T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARBON ZENGİN NANOMALZEME İÇEREN TERMOPLASTİK KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL, OPTİK VE MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ömer Bahadır MERGEN

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ertan ARDA

EDİRNE-2019

Ömer Bahadır MERGEN'in hazırladığı "Karbon Zengin Nanomalzeme İçeren Termoplastik Kompozitlerin Elektriksel, Optik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Fizik Anabilim Dalında bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri (Ünvan, Ad, Soyad):	İmza
Prof. Dr. Metin AYDOĞDU	
Prof. Dr. Selim KARA	
Prof. Dr. Ertan ARDA	
Prof. Dr. Mustafa M. DEMİR	
Doç. Dr. Gülşen AKIN EVİNGÜR	

Tez Savunma Tarihi: 26/04/2019

Bu tezin Doktora tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Prof. Dr. Ertan ARDA
Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI DOKTORA PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

26/04/2019

Ömer Bahadır MERGEN



Doktora Tezi

Karbon Zengin Nanomalzeme İçeren Termoplastik Kompozitlerin Elektriksel, Optik ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Polimer Karbon Dolgu (KD) kompozitler esneklik, hafiflik, işleme kolaylığı ve kimyasal direnç gibi özellikleri nedeniyle yeni bir kompozit ürünü olarak endüstriyel ve akademik camianın ilgisini çekmektedir. Polimer KD kompozitlerin optik, elektrik, mekanik ve termal özelliklerinin belirlenerek ihtiyaca uygun olarak uygun maliyette üretilmesi kullanım alanlarını genişletecektir.

Bu çalışma kapsamında, çözelti karıştırma (solution mixing) yöntemi ile elde edilen PMMA/GNP, PMMA/MWCNT, PMMA/CM, PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM, PVA/GNP ve PVA/MWCNT çözeltilerinden sekiz farklı kompozit film serisi hazırlanmış ve elde edilen kompozitlerin elektrik, optik, mekanik özellikleri araştırılmıştır. Kompozitlerin elektriksel ölçümleri iki prob ölçüm tekniği, optik ölçümleri foton geçirme tekniği ve mekanik ölçümleri ise çekme testi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen optik veriler site perkolasyon, elektriksel veriler klasik perkolasyon, mekanik veriler ise düzenlenmiş klasik perkolasyon (sızma) teorisi ile yorumlanmıştır. Kompozit yapıların hemen hemen hepsinde elektrik, optik ve mekaniksel olarak perkolasyonun gerçekleştiği belirlenmiştir. Kompozitlerin optik bant aralığı enerjileri Tauc metodu kullanılarak ve bu aralıktaki lokalize durumlardan kaynaklanan kusur seviyeleri ise Urbach ilişkisi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre polimer matris içerisindeki KD miktarının artmasıyla kompozitlerin, optik bant aralığı enerjileri azalmış ve elektriksel iletkenlikleri ise artmıştır. Kompozitlerin bant enerjilerinin düşmesi ve elektriksel iletkenliklerinin 10^{-4} S'ler mertebesine yükselmesi kompozit yapının yalıtkan-yarıiletken

geçişi yaptığını göstermiştir. Kompozitlerin çekme modül değerleri de yapısındaki KD miktarının artmasıyla birlikte artmıştır. Üç farklı deneysel yöntem ile elde edilen sonuçlar birbirini desteklemektedir. Elde edilen tüm sonuçlar literatürdeki teorik ve deneysel veriler ile uyum içerisindedir.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 237

Anahtar Kelimeler : Polimer kompozitler, İnce filmler, Karbon dolgular, Perkolasyon, Elektriksel iletkenlik, Mekanik özellikler, Optik bant aralığı enerjisi, Urbach enerjisi

Ph. D. Thesis

Investigation of Electrical, Optical and Mechanical Properties of Thermoplastic Composites Containing Carbon-Rich Nanomaterials

Trakya University Institute of Natural Sciences

Physics Department

ABSTRACT

Polymer Carbon Filler (CF) composites attract the attention of the industrial and academic community as a new composite product due to its properties such as flexibility, lightness, ease of processing and chemical resistance. The production of polymer CF composites in affordable costs by obtaining their optical, electrical, mechanical and thermal properties will extend its area of use according to needs.

In this study, eight different composite film series such as PMMA/GNP, PMMA/MWCNT, PMMA/CM, PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM, PVA/GNP and PVA/MWCNT dispersions obtained by solution mixing method have been prepared and the electrical, optical, mechanical properties of the composites have beeen investigated. The electrical, optical and mechanical measurements have been performed by using two probe method, photon transmission technique and tensile test, respectively. The collected optic data have been interpreted with site percolation, while electrical and mechanical data have been evaluated by means of classic percolation and modified classic percolation theory, respectively. It has been determined that electrical, optical and mechanical percolation occurred in almost all of the composite structures. The optical band gap energies of the composites have been determined by using the Tauc method and the defect levels due to localized states in this band gap have been determined by using the Urbach relationship. According to the obtained results, it has been determined that, with increasing amount of CF doping in the polymer matrix, the optical band gap energy of

the composites decreased while their electrical conductivity increased. The decrease in the band gap energies of composites, hence the increase on their electrical conductivity to the level of 10^{-4} Siemens has been showed that the composite structure exhibits the insulator-semiconductor transition. The tensile modulus values of the composites have been increased with increasing amount of CF doping. The results obtained with three different experimental methods support each other. All results are consistent with the theoretical and experimental data in the literature.

Year : 2019

Number of Pages : 237

Keywords : Polymer composites, Thin films, Carbon fillers, Percolation, Electrical conductivity, Mechanical properties, Optical Band Gap Energy, Urbach Energy

TEŞEKKÜR

Lisansüstü çalışmalarım boyunca karşılaştığım her sıkıntının aşılmasında yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen, 2010 yılından beri beraber çalıştığımız danışman hocam Prof. Dr. Ertan ARDA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda bilgisini ve desteğini eksik etmeyen, çalışmalarda kullandığım birçok cihazı optimize ederek uygun şekilde yeniden tasarlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Selim KARA ve Öğr. Gör. Fahrettin DOLAŞTIR'a çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasının her aşamasında yanımızda olan ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Gülşen Akın EVİNGÜR ve tez izleme komitesinde bulunarak yol gösteren Prof. Dr. Metin AYDOĞDU hocalarıma çok teşekkür ederim.

Kompozit malzemeleri hazırlama aşamasında laboratuvarlarının kapılarını açan, her türlü destek ve imkanı sağlayan değerli bilgilerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. Mustafa M. DEMİR ve araştırma grubuna teşekkürü bir borç bilirim.

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulan bu çalışma T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından TÜBAP-2016/146 numaralı proje ile desteklenmiştir.

NİSAN 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR v
İÇİNDEKİLER vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ x
Kısaltmalar x
Simgeler xii
ŞEKİLLER DİZİNİ xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ xx
EKLER DİZİNİ xxi
1. GİRİŞ 1
1.1. Kompozit Malzemeler ve İnce Filmler 1
2. LİTERATÜR ÖZETİ 4
2.1. Polimerler 4
2.2. Kompozit Üretiminde Termoplastik Matrisler 6
2.3. Kompozit Üretiminde Karbon Dolgular 8
2.3.1. Elmas 9
2.3.2. Grafit 10
2.3.3. Fulleren 12
2.3.4. Karbon Nanotüp 13
2.3.5. Grafen 17
2.3.5.1. Grafen Oksit (GO) 19
2.3.5.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO) 20
2.3.5.3. Grafen Nanopalet (GNP) 21
2.3.6. Karbon Siyahı/Gözenekli Karbon (CB/CM) 22
2.4. Kompozit Hazırlama Yöntemleri 23

2.4.1. Çözelti Karıştırma (Solution Mixing) 24
2.4.2 Yerinde Polimerizasyon (In situ polymerization) 25
2.4.3 Eriyik Karıştırma (Melt Mixing) 25
2.5. Polimer Karbon Dolgu Kompozitler 26
2.5.1. Polimer KD Kompozitlerin Elektriksel Özellikleri 27
2.5.2. Polimer KD Kompozitlerin Mekanik Özellikleri 31
2.5.3. Polimer KD Kompozitlerin Termal Özellikleri 32
2.6. Polimer Karbon Dolgu Kompozitlerin Kullanım Alanları 36
2.6.1. Enerji Depolama 36
2.6.2. Enerji Dönüştürme 38
2.6.3. Elektronik Cihazlar 39
2.6.4.Elektromanyetik Etkileşim (EMI) Kalkanlaması 40
2.6.5. Sensörler 42
2.6.5.1. Gaz Sensörleri 43
2.6.5.2. Biyosensörler 43
2.6.5.3. Diğer Sensörler 44
2.6.6. Biyomedikal Uygulamalar 44
2.6.7. Çeşitli Uygulamalar 45
3. KURAMSAL TEMELLER 46
3.1. İnce Film Üretim Teknikleri 46
3.1.1. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Yöntemi 48
3.1.1.1. Döndürme Hızı 49
3.1.1.2. Döndürme Süresi 50
3.1.1.3. Kaplama Yöntemi Seçme 50
3.1.1.4. Temas Açısı 51
3.1.2. Damlatarak Kaplama (Drop Casting) Yöntemi 51
3.2. Perkolasyon (Sızma) Teorisi 52
3.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Teknikleri 59
3.3.1. Sabit Akım Yöntemi 61
3.3.1.1. Dört Prob Ölçüm Tekniği 61
3.3.2. Sabit Gerilim Yöntemi 63
3.3.2.1. İki Prob Ölçüm Tekniği 63
3.4. Temel Optiksel Kavramlar ve UV-Visible Spektroskopisi 66
3.5. Moleküler Soğurma Spektroskopisi 70

3.6. Amorf Yarıiletkenlerde Bant Aralığı 72
3.6.1. Tauc Metodu 74
3.6.2. Urbach Kuyruğu (Urbach Tail) 75
3.7. Mekanik Özelliklerin Ölçülmesinde Temel Kavramlar 77
3.7.1. Çekme (Tensile) Testi 78
3.8. Deneysel Hatalar 81
3.8.1. Sistematik (Belirli) Hatalar 81
3.8.2. Rastgele (Belirsiz) Hatalar 82
3.8.3. Ortalama Değer ve Standart Sapma 82
4. MATERYAL VE YÖNTEM 84
4.1. Döndürerek Kaplama (Spin Coater) Cihazı 84
4.2. UV-Visible Spektrometre 85
4.3. Optik Mikroskop 88
4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu 89
4.5. Elektrometre 91
4.6. Tavlama Fırını (Etüv) 92
4.7. Ultrasonik Banyo 93
4.8. Mekanik Ölçüm Sistemi 93
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 94
5.1. Kompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler 94
5.2. Kompozitlerin Hazırlanması 95
5.3. Kompozit Filmlerin Elektriksel Ölçümleri 107
5.4. Kompozit Filmlerin Optik Ölçümleri 107
5.5. Kompozit Filmlerin Mekanik Ölçümleri 108
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 109
6.1. Kompozit Filmlerin Elektriksel Ölçüm Sonuçları 109
6.1.1. Elektriksel Perkolasyon 111
6.2. Kompozit Filmlerin Optik Ölçüm Sonuçları 119
6.2.1. Optik Perkolasyon 127
6.2.2. Kompozit Filmlerin Soğurma ve Sönüm Katsayıları 133
6.2.3. Kompozit Filmlerin Bant Aralığı Enerjilerinin Belirlenmesi 139
6.2.4. Kompozit Filmlerin Urbach Enerjilerinin Belirlenmesi 152
6.3. Kompozit Filmlerin Mekanik Ölçüm Sonuçları 164
6.3.1. Mekanik Perkolasyon 167

6.4. Kompozit Filmlerin Elekrik Optik ve Mekanik Ölçüm Sonuçlarının Polimer Matrise Göre Kıyaslanması 188
6.5. Perkolasyon Süreçlerinin Değerlendirilmesi 193
7. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER 196
7.1. Genel Değerlendirme 196
7.2 Öneriler 199
KAYNAKLAR 200
EKLER 233
Ek A-PMMA/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar 233
Ek B-PS/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar 234
Ek C-PVA/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar 235
ÖZGEÇMİŞ 236
BİLİMSEL FAALİYETLER 237

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar

ABS	Akrilonitril-Butadien-Stiren
AC	Alternatif akım
ADC	Anolog/Dijital çevirici
ASTM	Amerikan malzeme test derneği
CB	Karbon Siyahı
CM	Gözenekli Karbon
CNF	Karbon nanofiber
CNT	Karbon nanotüp
CRGO	Kimyasal indirgenmiş grafen oksit
CS	Kitosan
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
DMF	N, N-dimetil formamid
DWCNT	Çift duvarlı karbon nanotüp
EMI	Elektromanyetik Etkileşim
EPDM	Etilen Propilen Dien Kauçuk
fFWNT	Fonksiyonize Az Duvarlı Karbon Nanotüp
G	Grafen
GNP	Grafen nanopalet
GO	Grafen Oksit
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
HOMO	En yüksek dolu moleküler orbital
KD	Karbon dolgu
LDPE	Düşük yoğunluklu polietilen

LIB	Lityum iyon batarya
LLDPE	Lineer düşük yoğunluklu polietilen
LUMO	En düşük boş moleküler orbital
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
OLED	Organik ışık yayan diyot
ODA	Oksidianilin
PA	Poliamid
PBT	Poli bütilen tereftalat
PC	Polikarbonat
PE	Polietilen
PEEK	Poli eter eter keton
PET	Polietilen Tereftalat
PLA	Poli laktik asit
PMMA	Poli (metil metakrilat)
PP	Polipropilen
PS	Polistiren
PVA	Poli (vinil alkol)
PVAc	Poli (vinil asetat)
PVC	Poli (vinil klorür)
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
PVP	Poli (vinil pirolidon)
rGO	İndirgenmiş grafen oksit
rpm	Dakikadaki devir sayısı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SWCNT	Tek duvarlı karbon nanotüp
TPU	Termoplastik poli üretan
TRGO	Termal indirgenmiş grafen oksit
UV/Vis	Ultraviyole/Görünür bölge

Simgeler

A	Soğurma
A_0	Örneğin kesit alanı
c	Işık hızı
D_φ	Kullanılan elektrotun etkin çapı
E	Elastik modül (young modülü)
E_d	İzinli direkt geçiş enerjisi
E_g	Yasak enerji aralığı/Bant aralığı enerjisi
E_i	İzinli indirekt geçiş enerjisi
E_u	Urbach enerjisi
F	Kuvvet
g	İç içe geçmiş iki prob arasındaki mesafe
h	Planck sabiti
I	Akım değeri
I_0	Gelen ışık şiddeti
I_R	Yansıyan ışık şiddeti
I_{sc}	Saçılan ışık şiddeti
I_{tr}	Geçen ışık şiddeti
k	Sönüm katsayısı
Kv	Elektrotun etkin yüzey alanı
n	Kırılma indisi
n	Elektronik geçişin doğasını gösteren katsayı
P_∞	Perkolasyon olasılığı
P_c	Perkolasyon eşik değeri
R	Kütle kesri
R_c	Kritik kütle kesri
R	Direnç değeri
R_m	Mekanik perkolasyon eşiği
R_{op}	Optik perkolasyon eşiği
R_σ	Elektriksel perkolasyon eşiği
R_s	Yüzey direnci
t	Filmin kalınlığı

T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
V	Gerilim değeri
w	Açısal hız
α	Soğurma katsayısı
β	Evrensel kritik üstel
β_m	Mekanik kritik üs
β_{op}	Optik kritik üs
β_σ	Elektriksel kritik üs
ρ	Özdirenç
ρ_s	Yüzey özdirenci
ρ_v	Hacim özdirenci
υ	Frekans
σ	Öziletkenlik
σ	Gerilim (Stress)
σ_o	Saf filmin öziletkenliği
λ	Dalga boyu
λ_k	Kritik dalga boyu
ε	Gerinim (Strain)
Ω	Direnç birimi (Ohm)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması 5
Şekil 2.2. Amorf termoplastik bir polimerlerin yapısı 6
Şekil 2.3. Karbon allotrop ailesi 9
Şekil 2.4. Fulleren, karbon nanotüp ve grafitin temel yapı taşı olan grafen 11
Şekil 2.5. SWCNT ve MWCNT'ün yapısı 14
Şekil 2.6. Tek duvarlı karbon nanotüplerin atom düzenine göre kiralitesi 15
Şekil 2.7. Grafen elde etmenin avantaj ve dezavantajları 18
Şekil 2.8. Grafen Oksitin yapısı 20
Şekil 2.9. İndirgenmiş Grafen Oksitin yapısı 21
Şekil 2.10. Elektrik iletimine göre polimer kompozitler 28
Şekil 2.11. Dolgu içeriğinin artmasıyla kompozit içerisinde iletim mekanizma şematik gösterimi 29
Şekil 2.12. Bant teoremine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin şematik gösterimi 30
Şekil 2.13. Polimer KD kompozitlerin uygulama alanları 36
Şekil 2.14. Polimer KD kompozitlerin enerji depolama alanında kullanımı 37
Şekil 2.15. Polimer KD kompozitlerin enerji dönüştürme alanında kullanımı 38
Şekil 2.16. Polimer KD kompozitlerin elektronik cihazlar alanında kullanımı 40
Şekil 2.17. Polimer KD kompozitlerin kalkanma malzemesi olarak kullanımı 41
Şekil 2.18. Sensörler 42
Şekil 2.19. Polimer KD kompozitlerin biyomedikal uygulamaları 44
Şekil 3.1. İnce film üretim teknikleri 47
Şekil 3.2. Döndürerek kaplama cihazının temel yapısı 48
Şekil 3.3. Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları 49
Şekil 3.4. Temas Açısı 51
Şekil 3.5. Kare örgüde bond perkolasyon modeli 53
Şekil 3.6. Kare örgüde site perkolasyon modeli 53
Şekil 3.7. Perkolasyon olasılığının, örgü işgal olasılığına göre değişimi 56
Şekil 3.8. Deneysel veriler sonucu elde edilen saçılan ışık şiddeti, I_{sc} öziletkenlik, σ ve çekme modülü, E değerlerinin KD kütle kesri ile değişimini gösteren temsili çizim 56

Şekil 3.9. Değişken kutuplama yönteminde akımın zamanla değişimi 60
Şekil 3.10. Dikdörtgen veya kare geometriye sahip numunenin özdirencinin dört prob tekniği ile ölçülmesi 62
Şekil 3.11. Disk şeklindeki numune için dört prob tekniği 63
Şekil 3.12. Temel hacim ve yüzey özdirenç ölçüm tekniği 64
Şekil 3.13. Keithley model 8009 ölçüm hücresinin boyutları 65
Şekil 3.14. Elektromanyetik dalganın hareketi 67
Şekil 3.15. Elektromanyetik spektrum 68
Şekil 3.16. Soğurma özelliği olmayan film üzerinde foton geçirme tekniğinin şematik gösterimi 69
Şekil 3.17. Moleküler orbitallerde olası elektronik geçişler 71
Şekil 3.18. Amorf yarıiletken bir malzemenin soğurma spektrumu 72
Şekil 3.19. Amorf yarıiletken bir malzemenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi 73
Şekil 3.20. Amorf yarıiletkenlerde foton soğurulması sonucu **(a)** direkt ve **(b)** dolaylı bant geçişi 74
Şekil 3.21. Optik bant aralığı enerjisinin belirlenmesi 75
Şekil 3.22. Amorf yarıiletkendeki lokalize durumlar 76
Şekil 3.23. Urbach enerjisinin belirlenmesi 77
Şekil 3.24. (a) Çekme (Tensile) **(b)** Baskı (Compressive) **(c)** Kesme testi 77
Şekil 3.25. Çekme testinin gösterimi 79
Şekil 3.26. Polimer kompozitler için gerinim-gerilim eğrisi 79
Şekil 3.27. Gerinim-gerilim eğrisinin altında kalan alan 80
Şekil 4.1. Polos Spin 150i marka döndürerek kaplama cihazı 84
Şekil 4.2. Polos Spin 150i marka döndürerek kaplama cihazının dokunmatik ekranı 85
Şekil 4.3. Varian Cary 100 Bio UV-visible spektrometre 86
Şekil 4.4. Spektrometrenin temel iç yapısı 86
Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan hareketli film tutucu ve kontrol sistemi 87
Şekil 4.6. OLYMPUS BX53 marka optik mikroskop ve OLYMPUS SC30 dijital kamera 88
Şekil 4.7. SEM'in iç yapısının şematik gösterimi 89
Şekil 4.8. ZEISS EVO marka taramalı elektron mikroskobu 90
Şekil 4.9. Keithley 6517A model elektrometre 91
Şekil 4.10. Minyatür ölçüm hücresi ve içyapısı 92
Şekil 4.11. TERMAL marka tavlama fırını (etüv) 92

Şekil 4.12. ISOLAB 621.05.010 marka ultrasonik banyo 93

Şekil 4.13. Instron 3345 marka tek kolonlu esneklik cihazı 93

Şekil 5.1. Mekanik ölçümler için hazırlanan **(a)** PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT serisine ait bazı film örnekleri 97

Şekil 5.2. Elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM serisine ait bazı film örnekleri 98

Şekil 5.3. %30 kütle kesrine sahip **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM filmlerin SEM görüntüleri 99

Şekil 5.4. Mekanik ölçümler için hazırlanan **(a)** PS/GNP, **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM serisine ait bazı film örnekleri 101

Şekil 5.5. Elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM serisine ait bazı film örnekleri 102

Şekil 5.6. %30 kütle kesrine sahip **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM filmlerin SEM görüntüleri 103

Şekil 5.7. Mekanik ölçümler için hazırlanan **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT serisine ait bazı film örnekleri 104

Şekil 5.8. Elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT serisine ait bazı film örnekleri 105

Şekil 5.9. %30 kütle kesrine sahip **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT filmlerin SEM görüntüleri 106

Şekil 6.1. (a) PMMA/KD **(b)** PS/KD ve **(c)** PVA/KD kompozit filmlerin yüzey direnci değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi 110

Şekil 6.2. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi 113

Şekil 6.3. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi 114

Şekil 6.4. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi 115

Şekil 6.5. Denklem 3.4'e göre çizilmiş **(a)** PMMA/KD **(b)** PS/KD ve **(c)** PVA/KD kompozit filmler için $Log(R\text{-}R_{\sigma})\text{-}Log(\sigma)$ grafikleri 118

Şekil 6.6. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları 120

Şekil 6.7. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları 121

Şekil 6.8. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları 122

Şekil 6.9. (a) PMMA/GNP için 190 nm ve 450 nm **(b)** PMMA/MWCNT için 200 nm ve 450 nm **(c)** PMMA/CM için 190 nm ve 450 nm dalga boylarında ölçülen soğurma değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 125

Şekil 6.10. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM için 260 nm ve 450 nm dalga boylarında ölçülen soğurma değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 126

Şekil 6.11. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT için 190 nm ve 450 nm dalga boylarında ölçülen soğurma değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 127

Şekil 6.12. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimi 129

Şekil 6.13. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimi 130

Şekil 6.14. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimi 131

Şekil 6.15. (a) PMMA/KD **(b)** PS/KD ve **(c)** PVA/KD kompozit filmler için Denklem 3.3'e göre çizilmiş Log(R-R_{op})-Log(I_{sc}) grafikleri 132

Şekil 6.16. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için soğurma katsayısının (α) dalga boyu ile değişimi 134

Şekil 6.17. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için soğurma katsayısının (α) dalga boyu ile değişimi 135

Şekil 6.18. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için soğurma katsayısının (α) dalga boyu ile değişimi 136

Şekil 6.19. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için sönüm katsayısının (k) dalga boyu ile değişimi 137

Şekil 6.20. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için sönüm katsayısının (k) dalga boyu ile değişimi 138

Şekil 6.21. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için sönüm katsayısının (k) dalga boyu ile değişimi 139

Şekil 6.22. 450 nm dalga boyundaki PMMA/KD kompozitler için **(a)** Soğurma **(b)** Sönüm, PS/KD kompozitler için **(c)** Soğurma **(d)** Sönüm, PVA/KD kompozitler için **(e)** Soğurma **(f)** Sönüm katsayılarının KD kütle kesri ile değişimi 140

Şekil 6.23. Denklem 3.24'te n=1/2 alınarak **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için izinli direkt geçişlere ait çizimler 142

Şekil 6.24. Denklem 3.24'te n=1/2 alınarak **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için izinli direkt geçişlere ait çizimler 143

Şekil 6.25. Denklem 3.24'te n=1/2 alınarak **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için izinli direkt geçişlere ait çizimler 144

Şekil 6.26. Denklem 3.24'te n=2 alınarak **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için izinli indirekt geçişlere ait çizimler 145

Şekil 6.27. Denklem 3.24'te n=2 alınarak **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için izinli indirekt geçişlere ait çizimler 146

Şekil 6.28. Denklem 3.24'te n=2 alınarak **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için izinli indirekt geçişlere ait çizimler 147

Şekil 6.29. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için hesaplanan E_d ve E_i değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 148

Şekil 6.30. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için hesaplanan E_d ve E_i değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 149

Şekil 6.31. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için hesaplanan E_d ve E_i değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 150

Şekil 6.32. Denklem 3.25'e göre çizilen **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için çizilen $ln(\alpha)$ - $(h\nu)$ grafikleri 153

Şekil 6.33. Denklem 3.25'e göre çizilen **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için çizilen $ln(\alpha)$ - $(h\nu)$ grafikleri 154

Şekil 6.34. Denklem 3.25'e göre çizilen **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için çizilen $ln(\alpha)$ - $(h\nu)$ grafikleri 155

Şekil 6.35. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için hesaplanan E_u değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 156

Şekil 6.36. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için hesaplanan E_u değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 157

Şekil 6.37. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için hesaplanan E_u değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 158

Şekil 6.38. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için E_u değerlerine bağlı olarak E_d ve E_i optik bant aralığı enerjilerinin değişimi 159

Şekil 6.39. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için E_u değerlerine bağlı olarak E_d ve E_i optik bant aralığı enerjilerinin değişimi 160

Şekil 6.40. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için E_u değerlerine bağlı olarak E_d ve E_i optik bant aralığı enerjilerinin değişimi 161

Şekil 6.41. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için KD kütle kesrine bağlı olarak E_d ve $E_i + E_u$ değerlerinin değişimi 162

Şekil 6.42. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için KD kütle kesrine bağlı olarak E_d ve $E_i + E_u$ değerlerinin değişimi 163

Şekil 6.43. (a) PVA/GNP **(b)** PVA/MWCNT ve **(c)** PVA/CM kompozit filmler için KD kütle kesrine bağlı olarak E_d ve $E_i + E_u$ değerlerinin değişimi 164

Şekil 6.44. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için bazı gerinim-gerilim eğrileri 165

Şekil 6.45. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için bazı gerinim-gerilim eğrileri 166

Şekil 6.46. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için bazı gerinim-gerilim eğrileri 167

Şekil 6.47. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 168

Şekil 6.48. %10 kütle kesri değerine kadar **(a)** PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 169

Şekil 6.49. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 170

Şekil 6.50. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 172

Şekil 6.51. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için Denklem 3.5'e göre çizilmiş Log(R-R_m)-Log(E) grafikleri 174

Şekil 6.52. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için Denklem 3.5'e göre çizilmiş Log(R-R_m)-Log(E) grafikleri 175

Şekil 6.53. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için Denklem 3.5'e göre çizilmiş Log(R-R_m)-Log(E) grafikleri 176

Şekil 6.54. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 176

Şekil 6.55. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 177

Şekil 6.56. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 178

Şekil 6.57. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için tokluk değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 184

Şekil 6.58. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için tokluk değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 185

Şekil 6.59. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi 186

Şekil 6.60. (a) GNP **(b)** MWCNT ve **(c)** CM içeren kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi 190

Şekil 6.61. (a) GNP **(b)** MWCNT ve **(c)** CM içeren kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin kütle kesrine bağlı değişimi 191

Şekil 6.62. (a) GNP **(b)** MWCNT ve **(c)** CM içeren kompozitler için çekme modülü değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi 192

Şekil 6.63. Perkolasyon Süreçlerinin Değerlendirilmesi 194

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. PMMA, PS ve PVA'nın Bazı Özellikleri 8
Çizelge 2.2. Elmasın fiziksel özellikleri 10
Çizelge 2.3. Grafitin fiziksel özellikleri 12
Çizelge 2.4. Fullerenin fiziksel özellikleri 13
Çizelge 2.5. Karbon nanotüplerin fiziksel özellikleri 16
Çizelge 2.6. Grafen ve türevlerinin bazı özellikleri 22
Çizelge 2.7. Karbon Siyahının fiziksel özellikleri 23
Çizelge 2.8. Polimer KD Kompozitlerin Elektriksel Özellikleri 33
Çizelge 2.9. Polimer KD Kompozitlerin Mekanik Özellikleri 34
Çizelge 2.10. Polimer KD Kompozitlerin Termal Özellikleri 35
Çizelge 3.1. Bir tane bir boyutlu, üç tane iki boyutlu, dört tane üç boyutlu ve dört tane hiperkübik çok boyutlu örgü için site ve bond perkolasyon eşikleri 55
Çizelge 3.2. Çeşitli yöntemlerle elde edilmiş teorik kritik üsteller 57
Çizelge 3.3. Çeşitli çalışmalarda elde edilmiş perkolasyon eşikleri ve kritik üsteller 58
Çizelge 6.1. Kompozitlerin elektriksel perkolasyon eşikleri ve hesaplanan kritik üsteller 117
Çizelge 6.2. %20 kütle kesrine sahip kompozit filmlerin I. Bölge (Max.) ve II. Bölge (450 nm) soğurma değerlerinin karşılaştırılması 123
Çizelge 6.3. Kompozitlerin optik perkolasyon eşikleri ve hesaplanan kritik üsteller 133
Çizelge 6.4. Kompozitlerin mekanik perkolasyon eşikleri ve hesaplanan kritik üsteller 174
Çizelge 6.5. PMMA/KD kompozitlerin çekme testi sonuçları 179
Çizelge 6.6. PS/KD kompozitlerin çekme testi sonuçları 180
Çizelge 6.7. PVA/KD kompozitlerin çekme testi sonuçları 182

EKLER DİZİNİ

Ek A-PMMA/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar 233
Ek B-PS/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar... 234
Ek C-PVA/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar 235

BÖLÜM-1

1. GİRİŞ

1.1. Kompozit Malzemeler ve İnce Filmler

Bir kompozit malzeme çoğu zaman çok farklı özelliklere sahip, birbiri içerisinde pratik olarak çözünmeyen, iki veya daha fazla malzeme birleştirilerek yapılır ve bileşenlerinden farklı özellikler sergiler. Çoğu kompozit malzeme, biri matris (veya bağlayıcı) ve biri dolgu (veya takviye) olarak adlandırılan iki ayrı bileşenden oluşur. Matris, dolguyu yapıştırır ve istenen şekil özelliklerini sağlar. Dolgu ise kompozit üzerine uygulanan gerilimi taşıyan ve kompozitin mekanik davranışından büyük ölçüde sorumlu olan bileşendir. Kompozit içerisindeki farklı malzemeler birbirlerini çözmedikleri için uygun bir inceleme yöntemi ile kolayca ayırt edilebilir.

Kompozit malzemelerin tarihi binlerce yıl öncesine dayanmaktır. İnsanlık tarihinin ilk kompozit örneklerinden biri samanla yapılan çamur tuğla veya sıvalardır. Bu örnekte çamur matris, saman dolgu olarak düşünülebilir. Çamur, bir yapı malzemesi elde etmek için bir tuğla şeklinde kurutulabilir ve mekanik özellikleri artmış olur. Çamur ve samanı birbirine karıştırarak, hem basma hem de kesmeye karşı dirençli tuğlalar yapmak ve mükemmel yapı taşları oluşturmak mümkündür.

Bilinen başka bir kompozit örneği betondur. Beton kum, küçük taşlar ve çimentonun karışımıdır. Beton iyi bir sıkıştırma mukavemetine sahiptir ve ezilmeye karşı dirençlidir. Daha yakın zamanlarda, betona metal çubuklar veya tellerin eklenmesi, çekme mukavemetini daha da arttırmıştır.

Kompozit malzemeler, uzun zamandan beri malzeme bilimi ve mühendisliğinin odak noktasında olmuştur. İşlevleri, hafifliği, kolay işlenmesi ve düşük maliyeti nedeniyle polimerler, kompozit malzemelerde yaygın olarak matris malzemesi olarak kullanılmaktadır.

İlk modern kompozit malzeme takviye elemanı cam-elyaftır. Günümüzde tekne gövdeleri, spor malzemeleri, bina panelleri ve araba gövdesi üretimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Matris bir plastiktir ve dolgu ince iplikler haline getirilmiş ve çoğu zaman bir çeşit beze dokunan camdır. Tek başına cam çok güçlü ancak kırılgandır, eğer keskin bir şekilde bükülürse kırılır. Plastik matris cam elyafı bir arada tutar ve bunlara etki eden kuvvetleri paylaşarak onları hasardan korur. Bazı gelişmiş kompozitler artık cam yerine karbon fiberler kullanılarak yapılmaktadır. Bu malzemeler, cam elyaftan daha hafif ve daha güçlü ancak daha pahalıdır. Bu yüzden uçak yapılarında ve golf kulüplerindeki pahalı spor ekipmanlarında kullanılırlar.

Modern kompozit malzemelerin en büyük avantajı, hem güçlü hem de hafif olmalarıdır. Uygun bir matris ve dolgu malzemesi kombinasyonunu seçerek, belirli bir uygulamanın gerekliliklerini tam olarak karşılayan yeni bir malzeme yapılabilir. Kompozitler ayrıca tasarım esnekliği de sağlar. Ancak ortaya çıkan ürün daha verimli olmasına rağmen, ham maddeler genellikle pahalıdır.

Yunanca nano, cüce demektir. Bir nanometre (nm), bir metrenin milyarda biri veya bir insan saçı kalınlığının yaklaşık binde biri kadardır. Polimer nanokompozit kavramı ilk olarak 1950 yılında ortaya çıkmıştır. Polimerik kimyanın bu dalı, 1990 yılında, poliamid-kil nanokompozitler üzerinde çalışan Toyota Endüstrisi bilim adamları ile ilerleme kaydetmiştir. Günümüzde teknoloji esas olarak nanotaneciklere dayanmaktadır. Özellikle kompozitlerdeki takviye malzemelerinde makro-mikro-nano geçişi gözlemlenebilir.

Nanoteknoloji alanında, polimer matris bazlı nanokompozitler, son yıllarda literatürde kayda değer miktarda dikkat çekmiştir. Polimer nanokompozitler, 100 nm'ye kadar en az bir boyuta sahip dolgu maddeleri ile takviye edilmiş polimer matrisler olarak tanımlanır (Kashfipour, Mehra, & Zhu, 2018). Polimer nanokompozitler, kompozit malzemelerde makro etkileşmenin aksine, moleküler seviyede polimer matris ile etkileşime giren nanotanecikler ile doldurulmuş polimerlerdir.

Polimer nanokompozitler, son yılların gelişmiş kompozitleri arasında gelecek vaat eden materyallerden biri olarak kabul edilir. Bu malzemeler, benzersiz tasarım olasılıkları ile beklenmedik özellik kombinasyonları sergileyen nanoyapılı malzemelerin mükemmel özelliklerine sahiptir. Bu nedenle polimer kompozitler, hem akademik olarak hem de endüstriyel potansiyelleri sebebiyle büyük talep görmektedir. Son yirmi yılda, yeni elektriksel, mekanik, termal ve optik özellikler geliştirme arayışı içinde çok sayıda polimer nanokompozit üretilmiştir. Polimer nanokompozitler bölüm 2.6'da ayrıntılı olarak incelenecektir.

Günümüzde, nano boyuttaki maddeler ile üretilen yeni tip kompozitlerin nano-kalınlık, optik, elektrik ve dielektrik özelliklerinde yeni ve benzersiz davranışlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, malzeme bilim dalı içerisinde ince filmler veya kaplamalar adı altında yeni bir bilim dalı doğmuştur. İnce film, kalınlığın birkaç nanometre ila birkaç mikrometre arasında değiştiği ince bir malzeme tabakası olarak tanımlanabilir (Jilani, Abdel-wahab, & Hammad, 2017).

Sürdürülebilir bir toplum, birçok disiplinin etkileşime girdiği yenilikçi teknolojiye ihtiyaç duyar. Minyatür ve yüksek performanslı sistemlere yönelik sürekli eğilim, yeni malzeme ve cihazların üretiminde yeni işlevselliklerle araştırma ve geliştirmeye öncülük etmiştir. Geçtiğimiz yüzyılda yarıiletken endüstrisi için geliştirilen bilgisayar gibi çeşitli cihazlarda son derece işlevsel hale getirilmiş ince filmler, günlük hayatımızın çeşitli alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. İnce filmlerin modern teknoloji çağına büyük etkisi vardır. Şeffaf ve iletken bir ince film optik cihazlar, çevresel uygulamalar, telekomünikasyon cihazları, enerji depolama cihazları, elektronik cihazlar gibi çeşitli alanlarda gelişmiş uygulamalar için omurga olarak kabul edilir.

Günümüzde gelişen seri üretim teknolojisi ile beraber birçok alanda şeffaf iletken filmlere talep giderek artmaktadır. Bizim bu çalışmada amacımız basit ve kolay bir hazırlama yöntemiyle, uygun maliyetli, şeffaf, iletken, korozyona dayanıklı, mekanik özellikleri yeterli Polimer/Karbon Dolgu (KD) kompozit filmler üretmektir. Ayrıca kullanılan KD'ların fiyat performans ve hangi polimer ile kombinasyonunun daha iyi olacağını ortaya koymaktır.

BÖLÜM-2

2. LİTERATÜR ÖZETİ

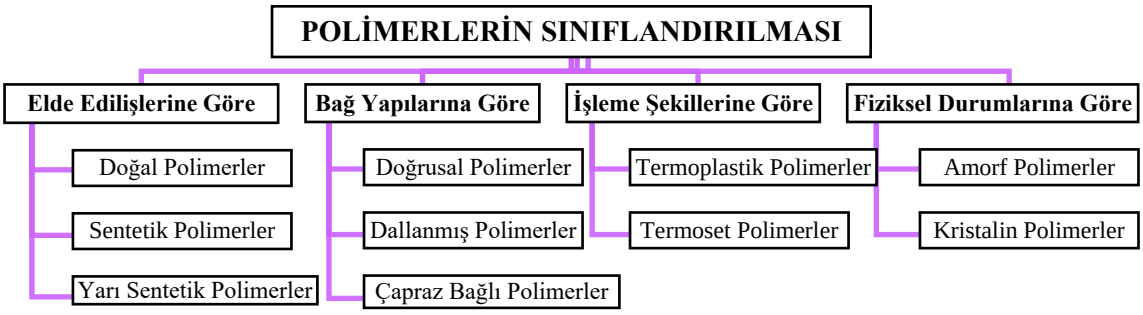
2.1. Polimerler

Polimer bilimi, yeni tür plastik, kauçuk, yapıştırıcı, lif ve kaplama malzemeleri yapma ve anlama ihtiyacı sonucu doğmuştur ve günümüzde polimerler gelişmekte olan birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer ismi poly- çok ve meros küçük parça, tanecik anlamındaki kelimelerden türemiştir. Polimeri oluşturan ve tekrar eden birim monomer olarak isimlendirilir. Polimerler genellikle yüzbinlerle ölçülen yüksek molekül ağırlıklı, uzun zincirlere sahip moleküllerdir. Bu nedenle makromolekül terimi de polimerik moleküllere atıfta bulunulurken sıklıkla kullanılır.

Tarihte kullanılan ilk polimerler pamuk, nişasta, protein ve yün gibi doğal ürünlerdi. Yirminci yüzyılın başlarından itibaren sentetik polimerler insan yaşamına girmeye başlamıştır. Bu tarihten itibaren polimerler uygun fiyatı, hafifliği, işleme kolaylığı, korozyona uğramaması gibi özellikleri nedeniyle hızlı bir şekilde kendine yer edinmiştir. İlk yıllarında endüstrinin temel uygulamalarında kullanılan polimerler günümüzde enerji dönüştürme, enerji depolama, elektronik cihazlar ve biyomedikal uygulamalarda vazgeçilmez materyallerden birisi haline gelmiştir.

Polimerler konusunda günümüzde yapılan yeni çalışmalar, yeni polimerler elde etmek yerine, elektrik, optik, mekanik, termal özelliklerinin geliştirilmesi, büyük ölçekli üretimler için işlenebilme kolaylığı sağlama yönünde hibrit polimerler veya kompozitler oluşturulması yönündedir.

Günümüzde hayatımızın ayrılmaz bir parçası olan neredeyse her yerde kullandığımız polimerler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmaların bazıları Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Polimerlerin sınıflandırılması

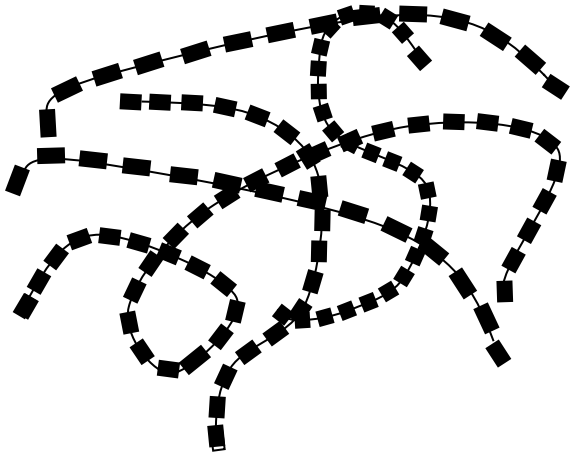
Bu sınıflandırmaların içinde termoplastik polimerler doğrusal zincir yapısına sahip polimerlerdir ve oda sıcaklığında katıdır. Yüksek bir sıcaklıkta eritilebilir, yumuşatılabilir ve defalarca ısıtılarak yeniden şekillendirilebilirler. Bu polimerler, uzun veya kısa zincirli, stereo yapı veya bileşim ile dallanma derecesi bakımından farklılık gösterebilen basit zincirlerdir. Moleküler ağırlık dağılımı polimerizasyon kinetiğine, işlem koşullarına ve polimerleştirme mekanizmasına bağlıdır. Termoplastik polimerler aşağıdaki avantajlara sahiptir:

- İşlemesi kolaydır ve işleme sıcaklıklarında oldukça viskozdur.
- Geri dönüşümü diğer polimerlere göre daha kolaydır.
- Termoplastiklerin geri dönüşümünde, şekillendirilme için uygulanan sıcaklığın üzerinde ısıtılır. Bu işlemden sonra polimer tekrar oda sıcaklığında soğutulur.
- Geri dönüştürüldüklerinde bile özelliklerinde önemli değişiklikler meydana gelmez. Orijinal materyalden kabul edilebilir bir özellik fraksiyonunu korur.
- Yeniden üretilmesi ekonomiktir.

Termoplastik polimerler, dayanıklılık, hafiflik, korozyon direnci ve kolay işleme avantajları nedeniyle ahşap, metal ve camın yerini almıştır. Çeşitli renklerde, karmaşık şekillerdeki eşyaların imalatında kullanılırlar. Esnek ve kırılmaya karşı daha az hassastırlar ve aynı zamanda şeffaf ve kabul edilebilir mekanik, termal, kimyasal ve optik özellikler gösterirler.

Termoplastik polimer malzemeler termal ve elektriksel olarak iletken değildir. Bu nedenle, giyim, konut malzemeleri, tıbbi uygulamalar, otomotiv ve havacılık parçaları gibi çeşitli günlük uygulamalarda ve iletişimde kullanılmaktadırlar.

Polimerlerin fiziksel durumlarına göre sınıflandırılması grubunda yer alan amorf polimerlerin molekül zincirleri bir kase spagettiye benzetilebilir (Şekil 2.2). Spagettiden farklı olarak polimer molekülleri sürekli hareket halindedir ve uzunlukları on metreye kadar ulaşabilir. Amorf polimerlerde moleküller rastgele bağlanmıştır, çapraz bağlar ve kristalin bölgeler yoktur. Bu tip polimerler Polistiren (PS) ve Poli Metil Metakrilatta (PMMA) olduğu gibi saydamdırlar. Çekme ile molekül zincirleri bu yönde hizalanır ve bu nedenle çekme dayanımları yüksektir.



Şekil 2.2. Amorf termoplastik bir polimerlerin yapısı

2.2. Kompozit Üretiminde Termoplastik Matrisler

Polimer matrisler neredeyse sonsuz monomer, oligomer ve kimya seçeneklerinden yararlanma, kontrollü hidrofilik/hidrofobik/amfifiliklik, iyon-sürülebilirlik, kristallilik, saydamlık, dayanıklılık, mukavemet, yoğunluk, iletkenlik ve parçalanabilirlik gibi özellikleri ile çok farklı uygulamalar için yoğun ilgi görmektedir (Hu, Kulkarni, Choi, & Tsukruk, 2014).

Çeşitli uygulamalara göre uyarlanabilen benzersiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle termoplastikler nanokompozit üretiminde polimerik matris olarak

seçilmektedir. Termoplastik polimerler, kimyasal olarak çapraz bağlanmamıştır, bu nedenle çeşitli işlemlerden geçirilebilir, şekillendirilebilir, eritilebilir ve geri dönüştürülebilirler.

Poli (metil metakrilat) (PMMA), poli vinil klorür (PVC), poli vinil alkol (PVA), polipropilen (PP), poli karbonat (PC), poli etilen (PE), polietilen tereftalat (PET) ve polistiren (PS) gibi çeşitli polimerler, kompozit hazırlamak için matris olarak seçilerek yaygın bir şekilde araştırılmışlardır (Du & Cheng, 2012). Bu polimerler bilindiği gibi elektriksel olarak yalıtkandır ve elektriksel iletkenlikleri 10^{-14} ila 10^{-17} S/cm arasında değişmektedir (Arda, Mergen, & Evingür, 2018).

PMMA, nispeten düşük maliyete, hava koşullarına karşı dayanıklılığa, kolay sentezlenebilirliğe, yüksek optik geçirgenliğe ve biyo-uyumluluğa sahip amorf yapılı bir polimerdir (Bressanin, Júnior, & Bartoli, 2018; Kalakonda & Banne, 2017; Pal, 2016). Yüksek camsı geçiş sıcaklığı, yüksek çekme ve darbe dayanımı, iyi dielektrik özellikleri, düşük özgül ağırlığı, mükemmel ışık stabilitesi ve iyi UV iletimi vardır. Kolayca kalıplanabilir ve şekillendirilebilir bir yapıya sahiptir. Camdan daha yumuşaktır, bu nedenle diğer polimerlere göre mekanik olarak daha fazla dayanıklıdır. PMMA'nın yüksek moleküler ağırlığı ve zincir uzunluğu, mekanik özelliklerini arttırır, neme, çeşitli endüstriyel çözücülere karşı daha iyi direnç sağlar. İyi tokluk, eğilme ve darbe özelliklerine sahiptir ve çapraz bağ yapmaz.

PS, amorf yapı, doğrusal zincir, düşük fiyat, optik saydamlık, elektrik ve ısı yalıtımı gibi özellikleri nedeniyle ambalaj, laboratuvar ürünleri, medikal ve elektronik cihazların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Kaseem, Hamad, & Ko, 2016; Ma & Zhang, 2014; Mallakpour & Ezhieh, 2018; Zhao vd., 2018). PS, asit ve bazlara dayanıklıdır. Camsı geçiş sıcaklığında (T_g≈100 °C, koordinasyon polimerizasyonu ile hazırlanan PS hariç) işlenebilir ve iyi bir elektrik yalıtıcıdır. PS için darbe mukavemeti, en önemli mekanik özelliklerden biridir. Karıştırma ile iyileştirilebilir ve düşük bir yumuşama sıcaklığına sahiptir.

PVA, asetat gruplarını uzaklaştırmak için polivinil asetatın kısmi veya tam hidrolizinden yapılan sentetik bir polimerdir. PVA, geniş bir sıcaklık aralığında suyun içinde çözünen hidrofilik bir polimerdir. Bu polimer ataktiktir ve polivinil asetatın aksine kristalleşme kabiliyetine sahiptir (Gaaz vd., 2015).

PVA aynı zamanda biyomedikal uygulamalarda kullanılan mükemmel fiziksel özelliklere sahip olan toksik olmayan ve biyo-uyumlu bir polimerdir. Üretim sürecinde moleküler yapının çeşitlendirilmesiyle üretilen birçok farklı PVA derecesi vardır ve bu sayede tıbbi alanda (örneğin, doku iskeleleri, lensler, kornea protezleri, ilaç verme cihazları için hidrojeller), ambalajlama, kağıt, tekstil ürünleri gibi pek çok ticari alanda kullanıma sahiptir. PMMA, PS ve PVA'nın bazı özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. PMMA, PS ve PVA'nın Bazı Özellikleri (*Antalis*, 2018; Subramanian, 2017; Xie vd., 2016)

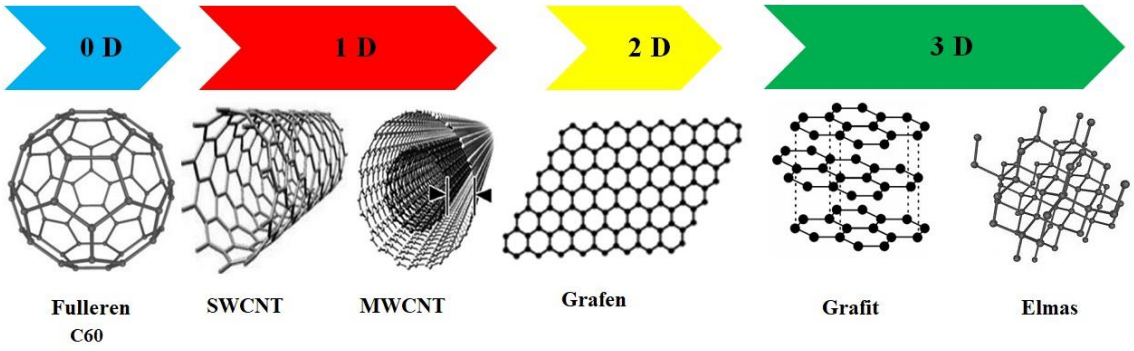
Özellik	PMMA	PS	PVA
Sınıflandırılması	Termoplastik	Termoplastik	Termoplastik
Yoğunluk (g/cm^3)	1.18	1.05	1.19-1.31
Kırılma indisi	1.49	1.59	1.47
Erime Noktası (°C)	160	240	200
Camsı geçiş sıcaklığı, T_g (°C)	105	107	85
Termal genişleme (10^{-5}/°C)	4.5	6-8	-
Termal İletkenlik (W/m.K)	0.20	0.16	0.31
Elastik modül (GPa)	2.5-3.5	1.5-3.0	1.5-3.7

2.3. Kompozit Üretiminde Karbon Dolgular

Nanoteknoloji, 10^{-9} m boyutundaki nano malzemelerin araştırılmasını kapsar. Bu alandaki gelişme çoğunlukla farklı şekiller ve boyutlardaki nanotaneciklerin hazırlanmasına ve bunların karmaşık mimariye dönüştürülebilmesine bağlıdır. Özellikle yaklaşık son 30 yıldır bu alanda yapılan çalışmalar önemli ölçüde artmıştır. Nano dolgu maddeler benzersiz fonksiyonel ve yapısal özelliklerinden dolayı yıllardır ilgi çekmiştir. Şüphesiz nano dolgu maddelerinin en ilgi çekenleri karbon dolgulardır.

Geliştirilmiş karbon atomu, sp, sp^2 ve sp^3 yapılandırılması ile çeşitli moleküler yapılar meydana getirir ve benzersiz yapıları ile karbon allotrop ailesini oluşturur. Karbon allotrop ailesi, 3 boyutlu elmas ve grafit, 2 boyutlu grafen, 1 boyutlu nanotüp ve 0 boyutlu fullerenlerden oluşmaktadır (Kausar, Ashraf, & Siddiq, 2014). Karbon allotrop ailesi Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Sentetik elmas, grafit, karbon karası, karbon fiberler, gözenekli karbon vb. farklı karbon türleri de araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmektedir.

Ailenin her bir formunda karbon benzersiz hibridizasyon özelliklerine sahiptir. Karbonun temel hal yapısı $1s^2$ $2s^2$ ve $2p^2$'dir. 2s ve 2p orbitalleri arasındaki küçük enerji farkı, iki 2s'lik elektronlardan birinin 2p orbitaline yükseltilmesiyle melezleşme gerçekleştirilebilir.



Şekil 2.3. Karbon allotrop ailesi

2.3.1. Elmas

Elmas en sert allotropik karbon formudur. Saf elmas renksiz ve saydamdır fakat başka minerallerle saflığı bozulduğunda değişik renklerde bulunabilir. Genellikle birim hücre başına 8 atom içeren kübik yapısı ile kristal formdadır (Mitura, Mitura, Niedzielski, Louda, & Danilenko, 2006). Doğal yollar dışında nano boyutlu elmas ilk olarak 1960'larda Sovyet Sosyalist Cumhuriyetleri Birliğinde (SSCB) bir patlatma tekniği ile sentezlenmiştir (Danilenko, 2004). Önderlik eden bu çalışmadan sonra çeşitli yöntemlerle nano elmas sentezi gerçekleştirilmiştir (Shah, Kausar, Muhammad, & Shah, 2015). Nano elmas iyi optik özellikler, yüksek mekanik mukavemet, ayarlanabilir yapı, mükemmel elektriksel ve termal iletkenlik ve yüksek yüzey alanı gibi özelliklere sahiptir. Bu göze

çarpan özelliklerinden dolayı nano-elmas birçok potansiyel uygulamaya sahiptir ve nanokompozitler için dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Elmasın bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

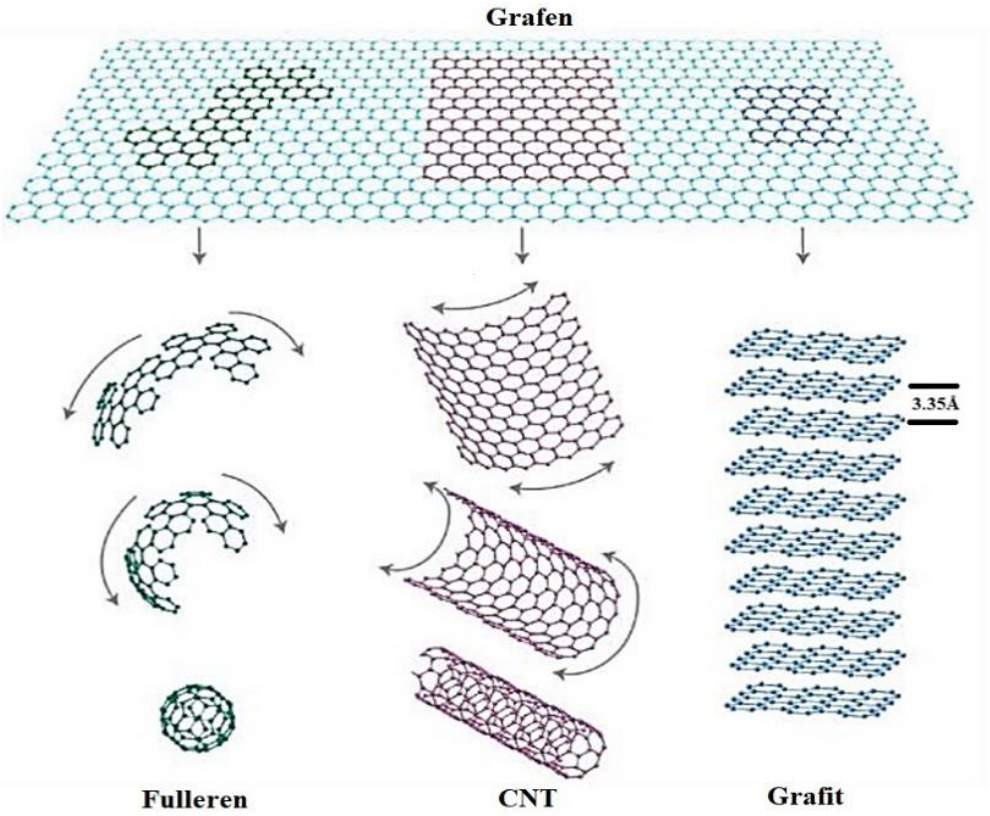
Çizelge 2.2. Elmasın fiziksel özellikleri (Ma, Siddiqui, Marom, & Kim, 2010)

Özellik	Değeri	Birimi
Özgül Ağırlık	**3,5**	**g/cm^3**
Çekme Modülü	**500-1000**	**GPa**
Çekme Dayanımı	**1,2**	**GPa**
Elektriksel İletkenlik	**10^{-2}-10^{-15}**	**S/cm**
Elektron Hareketliliği	**1800**	**$cm^2/V.s$**
Termal İletkenlik	**900-2320**	**W/m.K**
Havadaki Termal Stabilite	**<600**	**°C**

2.3.2. Grafit

Uzun yıllardır yazmak veya çizim yapmak için kullanılan grafit, Yunanca yazmak anlamına gelen "graphein" kelimesinden türetilmiştir (Falcao & Wudl, 2007). Doğal olarak grafit, farklı parçacık boyutlarına sahip olan grafit tozu veya pul şeklinde bulunur. Grafit düz, lifli ve küresel gibi farklı yapısal formlarda meydana gelir ve renk, boyut, bölünme ve parlaklık temelinde, birçok gruba ayrılır (Kwiecińska & Petersen, 2004). Pul grafit, 100 nm'den daha küçük kalınlığa sahip ince tabakalardan oluşur ve bu tabakalar grafen olarak isimlendirilir (Cho, Luo, & Daniel, 2007; Montagna, Fim, Galland, & Basso, 2011). Grafendeki karbon atomları kovalent bağlar tarafından bir arada tutulur ve grafiti oluşturan grafen tabakalarını ise van der Waals kuvvetleri bir arada tutar. Grafende karbon atomları altıgen yapı oluşturacak şekilde düzenlenmiştir. Altıgen yapılardaki iki karbon atomu arasındaki mesafe 1.42 Å'dir ve grafen tabakaları arasında 3.35 Å'lik bir mesafe vardır (Cho vd., 2007; Fim, Guterres, Basso, & Galland, 2010).

Özetle grafit, van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulan grafen tabakalarıdır. Zayıf van der Waals kuvvetleri nedeniyle grafen tabakaları kolayca birbirinden ayrılır, ancak tabakalar arasındaki küçük mesafe nedeniyle, tek tabaka olarak ayırmak çok zordur. Şekil 2.4'te fulleren, karbon nanotüp ve grafitin temel yapı taşı olan grafen gösterilmiştir. Grafit σ bağların ve delokalize π bandın varlığı nedeniyle düzlem yönlerinde iyi bir termal ve elektrik iletkenidir. Diğer taraftan, tabakalar arasındaki van der Waals kuvvetleri nedeniyle istifleme yönünde zayıf termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir (Falcao & Wudl, 2007). Grafitin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.



Şekil 2.4. Fulleren, karbon nanotüp ve grafitin temel yapı taşı olan grafen

Çizelge 2.3. Grafitin fiziksel özellikleri (Afzal, Kausar, & Siddiq, 2016; Ma vd., 2010; Ma & Zhang, 2014)

Özellik	Değeri	Birimi
Özgül Ağırlık	**1,9-2,3**	**g/cm^3**
Çekme Modülü	**1000^a, 36,5^b**	**GPa**
Çekme Dayanımı	**~10^a, <0,01^b**	**GPa**
Elektriksel İletkenlik	**4000^a, 3,3^b**	**S/cm**
Elektron Hareketliliği	**20000**	**cm^2/V.s**
Termal İletkenlik	**298^a, 2,2^b**	**W/m.K**
Havadaki Termal Stabilite	**450-650**	**°C**
a: düzlemde, b: eksende		

2.3.3. Fulleren

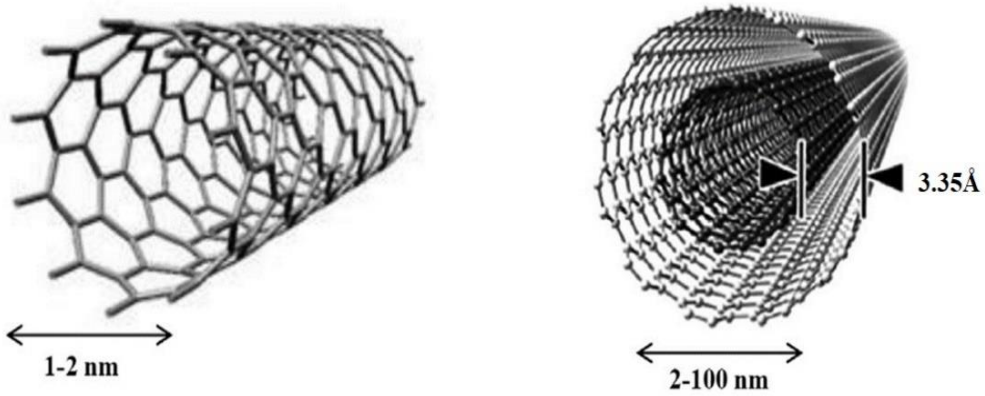
Fulleren, elmas ve grafitin keşfinden sonra bulunan karbonun üçüncü allotropik formudur ve ilk olarak 1985'te keşfedilmiştir (Hebgen, Goel, Howard, Rainey, & Sande, 2000; Shi et al., 2013). Tüm karbon atomlarının sp^2 hibritleştiği, C_{60} küresel ağ yapısından oluşur ve 12 beşgen, 20 altıgen halkadan oluşan bir futbol topu şeklindedir (Hirsch, 2010). En bilinen formu yaklaşık olarak 60 karbon atomundan oluşur ve C_{60} olarak temsil edilir. Fulleren'in tam ismi Buckminster Fulleren'dir ve Buckyball olarak kısaltılmıştır. Son zamanlarda, fullerenler, yüksek sıcaklıkta süperiletkenlik, ferromanyetizma, yüksek mekanik stabilite, yüksek basınç altında elmasa dönüşme ve ayrıca diğer benzersiz kimyasal reaksiyonlar nedeniyle özellikle ilginç malzemeler haline gelmiştir. Fullerenin bazı fiziksel özellikleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Fullerenin fiziksel özellikleri (Afzal vd., 2016; Ma vd., 2010; Ma & Zhang, 2014)

Özellik	Değeri	Birimi
Özgül Ağırlık	**1,7**	**g/cm^3**
Çekme Modülü	**14**	**GPa**
Elektriksel İletkenlik	**10^{-5}**	**S/cm**
Elektron Hareketliliği	**0,5-6**	**$cm^2/V.s$**
Termal İletkenlik	**0,4**	**W/m.K**
Havadaki Termal Stabilite	**~600**	**°C**
Yoğunluk	**1,65**	**g/cm^3**

2.3.4. Karbon Nanotüp

Karbon nanotüpler (CNT'ler) ilk olarak 1991'de Iijima tarafından keşfedilmiştir ve nano ölçekli bir çapa sahip olan sarılmış silindirik tüplerden oluşurlar (Iijima, 1991). Grafit, elmas ve fulleren gibi diğer karbon malzemelerden farklı olarak, CNT'ler 1000'den daha büyük bir boy/en oranına sahip olabilen tek boyutlu karbon malzemelerdir. CNT'ler tek boyutlu bir karbon allotropu olup, nanometre ölçeğinde çapları olan yuvarlanmış grafen düzlemlerinden oluşan silindirlerin uçları yarım fulleren ile kapatılmış yapı olarak düşünülebilirler (Bethune vd., 1993; Dresselhaus, Dresselhaus, & Saito, 1995; Iijima, 1991; Thostenson, Ren, & Chou, 2001). CNT'ü oluşturan grafen tabakalarının sayısına bağlı olarak, çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), çift duvarlı karbon nanotüpler (DWCNT) ve tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) olarak isimlendirilirler (Afzal vd., 2016; Iijima, 1991; Kaseem vd., 2016). Şekil 2.5'te SWCNT ve MWCNT'ün yapısı gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi SWCNT'ün çapı 1-2 nm ve MWCNT'ün çapı 2-100 nm arasında değişmektedir. MWCNT'de tabakalar arasındaki mesafe 3.35 Å'dır.



Şekil 2.5. SWCNT ve MWCNT'ün yapısı (Kaseem vd., 2016)

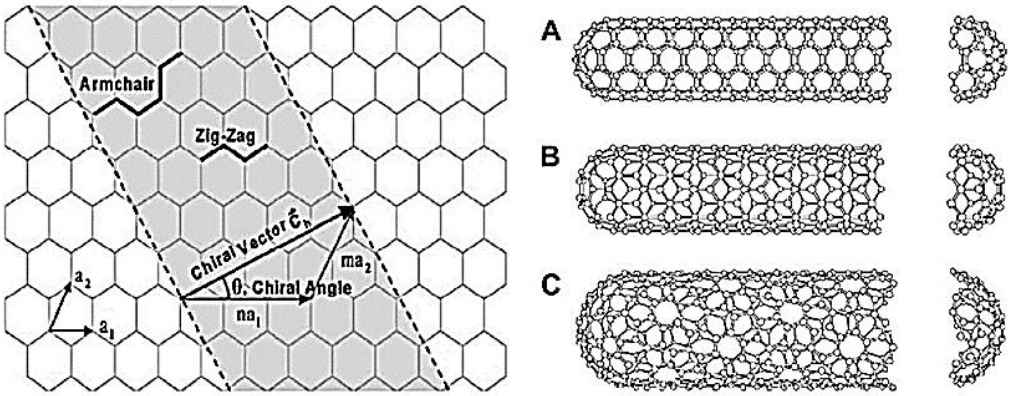
Karbon nanotüplerin özellikleri temel olarak çap, boyut ve morfolojilerine bağlıdır. Tek duvarlı karbon nanotüpler atom düzenine göre arm chair, zigzag ve kiral olmak üzere üç tip yapıya sahiptir (Şekil 2.6). SWCNT kiralitesi, denklem 2.1'de verilen kiral vektör ile tanımlanır.

$$\mathbf{Ch} = n\mathbf{a_1} + m\mathbf{a_2} \qquad (2.1)$$

Burada n, m pozitif tamsayı ve a_1, a_2 birim vektörlerdir. n=m ise arm chair, m=0 ise zig-zag, diğer durumlarda ise kiral olarak isimlendirilir. Nanotüplerin kiralitesinin, özellikle elektronik özellikler gibi taşıma özelliklerinde önemli bir etkisi vardır. Eğer (2n + m) 3'ün katları ise, nanotüp metaliktir, aksi takdirde nanotüp bir yarıiletkendir. MWCNT'de ise durum farklıdır. MWCNT çok katmanlı grafen içerir ve her bir katman farklı kiraliteye sahip olabilir, bu yüzden fiziksel özelliklerinin tahmini SWCNT'den daha karmaşıktır (Hanaei, Assadi, & Saidur, 2016; Iijima & Ichihashi, 1993; Ma vd., 2010; Mittal, Dhand, Rhee, Park, & Lee, 2015).

CNT'leri sentezlemek için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında ark deşarjı, lazer ablasyonu ve kimyasal buhar birikimi çoğunlukla ön plana çıkanlarıdır. (Bikiaris, 2010; Dai, 2002; Karthikeyan, Mahalingam, & Karthik, 2009; Liu & Cheng, 2013; Mubarak, Abdullah, Jayakumar, & Sahu, 2014; Sadeghian, 2009). Ark deşarjı sanayide CNT'lerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bir lazer

ablasyon süreci için grafit, inert gaz atmosferinin koruması altında yüksek sıcaklıklı bir reaktörde darbeli bir lazer ile buharlaştırılır (Guo vd., 1995). Pahalı lazerlerin yüksek güç kullanımı nedeniyle, bu sentez yolu çok maliyetli bir yöntemdir. Maliyet, büyük ölçekli bir üretim için yüksektir ve bu nedenle rekabetçi değildir. Kimyasal buhar biriktirme toplu üretim ve nanotüplerin kontrollü büyümesi için kullanılır. Bu yöntemde, CNT'lerin sentezi, metalik bir tabaka üzerine haznede bulunan hidrokarbon gazları (metan, etilen, vb.) veya uçucu karbon bileşiklerinin bir karışımının parçalanmasına bağlı olarak gerçekleşir (Dai, 2002).



Şekil 2.6. Tek duvarlı karbon nanotüplerin atom düzenine göre kiralitesi (Dresselhaus vd., 1995; Thostenson vd., 2001)

CNT'lerin kimyasal bağlanması tamamen sp^2 karbon-karbon bağlarından oluşmaktadır. Bu birleştirme yapısı - elmasta bulunan sp^3 bağlarından daha güçlüdür ve CNT'lere son derece yüksek mekanik özellikler sağlar. CNT'lerin tam mekanik özellikleri konusunda bir fikir birliği olmamasına rağmen, teorik ve deneysel sonuçlar, çekme modülünün 1.2 TPa kadar yüksek ve 50–200 GPa'lık çekme dayanımı ile CNT'lerin olağandışı mekanik özellikleri olduğunu göstermiştir (Qian, Wagner, Liu, Yu, & Ruoff, 2002). Tek duvarlı CNT, silikondan daha yüksek olan 10000 $cm^2/V.s$'lik bir taşıyıcı hareketliliğine sahiptir (Zhou, Park, Huang, Liu, & McEuen, 2005). Metalik CNT, metallerden 1000 kat daha yüksek bir 4×10^9 A/cm^2 elektrik akımı yoğunluğu taşıyabilir (Hong & Myung, 2007). Buna ek olarak, 10^3–10^5 S/cm kadar yüksek bir elektrik iletkenliği sergilerler ve son derece yüksek boy/en oranları nedeniyle bir yalıtım

polimerini çok düşük yüklemelerde bile iletken bir kompozit haline dönüştürebilirler (Sandler, Kirk, Kinloch, Shaffer, & Windle, 2003). CNT'ler yüksek termal iletkenliğe sahiptirler. Çok duvarlı ve tek duvarlı CNT'ler, eksenel yöne doğru 3000 ve 3500 W/m.K'lik ısı iletkenlikleri gösterir, bu ise bakırın 385 W/m.K iletkenliğinden çok daha yüksek seviyededir (Sun, Sun, Li, & Peng, 2013). CNT'ler vakumda 2800 °C'ye kadar bir sıcaklıkta termal olarak kararlı kalmaktadır. Dikey olarak hizalanmış SWCNT'ler, uzak ultraviyole (200 nm), uzak infrared (200 μm) dalga boylarında (%98-99) soğurma gösterir ve ideal bir kara cisim olarak düşünülebilir (Mizunoa vd., 2009). CNT'lerin özellikleri Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5. Karbon nanotüplerin fiziksel özellikleri (Ma vd., 2010; Ma & Zhang, 2014; Sahoo, Rana, Cho, Li, & Chan, 2010)

Özellik	**Değeri**		**Birimi**
	SWCNT	**MWCNT**	
Özgül Ağırlık	**1,3-1,5**	**1,8-2,0**	**g/cm^3**
Özgül Yüzey Alanı	**10-20**	**10-20**	**m^2/g**
Çekme Modülü	**1000**	**300-1000**	**GPa**
Çekme Dayanımı	**50-500**	**10-60**	**GPa**
Elektriksel İletkenlik	**10^2-10^6**	**10^3-10^5**	**S/cm**
Elektron Hareketliliği	**~10^5**	**10^4-10^5**	**$cm^2/V.s$**
Termal İletkenlik	**6000**	**2000**	**W/m.K**
Havadaki Termal Stabilite	**>700**	**>700**	**°C**
Tipik Çapı	**1-2**	**2-100**	**nm**

Karbon nanotüpler, yüksek mekanik mukavemet, düşük yoğunluk, üstün elektriksel ve termal özellikleri ve büyük boy/en oranı nedeniyle yüksek performanslı, çok fonksiyonlu kompozitler için dolgu olarak kabul edilmiştir (Iijima, 1991; Liu vd., 2018). Polimer matris içindeki karbon nanotüplerin dağılabilirliği, nanokompozitlerin performansında önemli bir rol oynar. CNT'ler van der Waals kuvvetine bağlı olarak bir araya toplanma eğiliminde olduklarından, bir polimer matrisinde dağılmaları ve hizalanmaları son derece zordur. CNT'lerin fonksiyonelleştirilmesi, daha iyi dağılması ve stabilize edilmesi için etkili bir yoldur. Karbon nanotüplerin yüzey özelliklerinin modifiye edilmesine yönelik çalışmalarda yüzey aktif maddelerin yanı sıra kimyasal ve fiziksel yöntemler kullanılmaktadır (Sahoo vd., 2010; Suhr vd., 2007). Karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi, polimer kompozitlerin işlenmesi ve potansiyel uygulamaları için son derece önemlidir (Byrne & Gun'ko, 2010). Genel olarak, kimyasal olarak modifiye edilmiş karbon nanotüplere dayalı kompozitler en iyi mekanik sonuçları göstermektedir, çünkü işlevselleştirme hem çözeltiyi homojen karıştırma hem de gerilme-dayanımı aktarımında önemli bir gelişme sağlamaktadır.

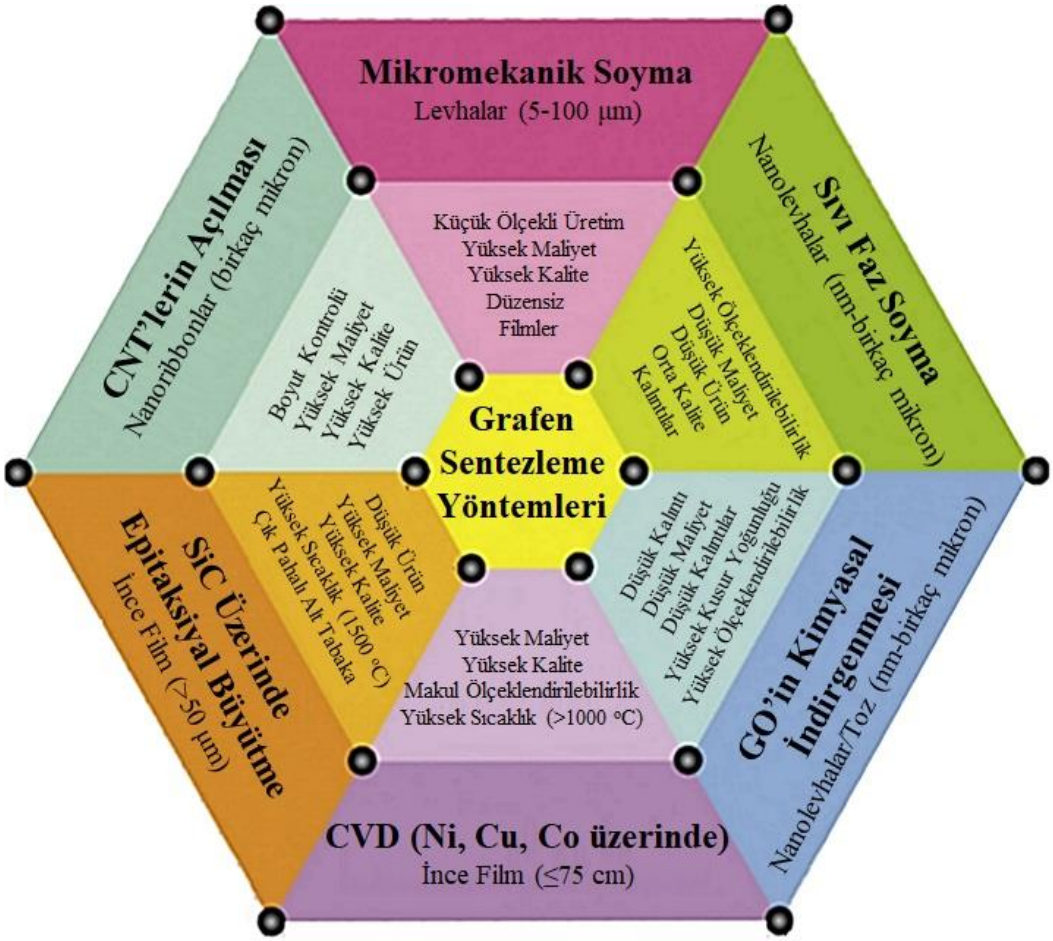
Sonuç olarak CNT, polimer kompozitlerin özelliklerini önemli derecede arttırır. CNT'ler polimerler için verimli iletken dolgu maddeleridir, ancak dezavantajları yüksek üretim maliyetleridir (Ashori & Bahrami, 2014).

2.3.5. Grafen

Literatür araştırmasına göre, geniş ölçekli ve tek atom kalınlığında, tek tabakalı grafen sentezleme denemelerinin 1975 gibi erken bir döneme dayandığı görülmüştür (Basu & Bhattacharyya, 2012; Singh vd., 2011). Fakat elde edilmesi 2004 yılında başarılmıştır. Manchester Üniversitesinde Geim ve Novoselov yaptıkları basit bir masa deneyinde selo bant yöntemiyle grafen tabakalarını başarılı bir şekilde ayırmışlardır (Geim & Novoselov, 2007; Novoselov vd., 2004). Yaptıkları bu çalışma ile 2010 yılında Nobel fizik ödülünü almışlardır. Grafen, grafit, karbon nanotüpler ve fullerenler dahil olmak üzere bazı karbon allotropların temel yapısal birimidir.

Grafen, 2004 yılında, grafitten mikro-mekanik soyma ile hazırlandıktan sonra, büyük ölçekte yüksek kaliteli grafen elde edilmesine yönelik araştırmalar hızlanmıştır. Mikro mekanik soyma (Costa, Satapathy, Wagenknecht, Weidisch, & Heinrich, 2006;

Novoselov vd., 2004), kimyasal buhar biriktirme (CVD) (Berger vd., 2006; Kuilla vd., 2010; Reina vd., 2009), silisyum karbür üzerinde epitaksiyel büyütme (Li, Muller, Gilje, Kaner, & Wallace, 2008; Sutter, Flege, & Sutter, 2008), grafen oksitin indirgenmesi (Berger vd., 2006; Li vd., 2008; Stankovich vd., 2007), sıvı fazda soyma (Shah vd., 2015) ve CNT'lerin açılması (Hirsch, 2009; Kosynkin vd., 2009) gibi yöntemlerle grafen elde edilmiştir. Her yöntemin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Tüm bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Grafen elde etmenin avantaj ve dezavantajları (Mittal vd., 2015)

Grafeni, grafit tabakalarından elde edilen, bal peteği şeklinde (altıgen), sp^2 hibritleşmesi gösteren, tek atom kalınlığında, evrenin en ince malzemesi olarak tarif

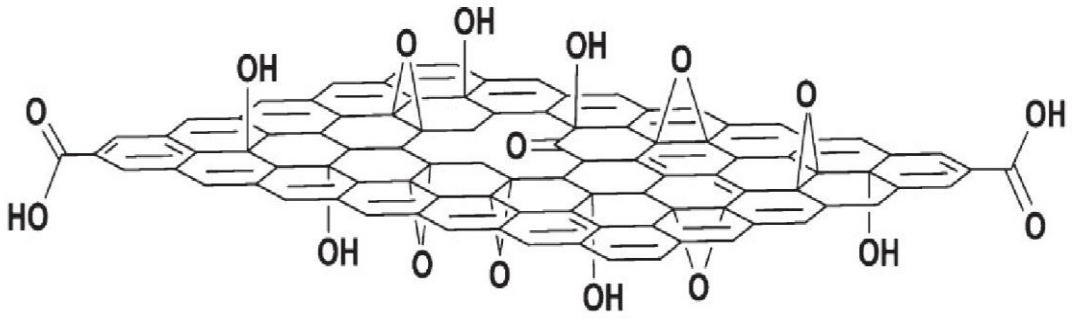
edebiliriz (Geim & Novoselov, 2007; Novoselov vd., 2004). Grafene olan ilgi onun eşsiz özellikleri ile alakalıdır. Grafen 1000-1100 GPa Young modülü, 125 GPa kırılma dayanımı, yaklaşık 5000 W/m.K termal iletkenlik, 200000 cm^2/V.s mobility, 2630 m^2/g yüzey alanı gibi özelliklere sahip ve oda sıcaklığında kuantum Hall etkisi gösteren muazzam bir karbon dolgudur. (Balandin vd., 2008; Bolotin vd., 2008; Fang, Seong, & Dlott, 2008; Stoller, Park, Zhu, An, & Ruoff, 2008; Zhang, Tan, Stormer, & Kim, 2005).

Saf, bozulmamış grafen doğada hidrofobiktir ve su ile temas açısı 95–100° arasındadır (Taherian, Marcon, Vegt, & Leroy, 2013). Biyolojik akışkanlarda süspansiyon elde etmek ve aglomerasyonu önlemek için yüzey aktif maddeler veya başka dengeleyici maddeler içeren suda zayıf bir şekilde dağılabilir. Bunun için bazal düzlemde ve kenar bölgelerinde karboksilat grupları ile ilişkili negatif yüklere bağlı olarak hidrojen bağları ve metal iyonu kompleksleri oluşturabilir (Goenka, Sant, & Sant, 2014).

Grafen ailesi tabaka sayısına ve kimyasal modifikasyonlarına göre sınıflandırılır. Yaygın olarak kullanılan grafen türevlerinden bazıları tek katmanlı grafen, iki katmanlı grafen, çok katmanlı grafen (grafen nanopalet), grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO)'tir (Goenka vd., 2014).

