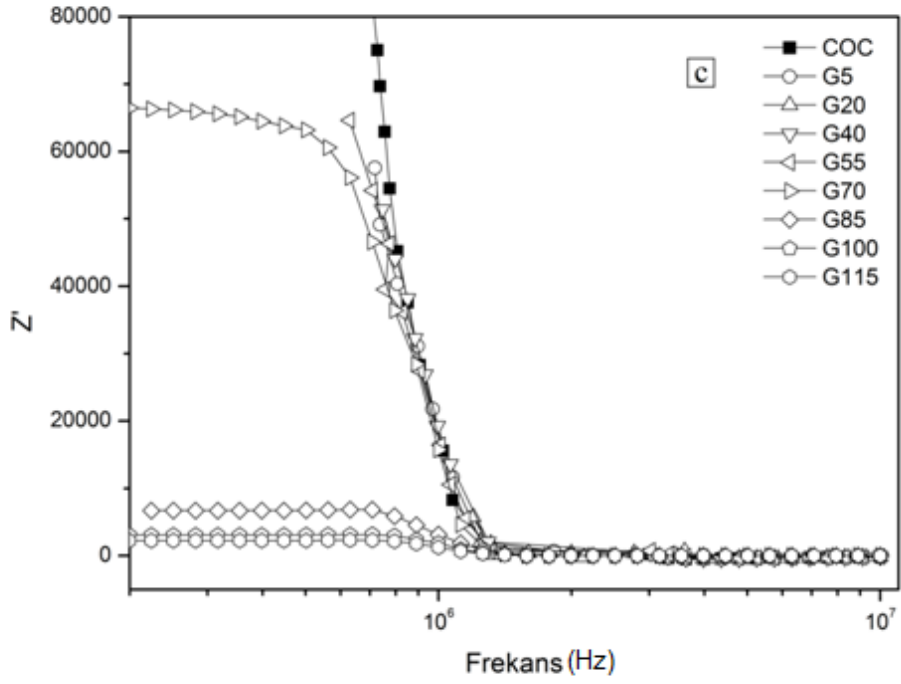




Şekil 4. 15 Hazırlanan kompozitlerin Nyquist eğrileri (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genişletilmiş grafit.

Kompozitlerin impedansları, $Z'-Z''$ grafiklerindeki yarım dairelerin x eksenini kestiği noktalar arasındaki fark alınarak bulunmuştur. Grafiklerden görülebileceği gibi belirli bir dolgu miktarına kadar kompozitlerin Nyquist eğrileri polimer matrisinin eğrisine oldukça benzerdir yani kompozitler polimer gibi yalıtkan özelliktedir. Kritik dolgu miktarından sonra kompozitlerin Nyquist eğrilerinin çapları küçülür yani impedansları azalır. Bu da malzemenin direncinin azaldığını ve iletken hale geldiğini gösterir. Malzemenin elektriksel iletken haline geldiği kritik dolgu miktarı “elektriksel perkolasyon” olarak tanımlanır. Dolgu türüne bağlı olarak, hazırlanan kompozitlerin perkolasyon bileşimlerinin net olarak anlaşılabilmesi için frekans- Z' grafikleri hazırlanmıştır. Örneklerin farklı frekanslardaki reel impedans değişim eğrileri Şekil 4.16’da verilmiştir.





Şekil 4. 16 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genişletilmiş grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin frekans - Z' grafikleri.

Grafiklerde malzemenin 10^6 Hz civarındaki frekans bölgesinde Z' ve frekansın ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. Bunun nedeni bu frekans bölgelerinde malzemelerin kapasitif davranışdır. Daha yüksek frekanslarda ise bütün eğriler aynı impedans değerine sahiptir ki bunun nedeni de yük polarizasyonudur. Daha düşük frekanslarda ise Z' değeri perkolasyona uğramış kompozitler için frekanstan bağımsız hale gelmiştir ve impedans olarak y eksenini kestiği nokta alınır, perkolasyona uğramamış kompozitler ise kapasitif davranışını devam ettirerek frekansla ters orantılı olarak değişmektedir [43].

Nyquist eğrileri ve Z' -frekans eğrileri birlikte değerlendirildiğinde farklı tip dolgular için perkolasyon değerlerinin CB için 40 phr, CF için 30 phr, G için 55 phr, EG için ise 20 phr olduğu tespit edilmiştir.

Karbon siyahı dolgulu kompozitlerin perkolasyon ve impedans değerlerinin bu kadar yüksek olmasının karbon siyahının homojen olarak dağıtılamaması ve dispersiyonunun kötü olduğundan ileri geldiği düşünülmektedir. Akademik çalışmalara bakıldığında daha yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı kullanılarak yapılan çalışmalarda daha yüksek iletkenlik ve daha düşük perkolasyon değerlerine ulaşılabildiği görülmektedir [53].

Karbon elyaf dolgulu kompozitlerde ise daha düşük miktarda dolgu kullanımı ile perkolasyon konsantrasyonuna ulaşılmış ve 80 phr karbon siyahı kullanılarak hazırlanan CF80 kompozitinde impedans değeri 581,24 ohm'a kadar düşürülebilmektedir. Bunun nedeni olarak yüksek boy/en oranına (aspect ratio) karbon elyafların elektronların üzerinden akmasını sağlayabilecek bir hat oluşturmada kolaylık sağladığı düşünülmektedir.

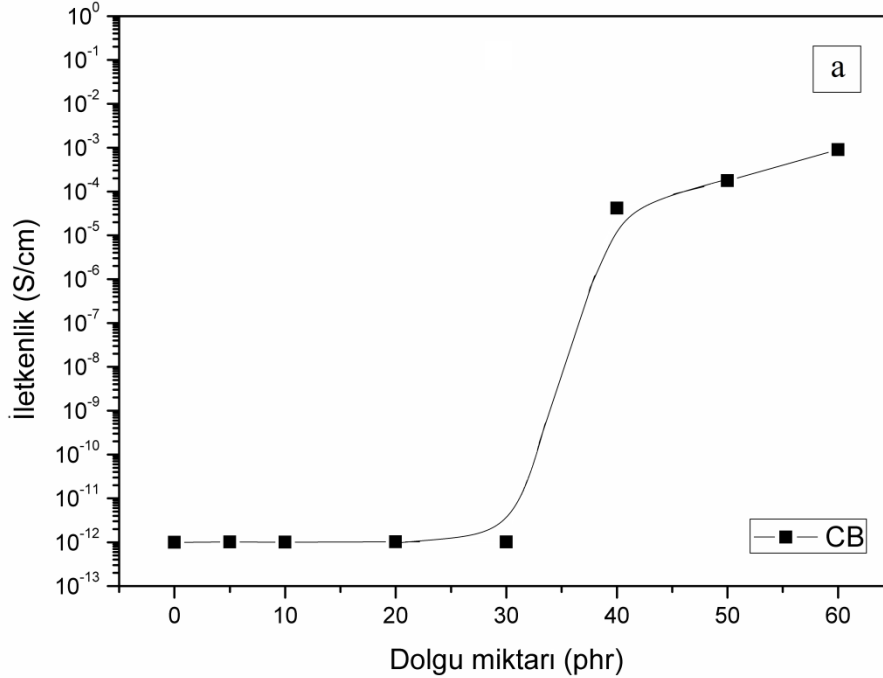
Grafit dolgulu kompozitler için tespit edilen 55 phr dolgu oranı, farklı tip polimer taşıyıcılarla gerçekleştirilen grafit dolgulu iletken kompozit çalışmaları ile uyumludur [53-54]. Tabakalı yapıdaki grafitin kompozit malzemelerde fazla miktarda kullanılmasıyla iletkenliğin artırılacağı görülmüştür. Bunun nedeni olarak tabakalı yapıdaki grafitin kompozit malzeme içinde dağılımının kötü olması ve elektron taşınımının sağlandığı köprülerin görece daha fazla miktarda dolgu içeren