2.3.5.1. Grafen Oksit (GO)

Grafen bazlı nanokompozitlerde en popüler yaklaşımlarından biri, daha düşük üretim maliyetleri nedeniyle grafen oksit (GO) kullanmaktır. Grafen oksit (GO), Şekil 2.8'de gösterildiği gibi düzlemde karboksil, epoksit ve hidroksil gruplarına sahip tek atom kalınlığında grafen tabakalarından oluşan, kimyasal olarak modifiye edilmiş yüksek oranda oksitlenmiş bir grafen formdur (Goenka vd., 2014). Karboksilat grubu kolloidal stabilite ve pH'a bağlı negatif yüzey yükü sağlar (Park et vd., 2009). Bazal düzlemde mevcut olan epoksit ve hidroksil grupları yüksüzdür ancak polar zayıf etkileşimlere, hidrojen bağına ve diğer yüzey reaksiyonlarına izin verir (Kim vd., 2010). Ayrıca bazal düzlem, hidrofobik olan ve kovalent olmayan fonksiyonelleştirme için $\pi - \pi$ etkileşimleri olan modifiye edilmemiş grafen alanlarından serbest yüzey elektronları içerir. Böylece GO amfifilik özellik gösterir (Guo vd., 2011; Kim, Cote, & Huang, 2010).



Şekil 2.8. Grafen Oksitin yapısı (Compton & Nguyen, 2010)

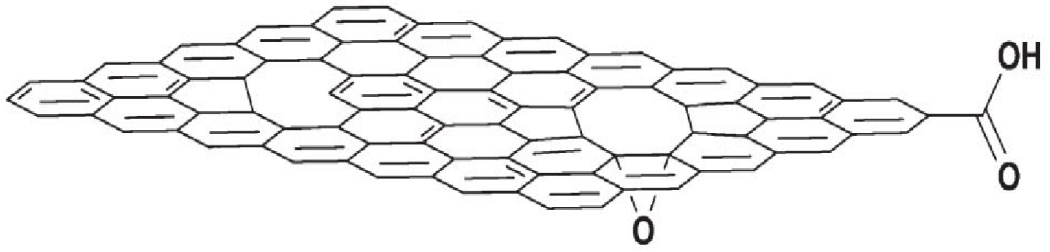
Grafen bozulmamış yapısıyla fonksiyonel gruplar içermez ve bu nedenle organik polimerler ile bağlanması zordur. Diğer taraftan grafen oksitte (GO) var olan oksijenli fonksiyonel gruplar (karboksil, hidroksil, epoksit vb) organik polimerlere bağlanarak kararlı kompozitler oluşturabilmektedir. Sonuç olarak çözücüler açısından grafen oksit su bazlı çözücülerde iyi dağılım gösterirken, grafen ise organik çözücüler içerisinde daha iyi dağılım gösterir (Dikin vd., 2007; McAllister vd., 2007; Vickery, Patil, & Mann, 2009).

Grafen tabakaları elde etmek için uygun maliyetli bir yaklaşım olmasına rağmen, grafenin GO'e oksidasyonu, önemli ölçüde değiştirilmiş fizikokimyasal özelliklere yol açar. Fonksiyonel grupların varlığı GO'te yüksek kusur yoğunluğu yaratır, böylece mekanik, elektriksel ve termal özellikler azalır (Karlicky, Datta, Otyepka, & Zboril, 2013; Sreeprasad & Berry, 2013; Suk, Piner, An, & Ruoff, 2010).

2.3.5.2. İndirgenmiş Grafen Oksit (rGO)

Düşük üretim maliyetleri nedeniyle, orijinal bal peteği şeklindeki karbon kafes yapı geri kazanılabilirse, GO çok uygun fiyatlı bir ara ürün olabilir. GO'in indirgenmesi kimyasal, termal ve UV yöntemleri kullanılarak elde edilebilir (Chua & Pumera, 2014; Park vd., 2009; Pei & Cheng, 2012; Shah vd., 2015). GO'in indirgenmesi ile oksijen içeriğinin büyük bir kısmı kaldırılabilse de (C: O oranı 2: 1'den 246: 1'e artar) GO'in tamamen indirgenmesi zordur (Pei & Cheng, 2012). Şekil 2.9'da rGO'in yapısı gösterilmektedir.

Daha da önemlisi, GO'in indirgenmesi, karbon boşlukları, artık oksijen içeriği ve kümelenmiş beşgen ve altıgen karbon yapıları ile değiştirilmiş bir kimyasal yapıya neden olur (Bagri vd., 2010; Navarro vd., 2010). Bu kusurlar nedeniyle, GO indirgenmesi ile bozulmamış grafenin özelliklerine ulaşılamaz. GO'in indirgeme sürecini anlamak ve grafene yakın yapısal özelliklere sahip olan rGO'in başarılı sentezi, grafen bazlı materyallerin geliştirilmesinde önemli adımları temsil edecektir (Chua & Pumera, 2014; Pei & Cheng, 2012). Grafen ve türevlerinin bazı özellikleri Çizelge 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.9. İndirgenmiş Grafen Oksitin yapısı (Compton & Nguyen, 2010)

2.3.5.3. Grafen Nanopalet (GNP)

Saf grafen üretmek için geliştirilen yöntemleri daha önce açıklamıştık. Bu yöntemlerin çeşitli dezavantajları mevcuttur. Bu dezavantajlar yüksek maliyet, potansiyel bir kütle ölçeğinde üretilememe ve düşük saflık oranıdır. Düşük maliyetli grafen üretmek için oksitlenme ve indirgeme yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır fakat, bu yöntemlerde yüksek derecede oksitlenme ile çok sayıda hibridize sp^2 karbon atomu sp^3'e dönüştürülür ve bu da elektrik iletkenliğinin ve fiziksel özelliklerin ciddi şekilde bozulmasına neden olur (Shi vd., 2018). İndirgeme için ister kimyasal, ister termal isterse de UV indirgeme yöntemi kullanılsın tam indirgenme sağlanamadığı için bu özellikler geri kazanılamaz.

Düşük maliyetli yüksek kalitede üretim yapmak için bir yaklaşımda grafitten GNP elde etmektir. GNP'de tek katmanlı grafen gibi sp^2 hibritleşmesi gösteren karbon atomlarına sahiptir. Karbon atomları nedeniyle, GNP düşük kütle yoğunluğu, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik özelliklerine sahiptir (Afzal vd., 2016). GNP'ler, birkaç

katmanlı veya çok katmanlı yüksek kristalli grafenlerin bir karışımını ifade eder. GNP'deki grafen palet sayısı üretim aşamasına bağlıdır. Örneğin, çözücü ve ultrasonik sürenin seçilmesi, ortalama palet kalınlığını 3.57 ± 0.50'den 2.51 ± 0.39 nm'ye indirebilir (Zaman vd., 2012; Zaman vd., 2012). Sonuç olarak GNP'ler, çok fonksiyonlu ve yüksek mekanik performanslı polimer kompozitler geliştirmek için uygun maliyetli bir adaydır.

Çizelge 2.6. Grafen ve türevlerinin bazı özellikleri (Goenka vd., 2014; Perreault, Faria, & Elimelech, 2015)

Özellik	**Değeri**			**Birimi**
	Grafen	**GO**	**rGO**	
C:O oranı	**Oksijen yok**	**2-4**	**8-246**	-
Optik Geçirgenlik	**97,7**	**-**	**-**	**%**
Çekme Modülü	**~1100**	**220**	**250**	**GPa**
Elektriksel İletkenlik	**10^4**	**10^{-1}**	**200-10^4**	**S/cm**
Elektron Hareketliliği	**10^4-10^5**	**Yalıtkan**	**0,05-200**	**$cm^2/V.s$**
Termal İletkenlik	**~5000**	**600-2000**	**0,14-0,87**	**W/m.K**
Görece Üretim Maliyeti	**Yüksek**	**Düşük**	**Düşük**	**-**

2.3.6. Karbon Siyahı/Gözenekli Karbon (CB/CM)

Karbon siyahı ağır petrol ürünlerinin eksik yanmasıyla elde edilen karbon bazlı dolgulardan biridir. 1960'lı yıllardan beri kauçuk malzemelerde pigment ve dayanıklılığı arttırmak için dolgu olarak kullanılmıştır. Günümüzde de iletken dolgu maddesi olarak

geniş kullanım alanı vardır. Karbon siyahını diğer karbon bazlı dolgulardan avantajlı duruma getiren düşük maliyetidir.

Son yıllarda karbon teknolojisinde, mevcut üretim yöntemlerinin sürekli iyileştirilmesi ve yeni sentetik tekniklerin geliştirilmesiyle ilerleme sağlanmıştır. Grafitik karbon siyahı ile eş anlamlı olan gözenekli karbon (CM) bunlardan biridir. Gözenekli karbon malzemeler, gözenek çaplarına göre mikro gözenekli (gözenek boyutu < 2 nm), mezo gözenekli (2 nm < gözenek boyutu < 50 nm) ve makro gözenekli (gözenek boyutu > 50 nm) olarak sınıflandırılabilir (Liang, Li, & Dai, 2008). Yüksek özgül yüzey alanı, geniş gözenek hacmi, iyi düzenlenmiş ve kontrol edilebilir gözenekli yapı, karbonların benzersiz morfolojileri ve mükemmel kimyasal, mekanik ve termal stabiliteleri, enerji depolama ve dönüştürme, kataliz ve algılama dahil çeşitli uygulamalar için CB'leri çekici hale getirir (Benzigar vd., 2018). CB'lerin bazı özellikleri Çizelge 2.7'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Karbon Siyahının fiziksel özellikleri (Motaghi, Hrymak, & Motlagh, 2015)

Özellik	Değeri	Birimi
Dibutilfitalat soğurma	**1,5-5,1**	**ml/g**
Elektriksel İletkenlik	**10-100**	**S/cm**
Kütle Yoğunluğu	**100-120**	**kg/m^3**
Toplam Boyut	**30-100**	**nm**
Yüzey Alanı	**1250**	**m^2/g**
pH	**6-8**	

2.4. Kompozit Hazırlama Yöntemleri

Polimerler, karbon dolgular ile takviye edilerek üstün özellikler kazanırlar ve bu özellikler sayesinde çeşitli alanlarda kullanılırlar. Polimer KD kompozitlerin nihai özellikleri, işleme yöntemlerine ve işleme koşullarına bağlıdır (Bhattacharya, 2016).

Polimer KD kompozitlerin etkili kullanımı, KD'nun homojen dağılımına ve polimer matrisi ile KD arasındaki arayüzey etkileşimine güçlü bir şekilde bağlıdır (Tripathi, Rao, Mathur, & Jasra, 2017). Bu yüzden KD'nun polimer matrisinde dağılımı kritik bir konudur. Birçok araştırmacı tarafından KD'nun matris içinde homojen bir şekilde dağıtılarak polimer kompozit hazırlamak için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Endüstriyel üretim ve ticari olarak uygulanabilirliği açısından çözelti karıştırma, yerinde polimerizasyon ve eriyik karıştırma gibi üç yöntem ön plana çıkar.

2.4.1. Çözelti Karıştırma (Solution Mixing)

Çözelti karıştıma polimer KD kompozit hazırlamak için son derece uygun ve görece kolay bir yöntemdir. Genel olarak çözelti karıştırma yöntemi üç adımdan oluşur. Karbon dolgu ve polimer uygun bir çözücü içerisinde karıştırılır. Daha sonra elde edilen KD çözeltisi oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda polimer çözeltisine eklenir ve karıştırma işlemine devam edilir. Bu işlem ayrı ayrı yapılacağı gibi polimer ve KD direkt aynı çözücü içinde de karıştırılabilir. İkinci aşama olarak çözelti uygun bir kalıba dökülür. Son aşama ise çözücünün uzaklaştırılması, yani kurutma işlemidir. Kurutma oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir.

KD'ların basit bir karıştırma işlemi ile düzgün bir şekilde dağıtılmasının çok zor olduğu bilinmektedir. Sonikasyon KD'nun daha iyi dağılım oluşturması için kullanılan yöntemlerden biridir. Bununla birlikte, polimerin ve dolgu maddesinin çözücü ile iyi bir uyumunun olması çok önemlidir. Ancak bazen, polimer matrisi ile fonksiyonel gruplar arasında uyumluluk sorunu ortaya çıkar. Bu problemi ortadan kaldırmak için yüzey aktif madde ilavesi KD dolgunun daha iyi dağıtılmasını sağlar. Bazı durumlarda çözücü buharlaşmasından sonra aglomerasyon gerçekleşir, bu problemden kaçınmak için döndürerek kaplama yöntemi tercih edilebilir (Mittal vd., 2015). Hem organik çözücü maddeler hem de su, bu yöntemi kullanarak kompozitler üretmek için kullanılabilir. Polimer matris olarak hemen hemen tüm polimerler kullanılabilir.

Bu yöntemin başlıca dezavantajlarından biri büyük miktarda çözücü kullanılmasıdır ve bu, yöntemi seri üretim için kullanışsız yapar. Döküm işleminden sonra organik çözücünün uzaklaştırılması çevresel bir soruna yol açar (Cui, Kundalwal, & Kumar, 2016; Kaseem vd., 2016).

2.4.2 Yerinde Polimerizasyon (In situ polymerization)

Yerinde polimerizasyon yöntemi KD'yu homojen dağıtmak için etkili bir yöntem olarak görülür (Mohan, Lau, Hui, & Bhattacharyya, 2018). Uygun bir işleme tekniği olup, iki faz arasında dağılımı geliştirmek için monomerlerin polimerizasyonu sırasında KD'nun dahil edilmesine dayanır. Bu işlemde, bir çözücü içinde homojen olarak dağıtılmış KD radyasyon ya da ısı enerjisi gibi bir başlatıcı ile bir monomer çözeltisi ile karıştırılır ve daha sonra polimerizasyon reaksiyonu, sıcaklık ve zaman gibi parametreler ayarlanarak ilerler (Cui vd., 2016; Ji, Xu, Zhang, Cui, & Liu, 2016). KD'nun dağıtılmasına yardımcı olmak için dağıtıcılar eklenebilir.

Bu teknik, hem termoset hem de termoplastik polimerler kullanılarak kompozit malzemeler üretmek için kullanılabilir. Yöntem, çözelti veya eriyik karıştırma ile işlenemeyen, örneğin çözünmeyen ve termal olarak dengesiz polimerler ile kompozitlerin hazırlanması için kullanışlıdır (Bhattacharya, 2016; Tripathi vd., 2017). Bununla birlikte, polimer matrisleri ve üretim miktarları ile son derece sınırlıdır. Toksik çözücüler ve yüksek maliyet büyük ölçekli üretim için yöntemi uygunsuz kılar.

2.4.3 Eriyik Karıştırma (Melt Mixing)

Eriyik karıştırma, çok yönlü ve çözücü içermemesi açısından diğer iki yönteme göre daha caziptir. Ticari uygulamalar için büyük ölçekli üretimi kolaylaştıran düşük maliyeti ve basitliği nedeniyle, endüstriyel uygulamalar için tercih edilen bir yöntemdir (Kaseem vd., 2016; Tripathi vd., 2017). Bu yöntemde, KD erimiş halde bir polimer matris ile karıştırılır (Kaur, Adhikari, Cass, Bown, & Gunatillake, 2015). Karıştırma, ısıtma altında tek veya çift vidalı bir ekstrüderde gerçekleştirilir (Bhattacharya, 2016). Ekstrüder, vida konfigürasyonunu basitçe değiştiren, kesme ve karıştırma işleminin daha iyi kontrol edildiği çok yönlü bir cihazdır. Vida hızı, sıcaklık ve zaman parametrelerinde optimum ayar yapılarak işlem gerçekleştirilir.

Bu yöntem, çözelti karıştırma yöntemi ile karşılaştırıldığında, KD'yu dağıtmak için daha az etkili olarak kabul edilir ve uygulama düşük dolgu maddesi konsantrasyonları ile sınırlıdır (Ma vd., 2010). Yüksek ölçüde zor akışlı, erimiş polimer çoğu zaman KD'nun homojen olmayan dağılımına neden olur ve bu da işlemi hantal hale getirir.

Yüksek kesme, karıştırma sırasında bükülme, yuvarlanma KD'nun kırılmasına neden olabilir ve bu da kompozitlerin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilecek şekilde düşük boy/en oranlarına neden olur (Chatterjee & Chu, 2016).

Eriyik karıştırma, özellikle termoplastik polimerler için uygun bir yöntemdir. Eriyik karıştırma ekonomik açıdan en uygun ve çevre dostu bir yaklaşım olsa da, termal bozunmaya eğilimli polimerler için uygun bir seçenek değildir (Cui vd., 2016).

2.5. Polimer Karbon Dolgu Kompozitler

Polimer KD kompozitler esneklik, hafiflik, işleme kolaylığı ve kimyasal direnç gibi özellikleri nedeniyle yeni bir kompozit ürünü olarak endüstriyel ve akademik camianın ilgisini çekmektedir. Karbon siyahı (CB), karbon nanofiberler (CNF), gözenekli karbon (CM), karbon nanotüp (CNT) ve grafen türevleri gibi karbon dolguların polimer matris içerisine az miktarda eklenmesiyle polimerik malzemenin elektrik, mekanik ve termal özelliklerinin önemli ölçüde arttığı gözlemlenmiştir (Guo et al., 2018; Huynh et al., 2018; Yunlong Li, Wang, Wang, & Xing, 2018; Mallakpour & Ezhieh, 2018; Mohan et al., 2018; Nadiv vd., 2018; G. Shi vd., 2018). Bu artış KD'nun özellikleri ve polimer matris içerisinde homojen dağılımına yakından bağlıdır (Sahoo vd., 2010). Bu nedenle, uygun polimer matris, çözücü, karbon dolgu kompozit hazırlama yönteminin seçimi ve karbon dolgu maddelerinin kritik miktarının belirlenmesi, polimer biliminde önemli hususlardır.

KD'lar arasında ön plana çıkan şüphesiz ki tek tabaka grafendir, fakat maliyeti büyük ölçekli polimer/grafen kompozit üretimini engellemektedir. Bu noktada maliyeti daha düşük olan GNP, GO, rGO ve CB gibi KD'lar ile elde edilen kompozitlerin araştırılması önem kazanmaktadır. Polimer KD kompozitlerin optik, elektrik, mekanik ve termal özelliklerinin belirlenmesi kullanım alanları için son derece önemlidir. Bu özellikler belirlenip ihtiyaca uygun olarak standart bir şekilde ve uygun maliyette üretilebilmesi kullanım alanlarını genişletecektir. Polimer-KD kompozitlerin üretimi, özellikleri ve kullanımlarının gözden geçirilmesine dayanarak, kompozitlerin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini iyileştirmek için umut verici bir etken olduğu ve birçok alanda geniş potansiyel uygulamalara sahip olduğu açıktır. Bu kullanım alanları bölüm 2.6'da ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.5.1. Polimer KD Kompozitlerin Elektriksel Özellikleri

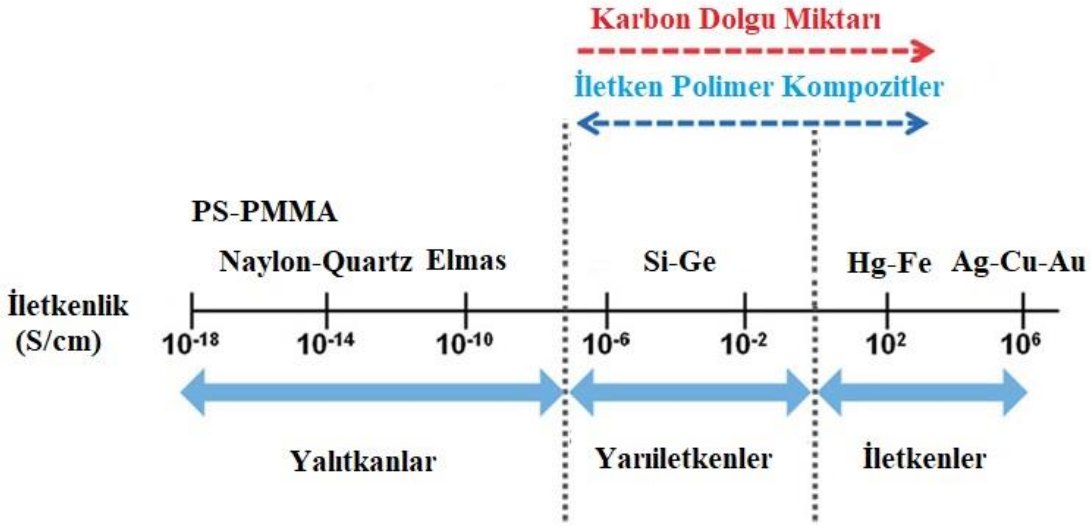
PMMA, PVC, PVA, PP, PC, PE ve PS gibi çeşitli polimerler elektriksel olarak iletken polimer KD kompozitleri hazırlamak için matris olarak yaygın bir şekilde araştırılmışlardır (Du & Cheng, 2012). Bu polimerler bilindiği gibi elektriksel olarak yalıtkandır ve elektriksel iletkenlikleri 10^{-14} ila 10^{-17} S/cm arasında değişir. Bu özelliğinin yanında, işlenebilirliği ve yüksek elastisite gibi dikkat çekici özellikleriyle, genellikle elektrik ve elektronik endüstrilerinde ve uygulamalarında yalıtım malzemesi olarak kullanılırlar. Düşük mekanik özelliklerin yanı sıra düşük termal ve elektrik özellikleri bu malzemelerin uygulama alanlarını sınırlar.

Karbon dolgu maddeleri genellikle 10^{2} ila 10^{5} S/cm aralığında elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu üstün elektriksel iletkenliğe sahip KD'ların polimer matrisine eklenmesiyle kompozitin elektriksel iletkenliği önemli ölçüde artar. Polimer matrisinin elektriksel iletkenliğindeki artış, eklenen KD'nun tipine, dağılımına, boy/en oranına, yüzey işlevselliğine, yükleme miktarına ve kompoziti hazırlama yöntemi gibi birçok faktöre bağlıdır (Kaseem vd., 2016; Punetha vd., 2017; Tripathi vd., 2017).

Elektrik iletimine göre polimer kompozitleri yalıtkan, yarıiletken ve iletken olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür. Bu ayrım en iyi hacim iletkenliği (Siemens/cm) veya yüzey iletkenliği (Siemens) ile tanımlanabilir. Bu tanımı aynı zamanda iletkenliğin tersi olan direnç üzerinden de yapmak mümkündür. Şekil 2.10'da elektrik iletimine göre polimer kompozitlerin sınıflandırılması gösterilmiştir.

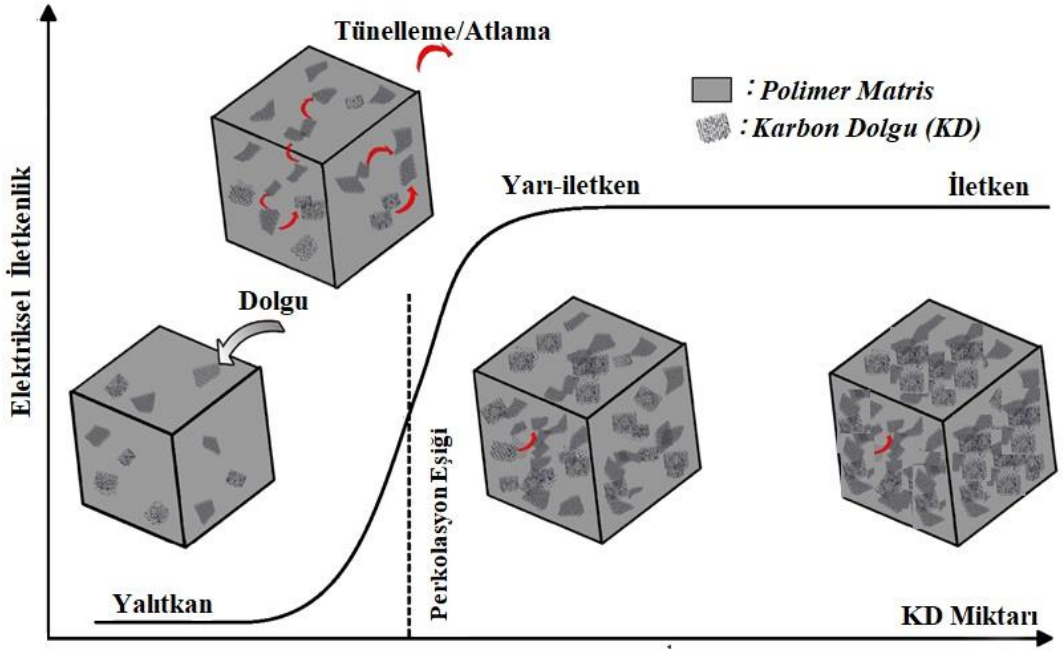
Son yıllarda gelişmiş polimer malzemelerin eşsiz bir grubu olarak, polimerin esnekliğini ve/veya iletkenliğini dolgu maddelerinin farklı özellikleri ile birleştiren iletken polimer kompozitler ön plana çıkmıştır. İletken olmayan bir polimer matrisine, alüminyum nitrat, bor nitrat, metalik parçacıklar, geçiş metali oksitleri ve karbon dolgular gibi iletken dolgular eklenerek iletken polimer kompozitler elde edilmiştir (Huynh vd., 2018; Luo & Wong, 2000). 1 μm'den daha küçük boyutlardaki parçacıklar, bir polimer matrisine iletken dolgu maddeleri olarak eklendiğinde, elde edilen malzeme, yarıiletken bir seviyeye sahip bir iletken polimer nanokompozit olarak adlandırılır (Yuan, 2008). Metal dolgu malzemelerinin iletkenliği karbon dolgu maddelerinden daha yüksek olmasına rağmen, birçok metal oksitlenmeye eğilimlidir ve bu yüzeylerinde yalıtım tabakası oluşturur. Bu kimyasal özellik, asit içermeyen ortam koşullarında oksidasyona

karşı stabiliteleri nedeniyle polimer karbon dolgu kompozitlere ilgiyi arttırır (Huynh vd., 2018).



Şekil 2.10. Elektrik iletimine göre polimer kompozitler

Polimer KD kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri perkolasyon (sızma) teorisi ile incelenir. Grafen ve türevleri, karbon nanotüpler, karbon siyahı ve karbon fiberler en çok kullanılan karbon dolgulardır. Şekil 2.11'de gösterildiği gibi yalıtkan polimer matrisi içerisine bu karbon dolgular eklenmeye başladığında elektriksel iletkenlik artmaya başlar. İletkenlikteki bu küçük artışlar karbon dolgular arasındaki elektron tünelleme/atlama ile açıklanmaktadır. Kompozitteki KD miktarının arttırılmasıyla kritik bir değerde iletkenlik önemli ölçüde artar. Bu değer perkolasyon eşiği olarak isimlendirilir. Bu tür kompozitlerin iletkenliği, polimer matrisi içinde dolgu parçacıklarının iletken yollarının oluşmasından kaynaklanır. Perkolasyon eşiğinden sonra, iletken karbon dolgu maddeleri polimer matrisi boyunca sürekli bir ağ oluşturur ve bir yalıtkandan bir yarıiletken veya iletkene dönüşür. Elektriksel iletkenlik KD eklenmesi ile belirli bir noktaya kadar artar ve bu noktada doyum gerçekleşir. Literatürdeki Polimer-KD kompozitlerin elektriksel özellikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.



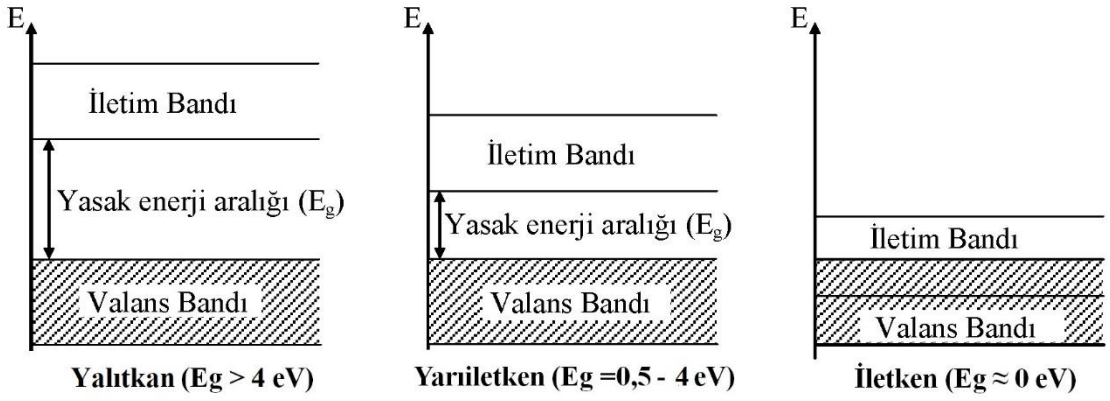
Şekil 2.11. Dolgu içeriğinin artmasıyla kompozit içerisinde iletim mekanizma şematik gösterimi

İletken yolların oluşumu kullanılan polimer matrisi, karbon dolgunun özellikleri ve konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Ayrıca parçacıkların şekli, boyutları kadar önemlidir. Karbon nanotüpler veya grafen gibi yüksek bir boy/en oranına sahip dolgu maddelerinin küresel parçacıklardan, örneğin karbon siyahından daha iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. Perkolasyon eşiğinin, dolgu maddesinin artan boy/en oranı ile azaldığı görülmüştür (Kaur vd., 2015). Ayrıca, dolgu maddesinin nano boyutta olması tünelleme/atlama mesafesini azaltabilir (Zambrzycki & Fraczek-Szczypta, 2018).

Polimer kompozitlerdeki elektrik iletimi ve optik soğurma gibi olayları açıklamak için bant teorisi kullanılır ve tüm katı hal cihazların (transistörler, güneş pilleri, vb.) anlaşılmasının temelini oluşturur. Bir katıdaki elektron hareketlerini açıklamak için bant teorisi oldukça faydalıdır. Bant teorisine göre tek, izole edilmiş bir atomun elektronları, her biri ayrı bir enerji seviyesine sahip atomik orbitalleri işgal eder. Her atomda belirli bir sayıda elektron bulunur ama elektriksel iletkenlik ve atomların bağlanması dış yörünge elektronları tarafından belirlenir. İki özdeş atom bir moleküle dönüşecek şekilde birleştiğinde atomik orbitalleri üst üste gelir. Pauli dışlama ilkesi, iki elektronun bir

atomda aynı kuantum sayılarına sahip olmayacağını belirtir. Yani, iki özdeş atom, bir molekül oluşturmak için birleşirse, her atomik orbital, farklı enerjinin iki moleküler orbitaline ayrılır ve böylece, önceki atomik orbitallerdeki elektronlar, aynı enerjiye sahip olmadan yeni orbital yapıyı oluştururlar. Makroskopik bir katıdaki atom sayısı çok olduğundan ($N \sim 10^{22}$), orbitallerin sayısı çok büyüktür ve dolayısıyla enerjide çok yakındırlar. Bitişik seviyelerin enerjisi o kadar birbirine yakındır ki, bunlar bir devamlılık, bir enerji bandı olarak düşünülebilir.

Elektronların enerji dağılımı, atomlar arasındaki mesafeye bağlıdır. Elektronların dış yörüngelere ait enerji bantları, iç yörüngelerdeki enerji bantlarından daha geniştir. Çünkü iç yörüngelerdeki elektronlar komşu atomlardan daha az etkilenmektedirler. Yarılmadan sonra dış bantlar üst üste binebilir. Genellikle dış bantlarda kuantum durumları ya boş ya da kısmen doludur. Bantlar oluştuktan sonra, bantlar arasındaki elektron geçişleri Pauli dışlama ilkesine göre başlar ve istatistiksel denge kuruluncaya kadar devam eder. Böylece alt bantlar üst banttaki elektronlarla doldurulur. Şekil 2.12'de gösterildiği gibi dolu banda değerlik (valans), üstteki boş banda ise iletim bandı adı verilir. İletim ve valans bandı arasında elektronların bulunmadığı enerji aralığına, yasak enerji aralığı (E_g) denir. Genellikle değerlik ve iletim bantları arasındaki merkezde ise Fermi Seviyesi bulunur.



Şekil 2.12. Bant teoremine göre yalıtkan, yarıiletken ve iletkenlerin şematik gösterimi

Yasak enerji aralığının büyüklüğüne göre polimer kompozitleri yalıtkan, yarıiletken ve iletken olmak üzere üç gruba ayırmak mümkündür. İletkenlerde valans bant ve iletim bandı üst üste gelmiş durumda yani yasak enerji aralığı 0 eV, yarıiletkenlerde 0,5-4.0 eV ve yalıtkanlarda bu değer 4 eV'tan daha büyüktür (Strehlow & Cook, 1973).

Doğada çoğu atom bir araya geldiğinde üç boyutta periyodik olarak dizilerek kristal yapı oluşturmaktadır. Düzgün olmayan atom dağılımları ise amorf olarak adlandırılır. Amorf yarıiletkenler için, örgü içindeki düzensizlikler, delokalize elektronik durumlara ve bant yapısına yol açar (Arif vd., 2016; Aziz vd., 2017). Bu nedenle bant yapısının kalitesi, kusurlara (örneğin kirlilikler ve kristalit sınırları gibi) oldukça duyarlıdır.

2.5.2. Polimer KD Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

KD'lar olağanüstü mekanik özelliklere sahip olduğundan Polimer-KD kompozitlerin geliştirilmesi için mükemmel adaylar haline gelmiştir. Bu KD'lardan az miktarda polimer matrise dahil edilmesiyle mekanik özellikler muazzam derecede artar. Bu artış beklendiği gibi kullanılan polimere, KD'nun cinsi, dağılımı, fonksiyonelleştirilmesi, polimer matrisi ile arasındaki ara yüzey etkileşimi, hazırlama tekniği ve diğer birçok faktöre dayanan bir varyasyon gösterir (Punetha vd., 2017). Bu faktörler doğru ayarlanamadığı zaman saf polimere göre kompozitin mekanik özelliklerinde azalma gözlemlenebilir.

Üstün mekanik özellikler, sadece dolgu maddesi, polimer matrisine güçlü bir şekilde bağlandığında elde edilebilir. Polimer matrislere KD'ların eklenmesinin, elastik modül ve çekme dayanımını önemli ölçüde etkileyebileceği açıktır. Bununla birlikte, durum bazında gelişimin düzeyi değişmektedir. Literatürdeki hazırlanan örneklerin standart olmaması ve birbiri arasında kıyaslama yapılabilmesinin zorluğundan dolayı Çizelge 2.9'da saf polimere göre elastik modül ve çekme dayanımındaki % artış verilmiştir.

KD'ların polimer matrislerin güçlü ve hafif kompozit malzemeler haline gelmesini sağlar. Bu avantajlarından dolayı hafif benzin depoları, güçlü rüzgar türbinleri, medikal implantlar, spor ekipmanları ve haftalarca taze yiyecekleri tutan plastik kaplar

üretmek için idealdir ve daha hafif, daha fazla yakıt verimli uçak ve araba parçaları yapmak için de kullanılabilirler (Du & Cheng, 2012).

2.5.3. Polimer KD Kompozitlerin Termal Özellikleri

Çoğu polimerin ısı akışını iletmede zayıf bir yetenek göstermesi nedeniyle, KD'ların termal iletkenliklerini desteklemesi uzun zamandır araştırılmaktadır. Elektriksel ve mekanik özelliklere benzer şekilde, KD'lar yüksek termal iletkenlik, yüksek termal kararlılık ve termal arayüz direnci üzerindeki geometrik etkilerinden dolayı matriste bir iletken ağ oluşturarak polimer kompozitlerin termal özelliklerini önemli ölçüde artırabilir (Punetha vd., 2017). Bu artış elektriksel ve mekanik özelliklerde olduğu gibi birçok parametreye bağlıdır. Ek olarak, KD'ların polimer matrisine katılması, polimer zincirleri üzerindeki kısıtlama etkisiyle ilişkili olan polimerin camsı geçiş ve erime sıcaklıklarını değiştirir (Kaseem vd., 2016). Termal genleşme, Polimer-KD kompozitlerin bir başka önemli özelliğidir. KD'lar bir polimer matrisinin termal genleşmesini önemli ölçüde düşürebilir (Du & Cheng, 2012). KD'lar yüksek termal kararlılığı nedeniyle, polimer matrislere katıldığında, ısıl stabilitesini ve alev geciktiriciliğini önemli ölçüde artırabilmektedir. Bu özelliği nedeniyle KD'lar alev geciktiricilere alternatif olarak işlev görebilmektedir.

Bir kompozitin termal özellikleri, işleme koşullarının ve kompozit malzemenin uygulama alanının seçilmesinde çok önemli bir faktördür. Elektrikli otomobiller için Li-ion aküler gibi yüksek güçlü elektroniklerin geliştirilmesi, etkili bir termal yönetim gerektirmektedir, çünkü normal çalışma aralığının ötesindeki sıcaklık artışı elektronik performansa zarar vermektedir (Shi vd., 2018).

Teorik ve deneysel sonuçlara dayanarak, polimer matrislerin ısıl iletkenliği, küçük miktarlarda KD yüklemesi ile önemli ölçüde geliştirilebilir. Literatürdeki Polimer-KD kompozitlerin termal iletkenliklerindeki % artış Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.8. Polimer KD Kompozitlerin Elektriksel Özellikleri

Polimer	*KD*	*Perkolasyon Eşiği, R_σ (%)*	*Elektriksel İletkenlik, σ_{max} (S/cm)*	*Referans*
PMMA	MWCNT[x]	0,084[a]	2	(Schmidt, Kinloch, Burgess, & Windle, 2007)
PMMA	Grafen[z]	3[b]	$2x10^{-2}$	(Wang, Chong, Zhang, Yang, & Lu, 2018)
PMMA	GNP[y]	1,2[a]	10^{-4}	(Xu, Erricolo, Dutta, & Stroscio, 2012)
PMMA	GO[x]	0,16[b]	$64x10^{-2}$	(Pham, Dang, Hur, Kim, & Chung, 2012)
PMMA	GO[x]	0,3[b]	$91,2x10^{2}$	(Sharif, Arjmand, Moud, Sundararaj, & Roberts, 2017)
PMMA	GO[y]	0[b]	$85,9x10^{-4}$	(Fan, Gong, Nguyen, & Duong, 2015)
PS	MWCNT[x]	0,8[a]	10^{-7}	(Ayesh, Ibrahim, & Aljaafari, 2013)
PS	MWCNT[z]	0,05[a]	$798x10^{-5}$	(Sachdev vd., 2014)
PS	Grafen[x]	~0,05[b]	$205x10^{-3}$	(Zhao vd., 2018)
PS	Grafen[x]	<0,047[b]	$104x10^{-2}$	(Cui & Zhou, 2018)
PS	GNP[y]	~2[a]	10^{-2}	(Srivastava & Mehra, 2008)
PS	GO[x]	0,08[b,x]	$205x10^{-3}$	(Long vd., 2013)
PS	CB[x]	12[b]	$\sim10^{-5}$	(Costa & Henry, 2011)
PS	CB[y]	30-40[a]	$973x10^{-4}$	(Contreras, Escobar, Fontes, & Gallardo, 2011)
PS	CB[z]	5,21[b]	$\sim10^{-5}$	(Tan, Song, Cao, & Zheng, 2011)
PVA	MWCNT[x]	0,47[b]	$37,1x10^{-2}$	(Goumri, Lucas, Ratier, & Baitoul, 2016)
PVA	TRGO[x]	0,48[a]	$20,4x10^{-2}$	(Goumri vd., 2016)
PVA	CRGO[x]	0,8[a]	$1,6x10^{-2}$	(Goumri vd., 2016)
PP	Grafen[z]	0,63[a]	$\sim10^{-5}$	(Yoon, Shanmugharaj, Choi, & Ryu, 2011)
PP	GNP[x]	12[a]	$\sim10^{-3}$	(Li vd., 2011)
PP	GO[y]	1,52[a]	$3x10^{-3}$	(Milani vd., 2013)
TPU	GNP[x]	7[a]	~9	(Cataldi, Ceseracciu, Marras, Athanassiou, & Bayer, 2017)

a:Kütle, b:Hacim, x: Çözelti Karıştırma, y: Yerinde Polimerizasyon, z: Eriyik Karıştırma

Çizelge 2.9. Polimer KD Kompozitlerin Mekanik Özellikleri

Polimer	*KD*	*Mekanik Modül, E (% artış)*	*Çekme Dayanımı (% artış)*	*Referans*
PMMA	MWCNT[x]	90	260	(Blond vd., 2006)
PMMA	MWCNT[z]	0	0	(Gorga & Cohen, 2004)
PMMA	Grafen[z]	7	3	(Vallés, Abdelkader, Young, & Kinloch, 2015)
PMMA	GO[y]	29,9	15	(Song vd., 2011)
PMMA	CRGO[y]	-	60,7	(Du & Cheng, 2012)
PMMA	CRGO[y]	35,8	-1,9	(Potts vd., 2011)
PMMA	CRGO[x]	86	20	(Ramanathan vd., 2008)
PMMA	rGO[y]	13	-41	(Tripathi, Saini, Gupta, & Choudhary, 2013)
PS	MWCNT[x]	42	25	(Qian & Dickey, 2000)
PS	MWCNT[x]	120	50	(Safadi, Andrews, & Grulke, 2002)
PS	MWCNT[z]	100	10	(Andrews, Jacques, Minot, & Rantell, 2002)
PS	GO[x]	57,2	69,5	(Fang, Wang, Lu, Yang, & Nutt, 2009)
Epoksi	GO[y]	16	-75	(Wan vd., 2014)
Epoksi	Grafen[x]	23	11	(Yang vd., 2011)
Epoksi	MWCNT[x]	2,5	13	(Yang vd., 2011)
Epoksi	MWCNT[x]	54	62	(Špitalský vd., 2009)
HDPE	MWCNT[z]	57	58	(El Achaby & Qaiss, 2013)
HDPE	Grafen[z]	87	77	(El Achaby & Qaiss, 2013)
PVA	MWCNT[x]	3	6	(Yuanqing Li, Yang, Yu, Zheng, & Liao, 2011)
PVA	GO[x]	150	88	(Cheng vd., 2012)
PVA	GO[x]	62	76	(Liang vd., 2009)
PVA	MWCNT[x]	46	52	(Hou vd., 2009)
PP	MWCNT[z]	270	400	(Jose, Dean, Tyner, Price, & Nyairo, 2007)
PP	Grafen[z]	75	75	(Songvd., 2011)
PP	GNS[z]	100	81	(Steurer, Wissert, Thomann, & Mulhaupt, 2009)
TPU	GNP[x]	30	-	(Cataldi vd., 2017)
TPU	Grafen[x]	43	-22	(Nguyen vd., 2009)
PU	MWCNT[x]	140	20	(He, Zhang, Gao, & Wu, 2009)
PU	MWCNT[y]	35	114	(Kuan vd., 2005)

x: Çözelti Karıştırma, y: Yerinde Polimerizasyon, z: Eriyik Karıştırma

Çizelge 2.10. Polimer KD Kompozitlerin Termal Özellikleri

Polimer	*KD*	*Yükleme Miktarı (%)*	*Termal İletkenlik % Artış*	*Referans*
PMMA	Grafen[z]	5,67[b]	248	(Wang vd., 2018)
PPS	MWCNT[z]	20[a]	295	(Khan vd., 2013)
PPS	Grafen[z]	30[a]	768	(Khan vd., 2013)
PS	Grafit[z]	9,2[a]	398	(Wu vd., 2017)
PS	Grafen[z]	15[a]	472	(Bai vd., 2017)
PS	Grafen	10[b]	87,5	(Tu vd., 2016)
PS	Grafen	0,957	~110	(Zhao vd., 2018)
PC	GO	3[a]	21	(Potts, Murali, Zhu, Zhao, & Ruoff, 2011)
PC	Grafen[z]	15	176	(Wegrzyn, Ortega, Benedito, & Gimenez, 2015)
PS	CRGO	2[a]	260	(Fang, Wang, Lu, Yang, & Nutt, 2010)
Epoksi	TRGO	25[b]	3000	(Yu, Ramesh, Itkis, Bekyarova, & Haddon, 2007)
Epoksi	Grafen[y]	1,5[a]	~25	(Teng vd., 2011)
Epoksi	Grafen[y]	1[a]	23,8	(Yang vd., 2011)
Epoksi	MWCNT[z]	1[a]	62	(Chatterjee vd., 2012)
Epoksi	Grafen[z]	1[a]	23,8	(Chatterjee vd., 2012)
PVA	Grafit[x]	10[a]	580	(Alam vd., 2017)
PP	Grafen[z]	16[a]	300	(Imran, Lou, & Shivakumar, 2018)
PP	Grafit[x]	10[a]	595	(Alam vd., 2017)
PP	GNP[z]	50[a]	>400	(Kalaitzidou, Fukushima, & Drzal, 2007)
PA-6	rGO[y]	10[a]	112	(Ding vd., 2014)
HDPE	GNP[z]	8[a]	52	(Asmatulu, Khan, Reddy, & Ceylan, 2015)
LLDPE	TRG[z]	3[a]	160	(Vasileiou, Kontopoulou, & Docoslis, 2014)

a:Kütle, b:Hacim, x: Çözelti Karıştırma, y: Yerinde Polimerizasyon, z: Eriyik Karıştırma

2.6. Polimer Karbon Dolgu Kompozitlerin Kullanım Alanları

Optik, elektrik, mekanik ve termal özelliklerin belirlenerek şeffaf, iletken, esnek ve ısıya dayanıklı gibi ihtiyaca uygun polimer karbon dolgu kompozit üretilebilmesi, bu kompozitleri neredeyse her alanda kullanılabilir kılmıştır. Polimer KD kompozitlerin uygulama alanları Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13. Polimer KD kompozitlerin uygulama alanları

2.6.1. Enerji Depolama

Son yıllardaki yapılan çalışmalar emisyonsuz ve fosil yakıtların dışındaki enerji kaynaklarına odaklanmıştır. Bu noktada ise enerji depolama kritik konulardan biridir. Polimer KD kompozitlerin enerji depolama alanında kullanımı Şekil 2.14'te gösterilmiştir.

Otomotiv endüstrisinde elektrikli araçlar, karbon salınımı içermeyen, yenilenebilir enerji kaynaklarına uygunluk, minumum enerji kaybı ve uzun ömürleri ile

son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Geleneksel enerji depolama sistemleri ağır, aşındırıcı ve kolayca hasar görür bir yapıdadır (Chan vd., 2018). Kurşun asitli bataryalar ağırlığın önemli olmadığı birçok ekonomik uygulamada kullanılır. Ancak aşındırıcı elektrolitler ve kurşun nedeniyle çevre dostu değildirler. Bunlara ek olarak ağırlığından dolayı otomotiv endüstrisi için uygun değildir.



Şekil 2.14. Polimer KD kompozitlerin enerji depolama alanında kullanımı

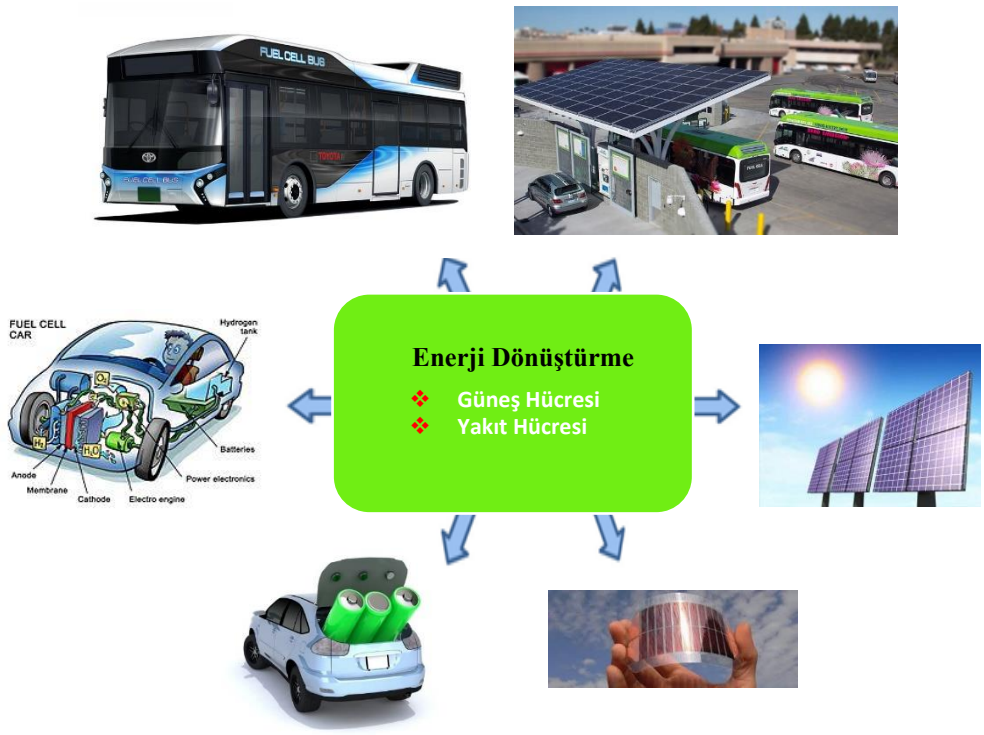
Süper kapasitörler, elektrokimyasal kondansatörler olarak bilinen, yüksek güç yoğunluğu, uzun döngü ömrü ve hızlı şarj/deşarj olma özelliğine sahip enerji depolama cihazlarıdır. Polimer kompozitlerden üretilen süper kapasitörler piyasanın performans gereksinimini sağlayacak düzeydedir (Cataldi vd., 2017; Inzelt, 2017; Zhang, Liu, Pan, & Li, 2018).

Son yıllarda yapılan çalışmalar polimer KD kompozitlerin enerji depolama uygulamalarında geleneksel şarj edilebilir lityum bataryaları geride bıraktığı rapor edilmiştir (Ponnamma & Sadasivuni, 2015b). Ayrıca gözenekli karbon (CM), Karbon nanotüp (CNT) ve grafen bazlı Lityum-iyon bataryalara (LIB) literatürde sıkça rastlanmaktadır (Benzigar vd., 2018; Chan vd., 2018; Punetha vd., 2017; Raccichini, Varzi, Passerini, & Scrosati, 2015). Karbo dolgu bazlı Lityum-iyon bataryalar (LIB)

standart hidrojen hücresine ve düşük ağırlığına karşı yüksek potansiyelinden dolayı umut verici depolama sistemlerinden biri olarak kabul edilmekdir (Potts, Dreyer, Bielawski, & Ruoff, 2011).

2.6.2. Enerji Dönüştürme

Kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtların hızlı tüketimi, ağır doğal kaynak tükenmesine yol açmıştır. Ayrıca fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği ve iklim değişikliği giderek ağırlaşmaktadır. Birçok araştırmacı fosil yakıtlar tam olarak tüketilmeden önce ticari uygulamalar için temiz, ucuz ve sürdürülebilir enerji geliştirmeye odaklanmıştır (Zhu, Liu, Mahmood, & Hou, 2015). Polimer KD kompozitlerin enerji dönüştürme alanında kullanımı Şekil 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.15. Polimer KD kompozitlerin enerji dönüştürme alanında kullanımı

Giderek artan küresel enerji talebi ve bunun getirisi çevre kirliliğinin hızla artması toplumları sürdürülebilir ve temiz enerjiye yönlendirmiştir. Güneş enerjisi en temiz ve en az kısıtlı enerji kaynağı olarak geleneksel fosil yakıtlara alternatif olarak kabul edilir. Ticari güneş hücreleri yüksek verimli silikona dayanmaktadır. Ancak silikonun bu yüksek verimliliği, yüksek maliyeti nedeniyle kısıtlanır. Son yıllarda bu engelin üstesinden gelmek için ucuz, toksik olmayan, yüksek stabiliteye ve yüksek verimliliğe sahip güneş hücreleri geliştirilmeye odaklanılmıştır (Sookhakian vd., 2014).

Polimer KD kompozitlerin ölçeklenebilirliği, uyumluluğu, pratik uygulanabilirliği, düşük maliyeti ve yüksek verimi ile güneş hücrelerinde kullanımı cazip hale gelmiştir (Jang vd., 2016; Mohan vd., 2018; Punetha vd., 2017; Zhan vd., 2017).

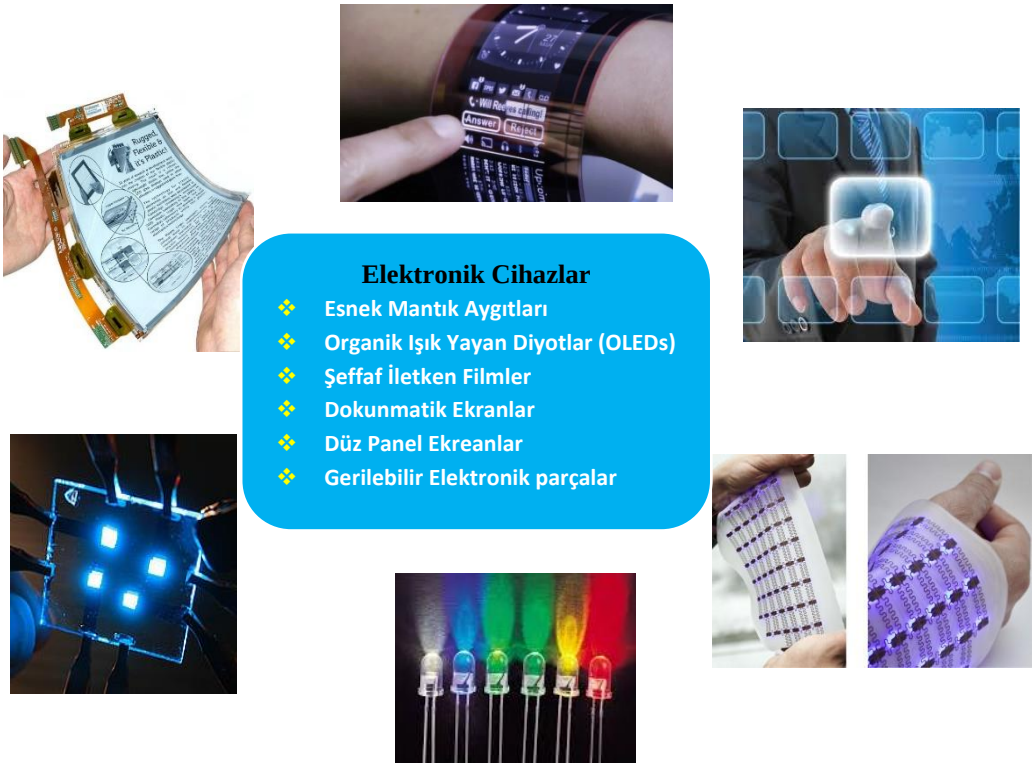
Yakıt hücreleri uzun zamandır çevreye yayılan gazlar olmadan hidrojen ve oksijenden, elektrik ve su üreten emisyonsuz bir enerji kaynağı olarak düşünülmüştür. Yakıt hücrelerine güç sağlamak için hidrojen, metanol, formik asit ve atık su gibi çeşitli yakıtlar araştırılmıştır. Bununla birlikte yüksek maliyet, etkisiz stabilite gibi çeşitli engeller yakıt hücresinin ticarileşmesini engellemiştir (Zhu vd., 2015).

Polimer KD kompozitler mükemmel elektriksel iletkenliği, olağanüstü mekanik özellikleri, termal kararlılığı ve elektrokimyasal özellikleri ile yakıt hücreleri için umut verici aday olarak karşımıza çıkar (Ponnamma & Sadasivuni, 2015b; Punetha vd., 2017; Zhao vd., 2018).

2.6.3. Elektronik Cihazlar

Gözenekli karbon, karbon fiberler, karbon nanotüp ve grafen gibi karbon dolgular optik, elektrik ve mekanik özelliklerinden dolayı birçok endüstriyel uygulamalarda karşımıza çıkar. Karbon nanotüp ve grafen şeffaf polimer kompozitlerde potansiyel adaylar olarak kabul edilmektedir (Zhang, Zhou, Wang, Liu, & Zhang, 2015). Elektronik malzemelerin mekanik özelliklerinin arttırılma ihtiyacı özellikle taşınabilir, biyo uyumlu ve giyilebilir elektronik cihazlar için esnek ve gerilebilir şekil uyumlu uygulamalar için polimer KD kompozitlere artan bir ilgi uyandırmaktadır. Esnek elektroniğin ticari uygulamalarının 2028 yılında 300 milyar doları aşan bir pazar payına ulaşacağı düşünülmektedir (Shi vd., 2018). Polimer KD kompozitler esnek mantık aygıtları,

organik ışık yayan diyotlar (OLED), şeffaf iletken filmler, dokunmatik ekranlar, düz panel ekranlar, gerilebilir elektronik parçalar gibi elektronik cihaz uygulamalarında karşımıza çıkar (Şekil 2.16) (Jang vd., 2016; Potts, Dreyer, vd., 2011; Punetha vd., 2017; Shi vd., 2018; Zhan vd., 2017).



Şekil 2.16. Polimer KD kompozitlerin elektronik cihazlar alanında kullanımı

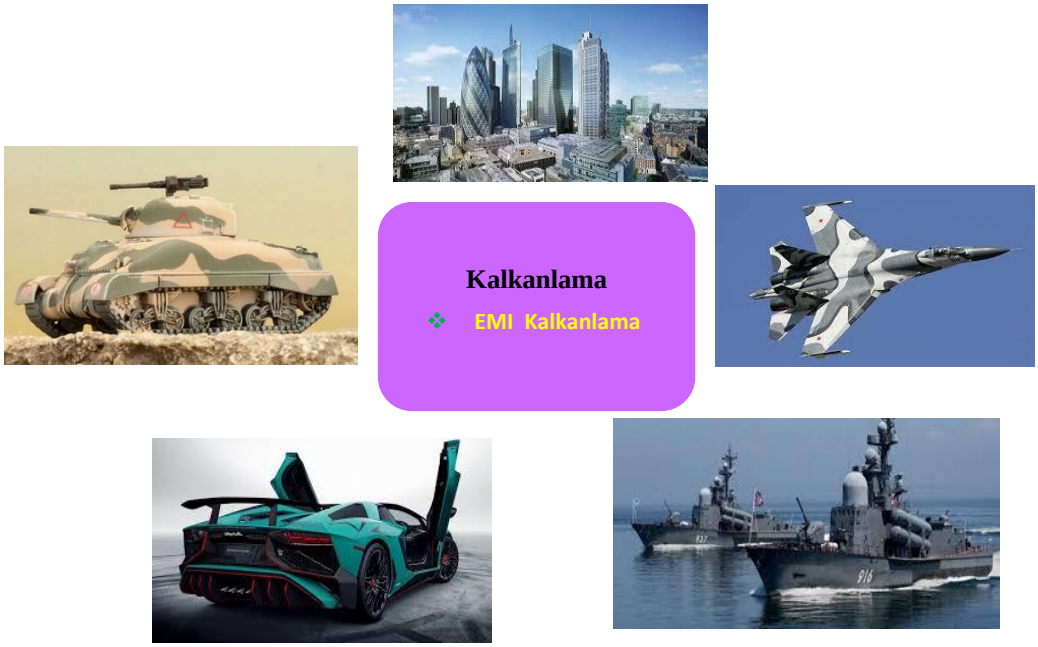
2.6.4.Elektromanyetik Etkileşim (EMI) Kalkanlaması

Elektromanyetik indiksiyon, çalışan elektrik devreleri tarafından yayılan elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanır. Günümüzde elektronik cihazlar hayatımızın ayrılmaz bir parçasıdır. Bu cihazlardan yayılan elektromanyetik radyasyon diğer hassas cihazların çalışmasını engelleyip performansını düşürebilir. Ayrıca insan hayatını kolaylaştırmanın yanında sağlık için ciddi bir tehdit haline gelen elektromanyetik kirliliğe neden olur (Liu vd., 2018). Bu nedenlerden dolayı elektromanyetik etkileşim

(EMI) kalkanlaması anlamlı bir çalışma haline gelerek birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir (Ponnamma & Sadasivuni, 2015a).

EMI kalkanlamanın atası Faraday Kafesi olarak bilinir. 1821 yılında Michael Faraday yaptığı çalışmasında iletken bir kafesin elektrik alanının sıfır olduğunu göstermiştir. Bakır ve alüminyum gibi metaller yüksek elektriksel iletkenliği nedeniyle EMI kalkanlama için kullanılan yaygın malzemelerdir. Ancak pahalı, ağır ve korozyona karşı eğilimli oldukları için yeni arayışlar ortaya çıkmıştır.

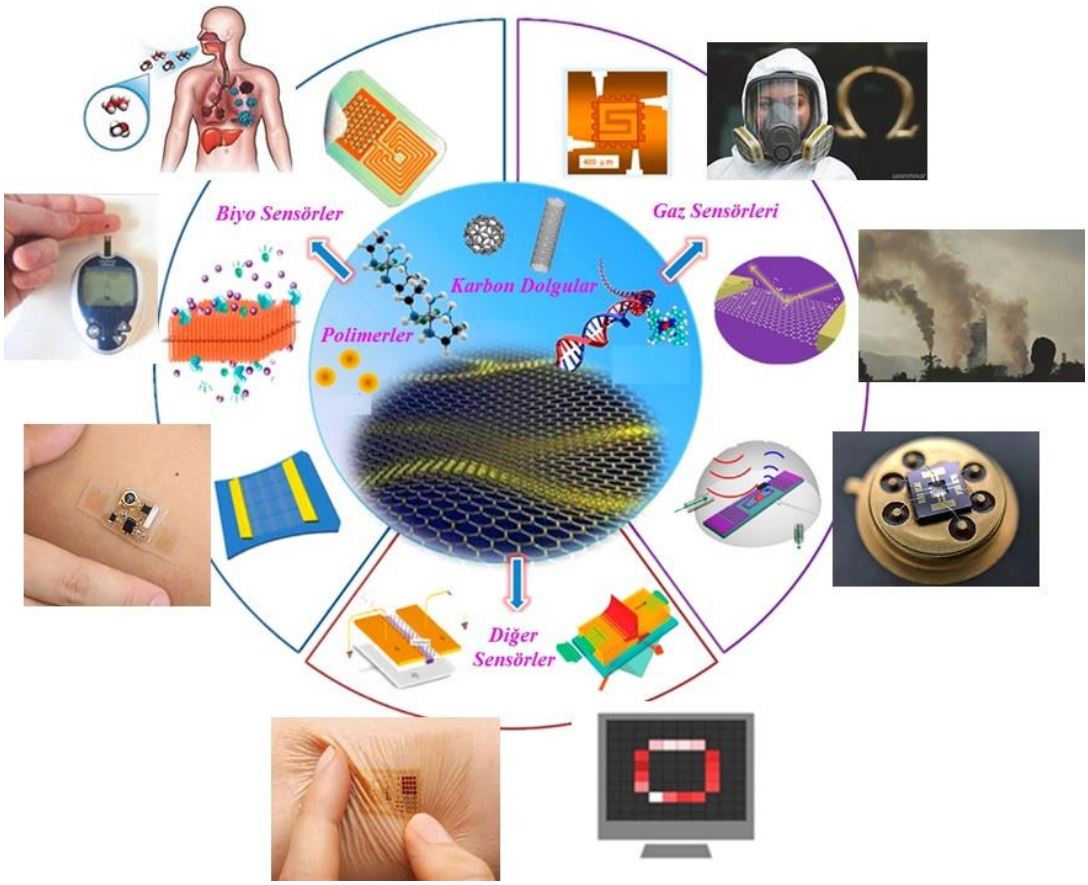
Polimer KD kompozitler hafiflik, esneklik, fiziksel direnç, hava koşullarına dayanıklılık ve düşük maliyet gibi özelliklere sahiptir. Bunlara ek olarak düşük perkolasyon eşiği ve elektriksel iletkenliği nedeniyle EMI kalkanlama için ideal malzemelerdir (Huynh vd., 2018; Liu vd., 2018; Mohan vd., 2018) ve Şekil 2.17'de gösterildiği gibi uçak, gemi, tank, araba ve binalardan elektronik ambalajlara kadar birçok EMI uygulamasında kendine yer bulur (Potts, Dreyer, vd., 2011; Srikanth & Raju, 2015).



Şekil 2.17. Polimer KD kompozitlerin kalkanma malzemesi olarak kullanımı

2.6.5. Sensörler

Günümüze kadar algılama için karbon bazlı malzemelerin kullanımı yaygın olarak incelenmiş olmasına rağmen seçici algılama talebi, çevresel izleme, güvenlik, tıbbi teşhis, vb. alanlarda gereksinim sebebiyle hala ilgi görmektedir (Benzigar vd., 2018). Bir sensör fiziksel özelliklerdeki varyasyonları tespit eder ve değişiklikleri ölçülebilir sinyal yanıtlarına dönüştürür. Üstün fizikokimyasal özelliklere sahip polimer KD kompozitler algılama uygulamaları için ümit vaat eden adaylar olarak kabul edilmektedir ve gelecekte konvansiyonel sensörlerin yerini alması beklenmektedir. Şekil 2.18'de gösterildiği gibi sensörleri 3 grupta toplamak mümkündür.



Şekil 2.18. Sensörler

2.6.5.1. Gaz Sensörleri

Son yıllarda özellikle zehirli gazlar giderek büyüyen bir çevre sorunu haline gelmiştir. Gaz sensörleri, gaz bilgilerini (kompozisyon, konsantrasyon, aktivite, basınç, vb.) kolayca izlenebilen analitik olarak faydalı sinyale dönüştüren cihazlardır. Gaz sensörleri insan sağlığı, kamu güvenliği, çevresel izleme, petrol endüstrisi gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

Yarıiletken metal oksitler, metal oksit yüzeyinin ince duyarlı tabakası ve hedef gaz molekülleri arasındaki reaksiyonlara dayanan gaz sensörleri olarak yaygın şekilde kullanılmıştır. Yük aktarımı, elektriksel iletkenliğin buna göre değiştiği reaksiyonla gerçekleşir. Birçok avantaja rağmen metal oksitler ve bunların kompozit malzemeleri sadece küçük bir gaz grubunu tespit edebilir ve genellikle çeşitli organik çözücü buharlarının tespiti için tam olarak uygulanabilir değildir (Gao vd., 2018).

Son zamanlarda hafif, esnek ve iyi algılama özelliklerinden dolayı gaz sensörü materyali olarak iletken polimer KD kompozitler büyük ilgi çekmiştir. Gaz sensörleri uygulamasında polimer KD kompozitler alan etkili transistör, kimyasal direnç algılayıcısı, yüzey akustik dalga algılayıcısı, direnç algılayıcısı ve radyo dalgası algılayıcısı olarak kullanılmaktadır (Gao vd., 2018; Perreault vd., 2015; Yu, Zhang, Zhang, & Su, 2017).

2.6.5.2. Biyosensörler

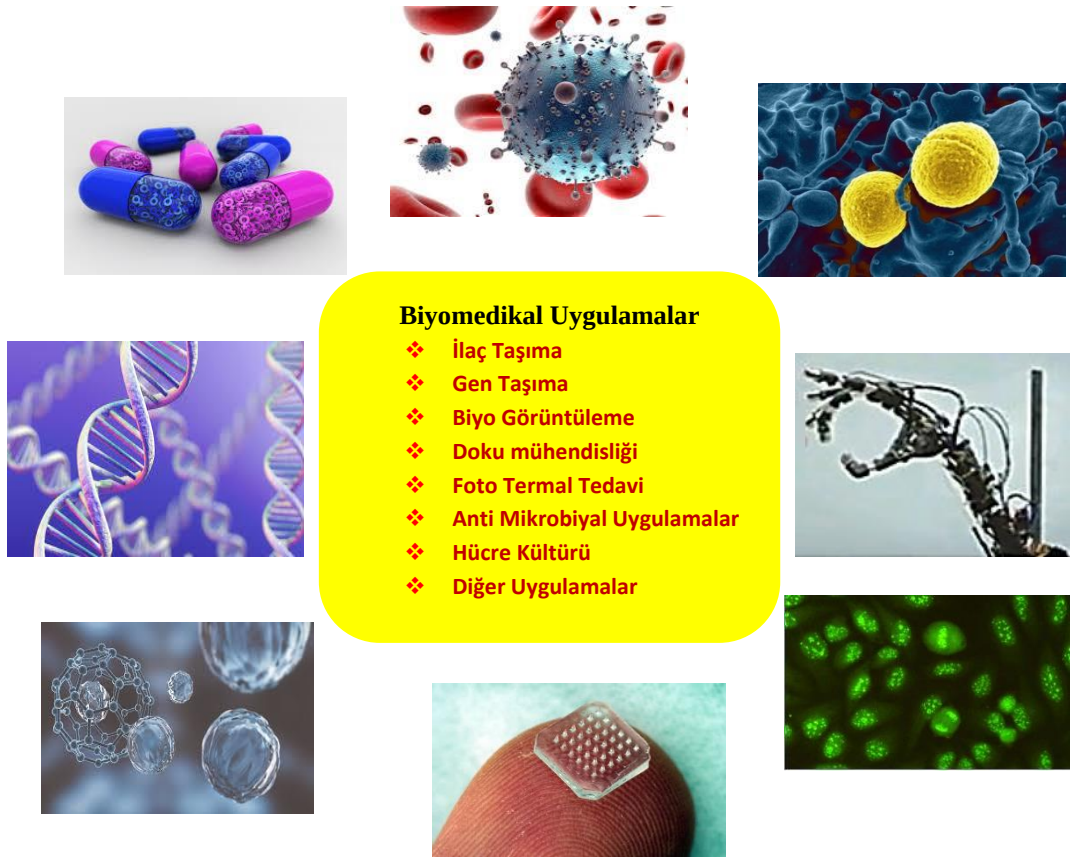
Klinik olarak önemli analitlerin saptanması, çeşitli hastalıkların izlenmesi ve teşhisi insan yaşamında önemli rol oynar. Hassas, seçici ve düşük maliyetli biyosensör cihazlarının geliştirilmesi, hastalığın erken evre taramasında önemli bir rol oynamaktadır. Polimer KD kompozitler mükemmel elektrik iletkenliği, yüksek mekanik dayanım ve biyo uyumluluğu nedeniyle biyosensör gelişimi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimerik kompozitlerden üretilen biyosensörleri enzimatik, DNA, Apta ve Immuno olarak dört gruba ayırabiliriz (Dey, 2015). Bu biyosensörler kullanılarak bakteriler, aptamerler, hücreler, peptitler, proteinler, nükleik asitler vb. biyolojik küçük moleküller çok hızlı şekilde algılanabilir (Benzigar vd., 2018; Cataldi vd., 2017; Inzelt, 2017; Mohan vd., 2018; Silva, Alves, & Paiva, 2018; Yu vd., 2017; Zhan vd., 2017).

2.6.5.3. Diğer Sensörler

Cilte monte edilebilen giyilebilir sensörler yüksek hassasiyetleri, cilt ile güçlü etkileşimleri ve uzun süreli izleme yetenekleri sayesinde büyük ilgi görmüştür (Shi vd., 2018). Polimer KD kompozitlerden üretilen bu sensörler gerinim, dokunsal, basınç, sıcaklık gibi değişimleri saptamada kullanılır (Jang vd., 2016; S. Khan & Lorenzelli, 2017; Liu vd., 2018; X. Yu vd., 2017).

2.6.6. Biyomedikal Uygulamalar

Karbon ekosistemimizde bulunan en yaygın elementlerden biridir ve inorganik malzemelere göre daha çevre dostu ve ekolojik olarak daha uyumlu olduğu bilinmektedir. Gözenekli karbon, karbon nanotüpler, grafen ve türevleri biyomedikal uygulamalar için en çok araştırılan karbon materyallerdir. Bununla beraber bu malzemelerin biyo uyumluluğu hala araştırma aşamasındadır (Benzigar vd., 2018; Chung vd., 2013).



Şekil 2.19. Polimer KD kompozitlerin biyomedikal uygulamaları

Doğal polimerler, biyomedikal uygulamalarda doğal biyo bozunurluk ve biyo uyumluluklarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu polimerler biyolojik ortam tarafından tanınan ve metabolize edilen makromoleküllere benzerdirler. Ayrıca doğal polimerlerde toksisite, kronik iltihaplanma ve hücreler tarafından tanınmama gibi sorunlarla karşılaşılmaz (Silva vd., 2018).

Şekil 2.19'da gösterildiği gibi biyo medikal uygulamalarda polimer KD kompozitler ilaç taşıma gen taşıma, biyo görüntüleme, doku mühendisliği, foto termal tedavi, antimikrobiyal uygulamalar, hücre kültürü, kanser tedavisi vb. uygulamalarda kullanılır (Al-Dahawi, Öztürk, Emami, Yıldırım, & Şahmaran, 2016; Benzigar vd., 2018; Cataldi vd., 2017; Chaudhari vd., 2014; Chung vd., 2013; Goenka vd., 2014; Justin vd., 2015; Kavitha, Kang, & Park, 2014; Perreault vd., 2015; Potts, Dreyer, vd., 2011; Shen, Zhang, Liu, & Zhang, 2012; Silva vd., 2018; Tian vd., 2014; Y. Yang vd., 2013; Yuen vd., 2008).

2.6.7. Çeşitli Uygulamalar

Polimer KD kompozitler ayrıca atık su arıtma sistemlerinde membran (Cataldi vd., 2017; Justin & Chen, 2014; Perreault vd., 2015), adsorbsiyon ve ayrıştırma sistemlerinde (Benzigar vd., 2018), korozyona karşı kaplama malzemesi (Inzelt, 2017; Li vd., 2018; Shen vd., 2012), mikrodalga soğurucusu (Guo vd., 2018) gibi çeşitli uygulamalarda karşımıza çıkar.

BÖLÜM-3

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. İnce Film Üretim Teknikleri

İnce film, kalınlığı mikrometre/Angstrom arasında değişen, şeffaf veya opak, yapımında kullanılan malzemelere bağlı olarak iletken, yarıiletken veya yalıtkan olan kaplamalardır. İnce film oluşturmak için çok çeşitli malzemeler kullanılmakta ve kullanılan malzemelere göre isimlendirilmesi yapılmaktadır.

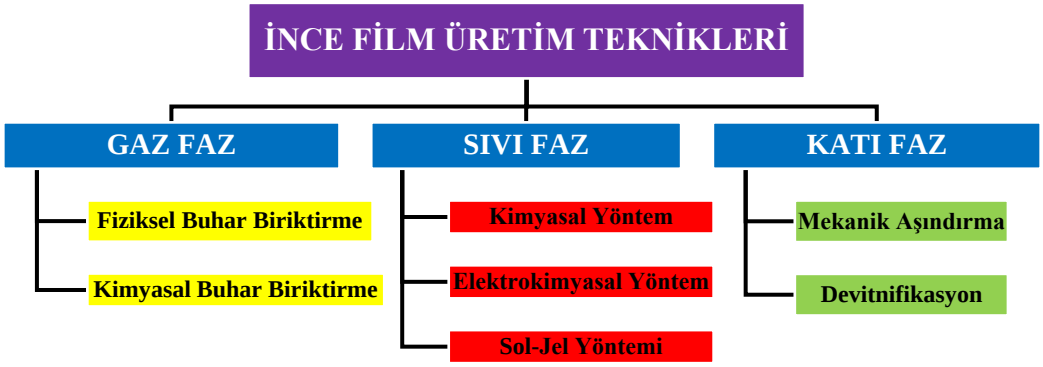
Günümüzde ince film teknikleri çok geniş uygulama alanına sahiptir. Günlük hayatta kullandığımız birçok cihazda ve eşyada ince filmler kullanılır. Optik özellikleri sayesinde yansıtıcı veya yansıma önleyici olarak, mobilya kaplamalarında, aynalarda, lenslerde, güneş pillerinde, girişim filtrelerinde, görüntü alıcılarda, elektriksel özellikleri sayesinde birçok devre elemanı yapımında, kimyasal özellikleri sayesinde korozyona karşı korumada, sensörlerde, vb. alanlarda kullanılmaktadır (Sönmezoğlu, Koç, & Akın, 2012).

Bir ince filmin özellikleri kaplama tekniği, kullanılan malzemelerin kalitesi, ortam değişkenleri gibi parametrelere bağlı olarak değişebilir. Seri üretimlerde bu istenmeyen bir durumdur. İstenilen üretilecek filmlerin amaca göre bazı karakteristik özelliklere sahip olmasıdır. Bu nedenlerle birçok ince film üretim teknikleri geliştirilmiştir. Bu teknikleri gaz, sıvı ve katı faz olmak üzere üç ana grupta toplamak mümkündür (Şekil 3.1).

Gaz fazda ince film teknikleri kendi içinde, fiziksel buhar biriktirme (physical vapor deposition, PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (chemical vapor deposition, CVD) olmak üzere ikiye ayrılır.

PVD tekniği basitçe havası alınmış bir ortamda buharlaştırılan veya sıçratılan kaplama malzemesi ile yüzeyi kaplama prensibine dayanır. PVD tekniğini buharlaştırma ve sıçratma tekniği olarak ikiye ayırmak mümkündür. Buharlaştırma tekniğinde rezistans, endüktif, ark, elektron bombardımanı, lazer ile buharlaştırma, sıçratma tekniğinde ise manyetik, diyot, triyot, iyon demeti ile sıçratma gibi kullanılan kaynağa göre isimlendirmeleri yapılan işlemler yer alır.

CVD tekniğinde ise basıncı istenilen değere ayarlanmış ortam kullanılır. Kaplanacak yüzey ısıtılır. Gaz formdaki bileşenler sıcak yüzey üzerinde birikir ve kimyasal reaksiyonlar sonucu yüzey kaplanır. Alçak basınç CVD ve plazma geliştirmeli CVD gibi alt dalları vardır.



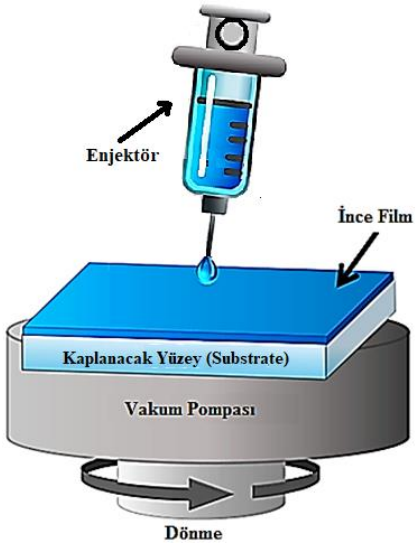
Şekil 3.1. İnce film üretim teknikleri

Sıvı fazda ince film üretim teknikleri kimyasal, elektrokimyasal ve sol-jel yöntemi olmak üzere üç başlık altında toplanabilir. Sol-jel yöntemi, püskürtme ile kaplama (spray coating), daldırma ile kaplama (dip coating), damlatarak kaplama (drop casting) ve döndürerek kaplama (spin coating) gibi alt yöntemleri barındırır.

Katı fazda ince film üretim teknikleri, gaz ve sıvı faz ince film üretim tekniklerine göre daha az tercih edilen bir yöntemdir. Kendi içinde mekanik aşındırma ve devitrifikasyon gibi alt yöntemleri barındırır.

3.1.1. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) Yöntemi

Döndürerek kaplama, sıvı faz ince film üretim tekniklerinin sol-jel yöntemi altında yer alır. Döndürerek kaplama kontrollü ve düzgün kalınlıkta sensör, polimer film, ve membranların üretimi için kullanılan bir teknolojidir (Chi vd., 2016; Vecchione, Pitingolo, Guarnieri, Falanga, & Netti, 2016). Yöntem kullanımı kolay, çok yönlü, ucuz ve standart bir ince filmi tekrarlanabilir şekilde elde etmek için oldukça etkilidir (Na, Kang, Sin, Cho, & Park, 2015). Şekil 3.2'de döndürerek kaplama cihazının temel yapısı gösterilmiştir.



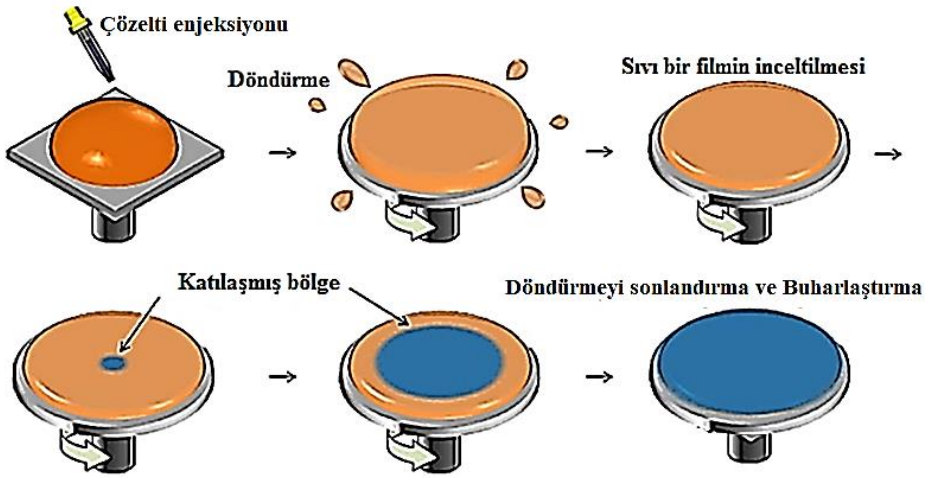
Şekil 3.2. Döndürerek kaplama cihazının temel yapısı

Şekil 3.3'te gösterildiği gibi döndürerek kaplama yöntemi sırasıyla döndürme, çözelti enjeksiyonu (seçilen tekniğe göre yer değiştirebilir), döndürmeyi sonlandırma ve buharlaştırma aşamalarından oluşur. Düşük hızda dönmekte veya durmakta olan yüzeyin ortasına genellikle az miktarda kaplama malzemesi (çözelti) uygulanır. Devamında yüksek hızda dönme hareketi başlatılır. Kaplama malzemesi merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yüzey üzerine homojen dağılır (Parmar, 2016). Döndürme işlemi bir süre daha devam ettirilip sonlandırılır. Bu sürede çözücü sıvı, incelmiş film tabakasından kolayca uzaklaşır.

Çözelti kaplanan yüzeyin kenarlarından dökülmesine rağmen istenilen film kalınlığına ulaşılıncaya kadar enjeksiyon altında döndürmeye devam edilir. Film kalınlığı

döndürme hızı, döndürme süresi, çözelti konsantrasyonu ve enjeksiyon miktarına bağlı olarak değişir.

Kaplama esnasında çözücü katılaşan ince film yüzeyinden buharlaşır. Bu noktada katılaşma ve buharlaşma arasındaki hız dengesi önemlidir. Hızlı katılaşma çözücünün taşmasına neden olurken, hızlı buharlaşma filmin düzgün kaplanmamasına neden olur (Chi vd., 2016).



Şekil 3.3. Döndürerek kaplama yönteminin aşamaları

3.1.1.1. Döndürme Hızı

Döndürme hızı film kalınlığını ve yüzey özelliklerini kontrol etmek için en önemli parametrelerden biridir. Döndürme hızı kullanılan malzemelere ve koşullara bağlı olarak farklılaşabilir.

Genel olarak döndürerek kaplama tekniğinde filmin kalınlığı dönüş hızına denklem 3.1'de olduğu gibi bağlıdır (*Ossila*, 2018)

$$t \propto \sqrt{\frac{1}{\omega}} \tag{3.1}$$

Burada *t* filmin kalınlığı, ω ise açısal hızdır. Bu ifadeye göre aynı çözeltiden 4000 rpm'de elde edilen filmin kalınlığı, 1000 rpm'de elde edilen filmin kalınlığının yarısı kadardır.

3.1.1.2. Döndürme Süresi

Film özelliklerini etkileyen diğer önemli faktör döndürme süresidir. Genel olarak film kuruyana kadar dönmenin devam etmesi istenir. Dolayısıyla döndürme süresi kullanılan çözücü ve çevre şartlarına (sıcaklık ve nem gibi) bağlı olarak farklılık gösterir.

Yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler için döndürme süresi uzundur. Böyle bir çözücü ile kaplama yapılıyorsa ek kurutma işlemleri (oda sıcaklığı, vakum, fırın gibi) gerekebilir.

3.1.1.3. Kaplama Yöntemi Seçme

Kaplama hızı ve kaplamada kullanılan çözeltinin viskozitesi seçilecek yöntemi önemli ölçüde etkiler. Döndürerek kaplama yönteminde dinamik yükleme veya statik yükleme olmak üzere iki seçenek karşımıza çıkar.

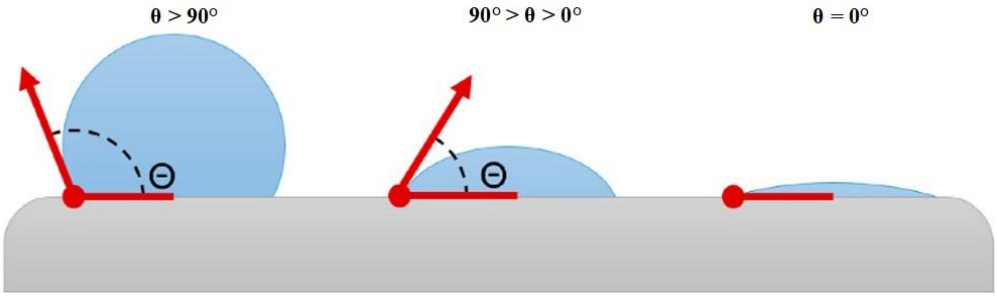
Dinamik yükleme yönteminde önce dönme işlemi başlar. İstenilen dönüş hızına ulaşıldıktan sonra enjeksiyon işlemi gerçekleştirilir. Bu yöntemde işleme başlamadan önce çözeltinin buharlaşması için az zaman vardır ve kaplama için daha az çözelti kullanılır. Daha kontrollü bir yöntem olması ve diğer avantajlarından dolayı statik yükleme yöntemine göre daha çok tercih edilir.

Düşük hızlarda veya yüksek viskoziteye sahip çözeltilerle çalışma gerekiyorsa statik yükleme tekniği ön plana çıkar. Bu yöntemde ilk önce enjeksiyon işlemi gerçekleştirilir. Kaplanacak yüzeyin üzerinde boşluk kalmayacak şekilde istenilen miktarda çözelti enjekte edilir. Daha sonra döndürme işlemi başlatılır. Bu yöntemde önemli konulardan bir tanesi döndürme işlemi başlamadan önce çözücünün buharlaşması için zaman olmasıdır. Su gibi çözücüler için bu olay sorun yaratmazken, kloroform gibi düşük kaynama noktasına sahip çözücüler için önemlidir ve film kalitesini önemli ölçüde etkiler (*Ossila,* 2018)

3.1.1.4. Temas Açısı

Yüzeyin ıslanabilirliği genel olarak temas açısı ile karakterize edilir. 90°'lik bir temas açısı kesme olarak kabul edilir. Yüksek temas açısı ($\theta > 90°$) kötü ıslanabilirlik, düşük temas açısı ($\theta < 90°$) ıslanabilirlik anlamına gelir (Şekil 3.4).

Temas açısı sıvının yüzey gerilimine ve kaplanacak yüzeyin enerjisine bağlıdır. Yüksek temas açısı yüzeyin eksik veya hiç kaplanmamasına neden olabilir.



Şekil 3.4. Temas Açısı

3.1.2. Damlatarak Kaplama (Drop Casting) Yöntemi

Damlatarak kaplama homojen filmler hazırlamak için basit, maliyeti düşük ve etkili bir yöntemdir (Arnaud vd., 2013). Bu yöntemde damlatma işlemi düz bir zemin üzerinde yapılmalıdır. Yöntem kabaca damlatma ve kurutma olmak üzere iki aşamadan oluşur. Kaplanacak yüzey düz bir zemin üzerine konulur ve damlatma işlemi gerçekleştirilir. Kaplanacak yüzeyin üzerinde boşluk kalmamasına ve dışarı taşırmamaya dikkat edilir. Kaplama işleminden sonra film hareket ettirilmeden oda sıcaklığında kurutulmaya bırakılır. Döndürerek kaplama yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de buharlaşma hızı önemlidir ve hızlı buharlaşma filmin homojen kaplanmamasına neden olur. Buharlaşma hızı döndürerek kaplama yöntemine göre yavaştır. Buharlaşma işlemini hızlandırmak için kaplanacak yüzey ısıtılabilir. Oda sıcaklığında kurutma işleminden sonra gerekli görülürse ek kurutma işlemleri (vakum, fırın gibi) uygulanabilir.

Yöntem sıvı faz ince film üretim tekniklerinde en basit olanıdır ve malzeme sarfiyatı yoktur. Film kalınlığı sadece çözelti konsantrasyonunun değiştirilmesi ile ayarlanabilir ve bu film kalınlığını kontrol etmeyi zorlaştırır. Geniş alan kaplamada sınırlamalar vardır ve elde edilen filmin tekdüzeliği zayıftır. Döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen filmler kadar pürüzsüz yüzeyler elde edilemez.

3.2. Perkolasyon (Sızma) Teorisi

Perkolasyon (sızma) teorisi, olasılık teorisinin rastgele ortamların özellikleriyle uğraşan bir dalıdır. İlk ortaya atıldığı yıllarda daha düzenli ortamlarda perkolasyonu açıklamak için kullanılsa da günümüzde matematik, fizik, kimya, biyoloji, mühendislik ve tıp alanlarında rastlantısal birçok karmaşık olayın perkolasyonunu açıklamak için kullanılmaktadır.

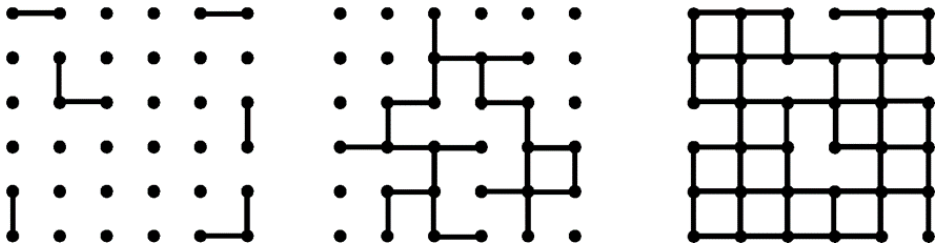
İlk çalışmalara göz atıldığında perkolasyon teorisinin matematiğinin ilk izleri küçük moleküllerin daha büyük moleküllerle birleştiği jelleşme sürecini açıklamaya çalışan Flory (1941) ve Stackmayer'e (1943) kadar izlenebilir. Daha sonraki önemli çalışma 1957'de Broadbent ve Hammersley'in bir akışkanın bir ortamda rastgele dağılımının genel durumu üzerine yaptığı çalışmadır (Stauffer, 2009).

Bir yolun, A noktasından başlayan ve B ile biten bir sıra dizisi bulunabilirse, dizideki ardışık noktalar bitişik olacak şekilde dağılımın iki noktası A ve B arasında var olduğu söylenir. Verilen bir nokta çifti arasında birçok yol olabilir ancak en az bir yol varsa, noktaların bağlı olduğu söylenir. Pek çok uygulamada belirli bir nokta çiftinin bağlı olma ihtimalini bilmek önemlidir. Örneğin iki nokta arasında bir yolun varlığı, bağladığı noktalamalar arasında bir sıvının akışına, hastalığın bir noktadan diğerine yayılmasına veya bir mesajın iletilmesine izin verebilir (Essam, 1980).

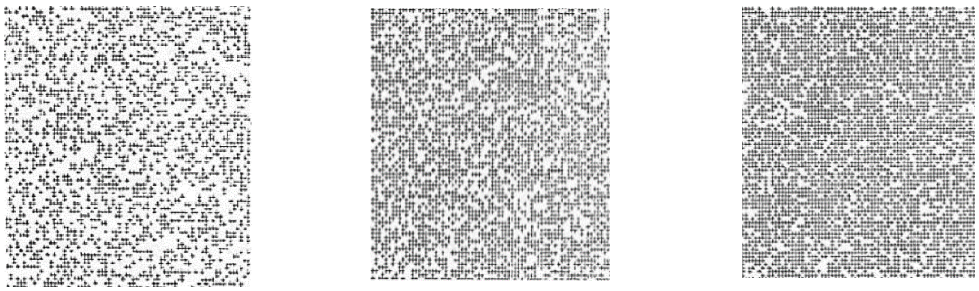
Bir perkolasyon modeli, uzaya dağılan noktaların bir toplamıdır. Model ile ilgili temel fikir kolayca açıklanabilir. Çok sayıda kareden oluşan geniş bir örgüyü (lattice) göz önüne alalım. Burada birbirleri ile bağlı olmayan kümeler (cluster) olsun. Kümeler birleşerek daha büyük kümeler oluşturabilir. Kümeler birleşerek büyürken öyle bir değere ulaşılır ki artık iki nokta arasında sadece tek bir kümeden bahsedilebilir. Bu değer perkolasyon eşiği olarak isimlendirilir. Artık bu iki nokta arasında yol vardır ve herhangi

bir bilgi iletilebilir. Bu site (bölge) perkolasyon modeli olarak isimlendirilir. Aynı örnek üzerinde kümeleri birbirine bağlayan bağlardan bahsedebiliriz. Bağ sayısı arttıkça küme boyutu artar. Yine aynı şekilde kritik bir değerde perkolasyon gerçekleşir. Bu ise bond (bağ) perkolasyon modeli olarak isimlendirilir. İki model de aynı evrensel özelliklere sahip olma açısından benzerdir (Stauffer, 2009).

Bond perkolasyon modelinde her bağ *p* olasılığı ile dolu ve *1-p* olasılığı ile boştur. Durumlar rastgele ve birbirinden bağımsız olarak kurulur. İki komşu nokta dolu bağ paylaşıyorsa bağlıdır ve bağlantılı gruplar kümeleri oluşturur. Sonsuz bir ağ için yalnızca geometriye ve boyuta bağlı olan kritik bir olasılık p_c'nin üstünde tek bir sonsuz küme tüm sistemi kapsar (Zeimetz, Glowacki, & Evetts, 2002). Şekil 3.5'te kare örgü için bond perkolasyon modeline ait çizim gösterilmiştir. Site perkolasyon modelinde, örgü üzerindeki her nokta birbirinden bağımsız olarak *p* olasılığı ile dolu ya da *1-p* olasılığı ile boştur. Sonsuz örgü üzerinde noktaların *p* olasılığı ile rastgele doldurulduğu düşünülür. Şekil 3.6'da kare örgü için site perkolasyon modeline ait çizim gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Kare örgüde bond perkolasyon modeli (Çapraz bağlı polimerler için bir model) **(a)** $p<p_c$ **(b)** $p=p_c$ ve **(c)** $p>p_c$



Şekil 3.6. Kare örgüde site perkolasyon modeli (Sol-Jel faz geçişi için bir model) **(a)** $p<p_c$ **(b)** $p=p_c$ ve **(c)** $p>p_c$

Her iki modelde de en yakın komşu noktaların ya da bağların bir küme oluşturduğu düşünülür. Kümeler birleşerek daha büyük kümeleri oluşturur. p arttıkça kümelerin büyüklüğü artar. Belirli bir kritik değerde, yani $p=p_c$'de örgü üzerinde bir uçtan diğer uca en az bir tane sızma kümesi oluşur. Bu değere perkolasyon eşiği (percolation threshold) p_c denir (Şekil 3.7). p değeri bu eşik değerden düşük olduğu durumda kümeler yalıtılmış durumdadır. Tam tersi durumda ise kümeler arasındaki bağ sayısı artmıştır ve örgü üzerinde bir uçtan diğer uca gidilecek yol sayısı fazladır.

Sıcaklık ve kuantum etkileri gibi etkiler, sadece geometrik olasılık teorisi olan bu perkolasyon modellerine dahil edilmez (Stauffer, 2009). Perkolasyon eşik değerleri örgünün geometrisine, boyutuna ve türüne göre değişir. Çizelge 3.1'de çeşitli geometrilere ait perkolasyon eşik değerleri verilmiştir.

Perkolasyon olasılığı $P_\infty(p)$ kritik nokta civarında ($p>p_c$ ve $p\rightarrow p_c$ için) bir kuvvet yasası ile ifade edilir (Staufffer & Aharony, 2003).

$$P_\infty(p) \approx (p - p_c)^\beta \tag{3.2}$$

Burada $P_\infty(p)$ perkolasyon olasılığı, p olasılık faktörü, p_c kritik değer, β evrensel kritik üsteldir. Perkolasyon olasılığı kritik değer altında sıfır, bu değer üzerinde ise giderek artar.

Kullandığımız termoplastik polimerlere karbon dolguların eklenmesiyle elde edilen kompozit malzemelerden saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesrine bağlı değişimi genel olarak Şekil 3.8'deki gibidir. Bu davranış perkolasyon davranışıyla uyumludur. Bu nedenle optik veriler Denklem 3.2 kullanılarak yorumlanabilir. Optik veriler için Denklem 3.2'ye benzetim yapılarak Denklem 3.3 elde edilir. Kütle kesri R'nin örgü işgal olasılığı p ile aynı olduğunu varsayarsak, eşik değeri p_c, R_{op} ile eşdeğerdir.

$$I_{sc}(R) = I_0\left(R - R_{op}\right)^{\beta_{op}} \tag{3.3}$$

Burada $I_{sc}(R)$ kütle kesri ile değişen saçılan ışık şiddeti değeri, I_0 maksimum I_{sc} değeri, R hacim veya kütle kesri, R_{op} optik perkolasyon eşiği ve β_{op} optik perkolasyon için kritik üsteldir.

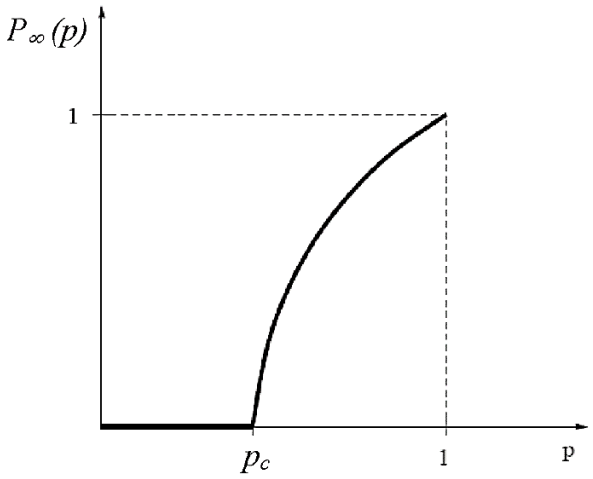
Çizelge 3.1. Bir tane bir boyutlu, üç tane iki boyutlu, dört tane üç boyutlu ve dört tane hiperkübik çok boyutlu örgü için site ve bond perkolasyon eşikleri (Stauffer, 2009)

Boyut	***Site (P_c)***	***Bond (P_c)***
d=1 zincir	1	1
Bal peteği	.697043	1-2 sin(π/18)
Kare	.592746	1/2
Üçgen	1/2	2 sin(π/18)
Elmas	.4301	.3893
Basit Kübik	.311608	.248813
BCC	.245691	.180287
FCC	.199236	.120163
d=4 Hiperkübik	.196885	.160131
d=5 Hiperkübik	.140797	.118172
d=6 Hiperkübik	.109018	.094202
d=7 Hiperkübik	.088951	.078675

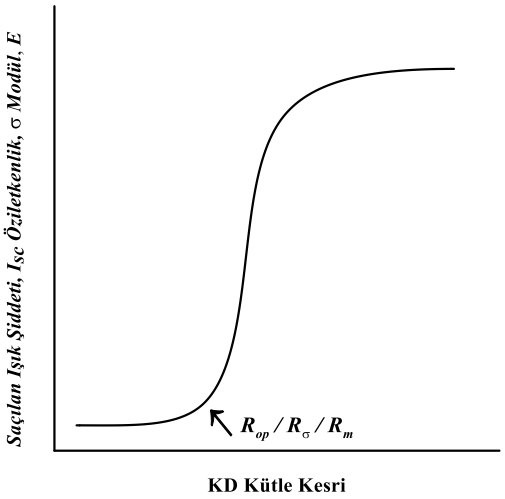
Bir kompozitteki iletken ağın yapısındaki değişim KD miktarı ile yakından alakalıdır. İletken dolgu ve yalıtkan matrislerden oluşan kompozitlerin elektriksel iletkenlik davranışını açıklamak için klasik perkolasyon teorisi kullanılır. Klasik perkolasyon teorisine göre elektriksel iletkenlik Denklem 3.4 ile verilir (Du vd., 2011).

$$\sigma(R) = \sigma_0(R - R_\sigma)^{\beta_\sigma} \tag{3.4}$$

Burada $\sigma(R)$ kütle kesri ile değişen yüzey iletkenliği (Siemens/kare veya Siemens), σ_0 iletkenlik ölçek faktörü, R hacim veya kütle kesri, R_σ elektriksel perkolasyon eşiği ve β_σ elektiriksel perkolasyon için kritik üsteldir. Elektriksel iletkenlik verileri yorumlanırken her işgal edilmiş alan (veya bağ) elektrik akımını geçirirken, her boş alan (veya bağ yapmayan kümeler) bir yalıtkan olarak yorumlanabilir.



Şekil 3.7. Perkolasyon olasılığının, örgü işgal olasılığına göre değişimi



Şekil 3.8. Deneysel veriler sonucu elde edilen saçılan ışık şiddeti, I_{sc} öziletkenlik, σ ve çekme modülü, E değerlerinin KD kütle kesri ile değişimini gösteren temsili çizim

Polimer/KD kompozitlerin elektriksel verileri klasik perkolasyon teorisi, optik verileri ise site perkolasyon teorisi ile yorumlandı. Bununla birlikte, kompozitlerin mekanik özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri açıklamak için farklı modeller kullanılması gerekmektedir (Fladin, Bidan, Brechet, & Cavaille, 2000; Nikfar, Zare, & Rhee, 2018; Sapkota, Garcia, & Lattuada, 2017; Zare & Rhee, 2018). Bu yaklaşımlardan biri mekanik deneylere göre düzenlenmiş klasik perkolasyon denkleminin kullanılmasıdır (Ayesh, Ibrahim, & Abu-Abdeen, 2012; Fralick, 2013). Bizim de incelediğimiz kompozitlerin hepsinde çekme modülünün KD kütle kesrine bağlı değişimine baktığımızda Şekil 3.8'deki gibi olduğunu görmekteyiz. Bu nedenle çekme modülü verilerimizi bu yaklaşıma göre yorumlamak için Denklem 3.4 düzenlenerek Denklem 3.5 elde edilmiştir.

$$E(R) \propto (R - R_m)^{\beta_m} \tag{3.5}$$

Burada $E(R)$ kütle kesri ile değişen çekme modülü, R hacim veya kütle kesri, R_m mekanik perkolasyon eşiği ve β_m mekanik perkolasyon için kritik üsteldir.

Perkolasyon teorisi ile ilgili model sayısı giderek artmasına rağmen hala tam çözülebilmiş değildir. Perkolasyon değerleri incelenen örgüye bağlı olsa da kritik üsteller evrenseldir, örgüden bağımsızdır ve sadece boyuta özgüdür. Çizelge 3.2'de teorik ve Çizelge 3.3'te çeşitli deneysel çalışmalarda edilen kritik üs değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.2. Çeşitli yöntemlerle elde edilmiş teorik kritik üsteller (Stauffer, 2009)

Boyut (d)	***β***	***γ***	***υ***	***μ***
2	5/36	43/18	4/3	1.31
3	0.41	1.796	0.88	2.0
≥6	1	1	1/2	3

Çizelge 3.3. Çeşitli çalışmalarda elde edilmiş perkolasyon eşikleri ve kritik üsteller

Kompozit	Perkolasyon Değeri (P_c)	Kritik üs (β)	Türü	Referans
PMMA/MWCNT	0.009 wt.%	0.10	Optik	(Mir et al., 2016)
PS/MWCNT	0.13 wt.%	0.32	Optik	(Kara, Arda, Dolastir, & Pekcan, 2010)
PS-MWCNT	4.00 wt.%	0.18	Optik	(Yargı, 2010)
PVAc/MWCNT	<<	0.40	Optik	(Arda, Kara, & Pekcan, 2013)
GO/Epoxy	6.00 wt.%	2.00	Mekanik	(Nawaz vd., 2012)
SWCNT/Epoxy	0.41 wt.%	1.65	Mekanik	(Nawaz vd., 2012)
PU/GO/ODA	2.50 vol.%	0.80	Mekanik	(Nawaz vd., 2012)
PLA/L-CNG	0.66 vol.%	0.47	Mekanik	(Gupta, Simmons, Schueneman, Hylton, & Mintz, 2017)
Vulcan-PC/CB	0.23 vol.%	3.20	Mekanik	(Richards, Hipp, Riley, Wagner, & Butler, 2017)
Ketjen-PC/CB	0.66 vol.%	2.70	Mekanik	(Richards vd., 2017)
PC/SWCNT	0.08 wt.%	1.85	Mekanik	(Ayesh vd., 2012)
EPDM/SA	0.96 wt.%	0.13	Mekanik	(Gu vd., 2014)
PLA/MWCNT	-	1.8	Mekanik	(Sobkowicz, White, & Dorgan, 2011)
PMMA/GA	0.67 vol.%,	2.18	Elektrik	(Fan vd., 2015)
PMMA/G	0.06 vol.%	3.47	Elektrik	(Vo, Dao, & Jeong, 2015)
PMMA/GNP	1.20 wt.%	2.41	Elektrik	(Xu vd., 2012)
PMMA/MWCNT	0.04 vol.%	1.70	Elektrik	(Mir vd., 2016)
PMMA/MWCNT	0.20 wt.%	2.30	Elektrik	(Bauhofer & Kovacs, 2009)
PS/SWCNT	0.44 wt.%	3.60	Elektrik	(Bauhofer & Kovacs, 2009)
PS/CCG	0.19 vol.%	2.83	Elektrik	(Pham vd., 2011)
PS/MWCNT	0.50 vol %	3.80	Elektrik	(Qi vd., 2011)
PS/G	0.10 vol.%	2.74	Elektrik	(Stankovich vd., 2006)
PS/GS	0.15 vol.%	3.77	Elektrik	(Wu vd., 2013)
PS/RGO	0.08 vol.%	2.50	Elektrik	(Long vd., 2013)
PS/CB	1.45 vol.%	1.75	Elektrik	(Motaghi ., 2015)
PVAc/MWCNT	1.00 wt.%	2.15	Elektrik	(Arda vd., 2013)
PVA/CRGO	0.57 vol.%	1.15	Elektrik	(Goumri vd., 2016)
PVA/TRGO	0.35 vol.%	1.45	Elektrik	(Goumri vd., 2016)
PVA/MWCNT	0.47 vol.%	2.00	Elektrik	(Goumri vd., 2016)

3.3. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Teknikleri

Elektriksel iletkenlik kompozit malzemelerin önemli bir özelliğidir. Elektriksel iletkenlik veya özdirenç değerinin belirlenmesi elde edilen yeni malzemenin karakterizasyonu ve uygulama alanı için gereklidir.

Polimerler (iletken polimerler hariç) bilindiği gibi yüksek elektriksel dirence sahip, yalıtkan malzemelerdir. Birçok uygulamada yalıtım malzemesi olarak kullanılır. Polimer matris içerisine iletken karbon dolgu eklenmesi ile elde edilen kompozitlerde yalıtkanlıktan yarıiletkenlik ve/veya iletkenliğe geçiş görülür.

Düşük dirençli olan iletken malzemelerin dirençlerini ölçmek kolaydır. Bunun için basit bir ohmmetre yeterlidir. Bu malzemelerin dirençleri küçük olduğu için ölçümlerde temas sorunu ve ortam şartları gibi etkilerden kaynaklı bir sorun yaşanmaz. Ancak 10^6 ohm ve üzeri direnç değerlerinde temas direnci ortaya çıkar ve ortam şartları ölçüm değerlerini önemli ölçüde etkilemeye başlar. Bu bölgelerde direnç değeri ölçümü yapmak için ohmmetreler yeterli değildir, elektrometrelere ihtiyaç duyulur. Elektrometreler, ohmmetrelere göre daha hassas ölçüm alabilen gelişmiş cihazlardır. Hem ohmmetre hem de elektrometrelerin direnç ölçümlerinde temel prensip ohm kanunudur. Ohm kanunu Denklem 3.6 ile verilir.

$$R = \frac{V}{I} \tag{3.6}$$

Burada V kompozit malzemenin uçlarına uygulanan gerilim, I malzeme üzerinden geçen akım ve R malzemenin elektriksel direncidir.

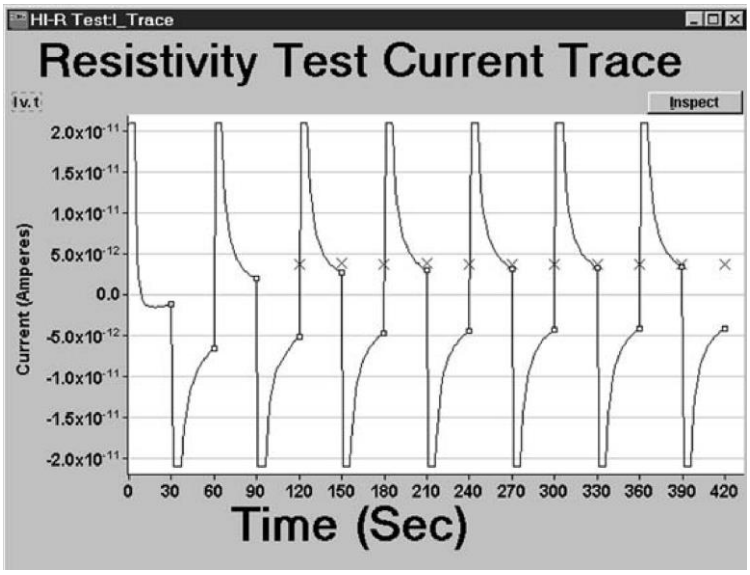
Yarıiletken ve yalıtkan malzemelerin dirençlerini ölçmede çeşitli zorluklar vardır. Bunları cihaz ve çevresel faktörler kaynaklı olmak üzere iki grupta toplayabiliriz.

Cihaz kaynaklı olanların başında sızıntı direncinin neden olduğu sızıntı akımı gelir. Gerçekte olmayan ama uçlar arasında bir direnç varmış gibi akım akmasına neden olan olay sızıntı akımı olarak isimlendirilir (Dolaştır, 2009). Sızıntı akımı aslında çok küçüktür, fakat yüksek dirençli malzemeler üzerinden geçen akım da çok küçük olduğu için ölçüm sonucunu etkiler.

Elektrometrelerde problar (ölçüm uçları) amaca uygun çeşitli malzemelerden yapılır. Bu problar numuneye iyi temas etmeli, sağlam ve sıcaklığa dayanıklı olmalıdır. Problar ile numune yüzeyi arasındaki temas direnci özellikle düşük iletkenliğe sahip malzemelerde göz önüne alınmalıdır. Bu etki göz ardı edilirse direnç gerçek değerden daha yüksek hesaplanır. Ölçüm esnasında hem sızıntı direnci hem de prob ve bağlantı noktalarının hesaba katılmasıyla daha doğru sonuçlar elde edilir.

Ölçümde kullanılan akımın süresi, şiddeti ve cinsi de ölçümü etkiler. Ölçümde doğru akım kullanılması problarda yük birikmesine ve bağlantı noktalarında ısınmaya neden olur. Bunun sonucunda direnç değeri daha yüksek ölçülür. Bu etkiyi ortadan kaldırmak için değişken kutuplama yöntemi kullanılır. Değişken kutuplama yönteminde belirli aralıklarla uygulanan gerilimin polaritesi ters çevrilir. Bu işlem ne kadar çok tekrarlanıp ortalaması alınırsa ölçümdeki hata en aza indirgenir. Değişken kutuplama yönteminde geçen akımın zamanla değişimi Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Çevresel faktörlerde direnç ölçmede önemli rol oynar. Ortamın ısısı, nem, hazırlanan malzemenin fiziksel özellikleri ve probların temizliği dikkate alınmazsa ölçümde hatalara neden olur. Ortamda nem yüksek ise ölçülen değer, gerçek değerden daha düşük olur.



Şekil 3.9. Değişken kutuplama yönteminde akımın zamanla değişimi

Yüksek dirence sahip malzemelerin ölçümleri elektrometre yardımıyla gerçekleştirilir. Elektrometre içerisinde sabit gerilim veya sabit akım kaynağı barındırır. İçinde barındırdığı kaynağa göre ölçüm yöntemi belirlenir.

3.3.1. Sabit Akım Yöntemi

Bu yöntemi kullanan elektrometrelerin içerisinde sabit akım kaynağı ve hassas voltmetre bulunur. Belirli bir akım değeri örnek üzerinden geçirilir ve gerilim okuması yapılır. Yöntemin zorluğu yüksek dirence sahip malzemelerin ölçümünde sabit akım geçirebilmek için yüksek gerilimlere ihtiyaç duyulmasıdır. En önemli avantajı ise, numune üzerinden geçirilen sabit akımın, temas direncinin etkisini ortadan kaldırmasıdır. Orta ve yüksek direnç bölgesinde ölçüm yapmak için sabit akım kullanan dört prob yöntemi yaygın olarak tercih edilir.

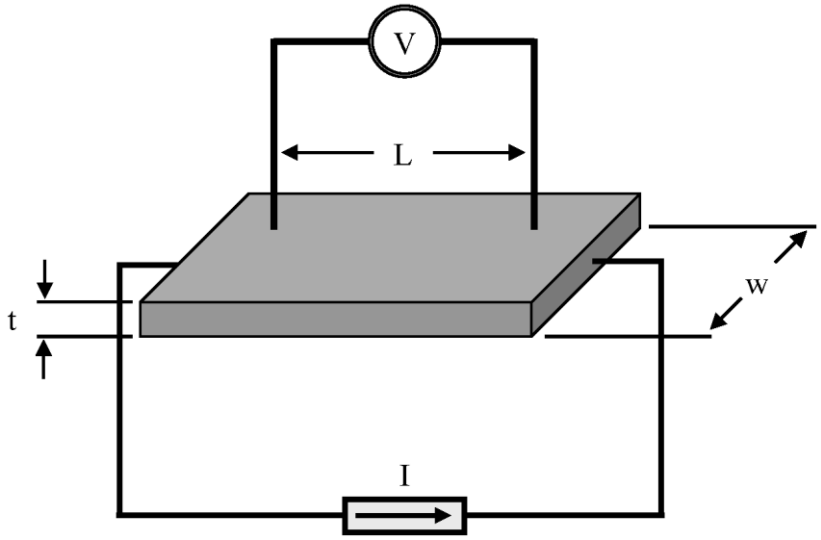
3.3.1.1. Dört Prob Ölçüm Tekniği

Yüksek dirence sahip malzemelerin direkt direnç değeri okunamaz. Bunun yerine özdirençten bahsedilir. Özdirenç ölçümü akım ve gerilim yardımıyla elde edilir ve numunenin boyutuyla yakından ilgilidir.

Dört prob ölçüm tekniğinde adından da anlaşılabileceği gibi ölçümde dört probtan yararlanılır. Bu problardan iki tanesi akım kaynağı olarak kullanılır ve üzerinden sabit akım geçirilir. Diğer iki prob üzerinden gerilim okuması yapılır. Ölçümü alınan numunenin geometrisi önemlidir. Şekil 3.10'da dikdörtgen veya kare geometriye sahip numune için dört prob ölçüm tekniği gösterilmiştir. Özdirenç hesabı Denklem 3.7'deki gibi yapılır.

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right)\left(\frac{A}{L}\right) \tag{3.7}$$

Burada ρ özdirenç, V okunan gerilim değeri, I uygulanan sabit akım, A örneğin akım uygulanan kenarın alanı ve L voltmetre problarının arasındaki mesafedir. Değerler yerine konulduğunda özdirenç ohm.cm cinsinden bulunur. Voltmetredeki gerilim akımın polaritesi değiştirilerek iki kez okunur ve ortalaması alınır.



Şekil 3.10. Dikdörtgen veya kare geometriye sahip numunenin özdirencinin dört prob tekniği ile ölçülmesi

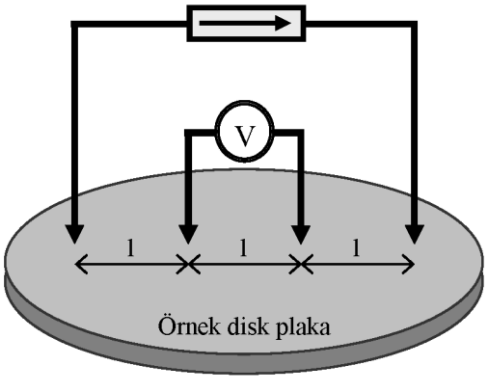
Akım sadece yüzeyden akıyorsa ölçülen direnç, yüzey özdirenci olarak isimlendirilir. Ölçülen numune ince disk şeklinde ise yüzey özdirenci Denklem 3.8 yardımıyla hesaplanır.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{ln2}\right)\left(\frac{V}{I}\right) \tag{3.8}$$

Burada V ölçülen gerilim değeri, I uygulanan sabit akım değeridir. Disk şeklindeki numune için dört prob tekniği Şekil 3.11'de gösterilmiştir. Numune ince olduğu için kalınlık hesaba katılmaz ve yüzey özdirencinin birimi ohm.cm yerine sadece ohm olarak alınabilir.

Ölçümü alınan numunenin belirli bir kalınlığı varsa, bu kalınlık değeri çarpan olarak gelir. Bu durumda yüzey özdirencinin birimi ohm.cm olur ve Denklem 3.9 yardımıyla hesaplanır.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{ln2}\right)\left(\frac{V}{I}\right)(t) \tag{3.9}$$



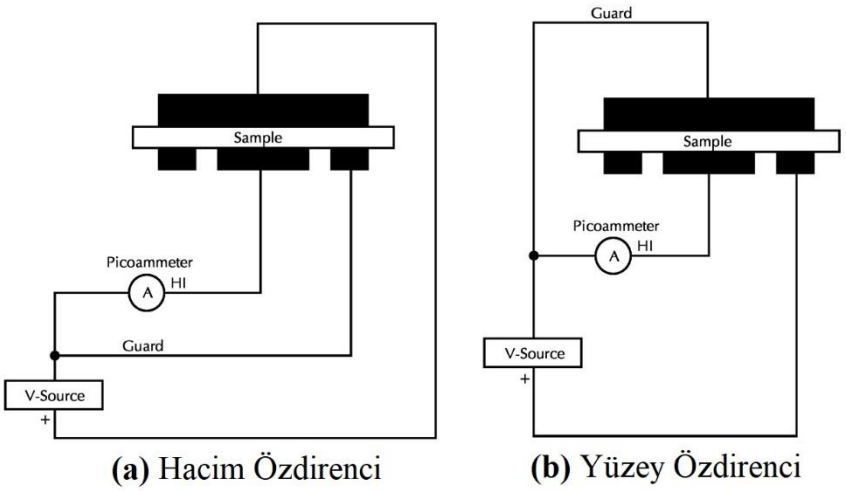
Şekil 3.11. Disk şeklindeki numune için dört prob tekniği

3.3.2. Sabit Gerilim Yöntemi

Bu yöntemi kullanan elektrometrelerin içerisinde sabit gerilim kaynağı ve hassas ampermetre bulunur. Bu yöntemde de direnç yerine özdirenç hesabı yapılır. Direnci çok yüksek olan malzemelerin karakterizasyonunda tercih edilir. Yapılan ölçüme göre yüzey özdirenci veya hacim özdirenci hesaplanabilir. Bu teknikte özel ölçüm hücrelerine (fixture) ihtiyaç vardır. Hacim ve yüzey özdirenç ölçümüne ait çizimler Şekil 3.12'de gösterilmiştir.

3.3.2.1. İki Prob Ölçüm Tekniği

İki prob ölçüm tekniğinde ölçümü yapan iki uç bulunur. Bu teknikte Şekil 3.12'de gösterildiği gibi yüzey veya hacim özdirenci ölçümü yapılabilir.



Şekil 3.12. Temel **(a)** hacim ve **(b)** yüzey özdirenç ölçüm tekniği

Yüzey özdirenci ölçümünde ölçümü yapılacak malzemeye temas etmiş iç içe geçmiş durumda iki adet prob bulunur. Dıştaki proba sabit gerilim uygulanır ve içteki probtan geçen akım ölçülür.

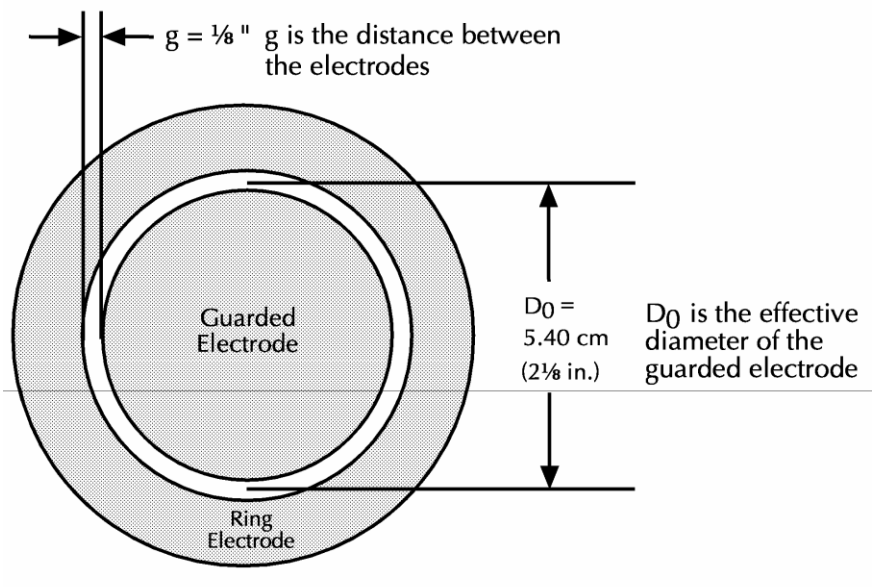
$$\rho_s = \left[\frac{P}{g}\right](R) \tag{3.10}$$

Burada ρ_s yüzey özdirenci, g iç içe geçmiş iki prob arasındaki mesafe, P iç prob ile dış prob arasındaki boşluğun orta noktasının çevresi ve R yüzey direncidir. Şekil 3.13'te Keithley model 8009 ölçüm hücresinin boyutları gösterilmiştir.

Model 8009 ölçüm hücresi için g =0.3175 cm, P=5.40 cm ve R=V/I alınırsa Denklem 3.11 elde edilir.

$$\rho_s = \frac{(53.4)V}{I} \tag{3.11}$$

Burada V uygulanan test gerilimi, I ölçülen akım değeri yerine yazılarak yüzey özdirenci ρ_s, ohm kare veya ohm cinsinden hesaplanabilir.



Şekil 3.13. Keithley model 8009 ölçüm hücresinin boyutları

Hacim özdirenci birim hacimdeki malzemenin özdirenci olarak tanımlanır ve birimi ohm.cm'dir (Dolaştır, 2009). Hacim özdirenci ölçümünde Şekil 3.12 (b)'de gösterildiği gibi ölçüm hücresinin üst ve alt kısmında bulunan iki prob yardımıyla ölçüm alınır. Üst probtan sabit bir gerilim uygulanır ve diğer prob üzerinden akım okuması yapılır.

$$\rho_v = \left[\frac{K_v}{t}\right](R) \tag{3.12}$$

Burada R hacim direnci, K_v kullanılan elektrotun etkin yüzey alanı ve t örneğin kalınlığıdır. Model 8009 test hücresi için K_v'yi hesaplayalım.

$$K_v = \pi\left(\frac{D_\varphi}{2} + \beta\frac{g}{2}\right)^2 \tag{3.13}$$

Burada D_{φ} kullanılan elektrotun etkin çapı (Keithley model 8009 için 5.40 cm), β etkin alan katsayısı (genellikle sıfırdır), g iç içe geçmiş iki elektrot arasındaki mesafedir. β=0 alınarak değerler Denklem 3.13'te yerine yazılırsa;

$$K_v = \pi \left(\frac{5.40}{2}\right)^2 \tag{3.14}$$

K_v değeri 22.90 cm^2 olarak bulunur. Denklem 3.12'de R yerine V/I alınırsa ve K_v değeri yerine yazılırsa Denklem 3.15 elde edilir.

$$\rho_v = \frac{(22.90)V}{t_c.I} \tag{3.15}$$

Denklem 3.15'te t_c ölçülen numunenin kalınlığı, V uygulanan sabit gerilim, I okunan akım değerleri yerine konulursa, ρ_v hacim özdirenci ohm.cm cinsinden hesaplanabilir.

3.4. Temel Optiksel Kavramlar ve UV-Visible Spektroskopisi

Elektromanyetik radyasyon hem parçacık hem de dalga şeklinde hareket eden ve foton olarak adlandırılan enerji paketleri halinde yayılan enerjidir. Elektromanyetik dalgalar enine dalgadır, yani yayılma doğrultusuna dik olarak titreşen elektrik ve manyetik alan bileşenlerinden oluşur (Şekil 3.14). Elektromanyetik dalgalar boşlukta ışık hızı ile ilerler.

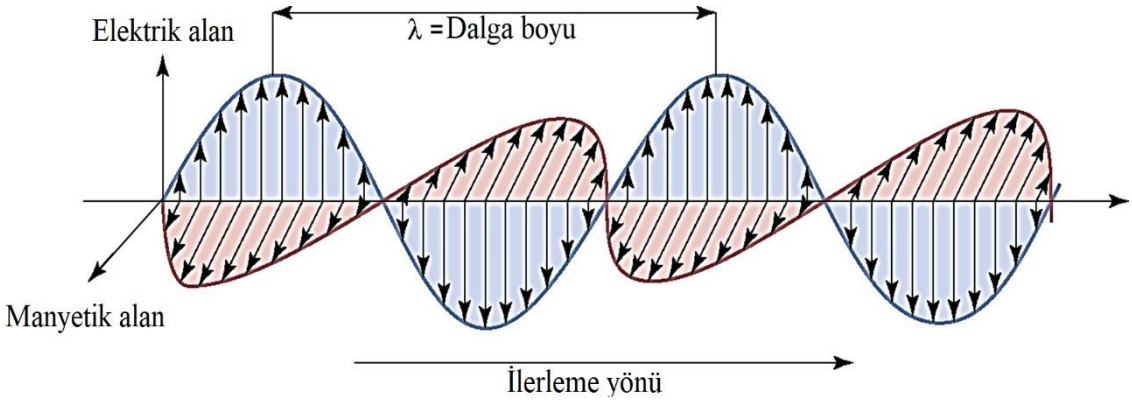
$$c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_o \mu_o}} = 299792458 \text{ m/s} \tag{3.16}$$

Denklem 3.16'da c ışık hızı, ε_o boşluğun elektriksel geçirgenliği ve μ_o ise boşluğun manyetik geçirgenliğidir. Elektromanyetik dalgalar maddesel bir ortama

girdiklerinde ise hızları değişir. Elektromanyetik dalgaların hızı Denklem 3.17'de görüldüğü gibi frekansa ve dalga boyuna bağlıdır.

$$\vartheta = \lambda . \upsilon \tag{3.17}$$

Bir dalganın frekansını dalga kaynağı belirler ve sabittir. Buna göre bir dalga bir ortamdan başka bir ortama geçtiğinde frekans sabit kalacak şekilde dalga boyu hızdaki değişime göre değer alır.



Şekil 3.14. Elektromanyetik dalganın hareketi

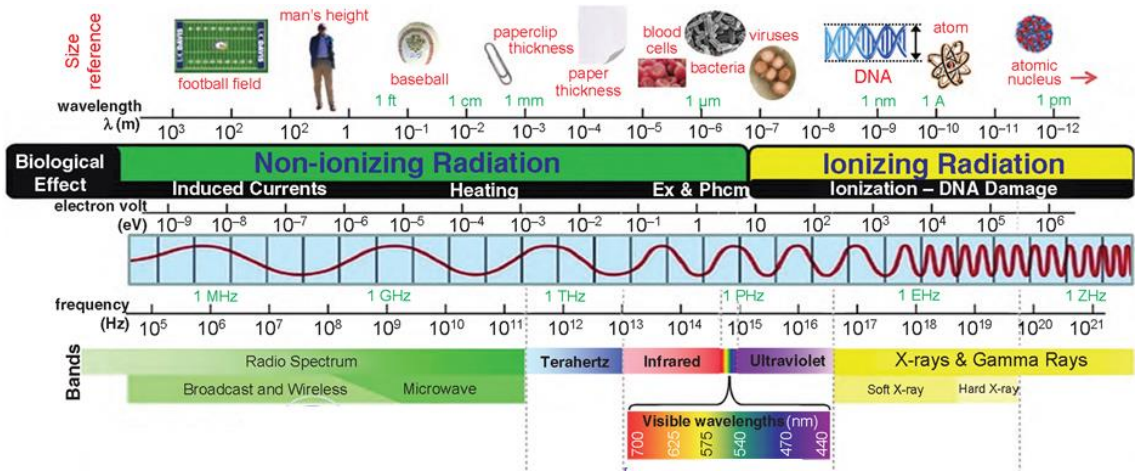
Bir elektromanyetik dalganın enerjisi frekansı ile doğru, dalga boyu ile ters orantılı olarak değişir.

$$E = h\upsilon = hc/\lambda \tag{3.18}$$

Burada h Planck sabiti ve değeri 6.62×10^{-34} J.s, υ frekans, λ dalga boyu ve c ışık hızıdır.

Elektromanyetik dalgalar dalga boyu veya enerjisine göre, radyo dalgaları, mikrodalgalar, kızıl ötesi (infrared) dalgalar, görülebilir ışık, morötesi (ultraviyole)

dalgalar, x-ışınları ve gama ışınları gibi isimler alır. Elektromanyetik dalgaların en uzun dalga boyundan (en düşük enerjiden), en kısa dalga boyuna (en yüksek enerjiye) göre sıralanmasına elektromanyetik spektrum denir. Şekil 3.15'te elektromanyetik spektrum gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Elektromanyetik spektrum (Bushberg, Seibert, Leidholdt Jr, & Boone, 2012)

Elektromanyetik dalgalar kendi dalga boylarına yakın büyüklükteki maddelerle etkileşime girer. Dalga boyları metrelerle ölçülen radyo dalgaları antenlerle etkileşime girer. Santimetre dalga boyuna sahip mikrodalgalar gıdaları pişirmede kullanılır. X-ışınları 10^{-9} – 10^{10} m dalga boyları ile atom ve atom altı parçacıklarla etkileşime girerken 10^{-11} – 10^{12} m dalga boyuna sahip gama ışınları atomun çekirdeği ile etkileşime girer.

Ultraviyole ışığın dalga boyu 100-400 nm arasında değişir. Kendi içerisinde dört kategoriye ayrılır. Dalga boyu 315-400 nm arası ise UV-A, 280-315 nm arası ise UV-B, 200-280 nm arası ise UV-C ve 100-200 nm arası ise derin UV veya vakum UV olarak isimlendirilir. Görünür ışığın dalga boyu ise 400-700 nm arasında değişir. Dalga boyu 100-700 nm arası değişen ultraviyole ve görünür ışığı kullanarak moleküllerdeki elektronik geçişlerin elde edildiği yönteme UV-Vis spektroskopisi denir.

Şekil 3.16'da soğurma özelliği olmayan film üzerinden foton geçirme tekniği şematik olarak görülmektedir. Burada film üzerine I_o şiddetinde gönderilen ışığın bir kısmı I_{tr} şiddetinde geçmekte, bir kısmı da I_{sc} şiddetinde saçılmaya uğramaktadır.

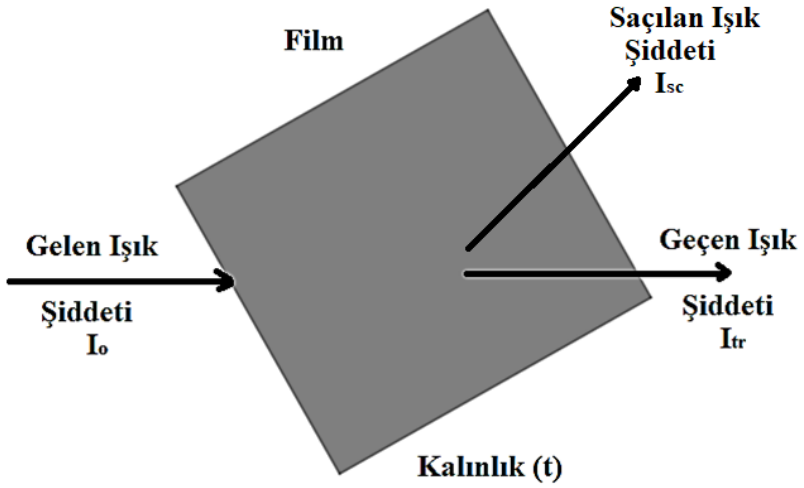
Yapılan deneylerde ölçüm öncesinde taban düzeltmesi ile gelen ışık şiddeti 1'e normalize edildiğinden saçılan ışık şiddeti ile geçen ışık şiddeti arasındaki bağıntı Denklem 3.19 ile verilebilir.

$$I_{sc} = 1 - I_{tr} \tag{3.19}$$

Ayrıca Beer-Lambert yasasına göre bir ortamdan geçen ışık şiddeti üstel olarak azalır. İncelenecek film üzerine gönderilen ışık ne kadar yol alırsa yani film kalınlığı arttıkça o kadar soğurulacaktır. Beer-Lambert yasası Denklem 3.20 ile verilir.

$$I_{tr} = I_o e^{-\alpha t} \tag{3.20}$$

Burada I_o örnek üzerine gönderilen ışığın şiddeti, I_{tr} örnekten geçen ışığın şiddeti, α soğurma katsayısı ve t örnek kalınlığıdır.



Şekil 3.16. Soğurma özelliği olmayan film üzerinde foton geçirme tekniğinin şematik gösterimi

Malzemelerin optik özelliklerini belirleyen parametrelerden biri, α optik soğurma katsayısıdır. Birimi cm^{-1}'dir. Bir malzemenin belirli bir dalga boyundaki ışığı soğurma kabiliyeti vardır ve α soğurma katsayısı bunu belirleyen temel parametredir. Denklem 3.20 düzenlenirse α soğurma katsayısını veren Denklem 3.21 elde edilir.

$$\alpha = (2.303)A/t \tag{3.21}$$

Burada α soğurma katsayısı, A soğurma değeri ve t incelenen numunenin kalınlığıdır.

Sönüm katsayısı k, fotonik malzemeleri karakterize eden bir parametredir. Sönüm katsayısı bir ortam için saçılma ve soğurma yoluyla geçen ışığın azalma oranının ölçümüdür ve elektronik geçiş ihtimali hakkında bilgi verir. Sönüm katsayısı Denklem 3.22 ile verilir.

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \tag{3.22}$$

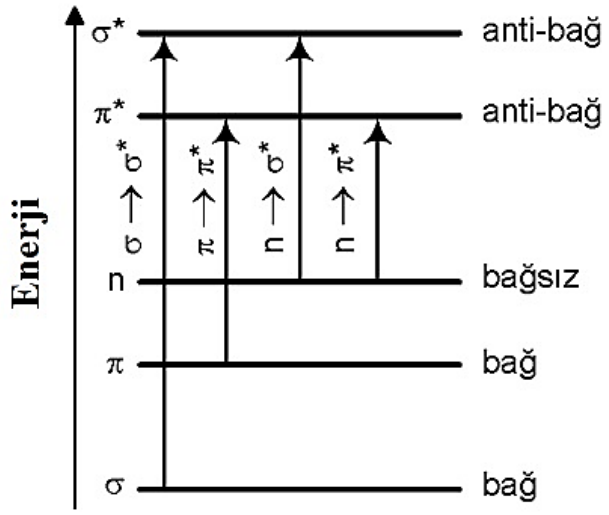
Burada α örneğin soğurma katsayısı, k örneğin sönüm katsayısı, λ örnek üzerine gönderilen ışığın dalga boyunu göstermektedir.

3.5. Moleküler Soğurma Spektroskopisi

Moleküler soğurma spektroskopisi 160-780 nm dalga boyu aralığını kapsar. 190 nm'den daha büyük dalga boyu için UV-Vis spektrometre, 190 nm'den daha düşük dalga boyu için vakumlu UV cihazları kullanılır. Gönderilen ışığın soğurulması ile moleküldeki elektronlar uyarılır ve bunun sonucunda test edilen örnekte bulunan bağların tipleri ile ilişkili dalga boylarında soğurma sinyalleri elde edilir. UV-Vis soğurulma, moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır. Bunun sonucunda moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanması ve fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel olarak tayin edilmesi sağlanır.

Molekül en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO) ile en düşük boş moleküler orbitalin (LUMO) farkına eşit enerjide bir foton soğurduğu zaman elektron geçişleri genellikle σ, π ve n elektronlarında oluşur. σ, π ve n orbitalinde bulunan elektron daha yüksek enerjiye sahip σ* veya π* orbitaline geçer. Şekil 3.17'de gösterildiği gibi olası dört elektronik geçiş vardır. Bunlar σ→σ*, n→σ*, n→π* ve π→π*'dır.

σ→σ* geçişleri, σ orbitalindeki bir elektronun vakum UV bölgesindeki bir fotonu soğurup σ* orbitaline uyarılmasıyla gerçekleşir. Bu geçiş için gerekli enerji diğer geçişlerden daha yüksektir. Bu geçişe 190 nm dalga boyundan daha yüksek değerlerde karşılaşılmaz. n→σ* geçişleri bağ yapmamış elektron içeren moleküllerde gerçekleşebilir. Bu geçişler σ→σ* geçişlerinden daha az enerjiye ihtiyaç duyarlar ve genelde soğurma sinyalleri 150-200 nm arasındadır. n→π* ve π→π* geçişleri UV-Vis spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. n veya π elektronları uyarılma sonucu π* orbitaline geçer.



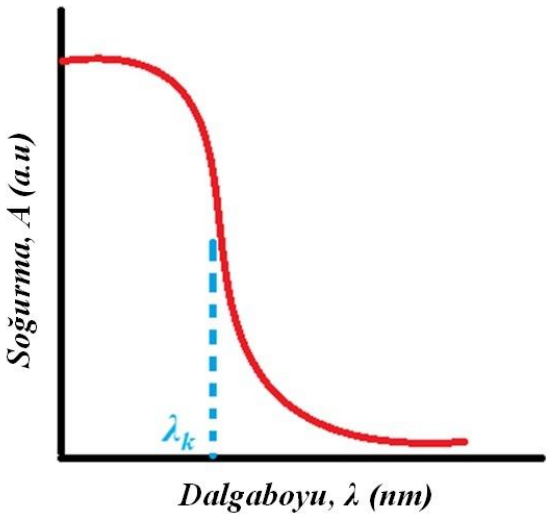
Şekil 3.17. Moleküler orbitallerde olası elektronik geçişler

3.6. Amorf Yarıiletkenlerde Bant Aralığı

Birçok uygulamada malzemeler tasarlanırken bant aralığının kontrolü gereklidir. Üretilen malzemelerin bant aralığını belirlemek için en yalın ve en basit yöntemlerden biri soğurma spektrumunu incelemektir (Abdullah, Salman, & Saleem, 2015). Yarıiletken malzemelerde değerlik (valans) bandındaki bir elektronun, bir fotonu soğurarak iletim bandına geçmesi temel soğurma olayı olarak bilinir. Temel soğurma olayı, yani banttan banda geçişin gerçekleşebilmesi için yarıiletken malzeme üzerine gelen fotonun enerjisinin, bant aralığı enerjisine (E_g) eşit veya daha büyük olması gerekir.

$$h\nu = E_g \tag{3.23}$$

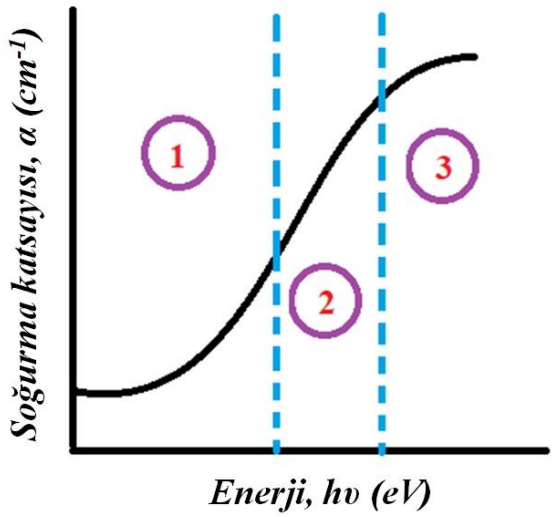
E_g, valans bant ile iletim bandı arasındaki enerji değeridir. Valans bandından iletim bandına elektron geçişi gerçekleştiği zaman soğurmada ani artış gözlemlenir. Şekil 3.18'de amorf yarıiletken bir malzemede dalga boyuna bağlı temel soğurma spektrumu gösterilmiştir.



Şekil 3.18. Amorf yarıiletken bir malzemenin soğurma spektrumu

Şekil 3.18'de görüldüğü gibi büyük dalga boyu değerlerinde (düşük enerji bölgesi), malzeme saydamdır ve gelen ışık kolaylıkla geçer. Dalga boyu küçüldükçe ortam gelen ışığı soğurarak opak hale gelir. Özetle malzeme gönderilen ışık için kritik dalga boyu, λ_k değerinden yüksek değerler için saydam, küçük değerler için ise kuvvetli bir soğurucu gibi davranarak opak hale gelir. λ_k malzemenin E_g değerine bağlı olarak değişiklik gösterir.

Soğurmadaki ani artış, temel soğurma kenarı olarak bilinir ve bant aralığını belirlemek için kullanılabilir. Malzemelerin belirli bir dalga boyundaki ışığı soğurma kabiliyeti Denklem 3.21 ile verilen soğurma katsayısı ile belirlenir. Şekil 3.19'da amorf bir yarıiletkenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.19. Amorf yarıiletken bir malzemenin soğurma katsayısının enerji ile değişimi

Değişimi üç bölgede incelemek mümkündür. 1. Bölge yapı kusurlarından ve safsızlıklardan kaynaklanan zayıf soğurma bölgesidir. Işık bu bölgeden kolaylıkla geçer. Soğurma katsayısı, $\alpha < 1$ cm^{-1}'dir. 2. Bölge sistemin yapısal bozukluğundan kaynaklanan zayıf soğurma bölgesidir. Bu bölgede soğurma katsayısı $1 < \alpha < 10^4$ cm^{-1} aralığındadır. Aynı zamanda bu bölge Urbach kuyruğu bölgesi olarak bilinir. 3. Bölge optik bant aralığını belirleyen güçlü soğurma bölgesidir. Bu bölgede $\alpha > 10^4$ cm^{-1}'dir. Bu bölgeleri

kesin sınırları ile birbirinden ayırmak mümkün değildir. 3. Bölgenin sınırı yani optik bant aralığı 2. Bölgeye uzanır (Hassanien & Akl, 2016; Şat, 2010).

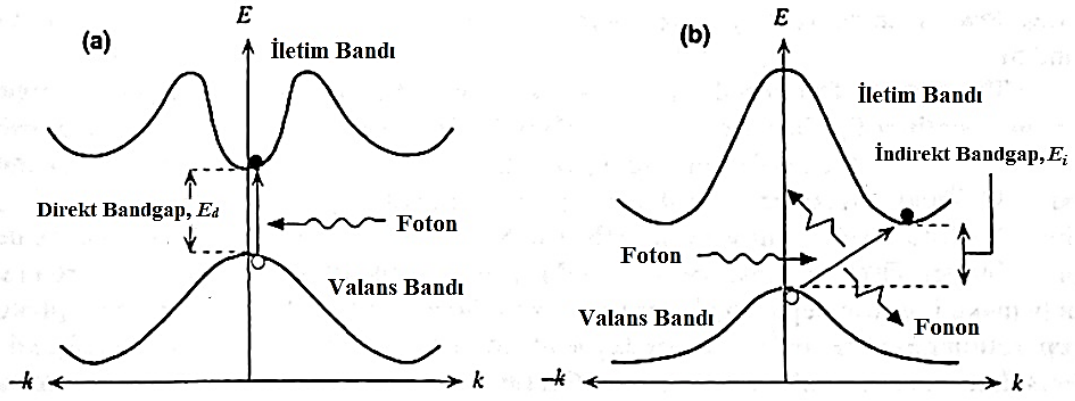
3.6.1. Tauc Metodu

Soğurma kenarında, soğurma katsayısının incelenmesi malzemenin elektronik yapısı hakkında önemli bilgi verir. Matt, Davis ve Tauc'un çalışmalarına göre yüksek soğurma katsayısı seviyelerinde ($\alpha > 10^4$ cm^{-1}), soğurma katsayısı gelen fotonun enerjisi ile ilişkilidir (Al-Taa'y, Oboudi, Ibraheem, Nabi, & Yousif, 2016; Ayesh, 2010).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \tag{3.24}$$

Burada h Planck sabiti, ν foton frekansı, α soğurma katsayısı, E_g bant aralığı enerjisi ve *A* orantılılık sabitidir. n elektronik geçişin doğasını göstermektedir.

Amorf yarıiletkenlerde bantlar arası direkt ve dolaylı olmak üzere iki çeşit optik geçiş vardır. Şekil 3.20'de direkt ve dolaylı bant geçişleri gösterilmektedir.



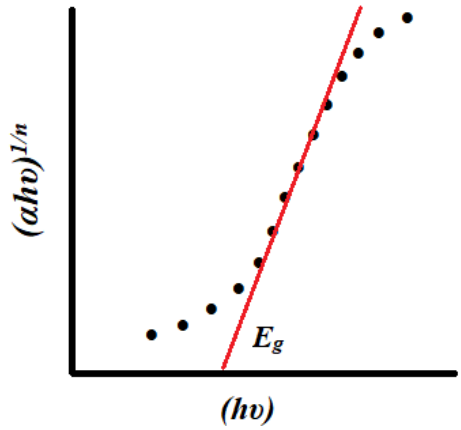
Şekil 3.20. Amorf yarıiletkenlerde foton soğurulması sonucu **(a)** direkt ve **(b)** dolaylı bant geçişi

Denklem 3.24'te n'in alacağı değerlere göre:

- ✓ n=1/2 ise izinli direkt geçiş
- ✓ n=3/2 ise izinsiz direkt geçiş
- ✓ n=2 ise izinli dolaylı geçiş
- ✓ n=3 ise izinsiz dolaylı geçiş gerçekleşmektedir.

Direkt geçişlerde momentum değeri korunurken (△k=0), dolaylı geçişlerde momentum değeri değişir (△k≠0).

Optik bant aralığı enerjisi hesaplanırken Şekil 3.21'de gösterildiği gibi $(\alpha hv)^{1/n}$'in (hv)'ya göre grafiği çizilir. Grafikte lineer artışın olduğu bölgenin (hv) eksenini kestiği nokta bant aralığı enerjisini (E_g) verir.



Şekil 3.21. Optik bant aralığı enerjisinin belirlenmesi

3.6.2. Urbach Kuyruğu (Urbach Tail)

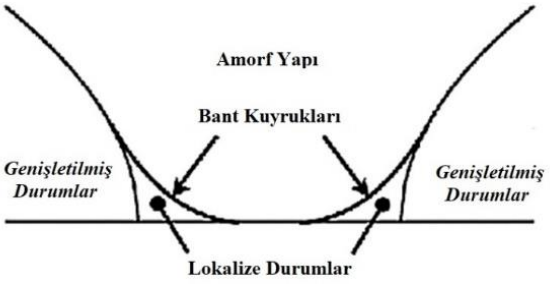
Şekil 3.19'de 2. Bölgede gösterilen soğurma katsayısı eğrisi boyunca üstel bir kısım vardır. Bu bölge yani soğurma kenarının düşük değerleri Urbach tarafından araştırılmış ve takip eden yıllarda Urbach kuyruğu olarak tanımlanmıştır (Urbach, 1953). Urbach kuyruğu zayıf kristalin, düzensiz amorf malzemelerde görülür ve malzemenin elektronik taşıma özelliklerini anlamak için önemlidir.

Şekil 3.22'de gösterildiği gibi Urbach kuyruğu valans ve iletim bantları arasındaki lokalize durumlardan kaynaklanan kusur seviyelerinin bir göstergesidir. Urbach kenarı genellikle bant kenarlarındaki lokalize durumlara bağlıdır. Başka bir deyişle Urbach

kuyruğu amorf yarıiletkenlerdeki yüklü safsızlıklar ve yapısal kusurlar (kırık veya sarkan bağlar, boşluklar, köprü oluşturmayan atomlar veya zincir uçları) gibi bozukluğun derecesine göre belirlenir. Yapısal kusurlar birlikte toplanır veya daha düşük bir enerji durumu elde etmek için safsızlıklarla bir araya gelerek kusur kompleksleri oluşturur (Aziz vd., 2017; Singh, Bhushan, Singh, & Deo, 2011). Zayıf soğurma katsayısı düzeylerinde ($1 < \alpha < 10^4$ cm^{-1}) amorf malzemeler için soğurma katsayısı üstel bir davranış sergiler (Al-Taa'y vd., 2016; Das, Pendke, & Keller, 2016; Hassanien & Akl, 2016).

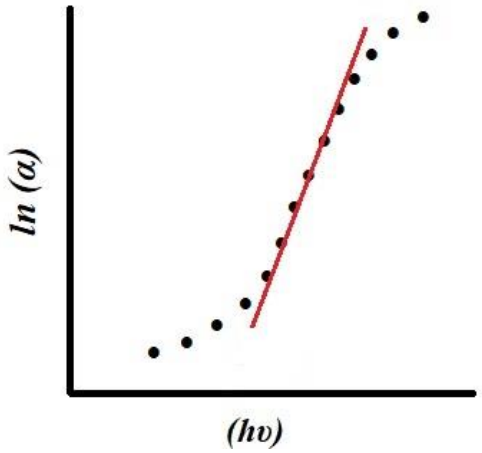
$$\alpha = \alpha_o \, exp\left(\frac{h\nu}{E_u}\right) \tag{3.25}$$

Burada α_o sabittir ve E_u bant aralığında amorf hal ile ilişkili lokalize durumların kuyruklarının genişliği olarak yorumlanan Urbach enerjisidir. Urbach enerjisi E_u, Şekil 3.23'te gösterilen $Ln(\alpha)$- $h\nu$ grafiğindeki üstel bölgenin ters eğiminden hesaplanır.



Şekil 3.22. Amorf yarıiletkendeki lokalize durumlar

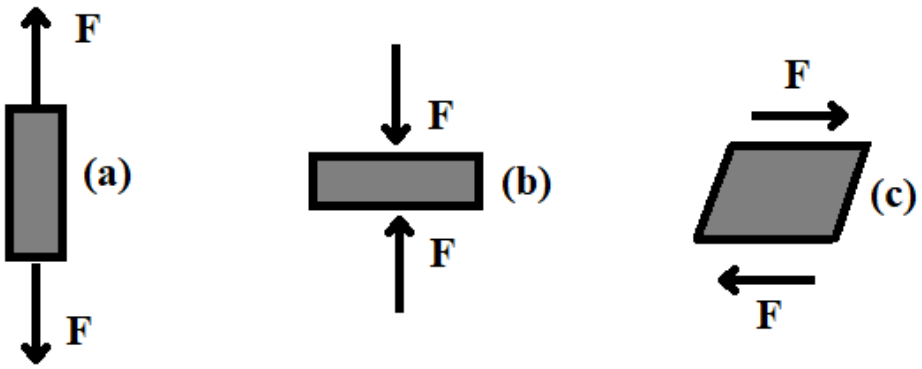
Amorf malzemelerde valans bandı ile iletim bandının kesin sınırları yoktur, ancak daha düşük enerji bölgesinde lokalize durumların kuyrukları vardır. Urbach enerjisinin artması amorflukta bir artış olduğuna işaret etmektedir (Aziz vd., 2017). Urbach enerji değerleri, optik bant aralığı enerjisi ile ters olarak değişmektedir. Urbach enerji değerleri, kompozit malzemelerde katkı maddesi konsantrasyonunun artmasıyla artmaktadır. Bu artış katkılı yapıların atomik yapısal bozukluğunun, doping oranı ile arttığını göstermektedir.



Şekil 3.23. Urbach enerjisinin belirlenmesi

3.7. Mekanik Özelliklerin Ölçülmesinde Temel Kavramlar

Dış kuvvetlerin etkisiyle malzemede meydana gelen şekil değiştirme ve bu etkilere malzemenin gösterdiği dirence mekanik özellikler adı verilir. Mekanik özellikler değişik zorlamalar altında oluşan şekil değişimleri ölçülerek saptanır. Bu özellikler saptanırken, çekme, baskı, sertlik, çentik darbe, yorma, kesme testi gibi birçok test yöntemi kullanılır (Şekil 3.24).



Şekil 3.24. (a) Çekme (Tensile) **(b)** Baskı (Compressive) **(c)** Kesme (Shear) zorlamaları

3.7.1. Çekme (Tensile) Testi

Polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini belirlemede en sık kullanılan yöntemlerden biri çekme testidir. Belirli standartlara göre hazırlanan örnekler cihaza yerleştirilerek çekme kuvvetine maruz bırakılır. Çekme hızı sabittir ve uygulanan kuvvet ile örneğin uzaması devamlı olarak kaydedilir. Şekil 3.25'te gösterildiği gibi çekme işlemi örnek kopuncaya kadar devam eder.

Gerilim, σ (Stress) birim alana etki eden kuvvet olarak tanımlanır. Birimi pascaldır. *F* uygulanan kuvvet ve A_o örneğin kesit alanı olmak üzere gerilim, σ Denklem 3.26 ile verilir

$$\sigma = \frac{F}{A_o} \tag{3.26}$$

Gerinim, ε (Strain) kuvvet altındaki malzemenin, kuvvet uygulanmadan önceki duruma kıyasla şeklini ne oranda değiştirdiğinin ölçüsüdür. L_o malzemenin ilk boyu, *L* malzemenin kuvvet uygulanırken ölçülen boyu olmak üzere gerinim, ε Denklem 3.27 ile verilir.

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_o} = \frac{L - L_o}{L_o} \tag{3.27}$$

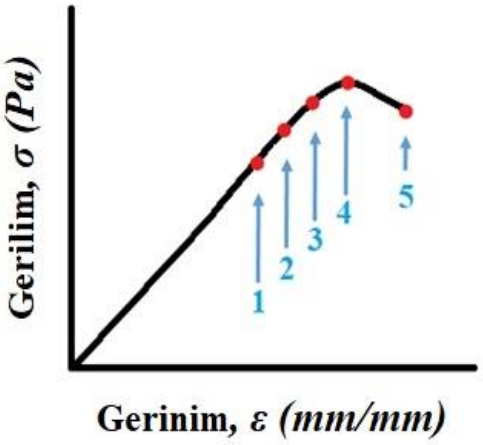
Ölçüm alınırken elde edilen kuvvet-uzama verilerinden malzemenin geometrik etkisinin kaldırılması gerekir. Bunun için kuvvet uzama grafikleri yerine Şekil 3.26'da gösterilen gerinim-gerilim grafikleri kullanılır.

Şekil 3.26'da 1 ile gösterilen nokta orantılılık sınırıdır. Hooke yasası bu noktaya kadar geçerlidir. Bu noktaya kadar gerinim-gerilim oranı sabittir. 2 ile gösterilen nokta elastik sınırdır. Malzeme bu noktadan sonra orijinal uzunluğuna dönemez. 3 ile gösterilen nokta akma dayanımı veya verim sınırı olarak isimlendirilir. Malzeme bu noktada kalıcı şekil değişimi yapmaya başlar. Bu noktanın ötesinde kuvvetteki küçük artışlar, uzunluk

bakımından büyük artışlar verir. 4 ile gösterilen nokta çekme dayanımı noktası ve 5 ile gösterilen nokta kopma noktasıdır.



Şekil 3.25. Çekme testinin gösterimi



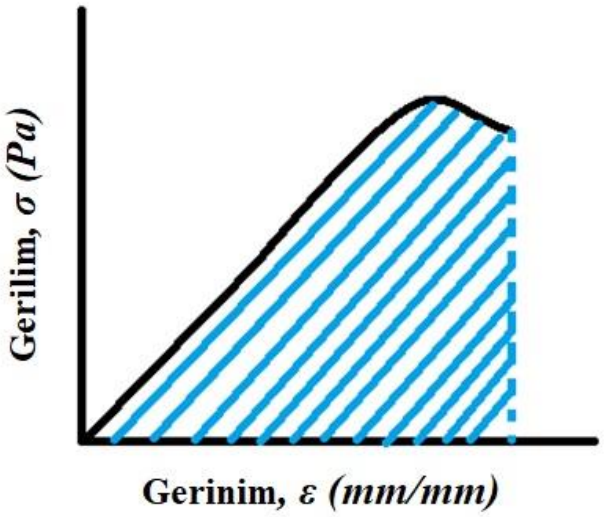
Şekil 3.26. Polimer kompozitler için gerinim-gerilim eğrisi

Modül, E (çekme/young/elastik modül) malzemenin kuvvet altında elastik şekil değiştirmesinin ölçüsüdür. Birim kesit alanına sahip bir malzemenin birim boyunu bir kat arttırmak için uygulanması gereken kuvveti gösterir. Elastik bölgedeki gerinim-gerilim eğrisinin eğiminden bulunur ve sıcaklık ile değişim gösterir (Evingür & Pekcan, 2018; Kalaycioglu, Torlak, Evingur, Ozen, & Erim, 2017; Li vd., 2018). Elastik modül yüksek ise malzemenin esnemesi zordur, malzeme boyut ve şeklini korur.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{3.28}$$

Tokluk (toughness), malzeme kopuncaya kadar harcanan enerjiyi temsil eder. Şekil 3.27'de gösterildiği gibi gerinim-gerilim eğrisinin altında kalan alana eş değerdir ve Denklem 3.29 ile hesaplanır.

$$Tokluk = \int \sigma \, d\varepsilon \tag{3.29}$$



Şekil 3.27. Gerinim-gerilim eğrisinin altında kalan alan

Bir malzemenin plastik şekil değiştirme kabiliyeti süneklik, bu kabiliyetinin olmaması ise gevreklik olarak isimlendirilir. Sünek malzemelerin tokluk değerleri görece yüksek, gevrek malzemelerin ise görece düşüktür.

Çekme dayanımı (tensile strength) Şekil 3.26'da 4 ile gösterilen noktadır. Gerinim-gerilim eğrisinde en büyük gerilim değeridir.

3.8. Deneysel Hatalar

Bir fiziksel niceliğin gerçek değeri ile ölçülen değeri arasındaki farka hata denir. Herhangi bir fiziksel nicelik kusursuz kesinlikle ölçülemez. Bunun için fiziksel niceliğin sayısal değeri, yapılan hatalardan dolayı hiçbir zaman gerçek değeri ile ifade edilemez. Öte yandan deneysel hatalar da ölçüm sürecinin doğasında var olup, ne kadar dikkatli olunursa olsun, deneyi tekrar ederek ortadan kaldırılamaz. Sistematik hatalar ve rastgele hatalar olmak üzere deneysel hataları iki grupta toplamak mümkündür.

3.8.1. Sistematik (Belirli) Hatalar

Sistematik hatalar tüm bireysel ölçümleri aynı şekilde etkiler. Sistematik hatalar gözlemciden ve deneyde kullanılan cihazlardan kaynaklanır. Sistematik hatalar tek taraflı hatalardır, diğer hata türlerinin yokluğunda, tekrarlanan ölçümler gerçek veya kabul edilen değerden aynı yön ve miktarda farklı sonuçlar verir. Sistematik hatalara maruz kalan ölçümlerin doğruluğu, bu ölçümlerin tekrarlanmasıyla geliştirilemez. Sistematik hatalar istatistiksel analiz ile kolayca analiz edilemez. Sistematik hataların tespit edilmesi zor olabilir, ancak tespit edildikten sonra sadece ölçüm yöntemi ya da tekniği düzeltilerek azaltılabilir.

Yaygın sistematik hata kaynakları, ölçüm cihazlarının hatalı düzenlenmesi, yetersiz bakım yapılmış aletler, çevresel faktörler veya kullanıcı tarafından aletlerin hatalı okunmasıdır.

3.8.2. Rastgele (Belirsiz) Hatalar

Bu tür hatalar, ölçümün sonucunu etkileyen tahmin edilemez ve kontrol edilemez hatalardır. Rastgele hatalar iki yönlü hatalardır, diğer hata türlerinin yokluğunda, tekrarlanan ölçümler gerçek veya kabul edilen değerin üstünde ve altında dalgalanan sonuçlar verir. İşaret ve değeri önceden bilinemez ve doğrudan herhangi bir düzeltme yapılamaz. Rastgele hatalara maruz kalan ölçümlerin hassasiyeti, bu ölçümlerin tekrarlanmasıyla geliştirilebilir. Rastgele hataların etkisini azaltmak için çok sayıda ölçümün ortalaması alınır.

Yaygın rastgele hata kaynakları, çevresel faktörlerin dalgalanması ve paralaks hatası gösterilebilir.

3.8.3. Ortalama Değer ve Standart Sapma

Bir ölçüm birkaç kez tekrarlandığında, ölçülen değerlerin belli bir merkezi değer etrafında gruplandığı görülür. Bu merkezi değere ortalama denir. $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ aynı örnek üzerinde yapılmış *n* adet ölçümün sonuçları olsun. Bu durumda ortalama değer

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + x_3 + \cdots + x_{n-1} + x_n) \tag{3.30}$$

ifadesiyle verilir. Burada $\overline{x}$, ortalama değeri ve x_i, i. ölçüm değerini gösterir. Ortalama değer n tane ölçüm sonucunda elde edilen, gerçek değere yakın en olası sonucu verir.

Standart sapma, bir deneysel veri kümesindeki değerlerin, ortalama değerin her iki tarafında ne kadar yaygın olduğunu ölçer. Standart sapma bazen kare ortalama karekök olarak ifade edilir ve σ ile temsil edilir. Standart sapma

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{(n-1)}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2} \tag{3.31}$$

ile belirlenir. Burada n, ölçüm sayısını, x_i, i. ölçüm değerini ve $\overline{x}$, ortalama değeri gösterir. Standart sapmanın karesi varyans olarak isimlendirilir. Ortalama bir değerin standart sapması ile bireysel bir ölçüm arasındaki fark

$$\sigma_{\overline{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \tag{3.32}$$

ile verilir. Bu ifadeden de anlaşılacağı gibi ölçüm sayısı ne kadar artarsa ortalama değerdeki hata o ölçüm sayısının karekökü oranında azalır. Genelde ölçüm sayısı az ise (10 ölçüme kadar) standart sapma

$$\sigma = \frac{En\ Büyük\ Değer - En\ Küçük\ Değer}{\sqrt{n}} \tag{3.33}$$

ile hesaplanabilir. Ortalama değerdeki hata da Denklem (3.33) ve (3.34)'e bağlı olarak

$$\sigma_{\overline{x}} = \frac{En\ Büyük\ Değer - En\ Küçük\ Değer}{n} \tag{3.35}$$

ile verilir. Bu durumda ölçülen fiziksel büyüklüğün değeri $x = \overline{x} \pm \sigma_{\overline{x}}$ şeklinde ifade edilir.

Bazı durumlarda çok sayıda ölçüm almak mümkün değildir. Sadece tek bir örnek üzerinden bir ölçüm alıyorsak oluşabilecek en büyük hatayı tahmin etmek gerekir. Bu durumda kullanılan ölçü aletinin ölçüm yapabildiği en küçük değerinin yarısını hata olarak almak uygun olur.