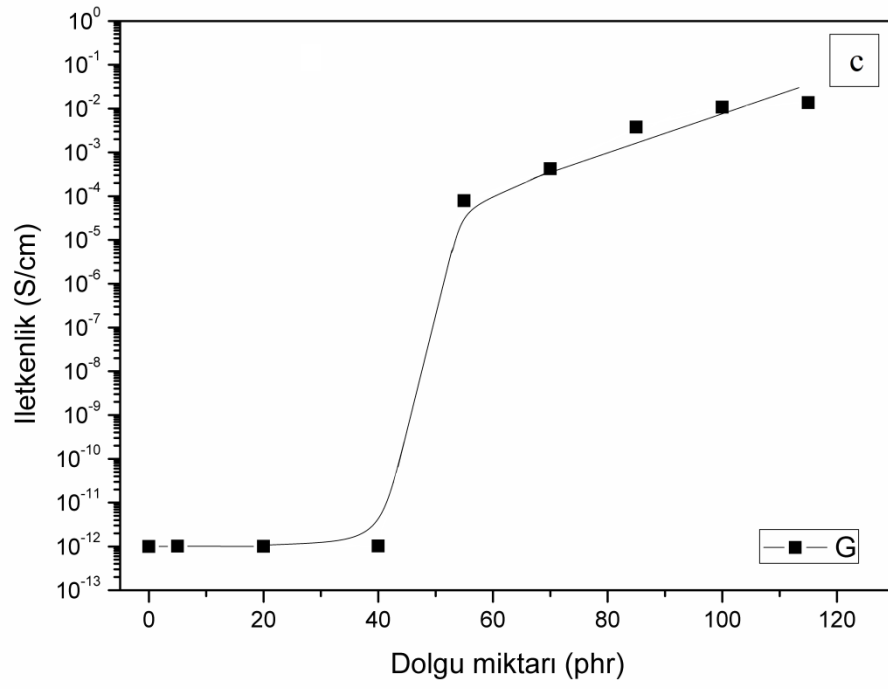
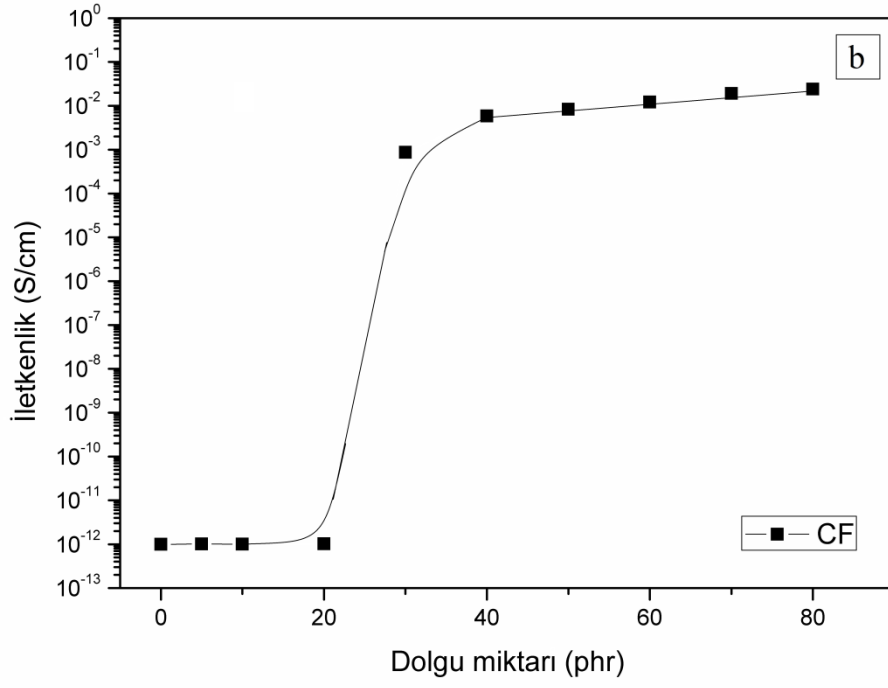
kompozitlerde oluştuğu düşünülmektedir. Grafikler incelendiğinde de, 115 phr grafit içeren örneğin impedans değerinin yaklaşık 2500 ohm'a kadar düşürülebildiği görülmektedir.

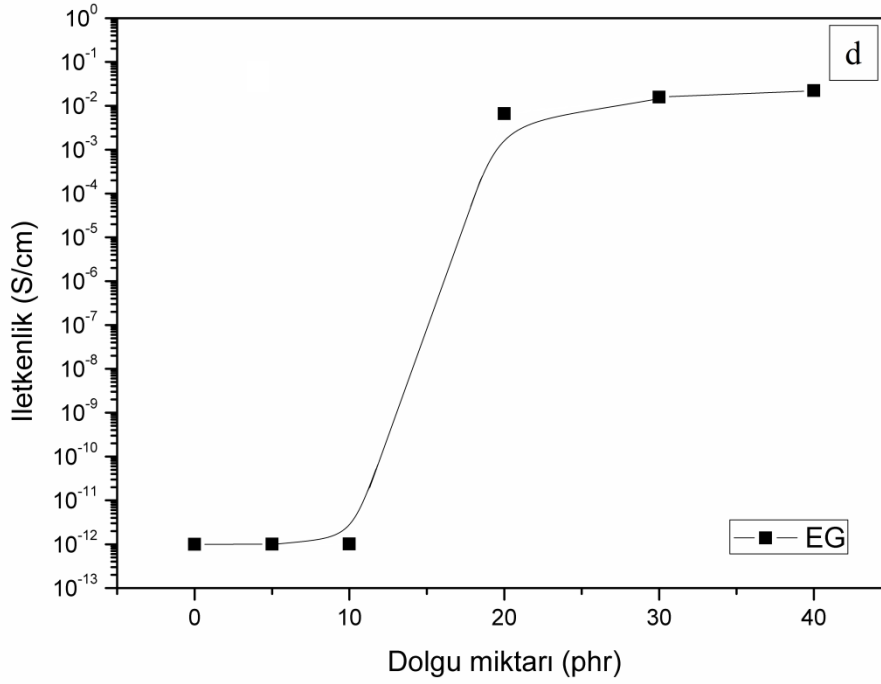
Genleştirilmiş grafit içeren kompozitlerde ise en düşük perkolasyon değeri elde edilmiş ve 40 phr genleştirilmiş grafit içeren örneklerde impedans değeri yaklaşık 600 ohm olarak ölçülmüştür. Genleştirilmiş grafitin fiziksel yapısı ve polimer matris içerisinde iyi dağılımı ile elektriksel iletkenliği önemli ölçüde etkilediği düşünülmektedir. Ayrıca grafitte göre uygulanan kimyasal işlemler sonucu yüzey alanının daha yüksek olması ve kompozit malzeme içerisinde grafit tabakalarının eğilip bükülebilmesi ile elektron taşınım daha kolay oluştuğu düşünülmektedir.

4.3.2. Doğru akım (DC) iletkenliği

Şekil 4.17'de kompozitlerin doğru akım altında ölçülen direnç değerlerinden hesaplanan iletkenlik değerleri görülmektedir.







Şekil 4.17 Farklı oranlarda (a) karbon siyahı (b) karbon elyaf (c) grafit (d) genleştirilmiş grafit kullanılarak hazırlanan kompozitlerin doğru akım altında iletkenlik değerlerinin değişimi.

Şekil 4.17 (a)'da karbon siyahı içeren örneklerin iletkenlik seviyelerinin dolgu miktarına bağlı olarak değişimi verilmiştir. Dolgu miktarının artmasıyla birlikte iletkenliğin 10^{-12} S/cm seviyelerinden 10^{-3} S/cm seviyelerine çıktığı görülmektedir. Ayrıca 40 phr dolgu miktarına kadar hazırlanan kompozitlerin iletkenlikleri neredeyse sabitken 40 phr dolgu içeren CB40 örneğinin iletkenliğinde hızlı bir artış olduğu görülmektedir. Bu da AC akım altında ölçülen değerlerle örtüşmektedir.