BÖLÜM-4

4. MATERYAL VE YÖNTEM

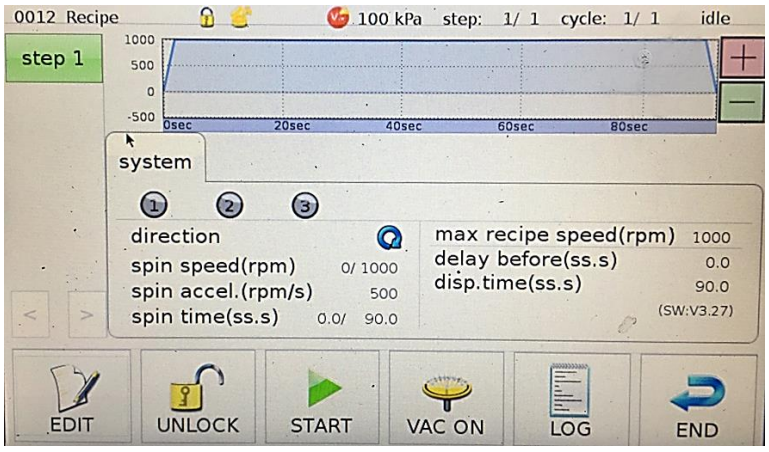
4.1. Döndürerek Kaplama (Spin Coater) Cihazı

Bir döndürerek kaplama cihazı dönmeyi sağlayacak bir sistem, vakum pompası, kaplanacak yüzey, çözelti ve/veya çözücüyü enjekte etmek için bir açıklıktan oluşur. Vakum pompası ince filmin üzerinde oluşacağı kaplanacak yüzeyi tutar. Kaplanacak yüzey olarak cam, kuartz cam, silisyum, bakır gibi amaca göre değişen farklı malzemeler kullanılır.



Şekil 4.1. Polos Spin 150i marka döndürerek kaplama cihazı

Örnekleri hazırlamak için Şekil 4.1'de gösterilen Polos Spin 150i marka döndürerek kaplama cihazı kullanılmıştır. Cihaz 274×250×451 mm boyutlarında, merkezi dağıtım için enjektör tutacağına sahip şeffaf kapak, 65 kPa'lık basınç sağlayacak vakum pompası ve dokunmatik bir ekrana sahiptir. Döndürme hızı 0-12000 devir/dakika (rpm) aralığında ±0,1 rpm doğrulukla ve ±1 rpm'lik adımlar ile ayarlanabilmektedir. Dönüş ivmesi 1-30000 rpm/saniye aralığında ayarlanabilmektedir. Dönüş yönü ve süresi ayarlanabilmektedir. Elektromanyetik emniyetli kapak kilidine sahiptir. Tüm bu özellikler Şekil 4.2'de gösterilen dokunmatik ekran üzerinden izlenebilmektedir (*Polos*, 2018).



Şekil 4.2. Polos Spin 150i marka döndürerek kaplama cihazının dokunmatik ekranı

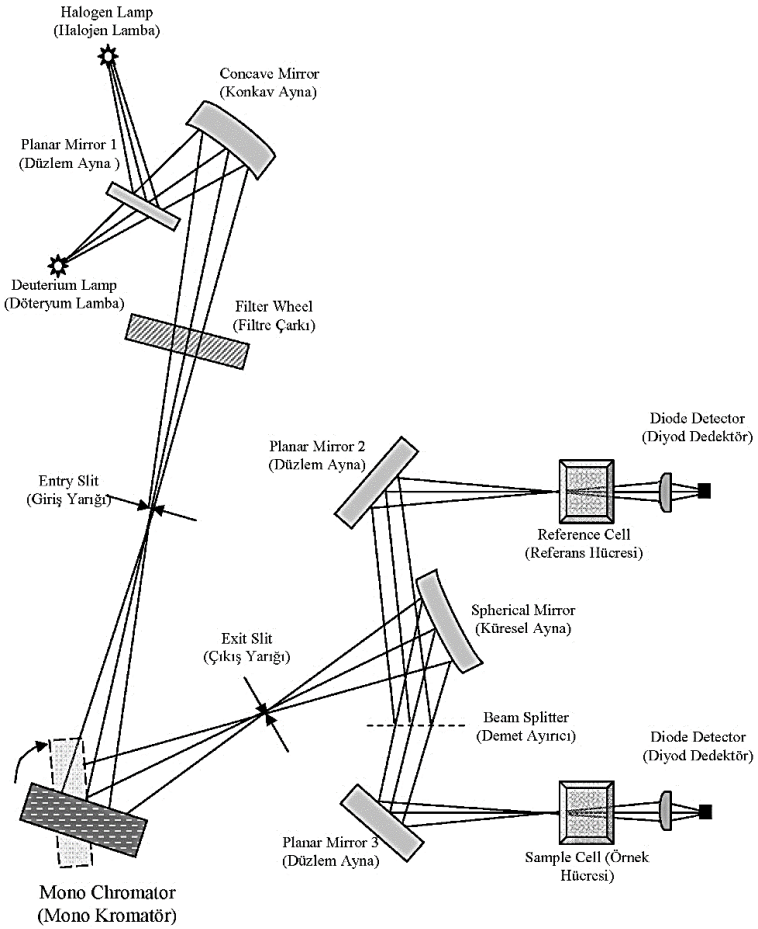
4.2. UV-Visible Spektrometre

Hazırlanan örneklerin optik ölçümleri için Şekil 4.3'te gösterilen Varian Cary 100 Bio UV-visible spektrometre kullanılmıştır. Cihaz bilgisayar kontrollü olarak ışık şiddetini, dalga boyu, sıcaklık veya zamana bağlı olarak ölçebilmektedir. Şekil 4.4'te spektrometrenin temel iç yapısı gösterilmektedir.

Spektrometrede ışık kaynağı olarak görünür bölge ve üstü (350 nm – 1100 nm) için halojen, görünür bölge altı (190 nm – 350 nm) için döteryum lamba kullanılır. Kaynaktan çıkan ışın demeti prizma (monokromatör) yardımıyla tek bir dalga boyundaki (monokromatik) ışına dönüştürülür.



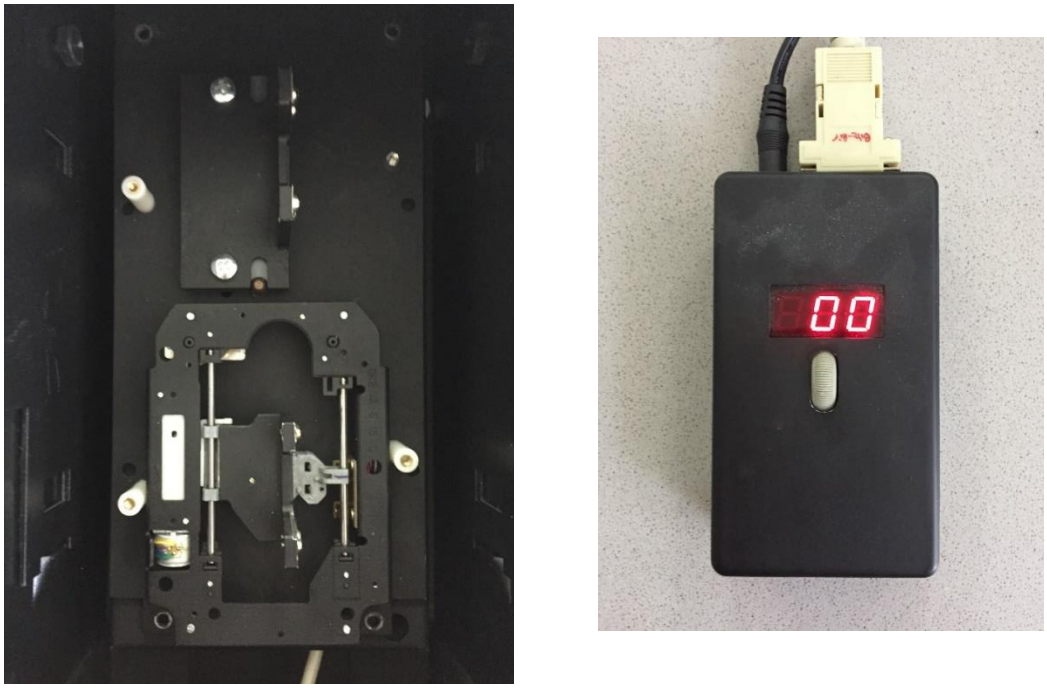
Şekil 4.3. Varian Cary 100 Bio UV-visible spektrometre



Şekil 4.4. Spektrometrenin temel iç yapısı

Işık kaynağından I_0 şiddetli ışık demeti referans ve örnek üzerinden geçerek dedektöre ulaşır. Sonuç olarak geçen ışık şiddeti, I_{tr} *veya* soğurma, *A* dalga boyu, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak takip edilebilir. Sonuçlar cihaza bağlı bilgisayara ölçümle eş zamanlı olarak aktarılır.

Ölçüm hücresi olarak Dolaştır (2009) tarafından tasarlanan hareketli film tutucu ve kontrol sistemi kullanıldı (Şekil 4.5). Kullanılan ölçüm hücresi hareketsiz bir referans yuvası ve 1 mm'lik adımlarla toplamda 24 mm hareket edebilen hareketli film yuvasından oluşmaktadır. Hata oranını azaltmak ve daha iyi sonuç almak için 2.5×2.5 cm'lik kuartz camlar üzerine kapladığımız film yüzeyi 2 mm'lik aralıklarla 9 farklı konumdan tarandı ve ölçülen değerlerin aritmetik ortalaması alınarak kullanıldı.



Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan hareketli film tutucu ve kontrol sistemi (Dolaştır, 2009)

4.3. Optik Mikroskop

Polimer matris içerisinde karbon dolgunun dağılımını izlemek için OLYMPUS SC30 dijital kamera bağlantılı OLYMPUS BX53 marka optik mikroskop kullanılmıştır (Şekil 4.6). Görüntüler cihazın programı yardımıyla bilgisayar üzerinden alınmıştır.

Cihaz 4X-10X-20X-40X ve 100X büyütme seçeneği olmak üzere 5 adet objektife sahiptir. Faz kontrast, diferansiyel parazit kontrast, polarize ışık, basit polarize ışık, parlak alan, karanlık alan gibi gözlem yöntemlerine sahiptir.



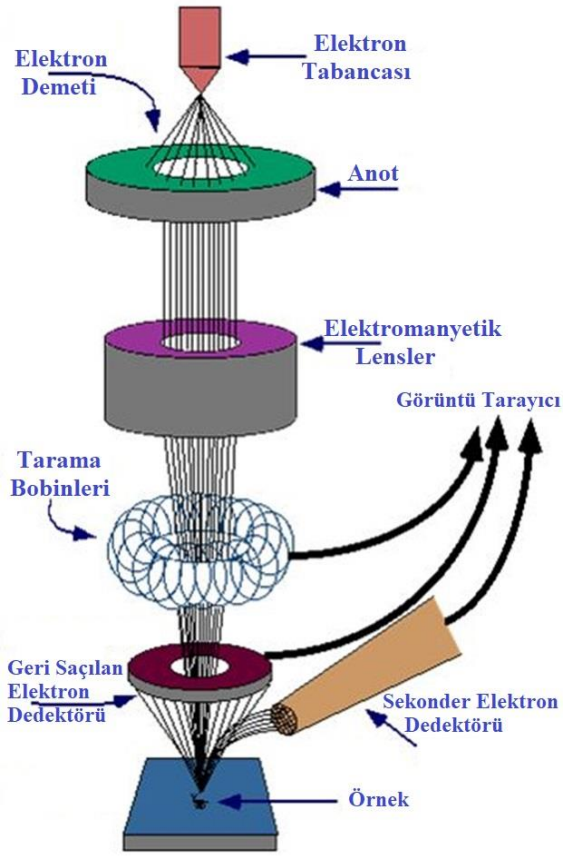
Şekil 4.6. OLYMPUS BX53 marka optik mikroskop ve OLYMPUS SC30 dijital kamera

Dijital kamera görüntü sensörü olarak CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) kullanmaktadır. Piksel boyutu 3,2x3,2 µm'dir. Max çözünürlüğü 2048x1532 pikseldir. Bu çözünürlükte saniyede 10 görüntü alabilmektedir. 10 bitlik bir Anolog-Dijital çeviriciye sahiptir (*Olympus,* 2018).

4.4. Taramalı Elektron Mikroskobu

Bir taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopo-SEM) primer elektron demeti tarafından uyarılan numunenin yüzeyinden yayılan düşük enerjili sekonder elektronları saptayarak görüntü üretir.Elektronlar numuneyi oluşturan atomlarla etkileşime girerek, numunenin yüzey topoğrafyası, kompozisyonu ve diğer bazı özellikleri hakkında bilgi içeren sinyaller üretir. SEM görüntülerinde numunenin yüzey yapısını anlamak için yararlı, alan derinliği olan, üç boyutlu görüntüler elde edilir.

SEM cihazı temel olarak optik kolon, ölçüm hücresi ve görüntüleme sisteminden oluşur. Elektron kaynağı, elektromanyetik lensler, anot ve tarama bobinleri optik kolonu oluşturan temel yapılardır. Ölçüm hücresinde ise numune haznesi, objektif merceği ve dedektörler bulunur. Optik kolon ve ölçüm hücresi vakum altında tutulur. Cihaz bir bilgisayara bağlıdır. Şekil 4.7'de SEM cihazının şematik iç yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.7. SEM'in iç yapısının şematik gösterimi (*IOWA*, 2018)

Elektronlar mikroskobun tepesinde bulunan bir elektron tabancasıyla üretilir. Üretilen elektronlar yüksek gerilim altında anoda hızlandırılırlar. Optik kolon boyunca elektromanyetik lensler ile vakum altında elektron demeti numuneye odaklanır. Elektronlar numune ile etkileştiğinde, X-ışını, auger elektronu, sekonder elektron ve/veya birincil geri saçılan elektron olarak numuneden dışarı atılır. Dedektörler bunları toplar, yükseltir ve bir Anolog-Dijital Çevirici (ADC) ile dijitalize edilerek bilgisayara aktarılır.

SEM'de görüntü alabilmek için, numuneler elektriksel olarak iletken olmalı ve yüzeyde elektrostatik yük birikimini önlemek için topraklanmış olmalıdır. İletken olmayan numuneler, elektron demeti ile tarandığında yüklenme eğiliminde olduğundan özellikle sekonder elektron görüntüleme modunda tarama hatalarına ve görüntüde artefaktlara neden olur. Bu nedenle örnekler genellikle altın içeren iletken bir malzeme ile kaplanır. Örnek kaplama için altın dışında, altın-paladyum alaşımı, platin, osmiyum, irudyum, tungsten, krom ve grafit gibi iletken malzemeler kullanılmaktadır.

Elde edilen filmlerin morfolojik yapısı Şekil 4.8'de gösterilen ZEISS EVO marka taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir.



Şekil 4.8. ZEISS EVO marka taramalı elektron mikroskobu

4.5. Elektrometre

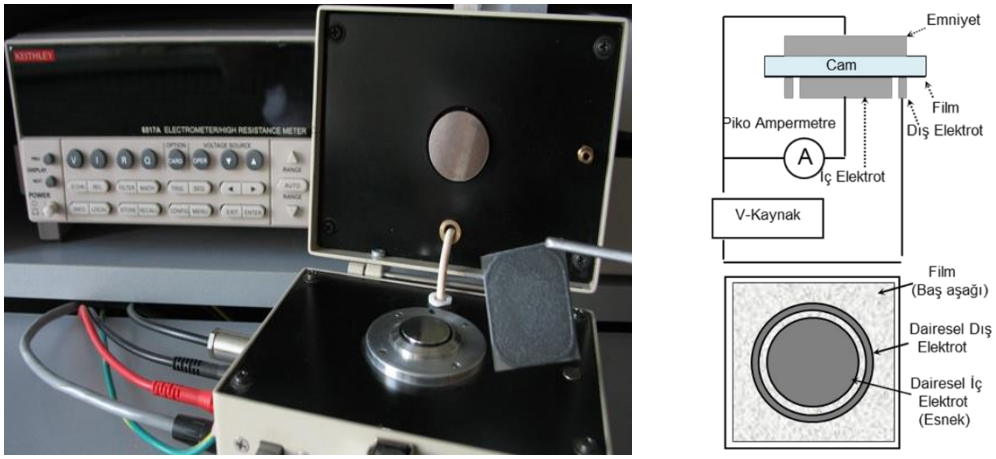
Farklı oranlarda Karbon Dolgu (KD) içeren filmlerin elektriksel iletkenlikleri Keithley 6517A model elektrometre ile ölçülmüştür (Şekil 4.9). Keithley 6517A elektrometre yüksek dirence sahip yalıtkan malzemelerin direncini ölçebilecek şekilde tasarlanmıştır ve ASTM (American Society for Testing Materials) D-257 standartında ölçüm yapmaktadır.



Şekil 4.9. Keithley 6517A model elektrometre

Cihaz saniyede 125 okuma hızına sahiptir ve içerisinde sabit gerilim kaynağı barındırır. Kaynak ± 1kV'luk gerilim üretebilmektedir. 1 fA-20 mA'e kadar akım, 10 µV-200 V'a kadar gerilim, 50 Ω-10^{16} Ω'a kadar direnç, 10 fC-2 µC'a kadar yük ölçüm aralıklarına sahiptir. Cihazın özellikleri ön panel üzerinden el ile kontrol edilebileceği gibi bilgisayar üzerinden Keithley firması tarafından geliştirilen program ile de kontrol edilebilir.

Şekil 4.10'da Keithley 8009 model ölçüm hücresinin 1/3 oranında küçültülerek tasarlanmış hali gösterilmiştir. Ölçüm alınacak filmin boyutunun, ölçüm hücresinde yer alan dairesel dış elektrotun boyutundan daha büyük olması gerekir. Hazırladığımız 2.5×2.5 cm'lik örneklere uygun olan bu minyatürize ölçüm hücresi kullanılmıştır. Ölçüm hücresi iki prop yöntemiyle ölçüm almaya uygundur.



Şekil 4.10 Minyatür ölçüm hücresi ve içyapısı (Kara vd., 2010)

4.6. Tavlama Fırını (Etüv)

Hazırlanan filmlerden çözünün uzaklaştırılması ve boşluk kalmaması için tavlanması gerekir. Bunun için Şekil 4.11'de gösterilen TERMAL marka etüv kullanılmıştır.

Cihaz 0 ℃ - 250 ℃ aralığında 1 ℃'lik adımlarla ayarlanabilmektedir. Sıcaklık hassasiyeti 0,1 ℃'dir. Kontrol PID (proportional integral derivative) mikroişlemci ile sağlanmaktadır. 1 dk-9999 dakika aralığında sesli uyarı yapan zamanlayıcıya sahiptir. Aynı zamanda süresiz çalışma seçeneği de mevcuttur.



Şekil 4.11. TERMAL marka tavlama fırını (etüv)

4.7. Ultrasonik Banyo

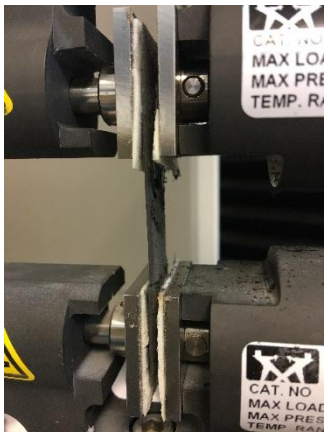
Hazırlanan polimer karbon dolgu çözeltilerinin daha homojen karışmasının sağlanması için Şekil 4.12'de gösterilen ISOLAB 621.05.010 marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Cihaz 40 kHz'lik frekansta ses dalgaları üretmektedir. Ultrasonik gücü 240 Watt ve ısıtıcı gücü 300 Watt'tır. Sıcaklık ayarı 1 ℃'lik adımlarla 80 ℃'ye kadar yapılabilmektedir. 1-60 dakika aralığında 1 dakikaklık adımlarla zaman ayarı da yapılabilmektedir.



Şekil 4.12. ISOLAB 621.05.010 marka ultrasonik banyo

4.8. Mekanik Ölçüm Sistemi

Polimer/KD filmlerin çekme testi Instron 3345 marka tek kolonlu esneklik cihazı ile yapılmıştır (Şekil 4.13). Cihaz 0.5 kN'luk kapasiteye sahiptir. Tarama hızı max 1000 mm/dk, min 0.05 mm/dk'dır. Dikey test alanının uzunluğu 1123 mm'dir. Cihaz basma ve çekme testleri yapabilmektedir.



Şekil 4.13 Instron 3345 marka tek kolonlu esneklik cihazı

BÖLÜM-5

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler

Kompozitlerin hazırlanmasında Poli (Metil Metakrilat) (PMMA) (Aldrich-182230), Polistiren (PS) (Aldrich-430102) ve Polivinil Alkol (PVA) (Sigma-Aldrich P8136) olmak üzere üç farklı termoplastik polimer matris olarak kullanıldı. PMMA ve PS amorf yapıda iken PVA kristalin yapıdadır. Kullanılan polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları $M_w^{PMMA} = 120000$ g/mol, $M_w^{PS} = 192000$ g/mol, $M_w^{PVA} = 30000 - 70000$ g/mol, kırılma indisleri $n_{PMMA} = 1.49$, $n_{PS} = 1.59$, $n_{PVA} = 1.47$ ve camsı geçiş sıcaklıkları $T_g^{PMMA} = 105$ ℃, $T_g^{PS} = 107$ ℃, $T_g^{PVA} = 85$ ℃'dir. Kullanılan polimerler birbiri ile karıştırılmamıştır.

Karbon dolgu (KD) olarak Grafen Nanopalet (GNP) (Aldrich-806633), Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (MWCNT) (Aldrich-659258) ve iki farklı Gözenekli Karbon (CM) tercih edilmiştir. PMMA/KD kompozitlerin hazırlanmasında (Aldrich- 702110), PS/KD kompozitlerin hazırlanmasında ise (Aldrich-702102) kodlu CM kullanılmıştır. Karbon dolgular birbiri ile karıştırılmamıştır. GNP'nin molekül ağırlığı 12.01 g/mol ve karbon:oksijen oranı 85:3'tür. MWCNT'ün dış çapı 110-170 nm ve uzunluğu 5-9 nm'dir. (Aldrich- 702110) kodlu CM'un parçacık boyutu 5-50 μm, gözenek boyutu >0.2 cm^3/g ve yüzey alanı >50 m^2/g iken (Aldrich-702102) kodlu CM'un gözenek boyutu 0.4-0.7 cm^3/g ve yüzey alanı >500 m^2/g'dır.

PMMA/KD ve PS/KD kompozitlerin hazırlanmasında çözücü olarak olarak saflık oranı % 99 olan N, N dimetilformamid (DMF) (Sigma-D4551) kullanılırken, PVA/KD kompozitlerin hazırlanmasında distile edilmiş su kullanıldı.

PVA/KD kompozitler hazırlanırken KD'nun suda daha iyi dağılmasını sağlamak için gerekli miktarda Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) (K30 Fluka-81420) çözeltiye eklendi. Tüm kimyasallar herhangi bir arındırma işleminden geçirilmeden kullanıldı. Polimer ve KD'lar ile ilgili bilgiler üreticinin (Sigma-Aldrich) web sitesinden alınmıştır.

5.2. Kompozitlerin Hazırlanması

Bu çalışma kapsamında **PMMA/KD** (PMMA/GNP, PMMA/MWCNT, PMMA/CM), **PS/KD** (PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM) ve **PVA/KD** (PVA/GNP, PVA/MWCNT) olmak üzere 8 farklı kompozit serisi hazırlandı. Hazırlanan kompozitlerin KD kütle kesirleri (mass fraction)

$$R = \frac{m_{KD}}{m_{KD} + m_{polimer}} \tag{5.1}$$

denklemi yardımıyla hesaplandı. Burada $m_{polimer}$, kullanılan polimerin ve m_{KD}, kullanılan KD'nun kütleleridir.

PMMA/KD kompozitlerin hazırlanmasında ilk olarak toz haldeki 750 mg PMMA, 5 mL DMF içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca aralıksız karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye farklı kütlelerde KD'lar eklendi ve karıştırmaya 24 saat devam edildi. Toplamda 48 saat boyunca yapılan bu karıştırma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bu işlemden sonra 1 saat boyunca 50 ℃'de karıştırma işlemine devam edildi. Tüm bu karıştırma işleminden sonra daha homojen çözeltiler elde etmek için PMMA/KD çözeltileri 1 saat boyunca ultrasonik banyoda işleme tabi tutuldu.

PS/KD kompozitlerin hazırlanmasında 1000 mg PS tanecikleri, 5 mL DMF içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca aralıksız karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye farklı kütlelerde KD'lar eklendi ve karıştırmaya 24 saat devam edildi. Toplamda 48 saat boyunca yapılan bu karıştırma işlemi oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bu işlemden sonra 1 saat boyunca 50 ℃'de karıştırma işlemine devam edildi. Tüm bu karıştırma işleminden sonra daha homojen çözeltiler elde etmek için PS/KD çözeltileri 1 saat boyunca ultrasonik banyoda işleme tabi tutuldu.

PVA/KD kompozitlerin hazırlanmasında ilk olarak toz haldeki 500 mg PVA ve 25 mg PVP, 5 mL distile su içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca aralıksız karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiye farklı kütlelerde KD'lar eklendi ve karıştırmaya 6 gün devam edildi. Yapılan bu karıştırma işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Daha sonra homojen çözeltiler elde etmek için PVA/KD çözeltileri 1 saat boyunca ultrasonik banyoda işleme tabi tutuldu.

Elde edilen bu çözeltilerden elektriksel ve optik ölçümler için döndürerek kaplama (spin coating) tekniği kullanılarak kompozit filmler hazırlandı. Bunun için hazırlanan Polimer/KD çözeltileri, 1000 rpm'de dönen 2.5×2.5 cm'lik kuvars camlar üzerine kaplandı. Çözücünün buharlaşması için tüm kompozit filmler kısa süre oda sıcaklığında tutuldu ve sonra PMMA/KD filmler 90 °C, PS/KD filmler 100 °C, PVA/KD filmler 80 °C'de 2 saat boyunca tavlandı. Böylece kompozit filmler üzerinde hiç çözücü ve boşluk kalmadı. Elde edilen tüm kompozit filmlerin kalınlıkları, OLYMPUS SC30 dijital kamera bağlantılı OLYMPUS BX53 optik mikroskop kullanılarak 10-40 μm olarak belirlendi.

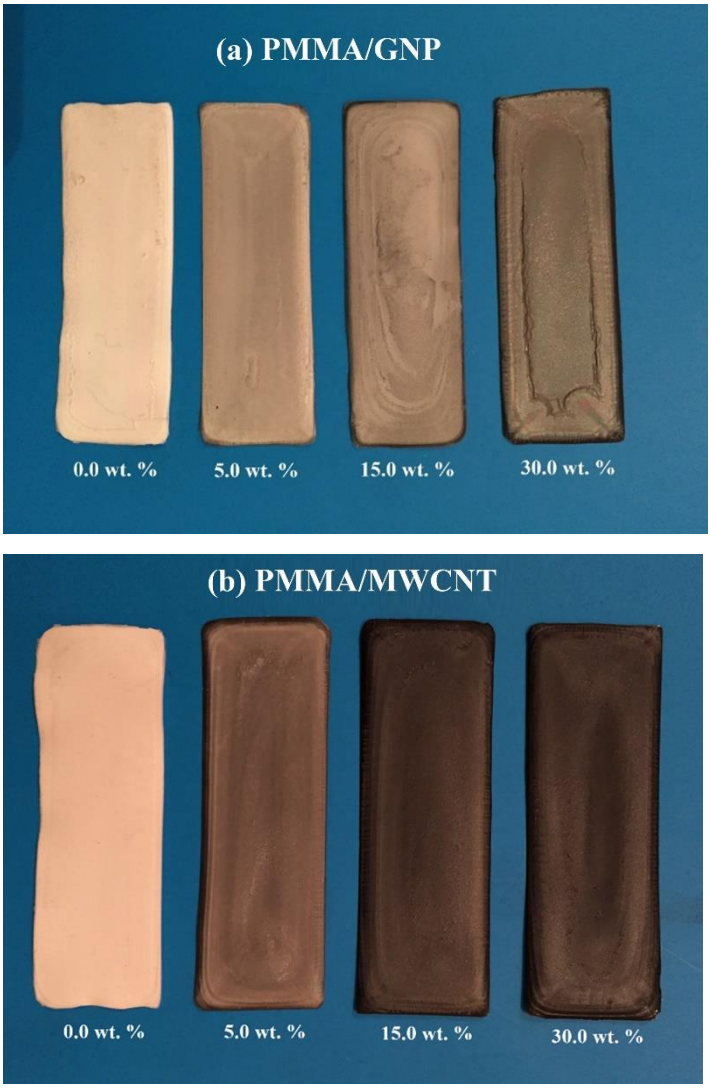
Mekanik ölçümler için damlatarak kaplama (drop casting) tekniği kullanılarak kompozit filmler hazırlandı. Bunun için hazırlanan PMMA/KD ve PS/KD çözeltileri düz bir zemin üzerinde duran camlar üzerine, PVA/KD çözeltileri ise teflondan yapılmış kalıba bir mikropipet yardımıyla döküldü. Daha sonra çözücünün tamamen buharlaşması ve kaplanan yüzeyden filmin kolayca alınabilmesi için 20 gün oda sıcaklığında bekletildi. Mekanik ölçümler için hazırlanan filmlerin ortalama kalınlıkları dijital kumpas kullanılarak 0.1-1.0 mm olarak belirlendi.

PMMA/GNP serisinde elektriksel ve optik ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (GNP'siz), 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 27.5, 29.0, 30.0, 32.5, 35.0, 40.0 ve 50.0 olmak üzere 16 ve mekanik ölçümler için ise 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 olmak üzere 12 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı.

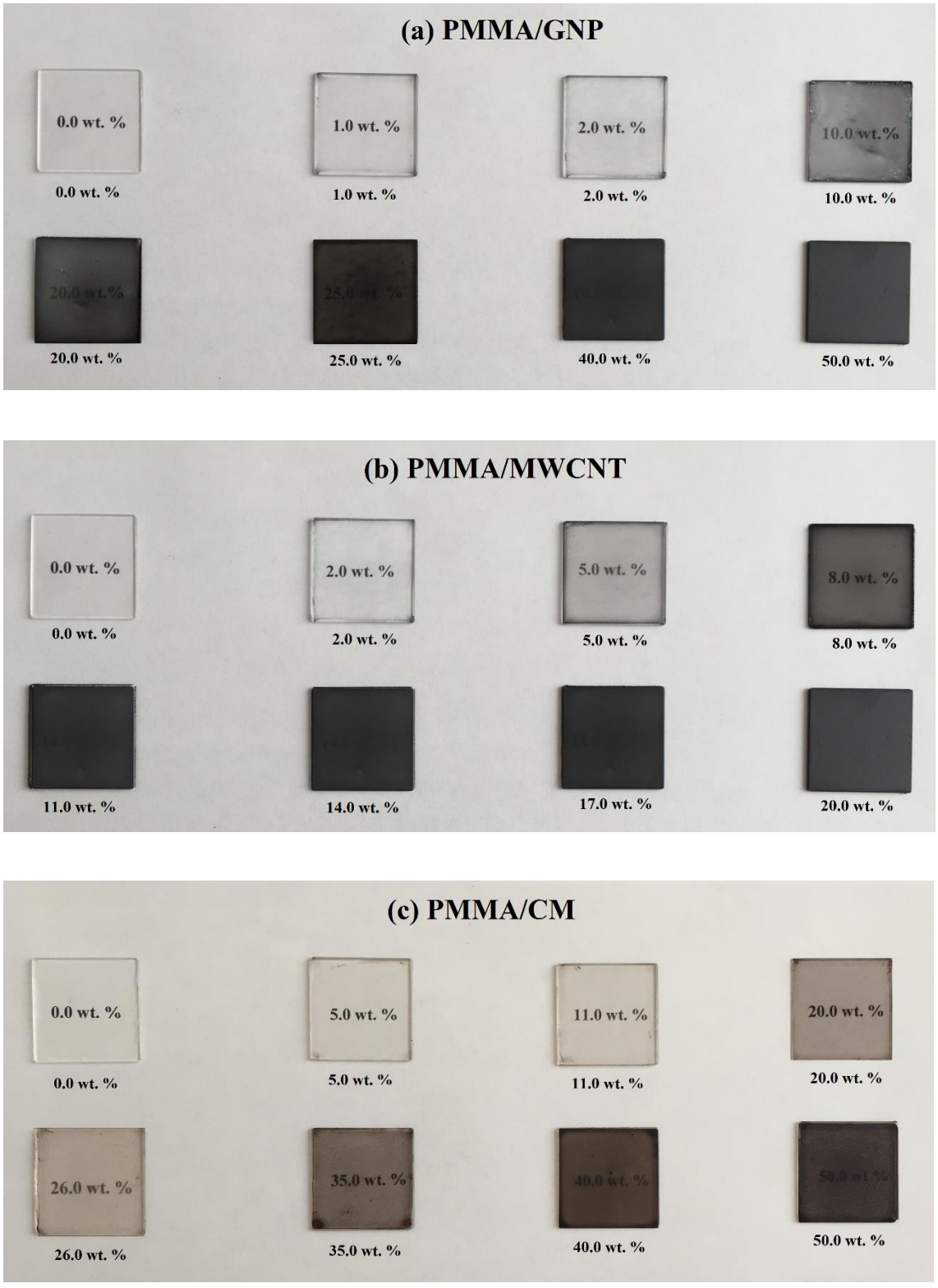
PMMA/MWCNT serisinde elektriksel ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (MWCNT'süz), 1.0, 2.0, 5.0, 8.0, 11.0, 14.0, 17.0, 20.0 ve 23.0 olmak üzere 10, optik ölçümler için 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 11.0, 14.0, 17.0 ve 20.0 olmak üzere 9 ve mekanik ölçümler için ise 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 olmak üzere 12 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı.

PMMA/CM serisinde elektriksel ve optik ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (CM'siz), 2.0, 5.0, 8.0, 11.0, 14.0, 17.0, 20.0, 23.0, 26.0, 30.0, 35.0, 40.0 ve 50.0 olmak üzere 14 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı. Bu seride mekanik ölçüm için örnek hazırlanamadı.

PMMA/KD grubunda mekanik ölçümler için hazırlanan bazı filmlerin resimleri Şekil 5.1'de, elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan bazı filmlerin resimleri Şekil 5.2'de ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.3'te gösterilmiştir.

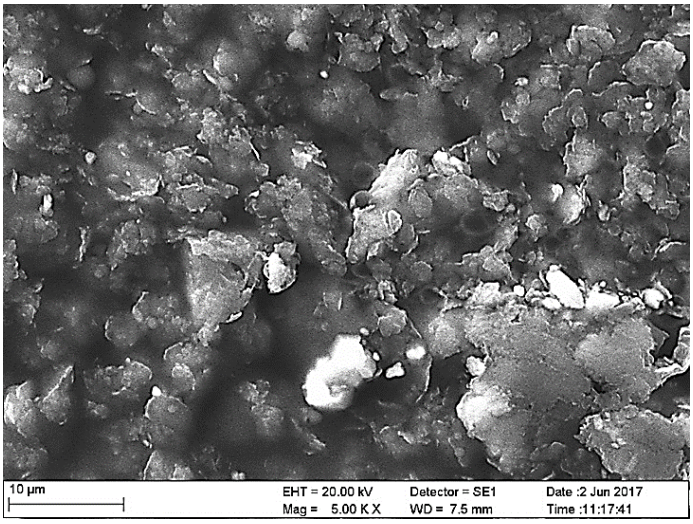


Şekil 5.1. Mekanik ölçümler için hazırlanan **(a)** PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT serisine ait bazı film örnekleri

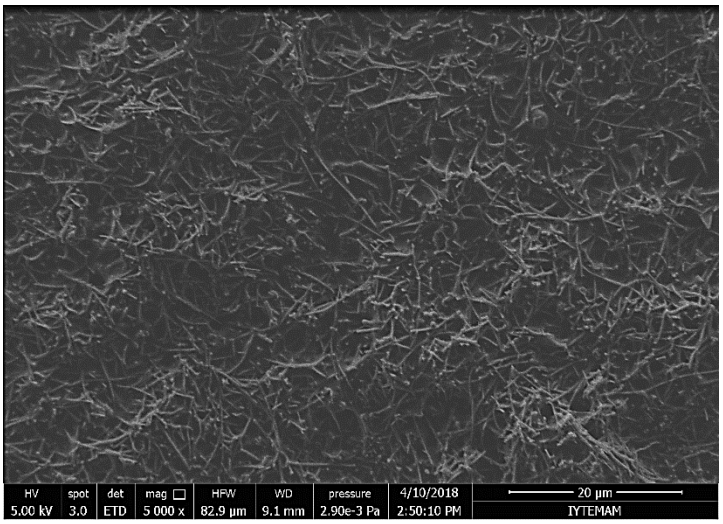


Şekil 5.2. Elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM serisine ait bazı film örnekleri

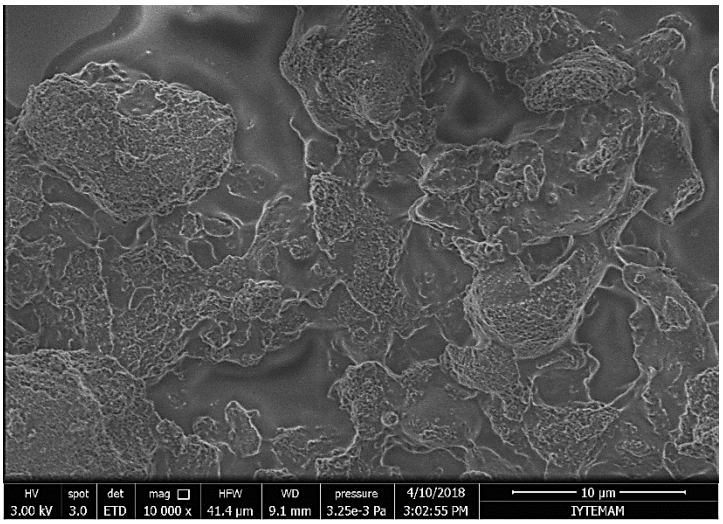
(a)



(b)



(c)



Şekil 5.3. %30 kütle kesrine sahip **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM filmlerin SEM görüntüleri

PS/GNP serisinde elektriksel ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (GNP'siz), 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 13.0, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0 ve 50.0 olmak üzere 16, optik ölçümler için 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 23.8, 25.0, 27.5 ve 30 olmak üzere 16 ve mekanik ölçümler için ise 0.0, 3.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0 ve 40.0 olmak üzere 9 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı.

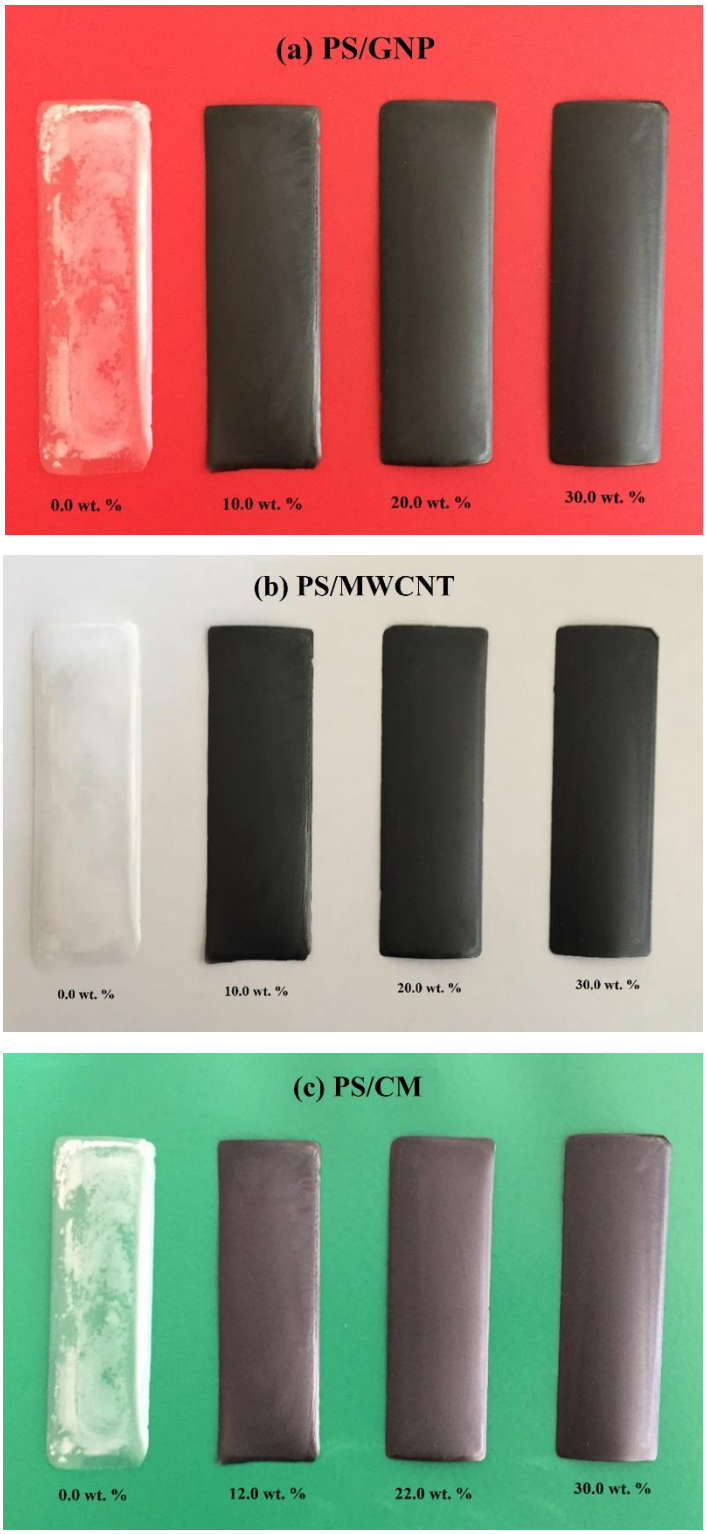
PS/MWCNT serisinde elektriksel ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (MWCNT'süz), 1.5, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0 ve 30.0 olmak üzere 15, optik ölçümler için 0.0, 0.5, 0.8, 1.5, 3.0, 5.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0 ve 30.0 olmak üzere 16 ve mekanik ölçümler için ise 0.0, 3.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.5, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0 ve 30.0 olmak üzere 12 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı.

PS/CM serisinde elektriksel ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (CM'siz), 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0, 22.0, 25.0, 27.5, 30.0, 33.0, 40.0 ve 50.0 olmak üzere 17, optik ölçümler için 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0, 22.0, 25.0, 27.5 ve 30.0 olmak üzere 14 ve mekanik ölçümler için ise 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 12.0, 14.0, 16.0, 18.0, 22.0, 25.0, 27.5, 30.0 ve 33.0 olmak üzere 15 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı.

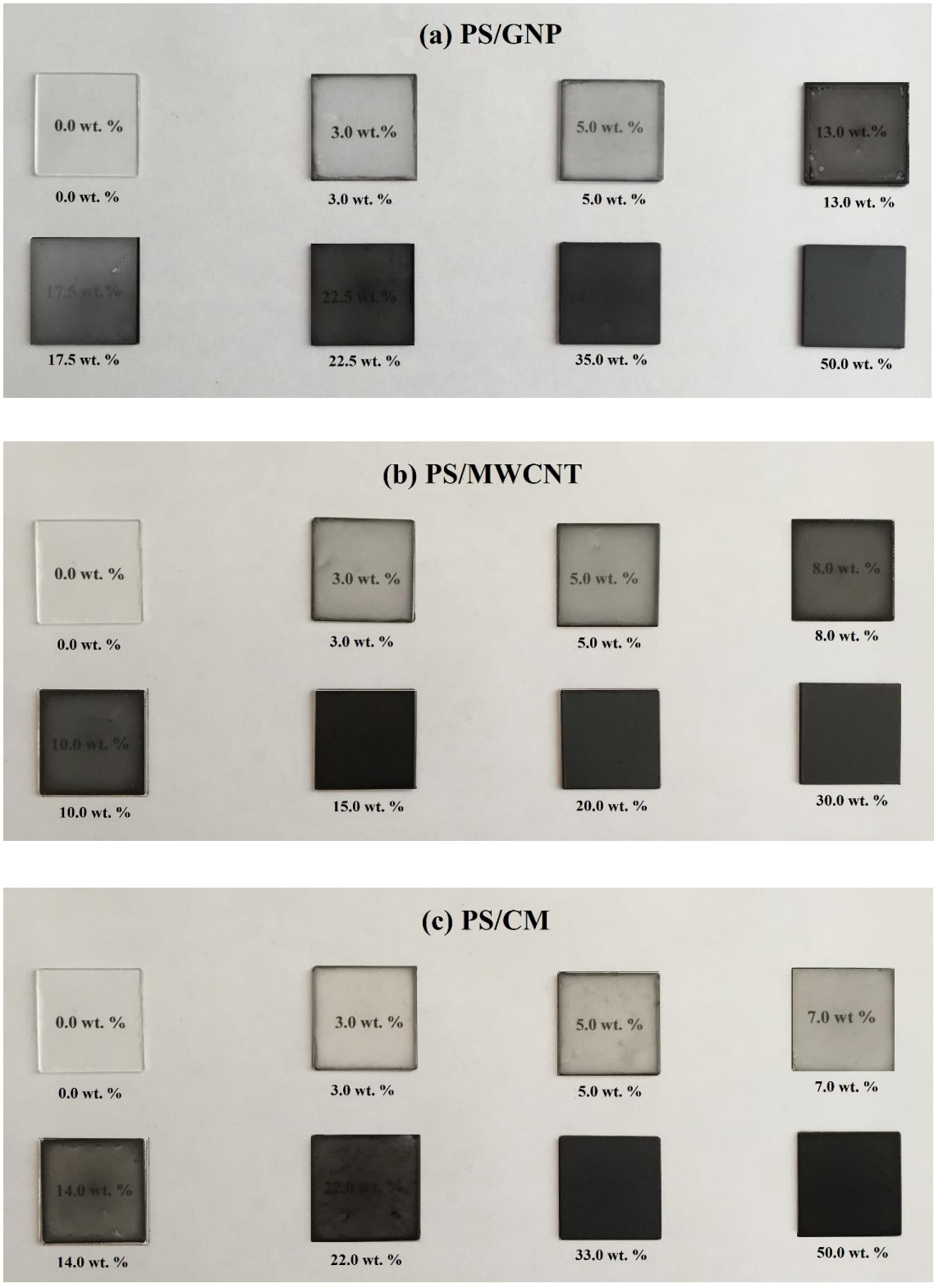
PS/KD grubunda mekanik ölçümler için hazırlanan bazı filmlerin resimleri Şekil 5.4'te, elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan bazı filmlerin resimleri Şekil 5.5'te ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.6'da gösterilmiştir.

PVA/GNP serisinde elektriksel ve optik ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (GNP'siz), 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0, 27.5, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0 ve 50.0 olmak üzere 19 ve mekanik ölçümler için ise 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 olmak üzere 12 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı.

PVA/MWCNT serisinde elektriksel ve optik ölçümler için % kütle kesri (%R) 0.0 (MWCNT'süz), 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0, 27.5, 30.0 ve 40.0 olmak üzere 16, optik ölçümler için 0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 9.0, 11.0, 13.0, 15.0, 17.5, 20.0, 22.5, 25.0, 27.5 ve 30.0 olmak üzere 15 ve mekanik ölçümler için ise 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 ve 30.0 olmak üzere 12 farklı kütle kesrine sahip 3'er adet örnek hazırlandı.

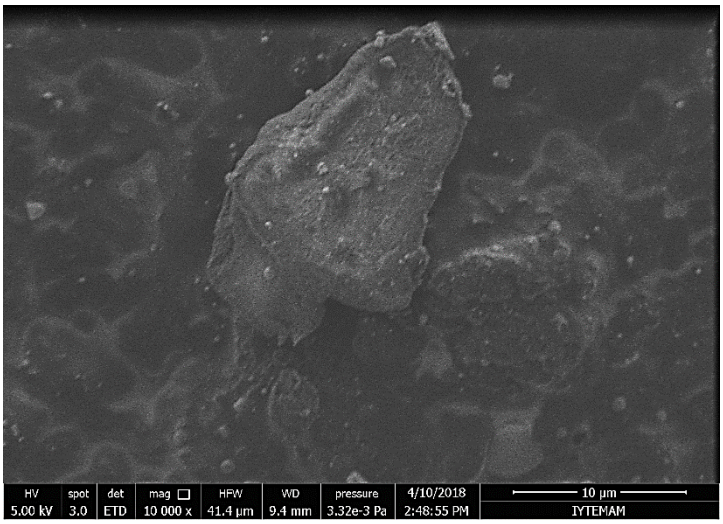


Şekil 5.4. Mekanik ölçümler için hazırlanan **(a)** PS/GNP, **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM serisine ait bazı film örnekleri

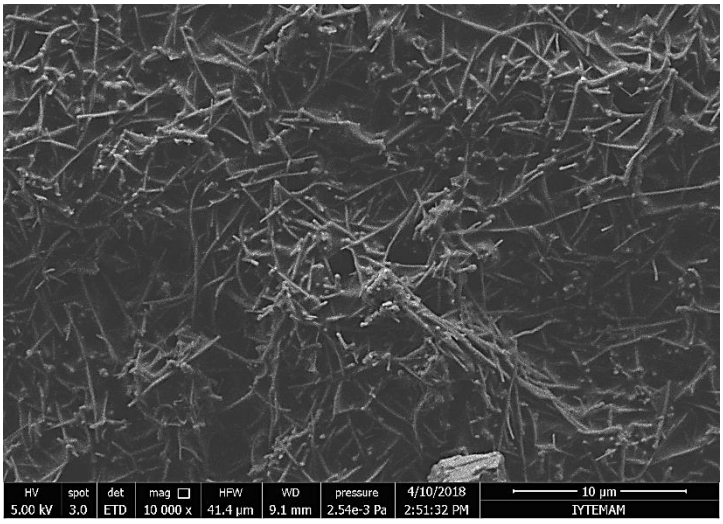


Şekil 5.5. Elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM serisine ait bazı film örnekleri

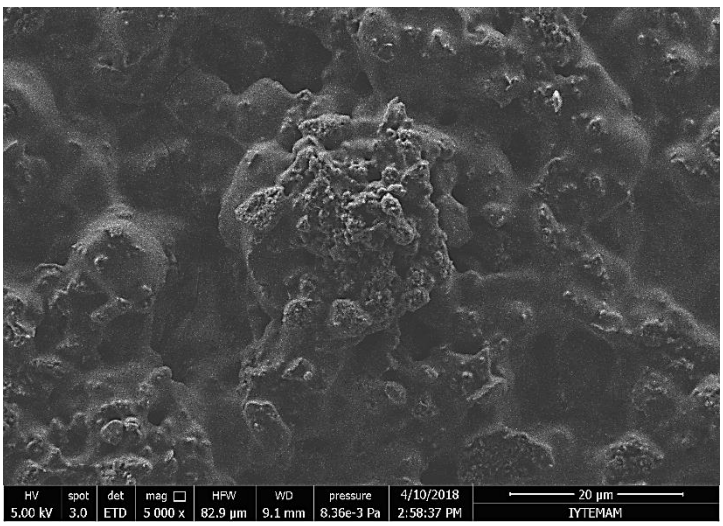
(a)



(b)

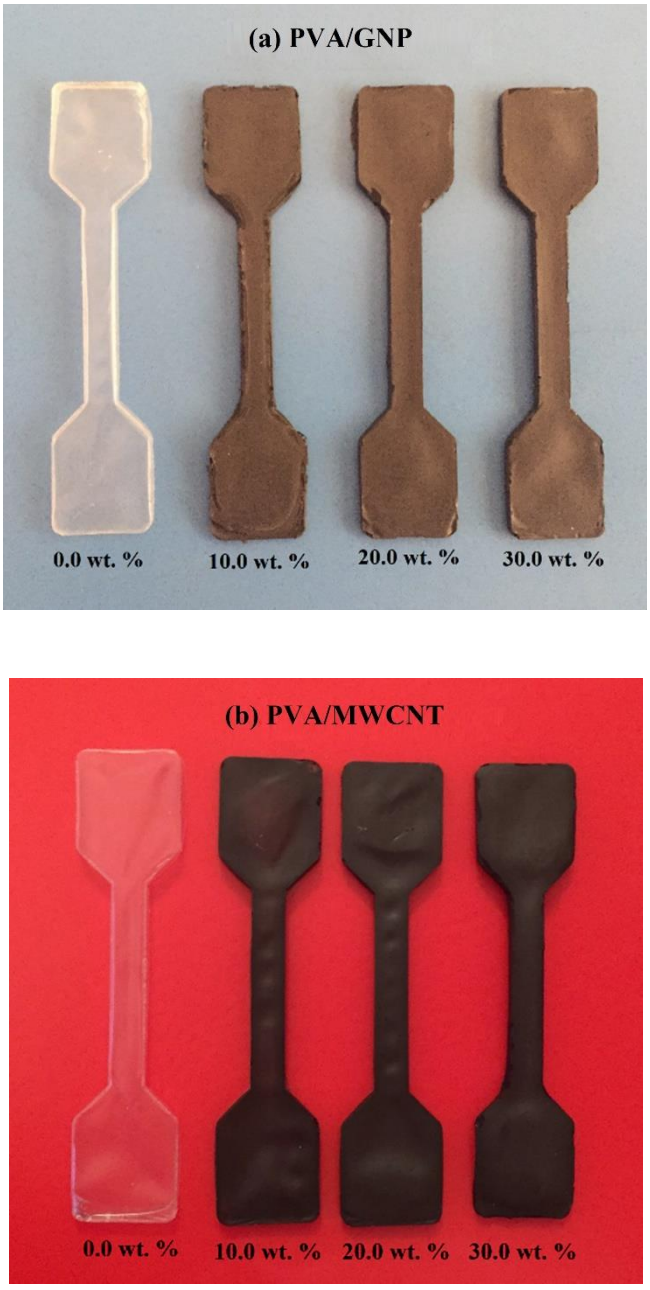


(c)

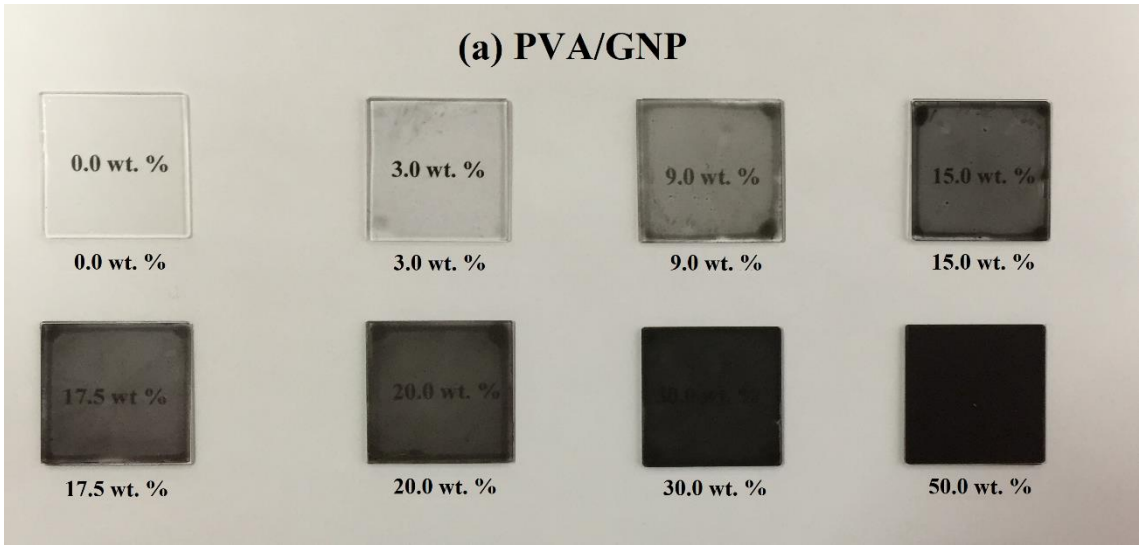


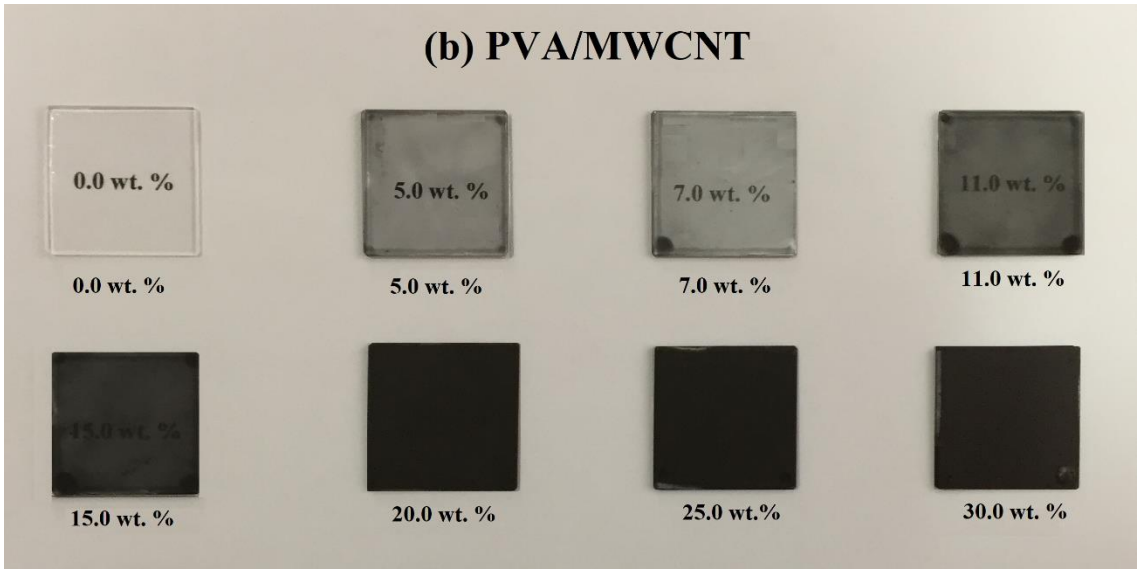
Şekil 5.6. %30 kütle kesrine sahip **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM filmlerin SEM görüntüleri

PVA/KD grubunda mekanik ölçümler için hazırlanan bazı filmlerin resimleri Şekil 5.7'de, elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan bazı filmlerin resimleri Şekil 5.8'de ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 5.9'da gösterilmiştir.



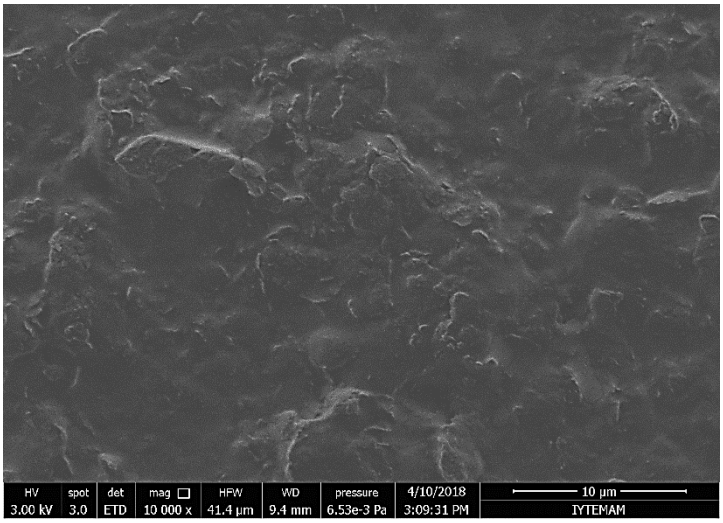
Şekil 5.7. Mekanik ölçümler için hazırlanan **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT serisine ait bazı film örnekleri



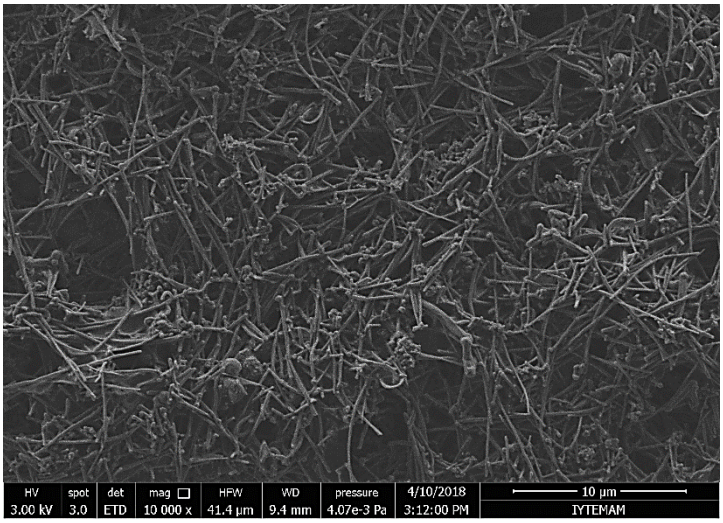


Şekil 5.8. Elektriksel ve optik ölçümler için hazırlanan **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT serisine ait bazı film örnekleri

(a)



(b)



Şekil 5.9. %30 kütle kesrine sahip **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT filmlerin SEM görüntüleri

5.3. Kompozit Filmlerin Elektriksel Ölçümleri

Kompozit filmlerin yüzey direnci, R_s ölçümü Bölüm 4.5'te bahsedilen elektrometre ve ölçüm hücresi kullanılarak gerçekleştirildi. Kompozit filmlerin yüzey dirençleri, ortam şartlarından önemli derecede etkilenmektedir. Bu etkiyi en aza indirebilmek için ortamın sıcaklığı 24-26 ℃ ve bağıl nem %55-60 aralığında sabit tutuldu. Ayrıca filmin yüzeyine ve ölçüm hücresinin elektrotlarına olabildiğince temas edilmemeye çalışıldı.

Ölçüme başlamadan önce elektrometre açılarak bir saat boş çalıştırıldı ve kalibrasyonu yapıldı. Daha sonra ölçüm hücresinin çelikten yapılmış elektrotları alkol ile temizlendi ve alkolün uzaklaşması için biraz zaman tanındı. Seri halde ölçüm alınırken meydana gelebilecek kirlenmelerin ölçümü etkilememesi için belirli aralıklarla temizleme işlemi yapıldı.

Yüzey direnci ölçümü için Bölüm 3.3'te bahsedilen değişken kutuplama yöntemi kullanıldı. Kompozit filmler ölçüm hücresine yerleştirildi ve 10-100 V test gerilimi altında ölçümler alındı. Ölçüm başlatıldığında program altı kez ölçüm almakta ve her ölçümde 15 sn bekleyerek arka plan akımlarını ortadan kaldırmaktadır. Daha sonra film 90 derece çevrilip işlem tekrar edildi. Çevirme işlemi dört kez tekrar edildi. Bir kütle kesrine ait üç örnek olduğu için bir kütle kesri için toplamda on iki değer elde edildi. Daha sonra bu on iki değerin aritmetik ortalaması alınarak bir örneğe ait Ohm/kare veya sadece Ohm cinsinden yüzey direnci elde edildi.

Kompozit filmlerin yüzey dirençlerine karşılık gelen öziletkenlik (conductivity), σ değerleri Denklem 5.2 ile hesaplandı.

$$\sigma = \frac{1}{R_s} \tag{5.2}$$

5.4. Kompozit Filmlerin Optik Ölçümleri

Hazırlanan kompozit filmlerin optik ölçümleri Bölüm 4.2'de bahsedilen Varian Cary 100 Bio UV-Visible spektrometre ile gerçekleştirildi. UV-Vis spektroskopisi incelenen maddenin radyasyon ve elektronları arasındaki etkileşmeleri incelemek için

kullanılır. İncelenen malzemede foton soğurma özelliği yoksa (lüminesans veya elektronik geçiş), geçen ışık şiddeti, I_{tr} sadece maddenin içindeki foton saçılma merkezleri nedeniyle azalır. Soğurma ve Transmitans arasındaki bağıntı

$$A = -log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -log(T) \tag{5.3}$$

ile verilir. Burada *A* soğurma, *I* geçen ışık şiddeti, I_o gelen ışık şiddeti ve *T* transmitans'tır. Gelen ışık şiddetinin 1'e normalize edilmesiyle transmitans, I_{tr}'ye eşit olur.

Hazırlanan kompozit filmlerin optik ölçümlerinde Bölüm 4.2'de bahsedilen hareketli film tutucu kullanıldı. Hareketli film tutucu yardımıyla dokuz farklı konumdan ölçüm alındı. Bir kütle kesrine ait üç örnek olduğu için bir örnek için toplamda yirmi yedi değer elde edildi. Daha sonra bu değerlerin aritmetik ortalaması alınarak hata payı en aza indirgendi.

PMMA/KD ve PVA/KD kompozitlerin optik ölçümleri 190-600 nm aralığında PS/KD kompozitlerin ise 260-600 nm aralığında gerçekleştirildi. Dalga boyu aralığı seçimi, kompozitlerin yapısı ile alakalıdır ve kabaca en uygun tepki aralığı elde edilecek şekilde seçildi. Tüm optik ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

5.5. Kompozit Filmlerin Mekanik Ölçümleri

Mekanik ölçümler Bölüm 4.8'de açıklanan Instron 3345 marka tek kolonlu cihazla gerçekleştirildi. Kompozit filmlere Bölüm 3.7.1'de bahsedilen çekme testi uygulandı. Çekme hızı 0.02 mm/s olarak ayarlandı. Her bir kütle kesri için üç özdeş kompozit film hazırlandı ve sonuçlar bu üç kompozit filmin ortalama değerlerinden elde edildi. Her bir numunenin boyutları bir dijital kumpas kullanılarak ölçüldü ve bu ölçümler en az üç kez tekrarlandı.

BÖLÜM-6

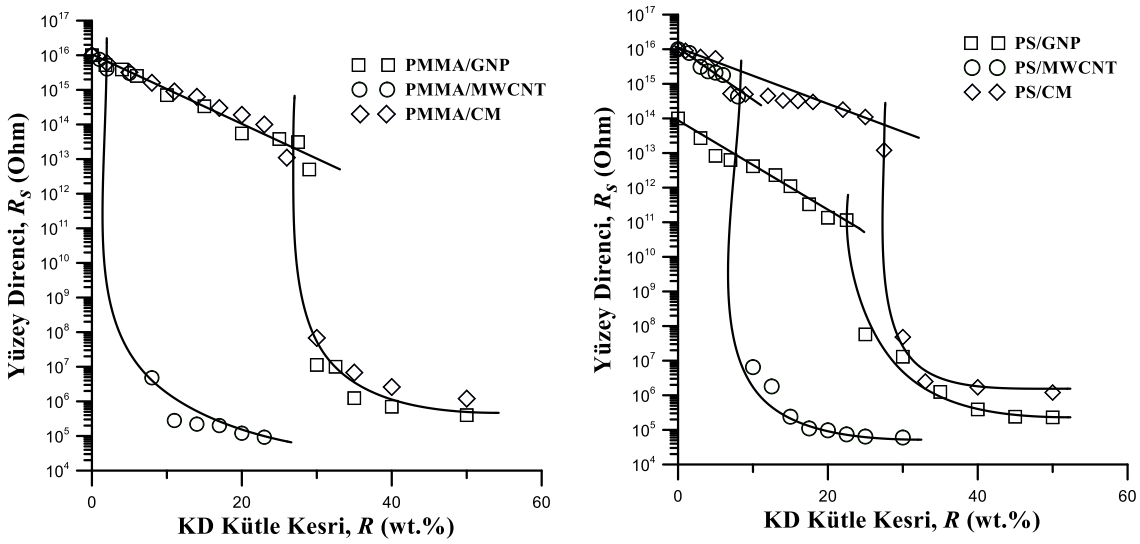
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Kompozit Filmlerin Elektriksel Ölçüm Sonuçları

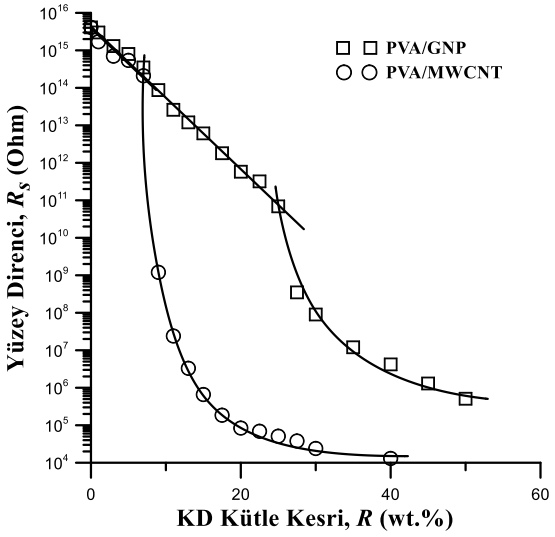
Kompozit filmlerin elektriksel ölçümleri için döndürerek kaplama yöntemiyle, Bölüm 5.2'de verilen kütle kesirlerine sahip PMMA/KD (PMMA/GNP, PMMA/MWCNT, PMMA/CM), PS/KD (PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM) ve PVA/KD (PVA/GNP, PVA/MWCNT) şeklinde üç grup olmak üzere sekiz seri kompozit film hazırlandı. Hazırlanan bu kompozit filmlerin yüzey direnç ölçümleri Bölüm 5.3'teki ölçüm prosedürlerine uygun olarak gerçekleştirildi. Ölçüm sonucu elde edilen ortalama yüzey dirençlerinin KD kütle kesrine göre değişimleri Şekil 6.1'de verilmektedir.

Şekil 6.1'de görüldüğü gibi KD içermeyen kompozit filmlerin yüzey dirençleri 10^{14}-10^{16} Ohm arasında değişmektedir. Bu sonuçlar termoplastik yalıtkan polimerler için beklenen bir sonuçtur. Yalıtkan polimer matris içerisindeki KD miktarı arttıkça yüzey direnci azalmaktadır. Yüzey direncinin düşük yükleme bölgesinde belirli bir kütle kesri değerine kadar doğrusal olarak azaldığı ve bu değerlerden sonra ani olarak düştüğü görülmektedir. Yüzey direncindeki bu ani düşüşler sonucu kompozitlerin yüzey dirençleri 10^{4}-10^{6} Ohm mertebelerine ulaşmaktadır.

Elde edilen yüzey dirençlerine karşılık gelen öziletkenlik değerleri Denklem 5.2 kullanılarak hesaplandı. Kompozit filmler için hesaplanan öziletkenlik değerlerinin kütle kesri ile değişimi PMMA/KD kompozitler için Şekil 6.2'de, PS/KD kompozitler için Şekil 6.3'te ve PVA/KD kompozitler için Şekil 6.4'te verilmiştir.



(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.1. (a) PMMA/KD **(b)** PS/KD ve **(c)** PVA/KD kompozit filmlerin yüzey direnci değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi

6.1.1. Elektriksel Perkolasyon

Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda PMMA'nın elektriksel iletkenlik değerinin 10^{-10}-10^{-17} S/cm aralığında değiştiği bulunmuştur (Bressanin vd., 2018; Fan vd, 2015; Kalakonda & Banne, 2017; McClory vd., 2010). Şekil 6.2'de görüldüğü gibi katkısız PMMA'nın iletkenlik değeri literatürdeki değerler ile uyumlu olarak 10^{-16} S olarak belirlenmiştir.

Elektriksel iletkenlik değeri PMMA/GNP kompozit filmlerde %0.0-27.5 ve PMMA/CM kompozit filmlerde %0.0-26.0 kütle kesri aralığında yavaşça ve doğrusal olarak artar. Bu aralıkta her iki kompozit sisteminde de iletkenlik değeri 10^{-16} S'ten 10^{-13} S mertebelerine çıkar. Bu noktadan sonra kütle kesrindeki küçük bir artış, elektriksel iletkenlikte büyük bir artışa sebep olur. Kütle kesrinin PMMA/GNP kompozit filmlerde %27.5 ve PMMA/CM kompozit filmlerde %26.0'ın üzerine çıkmasıyla iletkenlik 10^{-5}-10^{-6} S'e ulaşır. PMMA/MWCNT kompozit filmlerde ise elektriksel iletkenlik değeri %0.0-5.0 kütle kesri aralığında yine doğrusal olarak çok yavaş artarken, bu değerin üzerine çıkılmasıyla hızla 10^{-4} S mertebesine ulaşır.

Perkolasyon teorisine göre perkolasyon eşiği sistemin özelliklerinin hızlı bir şekilde değişmeye başladığı noktadır. Bu nedenle Şekil 6.2'de görüldüğü gibi her bir kompozit sistem için ayrı ayrı çizilen iki lineer çizginin kesişim noktası yani PMMA/GNP için %27.5, PMMA/CM için %26.0 ve PMMA/MWCNT için %5.0 kütle kesri değerleri elektriksel iletkenlik perkolasyon eşikleri olarak seçilebilir. Yüksek yükleme bölgesi olan Şekil 6.2'deki grafiklerin sağ taraflarında ok ile gösterilen noktalardan sonra, öziletkenliğin doyuma ulaştığı görülmektedir. Buna göre PMMA/GNP ve PMMA/CM kompozitlerde optimum çalışma bölgesi %0.0-35.0 ve PMMA/MWCNT kompozitler için %0.0-12.0 kütle kesri aralığı olarak tespit edilmiştir. Yani bu doyum noktalarının üstünde kompozitlere eklenen KD, elektriksel iletkenliği yeterince arttıramamaktadır.

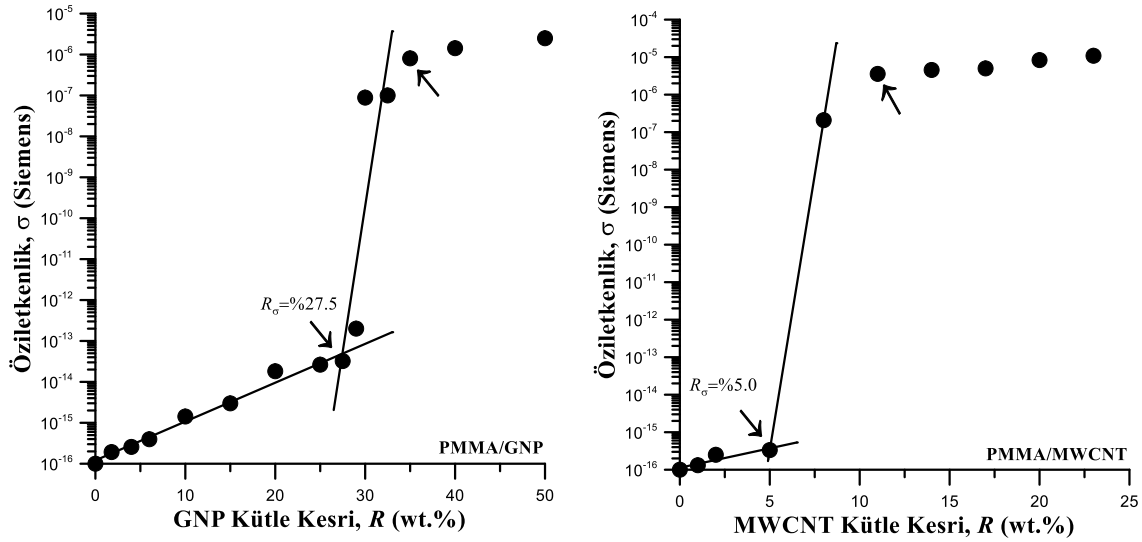
PS'nin elektriksel iletkenlik değeri çeşitli çalışmalarda 10^{-13}-10^{-18} S/cm aralığında belirlenmiştir (Ayesh vd., 2013; Cui & Zhou, 2018; Mallakpour & Ezhieh, 2018; Wu vd., 2013). Şekil 6.3'te görüldüğü gibi katkısız PS'nin elektriksel iletkenlik değerinin 10^{-14}-10^{-16} S aralığında olduğu görülmektedir. Belirlenen bu değerler literatür ile uyumludur. Elektriksel iletkenlik değeri PS/GNP kompozit filmlerde %0.0-22.5, PS/MWCNT kompozit filmlerde %0.0-8.0 ve PS/CM kompozit filmlerde %0.0-25.0 kütle kesri

aralığında yavaşça ve doğrusal olarak artar. Bu aralıklarda elektriksel iletkenlik değerleri PS/GNP kompozit filmlerde 10^{-14} S'ten 10^{-11} S'e, PS/MWCNT ve PS/CM kompozit filmlerde 10^{-16} S'ten 10^{-14} S mertebelerine ulaşır. PS/KD kompozit filmlerde bu noktalardan sonra, kütle kesrindeki küçük bir artış elektriksel iletkenlikte büyük bir artışa neden olur. Bu davranış perkolasyon teorisi ile uyumludur.

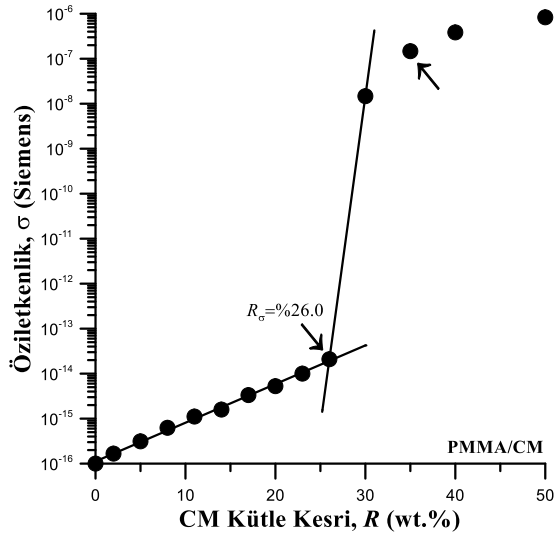
Şekil 6.3'te görüldüğü gibi her bir kompozit için ayrı ayrı çizilen iki lineer çizginin kesişimi yani PS/GNP için %22.5, PS/MWCNT için %8.0 ve PS/CM için %25.0 kütle kesri değerleri elektriksel iletkenlik perkolasyon eşikleri olarak seçilebilir. Kütle kesrinin PS/GNP kompozitlerde %22.5'in üzerine çıkmasıyla iletkenlik 10^{-5} S, PS/MWCNT kompozitlerde %8.0'ın üzerine çıkmasıyla iletkenlik 10^{-4} S ve PS/CM kompozitlerde %25.0'ın üzerine çıkmasıyla iletkenlik 10^{-6} S mertebesine çıkar. PS kompozitlerde optimum yükleme bölgeleri GNP için %0.0-40.0, MWCNT için %0.0-15.0 ve CM için %0.0-33.0 kütle kesri aralığı olarak belirlenmiştir.

Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda PVA'nın elektriksel iletkenlik değeri 10^{-10}-10^{-16} S/cm aralığında bulunmuştur (Mo vd., 2015; Phuchaduek, Jamnongkan, Rattanasak, Boonsang, & Kaewpirom, 2015; Salman, Al-Ramadhan, Bakr, & Nazal, 2014; Srikanth, Sridhar, Nagabhushana, & Mathad, 2014). Şekil 6.4'de görüldüğü gibi katkısız PVA'nın iletkenlik değeri $2{,}4 \times 10^{-16}$ S olarak belirlenmiştir. İletkenlik değeri PVA/GNP kompozit filmlerde %0.0-25.0 ve PVA/MWCNT kompozit filmlerde %0.0-8.0 ve kütle kesri aralığında yavaşça ve doğrusal olarak artar. Bu aralıklarda iletkenlik değerleri PVA/GNP kompozit filmlerde 10^{-15} S'ten 10^{-10} S ve PVA/MWCNT kompozit filmlerde 10^{-15} S'ten 10^{-14} S mertebelerine ulaşır. PMMA/KD ve PS/KD kompozit filmlere benzer şekilde PVA/KD kompozit filmlerde de bu noktalardan sonra kütle kesrindeki küçük bir artış iletkenlikte büyük bir artışa sebep olur.

Şekil 6.4'te görüldüğü gibi her bir kompozit sistem için ayrı ayrı çizilen iki lineer çizginin kesişimi yani PVA/GNP için %25.0 ve PVA/MWCNT için %8.0 kütle kesri değerleri elektriksel iletkenlik perkolasyon eşikleri olarak alınabilir. Kütle kesrinin PVA/GNP kompozit filmlerde %25.0'ın üzerine çıkmasıyla iletkenlik 10^{-5} S ve PVA/MWCNT kompozit filmlerde % 8.0'ın üzerine çıkmasıyla iletkenlik 10^{-4} S mertebesine çıkar. PVA/KD kompozitlerin elektriksel iletkenliklerindeki değişimin perkolasyon teorisi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

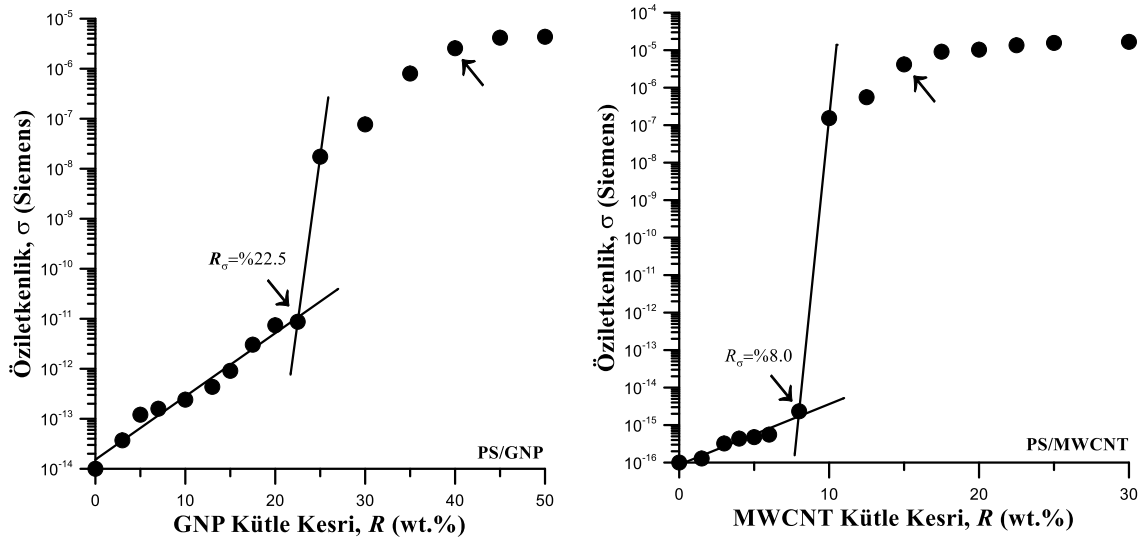


(a) **(b)**

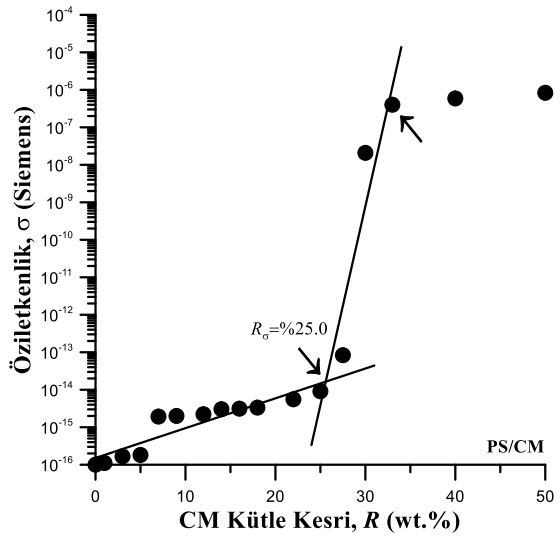


(c)

Şekil 6.2. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi

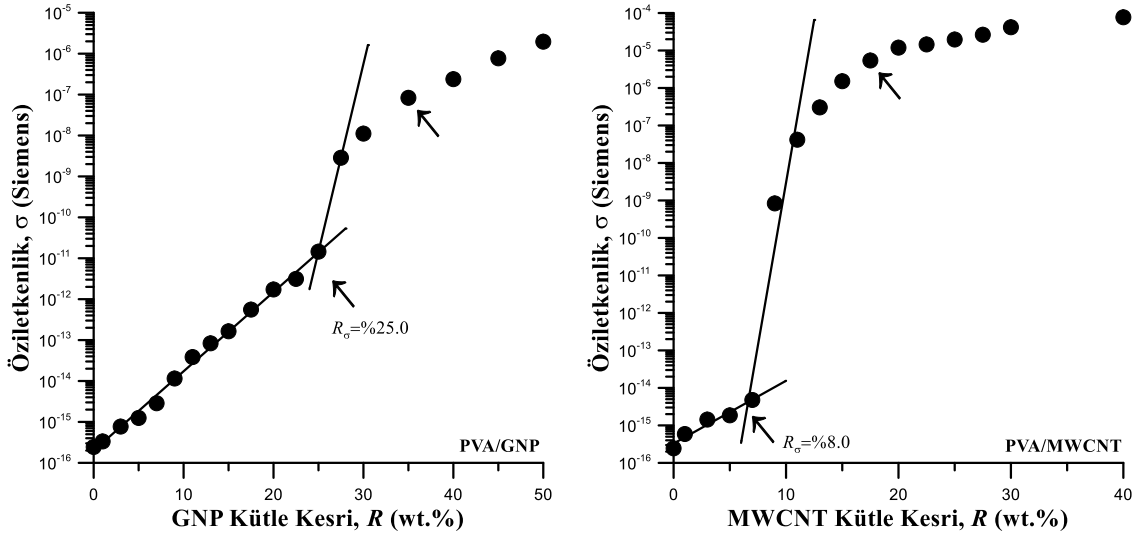


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.3. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi



(a) **(b)**

Şekil 6.4. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi

PVA/KD kompozitlerin elektriksel iletkenliklerinde etkin değişim yaratabilmek için çalışılabilecek optimum yükleme bölgeleri, PVA/GNP kompozitler için %0.0-35.0 kütle kesri aralığı ve PVA/MWCNT kompozitler için %0.0-18.0 kütle kesri aralığı olarak belirlendi.

Kompozit filmlerin düşük yükleme bölgesinde elektriksel iletkenlik değerlerindeki zayıf doğrusal artmalar KD'lar arasındaki arasındaki elektron tünelleme/atlama olayı ile açıklanabilir. Başka bir deyişle düşük yükleme bölgesinde yalıtkan polimer matrisi içindeki homojen dağılmış iletken KD'lar birbirinden uzak yalıtılmış haldedir. Kompozit filmde KD miktarı arttıkça yalıtılmış halde olan KD kümelerinin büyüklüğü artar ve dolayısıyla kümeler arasındaki uzaklıklar azalır. Bu uzaklıklar belirli bir mesafeye kadar azaldığında, KD'ların elektronları bir kümeden diğerine atlayabilir ve bunun sonucunda elektriksel iletkenlik yavaşça artar. Bu noktadan sonra kompozitteki KD miktarı arttırılırsa, bazı KD kümeleri birleşerek ve kompozitin bir ucundan diğer ucuna iletken KD yolları oluşturur. En az bir tane böyle bir yolun varlığı

elektriksel iletkenliği hızla arttırır. Şekil 6.2'de PMMA/GNP kompozitler için R_σ = %27.5, PMMA/MWCNT kompozitler için R_σ = %5.0, PMMA/CM kompozitler için R_σ =%26.0, Şekil 6.3'te PS/GNP kompozitler için R_σ =%22.5, PS/MWCNT kompozitler için R_σ = %8.0, PS/CM kompozitler için R_σ = %25.0, Şekil 6.4'te PVA kompozitler için R_σ = %25.0 ve PVA/MWCNT kompozitler için R_σ = %8.0 kütle kesri değerlerinde en az bir tane böyle bir iletken yolun oluştuğunu söyleyebiliriz. İletken yolların oluşumu kullanılan polimer matrisi, KD'nun şekli, özellikleri, miktarı ve polimer matris ile uyumu gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Ayrıca KD'nun nano boyutta olması elektron tünelleme/atlama mesafesini azaltabilir (Zambrzycki & Szczypta, 2018).

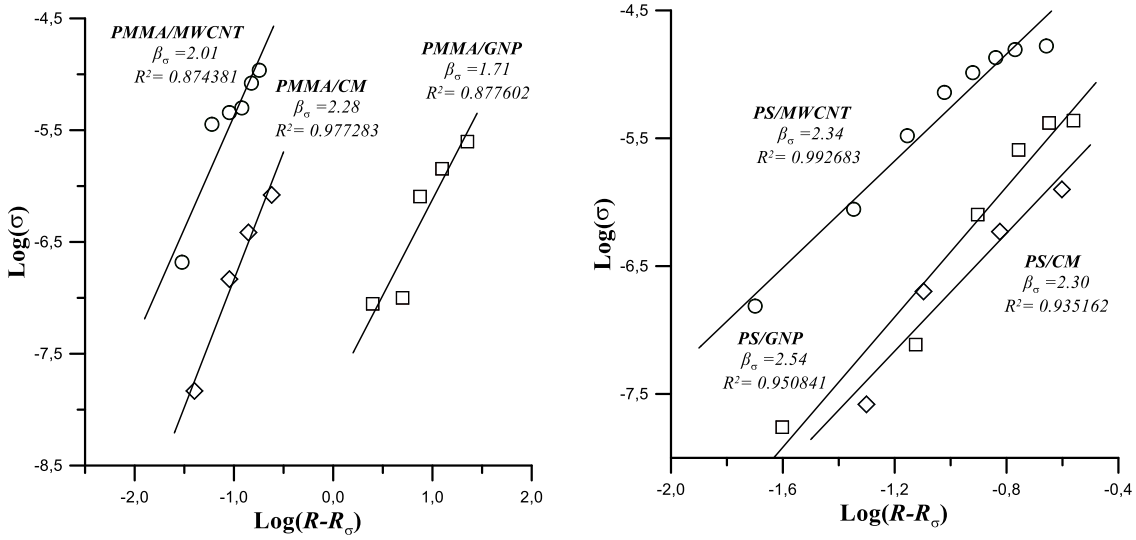
Elde edilen kompozitlerin perkolasyon eşikleri karşılaştırıldığında, KD olarak MWCNT içeren kompozitlerin diğerlerine göre daha düşük perkolasyon eşiğine sahip olduğu ve daha düşük kütle kesri değerlerinde daha yüksek elektriksel iletkenlik değerlerine ulaştığı söylenebilir. Bununla birlikte GNP ve CM içeren kompozitlerin kabaca yakın perkolasyon eşiklerine sahip olduğunu ve benzer davranış gösterdiğini söyleyebiliriz. Perkolasyon eşiğinin dolgu maddesinin artan boy/en oranı ile azaldığı bilinmektedir (Kashfipour vd., 2018). MWCNT en büyük boy/en oranına sahip iken CM küresel yapısı ile en düşük boy/en oranına sahiptir. GNP bilindiği gibi grafen tabakalarından oluşmakta ve artan tabaka sayısı ile elektriksel iletkenliği grafene göre azalmaktadır. Şekil 5.3, Şekil 5.6 ve Şekil 5.9'daki SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi elde edilen perkolasyon eşikleri KD'ların boy/en oranı ile yakından ilgilidir. Kompozitlerin elektriksel iletkenlik ve perkolasyon eşiklerinde matris olarak kullanılan polimerden ziyade kullanılan KD'nun etkisi gözlemlenmiştir. Katkısız PMMA, PS ve PVA'nın elektriksel iletkenlikleri birbirine çok yakın olarak belirlenmiş, farklı polimer matris içine eklene aynı KD'lar benzer etkiler yaratmıştır. Yani elektriksel iletkenliğin seçilen polimer matristen bağımsız ve kullanılan KD'ya bağlı olduğu görülmüştür. Elde ettiğimiz sonuçlara bakarak, termoplastik polimerler için MWCNT'ün GNP ve CM'ye nazaran kompozitlerin elektriksel özelliklerini değiştirmede daha baskın olduğunu söyleyebiliriz.

Klasik perkolasyon teorisine göre, kompozit sistemin elektriksel iletkenliği ($R>R_\sigma$ için) Denklem 3.4 ile verilir. Denklem 3.4'e göre çizilen $Log(R-R_\sigma)$-$Log(\sigma)$ grafikleri Şekil 6.5'te verilmiştir.

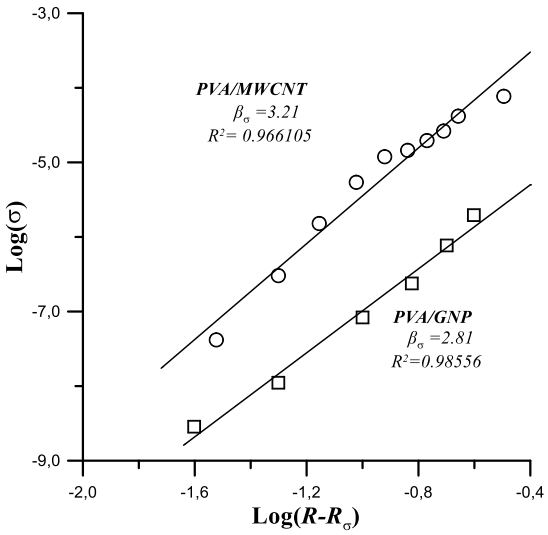
Şekil 6.5'teki doğruların eğimlerinden hesaplanan kritik üsteller Çizelge 6.1'de verilmiştir. Çizelge 3.2'de gösterildiği gibi klasik perkolasyon teorisine göre 2 boyutlu yapılar için β_σ=1.31 ve 3 boyutlu yapılar için β_σ=2.0'dır. PMMA/KD, PS/KD ve PVA/KD için elde ettiğimiz kritik üsteller 1.71-3.21 aralığındadır. Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi çeşitli deneysel çalışmalardan elde edilmiş kritik üsteller, β_σ=1.15-3.80 aralığında değişmektedir. Elde ettiğimiz kritik üsteller hem daha önceki deneysel çalışmalarla hem de klasik perkolasyon teorisindeki 3 boyutlu yapılar için verilen kritik üstel değerleriyle uyumludur. Elde edilen bu kritik üstel değerlere bakarak tüm termoplastik kompozitlerin belli bir KD yüklemesiyle birlikte yapılarında 3 boyutlu iletken yollar meydana geldiğini söyleyebiliriz.

Çizelge 6.1. Kompozitlerin elektriksel perkolasyon eşikleri ve hesaplanan kritik üsteller

Kompozit	Elektriksel Perkolasyon Eşiği, (R_σ)	Kritik Üstel, (β_σ)
PMMA/GNP	0.275	1.71
PMMA/MWCNT	0.05	2.01
PMMA/CM	0.26	2.28
PS/GNP	0.225	2.54
PS/MWCNT	0.08	2.34
PS/CM	0.25	2.30
PVA/GNP	0.25	2.81
PVA/MWCNT	0.08	3.21



(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.5. Denklem 3.4'e göre çizilmiş **(a)** PMMA/KD **(b)** PS/KD ve **(c)** PVA/KD kompozit filmler için *Log(R-Rσ)-Log(σ)* grafikleri. Doğruların eğimleri kritik üs değerlerini vermektedir.

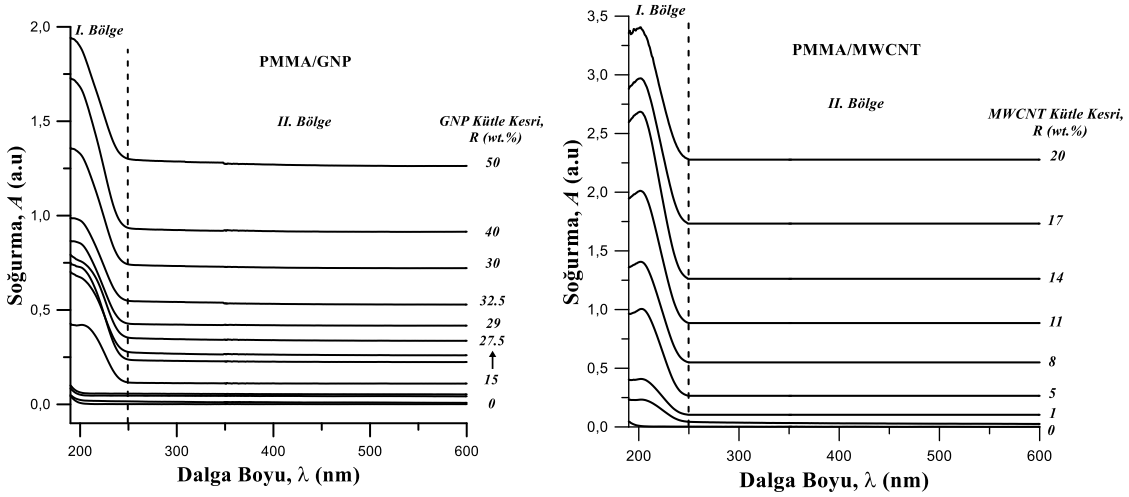
6.2. Kompozit Filmlerin Optik Ölçüm Sonuçları

Kompozit filmlerin optik ölçümleri için döndürerek kaplama yöntemiyle üretilen, Bölüm 5.2'de verilen kütle kesirlerine sahip PMMA/GNP, PMMA/MWCNT, PMMA/CM, PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM, PVA/GNP ve PVA/MWCNT olmak üzere 8 farklı kompozit serisinin, Bölüm 5.4'teki ölçüm prosedürlerine uygun olarak optik ölçümleri gerçekleştirildi. PMMA/KD kompozit filmlerin optik ölçümleri 190-600 nm aralığında gerçekleştirildi ve ölçüm sonucu elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 6.6'da gösterilmektedir. PMMA/KD kompozit filmler için Şekil 6.6'da görüldüğü gibi dalga boyunun 250 nm'den küçük olduğu, keskin soğurma sinyallerinin görüldüğü I. Bölge yani 190-249 nm aralığı ve 250 nm'ye eşit ve daha büyük olduğu, aynı kütle kesri değeri için soğurmanın değişmediği II. Bölge yani 250-600 nm aralığı olmak üzere iki bölgeden bahsetmek mümkündür.

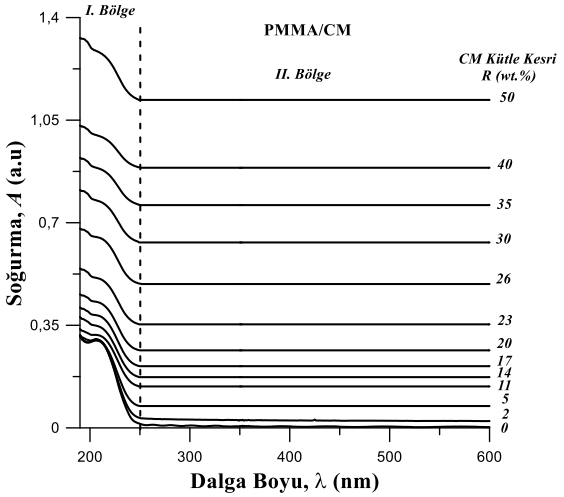
PS/KD kompozit filmlerin optik ölçümleri 260-600 nm aralığında gerçekleştirildi ve ölçüm sonucu elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 6.7'de gösterilmektedir. Şekil 6.7'de görüldüğü gibi PS/GNP kompozit filmlerde, PMMA/KD kompozit filmlerden farklı olarak I. Bölge 260-299 nm ve II. Bölge 300-600 nm dalga boyu aralığındadır ve spektrum yine iki bölgeden oluşur. I. Bölgede keskin soğurma sinyalleri görülürken, II. Bölgede kütle kesri değişmeden soğurmada bir değişiklik gerçekleşmez.

PVA/KD kompozit filmlerin optik ölçümleri 190-600 nm aralığında gerçekleştirildi ve ölçüm sonucu elde edilen UV-Vis spektrumları Şekil 6.8'de gösterilmektedir. Şekil 6.8'de görüldüğü gibi PVA/KD kompozit filmlerin spektrumu, PMMA/KD kompozit filmlere benzer şekilde 190-249 nm dalga boyu aralığında I. Bölgeye, 250-600 nm dalga boyu aralığında II. Bölgeye sahiptir.

Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de görüldüğü gibi I. Bölge keskin soğurma sinyalleri görüldüğü, optik geçişlerin gerçekleştiği bölge olarak tanımlanabilir. PMMA için 200 nm'nin altındaki soğurma sinyali karbonil gruplarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanır (Kaino, 2014; Mohammed & Yahia, 2018; Švorčík, Lyutakov, & Huttel, 2008). PS'nin ise yaklaşık 260 nm'de görülen soğurma sinyali fenil gruplarının $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişidir (Gantchev & Mihailov, 1998; Hasegawa, 1999). PVA'nın soğurma sinyali ise karbon bağlarından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişidir (Aziz vd., 2017; Yahia & Mohammed, 2018).

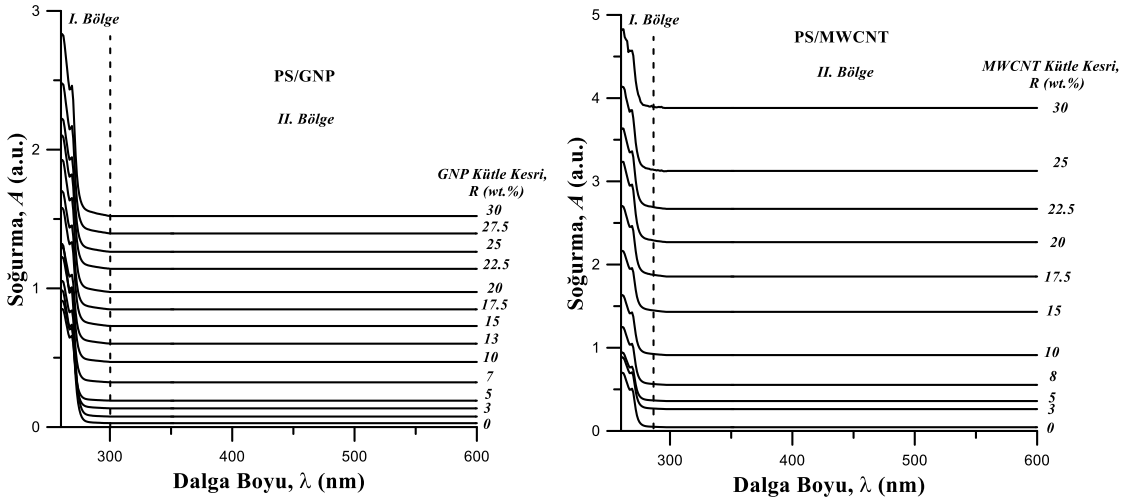


(a) **(b)**

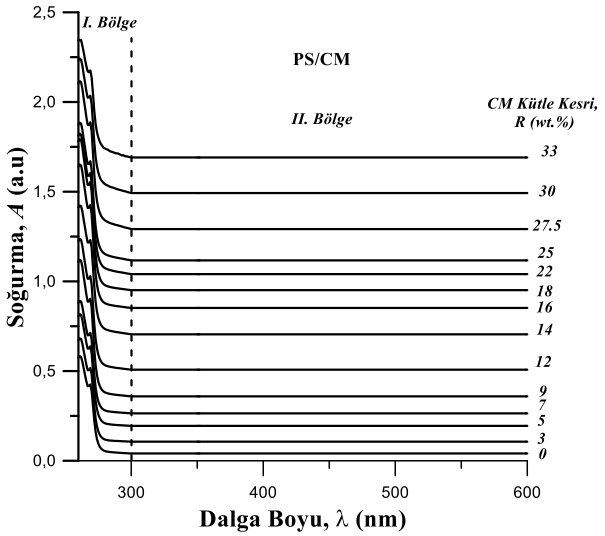


(c)

Şekil 6.6. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları

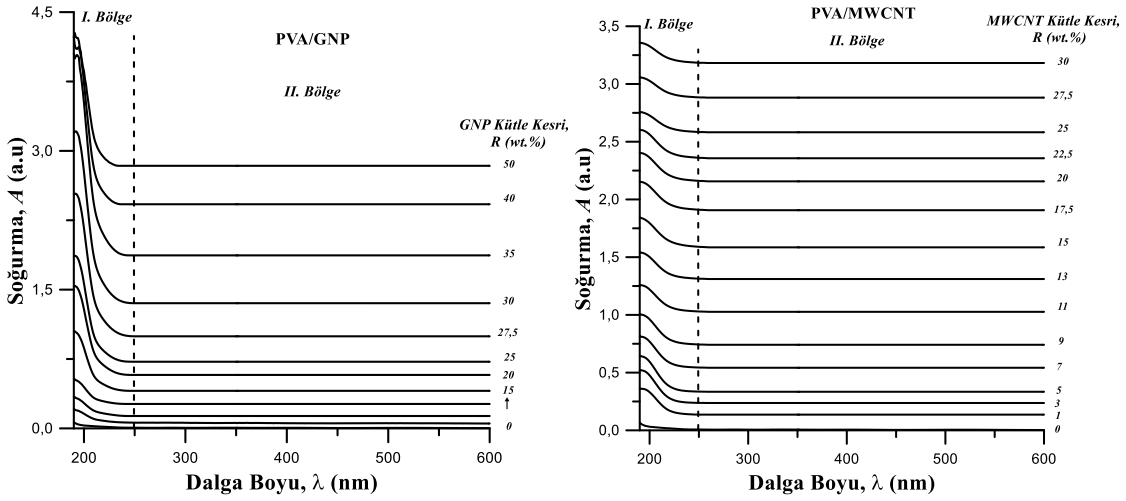


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.7. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları



(a) **(b)**

Şekil 6.8. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmlerin UV-Vis spektrumları

Yine Şekil 6.6, Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de I. bölgede yer alan soğurma sinyal konumları PMMA/GNP, PMMA/CM, PVA/GNP, PVA/MWCNT kompozit filmlerde 190 nm, PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM kompozit filmlerde 260 nm ve PMMA/MWCNT kompozit filmlerde ise 200 nm dalga boyunda gözlemlendi ve kompozit filmlerde artan KD kütle kesri ile bu sinyal konumlarının değişmediği görüldü. Bu bölgedeki şiddetli soğurma davranışı, kompozitteki KD elektronları tarafından fotonların soğurulması sonucu valans elektronlarının uyarılarak iletim bandına geçmesi olarak yorumlanabilir. KD kütle kesri arttığında, kompozit yapı daha fazla foton yakalar ve böylece soğurma değerleri artar.

II. Bölgede ise aynı kütle kesrine sahip her bir örnek için soğurma değerlerinin neredeyse sabit olduğu görülmektedir. Bu dalga boyu bölgesindeki fotonların enerjisi valans bandındaki elektronları uyarmaya yeterli değildir. Yine bu bölgede artan KD kütle kesri ile soğurma değerleri yükselir. Bu davranış Polimer ve KD gibi iki farklı kırılma indisine sahip olan kompozit yapıdan fotonların saçılmasıyla açıklanabilir. Yani KD miktarının arttırılmasıyla kompozit yapıdaki foton saçılma merkezlerinin sayısı artmakta ve bu nedenle daha fazla fotonun saçılarak dedektöre ulaşamadığını göstermektedir.

Çizelge 6.2. %20 kütle kesrine sahip kompozit filmlerin I. Bölge (Max.) ve II. Bölge (450 nm) soğurma değerlerinin karşılaştırılması

Kompozit	I. Bölge (Max.) Soğurma (a.u)	II. Bölge (450 nm) Soğurma (a.u)
PMMA/GNP	0.56	0.19
PMMA/MWCNT	3.48	2.40
PMMA/CM	0.45	0.26
PS/GNP	1.91	0.90
PS/MWCNT	3.22	2.27
PS/CM	1.80*	0.95*
PVA/GNP	1.75	0.63
PVA/MWCNT	2.40	2.15

** : PS/CM kompozit filmlerde %20 kütle kesrine sahip örnek olmadığı için %18 ve %22'lik kütle kesrine sahip örneklerin ortalaması alınmıştır.*

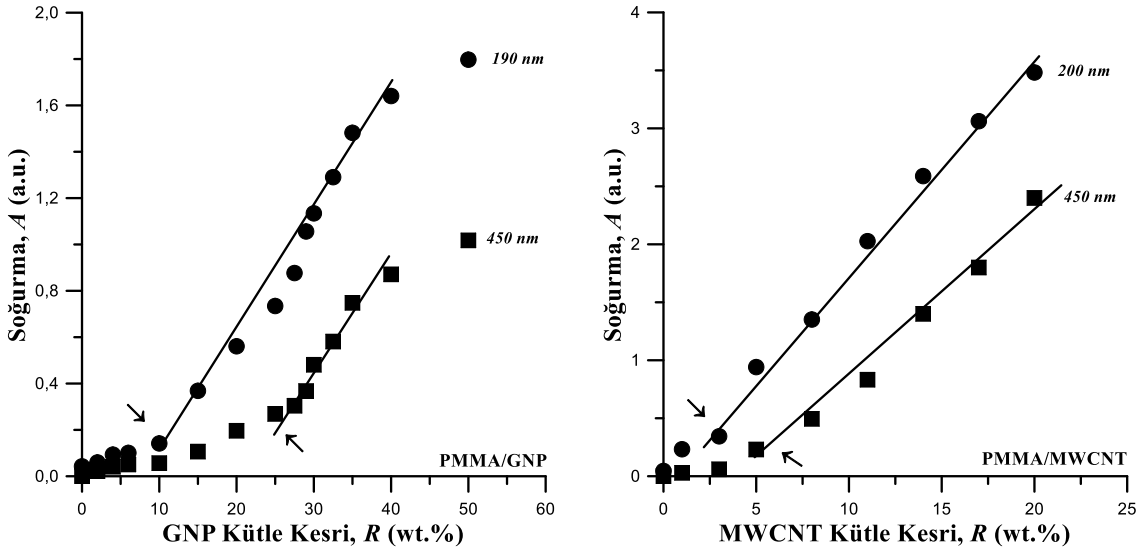
%20 kütle kesrine sahip kompozit filmlerin I. Bölge (Max.) ve II. Bölge (450 nm) soğurma değerlerinin karşılaştırılması Çizelge 6.2'de verilmektedir. Aynı kütle kesrine sahip örneklerin I. Bölge soğurma değerlerinin II. Bölge soğurma değerlerinden daha yüksek olduğu görülür. MWCNT içeren kompozit filmlerin diğer karbon dolgu içeren kompozit filmlerden hem I. Bölge hem de II. Bölgede daha yüksek soğurma değerlerine sahip olduğu söylenebilir. Bu davranış MWCNT'lerin boy oranının diğer dolgulara nazaran büyük olması sonucu daha çok fotonla karşılaştığını göstermektedir. MWCNT'ler saçılma sayısını arttırarak fotonun kompozit matrisi içerisinde daha fazla dolaşmasını sağlar. Böylece foton daha çok MWCNT ile karşılaşır. %20 kütle kesrine sahip PMMA/GNP, PMMA/CM ve PVA/MWCNT kompozit filmlerin I. Bölge ve II. Bölge soğurma değerleri birbirine çok yakın iken PMMA/MWCNT, PS/GNP ve PVA/GNP kompozit filmlerin soğurma değerleri arasındaki fark fazladır.

I. Bölge ve II. Bölge soğurma değerlerinin tüm kütle kesri değerlerine etkisini gözlemleyebilmek için Şekil 6.9'da PMMA/KD, Şekil 6.10'da PS/KD ve Şekil 6.11'de PVA/KD kompozit filmlerin I. Bölge (max.) ve II. Bölge (450 nm) dalga boyu değerlerinde ölçülen soğurma değerlerinin kütle kesri ile değişimi gösterilmiştir. Her üç grafikte de optik geçişin gerçekleştiği I. Bölgedeki soğurma değerlerinin, soğurmanın sadece foton saçıcı merkezlere bağlı olduğu II. Bölgedeki soğurma değerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir.

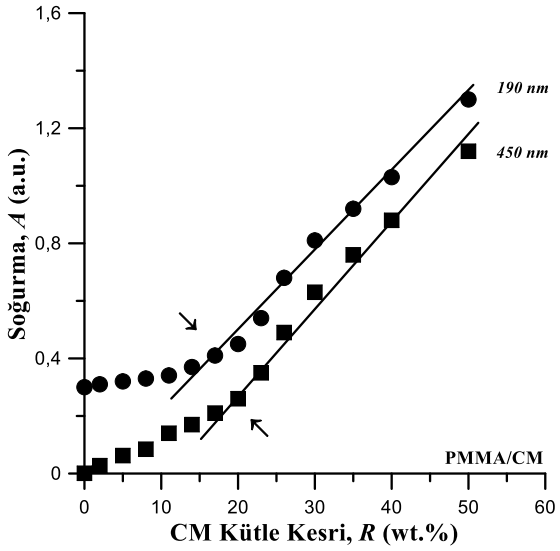
Şekil 6.9 incelendiğinde, PMMA/KD kompozit filmlerin foton saçma ve yakalama yeteneklerinin PMMA/GNP için %25.0 ve %10.0, PMMA/MWCNT için %5.0 ve %3.0 ve PMMA/CM için %20.0 ve %17.0 kütle kesri değerlerinden sonra doğrusal olarak arttığı ve PMMA/GNP kompozitlerde %40.0 kütle kesri değerinden sonra doyuma ulaştığı görülmektedir. Ayrıca PMMA/GNP ve PMMA/MWCNT kompozit filmlerde artan kütle kesri ile I. Bölge ve II. Bölge soğurma değerleri arasındaki fark artarken, PMMA/CM kompozit filmlerde azalır.

Şekil 6.10'a bakıldığında PS/KD kompozit filmlerin foton saçma ve yakalama yetenekleri PS/GNP için %5.0 ve %7.0 ve PS/MWCNT için %8.0 ve PS/CM için %3.0 kütle kesri değerlerinden sonra doğrusal olarak artmaktadır. Ayrıca PS/GNP kompozit filmlerde artan kütle kesri ile I. Bölge ve II. Bölge soğurma değerleri arasındaki fark artarken, PS/MWCNT ve PS/CM kompozit filmlerde sabit kalır.

Şekil 6.11'den PVA/KD kompozit filmlerin foton saçma ve yakalama yetenekleri PVA/GNP için %25.0 ve %20.0 ve PVA/MWCNT için %5.0 ve %3.0 kütle kesri değerlerinden sonra doğrusal olarak arttığı ve PVA/GNP kompozitlerde % 35.0 kütle kesri değerinden sonra doyuma ulaştığı söylenebilir. PVA/GNP kompozit filmlerde artan kütle kesri ile I. Bölge ve II. Bölge soğurma değerleri arasındaki fark artarken, PVA/MWCNT kompozit filmlerde sabit kalmaktadır. Ayrıca PVA/GNP kompozit filmlerde artan kütle kesri ile I. Bölge ve II. Bölge soğurma değerleri arasındaki fark çok fazla iken PVA/MWCNT kompozit filmlerde bu fark çok azdır.

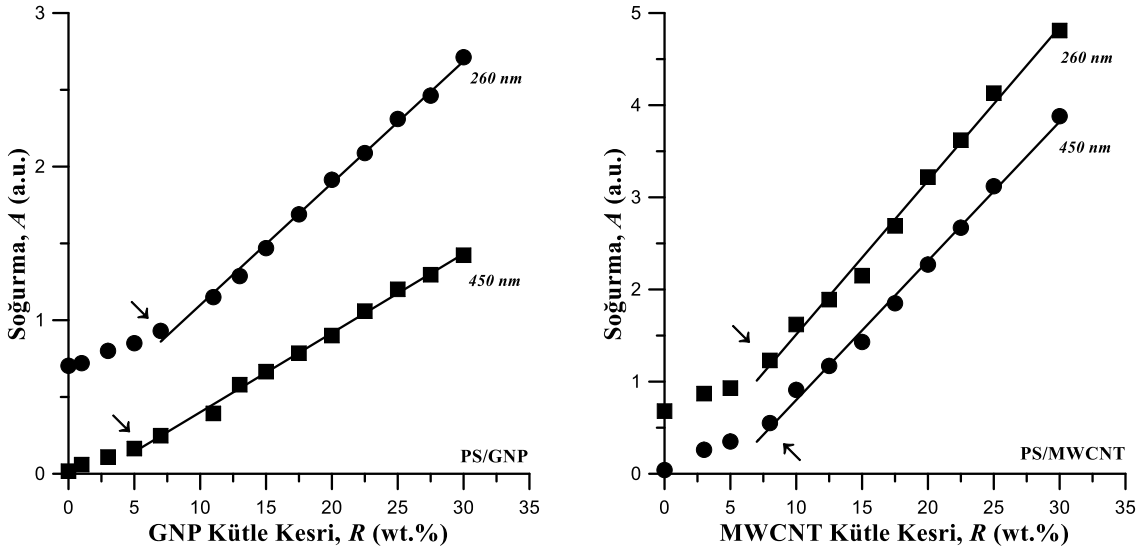


(a) **(b)**

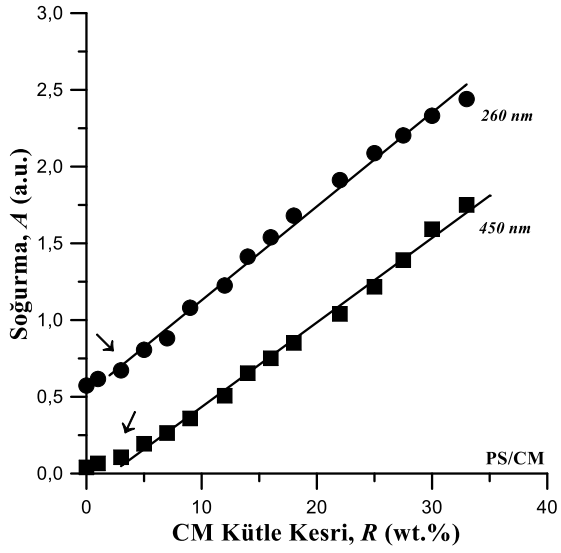


(c)

Şekil 6.9. (a) PMMA/GNP için 190 nm ve 450 nm **(b)** PMMA/MWCNT için 200 nm ve 450 nm **(c)** PMMA/CM için 190 nm ve 450 nm dalga boylarında ölçülen soğurma değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

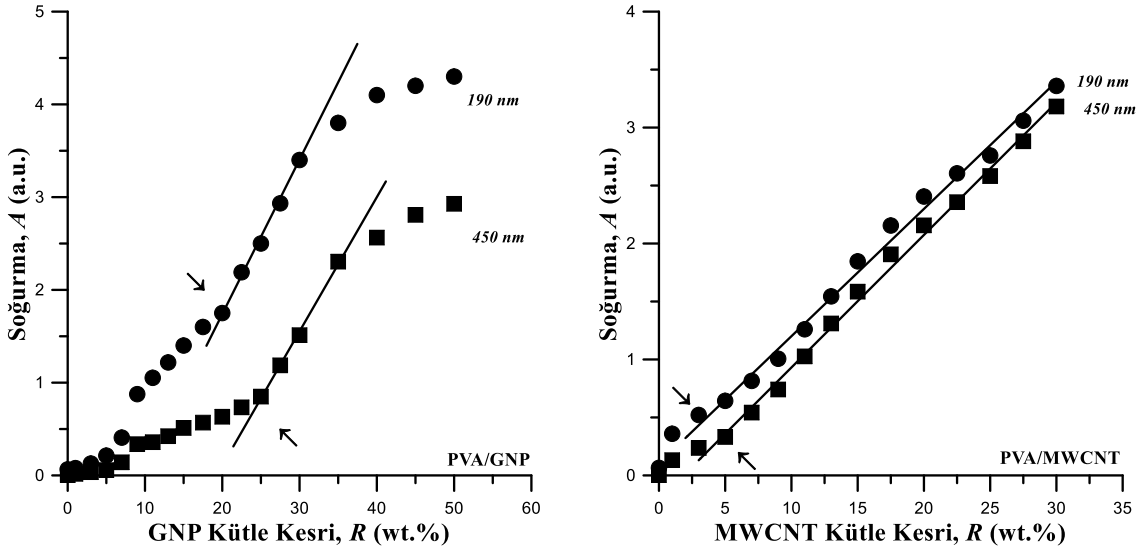


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.10. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM için 260 nm ve 450 nm dalga boylarında ölçülen soğurma değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi



(a) **(b)**

Şekil 6.11. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT için 190 nm ve 450 nm dalga boylarında ölçülen soğurma değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

6.2.1. Optik Perkolasyon

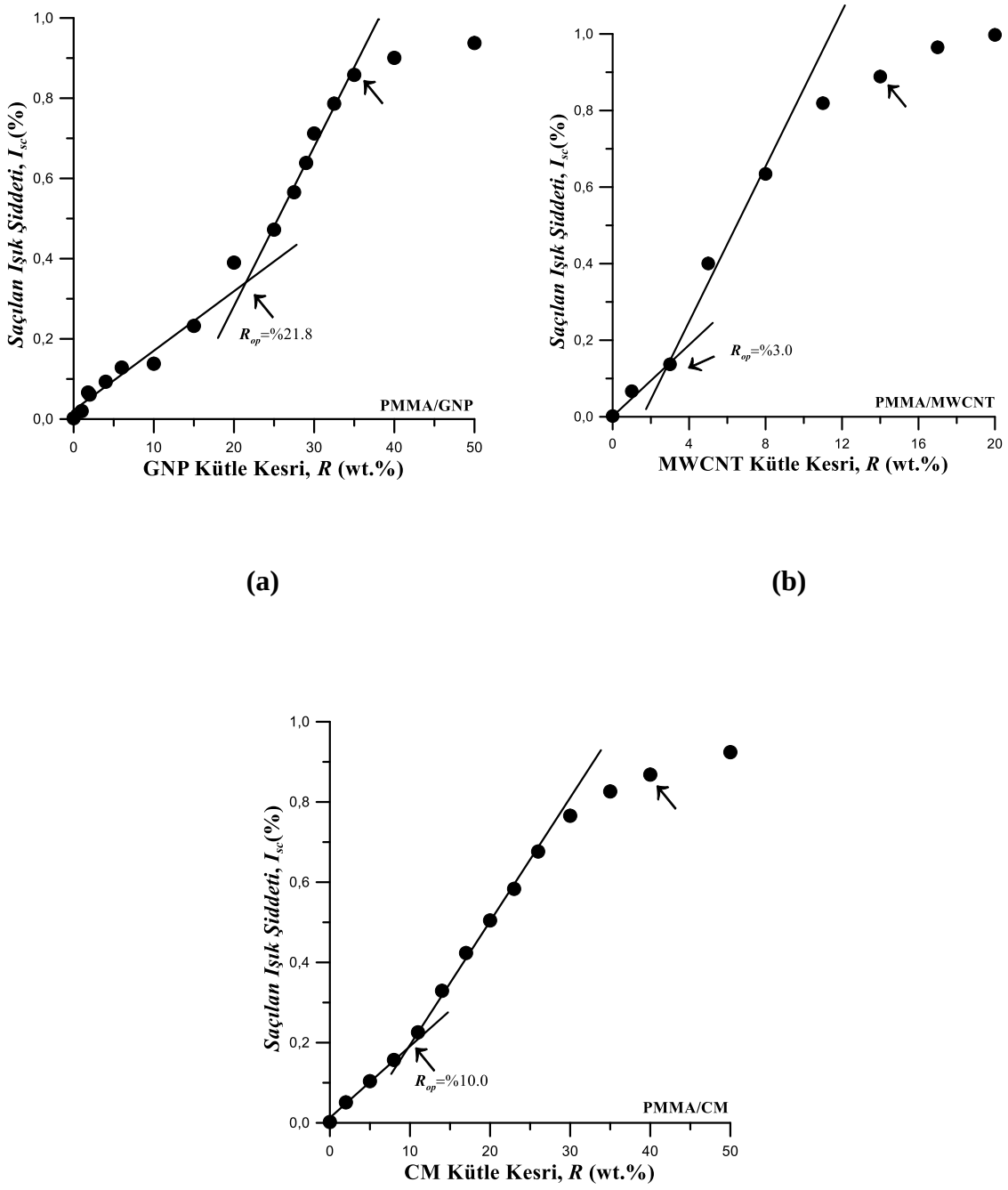
II. Bölge için KD miktarının artmasıyla kompozit yapıdaki foton saçıcı merkezlerin sayısının artması sonucu, daha fazla fotonun saçıldığından ve dedektöre ulaşamadığından daha önce bahsetmiştik. Işık için tamamen geçirgen katkısız polimer film içerisinde KD miktarı arttıkça saçılma artacak ve belirli bir kütle kesri değerinden sonra gönderilen ışığın neredeyse tamamı saçılacaktır. Saçılmadaki bu artış, homojen olarak dağılan polimer zincirlerinin arasına farklı kırılma indisine sahip KD girmesi sonucu yeni ortamın oluşmasıyla açıklanabilir. 400 nm dalga boyundaki (II. Bölge) saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimi PMMA/KD kompozit filmler için Şekil 6.12'de, PS/KD kompozit filmler için Şekil 6.13'te ve PVA/KD kompozit filmler için Şekil 6.14'te verilmiştir. Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'teki optik verilere bakıldığında kompozit filmlerin perkolasyona uygun bir yapı gösterdiği görülmektedir.

Şekil 6.12'de görüldüğü gibi KD kütle kesrinin artmasıyla saçılan ışık şiddeti iki farklı lineer artış göstermektedir. PMMA/GNP kompozit filmler için %21.8,

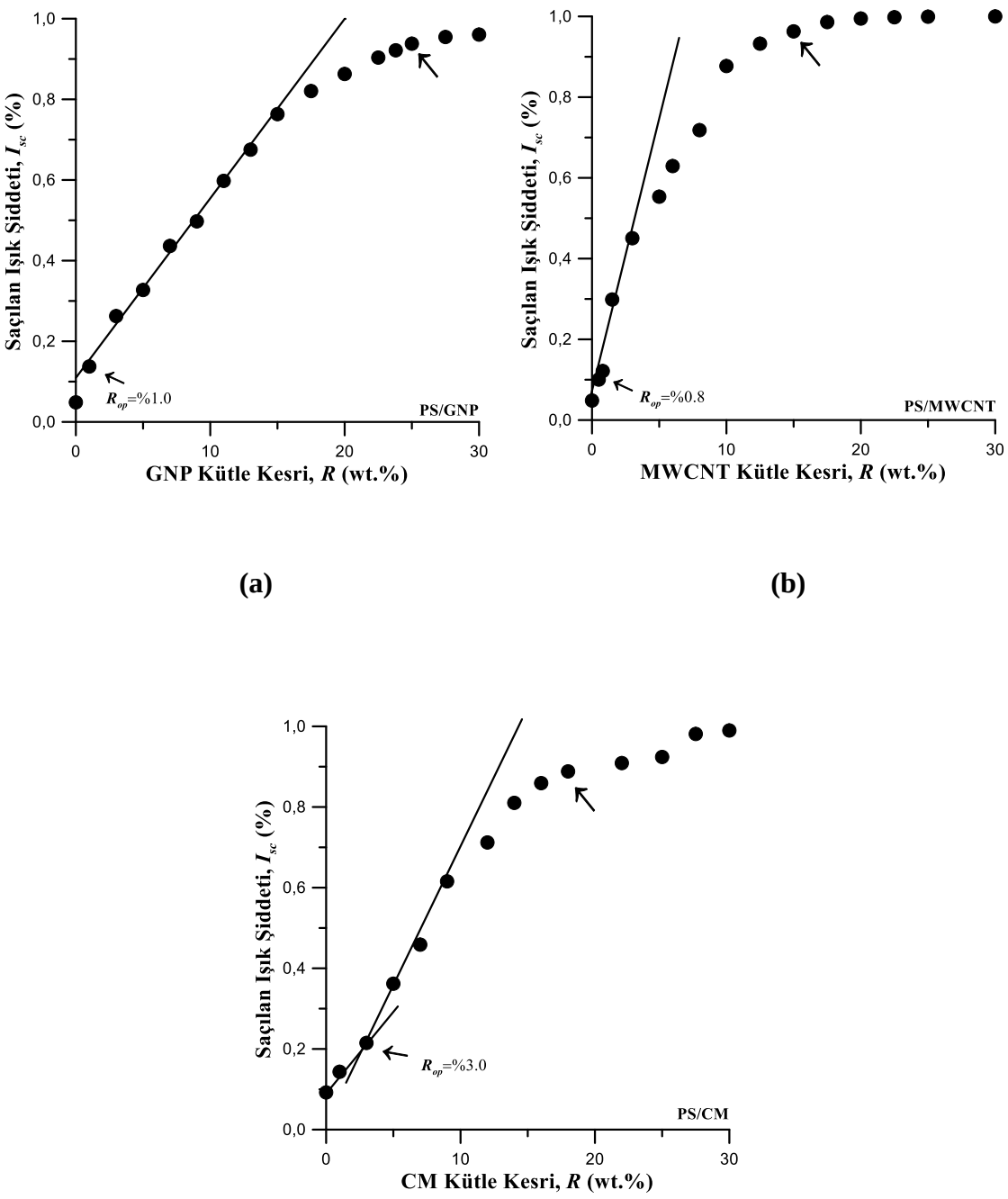
PMMA/MWCNT kompozit filmler için %3.0 ve PMMA/CM kompozit filmler için %10.0 kütle kesri değerlerinden sonra I_{sc} değerlerindeki artışın hızlandığı görülmektedir. Bu değerler incelenen kompozit sistem için optik perkolasyon eşiği, R_{op} olarak yorumlanabilir. PMMA/KD kompozit filmler içerisinde PMMA/MWCNT kompozit filmler en düşük, PMMA/GNP kompozit filmler en yüksek optik perkolasyon eşiklerine sahiptir. PMMA/GNP kompozit filmlerin optik perkolasyon eşiği, PMMA/CM kompozit filmlerden daha yüksek olmasına rağmen %30.0 kütle kesri değerinden sonra, PMMA/CM kompozit filmlerden daha fazla ışık saçtığı söylenebilir. PMMA/KD kompozitlerin optik özelliklerinde etkin değişimin gözlendiği, çalışılabilecek optimum yükleme bölgeleri, PMMA/GNP kompozitler için %0.0-35.0 kütle kesri aralığı, PMMA/MWCNT kompozitler için %0.0-15.0 kütle kesri aralığı ve PMMA/CM kompozitler için %0.0-40.0 kütle kesri aralığı olarak belirlendi.

PS/KD kompozit filmlerde de benzer durum söz konusudur. Şekil 6.13'te optik perkolasyon eşikleri, PS/GNP kompozitler filmler için R_{op} = %1.0, PS/MWCNT kompozit filmler için R_{op} = %0.8 ve PS/CM kompozit filmler için R_{op} = %3.0 olduğu görülmektedir. PS/KD kompozit filmler içerisinde PS/GNP ve PS/MWCNT kompozit filmler birbirine yakın perkolasyon eşiklerine sahiptir ve PS/CM kompozit filmlerin perkolasyon eşiklerinin daha yüksek olduğu söylenebilir. PS/KD kompozitlerin optik özelliklerinde önemli değişimlerin meydana geldiği, optimum yükleme bölgeleri GNP için %0.0-25.0 kütle kesri aralığı, MWCNT için %0.0-15.0 kütle kesri aralığı ve CM için %0.0-18.0 kütle kesri aralığı olarak belirlenmiştir.

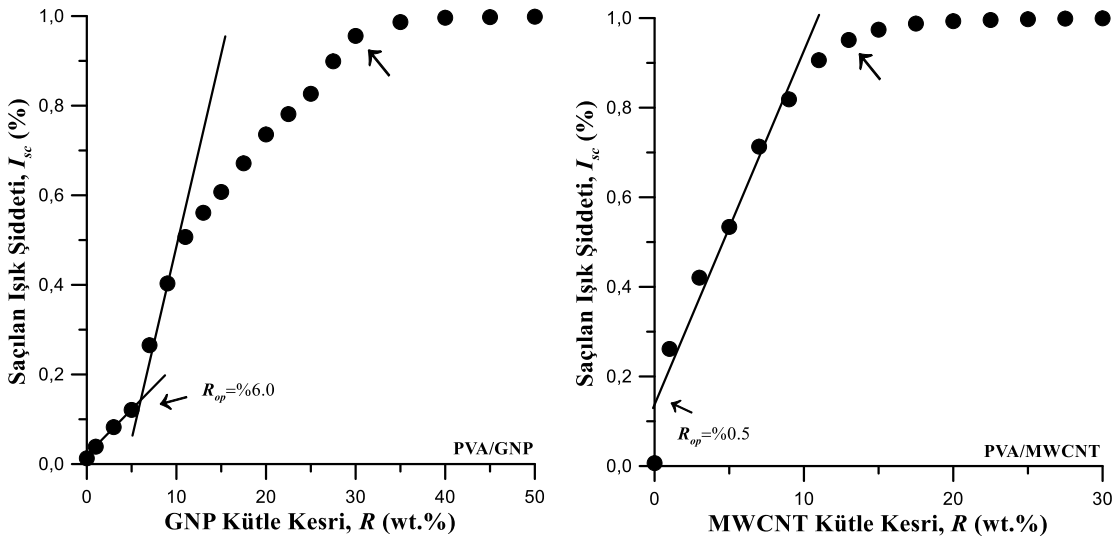
Şekil 6.14'te PVA/KD kompozit filmlerin optik perkolasyon eşikleri ise PVA/GNP kompozit filmler için R_{op} = %6.0 ve PVA/MWCNT kompozit filmler için R_{op} = %0.5 olduğu görülmektedir. PMMA/KD ve PS/KD kompozit filmlerde olduğu gibi PVA/KD kompozit filmlerde de KD olarak MWCNT içeren PVA/MWCNT kompozit filmler daha düşük perkolasyon eşiklerine sahiptir. PVA/KD kompozitlerde optik özelliklerin gözlenmesi açısından çalışılabilecek optimum yükleme bölgeleri, PVA/GNP kompozitler için %0.0-30.0 kütle kesri aralığı ve PVA/MWCNT kompozitler için %0.0-15.0 kütle kesri aralığı olarak belirlendi.



Şekil 6.12. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimi



Şekil 6.13. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimi

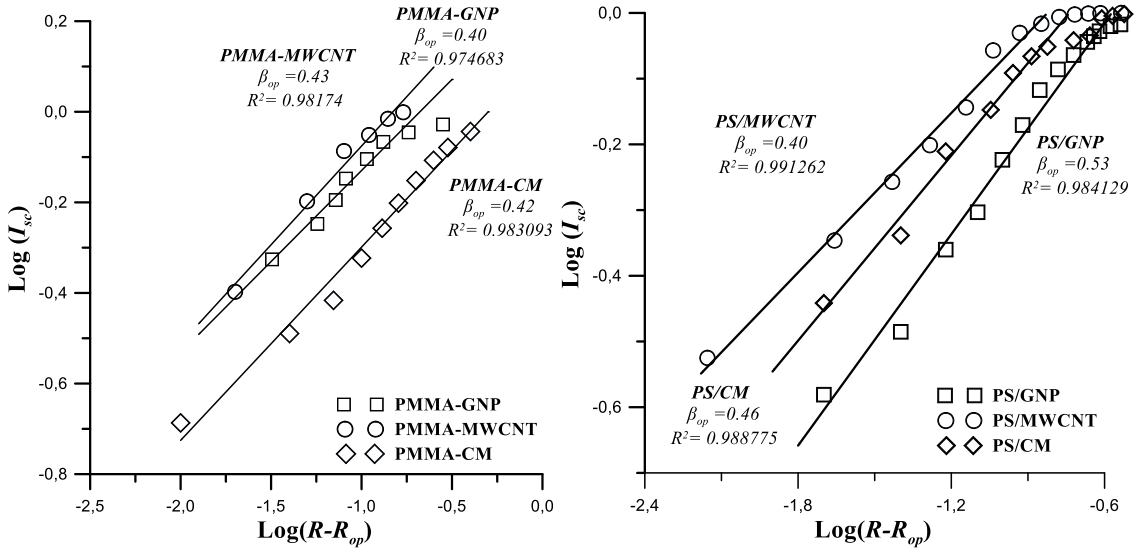


(a) **(b)**

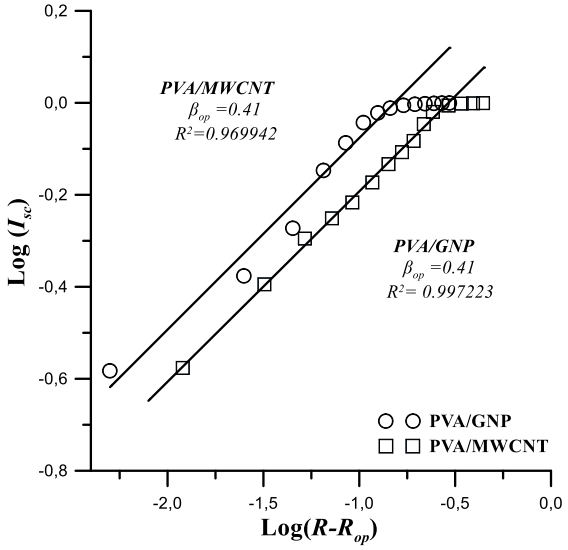
Şekil 6.14. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimi

Şekil 6.12, Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'teki optik veriler site perkolasyon teorisi ile yorumlanabilir. Site perkolasyon teorisine göre kompozit sistem için Saçılan Işık Şiddeti, I_{sc} ($R>R_{\sigma}$ için) Denklem 3.3 ile verilir. Denklem 3.3'e göre çizilen Log (R-R_{op})-Log (I_{sc}) grafikleri Şekil 6.15'te verilmiştir. Şekil 6.15'teki doğruların eğimlerinden hesaplanan optik kritik üsteller (β_{op}) Çizelge 6.3'te verilmiştir.

Şekil 6.15'teki doğruların eğimlerinden hesaplanan kritik üsteller Çizelge 6.1'de verilmiştir. Site perkolasyon teorisi için Çizelge 3.2'de verilen kritik üstel değerleri 2 boyutlu yapılar için β_{op}=5/36 (≈0.16) ve 3 boyutlu yapılar için β_{op}=0.41'dir. Çizelge 3.3'te ise çeşitli çalışmalarda elde edilmiş deneysel perkolasyon eşikleri ve kritik üsteller verilmektedir. Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi çeşitli deneysel çalışmalardan elde dilmiş kritik üsteller, β_{op}=0.10-0.40 aralığında değişmektedir. PMMA/KD, PS/KD ve PVA/KD için elde ettiğimiz kritik üsteller, teorik ve deneysel sonuçlar ile uyum içerisindedir. Elde ettiğimiz bulgular termoplastik/KD kompozitlerde KD ilavesinin kompozitin yapısında 3 boyutlu optik perkolasyona sebep olduğunu desteklemektedir.



(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.15. (a) PMMA/KD **(b)** PS/KD ve **(c)** PVA/KD kompozit filmler için Denklem 3.3'e göre çizilmiş Log(R-R_{op})-Log(I_{sc}) grafikleri. Doğruların eğimleri kritik üs (β_{op}) değerlerini vermektedir.

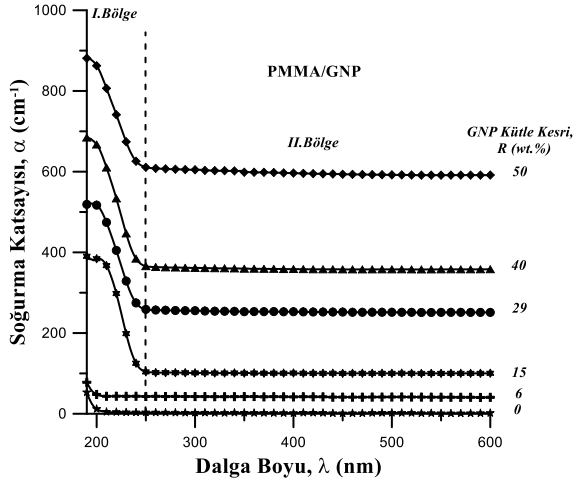
Çizelge 6.3. Kompozitlerin optik perkolasyon eşikleri ve hesaplanan kritik üsteller

Kompozit	Optik Perkolasyon Eşiği, (R_{op})	Kritik Üstel, (β_{op})
PMMA/GNP	0.218	0.40
PMMA/MWCNT	0.03	0.43
PMMA/CM	0.10	0.42
PS/GNP	0.01	0.53
PS/MWCNT	0.008	0.40
PS/CM	0.03	0.46
PVA/GNP	0.06	0.41
PVA/MWCNT	0.005	0.41

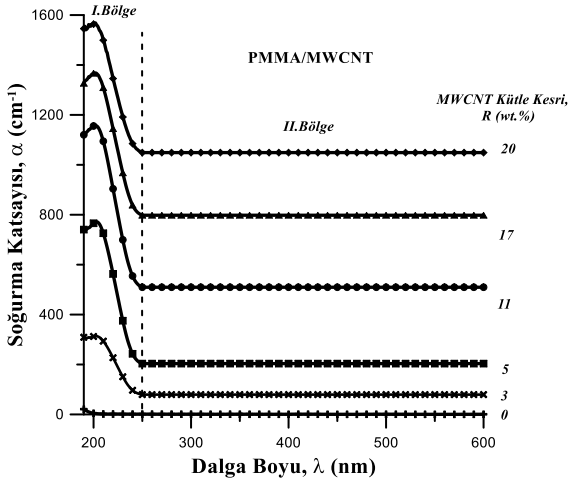
6.2.2. Kompozit Filmlerin Soğurma ve Sönüm Katsayıları

Kompozit filmler için Denklem 3.21 kullanılarak hesaplanan soğurma katsayısı, α değerlerinin dalga boyu ile değişimi PMMA/KD kompozitler için Şekil 6.16, PS/KD kompozitler için Şekil 6.17 ve PVA/KD kompozitler için Şekil 6.18'de verilmiştir.

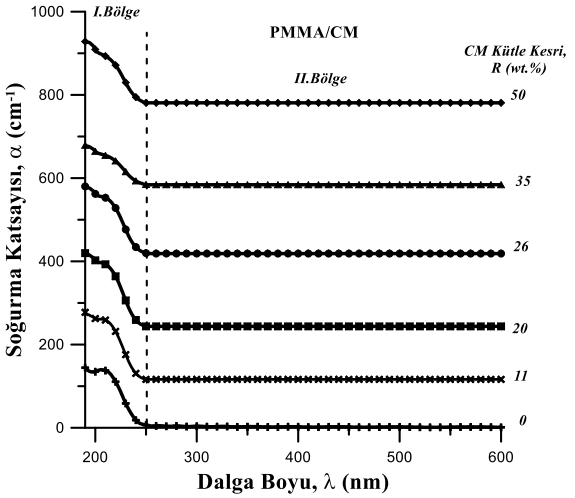
Soğurma katsayısının davranışı, kompozitlerin soğurma, *A* değişimiyle benzerlik göstermektedir. Soğurma katsayısında, *A*'dan farklı olarak filmin kalınlığına olan bağımlılık ortadan kaldırılmıştır. Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de görüldüğü gibi kompozitler I. Bölgede yüksek, II. Bölgede düşük soğurma özelliklerine sahiptir. I. Bölgedeki gelen fotonların enerjisi, II. Bölgedeki fotonların enerjisinden daha yüksektir. Bunun sonucu olarak, I. Bölgedeki fotonların enerjileri, KD elektronlarının valans bandından iletim bandına geçmesi için yeterli iken, II. Bölgedeki fotonların enerjisi yeterli değildir. KD kütle kesri arttıkça I. Bölgedeki soğurma değerleri ve dolayısıyla soğurma katsayısı değerleri artar.



(a)

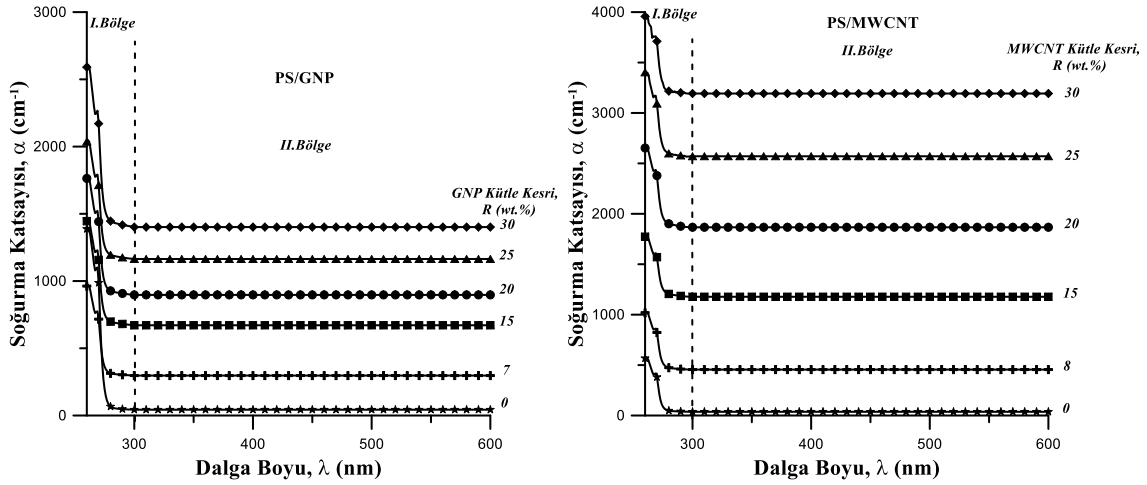


(b)

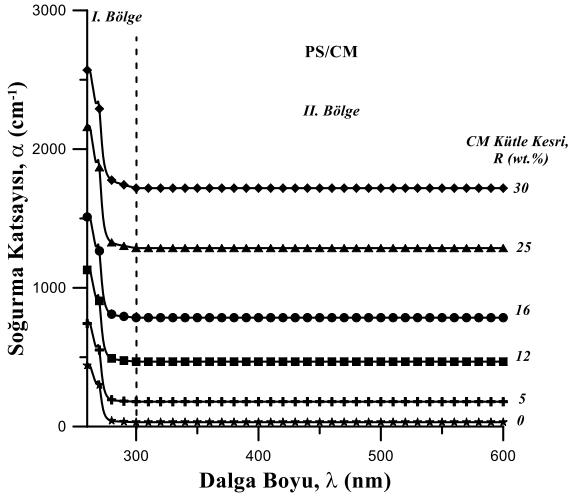


(c)

Şekil 6.16. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için soğurma katsayısının (α) dalga boyu ile değişimi

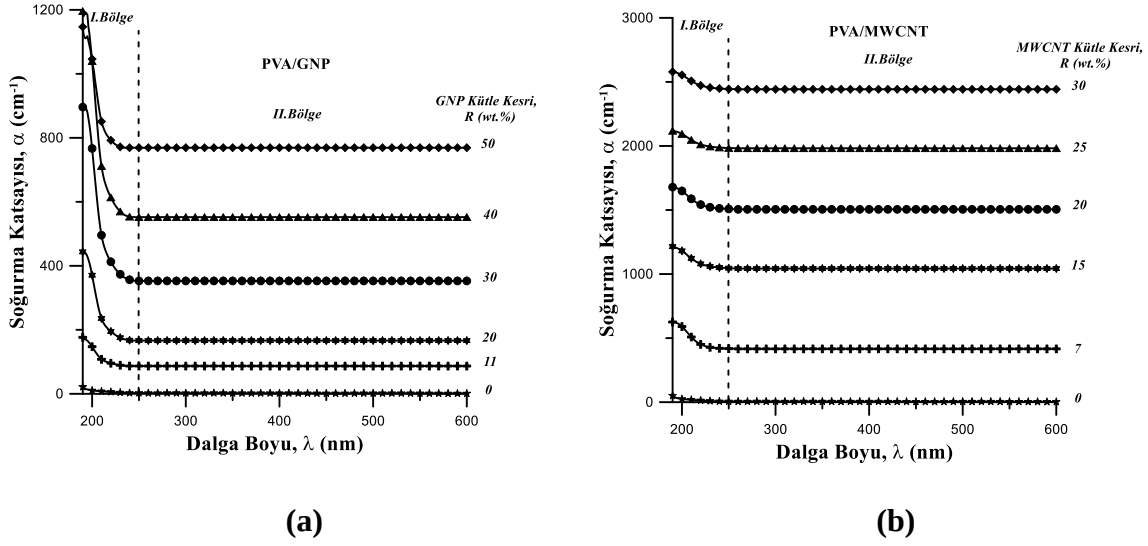


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.17. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için soğurma katsayısının (α) dalga boyu ile değişimi



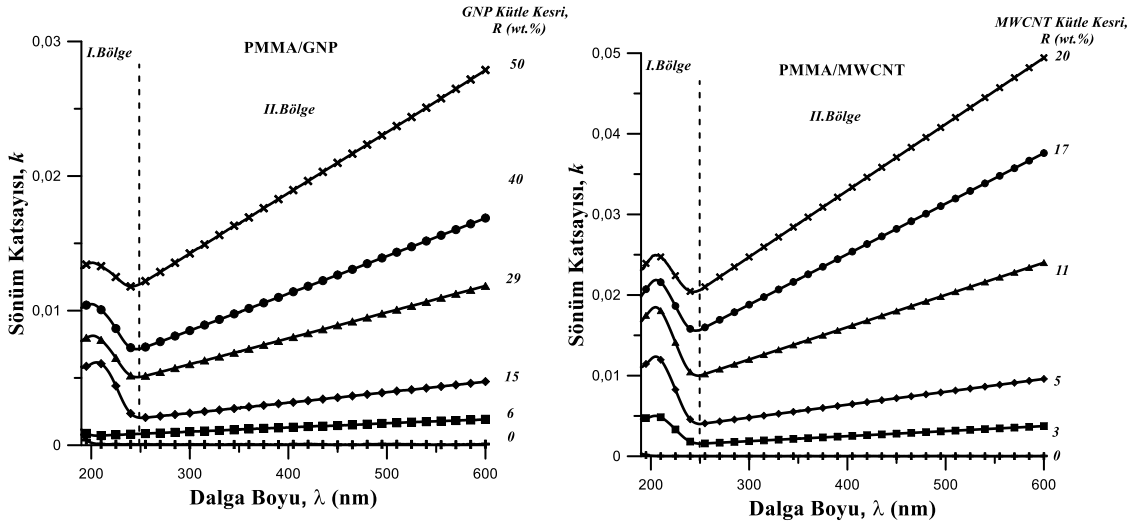
(a) **(b)**

Şekil 6.18. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için soğurma katsayısının (α) dalga boyu ile değişimi

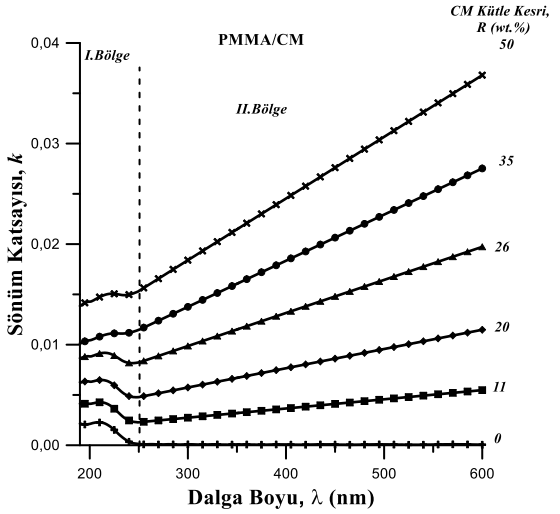
Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18 incelendiğinde PS/KD kompozit filmlerin PMMA/KD ve PVA/KD kompozit filmlere göre daha yüksek soğurma katsayısı değerlerine sahip olduğu görülür. PS'nin kırılma indisi PMMA ve PVA'dan daha yüksek olduğu için bu beklenen bir sonuçtur. Tüm kompozit filmler içerisinde ise, KD olarak MWCNT içeren kompozit filmler diğerlerine göre daha yüksek soğurma katsayısı değerlerine sahiptir. Bu da MWCNT'ün boy farkı sebebiyle daha fazla fotonla karşılaştığına yorumlanabilir.

Denklem 3.22 kullanılarak hesaplanan sönüm katsayısı, *k* değerlerinin dalga boyu ile değişimi PMMA/KD kompozit filmler için Şekil 6.19, PS/KD kompozit filmler için Şekil 6.20 ve PVA/KD kompozit filmler için Şekil 6.21'de verilmiştir. Şekil 6.19, Şekil 6.20 ve Şekil 6.21'de görüldüğü gibi yine iki farklı bölgeden bahsetmek mümkündür. II. Bölgede her üç grafikte de sönüm katsayısı artan dalga boyu ile doğrusal olarak artarken I. Bölgede azalır.

Soğurma (α) ve sönüm (k) katsayılarının KD kütle kesrine (R) bağlı değişimini belirlemek için 450 nm dalga boyundaki soğurma ve sönüm katsayılarının KD kütle kesri ile değişimi Şekil 6.22'de verilmektedir. Artan KD kütle kesri ile soğurma ve sönüm katsayılarının aynı şekilde arttığı görülmektedir.

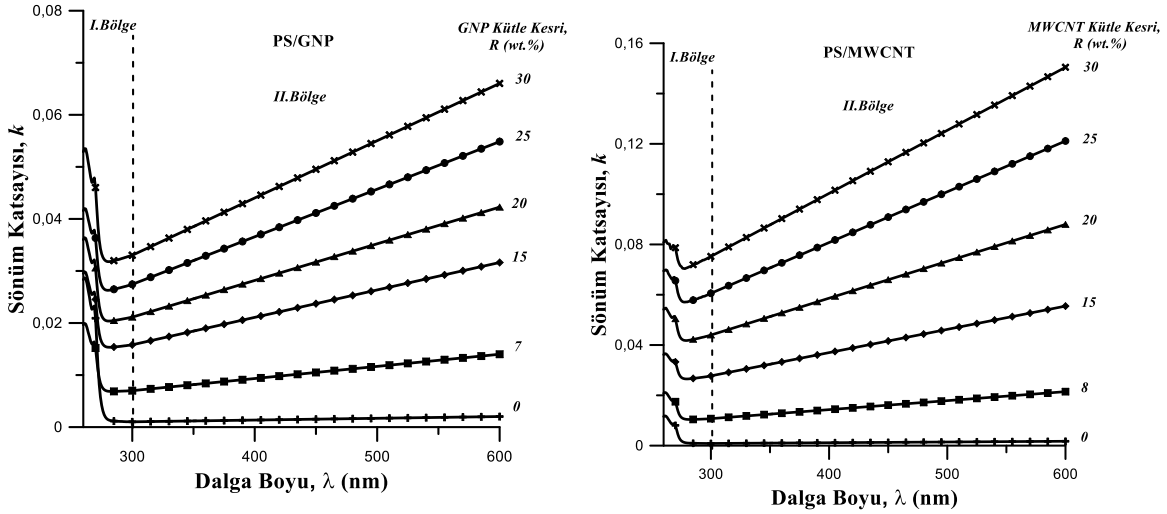


(a) **(b)**

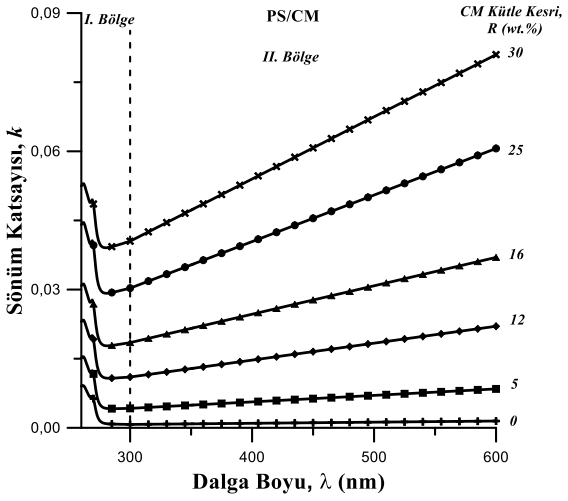


(c)

Şekil 6.19. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için sönüm katsayısının (*k*) dalga boyu ile değişimi

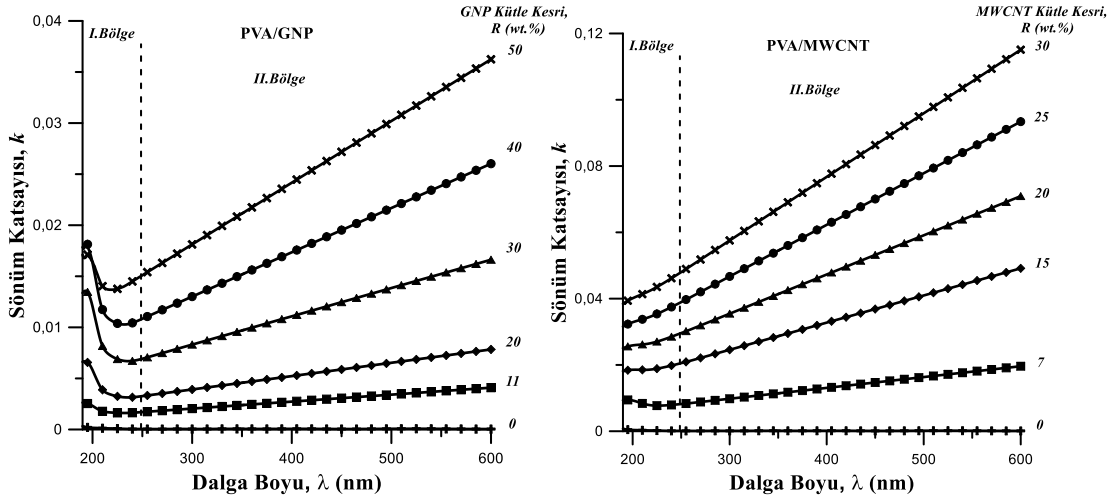


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.20. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için sönüm katsayısının (*k*) dalga boyu ile değişimi

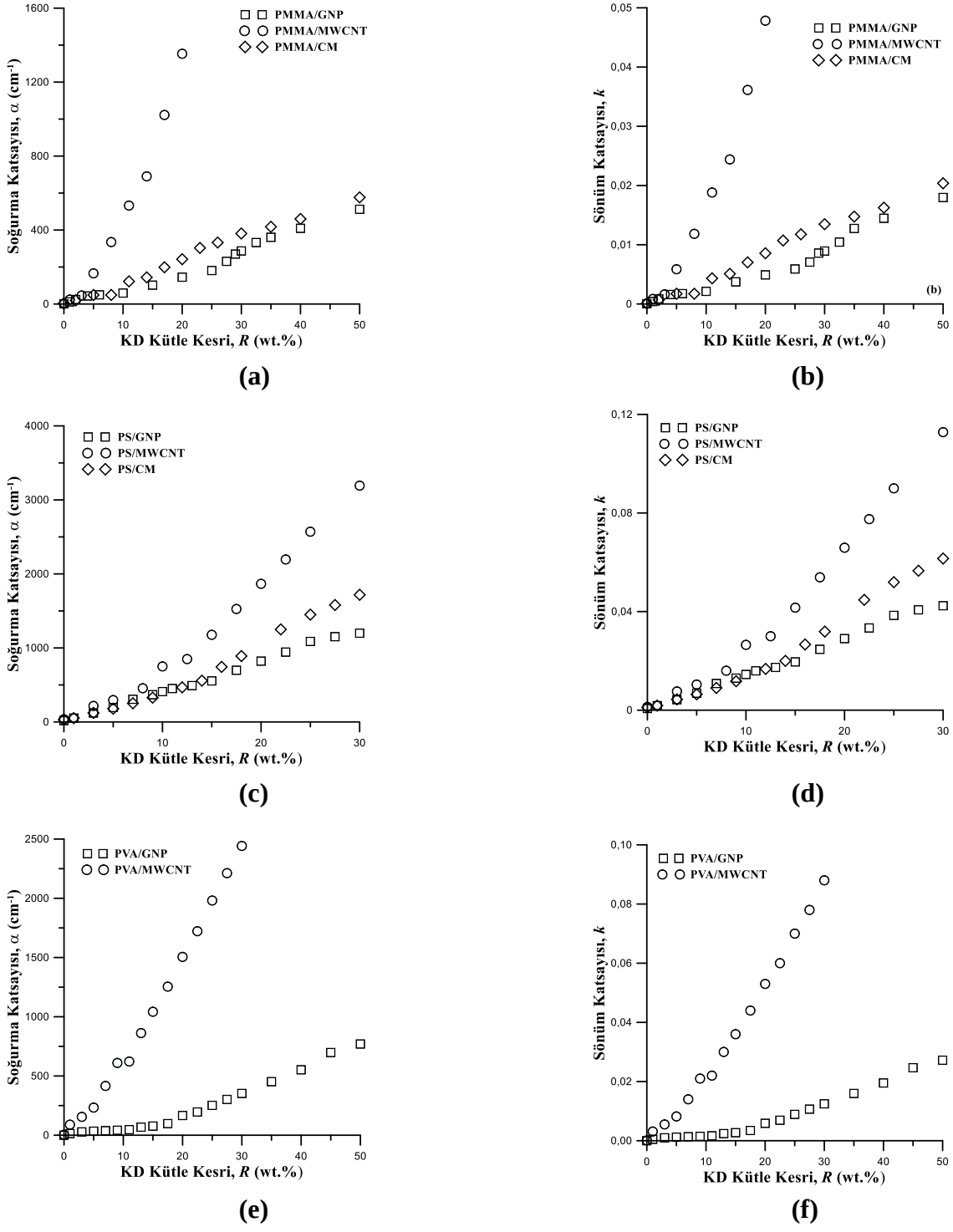


(a) **(b)**

Şekil 6.21. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için sönüm katsayısının (*k*) dalga boyu ile değişimi

6.2.3. Kompozit Filmlerin Bant Aralığı Enerjilerinin Belirlenmesi

Şekil 6.16, Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de kompozitlerin I. Bölgedeki soğurma katsayısındaki artış, KD elektronlarının valans bandından boş iletim bandına geçtiğine işaret etmektedir. I. Bölgedeki soğurma katsayısı verileri kullanılarak kompozitlerin bant yapısındaki değişiklikler Tauc yöntemi kullanılarak araştırılabilir. Optik geçişlerin doğasını, soğurma verilerinden belirlemek için dört farklı yaklaşım vardır. Bunlardan birincisinde eğer soğurma katsayısı, $\alpha>10^4$ cm^{-1} ise geçiş direkt, $\alpha<10^4$ cm^{-1} ise geçiş indirekt kabul edilir (Rabee & Al-Kareem, 2016). İkinci yaklaşımda ise geçiş tipi optik dielektrik kayıp verilerinin ve Tauc çizimlerinin uyumuna göre belirlenir (Aziz et vd., 2017). Üçüncü yaklaşımda geçiş tipi $\ln(\alpha h\upsilon)$- $\ln(\alpha h\upsilon - E_g)$ eğrisinin eğimi kullanılarak elde edilir (Yakuphanoglu & Arslan, 2004). Dördüncü ve son yaklaşımda Tauc çizimlerinin lineer bölgeler içerip içermediğine bağlı olarak geçiş tipi belirlenir (Al-Ammar, Hashim, & Husaien, 2013; Patel, Sureshkumar, & Patel, 2011). Biz bu yaklaşımlardan 4. ve son olanına göre deneysel sonuçlarımızı yorumladık.