Şekil 4.17 (b)'de karbon elyaf içeren kompozitlerin iletkenlik seviyelerinin dolgu miktarına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Bu grafikte de AC akım altında ölçülen değerlerle benzer şekilde 40 phr karbon elyaf içeren kompozitin elektriksel iletkenlik değerinde bir artış görülmektedir. Ayrıca CF80 kompozitinin iletkenliği yaklaşık 10^{-1} S/cm seviyelerindedir.

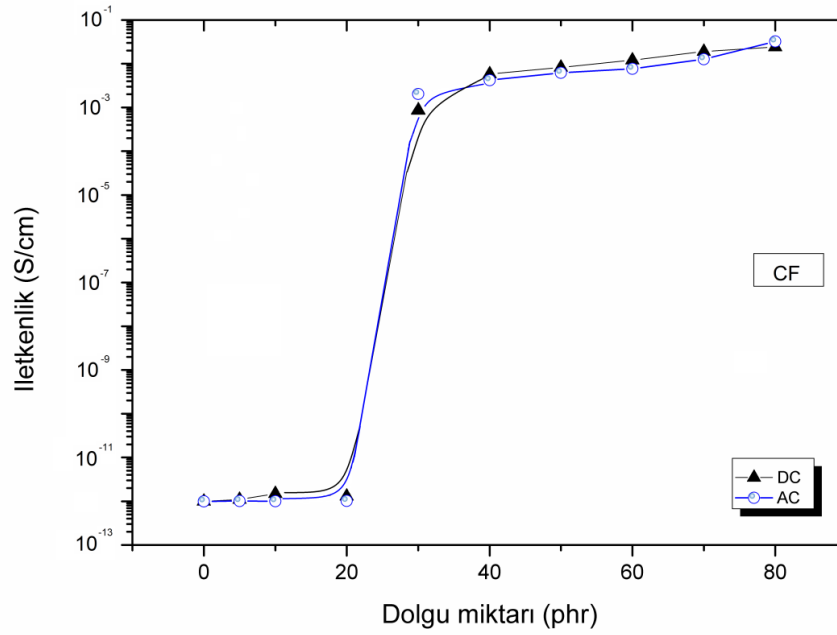
Şekil 4.17 (c)'de grafit içeren kompozitlerin iletkenlik seviyelerinin dolgu miktarıyla değişimi verilmiştir. Grafikte 55 phr grafit içeren kompozit örneğine kadar iletkenlikte bir değişim gözlemlenmemiştir. Ancak 55 phr içeren grafit örneğinde iletkenlik değeri 10^{-5} S/cm seviyelerine çıkmış G115 kodlu örnekte ise 0,0135 S/cm'lik iletkenlik değerine ulaşılmıştır.

Şekil 4.17 (d)'de geliştirilmiş grafit içeren kompozitlerin iletkenlik seviyelerinin dolgu miktarı ile değişimi görülmektedir. 20 phr'nin geliştirilmiş grafit için perkolasyon noktası olduğu ve iletkenliğin 40 phr geliştirilmiş grafit kullanımıyla 10^{-2} S/cm seviyelerine çıkarıldığı görülmektedir.

Doğru akım altında yapılan ölçümler ile alternatif akım altında yapılan ölçümler arasında birebir eşitlik olmamakla birlikte görüldüğü gibi çok yakın sonuçlar alınabilmiştir. Tablo 4.2'de perkolasyon konsantrasyonu ve üzerindeki kompozitlerin iletkenlik değerleri görülmektedir. Ayrıca örnek olarak karbon elyaf içeren kompozitlerin DC ve AC iletkenlik seviyeleri şekil 4.18'de grafik olarak verilmiştir.

Tablo 4. 2 Ölçülen iletkenlik değerleri.

Örneğin Adı	İletkenlik (S/cm)	
	DC	AC
CB40	$4,1841 \times 10^{-5}$	$4,54545 \times 10^{-5}$
CB50	0,000176087	$4,7619 \times 10^{-5}$
CB60	0,000898311	0,000393087
CF30	0,000868365	0,002036905
CF40	0,005820559	0,004217796
CF50	0,008271025	0,006225837
CF60	0,012085702	0,007679557
CF70	0,019047619	0,012689953
CF80	0,023973882	0,032171956
G55	$7,82844 \times 10^{-5}$	$5,61 \times 10^{-5}$
G70	0,000419132	0,000296043
G85	0,003751459	0,002720827
G100	0,010721751	0,006871398
G115	0,013533265	0,007472813
EG20	0,006608643	0,005966274
EG30	0,015711413	0,013399926
EG40	0,022159113	0,026989505

**Şekil 4. 18** Karbon elyaf içeren örneklerin DC ve AC iletkenlikleri.

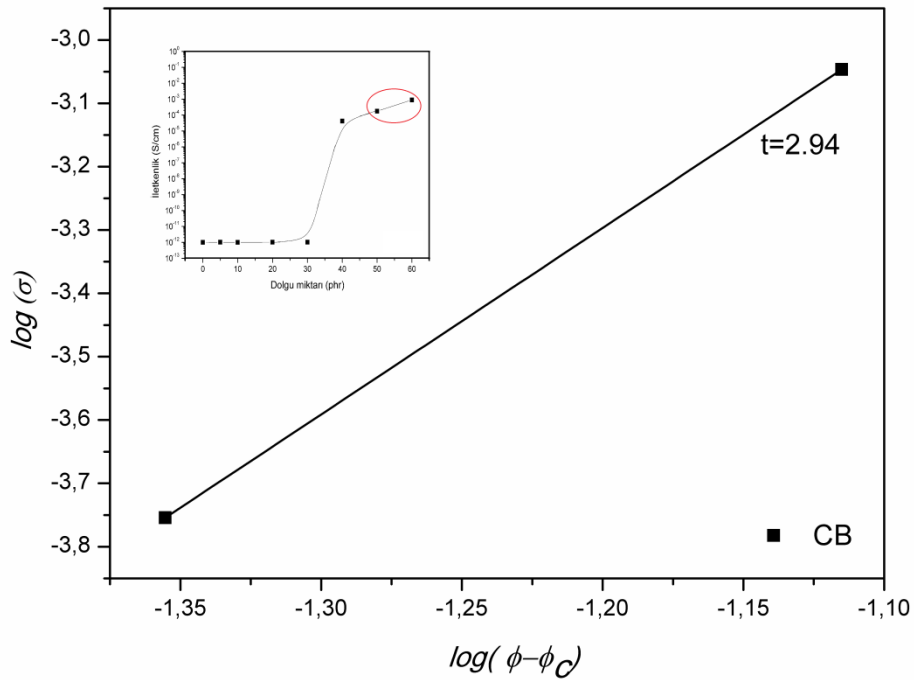
Görüldüğü gibi, perkolasyon bileşimi ve ölçülen iletkenlik seviyeleri iki ölçüm metodunda da aynıdır.

Kompozitlerin iletkenliklerinin aydınlatılması için kullanılan modellerden biri, power-law modelidir. Buna göre, perkolasyon değerinin üzerinde;

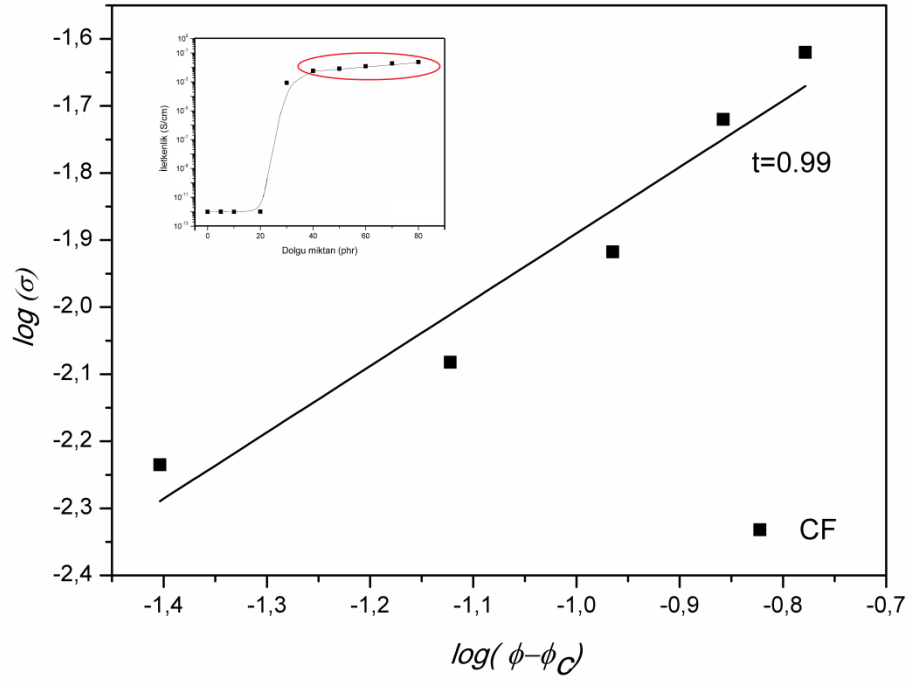
$$\sigma_c \propto (\varphi - \varphi_c)^t$$

denklemini ile ifade edilen ilişki geçerlidir. Burada σ_c kompozitin iletkenliği, φ dolgunun hacim fraksiyonu ve φ_c perkolasyon noktasındaki dolgunun hacim fraksiyonu, t ise iletkenlik artışı için kritik üstel sayı olarak tanımlanır.

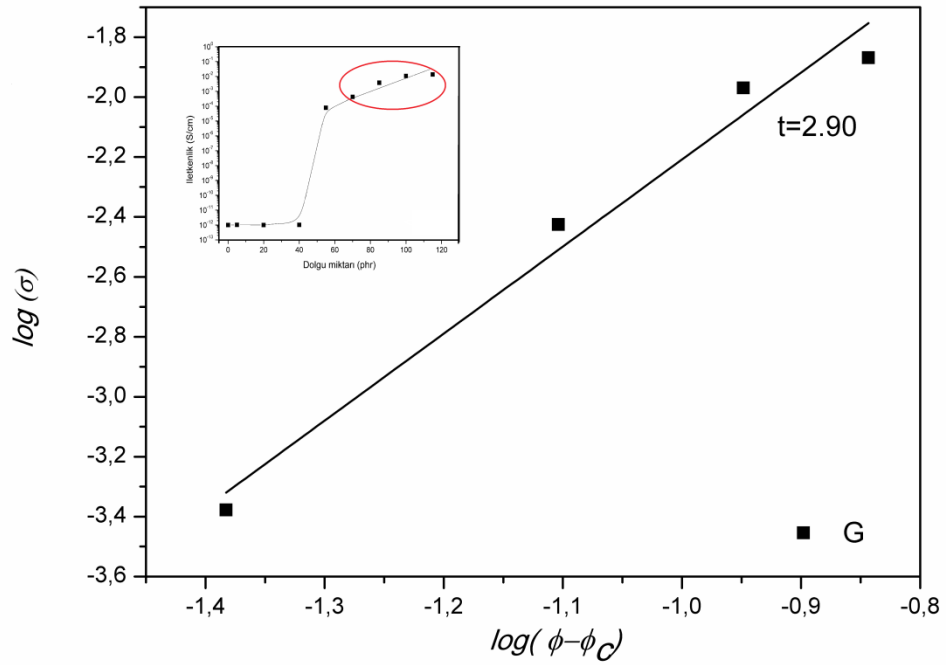
Şekil 4.19 - 4.22'de hazırlanan kompozitlere power-law denkleminin uygulanışını gösteren grafikler bulunmaktadır.



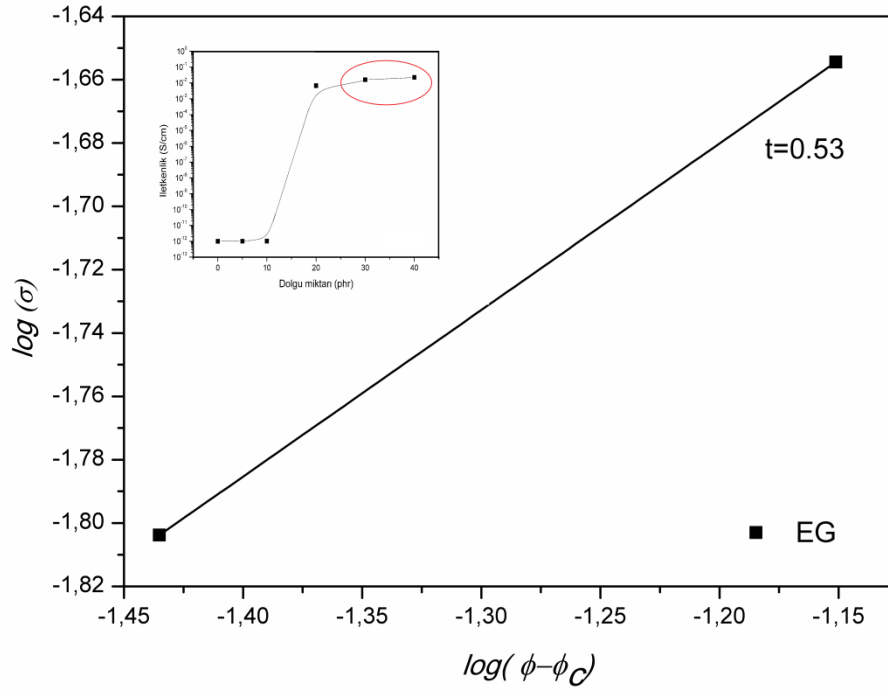
Şekil 4. 19 CB içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.



Şekil 4. 20 CF içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.



Şekil 4. 21 G içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.



Şekil 4. 22 EG içeren kompozitlerin iletkenlik davranışının power law modeli ile gösterimi.

Çizilen grafiklerde karbon siyahı ve genişleştirilmiş grafit örneklerinin perkolasyonun üzerinde sadece iki bileşim değeri bulunması nedeniyle doğrular iki nokta üzerinden çizilmiştir.

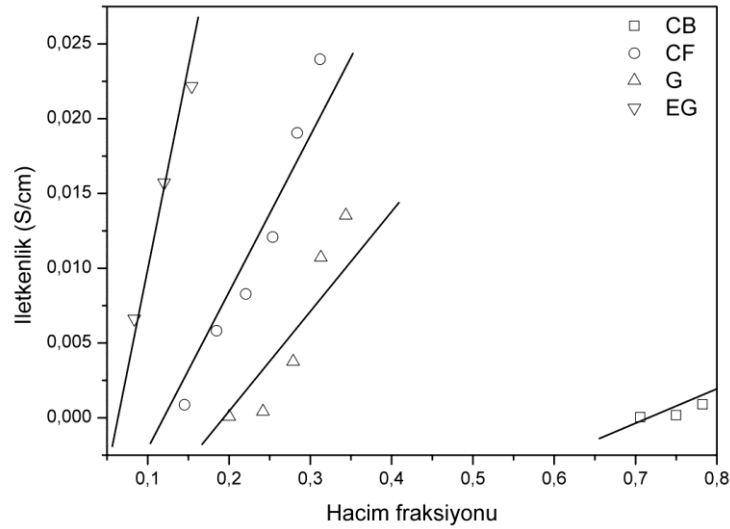
Tablo 4. 3 Farklı karbon dolgular için elde edilen t sayıları.

Dolgu tipi	t sayısı
Karbon siyahı	2,94
Karbon elyaf	0,99
Grafit	2.90
Genleştirilmiş grafit	0,53

“t” sayısının değeri, dolgunun hacim fraksiyonunun artışıyla iletkenliğin değişiminin derecesini göstermektedir [55]. Buna göre, kompozit malzeme içerisinde genişleştirilmiş grafitin miktarının artışıyla kompozitin iletkenliğinin daha çok arttığı söylenebilir.