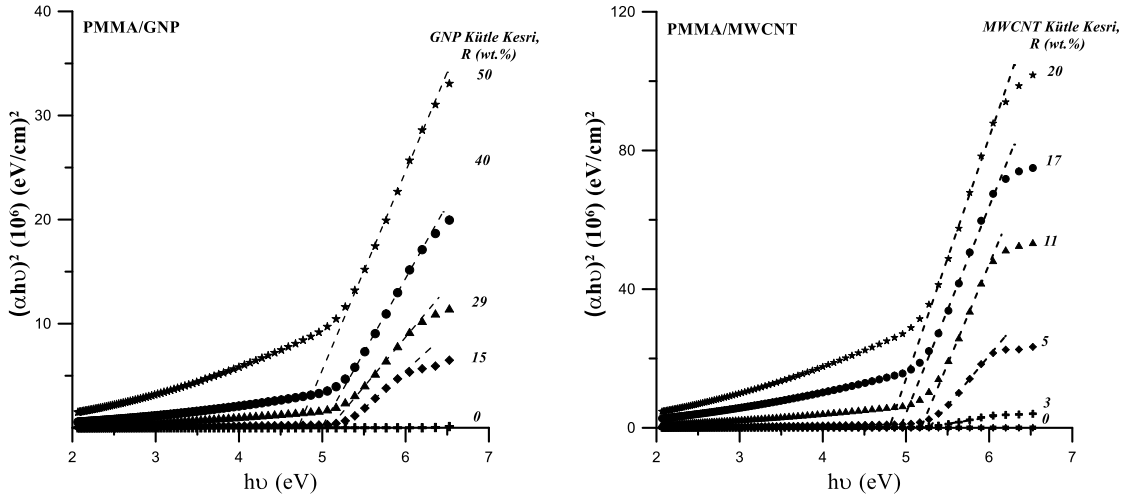


Şekil 6.22. 450 nm dalga boyundaki PMMA/KD kompozitler için **(a)** Soğurma **(b)** Sönüm, PS/KD kompozitler için **(c)** Soğurma **(d)** Sönüm, PVA/KD kompozitler için **(e)** Soğurma **(f)** Sönüm katsayılarının KD kütle kesri ile değişimi

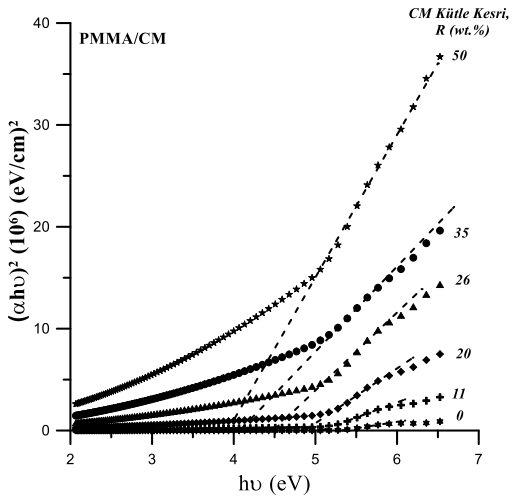
Denklem 3.24'te n=1/2 izinli direkt geçişleri ve n=2 izinli indirekt geçişleri tanımlamaktadır. Şekil 6.23'te PMMA/KD, Şekil 6.24'te PS/KD ve Şekil 6.25'te PVA/KD kompozit filmler için, Denklem 3.24'te n = 1/2 alınarak çizilen izinli direkt geçişlere ait grafikler gösterilmiştir.

Şekil 6.26'da PMMA/KD, Şekil 6.27'de PS/KD ve Şekil 6.28'de PVA/KD kompozit filmler için, Denklem 3.24'te n = 2 alınarak çizilen izinli indirekt geçişlere ait grafikler gösterilmiştir. İzinli direkt geçiş enerjileri, E_d ve izinli indirekt geçiş enerjileri, E_i Bölüm 3.6.1'de anlatıldığı gibi doğruların $h\upsilon$ eksenini kestiği noktalardan hesaplandı. PMMA/KD kompozit filmler için hesaplanan E_d ve E_i değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi Şekil 6.29'da, PS/KD kompozit filmler için Şekil 6.30'da ve PVA/KD kompozit filmler için Şekil 6.31'de verilmiştir. Şekil 6.29, Şekil 6.30 ve Şekil 6.31'de görüldüğü gibi kompozit filmler içerisindeki KD miktarının artmasıyla E_d ve E_i değerleri azalmaktadır.

Kompozitlerin bant aralığındaki yerel düzeylerin sayısının artması, dolayısıyla valans ve iletim bandı arasındaki uzaklığın azalması ile E_d ve E_i değerleri azalır (Al-Ammar vd., 2013; Oboudi vd., 2015; Rabee & Al-Kareem, 2016). Yalıtkan polimer matrisine eklenen iletken katkılar kompozitlerin iletkenliğini arttırır ve kompozitlerde yalıtkan yarıiletken/iletken geçişi gerçekleşir (Al-Ammar vd., 2013; Al-Taa'y vd., 2016; Ayesh, 2010; Elsayed, Farag, Elghazaly, & Nasrallah, 2015; Hassan, 2013; Oboudi vd., 2015; Rabee & Al-Kareem, 2016; Saini, Sharma, Dhiman, Aggarwal, vd., 2017; Thabet, Yakuphanoglu, Nasr, & Mansour, 2015). Literatürde, çeşitli PMMA kompozitler üzerine yapılan çalışmalarda, katkısız PMMA için E_d = 4.0-5.4 eV (Abdullah, Aziz, & Rasheed, 2017; Al-Saadi & Jihad, 2015; Hassan, 2013; Soni, Srivastava, Soni, Kalotra, & Vijay, 2018) ve E_i = 3.1-4.2 eV (Arif vd., 2016; Sangawar & Moharil, 2012; Zidan & Abu-Elnader, 2005) aralığında değiştiği belirlenmiştir. Ayrıca yalıtım malzemelerinin bant aralığı enerjisi, E_g=6.0 eV civarındadır. Yaptığımız deneyler sonucu katkısız PMMA için bant aralığı enerjilerini, PMMA/GNP kompozit serisinde E_d = 6.25 eV, E_i = 5.85 eV, PMMA/MWCNT ve PMMA/CM kompozit serilerinde E_d = 5.30 eV, E_i = 4.80 eV olarak belirledik. PMMA/MWCNT ve PMMA/CM kompozit serilerinde katkısız PMMA için belirlediğimiz bant aralığı enerjileri literatür ile uyum içerisindedir. Katkısız PMMA yalıtkan bir polimer olduğu için PMMA/GNP kompozit serisinde elde edilen 6 eV kabul edilebilir bir sonuçtur.

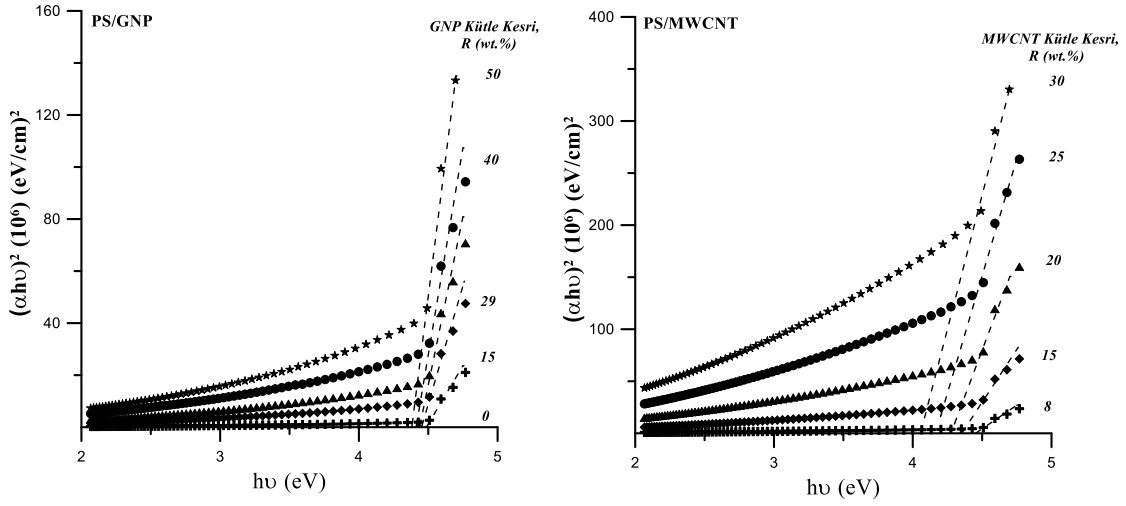


(a) **(b)**

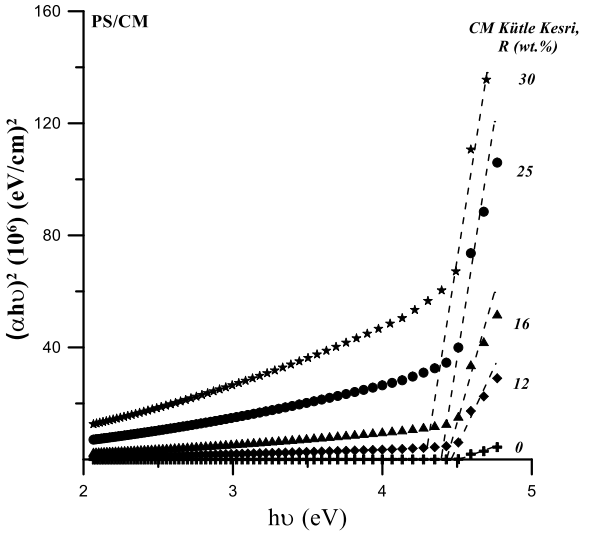


(c)

Şekil 6.23. Denklem 3.24'te n=1/2 alınarak **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için izinli direkt geçişlere ait çizimler

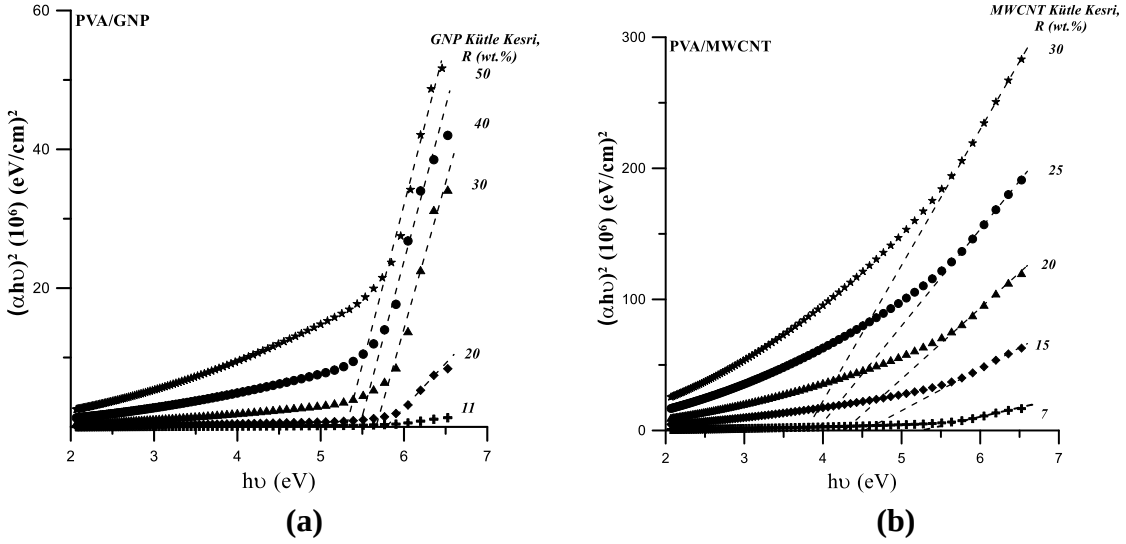


(a) **(b)**



(c)

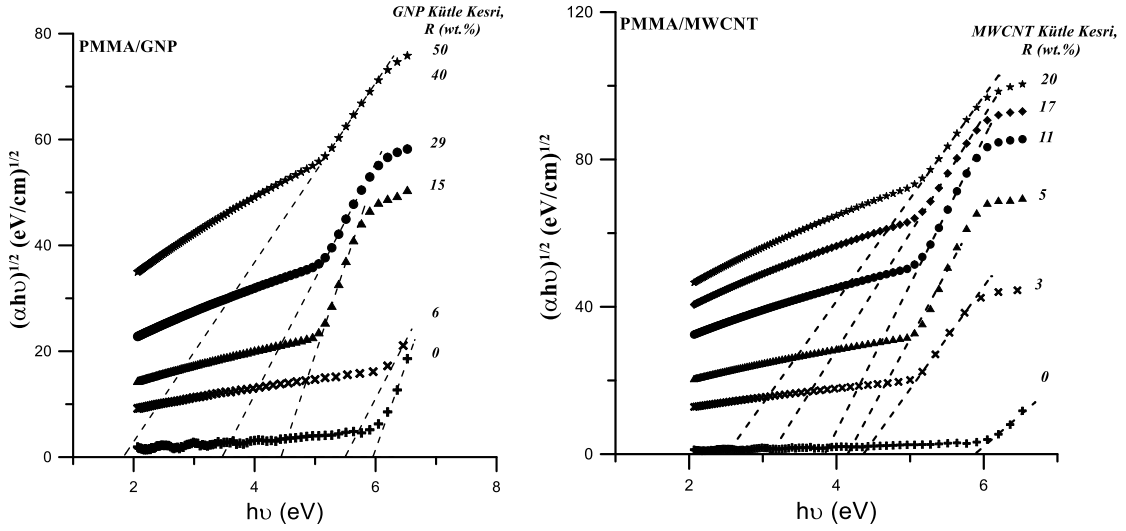
Şekil 6.24. Denklem 3.24'te n=1/2 alınarak **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için izinli direkt geçişlere ait çizimler



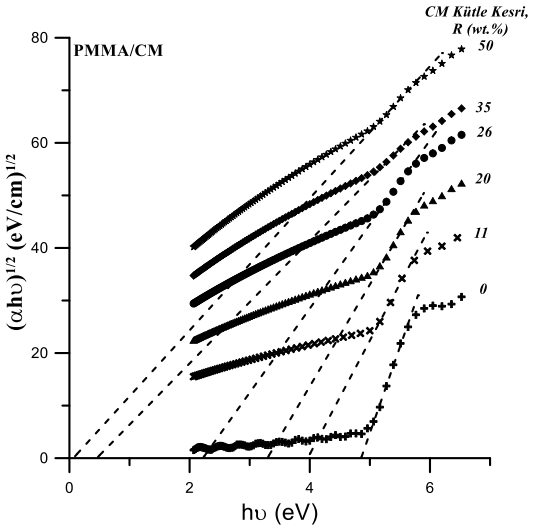
Şekil 6.25. Denklem 3.24'te n=1/2 alınarak **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için izinli direkt geçişlere ait çizimler

Enerji bant aralığı, malzemelerin kristallik, anizotropi, sıcaklık, basınç, dış elektrik ve manyetik kuvvetlerin etkileri gibi birçok parametreye bağlıdır (Arif vd., 2016; Mergen, Arda, Kara, & Pekcan, 2018). PMMA/GNP serisinde katkısız PMMA için belirlenen değerlerin, PMMA/MWCNT ve PMMA/CM kompozit serilerinde belirlenen değerlerden farklı olması, her seri için yapılan deneyin farklı zamanlarda gerçekleştirilmesi sonucu ortam koşullarının değişmesi, optik ölçüm ve film kalınlıklarının belirlenmesinde oluşan ölçüm hataları gibi birçok parametre etkilemiş olabilir. Bununla birlikte her serinin kendi içinde tutarlı olduğu görülür.

Şekil 6.29'da PMMA/GNP kompozit filmlerin E_d değerleri, $R \leq$ %10.0 ve $R >$ %10.0 için iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Şekil 6.16 (a)'da I. Bölgede, $R \leq$ %10.0 için kompozit filmlerin soğurma değerlerinde çok küçük bir artış olduğu görülürken, $R >$ %10.0 için ise soğurma artışı daha fazladır. Yani %10.0 kütle kesri değerlerinin üzerindeki kompozit filmlerin GNP'leri daha fazla foton yakalar ve daha fazla elektron valans bandından iletim bandına geçer. Bu nedenle, %10.0 ve %15.0 kütle kesrine sahip kompozit filmlerin E_d değerleri arasında ani bir düşüş gözlemlenmektedir. %50.0 kütle kesri değerine sahip PMMA/GNP kompozit filmlerin bant aralığı enerjileri, E_d=4.6 ve E_i=3.7 eV olarak belirlenmiştir.

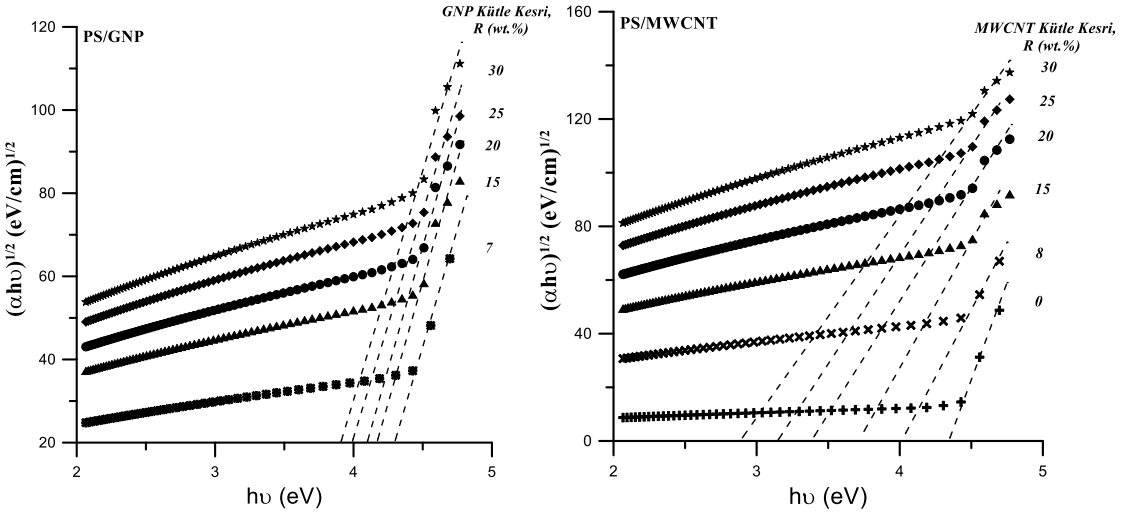


(a) **(b)**

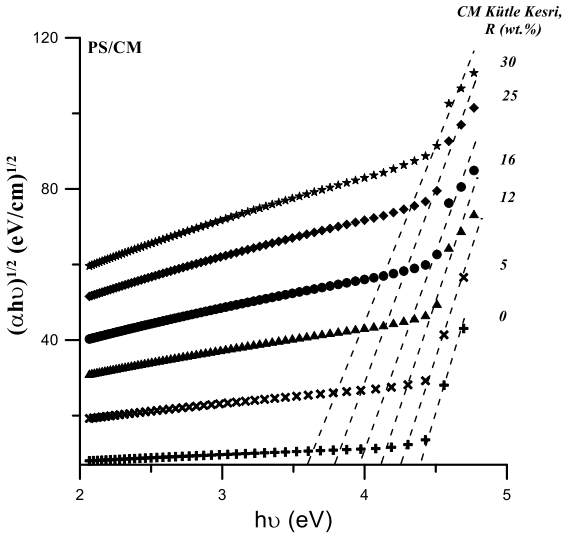


(c)

Şekil 6.26. Denklem 3.24'te n=2 alınarak **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için izinli indirekt geçişlere ait çizimler

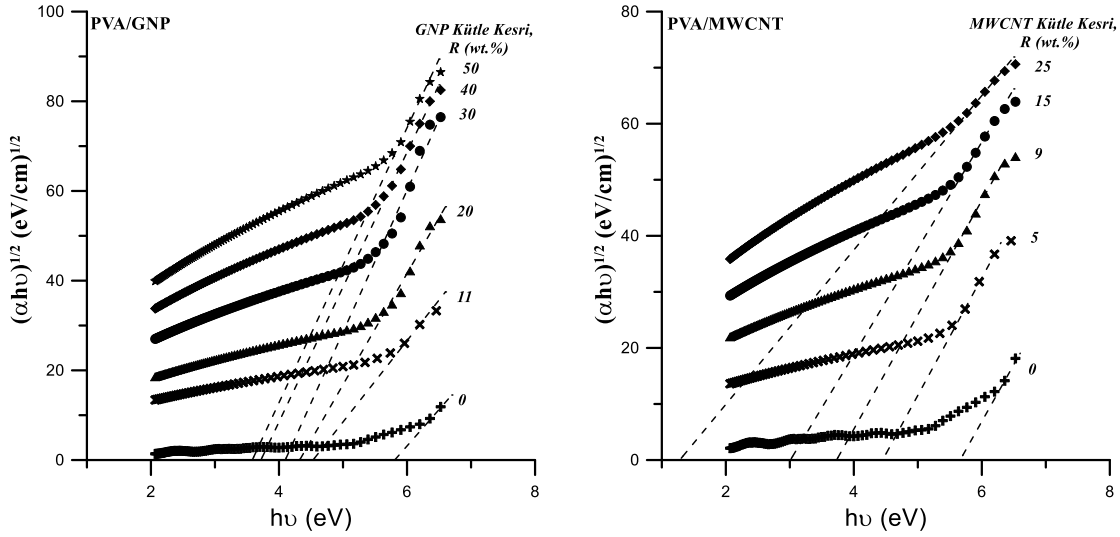


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.27. Denklem 3.24'te n=2 alınarak **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için izinli indirekt geçişlere ait çizimler

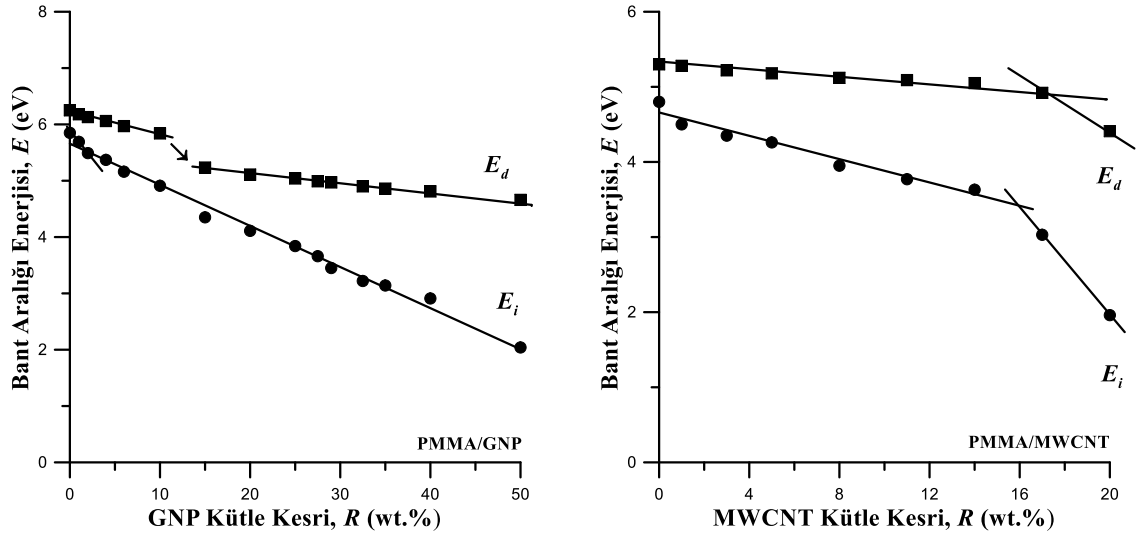


(a) **(b)**

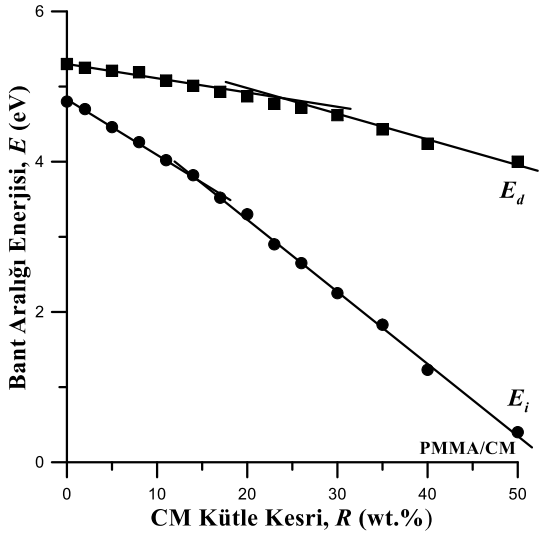
Şekil 6.28. Denklem 3.24'te n=2 alınarak **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için izinli indirekt geçişlere ait çizimler

PMMA/MWCNT kompozit filmlerin ise E_i değerlerinde %0.0 ve %1.0 kütle kesrine sahip kompozit filmlerde benzer ani düşüş söz konusudur. Şekil 6.16 (b)'de I. Bölgede, %1.0 kütle kesri değerlerinin üzerindeki kompozit filmlerin MWCNT'leri daha fazla foton yakalar ve daha fazla elektron valans bandından iletim bandına geçer. %20.0 kütle kesri değerine sahip PMMA/MWCNT kompozit filmlerin bant aralığı enerjileri, E_d=4.4 eV ve E_i=1.9 eV'a kadar düşüş gerçekleşmiştir.

Yine Şekil 6.29 incelendiğinde PMMA/GNP kompozit filmlerin E_d değerlerinde %10.0 kütle kesri değerinden sonra ve PMMA/MWCNT kompozit filmlerin E_i değerlerinde %0.0 kütle kesri değerinden sonra görülen ani düşüşler PMMA/CM kompozit filmlerde görülmemektedir. CM katkısı ile bant aralığı enerjileri lineer olarak azalmaktadır. %50.0 kütle kesri değerine sahip PMMA/CM kompozit filmlerin bant aralığı enerjileri, E_d=4.0 eV ve E_i=0.4 eV olarak belirlenmiştir.

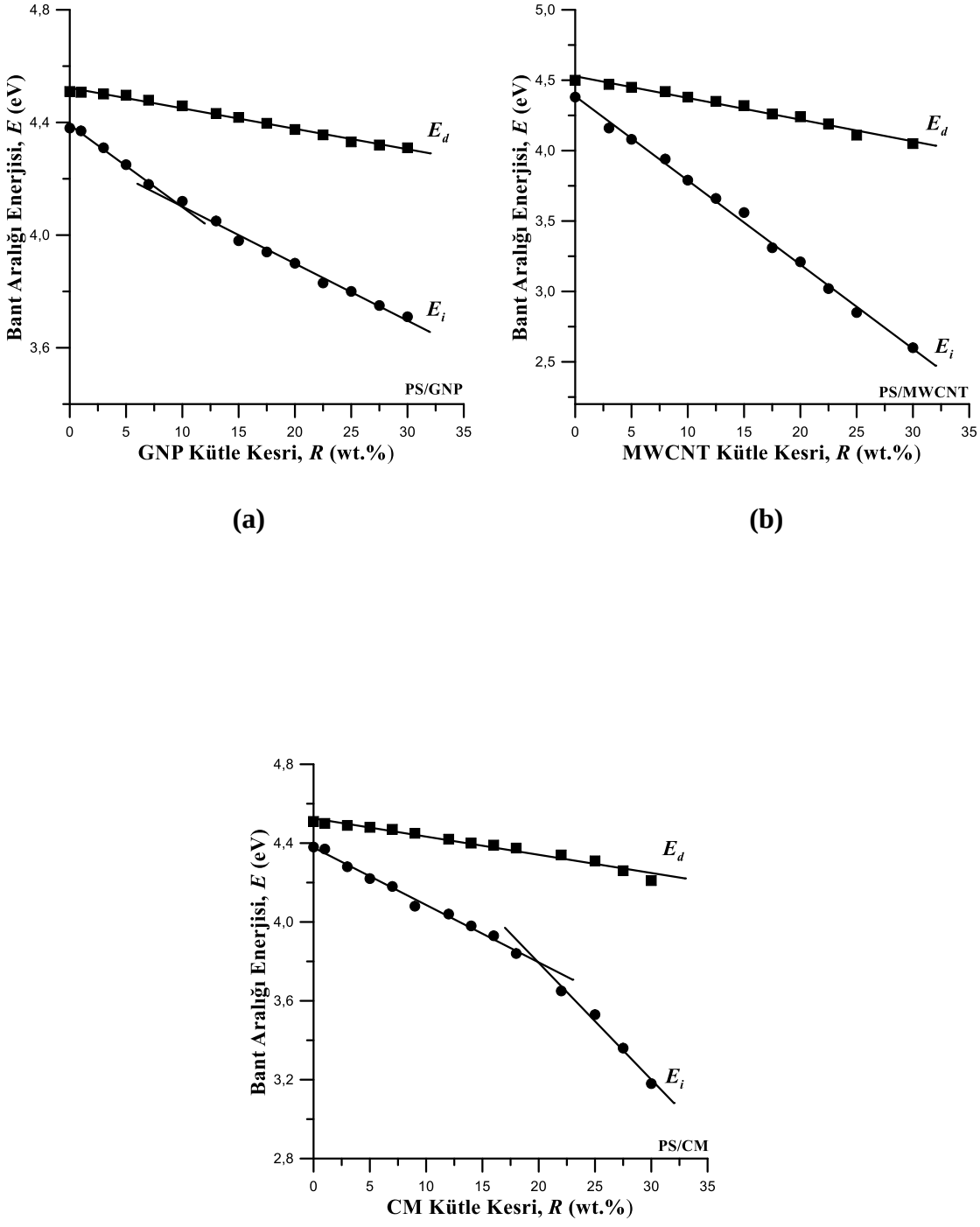


(a) **(b)**

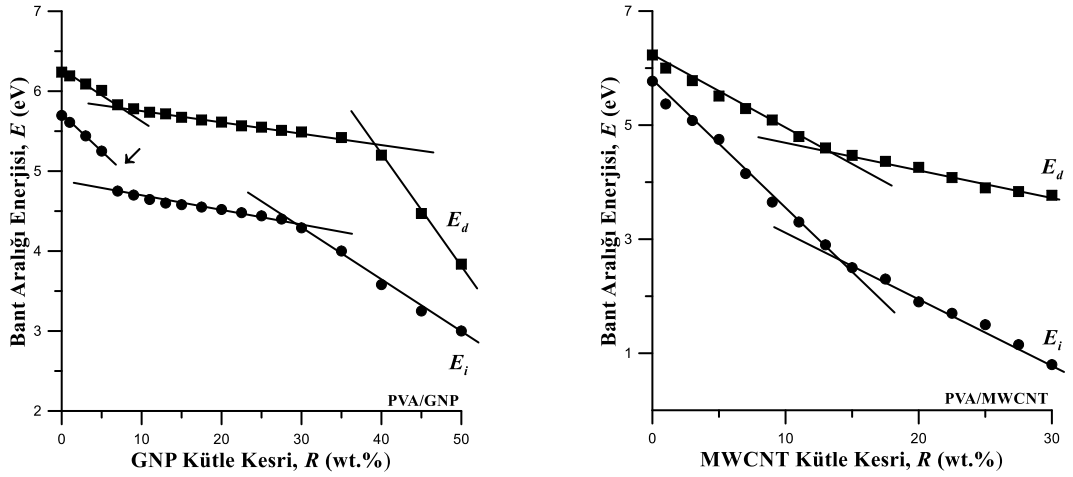


(c)

Şekil 6.29. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için hesaplanan E_d ve E_i değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi



Şekil 6.30. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için hesaplanan E_d ve E_i değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi



Şekil 6.31. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için hesaplanan E_d ve E_i değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

Literatürde, çeşitli PMMA kompozitlerin bant aralığı enerjileri üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır, ancak PMMA/KD kompozitlerin bant aralığı enerjileri ile ilgili yapılan çalışma yok denecek kadar azdır. Al-Saadi ve Jihad (2015) elle tabakalama (hand lay up) yöntemini kullanarak 6 farklı grafen konsantrasyonunda (%0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 ve 2.0) üretilen Grafen/PMMA kompozitlerin bant aralığı enerjilerini belirlemişlerdir. Yaptıkları çalışmada katkısız PMMA için E_d=4.0 eV iken %2.0 grafen konsantrasyonuna sahip kompozit için E_d=2.8 eV değerine düşmüştür. Thabet vd., (2015) pıhtılaştırma (coagulation) yöntemini kullanarak üretilen PMMA/SWCNT kompozitlerin elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada %12 SWCNT kütle kesri değerinde, bant aralığı enerjisi 4.05 eV'tan 2.4 eV'a düşmüştür, fakat %16 SWCNT kütle kesri değerinde 3.34 eV değerine yükselmiştir. Mahdi (2017) çözelti dökümü yöntemiyle hazırlanan PMMA/CB kompozitlerin optik özelliklerini incelemiş %3.0 CB kütle kesri değerinde, bant aralığı enerjisinin 5.10 eV'tan 4.96 eV'a düştüğünü bulmuştur.

PS kompozitler üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda, katkısız PS için bant aralığı enerjileri E_d = 3.1-4.5 eV (Jaleha vd., 2011; Sangawar & Golchha, 2013; Shanshool, Yahaya, Yunus, & Abdullah, 2016; Tahir, 2010) ve E_i = 3.3-4.2 eV (Alwan, 2010; Elsayed vd., 2015; Jabur, 2015; Kadhim, 2016) aralığında değiştiği gözlemlenmiştir.

Şekil 6.30'da görüldüğü gibi katkısız PS için bant aralığı enerjilerini E_d = 4.5 eV ve E_i = 4.3 eV olarak belirledik. PS matris içerisinde KD miktarı arttıkça, yeni oluşan kompozit sistemin bant aralığı enerjileri doğrusal olarak azalır ve %30.0 kütle kesri değerine ulaşıldığında PS/GNP kompozit filmler için E_d = 4.3 eV ve E_i = 3.7 eV, PS/MWCNT kompozit filmler için E_d = 4.0 eV ve E_i = 2.6 eV, PS/CM kompozit filmler için E_d = 4.3 eV ve E_i = 3.1 eV değerlerine düşer.

Literatürde, PS kompozitlerin bant aralığı enerjileri üzerine yapılmış çalışmalara çok az rastlanmaktadır ve grafen ve CNT gibi karbon dolguları içeren PS kompozitlere rastlanmamıştır. Elsayed vd., (2015) döküm yöntemiyle hazırlanan fulleren katkılı PS (PS/C_{60}) kompozitlerin optik özelliklerini incelemişler ve %10^{-3} C_{60} konsantrasyonunda indirekt bant aralığı enerjisinin 4.22 eV'tan 2.38 eV'ta düştüğünü bulmuşlardır. Aziz vd., (2013) çözelti dökümü yöntemiyle hazırlanan bakır katkılı PS (PS/Cu) kompozitlerin optik özelliklerini incelemişler ve %6.0 Cu kütle kesri değerinde direkt bant aralığı enerjisinin 4.05 eV'tan 3.65 eV'a düştüğünü bulmuşlardır. Başka bir çalışmada çinko oksit katkılı PS (ZnO/PS) kompozitlerin %5.0 ZnO kütle kesri değerinde direkt bant aralığı enerjisinin 4.05 eV'tan 3.65 eV'a, indirekt bant aralığı enerjisinin 3.35 eV'tan 2.20 eV'a indiği bulunmuştur (Sangawar & Golchha, 2013)

Literatürde, PVA kompozitler üzerinde yapılan çeşitli çalışmalarda katkısız PVA için bant aralığı enerjilerinin E_d = 4.7-6.3 eV (Abdullah, Aziz, & Hussen, 2013; Abdullah, Aziz, Omer, & Salih, 2015; Saini, Sharma, Dhiman, Chandak, vd., 2017; Yahia & Mohammed, 2018) ve E_i = 4.1-5.8 eV (Abdullah & Saber, 2012; Mahmoud, 2015; Mahmoud, Elsayed, & Kayed, 2018; Saini, Sharma, Dhiman, Aggarwal, vd., 2017) aralığında olduğu görülür. Yaptığımız çalışmamızda katkısız PVA için bant aralığı enerjilerini E_d = 6.2 eV ve E_i = 5.7 eV olarak belirledik. Şekil 6.31'de görüldüğü gibi PVA/GNP kompozit filmler üç, PVA/MWCNT kompozit filmler iki lineer bölgeye sahiptir. %50.0 kütle kesri değerine sahip PVA/GNP kompozit filmlerin bant aralığı enerjileri, E_d=3.8 ve E_i=3.0 eV ve %30.0 kütle kesri değerine sahip PVA/MWCNT kompozit filmlerin bant aralığı enerjileri, E_d=3.7 ve E_i=0.8 eV değerlerine düşer.

Literatürde PMMA/KD ve PS/KD kompozitlerde olduğu gibi PVA/KD kompozitlerin bant aralığı enerjilerinin belirlenmesi üzerine yapılmış çok az çalışma bulunmaktadır. Yahia ve Mohammed (2018) döküm tekniği kullanarak hazırladıkları

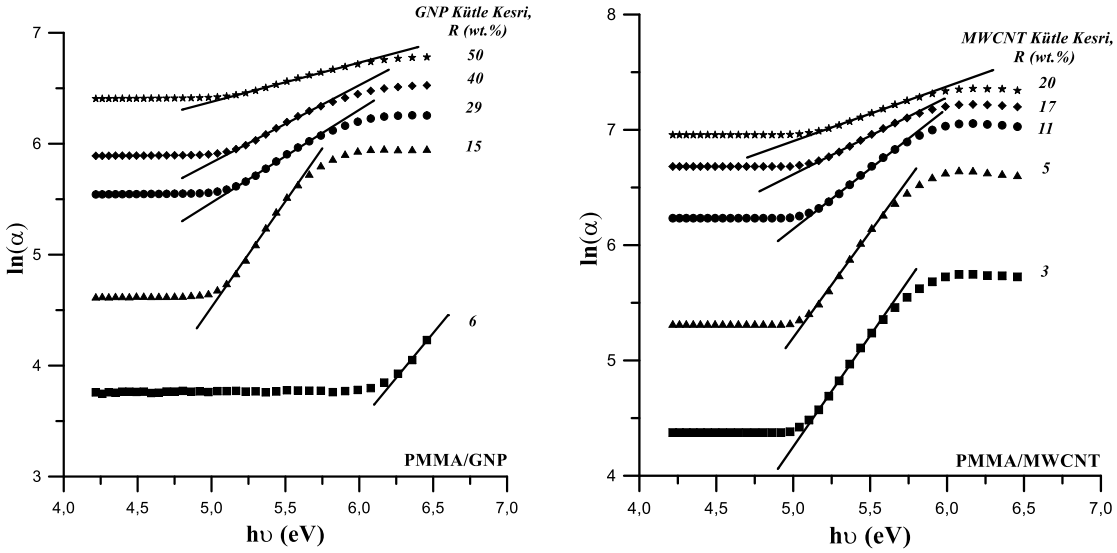
GO/PVA kompozitlerin optik özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında %9.259 GO kütle kesri değerinde direkt bant aralığı enerjisinin 5.92 eV'tan 5.40 eV'a, indirekt bant aralığı enerjisinin 4.55 eV'tan 0.95 eV'a indiği hesaplamışlardır. PVA/MWCNT kompozitler üzerinde yapılan başka bir çalışmada ise %5.0 MWCNT kütle kesri değerinde indirekt bant aralığı enerjisinin 5.06 eV'tan 4.46 eV'a indiği bulunmuştur (Zidan, Abdelrazek, Abdelghany, & Tarabiah, 2018).

Tüm kompozit filmlerde KD kütle kesrinin artmasıyla hem E_d hem de E_i değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu, kompozit filmlerde fotonları yakalayan KD elektronlarının sayısındaki artışın, kompozitlerin iletkenliğini arttırdığını göstermektedir (yani, kompozitlerin çok daha fazla yük taşıyıcıya sahip olduğunu gösterir). Şekil 6.2, Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'te görüldüğü gibi kompozitlerdeki KD kütle kesri arttıkça, öziletkenlik değerleri artmaktadır. Yani kompozitlerin öziletkenlik değerleri arttıkça, optik bant aralığı enerjileri buna paralel olarak azalır, kompozitler yalıtkan iken yarıiletken duruma geçer. E_d ve E_i değerlerindeki azalmalar, öziletkenlik değerlerindeki artış ile desteklenir. Ek olarak PMMA/KD, PS/KD ve PVA/KD kompozit filmlerin hepsinde E_i değerlerinin E_d değerlerinden daha düşük olduğu görülür. Yani kompozitlerin dolaylı geçişler için doğrudan geçişlere göre daha düşük enerjilere ihtiyaç duyduğu söylenebilir.

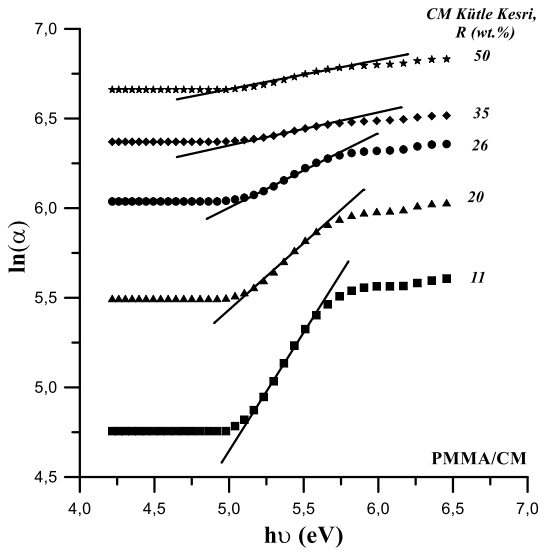
6.2.4. Kompozit Filmlerin Urbach Enerjilerinin Belirlenmesi

Kompozit filmlerin Urbach Enerjileri, E_u Bölüm 3.6.2'de bahsedildiği gibi Denklem 3.25'e göre çizilen $ln(\alpha)$ - $(h\nu)$ grafiğindeki eğimin tersinden hesaplandı. Denklem 3.25'e göre çizilen $ln(\alpha)$-$(h\nu)$ grafikleri PMMA/KD kompozit filmler için Şekil 6.32, PS/KD kompozit filmler için Şekil 6.33, PVA/KD kompozit filmler için Şekil 6.34 ve hesaplanan E_u değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi PMMA/KD kompozit filmler için Şekil 6.35, PS/KD kompozit filmler için Şekil 6.36, PVA/KD kompozit filmler için Şekil 6.37'de gösterilmiştir.

Literatürde yapılan çeşitli çalışmalarda katkısız PMMA için E_u=0.01-0.40 eV (Ahmed, 2009; Arif vd., 2016; Das vd., 2016; Zidan & Abu-Elnader, 2005), PS için E_u=0.53-2.59 eV (Sangawar & Golchha, 2013; Tahir, 2010) ve PVA için E_u=0.26-1.47 eV (Abdullah vd., 2015; Aziz, 2015; Aziz vd., 2017; Saini, Sharma, Dhiman, Aggarwal, vd., 2017) aralığında belirlenmiştir.

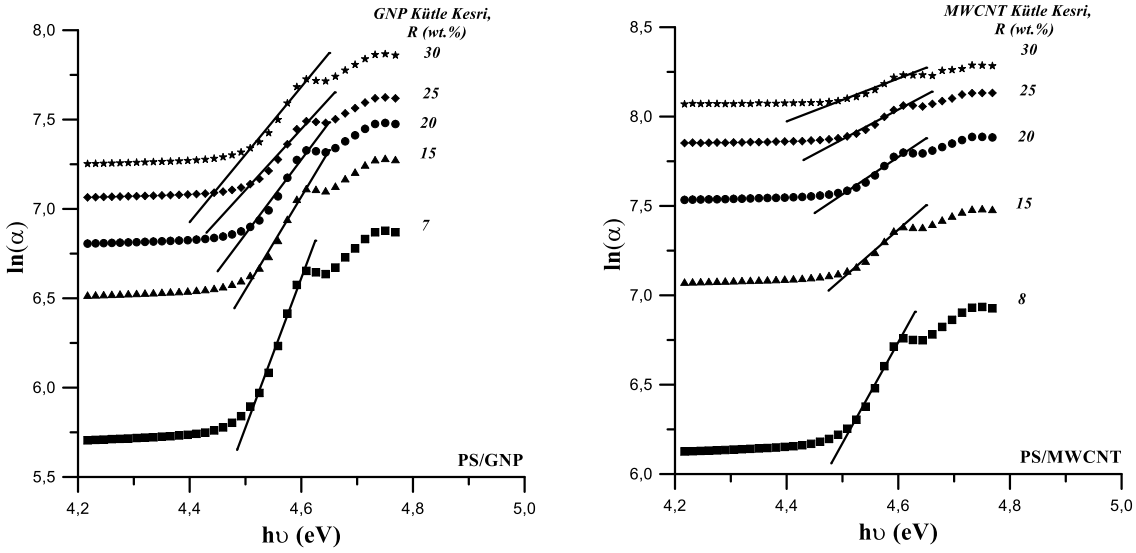


(a) **(b)**

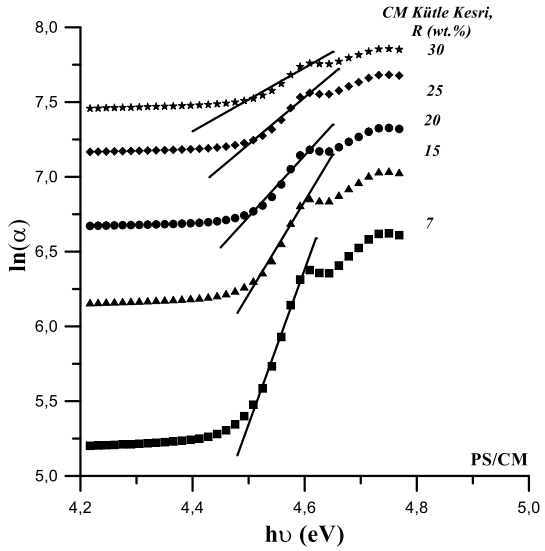


(c)

Şekil 6.32. Denklem 3.25'e göre çizilen **(a)** PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için çizilen $ln(\alpha)$ - $(h\nu)$ grafikleri

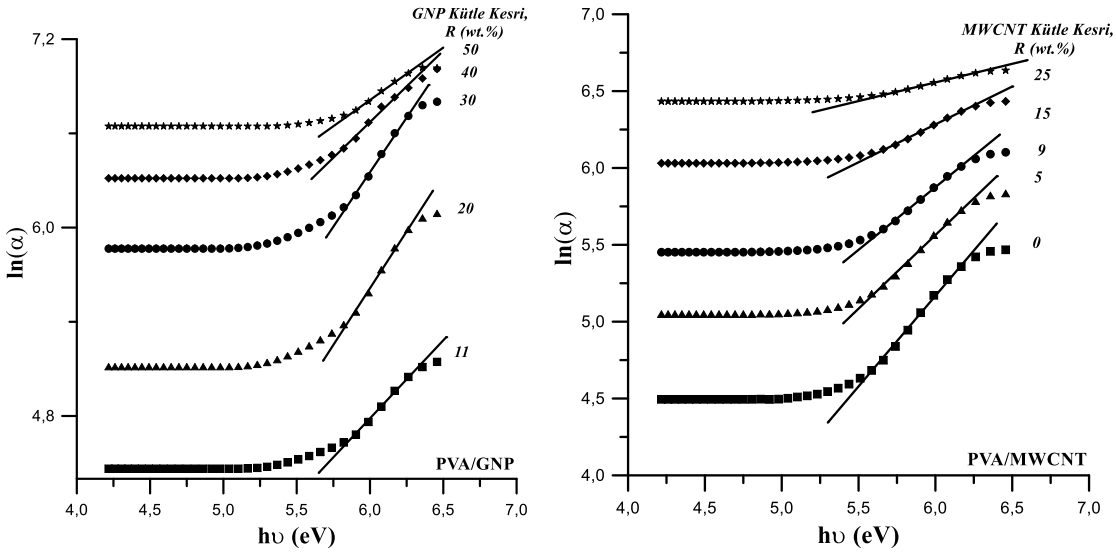


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.33. Denklem 3.25'e göre çizilen **(a)** PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için çizilen $ln(\alpha)$ - $(h\nu)$ grafikleri



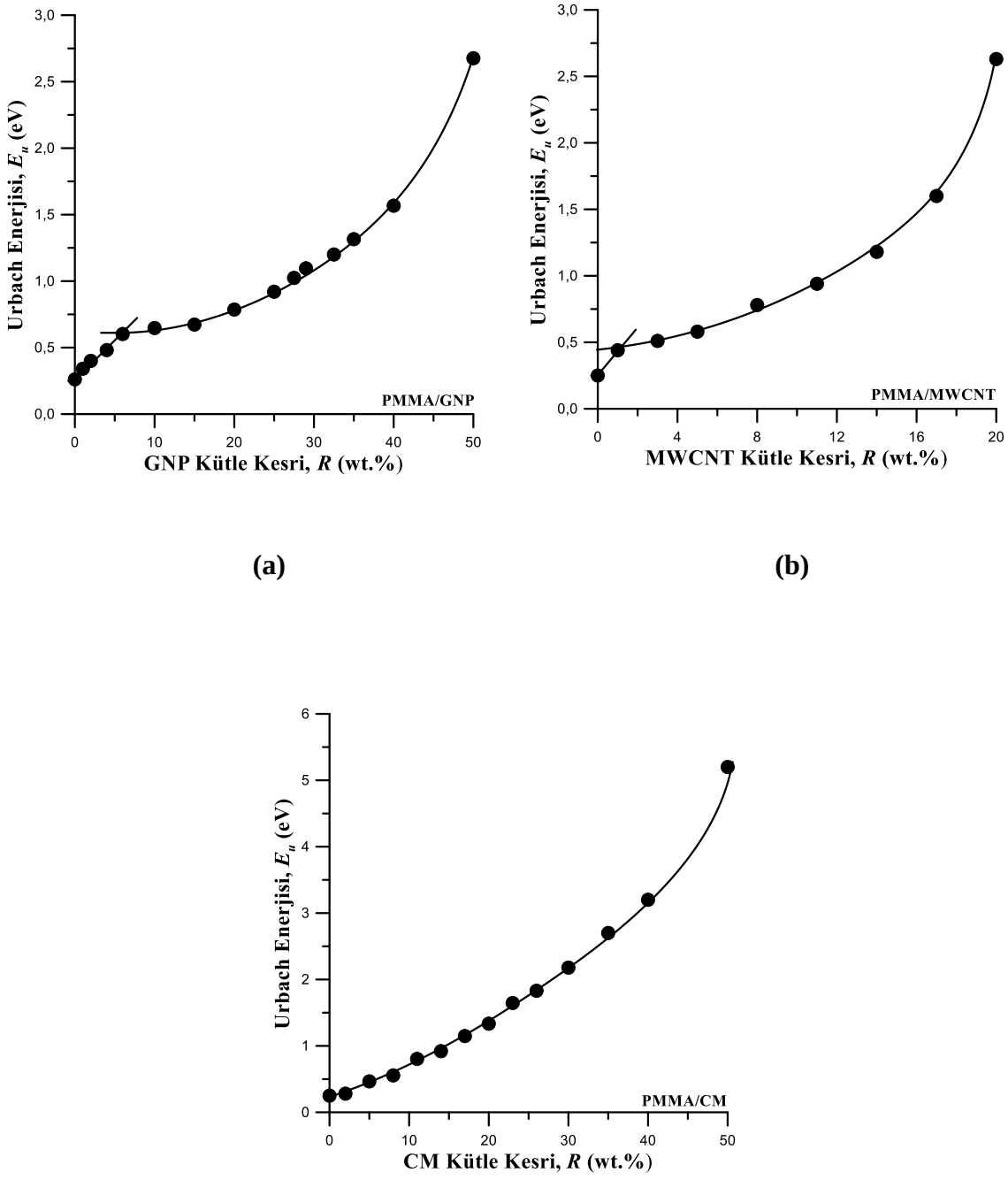
(a) **(b)**

Şekil 6.34. Denklem 3.25'e göre çizilen **(a)** PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için çizilen $ln(\alpha)$ - ($h\nu$) grafikleri

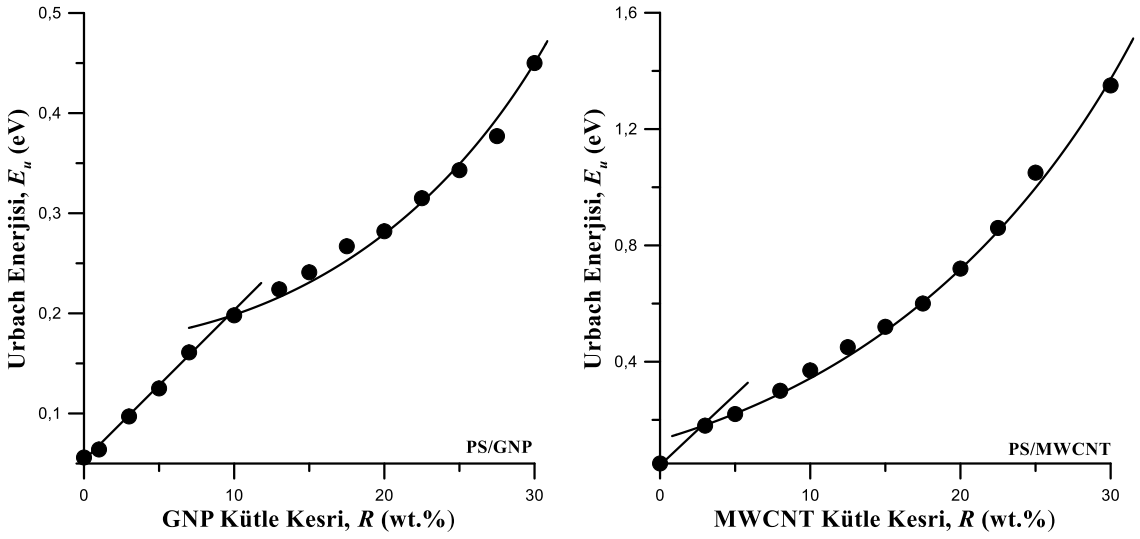
Şekil 6.35'te, KD kütle kesrinin artmasının, E_u değerlerinde bir artışa neden olduğu görülmektedir. Bu artış PMMA/GNP kompozit filmler için $R \leq$ %6.0 için lineer iken, $R \geq$ %10.0 için üstel bir karaktere sahiptir. Benzer şekilde PMMA/MWCNT kompozit filmler için de $R \leq$ %1.0 için lineer iken, $R \geq$ %3.0 için üstel bir karaktere sahiptir. PMMA/CM kompozit filmler için ise PMMA/GNP ve PMMA/MWCNT kompozit filmlerden farklı olarak lineer bölge gözlenmez, tüm kütle kesri değerlerinde üstel bir karaktere sahiptir.

Şekil 6.36'da görüldüğü gibi E_u değerlerindeki artış, PS/GNP kompozit filmlerde $R \leq$ %10.0, PS/MWCNT kompozit filmlerde $R \leq$ %3.0, PS/CM kompozit filmlerde $R \leq$ %14.0 için lineer iken, bu değerlerden sonra üstel bir karaktere sahiptir.

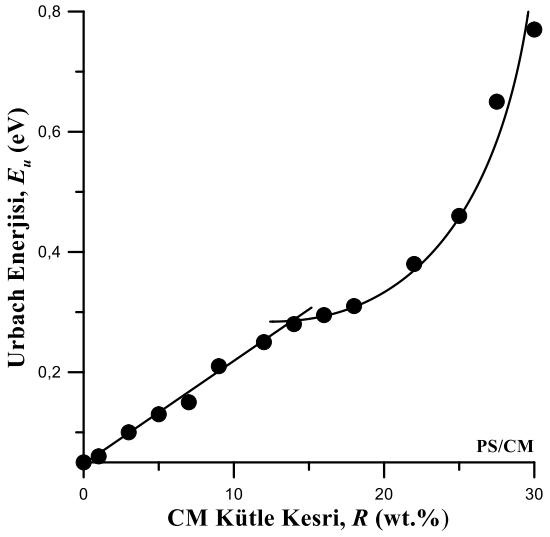
Şekil 6.37'de görüldüğü gibi PS/KD kompozit filmlere benzer şekilde E_u değerlerindeki artış, PVA/GNP kompozit filmlerde $R \leq$ %7.0, PVA/MWCNT kompozit filmlerde $R \leq$ %3.0 için lineer iken, bu değerlerden sonra üstel bir karaktere sahiptir.



Şekil 6.35. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için hesaplanan E_u değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

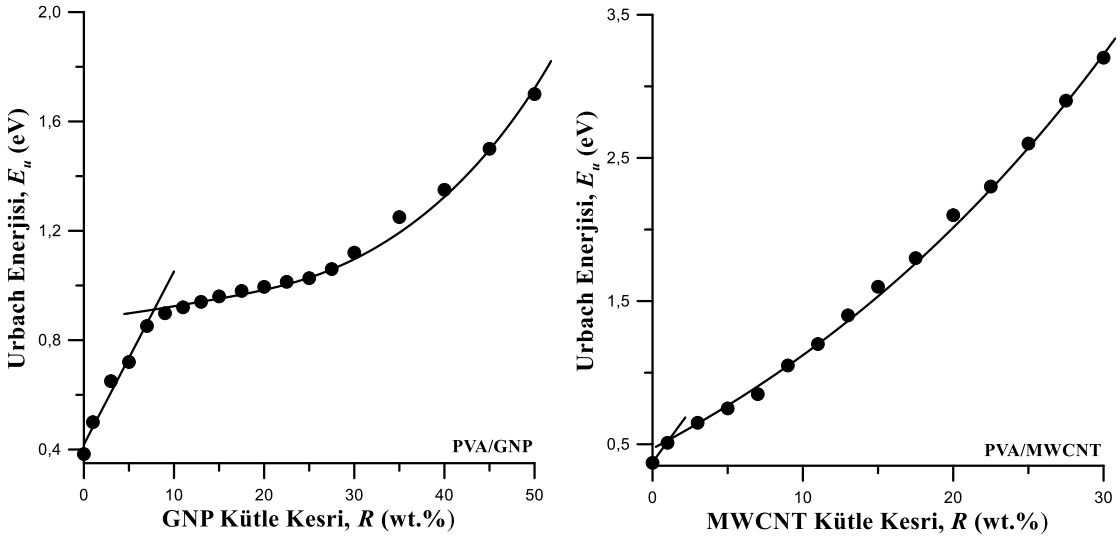


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.36. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için hesaplanan E_u değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

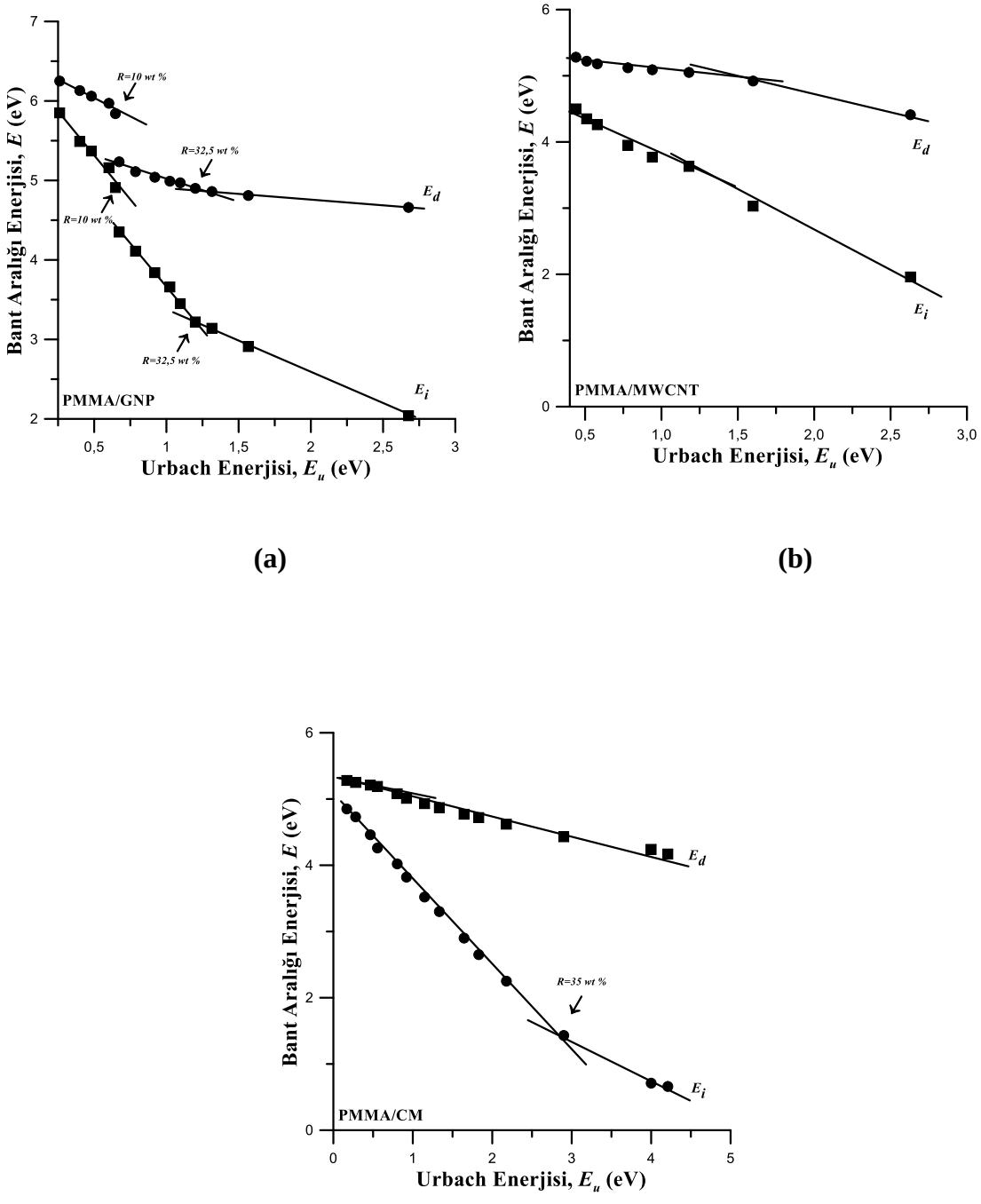


(a) **(b)**

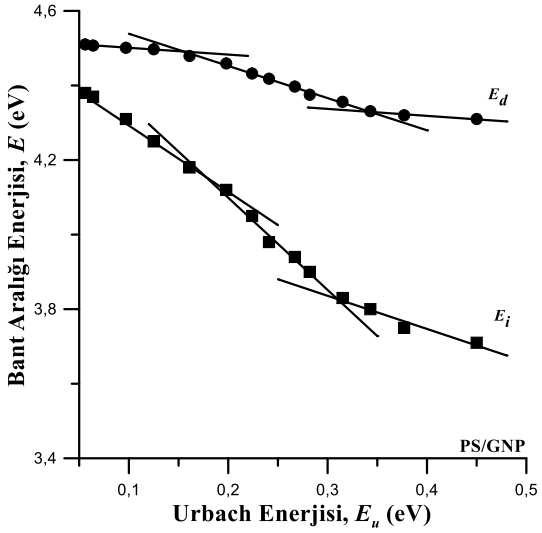
Şekil 6.37. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için hesaplanan E_u değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

PMMA, PS ve PVA kompozitler için yapılan çeşitli çalışmalarda iletken katkı miktarının artmasıyla E_u değerlerinin arttığı gözlemlenmiştir (Abdullah vd., 2017; Abdullah vd., 2015; Aziz vd., 2017; Saini, Sharma, Dhiman, Chandak, vd., 2017; Sangawar & Golchha, 2013; Thabet vd., 2015). E_u kompozitlerde amorfluğun bir ölçüsüdür (Aziz vd., 2017). Kompozitlerde KD katkısının artması ile yapının daha amorf hale gelmekte ve Urbach enerji seviyeleri buna bağlı olarak artmaktadır.

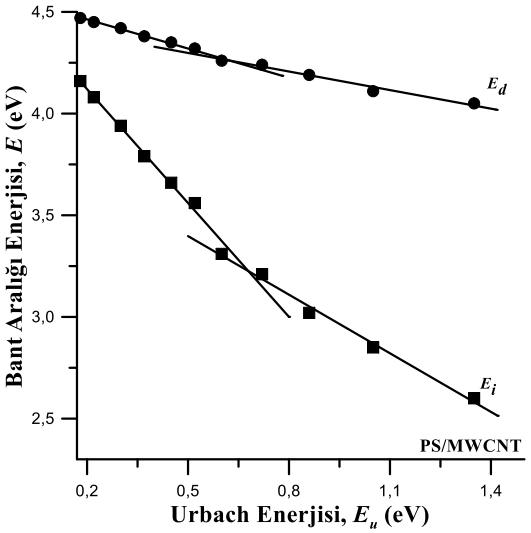
E_u'e bağlı olarak E_d ve E_i optik bant aralığı enerjilerinin değişimi PMMA/KD kompozit filmler için Şekil 6.38, PS/KD kompozit filmler için Şekil 6.39 ve PVA/KD kompozit filmler için Şekil 6.40'ta gösterilmektedir. Şekil 6.38, Şekil 6.39 ve Şekil 6.40'ta E_d ve E_i değerleri, artan E_u değerleri ile azalır. Kompozitlerdeki KD katkısı, optik bant aralığı lokalize durumların genişliğini değiştirir. E_u'nin artması, kompozitlerin kusurlarının KD katkısıyla arttığını gösterir. Böylece, lokalize durumların genişliğinde artış, optik bant aralığı enerjisinde bir azalmaya yol açar ve kompozitler daha iletken fakat daha heterojen bir hal alır.



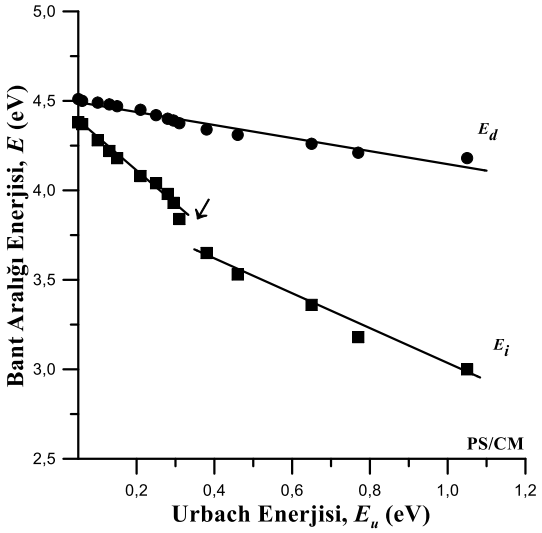
Şekil 6.38. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için E_u değerlerine bağlı olarak E_d ve E_i optik bant aralığı enerjilerinin değişimi



(a)

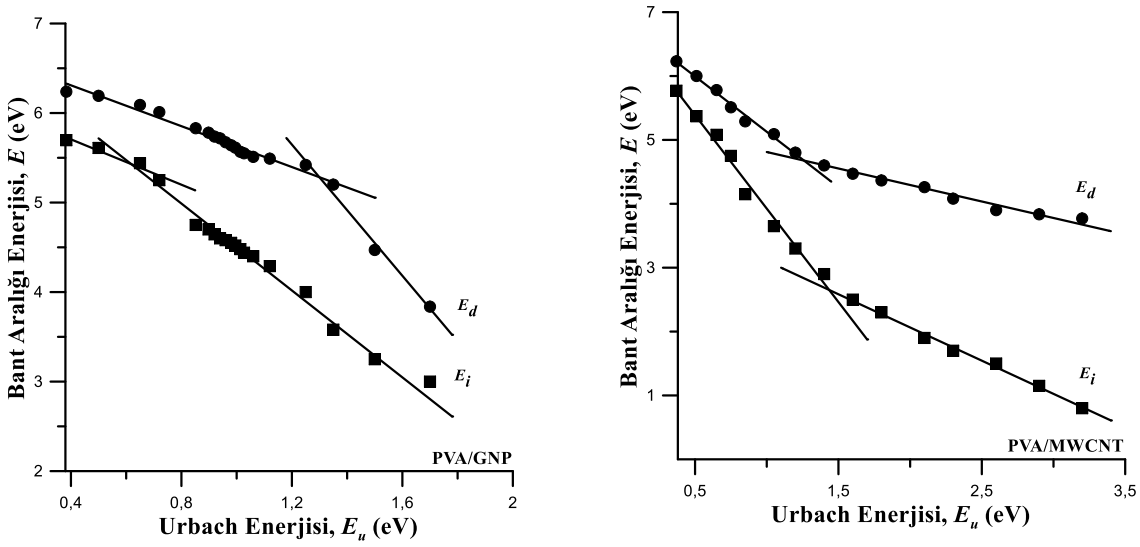


(b)



(c)

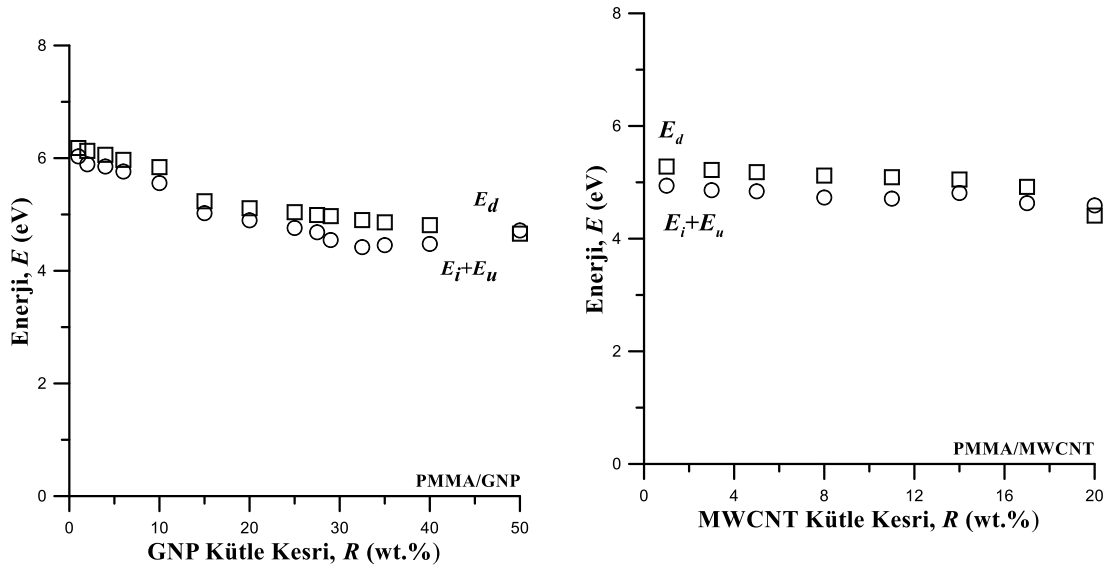
Şekil 6.39. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için E_u değerlerine bağlı olarak E_d ve E_i optik bant aralığı enerjilerinin değişimi

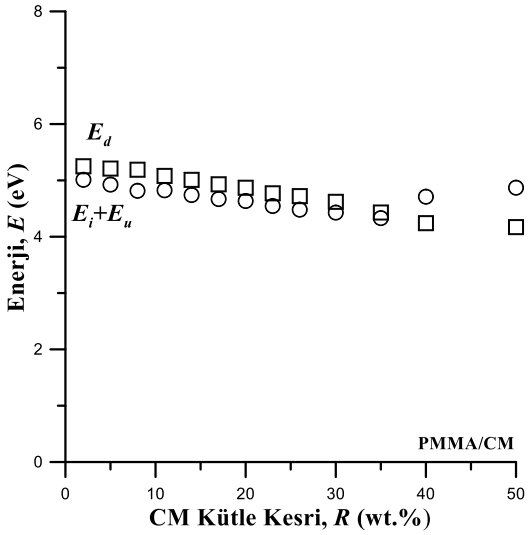


(a) **(b)**

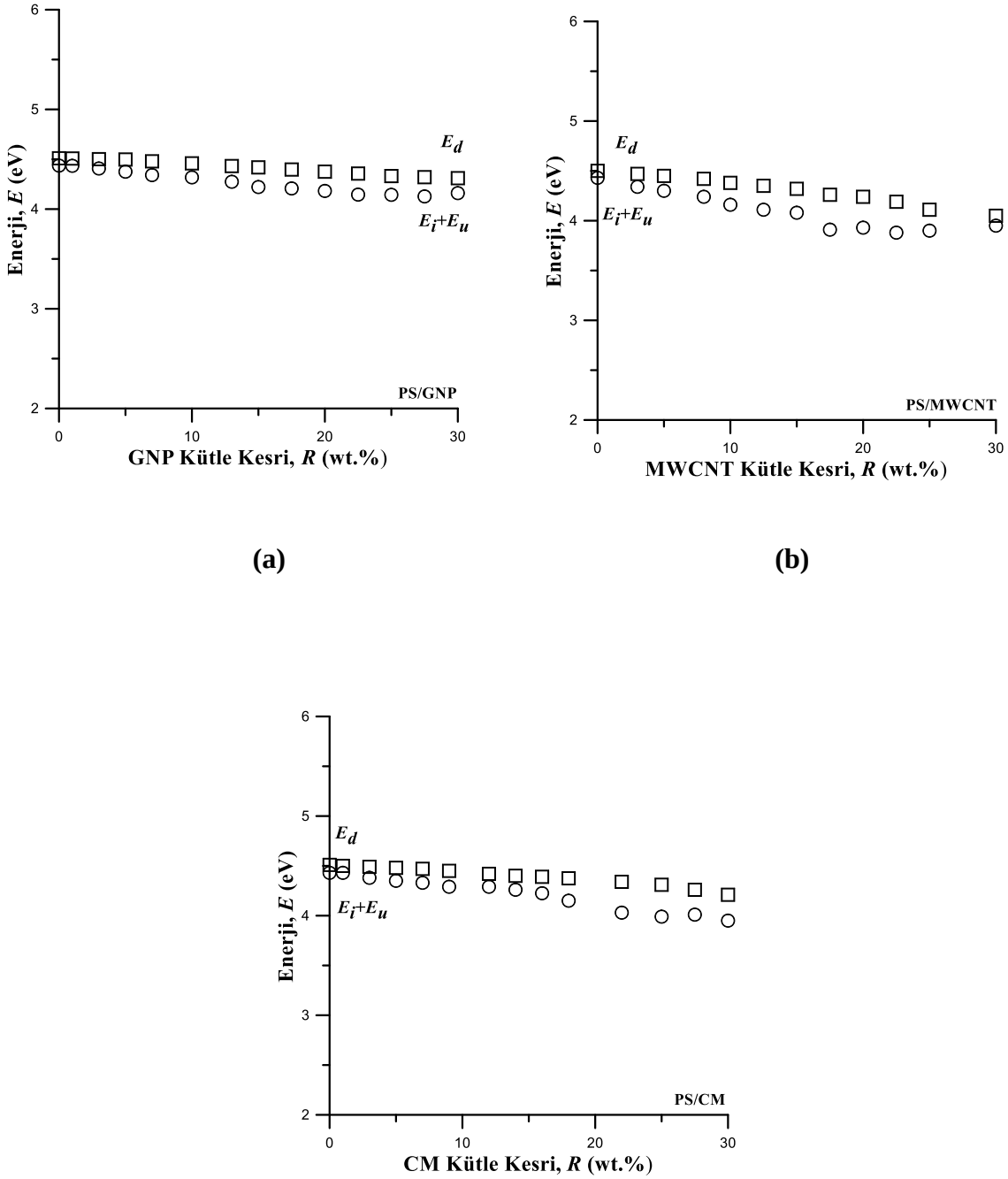
Şekil 6.40. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozit filmler için E_u değerlerine bağlı olarak E_d ve E_i optik bant aralığı enerjilerinin değişimi

KD kütle kesrine bağlı olarak E_d ve E_i + E_u değerlerindeki değişiklikler PMMA/KD kompozit filmler için Şekil 6.41, PS/KD kompozit filmler için Şekil 6.42 ve PVA/KD kompozit filmler için Şekil 6.43'te gösterilmiştir. Şekil 6.41, Şekil 6.42 ve Şekil 6.43'te, E_i + E_u değerlerinin E_d değerleri ile neredeyse eşit olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bu tezde elde edilen ilginç ve araştırılması gereken sonuçlardan biridir.

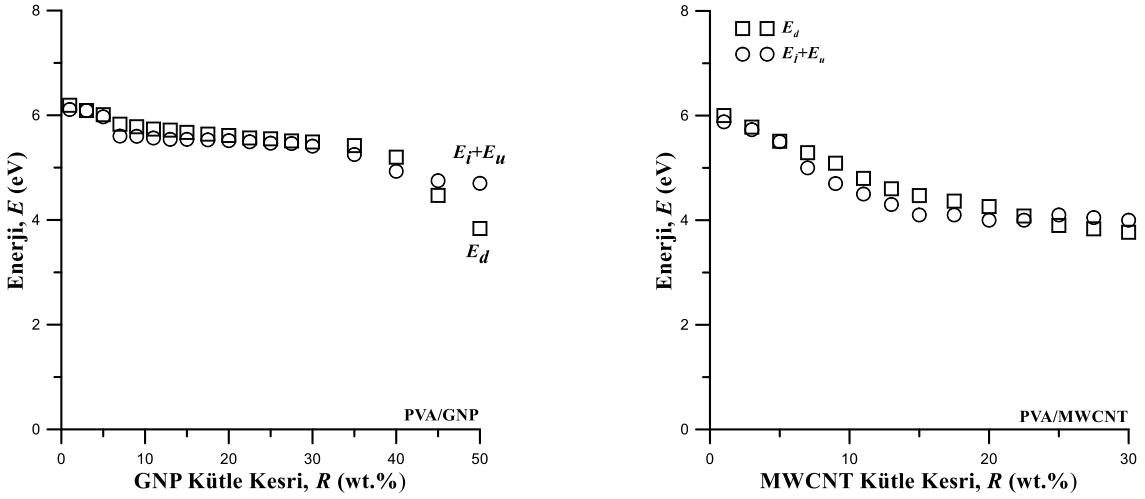




Şekil 6.41. (a) PMMA/GNP **(b)** PMMA/MWCNT ve **(c)** PMMA/CM kompozit filmler için KD kütle kesrine bağlı olarak E_d ve $E_i + E_u$ değerlerinin değişimi



Şekil 6.42. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozit filmler için KD kütle kesrine bağlı olarak E_d ve $E_i + E_u$ değerlerinin değişimi



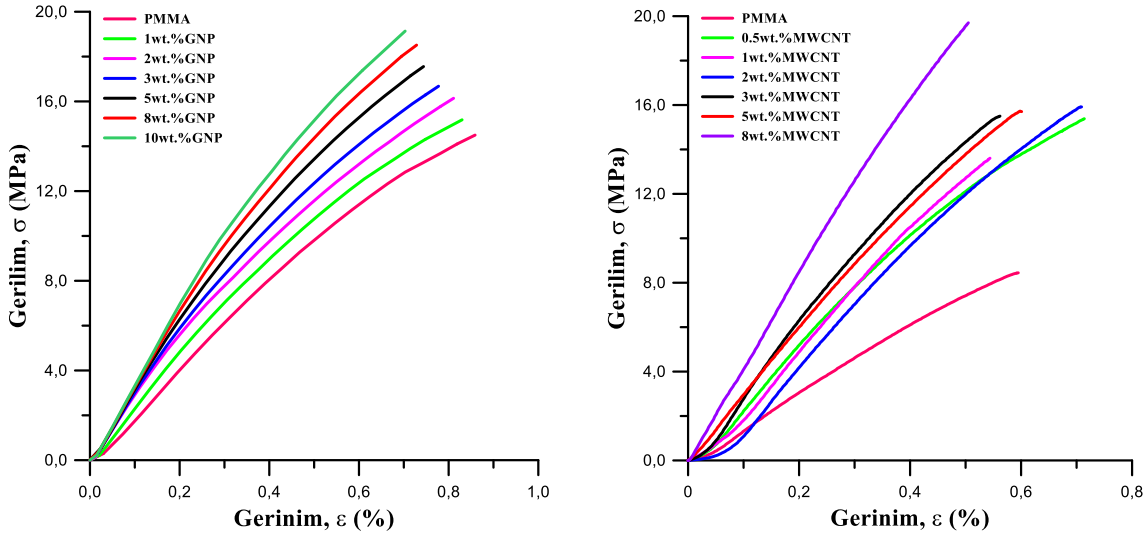
(a) **(b)**

Şekil 6.43. (a) PVA/GNP **(b)** PVA/MWCNT ve **(c)** PVA/CM kompozit filmler için KD kütle kesrine bağlı olarak E_d ve E_i + E_u değerlerinin değişimi

6.3. Kompozit Filmlerin Mekanik Ölçüm Sonuçları

Kompozit filmlerin mekanik ölçümleri için damlatarak kaplama (drop casting) yöntemiyle Bölüm 5.2'de verilen kütle kesirlerine sahip PMMA/GNP, PMMA/MWCNT, PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM, PVA/GNP ve PVA/MWCNT olmak üzere yedi seri kompozit film hazırlandı. Hazırlanan bu kompozit filmlerin çekme testleri Bölüm 5.5'teki ölçüm prosedürlerine uygun olarak gerçekleştirildi. Ölçüm sonucu elde edilen bazı gerinim-gerilim eğrileri PMMA/KD kompozitler için Şekil 6.44, PS/KD kompozitler için Şekil 6.45, PVA/KD kompozitler için Şekil 6.46'da ve hesaplanan çekme modülü, çekme dayanımı, tokluk değerleri PMMA/KD kompozitler için Çizelge 6.5, PS/KD kompozitler için Çizelge 6.6, PVA/KD kompozitler için Çizelge 6.7'de verilmiştir.

Şekil 6.44'te görüldüğü gibi PMMA/GNP kompozitler, PMMA/MWCNT kompozitlere göre daha yüksek gerinim değerlerine sahiptir. Gerinim değerleri, artan KD kütle kesri ile PMMA/GNP kompozitlerde azalırken, PMMA/MWCNT kompozitlerde dalgalanma görülmektedir. Gerilim değerleri ise artan KD kütle kesri ile hem PMMA/GNP hem de PMMA/MWCNT kompozitler için artış gösterir.