Polimer faz içerisinde iyi dağılım göstermeyen karbon siyahı içeren örneklerde elde edilen yüksek “t” değeri karbon siyahının hacim fraksiyonunun artmasıyla iletkenliğin

artışının daha düşük olduğunu göstermektedir. Genleştirilmiş grafitin dağılım oranının yüksek olması ve polimer faz içerisinde iyi disperse olmasıyla en düşük “t” değerini verdiği görülmektedir. Şekil 4.23’de de dolguların kompozit malzemelerin iletkenliğine etkisi net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4. 23 İletkenliğin dolgunun hacim fraksiyonu ile değişimi.

Karbon elyafın kullanılan dolgular içerisinde en yüksek dağılım oranına sahip olmasına rağmen dispersiyonun genleştirilmiş grafitte göre daha kötü olması nedeniyle “t” değerinin daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Grafit içeren kompozitler ise genleştirilmiş grafit içeren kompozitlere göre grafitin polimer faz içerisinde dispersiyonunun daha kötü olması ve kimyasal işlemler sonucu grafit tabakalarının aralanmasıyla elde edilen genleştirilmiş grafitten daha küçük dağılım oranına sahip olması nedeniyle çizilen doğrunun eğiminin (“t” değerinin) daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

İletkenlik sonuçlarından elde edilen verilere göre, elektriksel iletkenliğin dağılım oranı ve dispersiyon ile önemli ölçüde ilgili olduğu görülmüştür. Ayrıca dolgunun dağılım oranının artması ve dolgunun polimer faz içerisinde dispersiyonunun iyi olması sonucunda perkolasyon değerinin azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar ayrıca hazırlanan kompozitlerin dinamik mekanik analizi sonuçları ile uyumludur. Kompozit malzemelerin özelliklerinin dolguların dispersiyonunun iyi olmasıyla iyileştiği göz önüne alınarak, geliştirilmiş grafit içeren kompozitlerin mekanik özelliklerinin iyi olmasıyla birlikte elektriksel iletkenliklerinin de yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.11 ve Şekil 4.23).

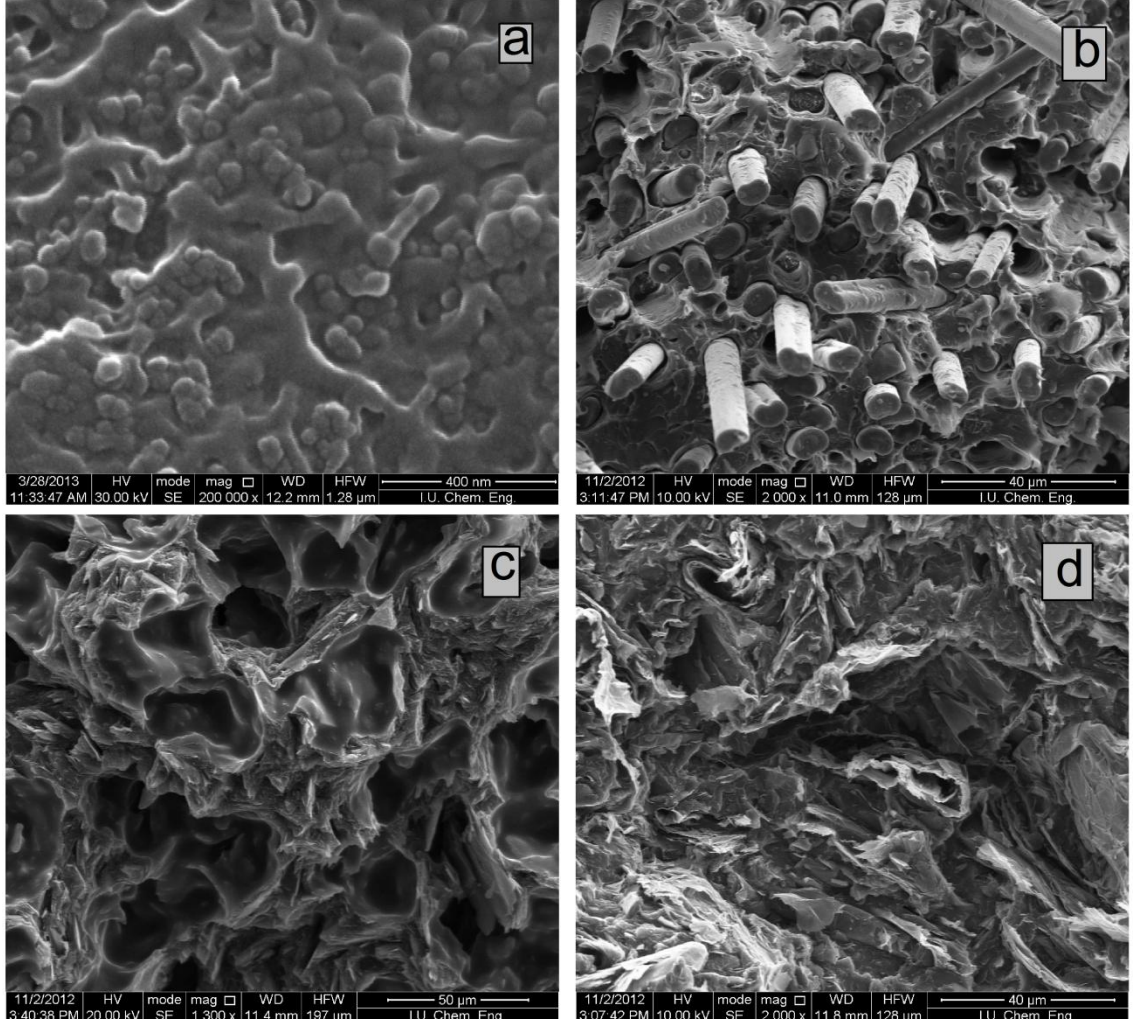
5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, farklı tipte karbon dolgular içeren siklo-olefin kopolimer (COC) esaslı kompozitler eriyik harmanlama yöntemiyle hazırlanmış ve elde edilen kompozitlerin mikro-yapı ve mekanik özellikleri ile elektriksel iletkenlik davranışları incelenmiştir.

Hazırlanan kompozitlerin morfolojik özelliklerinin incelendiği taramalı elektron mikroskobu (SEM) çalışmalarında karbon siyahının COC içerisinde homojen olarak dağıtılamadığı görülmektedir. Karbon elyafların yüksek dolgu oranlarında COC içerisinde topaklar halinde bulunduğu ve dolgu geometrisi nedeniyle polimer-dolgu arayüzeylerinde bazı boşluklar olduğu görülmektedir. Grafit içeren örneklerin ise boşluklu ve gözenekli yapıda oldukları tespit edilmiştir. Genleştirilmiş grafitin polimer faz içerisinde diğer dolgulara göre daha iyi dağılım gösterdiği, grafit tabakalarının çok daha küçük ve ince birimler olarak polimer yapı içinde dağıtılabildiği ve polimer-dolgu arayüzey boşluklarının daha az olduğu gözlenmiştir.

Kullanılan dolguların tümü karbon esaslı olmalarına rağmen, farklı geometrik yapıları ve fiziksel özellikleri nedeniyle polimer içinde farklı dağılım gösterdikleri ve kompozitlerin mekanik ve elektriksel iletkenlik özelliklerine etkilerinin farklı olduğu düşünülmektedir. Küresel geometriye sahip karbon siyahı partiküllerinin arasındaki etkileşimlerin yüksek olmasından dolayı yığılımlar halinde dağıldığı ve polimer faz içerisinde dispersiyonunun kötü olduğu düşünülmektedir. Karbon elyaf içeren kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde ise yüzeyi fenoksi reçine ile kaplı elyafların COC içinde akış yönünde oryante oldukları görülmüştür. Oryante olan karbon elyafların düşük dolgu oranlarında tek elyaf halinde dağıtılabildiği fakat yüksek dolgu oranlarında ise 4'lü 5'li elyaf yığılımları şeklinde dağılım gösterdikleri tespit edilmiştir. Grafitte ise tabakalı yapı nedeni ile topaklaşmış grafit yapılarının çok daha geniş yüzeylerden yapışma sonucu meydana geldiği ve bu geniş yüzeyler arası etkileşimlerin kuvvetli olması nedeni ile grafitin dağılımının diğer dolgu türlerine göre daha kötü

olduğu düşünülmektedir. Çeşitli yüzey işlemleri ile tabakaları aralanarak daha yüksek bir yüzey alanına sahip hale getirilen ve tabakalar arası etkileşim kuvvetleri zayıflatılan genişletilmiş grafitin kompozit içerisinde grafitte göre daha iyi dağılımı da grafitin kötü dağılımının nedeninin kuvvetli yüzey yapışmaları olduğunu doğrulamaktadır.



Şekil 5. 1 (a) CB60 (b) CF80 (c) G115 (d) EG40 örneklerine ait SEM görüntüleri.

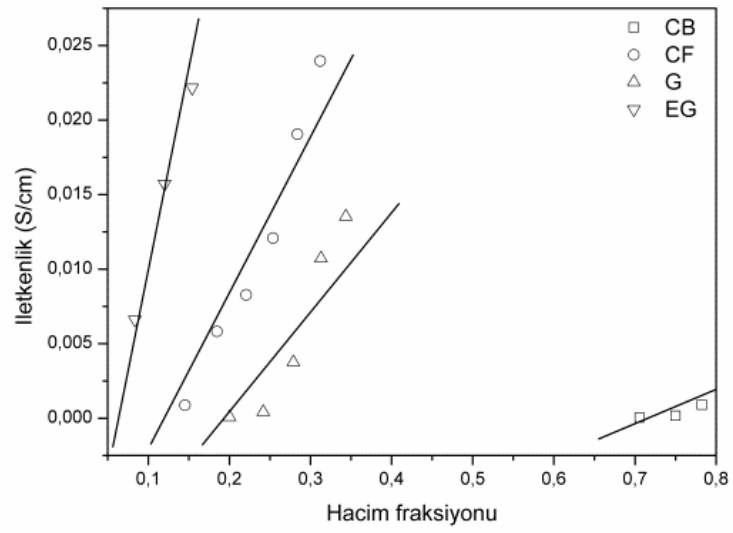
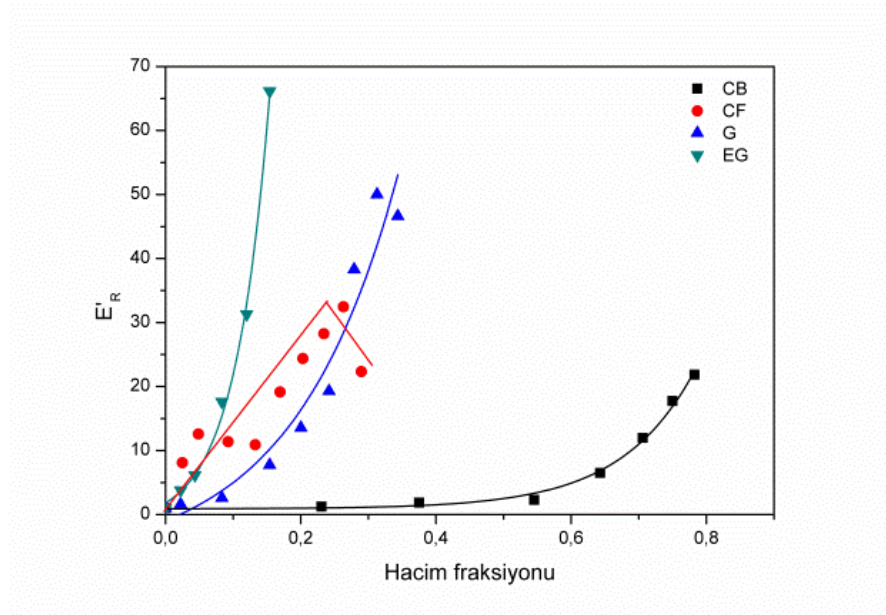
Hazırlanan kompozitlerin dinamik mekanik analizinden, kompozitlerin elastik modülleri (E') ve faz açıları ($\tan \delta$) gibi önemli parametreler belirlenmiştir. Kompozitlerde dolgu oranı artmasıyla birlikte elastik modül değerinin artış gösterdiği ve bu artışın camı geçiş bölgesinin üzerinde daha belirgin olduğu görülmektedir. Ağırlıkça eşit miktarda dolgu içeren kompozitlerin 160 °C'deki modül değerleri karşılaştırıldığında genişletilmiş grafit içeren örneklerin elastik modül değişiminin en yüksek olduğu görülmektedir. Grafit ve modifiye grafit içeren örnekler için camı geçiş

sıcaklığı bölgesi üzerindeki modül değerleri kullanılarak modifiye-Guth modeli ile kompozit malzemeler için önemli bir parametre olan dağılım oranı (*aspect ratio*) değerleri hesaplanmıştır. Dağılım oranı grafit için 15, genişleştirilmiş grafit için 37 olarak bulunmuştur. Küresel boyutlu karbon siyahı için dağılım oranı teorik olarak “1” alınmıştır. Karbon elyaf için ise ekstrüzyon işlemi esnasında boy/en oranında bir değişiklik meydana gelmediği için 3 mm boyunda ve 8 µm çapındaki elyafların dağılım oranı 375 olarak hesaplanmıştır. Karbon elyafların yüksek dağılım oranına rağmen karbon elyaf içeren kompozitlerin modül değerlerinin genişleştirilmiş grafit içeren kompozitlerin modül değerlerine göre daha küçük kalmasının nedeni olarak karbon elyafların boyutlarının büyük olması sonucunda polimer fazın topaklar halinde bulunan karbon elyafların yüzeylerini tamamen ıslatmaya yeterli olmadığı düşünülmektedir. Çeşitli yüzey işlemleri ile grafit tabakalarının aralanmasıyla elde edilen genişleştirilmiş grafit içeren kompozitlerin grafitte göre daha yüksek modül değerlerine sahip olmasının nedeni ise dağılım oranının daha yüksek olması ve polimer fazın aralanmış tabakaların arasına girebilmesidir.

Kompozitlerin iki farklı ölçüm yöntemi ile elektriksel özellikleri incelenmiş, empedans ve direnç değerleri ve bu değerlerden elde edilen iletkenlik değerleri bulunmuştur. Yapılan analizler sonucunda iletken dolgu içeren polimer kompozitler için kritik bir fiziksel parametre olan “elektriksel perkolasyon” bileşimi bütün dolgular için tespit edilmiştir. Buna göre hazırlanan kompozitlerden karbon siyahı içeren kompozitler için perkolasyon bileşimi 40 phr, karbon elyaf için 30 phr, grafit için 55 phr ve genişleştirilmiş grafit için 20 phr olarak bulunmuştur. En düşük kritik dolgu oranına 20 phr (ağ.% 16.6) ile genişleştirilmiş grafitte ulaşılmıştır ve bu dolguyla hazırlanan kompozitlerin iletkenlik seviyeleri eşit miktarda diğer dolguları içeren kompozitlere oranla daha yüksektir. Genleştirilmiş grafitin kompozitin mekanik özelliklerine etkisinde olduğu gibi yapı içerisinde homojen bir şekilde dispers olması ve yüksek yüzey alanına sahip olması elektriksel iletkenliği de olumlu etkilemiştir. Ancak yüksek yüzey alanından dolayı en yüksek 40 phr genişleştirilmiş grafit içeren örnekler hazırlanabilmiştir. Yüksek dağılım oranına sahip karbon elyaf içeren kompozitler de grafit ve karbon siyahı içeren kompozitlere oranla daha düşük perkolasyon konsantrasyonuna sahiptir. Karbon elyaflar ile hazırlanan kompozitlerde 80 phr dolgu içeren örnekler hazırlanabilmiş ve en yüksek iletkenlik değeri de bu kompozitte