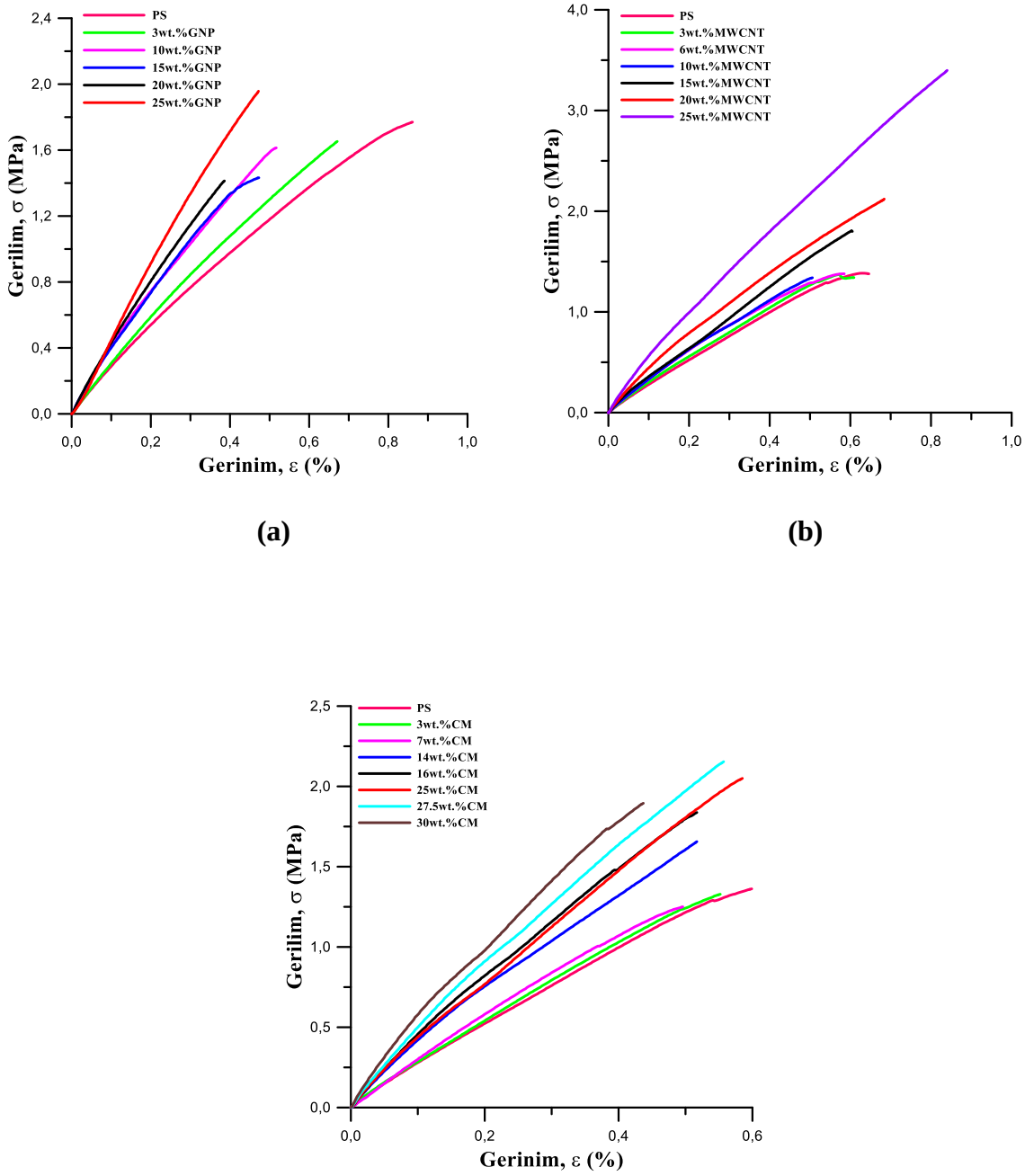
(a) **(b)**

Şekil 6.44. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için bazı gerinim-gerilim eğrileri

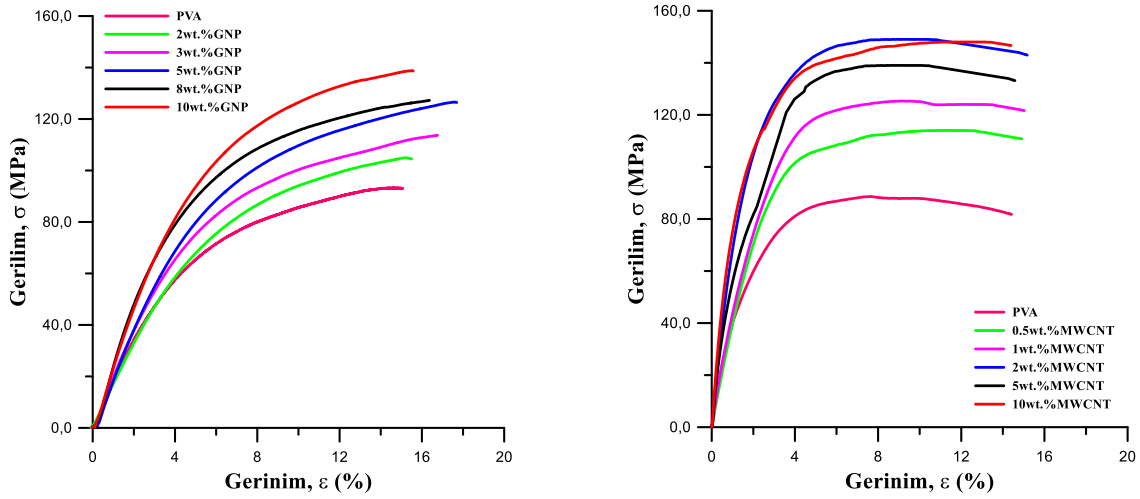
Şekil 6.45'te görülebileceği gibi PS/KD kompozitlerde, PMMA/KD kompozitlerden farklı olarak artan KD kütle kesri ile meydana gelen değişikler gözlenmez, hem gerinim hem de gerilim değerleri için daha çok dalgalanmalardan bahsetmek mümkündür.

Şekil 6.46'ya bakıldığında PVA/MWCNT kompozitler, PVA/GNP kompozitlere göre daha yüksek gerinim değerlerine sahiptir. Gerinim değerleri, artan KD kütle kesri ile hem PVA/GNP hem de PVA/MWCNT kompozitlerde artmıştır. Benzer şekilde gerilim değerleri de artan KD kütle kesri ile artış göstermiştir.

Gerinim azalırken gerilim artarsa malzemenin çekme modülü ve çekme dayanımı gibi özellikleri artar, yani malzemenin uzama eğilimine dayanma kapasitesi ve deformasyona karşı direnci artar. Gerilim ve gerinimin artmasıyla tokluk değeri artar ve malzeme kopuncaya kadar daha fazla enerji emebilir. Şekil 6.44, Şekil 6.45 ve Şekil 6.46 incelendiğinde PVA/KD kompozitlerin hem gerinim hem de gerilim değerleri PMMA/KD ve PS/KD kompozitlere göre çok daha yüksektir. Buradan PVA/KD kompozitlerin PMMA/KD ve PS/KD kompozitlere göre daha yüksek çekme modülü ve çekme dayanımı değerlerine sahip olacağını öngörebiliriz.



Şekil 6.45. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için bazı gerinim-gerilim eğrileri

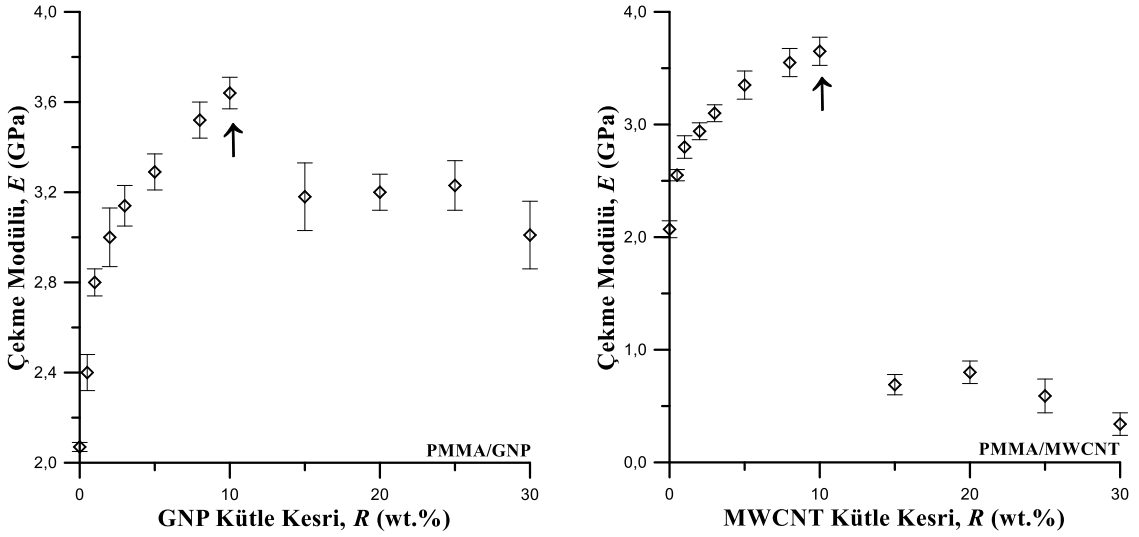


Şekil 6.46. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için bazı gerinim-gerilim eğrileri

6.3.1. Mekanik Perkolasyon

Çekme modülü, *E* bir kompozitin elastik deformasyona ne kadar dirençli olduğunun bir ölçüsüdür. Bir kompozitin *E* değeri arttıkça esnemesi zorlaşır. Kompozitlerin çekme modülü değerleri gerinim-gerilim eğrilerinin doğrusal kısmından, üç örneğin aritmetik ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Hesaplanan çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi PMMA/KD kompozitler için Şekil 6.47 ve Şekil 6.48, PS/KD kompozitler için Şekil 6.49 ve PVA/KD kompozitler için Şekil 6.50'de gösterilmiştir. Yaptığımız deneyler sonucu kompozitteki KD miktarı arttıkça, *E* değeri artış göstermiştir. Yani katkısız polimerin esnemesi daha kolay iken, KD eklendikçe esnemesi zorlaşmakta ve elastik deformasyona karşı daha dirençli hale gelmektedir. Dolayısıyla çekme modülü üzerinden mekanik perkolasyondan bahsetmek mümkündür.

Literatürde, PMMA/KD kompozitler üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda katkısız PMMA'nın çekme modülü değerlerinin 0.45-3.43 GPa arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Kalakonda & Banne, 2017; Pal, 2016; Potts vd., 2011; Tripathi vd., 2013). Yaptığımız çalışmada katkısız PMMA'nın çekme modülü değerini literatür ile uyumlu olarak 2.07 GPa olarak belirledik.



(a) **(b)**

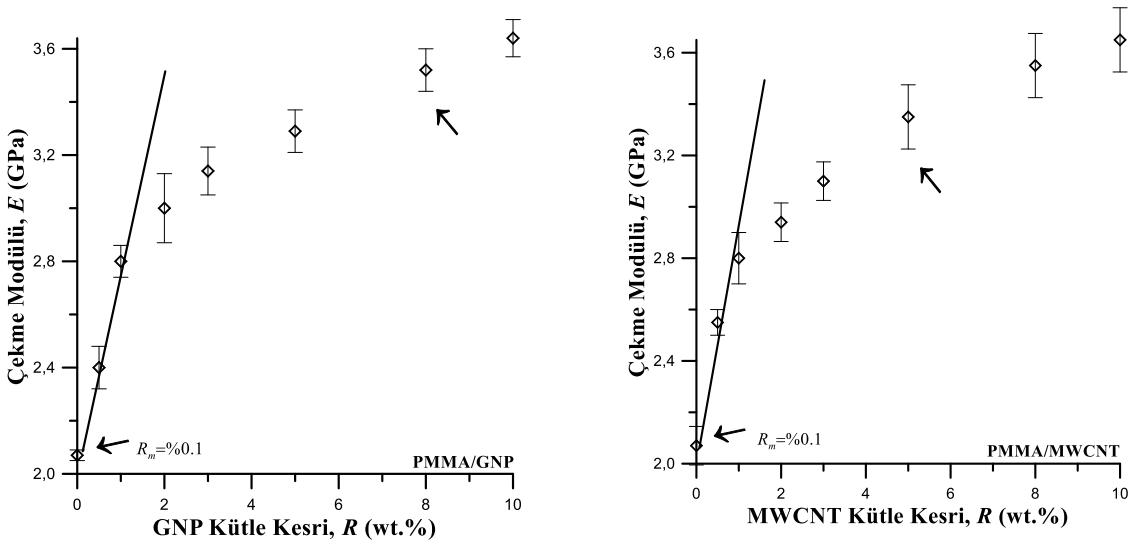
Şekil 6.47. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

Şekil 6.47 incelendiğinde katkısız PMMA için 2.07 GPa olan çekme modülü değeri, %10.0 kütle kesri değerinde PMMA/GNP kompozit için 3.64 GPa ve PMMA/MWCNT kompozit için 3.65 GPa değerine ulaşır. Yani %10.0 kütle kesri değerinde kompozitlerin ortalama çekme modülü değerleri saf PMMA'ya göre yaklaşık %76.0 oranında artmıştır. Diğer bir deyişle %10.0 kütle kesri değerinde kompozitler elastik deformasyona daha dirençli hale gelmiştir. Hem PMMA/GNP hem de PMMA/MWCNT kompozitlerde bu kütle kesri değerinden sonra çekme modülü değerlerinde ani azalmalar görülür. Çekme modülü değerlerindeki bu ani azalmalar PMMA matrisinde KD'ların biraraya toplanmasına ve düzgün dağılmamasına bağlanabilir. Şekil 6.47'de verilen PMMA/KD kompozitlerdeki çekme modülü değerlerindeki artışı daha iyi gözlemleyebilmek için %10.0 kütle kesrine kadar olan değişim Şekil 6.48'de verilmiştir.

Şekil 6.48'de görüldüğü gibi hem PMMA/GNP hem de PMMA/MWCNT kompozitlerde daha ilk KD katkısı ile çekme modülü değerlerinde hızlı bir değişim

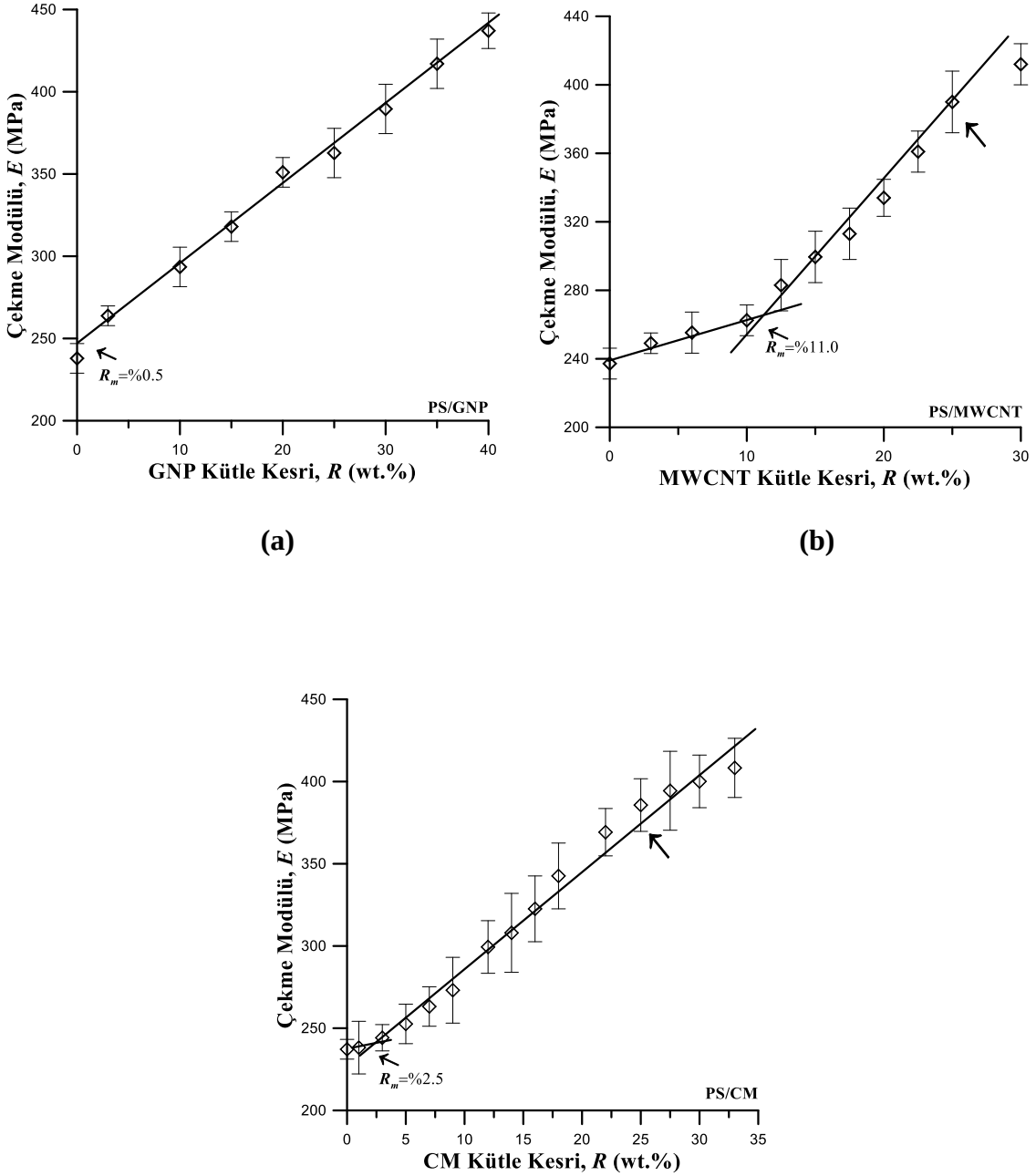
görülür. Mekanik özellikteki bu değişim saf polimere katılan KD'ların mekanik perkolasyonu olarak yorumlanabilir. Perkolasyon teorisine göre hızlı değişimlerin başladığı nokta sistemin perkolasyon eşiğidir. Şekilde gösterildiği gibi PMMA/GNP ve PMMA/MWCNT kompozitler için %0.1 kütle kesri değerleri mekanik perkolasyon eşikleri olarak seçilebilir. Şekil 6.47 ve Şekil 6.48'e göre GNP ve MWCNT katkılı PMMA kompozitlerin mekanik özellikleri neredeyse bire bir aynı değişimi göstermiştir. Yine GNP'nin %8.0 ve MWCNT'ün %5.0 kütle kesri değerlerinin üstünde yüklenmesiyle mekanik özelliklerde, artan KD maliyetini karşılayacak bir artışın meydana gelmediği görülüyor. Bu nedenle PMMA/GNP kompozitler için optimum yükleme aralığı %0.0-8.0 ve PMMA/MWCNT kompozitler için %0.0-5.0 kütle kesri aralığı olarak belirledik.

Çekme modülündeki benzer artış davranışı PS/KD kompozitler için Şekil 6.49'da görülmektedir. PS/KD kompozitler üzerine yapılan çeşitli çalışmalarda katkısız PS'nin çekme modülü değerleri 11.65 MPa-2.42 GPa aralığında belirlenmiştir (Amr, Al-Amer, Thomas, Sougrat, & Atieh, 2014; Ibrahim, Ayesh, & Abdel-Rahem, 2016; Kaseem vd., 2016; Raza, Aized, Khan, & Imran, 2018). Biz de yaptığımız çalışmada katkısız PS'nin çekme modülünü literatür ile uyumlu 237.90 MPa olarak belirledik.



(a) **(b)**

Şekil 6.48. %10 kütle kesri değerine kadar **(a)** PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi



Şekil 6.49. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

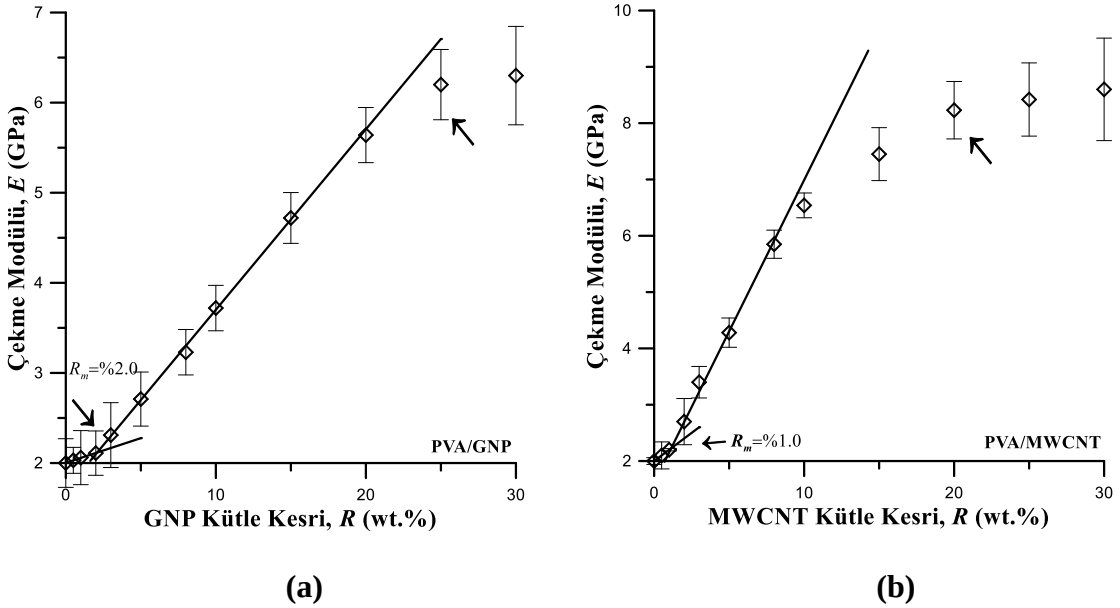
Şekil 6.49'e bakıldığında, PMMA/KD kompozitlerde kritik bir noktadan sonra çekme modülünde görülen ani düşüşler gözlenmez. %40.0 kütle kesrine sahip PS/GNP kompozitin çekme modülü değeri %83.7 oranında artarak 437.1 MPa, %30.0 kütle kesrine sahip PS/MWCNT kompozitin çekme modülü değeri %73.8 oranında artarak 412.0 MPa ve %33.0 kütle kesrine sahip PS/CM kompozitin çekme modülü değeri %72.2 oranında artarak 408.3 MPa değerine ulaşır. Karşılaştırma yapmak için %30.0 kütle kesrine sahip kompozitlerin çekme modülü değerlerine bakıldığında $E_{PS/GNP}$=389.5 MPa, $E_{PS/MWCNT}$=412.0 MPa ve $E_{PS/CM}$=400.1 MPa olduğu görülür. Kabaca PS/GNP, PS/MWCNT ve PS/CM kompozitlerin çekme modülü değerleri arasında belirgin bir fark olmadığı, hemen hemen benzer davranış gösterdiğini söyleyebiliriz. Yani kullanılan KD çeşidi kompozitin çekme modülü davranışını değiştirmemektedir.

Yine Şekil 6.49'da görüldüğü gibi her bir kompozit sistem için sol tarafta çizilen iki lineer çizginin kesişim noktası yani PS/GNP için %0.5, PS/MWCNT için %11.0 ve PS/CM için %2.5 kütle kesri değerleri PS/KD kompozitler için mekanik perkolasyon eşikleri olarak seçilebilir. Buna göre düşük konsantrasyonlarda GNP'nin diğer iki KD'ya göre PS kompozitlerde çekme modülü davranışını daha hızlı etkilediğini söyleyebiliriz. Ayrıca PS/GNP kompozitler için doyum noktasının oluşmadığı, PS/MWCNT kompozitler için %25.0 ve PS/CM kompozitler için %28.0 kütle kesri değerleri olduğu görülmektedir. Bu veriler bize PS/GNP kompozitler için optimum yükleme bölgesinin oluşmadığını, PS/MWCNT ve PS/CM kompozitler için %0.0-25.0 kütle kesri aralığının optimum yükleme bölgesi olduğunu gösterdi.

Şekil 6.50'de PVA kompozitlerin de KD ilavesiyle perkolatif bir davranış sergilediğini görmekteyiz. Literatürde, PVA/KD kompozitler üzerine yapılmış çalışmalarda katkısız PVA'nın çekme modülü değerlerinin 0.10-4.34 GPa arasında değiştiği gözlemlenmiştir (Hou vd., 2009; Jin & Park, 2011; Liang vd., 2009; Zhao, Zhang, Chen, & Lu, 2010). Bizim çalışmamızda katkısız PVA'nın çekme modülü değeri literatür ile uyumlu 2.0 GPa olarak hesaplandı.

Şekil 6.50'de görüldüğü gibi %30.0 kütle kesrine sahip, PVA/GNP kompozitin çekme modülü değeri %215 oranında artarak 6.3 GPa ve PVA/MWCNT kompozitin çekme modülü değeri %330 oranında artarak 8.6 GPa değerine ulaşır. Her iki kompozit sistemin çekme modülü değerleri KD miktarı arttıkça önce yavaş daha sonra hızlı bir artış

gösterir ve en son doyuma ulaşır. PMMA/MWCNT kompozitlerin çekme modülü değeri, PMMA/GNP kompozitlere göre daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Yani MWCNT yüklemesi sonucu GNP'ye nazaran kompozit sistem elastik deformasyona karşı daha dirençli hale gelmiştir.



Şekil 6.50. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için çekme modülü değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

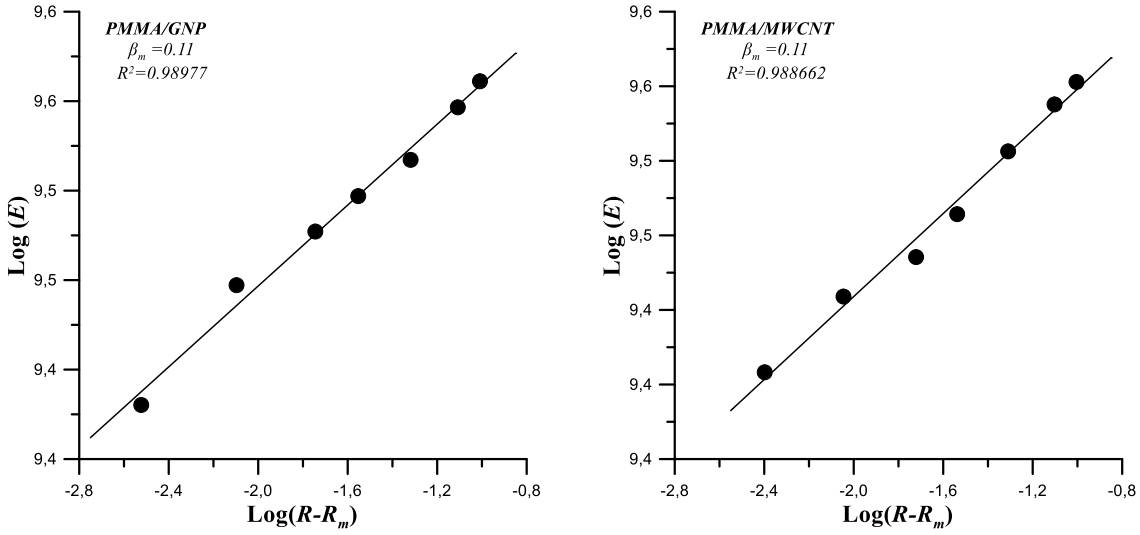
Yine Şekil 6.50'de PVA/GNP kompozitlerde %2.0 ve PVA/MWCNT %1.0 kütle kesrine kadar çekme modülü değerlerinde yavaş bir artış, bu değerlerden sonra hızlı bir artış gerçekleştiği görülür. Her bir kompozit sistem için çizilen iki lineer çizginin kesişim noktası yani PVA/GNP için %2.0 ve PVA/MWCNT için %1.0 kütle kesri değerleri PVA/KD kompozitler için mekanik perkolasyon eşikleri olarak seçilebilir. Her iki KD için elde edilen mekanik perkolasyon eşiklerinde belirgin bir fark olmadığı görülmektedir. Yine Şekil 6.50'nin sağ tarafındaki artışın yavaşladığı bölge ile perkolasyon bölgesindeki lineer eğrilerin kesişim noktasını PVA/KD kompozitlerin mekanik özelliklerini optimum değiştirecek maksimum dolgu yükleme seviyesi olarak yorumlayabiliriz. Buna göre PVA/GNP kompozitler için %25.0 ve PVA/MWCNT

kompozitler için %20.0 kütle kesrine sahip yüklemelerin üstüne çıkıldığında kullanılan KD maliyetini oldukça arttırdığını ancak mekanik özellikleri ise çok yavaş arttırdığını, bu nedenle verimli çalışma bölgelerinin grafik üzerinde gösterilen doyum noktalarına kadar olduğunu söyleyebiliriz.

Kompozitlerin mekanik perkolasyonu Denklem 3.5 ile verilen, mekanik deneylere göre düzenlenmiş klasik perkolasyon denklemi ile yorumlandı. Denklem 3.5'e göre çizilen Log (R-R_m)-Log (E) grafikleri PMMA/KD kompozitler için Şekil 6.51, PS/KD kompozitler için Şekil 6.52 ve PVA/KD kompozitler için Şekil 6.53'te verilmiştir.

Şekil 6.51, Şekil 6.52 ve Şekil 6.53'teki doğruların eğimlerinden hesaplanan kritik üsteller ve kompozitlerin mekanik perkolasyon eşikleri Çizelge 6.4'te verilmiştir. Çizelge 3.2'de gösterildiği, bölge perkolasyon teorisine göre 2 boyutlu yapılar için β=5/36 (≈0.16) ve 3 boyutlu yapılar için β=0.41 ve klasik perkolasyon teorisine göre 2 boyutlu yapılar için β=1.31 ve 3 boyutlu yapılar için β=2.0'dır. Çizelge 3.3'te çeşitli çalışmalarda elde edilmiş deneysel perkolasyon eşikleri ve kritik üsteller verilmektedir. Çizelge 3.3'te görüldüğü gibi çeşitli deneysel çalışmalardan elde dilmiş mekanik perkolasyon için kritik üsteller, β_m=0.13-3.20 aralığında değişmektedir. PS/KD ve PVA/KD kompozitler için elde ettiğimiz mekanik kritik üsteller, site perkolasyon teorisindeki 3 boyutlu yapılar için verilen 0.41 değerinden uzak değildir. PMMA/KD kompozitler için elde ettiğimiz mekanik kritik üsteller, deneysel sonuçlar ve site perkolasyon teorisindeki 2 boyutlu yapılar için verilen 0.16 değeri ile uyumludur. Bu sonuçlara bakarak PS ve PVA'ya katılan karbon katkıların kompozit yapıda 3 boyutlu perkolasyona yol açarken PMMA/KD kompozitlerde 2 boyutlu perkolasyonun yapı içinde oluştuğunu söyleyebiliriz. Çizelge 6.4 incelendiğinde PS/MWCNT kompozitlerin perkolasyon eşiğinin diğer kompozitlere göre daha yüksek olduğu görülür. En düşük perkolasyon eşikleri ve kritik üsteller PMMA/KD kompozitlerde görülmüştür.

Çekme dayanımı kompozitin uzama eğilimine dayanma kapasitesidir ve kompoziti koparmak için gereken maksimum gerilim değeri ile belirlenir. Çekme dayanımı uygulanan kuvvetin kompoziti oluşturan bileşenler arasındaki aktarım etkinliğine bağlıdır. Uygulanan kuvvet dolgu maddelerine verimli bir şekilde aktarılırsa çekme dayanımı artar (Kashfipour vd., 2018). Şekil 6.44, Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'daki maksimum gerilim değerlerinden hesaplanan, çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi PMMA/KD kompozitler için Şekil 6.54, PS/KD kompozitler için Şekil 6.55 ve PVA/KD kompozitler için Şekil 6.56'da verilmiştir.

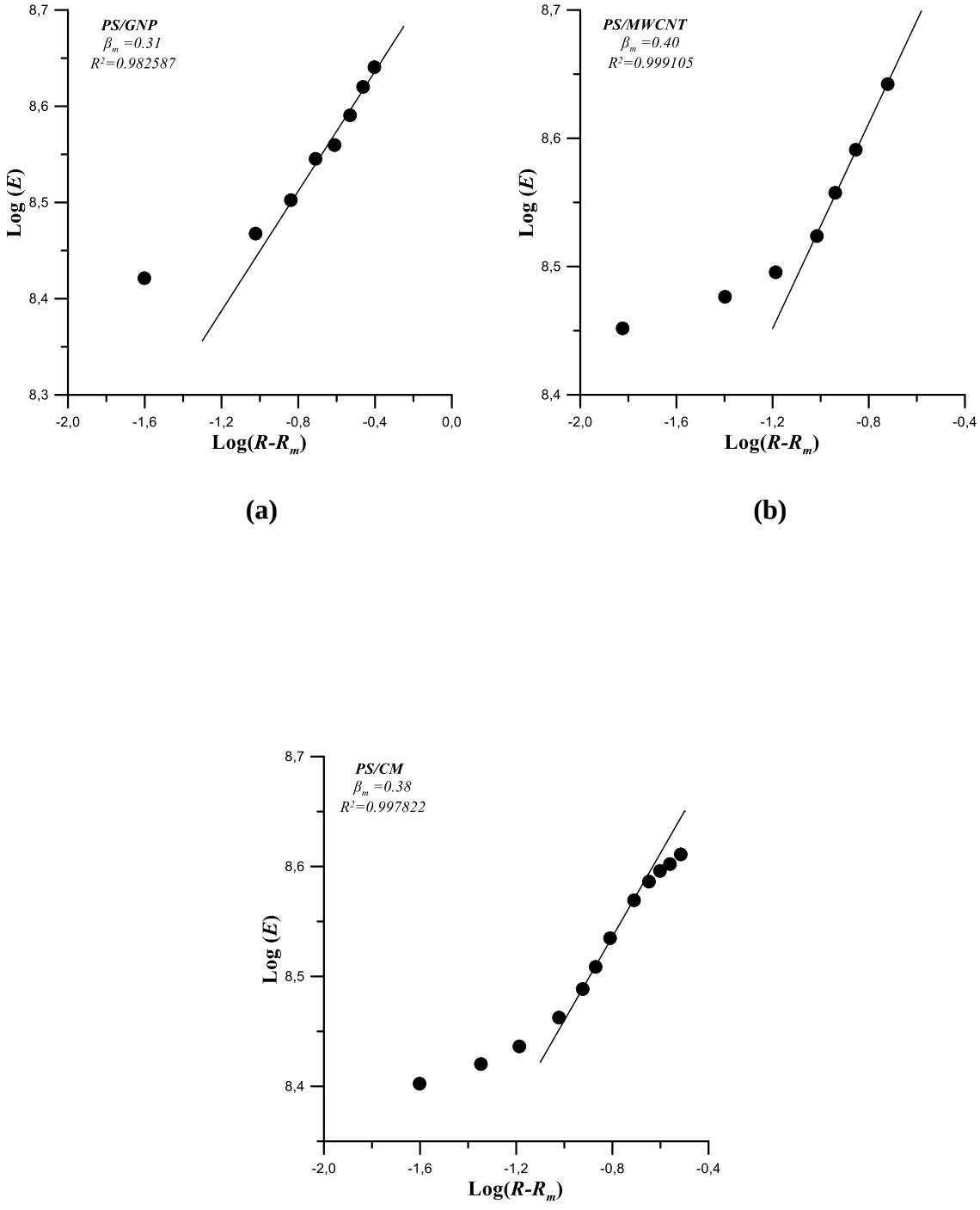


(a) **(b)**

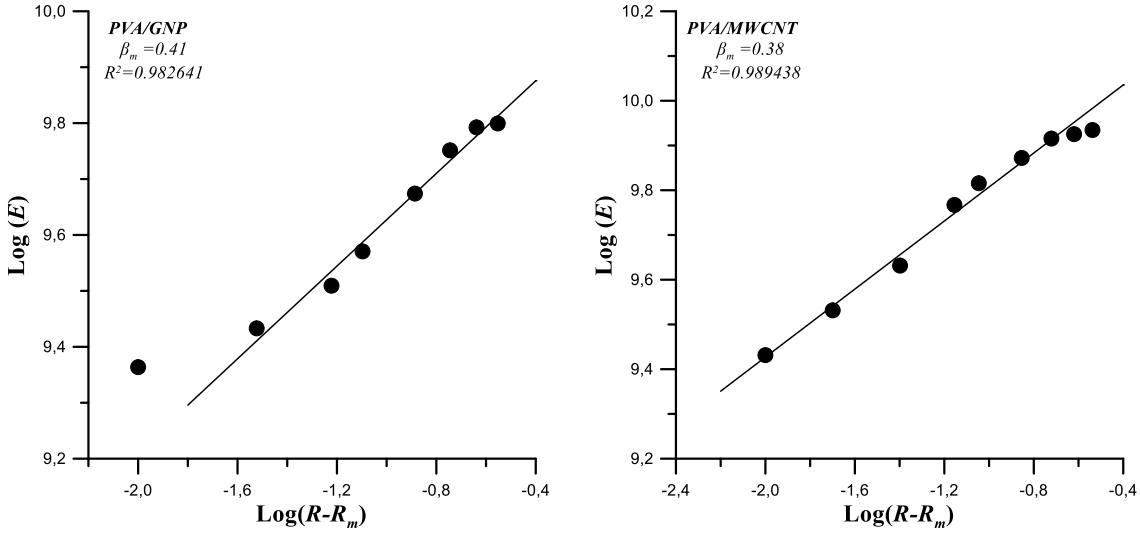
Şekil 6.51. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için Denklem 3.5'e göre çizilmiş Log(R-R_m)-Log(E) grafikleri. Doğruların eğimleri kritik üs (β_m) değerlerini vermektedir.

Çizelge 6.4. Kompozitlerin mekanik perkolasyon eşikleri ve hesaplanan kritik üsteller

Kompozit	Mekanik Perkolasyon Eşiği, R_m	Kritik Üstel, β_m
PMMA/GNP	0.002	0.11
PMMA/MWCNT	0.001	0.11
PS/GNP	0.005	0.31
PS/MWCNT	0.11	0.40
PS/CM	0.025	0.38
PVA/GNP	0.02	0.41
PVA/MWCNT	0.01	0.38

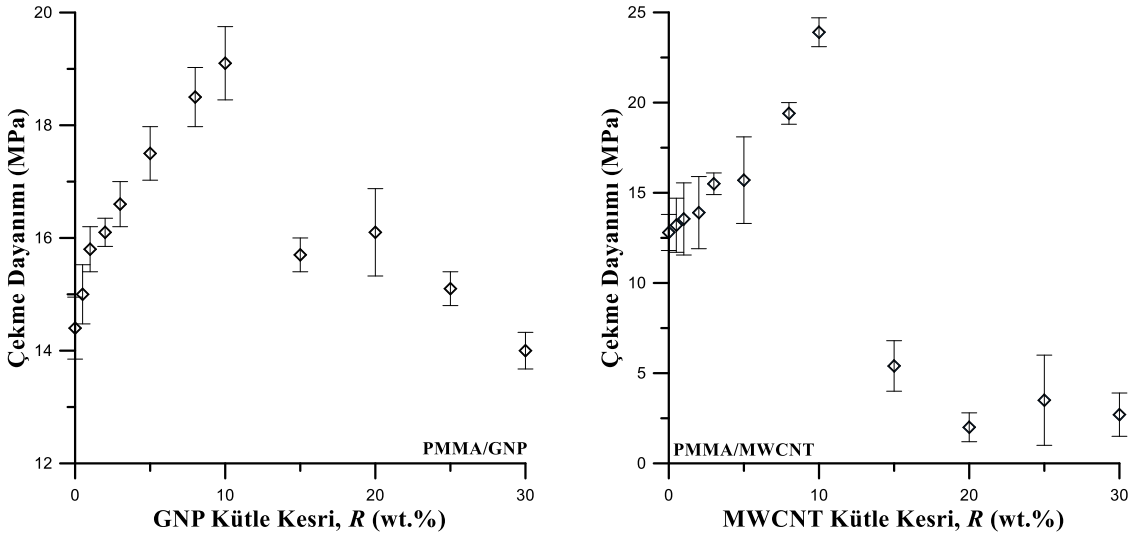


Şekil 6.52. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için Denklem 3.5'e göre çizilmiş Log(R-R_m)-Log(E) grafikleri. Doğruların eğimleri kritik üs (β_m) değerlerini vermektedir.



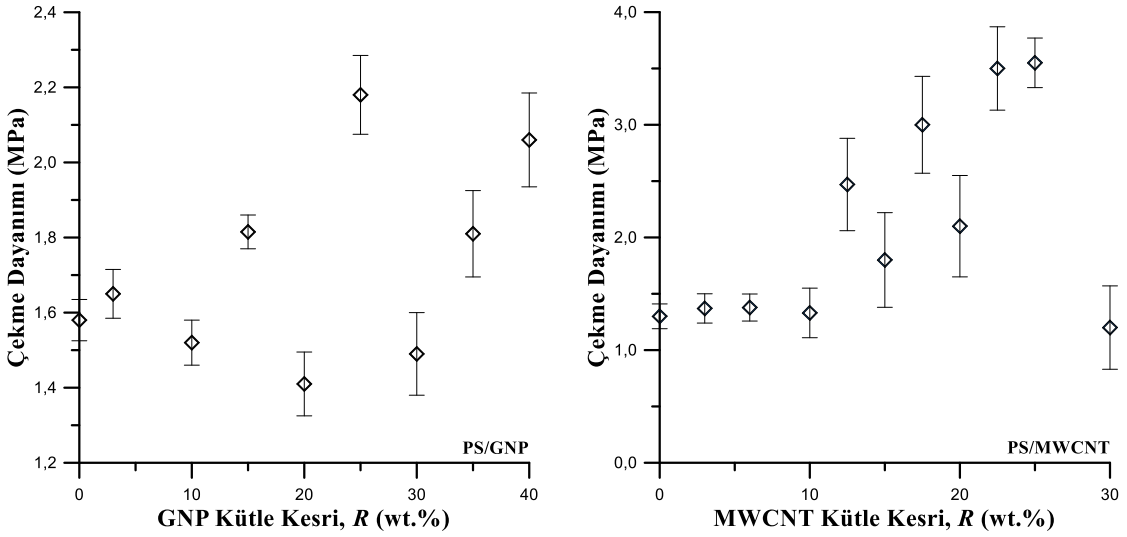
(a) **(b)**

Şekil 6.53. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için Denklem 3.5'e göre çizilmiş Log(R-R_m)-Log(E) grafikleri. Doğruların eğimleri kritik üs (β_m) değerlerini vermektedir.

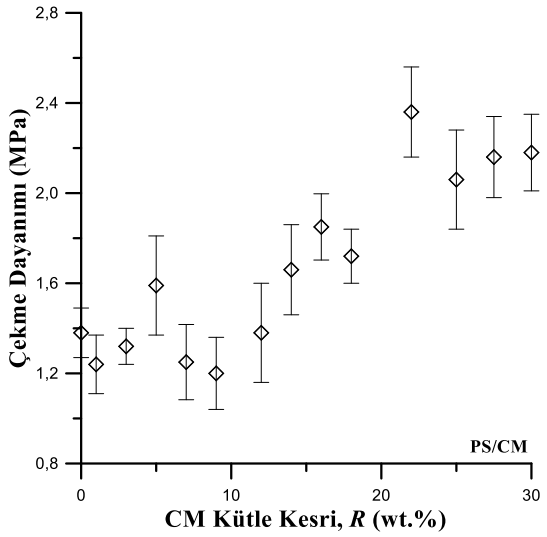


(a) **(b)**

Şekil 6.54. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

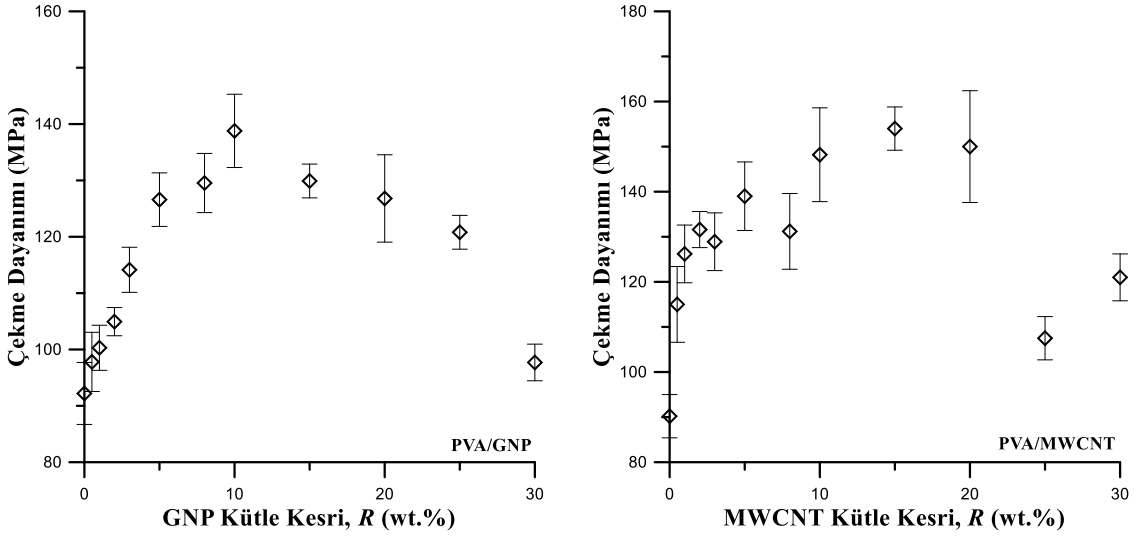


(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.55. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi



(a) **(b)**

Şekil 6.56. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

Şekil 6.54'te çekme dayanımı değerlerine bakıldığında Şekil 6.48'deki çekme modülü değerleri ile benzer davranış gösterdiği söylenebilir. Çekme dayanımı değerleri %10.0 KD kütle kesrine kadar, PMMA/GNP kompozitlerde %32.6 artışla 19.1 MPa ve PMMA/MWCNT kompozitlerde %96.0 artışla 23.9 MPa'a ulaşır. Yani MWCNT dolgulu kompozit GNP dolgulu kompozite nazaran uzama eğilimine karşı daha dayanıklı hale gelmektedir. %10.0'luk KD kütle kesrinin üzerine çıkılmasıyla KD'ların düzgün dağılmaması ve biraraya toplanmasıyla çekme dayanımı değerleri düşer.

Şekil 6.55'te görüldüğü gibi çekme dayanımı katkısız PS'e göre, %40.0 kütle kesri değerinde PS/GNP kompozitlerde %30.3, %25.0 kütle kesri değerinde PS/MWCNT kompozitlerde %173.0 ve %30.0 kütle kesri değerinde PS/CM kompozitlerde %58.0 artış göstermiştir. Çekme dayanımındaki bu artış oranlarından görüleceği gibi KD olarak MWCNT içeren PS/MWCNT kompozitlerin uzama eğilimine dayanma kapasitesi, PS/GNP ve PS/CM kompozitlere göre çok daha fazla artmıştır.

Çizelge 6.5. PMMA/KD kompozitlerin çekme testi sonuçları

% Kütle Kesri, %R	Çekme Modülü, *E* (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Tokluk (kPa)
0.0 GNP	2.07∓0.02	14.4∓0.55	62.2∓2.5
0.5 GNP	2.40∓0.08	15.0∓0.52	62.5∓2.7
1.0 GNP	2.80∓0.06	15.8∓0.40	62.9∓4.0
2.0 GNP	3.00∓0.13	16.1∓0.25	65.4∓3.0
3.0 GNP	3.14∓0.09	16.6∓0.40	64.8∓3.0
5.0 GNP	3.29∓0.08	17.5∓0.47	65.3∓3.2
8.0 GNP	3.52∓0.08	18.5∓0.52	67.4∓3.0
10.0 GNP	3.64∓0.07	19.1∓0.65	66.9∓4.0
15.0 GNP	3.18∓0.15	15.7∓0.30	49.7∓3.5
20.0 GNP	3.20∓0.08	16.1∓0.77	54.3∓4.0
25.0 GNP	3.23∓0.11	15.1∓0.30	46.5∓3.0
30.0 GNP	3.01∓0.15	14.0∓0.32	40.0∓3.5
0.0 MWCNT	2.07∓0.07	12.8∓1.00	43.0∓1.0
0.5 MWCNT	2.55∓0.05	13.2∓1.50	49.6∓2.5
1.0 MWCNT	2.80∓0.10	13.5∓2.00	52.2∓3.0
2.0 MWCNT	2.94∓0.07	13.9∓2.00	55.0∓3.5
3.0 MWCNT	3.10∓0.07	15.5∓0.60	49.0∓2.5
5.0 MWCNT	3.35∓0.12	15.7∓2.40	47.0∓1.8
8.0 MWCNT	3.55∓0.13	19.4∓0.60	49.7∓1.2
10.0 MWCNT	3.65∓0.12	23.9∓0.80	55.3∓2.0
15.0 MWCNT	0.69∓0.09	5.40∓1.40	36.9∓1.8
20.0 MWCNT	0.80∓0.10	2.00∓0.80	28.2∓2.5
25.0 MWCNT	0.59∓0.15	3.50∓2.50	26.2∓3.0
30.0 MWCNT	0.34∓0.11	2.70∓1.20	24.2∓2.8

Çizelge 6.6. PS/KD kompozitlerin çekme testi sonuçları

% Kütle Kesri, %R	Çekme Modülü, *E* (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Tokluk (kPa)
0.0 GNP	237.9∓9.0	1.58∓0.05	8.2∓0.50
3.0 GNP	263.8∓6.0	1.65∓0.06	5.5∓0.54
10.0 GNP	293.5∓12.0	1.52∓0.06	6.6∓0.60
15.0 GNP	318.0∓9.5	1.81∓0.04	5.9∓0.70
20.0 GNP	351.0∓8.5	1.41∓0.08	2.7∓1.20
25.0 GNP	362.7∓15.0	2.18∓0.10	7.4∓1.90
30.0 GNP	389.5∓14.2	1.49∓0.11	3.7∓1.68
35.0 GNP	417.0∓14.9	1.81∓0.11	6.1∓2.30
40.0 GNP	437.1∓10.8	2.06∓0.12	1.5∓2.40
0.0 MWCNT	237.2∓8.5	1.30∓0.11	4.3∓0.50
3.0 MWCNT	249.1∓6.1	1.37∓0.13	3.9∓0.54
6.0 MWCNT	255.3∓12.2	1.38∓0.12	4.0∓0.60
10.0 MWCNT	262.5∓9.2	1.33∓0.22	3.4∓1.20
12.5 MWCNT	283.0∓9.0	2.47∓0.41	7.3∓1.90
15.0 MWCNT	299.5∓14.8	1.80∓0.42	5.4∓1.68
17.5 MWCNT	313.0∓15.0	3.00∓0.43	10.8∓2.30
20.0 MWCNT	334.0∓15.3	2.10∓0.45	7.4∓2.40
22.5 MWCNT	361.0∓10.8	3.50∓0.37	15.8∓1.70
25.0 MWCNT	390.0∓12.0	3.55∓0.22	15.7∓1.68
30.0 MWCNT	412.0∓18.0	1.20∓0.37	1.83∓1.70

Çizelge 6.6. Devamı.

% Kütle Kesri, %R	Çekme Modülü, *E* (MPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Tokluk (kPa)
0.0 CM	237.2∓6.0	1.38∓0.11	4.30∓0.36
1.0 CM	238.2∓16.0	1.24∓0.13	3.70∓0.34
3.0 CM	244.2∓8.0	1.32∓0.08	3.60∓0.35
5.0 CM	252.6∓12.0	1.59∓0.22	4.20∓0.48
7.0 CM	263.2∓12.0	1.25∓0.17	3.10∓0.50
9.0 CM	373.1∓20.0	1.20∓0.16	2.80∓0.35
12.0 CM	299.4∓16.0	1.38∓0.22	4.10∓0.39
14.0 CM	308.0∓24.0	1.66∓0.20	4.30∓0.41
16.0 CM	322.6∓20.0	1.85∓0.15	4.80∓0.46
18.0 CM	342.6∓20.0	1.72∓0.12	4.20∓0.72
22.0 CM	269.2∓14.4	2.36∓0.20	7.00∓0.64
25.0 CM	385.7∓16.0	2.06∓0.22	6.30∓0.68
27.5 CM	394.4∓24.0	2.16∓0.18	6.10∓0.57
30.0 CM	400.1∓16.0	2.18∓0.17	6.90∓0.40
33.0 CM	408.3∓18.0	1.89∓0.25	4.10∓0.80

Şekil 6.56'ya bakıldığında ise çekme dayanımı değerlerinin PVA/GNP kompozitler için %10.0, PVA/MWCNT kompozitler için %15.0 KD kütle kesri değerine kadar arttığı bu değerlerden sonra azaldığı görülür. Çekme dayanımı katkısız PVA'ya göre, %10.0 kütle kesri değerinde PVA/GNP kompozitlerde %50.5 ve %15.0 kütle kesri değerinde PVA/MWCNT kompozitlerde %70.9 oranında artış göstermiştir. PMMA/KD ve PS/KD kompozitlerin çekme dayanımında olduğu gibi PVA/KD kompozitlerde de KD olarak MWCNT içeren PVA/MWCNT kompozitler diğerlerine göre daha güçlü hale gelmiştir.

Çizelge 6.7. PVA/KD kompozitlerin çekme testi sonuçları

% Kütle Kesri, %R	Çekme Modülü, *E* (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)	Tokluk (MPa)
0.0 GNP	2.00∓0.27	92.2∓5.50	6.8∓5.5
0.5 GNP	2.03∓0.14	97.8∓5.25	7.0∓5.2
1.0 GNP	2.06∓0.30	100.3∓4.00	7.2∓4.0
2.0 GNP	2.11∓0.25	104.9∓2.50	7.9∓2.5
3.0 GNP	2.31∓0.36	114.1∓4.05	9.7∓4.0
5.0 GNP	2.71∓0.30	126.6∓4.75	11.1∓4.7
8.0 GNP	3.23∓0.25	129.5∓5.25	10.6∓5.2
10.0 GNP	3.72∓0.25	138.8∓6.52	10.8∓6.5
15.0 GNP	4.72∓0.28	129.9∓3.00	9.9∓3.0
20.0 GNP	5.64∓0.31	126.8∓7.75	9.1∓7.7
25.0 GNP	6.20∓0.39	120.8∓3.02	6.9∓3.0
30.0 GNP	6.30∓0.55	97.7∓3.22	4.7∓3.2
0.0 MWCNT	2.00∓0.06	90.2∓4.80	3.8∓0.4
0.5 MWCNT	2.10∓0.24	115.0∓8.40	6.7∓0.6
1.0 MWCNT	2.20∓0.02	126.2∓6.42	6.9∓0.8
2.0 MWCNT	2.70∓0.41	131.6∓4.02	6.6∓0.7
3.0 MWCNT	3.40∓0.28	128.9∓6.41	6.7∓0.7
5.0 MWCNT	4.28∓0.26	139.0∓7.62	6.8∓0.7
8.0 MWCNT	5.85∓0.25	131.2∓8.44	6.9∓0.5
10.0 MWCNT	6.54∓0.22	148.2∓10.41	8.6∓0.8
15.0 MWCNT	7.45∓0.47	154.0∓4.82	7.7∓0.7
20.0 MWCNT	8.23∓0.51	150.0∓12.41	3.8∓1.0
25.0 MWCNT	8.42∓0.65	107.5∓4.84	2.2∓1.2
30.0 MWCNT	8.60∓0.91	121.0∓5.26	2.4∓1.1

Literatürde, mekanik özellikler üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar PMMA/KD kompozitler için *Ek A*, PS/KD kompozitler için *Ek B* ve PVA/KD kompozitler için *Ek C*'de verilmiştir.

Ek A 1.örnekte görüldüğü gibi Poli Metil Metakrilat/İndirgenmiş Grafen Oksit (PMMA/rGO) kompozitlerin çekme modülü, %2.0 rGO kütle kesri değerinde, katkısız PMMA'a göre %35.5'lik artışla 4.65 GPa değerine ulaşmıştır. Fakat %4.0 rGO kütle kesri değerinde ise 4.56 GPa'a düşmüştür. Çekme dayanımı ise dalgalanma göstermiştir. 2. örnekte ise PMMA/MWCNT kompozitlerin hem çekme modülü hem de çekme dayanımı düzenli olarak artmıştır. %10.0 MWCNT kütle kesrinde katkısız PMMA'a göre çekme modülü %103.6, çekme dayanımı %290.9 oranında artmıştır. 3. örnekte ise PMMA/CNT ve PMMA/CNF kompozitlerde karbon dolguların çekme modülü ve çekme dayanımı üzerine etkisi test edilmiş ve CNT'lerin daha iyi sonuç verdiği gösterilmiştir.

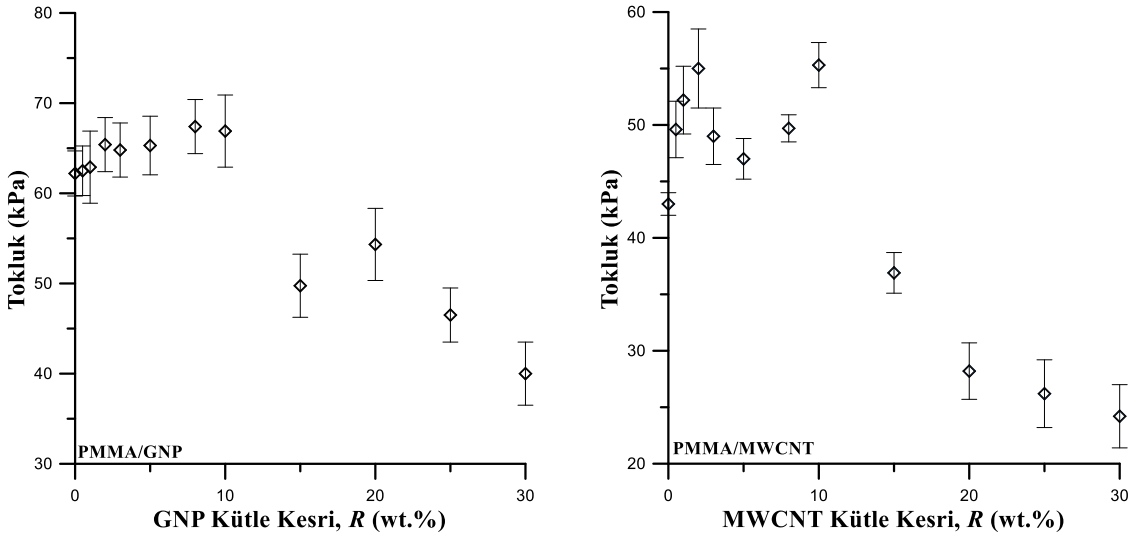
Ek B 1.örnekte görüldüğü gibi Polistiren/Grafen (PS/G) kompozitlerin %0.7 G kütle kesri değerinde, katkısız PS'e göre çekme modülü %462.2'lik artışla 641 MPa, çekme dayanımı ise %34.3'lük artışla 16 Pa değerine ulaşmıştır. 2. örnekte ise PS/GO kompozitlerin hem çekme modülü hem de çekme dayanımı düzenli olarak artmıştır. %2.0 GO kütle kesrinde katkısız PS'e göre çekme modülü %95.6, çekme dayanımı %89.1 oranında artmıştır. 3. Örnekte de PS/GO kompozitlere benzer şekilde çekme modülü ve çekme dayanımı düzenli olarak artmıştır. %5.0 MWCNT kütle kesrinde katkısız PS'e göre çekme modülü %122.2, çekme dayanımı %56.9 oranında artmıştır. 4. Örnekte ise %0.0, %1.0, %2.0 ve %3.0 kütle kesrine sahip PS/MWCNT kompozitlerin çekme modülü ve çekme dayanımı incelenmiş, çekme modülü katkısız PS'e göre %1.0 ve %2.0 MWCNT kütle kesri değerlerinde azalmış, %3.0 MWCNT kütle kesri değerlerinde artmıştır. Çekme dayanımı ise %1.0 MWCNT kütle kesri değerinden sonra azalmıştır.

Ek C 1.örnekte PVA/GO ve PVA/rGO kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiş ve PVA/GO kompozitlerin PVA/rGO kompozitlere göre daha iyi özelliklere sahip olduğu gösterilmiştir. Artan KD miktarı ile PVA/rGO kompozitlerin çekme modülü değerleri %50.0 rGO kütle kesri değerine kadar bir artış gösterirken, PVA/GO kompozitler %30.0 GO kütle kesri değerine kadar artmış daha sonra azalmıştır. Her iki kompozit sistemin çekme dayanımı ise %30.0 KD kütle kesrine kadar armış daha sonra azalmıştır. 2.örnekte Polivinil Alkol /Fonksiyonalize Az Duvarlı Karbon Nanotüp

(PVA/fFWNT) kompozitler incelenmiş, %1.0 fFWNT kütle kesrinde çekme modülü %64.0 ve çekme dayanımı %64.7 oranında arttığı bulunmuştur.

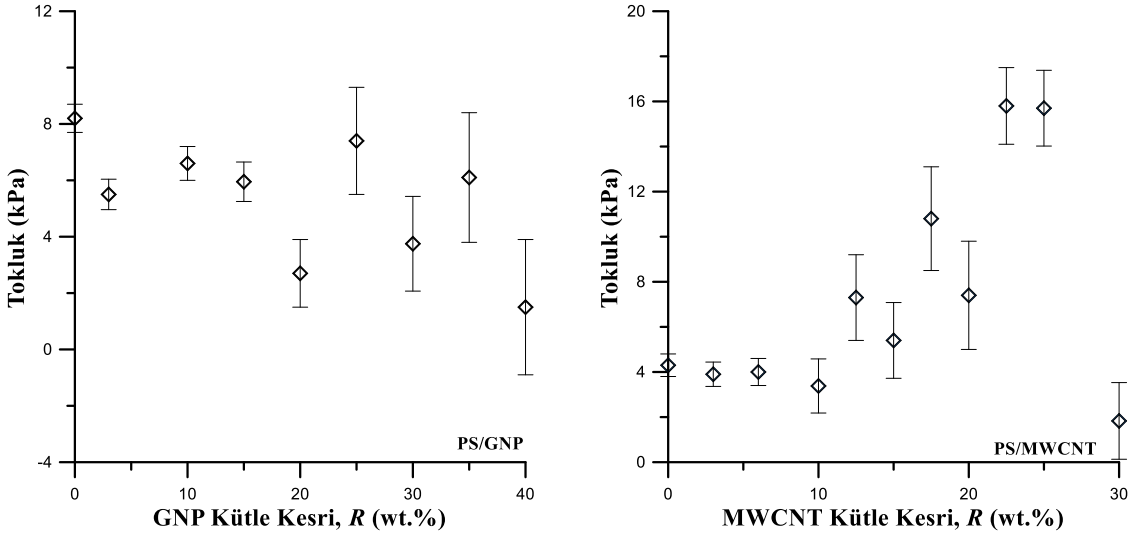
Kısaca PMMA/KD, PS/KD ve PVA/KD kompozitler için elde ettiğimiz sonuçlar *Ek A, Ek B* ve *Ek C*'den de görülebileceği gibi literatür ile uyumludur.

Tokluk, kompozitin kopmadan önce emebileceği enerjinin bir ölçüsüdür. Kompozitlerde dayanımın arttırılmasıyla tokluktan ödün verilir (Kashfipour vd., 2018). Şekil 6.44, Şekil 6.45 ve Şekil 6.46'daki gerinim-gerilim eğrilerinin altında kalan alandan hesaplanan tokluk değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi PMMA/KD kompozitler için Şekil 6.57, PS/KD kompozitler için Şekil 6.58 ve PVA/KD kompozitler için Şekil 6.59'da verilmiştir.

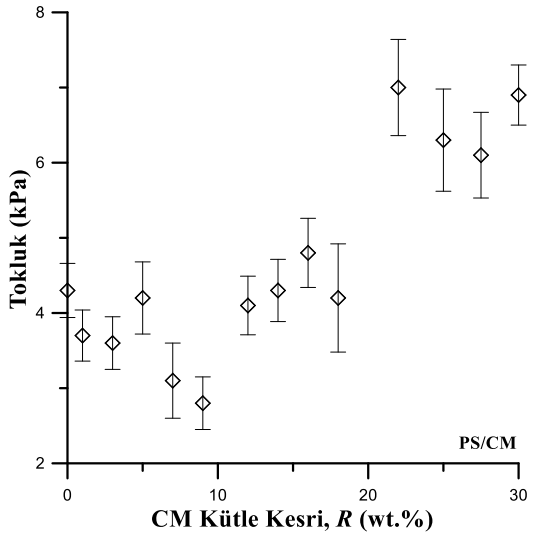


(a) **(b)**

Şekil 6.57. (a) PMMA/GNP ve **(b)** PMMA/MWCNT kompozitler için tokluk değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi



(a) **(b)**

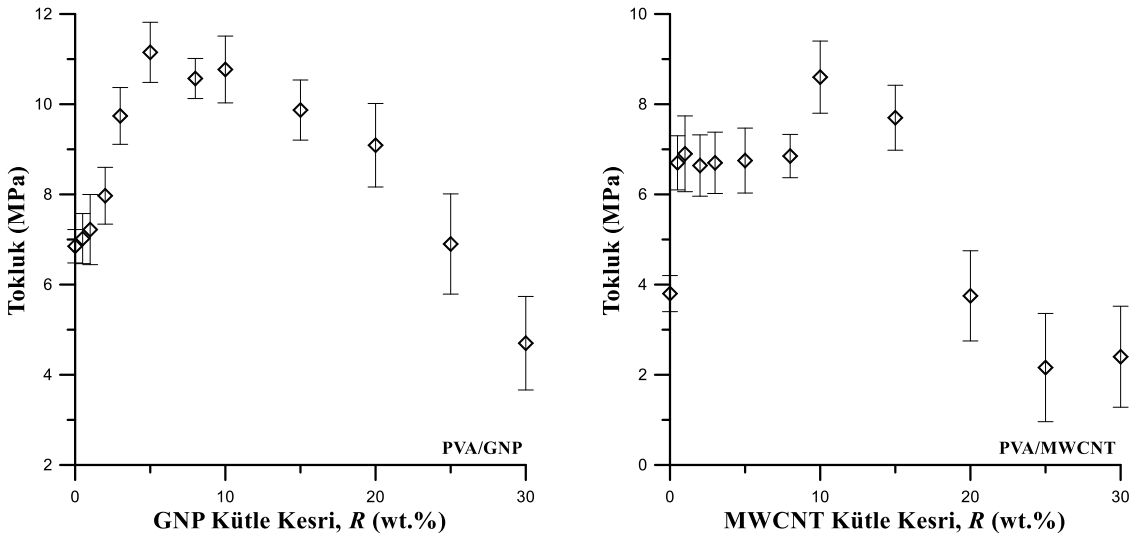


(c)

Şekil 6.58. (a) PS/GNP **(b)** PS/MWCNT ve **(c)** PS/CM kompozitler için tokluk değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

Şekil 6.57'ya bakıldığında çekme modülü ve çekme dayanımında görülen kritik %10.0 KD kütle kesri yine karşımıza çıkar. %10.0 KD kütle kesri değerinde tokluk, PMMA/GNP kompozitlerde %7.5 ve PMMA/MWCNT kompozitlerde %28.6 oranında düzensiz bir artış gösterir. %10.0 KD kütle kesri değerinden sonra her iki kompozit sisteminde de tokluk değerleri hızla azalır. Tokluktaki azalmanın sebebi, dolgu maddesi ile matris arasındaki uygunsuz yapışmaya bağlanabilir. KD kütle kesrindeki artış, ara yüzeyde yapışmayı etkiler ve kompozit giderek daha kırılgan hale gelir (Deep & Mishra, 2018).

PS/KD kompozitler için çizilen Şekil 6.58 incelendiğinde, tokluk değerlerinin düzensiz bir davranış sergilediği söylenebilir. PS/GNP kompozitlerin tokluk değerlerinin artmadığı veya azalmadığı, ancak dalgalandığı görülmektedir. PS/MWCNT ve PS/CM kompozitlerin tokluk değerlerinin ise artan KD kütle kesri değerleri ile düzensiz bir davranış sergilediğini ve kabaca düzensiz bir şekilde arttığını söyleyebiliriz. Tokluk değeri katkısız PS'e göre, %25.0 MWCNT kütle kesri değerinde PS/MWCNT kompozitlerde %265.0 artışla 15.7 kPa ve % 30.0 CM kütle kesri değerinde PS/CM kompozitlerde %60.4 artışla 6.9 kPa değerine ulaşır.



(a) **(b)**

Şekil 6.59. (a) PVA/GNP ve **(b)** PVA/MWCNT kompozitler için çekme dayanımı değerlerinin KD kütle kesri ile değişimi

Şekil 6.59'de görldüğü gibi hem PVA/GNP hem de PVA/MWCNT kompozitlerin tokluk değerleri %10.0 KD kütle kesri değerine kadar artmış ve bu noktadan sonra azalmıştır. %10.0 KD kütle kesri değerinde PVA/GNP kompozitler 10.7 kPa ve PMMA/MWCNT kompozitler 7.7 kPa değerine ulaşmıştır.

Literatürde, polimer KD kompozitlerin tokluk özelliklerinin belirlenmesi üzerine yapılmış çalışmalara az rastlanmaktadır. Bu çalışmalar incelendiğinde tokluk artan KD kütle kesri ile bazı çalışmalarda artmış, bazı çalışmalarda azalmış ve bazı çalışmalarda da dalgalanmıştır. Sonuç olarak tokluk için KD etkisi üzerine net bir çıkarım yapılamamaktadır. Çoğu zaman kompozitlerin çekme modülü ve dayanımının arttırılması ile toklukta azalmaya neden olur (Kashfipour vd., 2018).

Jia vd. (1999) yerinde polimerizasyon yöntemini kullanarak 6 farklı CNT konsantrasyonunda (%0.0, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0 ve 10.0) hazırladıkları PMMA/CNT kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada tokluk değerinin % 7.0 CNT kütle kesri değerinde 1.34 kJ/m^2'den 1.49 kJ/m^2'ye yükseldiğini fakat % 10.0 CNT kütle kesri değerinde 0.86 kJ/m^2'ye düştüğünü belirlemişlerdir. PS/SWCNT kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılan çalışmada artan SWCNT kütle kesri ile kırılma tokluğunun azaldığı gösterilmiştir (Ayewah vd., 2010). Benzer şekilde Yang vd. eriyik karıştırma yöntemini kullanarak hazırladıkları polipropilen çok duvarlı karbon nanotüp (PB/MWCNT) kompozitlerin mekanik özelliklerini inceledikleri çalışmalarında artan MWCNT kütle kesri ile tokluk değerlerinin azaldığını göstermişlerdir (Yang, Shi, Li, Pramoda, & Goh, 2009). Domun vd. (2017) 6 farklı konsantrasyonda hazırladıkları epoksi fonksiyonize grafen nanopalet (Epoksi/f-GNP) kompozitlerin mekanik özelliklerini araştırdıkları çalışmalarında tokluk değerlerinin önce artmış daha sonra azalmış olduğunu göstermişlerdir.

6.4. Kompozit Filmlerin Elekrik Optik ve Mekanik Ölçüm Sonuçlarının Polimer Matrise Göre Kıyaslanması

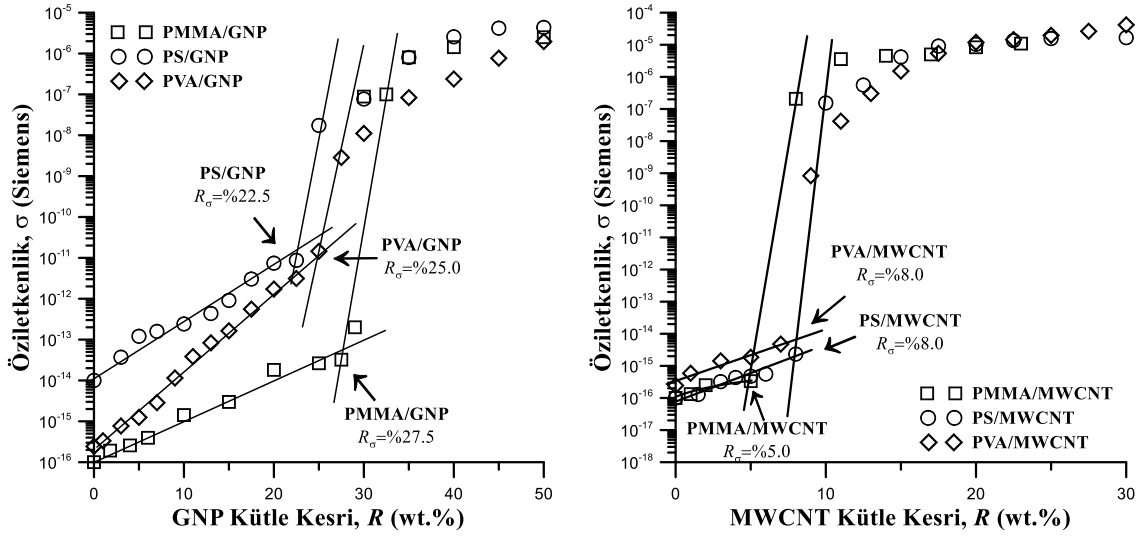
Kompozit filmlerin Bölüm 6.1'de elektriksel, Bölüm 6.2'de optik ve Bölüm 6.3'te mekanik ölçüm sonuçlarını daha önce vermiştik. Daha önceki bu bölümlerde verilen ölçüm sonuçları aynı polimer matriste farklı KD'ların etkileri üzerine kuruluydu. Bu bölümde amaç farklı polimer matris üzerinde aynı KD'nun etkisini gözlemleyip yorumlamaktır. Bu amaçla çizilen, kompozitlerin KD kütle kesrine göre öziletkenlik değerlerinin değişimi Şekil 6.60, saçılan ışık şiddeti değerlerinin değişimi Şekil 6.61 ve çekme modülü değerlerinin değişimi Şekil 6.62'de verilmiştir.

Şekil 6.60 (a)'da GNP, (b)'de MWCNT ve (c)'de CM içeren kompozitler görülmektedir. Şekil 6.60 (a) incelendiğinde %50.0 GNP kütle kesri değerinde tüm kompozitlerin iletkenlik değerleri 10^{-5} Siemens mertebesine ulaşır. En düşük elektriksel perkolasyon eşiği PS/GNP, en yüksek elektriksel perkolasyon eşiği ise PMMA/GNP kompozitlerde belirlenmiştir. Bu noktadan hareketle GNP'ler PS matris içerisinde daha düşük yükleme miktarı ile iletken yollar oluşturabilir. Yani elektriksel iletkenlik açısından GNP'ler PVA ve PMMA'ya nazaran, PS matris ile daha iyi uyum göstermiştir. Şekil 6.60 (b) incelendiğinde ise %15.0 MWCNT kütle kesrinden sonra tüm kompozitlerin iletkenlik değerleri 10^{-4} Siemens mertebesine ulaşır. En düşük elektriksel perkolasyon eşiği PMMA/MWCNT kompozitlerde görülür. Elektriksel iletkenlik açısından MWCNT'ler PVA ve PS matrislerine göre PMMA matris ile daha iyi uyum göstermiştir. Şekil 6.60 (c)'ye bakıldığında ise elektriksel iletkenlik ve perkolasyon eşiklerinin çok yakın olduğu görülür. %40.0 CM kütle kesri değerinden sonra tüm kompozitlerin iletkenlik değerleri 10^{-6} Siemens mertebesine ulaşır. CM'ların hem PMMA hem de PS matrisle uyumu hemen hemen aynıdır. Şekil 6.60'taki tüm kompozitler üzerinden bir yorum yapmak gerekirse, görece yüksek yükleme bölgelerinde polimer matris ile KD arasındaki uyumdan ziyade KD'ların karakterleri daha baskındır. Yani GNP içeren kompozitler %50.0, MWCNT içeren kompozitler %15.0 ve CM içeren kompozitler %40.0 kütle kesri değerlerinden sonra aynı elektriksel iletkenlik değerlerine sahiptir ve bu kütle kesri değerlerinden sonra sadece KD'nun baskın etkisi görülür.

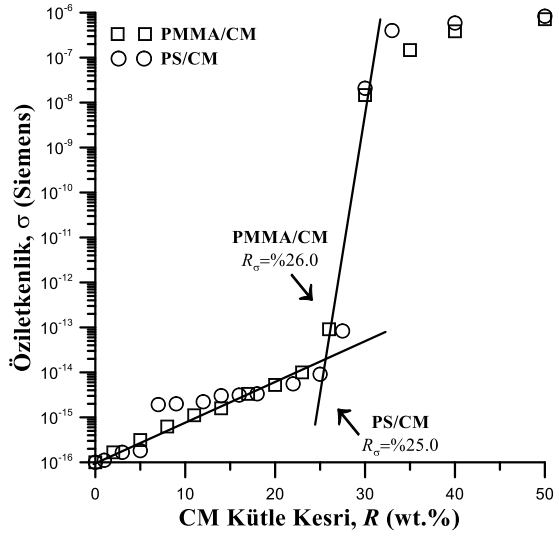
Şekil 6.61 (a)'da GNP, (b)'de MWCNT ve (c)'de CM içeren kompozitlerin 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimleri görülmektedir.

Daha önce Bölüm 6.2'de bahsedildiği üzere 400 nm dalga boyu II. Bölgede bulunmaktadır. Bu dalga boyunda kompozit yapıda soğurma sinyalleri görülmez, polimer matris içerisinde KD miktarının artması sonucu saçılan ışık şiddeti artar. Şekil 6.61 (a) incelendiğinde PS/GNP kompozitlerde saçılan ışık şiddetinin hızla arttığı ve %30.0 GNP kütle kesri değerinde %96'ya ulaştığı görülür. PMMA/GNP kompozitlerde ise %50.0 GNP kütle kesri değerinde bile saçılan ışık şiddetinin %94'e ulaşamadığı görülür. Elektriksel perkolasyon eşiklerinde olduğu gibi yine en düşük optik perkolasyon eşiği PS/GNP, en yüksek optik perkolasyon eşiği ise PMMA/GNP kompozitlerde belirlenmiştir. Yani GNP'ler PS matris içerisinde daha düşük yükleme miktarı ile daha fazla ışık saçıcı merkezler oluşturabilir. Sonuç olarak GNP'ler diğer polimer matrislere göre, PS matris ile daha iyi uyum göstermiştir. Şekil 6.61 (b) incelendiğinde ise %15.0 MWCNT kütle kesrinden sonra tüm kompozitlerde saçılan ışık şiddetinin %99'a ulaştığı görülür. En yüksek optik perkolasyon eşiği PMMA/MWCNT kompozitlerde görülür. PVA/MWCNT ve PS/MWCNT kompozitlerin optik perkolasyon eşikleri ise birbirine çok yakındır. Elektriksel iletkenliğin tam zıttı olarak, optik açıdan MWCNT'ler PVA ve PS matrisler ile daha iyi uyum göstermiştir. Şekil 6.61 (c)'ye bakıldığında ise CM'ların PS matris ile daha iyi uyum gösterdiği söylenebilir.

Şekil 6.62 (a)'da GNP, (b)'de MWCNT ve (c)'de CM içeren kompozitler için çekme modülü değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimleri görülmektedir. Şekil 6.62 (a) incelendiğinde PMMA/GNP kompzitlerin çekme modülü değerleri %10.0 kütle kesri değerine kadar arttığı ve bu noktadan sonra PMMA matrisinde GNP'lerin biraraya toplanması ve düzgün dağılmaması sonucu azaldığı görülür. %10.0 kütle kesri değerinde PMMA/GNP kompzitlerin çekme modülü değeri katkısız PMMA'ya göre %76 oranında artmıştır. PS kompozitlere bakıldığında çekme modülü değerlerinin PMMA ve PVA kompozitlerden daha düşük olduğu görülür. %40.0 kütle kesri değerinde PS/GNP kompozitlerin çekme modülü değeri katkısız PS'e göre %83.7 oranında artmıştır. PVA/GNP kompozitlerde ise %30.0 kütle kesri değerinde çekme modülü değeri katkısız PVA'a göre %215 oranında artmıştır. Çekme modülü değerlerindeki % artış oranlarından ve belli bir kütle kesri değerinin üzerinde GNP'lerin düzgün dağılmaması probleminden yola çıkarsak genel olarak GNP'ler PMMA ve PS matrislere göre, PVA matris ile daha iyi uyum göstermiştir. Düşük yükleme bölgesinde ise PMMA/GNP kompozitlerin çekme modülü değerlerindeki hızlı artış göze çarpmaktadır.