görülmüştür. Ancak yüksek miktarda dolgu içeren bu kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri en yüksek olmasına rağmen mekanik özellikleri de kötüleşmiştir. Grafit içeren kompozitlerde ise kritik dolgu miktarı 55 phr olarak bulunmuştur. SEM fotoğraflarında da görüldüğü gibi polimer matris-dolgu arayüzeyindeki etkileşimin iyi olmaması, düşük yüzey alanı gibi özellikleri grafit içeren kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonunun yüksek olmasına neden olduğu düşünülmektedir. Karbon siyahının kompozit malzeme içerisinde kritik miktarının bu kadar yüksek ve karbon siyahı miktarı arttıkça iletkenliğin artışının çok yavaş olmasının nedeni olarak eriyik harmanlama sürecinde karbon siyahının yeterince polimer matris ile karışmaması, bununla birlikte küresel karbon siyahı partiküllerinin iyi disperse edilememesi olduğu düşünülmektedir.

Kompozitlerin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri dolguların türü ve miktarına göre incelendiğinde, bu iki özelliğin değişim trendleri arasında bir benzerlik olduğu görülmüştür. Şekil 4.24'de relatif modül ve perkolasyon konsantrasyonunun üzerindeki kompozitlerin iletkenliklerinin dolguların hacim fraksiyonu ile değişimi verilmiştir. Grafiklerden görülebileceği gibi, genişletilmiş grafit diğer dolgulara göre hacim fraksiyonu daha düşük olmasına rağmen hazırlanan kompozitlerin modül değerlerini ve iletkenliklerini daha çok arttırmıştır. Benzer şekilde modül değerlerinin ve iletkenliklerin dolgu miktarı ile değişimi grafiklerinde genişletilmiş grafit içeren kompozitlerden sonra karbon elyaf sonrasında grafit içeren kompozitler gelmektedir. Karbon siyahının yüksek hacim fraksiyonuna rağmen bu kompozitlerin hem mekanik özelliklerinin hem de iletkenliklerinin değişimi diğer dolguları içeren kompozitlerin özelliklerinin değişiminden oldukça farklıdır.



Şekil 5. 2 Mekanik özellikler ve elektriksel iletkenliklerin dolgu türü ve miktarı ile değişimi.

KAYNAKLAR

1. KAŞGÖZ A., 2012, *Karbon dolgulu siklo-olefin kopolimer (COC) kompozitlerinin reolojik davranışlarının incelenmesi*, yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
2. YURDAKUL K., 2011, *Kalsiyum karbonat dolgulu polietilen filmlerin hazırlanması ve geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi*, yüksek lisans tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
3. DUVAL J.M., KEMPERMAN A.J.B., FOLKERS B., MULDER M.H.V., DESGRANDCHAMPS G., SMOLDERS C.A., 2003, Preparation of zeolite filled glassy polymer membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 54, 409-418
4. KARSLI YILMAZ G., 2011, *Karbon elyaf takviyeli termoplastik karmaların üretimi ve özelliklerinin incelenmesi*, yüksek lisans tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
5. MAMUNYA Y.P., DAVYDENKO V.V., PISSIS P., LEBEDEV E.V., 2002, Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders, *European Polymer Journal*, 38, 1887-1897
6. ERSOY M.S., 2005, *lif takviyeli polimer kompozit malzeme tasarımı*, yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
7. <http://www.ndt-ed.org> (Ziyaret tarihi 15.12.2012)
8. SAÇAK M., 2007, *Lif ve Elyaf Kimyası*, Gazi Kitabevi, ISBN:9789758640263
9. ASTRÖM B.T., 1997, *Manufacturing of polymer composites*, Chapman & Hall, ISBN: 0412819600, 9780412819605
10. YILDIZHAN H., 2008, *Polimer matrisli kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi*, yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
11. ZENG C., 2001, Poly(methyl methacrylate) and Polystyrene/Clay Nanocomposites Prepared by in-Situ Polymerization, *Macromolecules*, 34, 4098-4103

12. SUN T., GARCES J.M., 2002, High-performance Polypropylene-Clay Nanocomposites by In-situ Polymerization with Metallocene/Clay catalysts, *Advanced Materials*, 14, 128-130
13. ZAHARESCU T., Mart 2012, Electrical properties of polymers and polymer composites, *PolyChar 20/Dubrovnik*
14. RIANDE E., DIAZ-CALLEJA R., 2004, *Electrical properties of polymers*, CNC Press, ISBN: 9780824753467
15. BHADRA. S., 2009, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress in Polymer Science* 34, 783–810
16. NATALIA V. 2007, Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation, *European Polymer Journal* 43 ,2331–2341
17. LISUNOVA M.O., MAMUNYA Y.P., LBOVKA N.I., MELEZHUK A.V., 2007, Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites, *European Polymer Journal*, 43, 949-958
18. COSTA L.C., HENRY F., 2011, DC electrical conductivity of carbon black polymer composites at low temperatures, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357, 1741-1744
19. CHUNG D.D.L., 1994, *Carbon fiber composites*, Butterworth-Heinemann, ISBN:9780750691697
20. DOKUR M.M., 2009, *Karbon fiber esaslı polimerik matrisli kompozitlerin üretimi ve karakterizasyonu, yüksek lisans tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
21. ERKEK S., 2007, *Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR elastomerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi*, yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
22. HUANG J.C., 2002, Carbon black filled conducting polymers and polymer blends, *Advances in Polymer Technology*, 21, 299-313
23. KAYA Ö., 2006, *Grafit zenginleştirme yöntemleri ve zenginleştirmeye etki eden parametrelerin araştırılması*, doktora tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
24. MANTELL C.L., 1968, *Carbon and Graphite Handbook*, John Wiley&Sons Inc., ISBN:470567791

25. PIERSON H.O., 1993, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes Properties, Processing and Applications*, Noyes Publications, ISBN:0815513399
26. ZHAO Y.F., 2007, Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 67, 2528–2534
27. ZHANG M., LI D.J., 2008, Poly(ethylene terephthalate) / Expanded Graphite Conductive Composites: Structure, Properties and Transport Behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1482-1489
28. SAÇAK M., 2010, Geleceğin yeni iletken malzemeleri iletken polimerler, *TÜBİTAK Bilim-Teknik dergisi*, Sayı:507.
29. TEKİN G., 2006, *Bipolar plaka uygulamaları için PBT/Grafit kompozit plakanın perkolasyon aralığının bulunması*, yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
30. YANG Y., GUPTA M.C., DUDLEY K.L., LAWRENCE R.W., 2005, A Comparative Study of EMI Shielding Properties of Carbon Nanofiber and Multi-Walled Carbon Nanotube Filled Polymer Composites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 927-931
31. LAMONTE R.R., McNALLY D., Mart 2001, Cyclic Olefin Copolymers, *Advanced Materials & Processes*
32. KAŞGÖZ A., AKIN D., DURMUŞ A., Rheological behaviour of Cycloolefin Copolymer/Graphite Composites, *Polymer Engineering & Science*, 52, 2645-2653
33. FINK J.K., 2010, *Handbook of Engineering and Speciality Thermoplastics, Vol. 1: Polyolefins and Styrenics*, Scrivener Publish., ISBN:9781118029282
34. SHIN J.Y., 2005, Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers, *Pure Appl. Chem.*, 77, 801–814
35. TOPAS Advanced Polymers, 2006, *Cyclic Olefin Copolymers (COC) Brochure*
36. YAZAN Y. *Reoloji ve kozmetolojideki yeri*, Anadolu Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Farmasötik Teknoloji AD, Kozmetoloji BD, Bşk., ESKİŞEHİR
37. MENARD K.P., 2008, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press, ISBN:9781420053128

38. HESS M., Mart 2012, Dynamic mechanical and calorimetric properties of polymers, *PolyChar20/Dubrovnik*
39. CHARLES A., MATTHEW S., 2006, *Fundamentals of Electrical Circuits*, McGraw & Hill, ISBN:9780073301150
40. HEAVISIDE O., 2003, *Electrical Papers Second Edition*, American Mathematical Soc., ISBN: 9780821834640
41. ELIMAT Z.M., 2006, AC electrical conductivity of poly (methylmethacrylate)/carbon black composite, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 2824-2828
42. GENG S., WANG P., DING T., 2011, Impedance characteristics and electrical modelling of multi-walled carbon nanotube/silicone rubber composites, *Composites Science and Technology*, 72, 36-40
43. KHATTARI Z., MAGHRABI M., McNALLY T., JAWAD S.A., 2012, Impedance study of polymethyl methacrylate composites/multi-walled carbon nanotubes (PMMA/MWCNTs), *Physica B*, 407, 759-764
44. ZOIS H., APEKIS L., OMASTOVA M., 2001, Electrical properties of carbon black-filled polymer composites, *Macromol. Symp.*, 170, 249-256
45. JIN Z., PRAMODA K.P., XU G., GOH S.H., 2001, Dynamic mechanical behavior of melt-processed multi-walled carbon nanotube/poly (methyl methacrylate) composites, *Chemical Physics Letters* 337, 43-47
46. VALENTINI L., BIAGIOTTI J., KENNY J.M., MANCHADO M.A.L., 2003, Physical and Mechanical Behavior of Single-Walled Carbon Nanotube/Polypropylene/Ethylene–Propylene–Diene Rubber Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 89, 2657-2663
47. CHAZEAU L., CAVAILLE J. Y., CANOVA G., DENDIEVEL R., BOUTHERIN B., 1999, Viscoelastic Properties of Plasticized PVC Reinforced with Cellulose Whiskers, *Journal of Applied Polymer Science* 71, 1797-1808
48. CHAVVARIA F., PAUL D.R., 2004, Comparison of nanocomposites based on nylon 6 and nylon 66, *Polymer* 45, 8501-8515
49. DURMUŞ, A., 2006, *Poliiolefin nanokompozitlerin hazırlaması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

50. KALAPRASAD G., JOSEPH K., THOMAS S., PAVITHRAN C., 1997, Theoretical modelling of tensile properties of short sisal fibre-reinforced low-density polyethylene composites, *Journal of Materials Science* 32, 4261-4267
51. GATOS K.G., KARGER-KOCSIS J., 2007, Effect of the aspect ratio of silicate platelets on the mechanical and barrier properties of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)/layered silicate nanocomposites, *European Polymer Journal* 43, 1097-1104
52. KERMIT K.S. Jr., 1998, The Role of Penetrant Structure on the Transport and Mechanical Properties of a Thermoset Adhesive, Doktora Tezi, Virginia Tech., Materials Science and Engineering Department
53. THONGRUANG W., BALIK C.M., SPONTAK R.J., 2002, Volume-Exclusion Effects in Polyethylene Blends Filled with Carbon Black, Graphite or Carbon Fiber, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 40, 1013-1023
54. THONGRUANG W., SPONTAK R.J., BALIK C.M., 2002, Correlated electrical conductivity and mechanical property analysis of high-density polyethylene filled with graphite and carbon fiber, *Polymer* 43, 2279-2286
55. DALMAS F., CAVAILLE J-Y., GAUTHIER C., CHAZEAU L., DENDIEVEL R., 2007, Viscoelastic behavior and electrical properties of flexible nanofiber filled polymer nanocomposites. Influence of processing conditions, *Composites Science and Technology* 67, 829-839

ÖZGEÇMİŞ

Dinçer AKIN 1988 yılında İstanbul’da doğdu. 2005 yılında Kartal Süleyman Demirel Lisesi’nden mezun oldu. 2011 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü’nden mezun olarak İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimyasal Teknolojiler Programı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Yüksek lisans eğitimi süresince TÜBİTAK destekli “Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Hücrelerinde Bipolar Plaka Olarak Kullanılabilecek Termoplastik Esaslı İletken Kompozitlerin Hazırlanması” başlıklı araştırma projesinde bursiyer olarak çalıştı.

Yayımları

SCI ve SCI-Expanded kapsamındaki uluslararası hakemli dergilerde basılmış yayınları

1. ALPER KASGOZ, DİNÇER AKIN, ALİ DURMUŞ, 2012, Rheological and mechanical properties of cycloolefin copolymer/organoclay nanocomposites, *Journal of Reinforced Plastics & Composites* 31, 1329-1341
2. ALİ DURMUŞ, ALPER KAŞGÖZ, NEVRA ERCAN, DİNÇER AKIN, SELEN ŞANLI, 2012, Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) reinforced polypropylene (PP) nanocomposite on the microstructure and isothermal crystallization kinetics of polyoxymethylene (POM), *Polymer* 53, 5347-5357
3. ALPER KASGOZ, DİNÇER AKIN, ALİ DURMUŞ, 2012, Rheological behavior of cycloolefin copolymer/graphite composites, *Polymer Engineering & Science* 52, 2645-2653
4. ALPER KASGOZ, DİNÇER AKIN, ALİ DURMUŞ, NEVRA ERCAN, FARUK ÖKSÜZÖMER, AHMET KAŞGÖZ, Effects of various polyolefin copolymers on the interfacial interaction, microstructure and physical properties of cyclic olefin copolymer / graphite composites, *Journal of Polymer Science*, (Kabul edildi)
5. DİNÇER AKIN, ALPER KASGOZ, ALİ DURMUŞ, Quantifying microstructure, electrical and mechanical properties of carbon fiber and expanded graphite filled cyclic olefin copolymer composites, *Polymer*, (Yollandı)

Uluslararası kongrelerde sunulmuş bildirileri

1. ALPER KASGOZ, DİNÇER AKIN, ALİ DURMUŞ, NEVRA ERCAN, 2012, Melt rheology tests for quantifying filler dispersion in “cycloolefin copolymer (COC)/carbon” composites, PolyChar20/Dubrovnik
2. ALİ DURMUŞ, ALPER KASGOZ, DİNÇER AKIN, NEVRA ERCAN, HÜSEYİN DELİGÖZ, M.A. FARUK ÖKSÜZÖMER, 2012, Cycloolefin copolymer (COC)/carbon conductive composites as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells, PolyChar20/Dubrovnik
3. DİNÇER AKIN, ALPER KAŞGÖZ, ALİ DURMUŞ, 2013, Investigation of electrical conductivity and mechanical properties of cyclic-olefin copolymer (COC) composites reinforced with graphite and expanded graphite, ISPART 2013/Ankara

4. ALPER KASGOZ, DİNÇER AKIN, ALİ DURMUŞ, 2013, Effect of methylated polyhedral oligomeric silsesquioxanes (m-POSS) reinforced polypropylene (PP) nanocomposites on the tensile creep behaviour of polyoxymethylene, ISPART 2013/Ankara

Ulusal kongrelerde sunulmuş bildirileri

1. DİNÇER AKIN, ALPER KAŞGÖZ, NEVRA ERCAN, ALİ DURMUŞ, AHMET KAŞGÖZ, 2012, Farklı tip uyumlaştırıcıların Sikloolefin Kopolimer (COC)/Grafit kompozitlerin fiziksel özelliklerine etkisinin incelenmesi, 4. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi/Çanakkale
2. DİNÇER AKIN, ALPER KAŞGÖZ, ALİ DURMUŞ, M.A. FARUK ÖKSÜZÖMER, HÜSEYİN DELİGÖZ, 2012, Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Hücrelerinde Bipolar Plaka Olarak Kullanım Amaçlı İletken Kompozitlerin Hazırlanması, UKMK-10/İstanbul