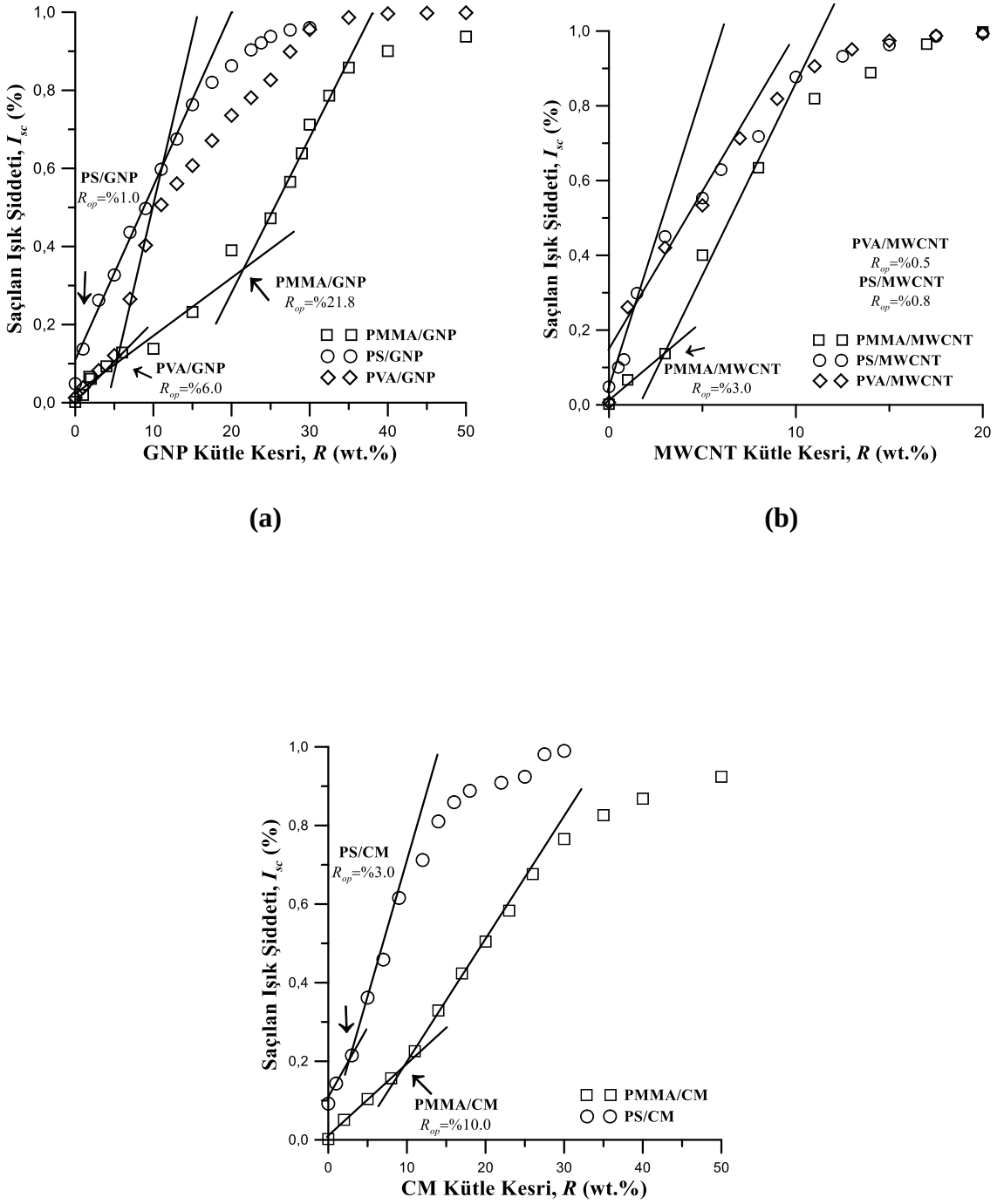


(a) **(b)**

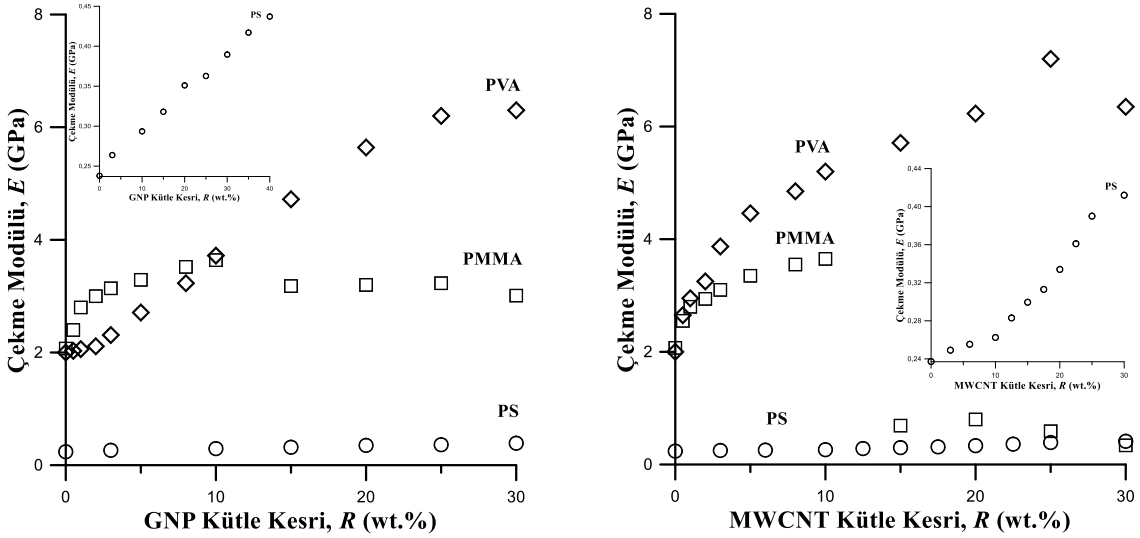


(c)

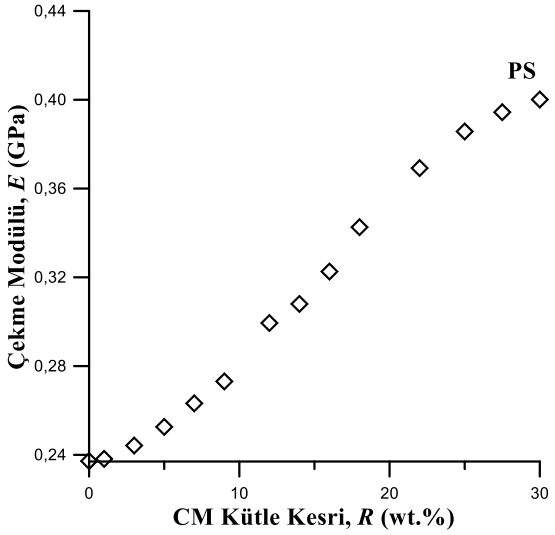
Şekil 6.60. (a) GNP **(b)** MWCNT ve **(c)** CM içeren kompozit filmlerin öziletkenlik değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi



Şekil 6.61. (a) GNP **(b)** MWCNT ve **(c)** CM içeren kompozit filmler için 400 nm dalga boyunda saçılan ışık şiddetinin kütle kesrine bağlı değişimi



(a) **(b)**



(c)

Şekil 6.62. (a) GNP **(b)** MWCNT ve **(c)** CM içeren kompozitler için çekme modülü değerlerinin kütle kesrine bağlı değişimi

Şekil 6.62 (b) incelendiğinde PMMA/MWCNT kompozitlerde de PMMA/GNP kompozitlerde görülen kritik %10.0 kütle kesri ile karşılaşırız. %10.0 kütle kesri değerinde PMMA/MWCNT kompozitlerin çekme modülü değeri katkısız PMMA'ya göre %76 oranında artmıştır. %30.0 kütle kesri değerinde, PS/MWCNT kompzitlerin çekme modülü değeri katkısız PS'e göre %73.8 ve PVA/MWCNT kompozitlerin çekme modülü değeri katkısız PVA'a göre %330 oranında artmıştır. GNP içeren kompozitlere benzer şekilde MWCNT içeren kompozitlerde de MWCNT'ler PMMA ve PS matrislere göre, PVA matris ile daha uyumludur.

Şekil 6.62 (c)'ye bakıldığında CM içeren tek kompozit PS/CM olduğu için diğer matrisler ile kıyaslama yapılmamıştır. %33.0 kütle kesri değerinde PS/CM kompozitlerin çekme modülü değeri katkısız PS'e göre %72 oranında artmıştır.

6.5. Perkolasyon Süreçlerinin Değerlendirilmesi

Bu tez kapsamında hazırlanan tüm kompozitlerin elektriksel, optik ve mekanik perkolasyonlarını belirledik. Bu süreçte kompozitlerin özelliklerinde meydana gelen değişiklikler ve perkolasyon davranışı arasındaki farklar Şekil 6.63'te verilmiştir. Şekil 6.63 (a)'da katkısız (R=%0.0) olan polimer yapının davranışı gözükmektedir. Katkısız polimer bilindiği gibi yalıtkandır. Işık için şeffaftır, soğurma özelliği düşüktür ve üzerine gönderilen ışığın neredeyse tamamı geçer. Mekanik açıdan esnektir ve deformasyona karşı direnci düşüktür. Şekil 6.63 (b)'de düşük KD'lu kompozitlerin elektriksel, optik ve mekanik davranışları gösterilmiştir. Bu noktada artık kompozitlerde KD bulunur fakat özelliklerin hızlı bir şekilde değiştiği (yani perkolasyonun gerçekleştiği) kritik noktanın altında ($R<R_c$) yer almaktadır. Bu noktada kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri yavaş yavaş artar. Elektriksel iletkenlikteki bu artış KD'lar arasındaki elektronların tünellemesi/atlaması ile bağıntılıdır. Perkolasyon eşiğinin altında ($R<R_c$) elektron tünelleme/atlama elektriksel iletkenlik için baskın mekanizmadır. KD miktarının artması ile kompozit yapı artık iki farklı kırma indisine sahip ortama sahiptir. Dolayısı ile kompozit yapı üzerine gönderilen ışığın bir kısmı saçılacaktır. Benzer şekilde mekanik özelliklerde bir miktar artacak fakat kompozit hala esnek ve deformasyona karşı düşük dirence sahiptir. Şekil 6.63 (c)'de kompozitler perkolasyonu gerçekleşektirecek kadar KD'ya ($R=R_c$) sahiptir. Bu noktada kompozitte bir uçtan diğer uca en az bir iletken

Şekil 6.63. Perkolasyon Süreçlerinin Değerlendirilmesi

yolun varlığından söz edilir ve elektriksel iletkenlikte önemli bir artış gözlemlenir. Bunun sonucunda kompozit yapı yalıtkanlıktan yarıiletkenliğe geçiş yapar. Kompozitte saçılma merkezleri gibi davranan KD'ların miktarının artmasıyla saçılan ışık şiddeti, I_{sc} giderek artar ve ışık için yapı yarı şeffaf hale gelir. Benzer şekilde kompozitin mekanik özellikleride artar, yapı deformasyona karşı daha dirençli hale gelir ve esneklik özelliğini kayberek yarı esnek hale gelir. Şekil 6.63 (d)'de perkolasyon eşiğinin üstünde ($R>R_c$) kompozitlerin davranışları gösterilmiştir. Bu noktada kompozitte bir uçtan diğer uca çok sayıda iletken yol oluşur ve elektriksel iletkenlikte keskin artışlar görülür. Bunun sonucunda kompozit yapıda yarıiletkenlikten iletkenliğe geçiş gerçekleşir. Bununla birlikte kompozit yapının heterojenlik seviyesi ve saçılan ışık şiddeti maksimuma ulaşır. Mekanik özelliklerde benzer şekilde artar. Artık kompozit deformasyona karşı daha dirençli hale gelmiştir ve esnemeyen sert bir hal almıştır.

BÖLÜM-7

7. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

7.1. Genel Değerlendirme

I. Bu çalışma kapsamında PMMA/GNP, PMMA/MWCNT, PMMA/CM, PS/GNP, PS/MWCNT, PS/CM, PVA/GNP ve PVA/MWCNT olmak üzere sekiz farklı kompozit film serisi hazırlandı ve elektrik, optik, mekanik özellikleri incelendi.

II. Kompozitlerin yüzey özdirenç ölçümleri, iki prob ölçüm tekniği kullanılarak Keithley 6517A model elektrometre ve Keithley 8009 model ölçüm hücresinin 1/3 oranında küçültülerek tasarlanmış hali ile gerçekleştirildi.

III. Yalıtkan polimer (PMMA, PS ve PVA) matrislerine az miktarda KD (GNP, MWCNT ve CM) eklenmesi kompozitlerin daha iletken olmasını sağlamıştır. Kompozitlerin yalıtkan-yarıiletken geçişleri klasik perkolasyon teorisi ile açıklanmıştır. Kompozitlerin elektriksel iletkenliğinde artış, perkolasyon eşiğinin altında ($R<R_c$) KD'lar arasındaki elektron tünelleme/atlama olayı ile perkolasyon eşiğinin üstünde ($R>R_c$) ise kompozitte KD'ların oluşturduğu iletken yolların varlığı ile açıklandı.

IV. Kompozitlerin optik ölçümleri, foton geçirme tekniği kullanılarak Varian Cary 100 Bio UV-Visible spektrometre, özel tasarlanan hareketli film tutucu ve kontrol sistemi ile gerçekleştirildi. Kompozitlerin UV-vis spektrum ölçümleri PMMA ve PVA kompozitler için 190-600 nm, PS kompozitler için 260-600 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirildi.

V. Kompozitlerin UV-vis spektrumlarınnda, aynı kütle kesrine sahip örnek için soğurulmanın sabit kaldığı ve keskin soğurma sinyallerinin görüldüğü iki farklı davranış gözlemlendi. Bu bölgeler I. Bölge (elektronik geçişlerin gerçekleştiği) ve II. Bölge (geçişin olmadığı sadece foton saçıcı merkezlerin olduğu) olarak isimlendirildi. I. Bölgenin sınırlarını PMMA ve PVA kompozitler için 190-249 nm ($\lambda<250$ nm), PS kompozitler için 260-299 nm ($\lambda<300$ nm), II. Bölgenin sınırlarını PMMA ve PVA kompozitler için 250-600 nm ($\lambda\geq250$ nm), PS kompozitler için 300-600 nm ($\lambda\geq300$ nm) olarak belirledik.

VI. Tüm kompozitlerin optik parametreleri (α ve k) KD miktarına bağlı olarak değişir. α ve k değerleri soğurma spektrumuna benzer şekilde I.Bölge ve II. Bölgede farklı karakteristiklere sahiptir. Her iki optik parametre, polimer matrisinde KD miktarının artışı ile artmıştır.

VII. Kompozitlerin optik bant aralığı enerjileri Tauc ilişkisi kullanılarak hesaplandı. Optik bant aralığı enerjileri, E_d ve E_i kompozitte KD miktarı arttıkça azaldı. Elde edilen sonuçlar kompozitteki iletkenlik oranındaki artış olarak yorumlandı ve kompozitlerin öziletkenlik sonuçları ile doğrulandı. Urbach enerjileri (E_u), KD katkılamanın bir sonucu olarak arttı. E_u değerlerindeki artış kompozitlerin heterojenliğinin artışı olarak beklenen bir sonuçtur. Elde edilen tüm sonuçların literatürdeki çalışmalar ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

VIII. Düşük bant aralığı enerjisi ve kontrolü kompozitleri elektronik, optoelektronik, mikroelektronik, enerji depolama ve üretimi gibi birçok uygulamada kullanılabilir kılmıştır.

IX. $E_i + Eu$ değerlerinin E_d değerine eşit olduğu gösterilmiştir. Böyle bir sonuç daha önce literatürde bildirilmemiştir. Bu sonuç bu tezde elde edilen ilginç ve araştırılması gereken sonuçlardan biridir.

X. II. Bölgede KD miktarının artmasıyla kompozit yapıdaki foton saçıcı merkezlerin sayısı artar ve daha fazla foton saçılarak dedektöre ulaşamaz. 400 nm dalga boyundaki (II. Bölge) saçılan ışık şiddetinin KD kütle kesri ile değişimine bakıldığında perkolasyondan bahsetmek mümkündür. Kompozitlerin optik perkolasyonu site perkolasyon teorisi ile yorumlanmıştır. Işık için tamamen geçirgen katkısız polimer film içerisinde KD miktarı arttıkça saçılma artar.

Perkolasyon eşiğinin üstünde ($R>R_c$) belirli bir kütle kesri değerinden sonra gönderilen ışığın neredeyse tamamı saçılır. Işık için tamamen geçirgen şeffaf katkısız polimer film, opak hale gelir.

XI. Kompozitlerin çekme testi Instron 3345 marka tek kolonlu esneklik cihazı ile yapılmıştır. Kompozitlerin mekanik perkolasyonu mekanik deneylere göre düzenlenmiş klasik perkolasyon denklemi ile çekme modülü değerleri üzerinden yorumlandı. Perkolasyon eşiğinin altında ($R<R_c$) kompozit esnek ve deformasyona karşı düşük dirence sahiptir. Kompozitler perkolasyon eşiğinin üstünde ($R>R_c$) deformasyona karşı daha dirençli hale gelir ve esnemeyen sert bir hal alır.

XII. Kullanılan KD'lar içerisinde MWCNT, GNP ve CM'e göre kompozitlerin özelliklerini daha çok geliştirmiştir. Örneğin en yüksek elektriksel iletkenlik, MWCNT kullanılan kompozitlerde 10^{-4} Siemens, GNP kullanılan kompozitlerde 10^{-5} Siemens ve CM kullanılan kompozitlerde10^{-6} Siemens mertebesine ulaşır. Benzer durum optik ve mekanik sonuçlarda da görülür.

XIII. KD'ların polimer matrisler ile uyumuna bakıldığında ise elektriksel iletkenlik açısından GNP ile PS matris, MWCNT ile PMMA matris ile daha iyi uyum göstermiştir. CM ise hem PMMA hem de PS matriste benzer özellikler göstermiştir. Optik sonuçlar açısından PMMA matris yüksek yüklemelere kadar şeffaf kalmıştır, yani tüm KD'lar ile en iyi uyumu göstermiştir. Mekanik özellikleri arttırma açısından ise hem GNP hem de MWCNT'ler PVA matris ile daha uyumludur.

XIV. Elektriksel ve optik özellikler açısından bakacak olursak belirli bir kütle kesri değerinin üzerinde aynı KD'ya sahip kompozitlerin özellikleri hemen hemen aynı değere ulaşmıştır. Buradan hareketle yüksek yükleme bölgelerinde polimer matris ile KD arasındaki uyumdan ziyade KD'ların karakterlerinin daha baskın olduğu söylenebilir.

XV. Kullanılan KD'lar arasında en iyi performansı MWCNT gösterdiği söylenebilir, fakat GNP görece düşük maliyeti ve büyük ölçekte temin edilebilirliği ile ön plana çıkmaktadır.

XVI. Kullanılan termoplastik matrisler içerisinde ise en iyi performansı PMMA göstermiştir ve tüm KD'lar ile iyi uyum sağlamıştır.

XVII. Bu çalışmada basit ve kolay hazırlama yöntemleriyle, düşük maliyetli, yarıiletken, şeffaf ve dayanıklı kompozit filmler elde edilmiştir.

7.2 Öneriler

Bu tez çalışmasının sonuçları doğrultusunda yeni yapılacak çalışmalarda;

- ✓ Çözelti karıştırma yönteminde karıştırma süresi, karıştırma sıcaklığının etkisi ve ultrasonik karıştırma denenebilir.
- ✓ Kompozit hazırlama yöntemlerinden yerinde polimerizasyon (in situ polymerization) ve eriyik karıştırma (melt mixing) yöntemleri denenebilir.
- ✓ Döndürerek kaplama yöntemiyle elde edilen filmlerde kaplama sayısı arttırılabilir.
- ✓ Film elde etmek için püskürtme ile kaplama (spray coating) ve daldırma ile kaplama (dip coating) yöntemleri denenebilir.
- ✓ Toluen, kloroform, aseton, etanol, metanol, tetrahidrofuran (THF), N-metil pirrolidon (NMP) diklorametan (DCM) gibi farklı çözücüler denenebilir.
- ✓ Grafen, rGO, GO, SWCNT gibi farklı KD'lar ve/veya dolguların karıştırılmasıyla elde edilen hibrit dolgular denenebilir.
- ✓ Farklı polimer matrisler ve/veya hibrit matrisler denenebilir.
- ✓ Bu tezde elde edilen $E_d \approx E_i + Eu$ sonucu araştırılabilir.
- ✓ Elde edilen sonuçlara göre UV bölgesindeki fotonların enerjisi, KD elektronlarını valans bandından iletim bandına çıkarabilecek enerjiye sahiptir. Buradan hareketle UV sensörü geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

Abdullah, O. G., Aziz, B. K., & Hussen, S. A. (2013). Optical Characterization of Polyvinyl alcohol – Ammonium Nitrate Polymer Electrolytes Films. *Chemistry and Materials Research, 3*(9), 84-90. https://www.iiste.org/Journals/index.php/CMR/article/view/7045

Abdullah, O. G., Aziz, S. B., Omer, K. M., & Salih, Y. M. (2015). Reducing the optical band gap of polyvinyl alcohol (PVA) based nanocomposite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26*(7), 5303-5309. doi:10.1007/s10854-015-3067-3

Abdullah, O. G., Aziz, S. B., & Rasheed, M. A. (2017). Effect of silicon powder on the optical characterization of Poly(methyl methacrylate) polymer composites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28*(5), 4513-4520. doi:10.1007/s10854-016-6086-9

Abdullah, O. G., & Saber, D. R. (2012). Optical Absorption of Polyvinyl Alcohol Films Doped with Nickel Chloride. *Applied Mechanics and Materials, 110-116*, 177-182. doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.110-116.177

Abdullah, O. G., Salman, Y. A. K., & Saleem, S. A. (2015). In-situ Synthesis of PVA/HgS Nanocomposite Films and Tuning Optical Properties. *Physics and Materials Chemistry, 3*(2), 18-24. doi:10.12691/pmc-3-2-1

Afzal, A., Kausar, A., & Siddiq, M. (2016). Perspectives of Polystyrene Composite with Fullerene, Carbon Black, Graphene, and Carbon Nanotube: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering, 55*(18), 1988-2011. doi:10.1080/03602559.2016.1185632

Ahmed, R. M. (2009). Optical Study on Poly(methyl methacrylate)/Poly(vinyl acetate) Blends. *International Journal of Photoenergy, 2009*, 1-7. doi:10.1155/2009/150389

Al-Ammar, K., Hashim, A., & Husaien, M. (2013). Synthesis and Study of Optical Properties of (PMMA-CrCl2) Composites. *Chemical and Materials Engineering, 1*(3), 85-87. doi:10.13189/cme.2013.010304

Al-Dahawi, A., Öztürk, O., Emami, F., Yıldırım, G., & Şahmaran, M. (2016). Effect of mixing methods on the electrical properties of cementitious composites

incorporating different carbon-based materials. *Construction and Building Materials, 104*, 160-168. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.12.072

Al-Saadi, T. M., & Jihad, M. A. K. (2015). Preparation and Characterization of Graphene / PMMA Composite. *International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, 2*(10), 902-909.

Al-Taa'y, W. A., Oboudi, S. F., Ibraheem, H., Nabi, M. T. A., & Yousif, E. (2016). Effect of Nano Sb_2O_3 on the Dispersive Optical Constants of PMMA Films. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 8*(10), 121-126.

Alam, F. E., Dai, W., Yang, M., Du, S., Li, X., Yu, J., Jiang, N., Lin, C.-T. (2017). In situ formation of a cellular graphene framework in thermoplastic composites leading to superior thermal conductivity. *Journal of Materials Chemistry A, 5*(13), 6164-6169. doi:10.1039/c7ta00750g

Alwan, T. J. (2010). Refractive Index Dispersion and Optical Properties of Dye Doped Polystyrene Films. *Malaysian Polymer Journal, 5*(2), 204-213.

Amr, I. T., Al-Amer, A., Thomas, S. P., Sougrat, R., & Atieh, M. A. (2014). Mechanical, Rheological and Thermal Properties of Polystyrene/1-Octadecanol Modified Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 23*(3), 209-217. doi:10.1080/1536383x.2013.771173

Andrews, R., Jacques, D., Minot, M., & Rantell, T. (2002). Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing. *Macromolecular Materials Engineering, 287*, 395–403. doi:https://doi.org/10.1002/1439-2054(20020601)287:6

Antalis. (2018) 18 Temmuz 2018 tarihinde https://www.antalis.cz/mediashare/g4media/pdf/TS_EN_PMMA_XT_00_15122014.pdf adresinden erişildi.

Arda, E., Kara, S., & Pekcan, Ö. (2013). Electrical, optical and fluorescence percolations in P(VAc-co-BuA)/MWCNT composite films. *Phase Transitions, 86*(10), 1017-1032. doi:10.1080/01411594.2012.751535

Arda, E., Mergen, Ö. B., & Evingür, G. A. (2018). Electrical, optical and mechanical properties of PS/GNP composite films. *Phase Transitions, 91*(8), 887-900. doi:10.1080/01411594.2018.1506879

Arif, S., Saleemi, F., Rafique, M. S., Naab, F., Toader, O., Mahmood, A., & Aziz, U. (2016). Effect of silver ion-induced disorder on morphological, chemical and optical properties of poly (methyl methacrylate). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 387*, 86-95. doi:10.1016/j.nimb.2016.09.024

Arnaud, D., Pandey, R. K., Miyajima, S., Nagamatsu, S., Prakash, R., Takashima, W., Hayase, S., Kaneto, K. (2013). Fabrication of Large-scale Drop-cast Films of π-conjugated Polymers with Floating-film Transfer Method. *Transactions of the Materials Research Society of Japan, 38*(2), 305-308. doi:https://doi.org/10.14723/tmrsj.38.305

Ashori, A., & Bahrami, R. (2014). Modification of Physico-Mechanical Properties of Chitosan-Tapioca Starch Blend Films Using Nano Graphene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering, 53*(3), 312-318. doi:10.1080/03602559.2013.866246

Asmatulu, R., Khan, W. S., Reddy, R. J., & Ceylan, M. (2015). Synthesis and analysis of injection-molded nanocomposites of recycled high-density polyethylene incorporated with graphene nanoflakes. *Polymer Composites, 36*(9), 1565-1573. doi:10.1002/pc.23063

Ayesh, A. S. (2010). Electrical and optical characterization of PMMA doped with $Y_{0.0025}Si_{0.025}Ba_{0.9725}$ $(Ti_{(0.9)}Sn_{0.1})O_3$ ceramic. *Chinese Journal of Polymer Science, 28*(4), 537-546. doi:10.1007/s10118-010-9086-x

Ayesh, A. S., Ibrahim, S. S., & Abu-Abdeen, M. (2012). Low percolation threshold of functionalized single-walled carbon nanotubes—polycarbonate nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites, 31*(16), 1113-1123. doi:10.1177/0731684412453777

Ayesh, A. S., Ibrahim, S. S., & Aljaafari, A. A. (2013). Electrical, optical, and rheological properties of ozone-treated multiwalled carbon nanotubes–polystyrene nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites, 32*(6), 359-370. doi:10.1177/0731684412470016

Ayewah, D. O. O., Davis, D. C., Krishnamoorti, R., Lagoudas, D. C., Sue, H.-J., & Willson, M. (2010). A surfactant dispersed SWCNT-polystyrene composite characterized for electrical and mechanical properties. *Composites Part A:*

Applied Science and Manufacturing, 41(7), 842-849. doi:10.1016/j.compositesa.2010.02.015

Aziz, S. B. (2015). Modifying Poly(Vinyl Alcohol) (PVA) from Insulator to Small-Bandgap Polymer: A Novel Approach for Organic Solar Cells and Optoelectronic Devices. *Journal of Electronic Materials, 45*(1), 736-745. doi:10.1007/s11664-015-4191-9

Aziz, S. B., Abdullah, O. G., Hussein, A. M., Abdulwahid, R. T., Rasheed, M. A., Ahmed, H. M., Abdalqadir. S. W., & Mohammed, A. R. (2017). Optical properties of pure and doped PVA:PEO based solid polymer blend electrolytes: two methods for band gap study. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28*(10), 7473-7479. doi:10.1007/s10854-017-6437-1

Aziz, S. B., Hussein, S., Hussein, A. M., & Saeed, S. R. (2013). Optical Characteristics of Polystyrene Based Solid Polymer Composites: Effect of Metallic Copper Powder. *International Journal of Metals, 2013*, 1-6. doi:10.1155/2013/123657

Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., & Shenoy, V. B. (2010). Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat Chem, 2*(7), 581-587. doi:10.1038/nchem.686

Bai, Q. Q., Wei, X., Yang, J., Zhang, N., Huang, T., Wang, Y., & Zhou, Z. (2017). Dispersion and network formation of graphene platelets in polystyrene composites and the resultant conductive properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 96*, 89-98. doi:10.1016/j.compositesa.2017.02.020

Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F., & Lau, C. N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters, 8*(3), 902-907. doi:10.1021/nl0731872

Basu, S., & Bhattacharyya, P. (2012). Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical, 173*, 1-21. doi:10.1016/j.snb.2012.07.092

Bauhofer, W., & Kovacs, J. Z. (2009). A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites Science and Technology, 69*(10), 1486-1498. doi:10.1016/j.compscitech.2008.06.018

Benzigar, M. R., Talapaneni, S. N., Joseph, S., Ramadass, K., Singh, G., Scaranto, J., Al-Bahily, K., & Vinu, A. (2018). Recent advances in functionalized micro and

mesoporous carbon materials: synthesis and applications. *Chem Soc Rev*, *47*(8), 2680-2721. doi:10.1039/c7cs00787f

Berger, C., Song, Z., Li, X., Wu, X., Brown, N., Naud, C., Mayou, D., Li, T., Hass, J., Marchenkov, A. N., Conrad, E. H. First, P. N., & de Heer, V. A. (2006). Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, *312*(5777), 1191-1196. doi:10.1126/science.1125925

Bethune, D. S., Kiang, C. H., de Vries, M. S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., & Beyers, R. (1993). Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature*, *363*, 605-607. doi:https://doi.org/10.1038/363605a0

Bhattacharya, M. (2016). Polymer Nanocomposites-A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers. *Materials (Basel)*, *9*(4). doi:10.3390/ma9040262

Bikiaris, D. (2010). Microstructure and Properties of Polypropylene/Carbon Nanotube Nanocomposites. *Materials*, *3*(4), 2884-2946. doi:10.3390/ma3042884

Blond, D., Barron, V., Ruether, M., Ryan, K. P., Nicolosi, V., Blau, W. J., & Coleman, J. N. (2006). Enhancement of Modulus, Strength, and Toughness in Poly(methyl methacrylate)-Based Composites by the Incorporation of Poly(methyl methacrylate)-Functionalized Nanotubes. *Advanced Functional Materials*, *16*(12), 1608-1614. doi:10.1002/adfm.200500855

Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., & Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, *146*(9-10), 351-355. doi:https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.024

Bressanin, J. M., Assis Júnior, V. A., & Bartoli, J. R. (2018). Electrically conductive nanocomposites of PMMA and carbon nanotubes prepared by in situ polymerization under probe sonication. *Chemical Papers*, *72*(7), 1799-1810. doi:10.1007/s11696-018-0443-5

Bushberg, J. T., Seibert, J. A., Leidholdt Jr, E. M., & BOONE, J. M. (2012). *The Essential Physics of Medical Imaging* (C. W. Mitchell Ed. Third Edition ed.). China: Lippincott Williams & Wilkins.

Byrne, M. T., & Gun'ko, Y. K. (2010). Recent advances in research on carbon nanotube-polymer composites. *Adv Mater, 22*(15), 1672-1688. doi:10.1002/adma.200901545

Cataldi, P., Ceseracciu, L., Marras, S., Athanassiou, A., & Bayer, I. S. (2017). Electrical conductivity enhancement in thermoplastic polyurethane-graphene nanoplatelet composites by stretch-release cycles. *Applied Physics Letters, 110*(12). doi:10.1063/1.4978865

Chan, K. Y., Jia, B., Lin, H., Hameed, N., Lee, J.-H., & Lau, K.-T. (2018). A critical review on multifunctional composites as structural capacitors for energy storage. *Composite Structures, 188*, 126-142. doi:10.1016/j.compstruct.2017.12.072

Chatterjee, S., & Chu, B. T. T. (2016). Graphene-Based Polymer Nanocomposites. In M. Aliofkhazraei, N. Ali, W. I. Milne, C. S. Ozkan, S. Mitura, & J. L. Gervasoni (Eds.), *Graphene Science Handbook: Applications and Industrialization* (pp. 145-160): Taylor & Francis.

Chatterjee, S., Nafezarefi, F., Tai, N. H., Schlagenhauf, L., Nüesch, F. A., & Chu, B. T. T. (2012). Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. *Carbon, 50*(15), 5380-5386. doi:10.1016/j.carbon.2012.07.021

Chaudhari, N. S., Pandey, A. P., Patil, P. O., Tekade, A. R., Bari, S. B., & Deshmukh, P. K. (2014). Graphene oxide based magnetic nanocomposites for efficient treatment of breast cancer. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 37*, 278-285. doi:10.1016/j.msec.2014.01.007

Cheng, H. K. F., Sahoo, N. G., Tan, Y. P., Pan, Y., Bao, H., Li, L., Chan, S. H., & Zhao, J. (2012). Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide. *ACS Appl Mater Interfaces, 4*(5), 2387-2394. doi:10.1021/am300550n

Chi, C., Wang, X., Peng, Y., Qian, Y., Hu, Z., Dong, J., & Zhao, D. (2016). Facile Preparation of Graphene Oxide Membranes for Gas Separation. *Chemistry of Materials, 28*(9), 2921-2927. doi:10.1021/acs.chemmater.5b04475

Cho, J., Luo, J. J., & Daniel, I. M. (2007). Mechanical characterization of graphite/epoxy nanocomposites by multi-scale analysis. *Composites Science and Technology, 67*(11-12), 2399-2407. doi:10.1016/j.compscitech.2007.01.006

Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem Soc Rev, 43*(1), 291-312. doi:10.1039/c3cs60303b

Chung, C., Kim, Y. K., Shin, D., Ryoo, S. R., Hong, B. H., & Min, D. H. (2013). Biomedical Applications of Graphene and Graphene Oxide. *Accounts Of Chemical Research, 46*(10), 2211–2224. doi:10.1021/ar300159

Compton, O. C., & Nguyen, S. T. (2010). Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small, 6*(6), 711-723. doi:10.1002/smll.200901934

Contreras, Z. E. A., Escobar, H. C. A., Fontes, N. A., & Gallardo, F.-S. G. (2011). Synthesis of carbon black/polystyrene conductive nanocomposite. Pickering emulsion effect characterized by TEM. *Micron, 42*(3), 263-270. doi:10.1016/j.micron.2010.10.005

Costa, F. R., Satapathy, B. K., Wagenknecht, U., Weidisch, R., & Heinrich, G. (2006). Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg–Al layered double hydroxide (LDH) nanocomposites. *European Polymer Journal, 42*(9), 2140-2152. doi:10.1016/j.eurpolymj.2006.04.005

Costa, L. C., & Henry, F. (2011). DC electrical conductivity of carbon black polymer composites at low temperatures. *Journal of Non-Crystalline Solids, 357*(7), 1741-1744. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.11.119

Cui, J., & Zhou, S. (2018). Facile fabrication of highly conductive polystyrene/nanocarbon composites with robust interconnected network via electrostatic attraction strategy. *Journal of Materials Chemistry C, 6*(3), 550-557. doi:10.1039/c7tc04752e

Cui, Y., Kundalwal, S. I., & Kumar, S. (2016). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon, 98*, 313-333. doi:10.1016/j.carbon.2015.11.018

Dai, H. (2002). Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science, 500*, 218–241.

Dai, H. (2002). Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties. *Accounts Of Chemical Research, 35*, 1035-1044. doi:10.1021/ar0101640

Danilenko, V. V. (2004). On the History of the Discovery of Nanodiamond Synthesis. *Physics of the Solid State, 46*(4), 81–584. doi:https://doi.org/10.1134/1.1711431

Das, K., Pendke, P., & Keller, J. M. (2016). A Study of the Refractive Index, Optical Transition, Optical Band Energy Gap and Urbach Energy of TiO_2 Doped PMMA Films. *Research Journal of Recent Sciences, 5*, 79-84. doi:2277-2502

Deep, N., & Mishra, P. (2018). Evaluation of mechanical properties of functionalized carbon nanotube reinforced PMMA polymer nanocomposite. *Karbala International Journal of Modern Science, 4*(2), 207-215. doi:10.1016/j.kijoms.2018.02.001

Dey, R. S. (2015). Development of Biosensors from Polymer Graphene Composites. In K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, & S. Thomas (Eds.), *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics* (pp. 277-306). Switzerland: Spriger.

Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature, 448*(7152), 457-460. doi:10.1038/nature06016

Ding, P., Su, S., Song, N., Tang, S., Liu, Y., & Shi, L. (2014). Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an in situ polymerization and thermal reduction process. *Carbon, 66*, 576-584. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.041

Dolaştır, F. (2009). *Polimer Malzemelerin Elektriksel Dirençlerinin Ve Optik Geçirgenliklerinin Ölçülmesi.* (Yüksek Lisans Tezi), Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Domun, N., Hadavinia, H., Zhang, T., Liaghat, G., Vahid, S., Spacie, C., Paton, K. R., & Sainsbury, T. (2017). Improving the fracture toughness properties of epoxy using graphene nanoplatelets at low filler content. *Nanocomposites, 3*(3), 85-96. doi:10.1080/20550324.2017.1365414

Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., & Saito, R. (1995). Physics Of Carbon Nanotubes. *Carbon, 33*(7), 883-891. doi:https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00017-8

Du, J., & Cheng, H.-M. (2012). The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/Polymer Composites. *Macromolecular Chemistry and Physics, 213*(10-11), 1060-1077. doi:10.1002/macp.201200029

Du, J., Zhao, L., Zeng, Y., Zhang, L., Li, F., Liu, P., & Liu, C. (2011). Comparison of electrical properties between multi-walled carbon nanotube and graphene

nanosheet/high density polyethylene composites with a segregated network structure. *Carbon, 49*(4), 1094-1100. doi:10.1016/j.carbon.2010.11.013

El Achaby, M., & Qaiss, A. (2013). Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes. *Materials & Design, 44*, 81-89. doi:10.1016/j.matdes.2012.07.065

Elsayed, N. M., Farag, O. F., Elghazaly, M. H., & Nasrallah, D. A. (2015). Investigation of the Effects of Fullerene addition and Plasma Exposure on Optical Properties of Polystyrene Films. *IOSR Journal of Applied Physics, 7*(6), 64-70. doi:10.9790/4861-07626470

Essam, J. W. (1980). Percolation theory. *Reports on Progress in Physics, 43*(7), 833-912.

Evingür, G. A., & Pekcan, Ö. (2018). Mechanical properties of graphene oxide–polyacrylamide composites before and after swelling in water. *Polymer Bulletin, 75*(4), 1431-1439. doi:10.1007/s00289-017-2101-4

Falcao, E. H. L., & Wudl, F. (2007). Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 82*(6), 524-531. doi:10.1002/jctb.1693

Fan, Z., Gong, F., Nguyen, S. T., & Duong, H. M. (2015). Advanced multifunctional graphene aerogel – Poly (methyl methacrylate) composites: Experiments and modeling. *Carbon, 81*, 396-404. doi:10.1016/j.carbon.2014.09.072

Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., & Nutt, S. (2009). Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites. *Journal of Materials Chemistry, 19*(38). doi:10.1039/b908220d

Fang, M., Wang, K., Lu, H., Yang, Y., & Nutt, S. (2010). Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains. *Journal of Materials Chemistry, 20*(10). doi:10.1039/b919078c

Fang, Y., Seong, N.-H., & Dlott, D. D. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science, 321*, 385-388. doi:10.1126/science.1156211

Fim, F. C., Guterres, J. M., Basso, N. R. S., & Galland, G. B. (2010). Polyethylene/graphite nanocomposites obtained byin situpolymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 48*(3), 692-698. doi:10.1002/pola.23822

Flandin, L., Bidan, G., Brechet, Y., & Cavaille, J. Y. (2000). New Nanocomposite Materials Made of an Insulating Matrix and Conducting Fillers: Processing and Properties. *Polymer Composites, 21*(2), 165-174.

Fralick, B. S. (2013). *Three-Dimensional Evolution of Mechanical Percolation in Nanocomposites with Random Microstructures.* (Doktora Tezi), University of South Carolina, South Carolina. http://scholarcommons.sc.edu/etd/2230

Gaaz, T. S., Sulong, A. B., Akhtar, M. N., Kadhum, A. A., Mohamad, A. B., & Al-Amiery, A. A. (2015). Properties and Applications of Polyvinyl Alcohol, Halloysite Nanotubes and Their Nanocomposites. *Molecules, 20*(12), 22833-22847. doi:10.3390/molecules201219884

Gantchev, B., & Mihailov, M. (1998). Electronic absorption spectroscopy of liquid systems containing polystyrene and polyacrylonitrile. *Polymer Bulletin, 41*, 207–213.

Gao, J., Wang, H., Huang, X., Hu, M., Xue, H., & Li, R. K. Y. (2018). Electrically conductive polymer nanofiber composite with an ultralow percolation threshold for chemical vapour sensing. *Composites Science and Technology, 161*, 135-142. doi:10.1016/j.compscitech.2018.04.014

Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The Rise Of Graphene. *Nature materials, 6*, 183-191. doi:https://doi.org/10.1038/nmat1849

Goenka, S., Sant, V., & Sant, S. (2014). Graphene-based nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *J Control Release, 173*, 75-88. doi:10.1016/j.jconrel.2013.10.017

Gorga, R. E., & Cohen, R. E. (2004). Toughness enhancements in poly(methyl methacrylate) by addition of oriented multiwall carbon nanotubes. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 42*(14), 2690-2702. doi:10.1002/polb.20126

Goumri, M., Lucas, B., Ratier, B., & Baitoul, M. (2016). Electrical and optical properties of reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes based nanocomposites: A comparative study. *Optical Materials, 60*, 105-113. doi:10.1016/j.optmat.2016.07.010

Gu, Z., Zhang, X., Bao, C., Fang, F., Ding, X., Li, S., Wang, H., & Tian, X. (2014). Simultaneous enhancement and percolation behaviors of damping and mechanical

properties of ethylene–propylene–diene rubber by introducing phase-change organic acid. *Journal of Non-Crystalline Solids, 388*, 17-22. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.009

Guo, F., Kim, F., Han, T. H., Shenoy, V. B., Huang, J., & Hurt, R. H. (2011). Hydration-Responsive Folding and Unfolding in Graphene Oxide Liquid Crystal Phases. *ACS nano, 5*(10). doi:10.1021/nn2025644

Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A. G., Tomdnek, D., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. (1995). Self-Assembly of Tubular Fullerenes. *ACS nano, 99*(25), 10694-10697. doi:10.1021/j100027a002,

Guo, Y., Peng, F., Wang, H., Huang, F., Meng, F., Hui, D., & Zhou, Z. (2018). Intercalation Polymerization Approach for Preparing Graphene/Polymer Composites. *Polymers, 10*(61). doi:10.3390/polym10010061

Gupta, A., Simmons, W., Schueneman, G. T., Hylton, D., & Mintz, E. A. (2017). Rheological and Thermo-Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Lignin-Coated Cellulose Nanocrystal Composites. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 5*(2), 1711-1720. doi:10.1021/acssuschemeng.6b02458

Hanaei, H., Assadi, M. K., & Saidur, R. (2016). Highly efficient antireflective and self-cleaning coatings that incorporate carbon nanotubes (CNTs) into solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 59*, 620-635. doi:10.1016/j.rser.2016.01.017

Hasegawa, M. (1999). Photoalignment of Nematic Liquid Crystal by Polystyrene Exposed to Linearly Polarized Deep UV Light. *Japanese Journal of Applied Physics, 38*(3A), L 255–L 257.

Hassan, S. M. (2013). Optical Properties of Prepared Polyaniline and polymethylmethacrylate blends. *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management, 2*(9), 19-22.

Hassanien, A. S., & Akl, A. A. (2016). Effect of Se addition on optical and electrical properties of chalcogenide CdSSe thin films. *Superlattices and Microstructures, 89*, 153-169. doi:10.1016/j.spmi.2015.10.044

He, H., Zhang, Y., Gao, C., & Wu, J. (2009). 'Clicked' magnetic nanohybrids with a soft polymer interlayer. *Chem Commun (Camb)*(13), 1655-1657. doi:10.1039/b821280e

Hebgen, P., Goel, A., Howard, J. B., Rainey, L. C., & Sande, J. B. V. (2000). Synthesis of fullerenes and fullerenic nanostructures in a low-pressure benzene/oxygen diffusion flame. *Proceedings of the Combustion Institute*, *28*(1), 1397-1404. doi:https://doi.org/10.1016/S0082-0784(00)80355-0

Hirsch, A. (2009). Unzipping carbon nanotubes: a peeling method for the formation of graphene nanoribbons. *Angew Chem Int Ed Engl*, *48*(36), 6594-6596. doi:10.1002/anie.200902534

Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, *9*(11), 868-871. doi:10.1038/nmat2885

Hong, S., & Myung, S. (2007). A flexible approach to mobility. *nature nanotechnology*, *2*, 207-208.

Hou, Y., Tang, J., Zhang, H., Qian, C., Feng, Y., & Liu, J. (2009). Functionalized Few-Walled Carbon Nanotubes for Mechanical Reinforcement of Polymeric Composites. *ACS nano*, *3*(5), 1057–1062. doi:10.1021/nn9000512

Hu, K., Kulkarni, D. D., Choi, I., & Tsukruk, V. V. (2014). Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications. *Progress in Polymer Science*, *39*(11), 1934-1972. doi:10.1016/j.progpolymsci.2014.03.001

Huynh, M. T. T., Cho, H.-B., Suzuki, T., Suematsu, H., Nguyen, S. T., Niihara, K., & Nakayama, T. (2018). Electrical property enhancement by controlled percolation structure of carbon black in polymer-based nanocomposites via nanosecond pulsed electric field. *Composites Science and Technology*, *154*, 165-174. doi:10.1016/j.compscitech.2017.09.019

Ibrahim, S. S., Ayesh, A. S., & Abdel-Rahem, R. A. (2016). Investigation on the physical properties of multiwalled carbon nanotube–polystyrene nanocomposites treated with 2,3-hydroxy-2-naphthoic acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, *30*(8), 1120-1135. doi:10.1177/0892705715618738

Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, *354*, 56–58. doi:https://doi.org/10.1038/354056a0

Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, *363*, 603–605. doi:https://doi.org/10.1038/363603a0

Imran, K. A., Lou, J., & Shivakumar, K. N. (2018). Enhancement of electrical and thermal conductivity of polypropylene by graphene nanoplatelets. *Journal of Applied Polymer Science, 135*(9), 45833- 45833. doi:10.1002/app.45833

Inzelt, G. (2017). Recent advances in the field of conducting polymers. *Journal of Solid State Electrochemistry, 21*(7), 1965-1975. doi:10.1007/s10008-017-3611-6

IOWA. (2018). 17 Temmuz 2018 tarihinde https://www.mse.iastate.edu/research/laboratories/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/ adresinden erişildi.

Jabur, H. S. (2015). Electrical and optical properties modification of polystyrene by Vanadium (V) ion-pair organometallic complex. *Advances in Applied Science Research, 6*(8), 1-6.

Jaleha, B., Madada, M. S., Tabrizib, M. F., Habibia, S., Golbedaghic, R., & Keymaneshd, M. R. (2011). UV-Degradation Effect on Optical and Surface Properties of Polystyrene-TiO2 Nanocomposite Film. *Journal Of The Iranian Chemical Society, 8*, 161-168.

Jang, H., Park, Y. J., Chen, X., Das, T., Kim, M. S., & Ahn, J. H. (2016). Graphene-Based Flexible and Stretchable Electronics. *Adv Mater, 28*(22), 4184-4202. doi:10.1002/adma.201504245

Ji, X., Xu, Y., Zhang, W., Cui, L., & Liu, J. (2016). Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 87*, 29-45. doi:10.1016/j.compositesa.2016.04.011

Jia, Z., Wang, Z., Xu, C., Liang, J., Wei, B., Wu, D., & Zhu, S. (1999). Study on poly(methyl methacrylate):carbon nanotube composites. *Materials Science and Engineering, A271*, 395–400.

Jilani, A., Abdel-wahab, M. S., & Hammad, A. H. (2017). Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. In N. N. Nikitenkov (Ed.), *Modern Technologies for Creating the Thin-film Systems and Coatings*: ExLi4EvA.

Jin, F. L., & Park, S. J. (2011). A review of the preparation and properties of carbon nanotubes-reinforced polymer compositess. *Carbon letters, 12*(2), 57-69. doi:10.5714/cl.2011.12.2.057

Jose, M. V., Dean, D., Tyner, J., Price, G., & Nyairo, E. (2007). Polypropylene/carbon nanotube nanocomposite fibers: Process–morphology–property relationships. *Journal of Applied Polymer Science, 103*(6), 3844-3850. doi:10.1002/app.25475

Justin, R., & Chen, B. (2014). Body temperature reduction of graphene oxide through chitosan functionalisation and its application in drug delivery. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 34*, 50-53. doi:10.1016/j.msec.2013.10.010

Justin, R., Román, S., Chen, D., Tao, K., Geng, X., Grant, R. T., Sun, K., & Chen, B. (2015). Biodegradable and conductive chitosan–graphene quantum dot nanocomposite microneedles for delivery of both small and large molecular weight therapeutics. *RSC Advances, 5*(64), 51934-51946. doi:10.1039/c5ra04340a

Kadhim, R. G. (2016). Study of Some Optical Properties of Polystyrene - Copper Nanocomposite Films. *World Scientific News, 30*, 14-25.

Kaino, T. (2014). Optical Absorption of Polymers. In S. Kobayashi & K. Müllen (Eds.), *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* (pp. 1-14): Springer, Berlin, Heidelberg.

Kalaitzidou, K., Fukushima, H., & Drzal, L. T. (2007). Multifunctional polypropylene composites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets. *Carbon, 45*(7), 1446-1452. doi:10.1016/j.carbon.2007.03.029

Kalakonda, P., & Banne, S. (2017). Thermomechanical properties of PMMA and modified SWCNT composites. *Nanotechnol Sci Appl, 10*, 45-52. doi:10.2147/NSA.S123734

Kalaycioglu, Z., Torlak, E., Evingur, G. A., Ozen, I., & Erim, F. B. (2017). Antimicrobial and physical properties of chitosan films incorporated with turmeric extract. *Int J Biol Macromol, 101*, 882-888. doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.03.174

Kara, S., Arda, E., Dolastir, F., & Pekcan, O. (2010). Electrical and optical percolations of polystyrene latex-multiwalled carbon nanotube composites. *J Colloid Interface Sci, 344*(2), 395-401. doi:10.1016/j.jcis.2009.12.056

Karlicky, F., Datta, K. K. R., Otyepka, M., & Zboril, R. (2013). Halogenated Graphenes: Rapidly Growing Family of Graphene Derivatives. *ACS nano, 7*(8), 6434–6464. doi:10.1021/nn4024027

Karthikeyan, S., Mahalingam, P., & Karthik, M. (2009). Large Scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *E-Journal of Chemistry, 6*(1), 1-12.

Kaseem, M., Hamad, K., & Ko, Y. G. (2016). Fabrication and materials properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) composites: A review. *European Polymer Journal, 79*, 36-62. doi:10.1016/j.eurpolymj.2016.04.011

Kashfipour, M. A., Mehra, N., & Zhu, J. (2018). A review on the role of interface in mechanical, thermal, and electrical properties of polymer composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials, 1*(3), 415-439. doi:10.1007/s42114-018-0022-9

Kaur, G., Adhikari, R., Cass, P., Bown, M., & Gunatillake, P. (2015). Electrically conductive polymers and composites for biomedical applications. *RSC Advances, 5*(47), 37553-37567. doi:10.1039/c5ra01851j

Kausar, A., Ashraf, R., & Siddiq, M. (2014). Polymer/Nanodiamond Composites in Li-Ion Batteries: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering, 53*(6), 550-563. doi:10.1080/03602559.2013.854386

Kavitha, T., Kang, I. K., & Park, S. Y. (2014). Poly(N-vinyl caprolactam) grown on nanographene oxide as an effective nanocargo for drug delivery. *Colloids Surf B Biointerfaces, 115*, 37-45. doi:10.1016/j.colsurfb.2013.11.022

Khan, M. O., Leung, S. N., Chan, E., Naguib, H. E., Dawson, F., & Adinkrah, V. (2013). Effects of microsized and nanosized carbon fillers on the thermal and electrical properties of polyphenylene sulfide based composites. *Polymer Engineering & Science, 53*(11), 2398-2406. doi:10.1002/pen.23503

Khan, S., & Lorenzelli, L. (2017). Recent advances of conductive nanocomposites in printed and flexible electronics. *Smart Materials and Structures, 26*(8). doi:10.1088/1361-665X/aa7373

Kim, F., Cote, L. J., & Huang, J. (2010). Graphene oxide: surface activity and two-dimensional assembly. *Adv Mater, 22*(17), 1954-1958. doi:10.1002/adma.200903932

Kim, J., Cote, L. J., Kim, F., Yuan, W., Shull, K. R., & Huang, J. (2010). Graphene Oxide Sheets at Interfaces. *Journal of the American Chemical Society, 132*, 8180–8186. doi:10.1021/ja102777p

Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K., & Tour, J. M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature, 458*(7240), 872-876. doi:10.1038/nature07872

Kuan, H. C., Ma, C. C. M., Chang, W. P., Yuen, S. M., Wu, H. H., & Lee, T. M. (2005). Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite. *Composites Science and Technology, 65*(11-12), 1703-1710. doi:10.1016/j.compscitech.2005.02.017

Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N. H., Bose, S., & Lee, J. H. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science, 35*(11), 1350-1375. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.07.005

Kwiecińska, B., & Petersen, H. I. (2004). Graphite, semi-graphite, natural coke, and natural char classification—ICCP system. *International Journal of Coal Geology, 57*(2), 99-116. doi:10.1016/j.coal.2003.09.003

Li, D., Muller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol, 3*(2), 101-105. doi:10.1038/nnano.2007.451

Li, J., Ge, S., Wang, J., Du, H., Song, K., Fei, Z., Shao, Q & Guo, Z. (2018). Water-based rust converter and its polymer composites for surface anticorrosion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 537*, 334-342. doi:10.1016/j.colsurfa.2017.10.041

Li, Y., Wang, S., Wang, Q., & Xing, M. (2018). A comparison study on mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet. *Composites Part B: Engineering, 133*, 35-41. doi:10.1016/j.compositesb.2017.09.024

Li, Y., Yang, T., Yu, T., Zheng, L., & Liao, K. (2011). Synergistic effect of hybrid carbon nantube–graphene oxide as a nanofiller in enhancing the mechanical properties of PVA composites. *Journal of Materials Chemistry, 21*(29). doi:10.1039/c1jm11359c

Li, Y., Zhu, J., Wei, S., Ryu, J., Sun, L., & Guo, Z. (2011). Poly(propylene)/Graphene Nanoplatelet Nanocomposites: Melt Rheological Behavior and Thermal, Electrical, and Electronic Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics, 212*(18), 1951-1959. doi:10.1002/macp.201100263

Liang, C., Li, Z., & Dai, S. (2008). Mesoporous carbon materials: synthesis and modification. *Angew Chem Int Ed Engl, 47*(20), 3696-3717. doi:10.1002/anie.200702046

Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T., & Chen, Y. (2009). Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials, 19*(14), 2297-2302. doi:10.1002/adfm.200801776

Liu, C., & Cheng, H.-M. (2013). Carbon nanotubes: controlled growth and application. *Materials Today, 16*(1-2), 19-28. doi:10.1016/j.mattod.2013.01.019

Liu, Y.-F., Feng, L.-M., Chen, Y.-F., Shi, Y.-D., Chen, X.-D., & Wang, M. (2018). Segregated polypropylene/cross-linked poly(ethylene-co-1-octene)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites with low percolation threshold and dominated negative temperature coefficient effect: Towards electromagnetic interference shielding and thermistors. *Composites Science and Technology, 159*, 152-161. doi:10.1016/j.compscitech.2018.02.041

Long, G., Tang, C., Wong, K., Man, C., Fan, M., Lau, W., Xu, T., & Wang, B. (2013). Resolving the dilemma of gaining conductivity but losing environmental friendliness in producing polystyrene/graphene composites via optimizing the matrix-filler structure. *Green Chemistry, 15*(3). doi:10.1039/c3gc37042a

Luo, S., & Wong, C. P. (2000). Study on Effect of Carbon Black on Behavior of Conductive Polymer Composites With Positive Temperature Coefficient. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 23*(1), 151-156. doi:10.1109/6144.833054

Ma, P. C., Siddiqui, N. A., Marom, G., & Kim, J. K. (2010). Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41*(10), 1345-1367. doi:10.1016/j.compositesa.2010.07.003

Ma, P. C., & Zhang, Y. (2014). Perspectives of carbon nanotubes/polymer nanocomposites for wind blade materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews, 30*, 651-660. doi:10.1016/j.rser.2013.11.008

Mahdi, H. H. (2017). Black Carbon Incorporation Effect on Optical Properties of Poly Methyl Methacrylate Films. *European Journal of Advances in Engineering and Technology, 4*(10), 773-778.

Mahmoud, K. H. (2015). Synthesis, characterization, optical and antimicrobial studies of polyvinyl alcohol-silver nanocomposites. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 138*, 434-440. doi:10.1016/j.saa.2014.11.074

Mahmoud, K. H., Elsayed, K. A., & Kayed, T. S. (2018). Optical properties of polyvinyl alcohol film irradiated with Nd:YAG laser. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc, 193*, 518-522. doi:10.1016/j.saa.2017.12.059

Makireddi, S., Shivaprasad, S., Kosuri, G., Varghese, F. V., & Balasubramaniam, K. (2015). Electro-elastic and piezoresistive behavior of flexible MWCNT/PMMA nanocomposite films prepared by solvent casting method for structural health monitoring applications. *Composites Science and Technology, 118*, 101-107. doi:10.1016/j.compscitech.2015.08.014

Mallakpour, S., & Nezamzadeh Ezhieh, A. (2018). Preparation of polystyrene/MWCNT-Valine composites: Investigation of optical, morphological, thermal, and electrical conductivity properties. *Polymers for Advanced Technologies, 29*(3), 1182-1190. doi:10.1002/pat.4229

McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Prud'homme, R. K., & Aksay, I. A. (2007). Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials, 19*, 4396-4404. doi:10.1021/cm0630800

McClory, C., McNally, T., Baxendale, M., Pötschke, P., Blau, W., & Ruether, M. (2010). Electrical and rheological percolation of PMMA/MWCNT nanocomposites as a function of CNT geometry and functionality. *European Polymer Journal, 46*(5), 854-868. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.02.009

Mergen, Ö. B., Arda, E., Kara, S., & Pekcan, Ö. (2018). Effects of GNP addition on optical properties and band gap energies of PMMA films. *Polymer Composites*. doi:10.1002/pc.24948

Milani, M. A., González, D., Quijada, R., Basso, N. R. S., Cerrada, M. L., Azambuja, D. S., & Galland, G. B. (2013). Polypropylene/graphene nanosheet nanocomposites by in situ polymerization: Synthesis, characterization and fundamental properties.

Composites Science and Technology, 84, 1-7. doi:10.1016/j.compscitech.2013.05.001

Mir, S. M., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Krause, B., Pötschke, P., & Taheri Qazvini, N. (2016). A promising approach to low electrical percolation threshold in PMMA nanocomposites by using MWCNT-PEO predispersions. *Materials & Design, 111*, 253-262. doi:10.1016/j.matdes.2016.08.073

Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., & Lee, W. R. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21*, 11-25. doi:10.1016/j.jiec.2014.03.022

Mitura, S., Mitura, K., Niedzielski, P., Louda, P., & Danilenko, V. (2006). Nanocrystalline diamond, its synthesis, properties and applications. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 16*(1-2), 9-16.

Mizuno, K., Ishii, J., Kishida, H., Hayamizu, Y., Yasuda, S., Futaba, D. N., Yumura, M., & Hata, K. (2009). A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes. *Proceedings of the National Academy of Sciences, 106*(15), 6044–6047. doi:10.1073pnas.0900155106

Mo, S., Peng, L., Yuan, C., Zhao, C., Tang, W., Ma, C., Min, Y., Epstein, A. J. (2015). Enhanced properties of poly(vinyl alcohol) composite films with functionalized graphene. *RSC Advances, 5*(118), 97738-97745. doi:10.1039/c5ra15984a

Mohammed, M. I., & Yahia, I. S. (2018). Synthesis and optical properties of basic fuchsin dye-doped PMMA polymeric films for laser applications: wide scale absorption band. *Optical and Quantum Electronics, 50*(3). doi:10.1007/s11082-018-1425-0

Mohan, V. B., Lau, K.-t., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Composites Part B: Engineering, 142*, 200-220. doi:10.1016/j.compositesb.2018.01.013

Montagna, L. S., Fim, F. C., Galland, G. B., & Basso, N. R. S. (2011). Synthesis of Poly(propylene)/Graphite Nanocomposites by in Situ Polymerization. *Macromolecular Symposia, 299-300*(1), 48-56. doi:10.1002/masy.200900133

Motaghi, A., Hrymak, A., & Motlagh, G. H. (2015). Electrical conductivity and percolation threshold of hybrid carbon/polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science, 132*(13), n/a-n/a. doi:10.1002/app.41744

Mubarak, N. M., Abdullah, E. C., Jayakumar, N. S., & Sahu, J. N. (2014). An overview on methods for the production of carbon nanotubes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20*(4), 1186-1197. doi:10.1016/j.jiec.2013.09.001

Na, J. Y., Kang, B., Sin, D. H., Cho, K., & Park, Y. D. (2015). Understanding Solidification of Polythiophene Thin Films during Spin-Coating: Effects of Spin-Coating Time and Processing Additives. *Sci Rep, 5*, 13288. doi:10.1038/srep13288

Nadiv, R., Shachar, G., Damari, S. P., Varenik, M., Levy, I., Buzaglo, M., Ruse, E., & Regev, O. (2018). Performance of nano-carbon loaded polymer composites: Dimensionality matters. *Carbon, 126*, 410-418. doi:10.1016/j.carbon.2017.10.039

Navarro, C. G., Meyer, J. C., Sundaram, R. S., Chuvilin, A., Kurasch, S., Burghard, M., Kern. K., & Kaiser, U. (2010). Atomic structure of reduced graphene oxide. *Nano Lett, 10*(4), 1144-1148. doi:10.1021/nl9031617

Nawaz, K., Khan, U., Ul-Haq, N., May, P., O'Neill, A., & Coleman, J. N. (2012). Observation of mechanical percolation in functionalized graphene oxide/elastomer composites. *Carbon, 50*(12), 4489-4494. doi:10.1016/j.carbon.2012.05.029

Nguyen, D. A., Lee, Y. R., Raghu, A. V., Jeong, H. M., Shin, C. M., & Kim, B. K. (2009). Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet. *Polymer International, 58*(4), 412-417. doi:10.1002/pi.2549

Nikfar, N., Zare, Y., & Rhee, K. Y. (2018). Dependence of mechanical performances of polymer/carbon nanotubes nanocomposites on percolation threshold. *Physica B: Condensed Matter, 533*, 69-75. doi:10.1016/j.physb.2018.01.008

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science, 306*, 666-669. doi:10.1126/science.1102896

Oboudi, S. F., Nabi, M. T. A., Al-Taa'y, W. A., Yusop, R. M., Derawi, D., & Yousif, E. (2015). Dispersion Characterization of conductive polymer. *International Journal of Electrochemical Science, 10*, 1555-1562.

Olympus. (2018). 20 Temmuz 2018 tarihinde https://www.olympus-lifescience.com/en/camera/color/sc30/#!cms[tab]=%2Fcamera%2Fcolor%2Fsc30%2Fspecifications adresinden erişildi.

Osilla. (2018). 20 Temmuz 2018 tarihinde https://www.ossila.com/pages/spin-coating adresinden erişildi.

Pal, K. (2016). Effect of different nanofillers on mechanical and dynamic behavior of PMMA based nanocomposites. *Composites Communications, 1*, 25-28. doi:10.1016/j.coco.2016.08.001

Park, S., An, J., Jung, I., Piner, R. D., An, S. J., Li, X., Velamakanni, A., Ruoff, R. S. (2009). Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters, 9*(4), 1593-1597. doi:10.1021/nl803798y

Parmar, R. D. (2016). Comparative performance analysis of various coating techniques for organic/polymer solar cell: A review. *Global Journal For Research Analysis, 5*(1), 228-229.

Patel, G., Sureshkumar, M. B., & Patel, P. (2011). Effect of TiO_2 on Optical Properties of PMMA: An Optical Characterization. *Advanced Materials Research, 383-390*, 3249-3256. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.383-390.3249

Pei, S., & Cheng, H. M. (2012). The reduction of graphene oxide. *Carbon, 50*(9), 3210-3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010

Perreault, F., Fonseca de Faria, A., & Elimelech, M. (2015). Environmental applications of graphene-based nanomaterials. *Chem Soc Rev, 44*(16), 5861-5896. doi:10.1039/c5cs00021a

Pham, V. H., Cuong, T. V., Dang, T. T., Hur, S. H., Kong, B.-S., Kim, E. J., Shin, E. W., & Chung, J. S. (2011). Superior conductive polystyrene – chemically converted graphene nanocomposite. *Journal of Materials Chemistry, 21*(30). doi:10.1039/c1jm11146a

Pham, V. H., Dang, T. T., Hur, S. H., Kim, E. J., & Chung, J. S. (2012). Highly conductive poly(methyl methacrylate) (PMMA)-reduced graphene oxide composite prepared

by self-assembly of PMMA latex and graphene oxide through electrostatic interaction. *ACS Appl Mater Interfaces, 4*(5), 2630-2636. doi:10.1021/am300297j

Phuchaduek, W., Jamnongkan, T., Rattanasak, U., Boonsang, S., & Kaewpirom, S. (2015). Improvement in physical and electrical properties of poly(vinyl alcohol) hydrogel conductive polymer composites. *Journal of Applied Polymer Science, 132*(28), n/a-n/a. doi:10.1002/app.42234

Polos. (2018). 20 Temmuz 2018 tarihinde https://www.spincoating.com/en/spin-processor-models-substrate-sizes/spin-coater-spin150i-spin-processor-spincoating-machine/77/ adresinden erişildi.

Ponnamma, D., & Sadasivuni, K. K. (2015a). Graphene Nanocomposites for Electromagnetic Induction Shielding. In K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, & S. Thomas (Eds.), *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics* (pp. 1-47). Switzerland: Spriger.

Ponnamma, D., & Sadasivuni, K. K. (2015b). Graphene Polymer Nanocomposites: Role in Electronics. In K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, & S. Thomas (Eds.), *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics* (pp. 1-24). Switzerland: Spriger.

Potts, J. R., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer, 52*(1), 5-25. doi:10.1016/j.polymer.2010.11.042

Potts, J. R., Lee, S. H., Alam, T. M., An, J., Stoller, M. D., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2011). Thermomechanical properties of chemically modified graphene/poly(methyl methacrylate) composites made by in situ polymerization. *Carbon, 49*(8), 2615-2623. doi:10.1016/j.carbon.2011.02.023

Potts, J. R., Murali, S., Zhu, Y., Zhao, X., & Ruoff, R. S. (2011). Microwave-Exfoliated Graphite Oxide/Polycarbonate Composites. *Macromolecules, 44*(16), 6488-6495. doi:10.1021/ma2007317

Punetha, V. D., Rana, S., Yoo, H. J., Chaurasia, A., McLeskey, J. T., Ramasamy, M. S., Sahoo, N. G., Cho, J. W. (2017). Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene. *Progress in Polymer Science, 67*, 1-47. doi:10.1016/j.progpolymsci.2016.12.010

Qi, X. Y., Yan, D., Jiang, Z., Cao, Y. K., Yu, Z. Z., Yavari, F., & Koratkar, N. (2011). Enhanced electrical conductivity in polystyrene nanocomposites at ultra-low graphene content. *ACS Appl Mater Interfaces, 3*(8), 3130-3133. doi:10.1021/am200628c

Qian, D., & Dickey, E. C. (2000). Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied Physics Letters, 76*(20), 2868-2870. doi: https://doi.org/10.1063/1.126500

Qian, D., Wagner, G. J., Liu, W. K., Yu, M.-F., & Ruoff, R. S. (2002). Mechanics of carbon nanotubes. *Applied Mechanics Reviews, 55*(6), 495-533. doi:10.1115/1.1490129

Rabee, B. H., & Al-Kareem, B. A. (2016). Study of Optical Properties of (PMMA-CuO) Nanocomposites. *International Journal of Science and Research, 5*(4), 879-883.

Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S., & Scrosati, B. (2015). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat Mater, 14*(3), 271-279. doi:10.1038/nmat4170

Ramanathan, T., Abdala, A. A., Stankovich, S., Dikin, D. A., Herrera-Alonso, M., Piner, R. D., Prud'homme, R. K., & Brinson, L. C. (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nanotechnol, 3*(6), 327-331. doi:10.1038/nnano.2008.96

Raza, H., Aized, T., Khan, M. B., & Imran, M. (2018). Tensile testing of polystyrene graphene 2D nano composite membrane. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 94*(9-12), 4343-4349. doi:10.1007/s00170-017-1173-5

Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. S., & Kong, J. (2009). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters, 9*(1), 30-35. doi:10.1021/nl801827v

Richards, J. J., Hipp, J. B., Riley, J. K., Wagner, N. J., & Butler, P. D. (2017). Clustering and Percolation in Suspensions of Carbon Black. *Langmuir, 33*(43), 12260-12266. doi:10.1021/acs.langmuir.7b02538

Sachdev, V. K., Bhattacharya, S., Patel, K., Sharma, S. K., Mehra, N. C., & Tandon, R. P. (2014). Electrical and EMI shielding characterization of multiwalled carbon

nanotube/polystyrene composites. *Journal of Applied Polymer Science, 131*(24), n/a-n/a. doi:10.1002/app.40201

Sadeghian, Z. (2009). Large-scale production of multi-walled carbon nanotubes by low-cost spray pyrolysis of hexane. *New Carbon Materials, 24*(1), 33-38. doi:10.1016/s1872-5805(08)60034-7

Safadi, B., Andrews, R., & Grulke, E. A. (2002). Multiwalled carbon nanotube polymer composites: Synthesis and characterization of thin films. *Journal of Applied Polymer Science, 84*(14), 2660-2669. doi:10.1002/app.10436

Sahoo, N. G., Rana, S., Cho, J. W., Li, L., & Chan, S. H. (2010). Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science, 35*(7), 837-867. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.03.002

Saini, I., Sharma, A., Dhiman, R., Aggarwal, S., Ram, S., & Sharma, P. K. (2017). Grafted SiC nanocrystals: For enhanced optical, electrical and mechanical properties of polyvinyl alcohol. *Journal of Alloys and Compounds, 714*, 172-180. doi:10.1016/j.jallcom.2017.04.183

Saini, I., Sharma, A., Dhiman, R., Chandak, N., Aggarwal, S., & Sharma, P. K. (2017). Functionalized SiC nanocrystals for tuning of optical, thermal, mechanical and electrical properties of polyvinyl alcohol. *Thin Solid Films, 628*, 176-183. doi:10.1016/j.tsf.2017.02.061

Salman, S. A., Al-Ramadhan, Z. A., Bakr, N. A., & Nazal, Z. F. (2014). Electrical Properties of Polyvinyl Alcohol (PVA) Films Doped With $CoCI_2$ Salt. *International Journal of Current Research, 6*(4), 6225-6227.

Sandler, J. K. W., Kirk, J. E., Kinloch, I. A., Shaffer, M. S. P., & Windle, A. H. (2003). Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer, 44*(19), 5893-5899. doi:10.1016/s0032-3861(03)00539-1

Sangawar, V. S., & Golchha, M. C. (2013). Evolution of the optical properties of Polystyrene thin films filled with Zinc Oxide nanoparticles. *International Journal of Scientific & Engineering Research, 4*(6), 2700-2705.

Sangawar, V. S., & Moharil, N. A. (2012). Study of Electrical, Thermal and Optical Behavior of Polypyrrole Filled PVC:PMMA Thin Film Thermoelectrets. *Chemical Science Transactions, 1*(2), 447-455. doi:10.7598/cst2012.192

Sapkota, J., Garcia, J. C. M., & Lattuada, M. (2017). Reinterpretation of the mechanical reinforcement of polymer nanocomposites reinforced with cellulose nanorods. *Journal of Applied Polymer Science, 134*(35), 1-6.

Schmidt, R. H., Kinloch, I. A., Burgess, A. N., & Windle, A. H. (2007). The Effect of Aggregation on the Electrical Conductivity of Spin-Coated Polymer/Carbon Nanotube Composite Films. *Langmuir, 23*, 5707-5712. doi:10.1021/la062794m

Shah, R., Kausar, A., Muhammad, B., & Shah, S. (2015). Progression from Graphene and Graphene Oxide to High Performance Polymer-Based Nanocomposite: A Review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering, 54*(2), 173-183. doi:10.1080/03602559.2014.955202

Shanshool, H. M., Yahaya, M., Yunus, W. M. M., & Abdullah, I. Y. (2016). Investigation of energy band gap in polymer/ZnO nanocomposites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27*(9), 9804-9811. doi:10.1007/s10854-016-5046-8

Sharif, F., Arjmand, M., Moud, A. A., Sundararaj, U., & Roberts, E. P. L. (2017). Segregated Hybrid Poly(methyl methacrylate)/Graphene/Magnetite Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Appl Mater Interfaces, 9*(16), 14171-14179. doi:10.1021/acsami.6b13986

Shen, H., Zhang, L., Liu, M., & Zhang, Z. (2012). Biomedical applications of graphene. *Theranostics, 2*(3), 283-294. doi:10.7150/thno.3642

Shi, G., Araby, S., Gibson, C. T., Meng, Q., Zhu, S., & Ma, J. (2018). Graphene Platelets and Their Polymer Composites: Fabrication, Structure, Properties, and Applications. *Advanced Functional Materials, 28*(19). doi:10.1002/adfm.201706705

Shi, J., Yu, X., Wang, L., Liu, Y., Gao, J., Zhang, J., Liu, L., & Zhang, Z. (2013). PEGylated fullerene/iron oxide nanocomposites for photodynamic therapy, targeted drug delivery and MR imaging. *Biomaterials, 34*(37), 9666-9677. doi:10.1016/j.biomaterials.2013.08.049

Silva, M., Alves, N. M., & Paiva, M. C. (2018). Graphene-polymer nanocomposites for biomedical applications. *Polymers for Advanced Technologies, 29*(2), 687-700. doi:10.1002/pat.4164

Singh, R. S., Bhushan, S., Singh, A. K., & Deo, S. R. (2011). Characterization And Optical Properties Of CdSe Nano-Crystalline Thin Films. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 6*(2), 403-412.

Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science, 56*(8), 1178-1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003

Sobkowicz, M. J., White, E. A., & Dorgan, J. R. (2011). Supramolecular bionanocomposites 3: Effects of surface functionality on electrical and mechanical percolation. *Journal of Applied Polymer Science, 122*(4), 2563-2572. doi:10.1002/app.34379

Song, P., Cao, Z., Cai, Y., Zhao, L., Fang, Z., & Fu, S. (2011). Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer, 52*(18), 4001-4010. doi:10.1016/j.polymer.2011.06.045

Soni, G., Srivastava, S., Soni, P., Kalotra, P., & Vijay, Y. K. (2018). Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO_2 nanocomposite thin films. *Materials Research Express, 5*(1). doi:10.1088/2053-1591/aaa0f7

Sookhakian, M., Amin, Y. M., Baradaran, S., Tajabadi, M. T., Golsheikh, A. M., & Basirun, W. J. (2014). A layer-by-layer assembled graphene/zinc sulfide/polypyrrole thin-film electrode via electrophoretic deposition for solar cells. *Thin Solid Films, 552*, 204-211. doi:10.1016/j.tsf.2013.12.019

Sönmezoğlu, S., Koç, M., & Akin, S. (2012). İnce film üretim teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28*(5), 389-401.

Špitalský, Z., Matějka, L., Šlouf, M., Konyushenko, E. N., Kovářová, J., Zemek, J., & Kotek, J. í. (2009). Modification of carbon nanotubes and its effect on properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites. *Polymer Composites, 30*(10), 1378-1387. doi:10.1002/pc.20701

Sreeprasad, T. S., & Berry, V. (2013). How do the electrical properties of graphene change with its functionalization? *Small, 9*(3), 341-350. doi:10.1002/smll.201202196

Srikanth, C., Sridhar, C., Nagabhushana, B. M., & Mathad, R. D. (2014). Characterization and DC Conductivity of Novel CuO doped Polyvinyl Alcohol (PVA) Nano-

composite Films. *Int. Journal of Engineering Research and Applications, 4*(10), 38-46.

Srikanth, V. V. S. S., & Raju, K. C. J. (2015). Graphene Polymer Nanocomposites as Microwave Absorbers. In K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, & S. Thomas (Eds.), *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics* (pp. 307-344). Switzerland: Spriger.

Srivastava, N. K., & Mehra, R. M. (2008). Study of structural, electrical, and dielectric properties of polystyrene/foliated graphite nanocomposite developed viain situpolymerization. *Journal of Applied Polymer Science, 109*(6), 3991-3999. doi:10.1002/app.28499

Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature, 442*(7100), 282-286. doi:10.1038/nature04969

Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon, 45*(7), 1558-1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034

Stauffer, D. (2009). Classical Percolation. In A. K. Sen, K. K. Bardhan, & B. K. Chakrabarti (Eds.), *Quantum and Semi-classical Percolation and Breakdown in Disordered Solids* (Vol. 762, pp. 1-19). Berlin Heidelberg: Springer.

Staufffer, D., & Aharony, A. (2003). *Introduction-to-Percolation-Theory*. London: Taylor and Francis.

Steurer, P., Wissert, R., Thomann, R., & Mulhaupt, R. (2009). Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromol Rapid Commun, 30*(4-5), 316-327. doi:10.1002/marc.200800754

Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J., & Ruoff, R. S. (2008). Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano Letters, 8*(10), 3498-3502. doi:10.1021/nl802558y

Strehlow, W. H., & Cook, E. L. (1973). Compilation of Energy Band Gaps in Elemental and Binary Compound Semiconductors and Insulators *Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2*(1), 163-199. doi:https://doi.org/10.1063/1.3253115

Subramanian, M. N. (2017). *Polymer Blends and Composites*. USA: Scrivener Publishing LLC.

Suhr, J., Victor, P., Ci, L., Sreekala, S., Zhang, X., Nalamasu, O., & Ajayan, P. M. (2007). Fatigue resistance of aligned carbon nanotube arrays under cyclic compression. *Nat Nanotechnol, 2*(7), 417-421. doi:10.1038/nnano.2007.186

Suk, J. W., Piner, R. D., An, J., & Ruoff, R. S. (2010). Mechanical Properties of Monolayer Graphene Oxide. *ACS nano, 4*(11). doi:10.1021/nn101781v

Sun, X., Sun, H., Li, H., & Peng, H. (2013). Developing polymer composite materials: carbon nanotubes or graphene? *Adv Mater, 25*(37), 5153-5176. doi:10.1002/adma.201301926

Sutter, P. W., Flege, J. I., & Sutter, E. A. (2008). Epitaxial graphene on ruthenium. *Nat Mater, 7*(5), 406-411. doi:10.1038/nmat2166

Švorčík, V., Lyutakov, O., & Huttel, I. (2008). Thickness dependence of refractive index and optical gap of PMMA layers prepared under electrical field. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 19*(4), 363-367. doi:10.1007/s10854-007-9344-z

Şat, F. (2010). *Yariiletkenlerde İletkenlik Ölçümleri*. (Yüksek Lisans Tezi), Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

Taherian, F., Marcon, V., van der Vegt, N. F., & Leroy, F. (2013). What is the contact angle of water on graphene? *Langmuir, 29*(5), 1457-1465. doi:10.1021/la304645w

Tahir, D. A. (2010). Optical properties of polymer composite PS-PC thin films. *Journal of Kirkuk University –Scientific Studies, 5*(2).

Tan, Y., Song, Y., Cao, Q., & Zheng, Q. (2011). Characterization of carbon black-filled immiscible polypropylene/polystyrene blends. *Polymer International, 60*(5), 823-832. doi:10.1002/pi.3026

Teng, C. C., Ma, C. C. M., Lu, C. H., Yang, S. Y., Lee, S. H., Hsiao, M.-C., Chiou, K. C., & Lee, T.-M. (2011). Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon, 49*(15), 5107-5116. doi:10.1016/j.carbon.2011.06.095

Thabet, F. S., Yakuphanoglu, F., Nasr, G. M., & Mansour, S. A. (2015). Poly (methyl methacrylate)/Single Walled Carbon Nanotube (PMMA/SWCNT) Nanocomposites: Optical and Electrical Characterization. *Journal of Engineering and Higher Technology, 1*(1), 1-8.

Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W. (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology, 61*, 1899–1912. doi:10.1016/S0266-3538(01)00094-X

Tian, H. C., Liu, J. Q., Wei, D. X., Kang, X. Y., Zhang, C., Du, J. C., Yang, B., Chen, X., Zhu, H. Y., Nuli, Y. N. & Yang, C. S. (2014). Graphene oxide doped conducting polymer nanocomposite film for electrode-tissue interface. *Biomaterials, 35*(7), 2120-2129. doi:10.1016/j.biomaterials.2013.11.058

Tripathi, S. N., Rao, G. S. S., Mathur, A. B., & Jasra, R. (2017). Polyolefin/graphene nanocomposites: a review. *RSC Advances, 7*(38), 23615-23632. doi:10.1039/c6ra28392f

Tripathi, S. N., Saini, P., Gupta, D., & Choudhary, V. (2013). Electrical and mechanical properties of PMMA/reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization. *Journal of Materials Science, 48*(18), 6223-6232. doi:10.1007/s10853-013-7420-8

Tu, Z., Wang, J., Yu, C., Xiao, H., Jiang, T., Yang, Y., Shi, D., Mai, Y. V., & Li, R. K. Y. (2016). A facile approach for preparation of polystyrene/graphene nanocomposites with ultra-low percolation threshold through an electrostatic assembly process. *Composites Science and Technology, 134*, 49-56. doi:10.1016/j.compscitech.2016.08.003

Urbach, F. (1953). The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Physical Review, 92*(5), 1324-1324. doi:10.1103/PhysRev.92.1324

Vallés, C., Abdelkader, A. M., Young, R. J., & Kinloch, I. A. (2015). The effect of flake diameter on the reinforcement of few-layer graphene–PMMA composites. *Composites Science and Technology, 111*, 17-22. doi:10.1016/j.compscitech.2015.01.005

Vasileiou, A. A., Kontopoulou, M., & Docoslis, A. (2014). A noncovalent compatibilization approach to improve the filler dispersion and properties of polyethylene/graphene composites. *ACS Appl Mater Interfaces, 6*(3), 1916-1925. doi:10.1021/am404979g

Vecchione, R., Pitingolo, G., Guarnieri, D., Falanga, A. P., & Netti, P. A. (2016). From square to circular polymeric microchannels by spin coating technology: a low cost

platform for endothelial cell culture. *Biofabrication, 8*(2), 025005. doi:10.1088/1758-5090/8/2/025005

Vickery, J. L., Patil, A. J., & Mann, S. (2009). Fabrication of Graphene-Polymer Nanocomposites With Higher-Order Three-Dimensional Architectures. *Advanced Materials, 21*(21), 2180-2184. doi:10.1002/adma.200803606

Vo, N. H., Dao, T. D., & Jeong, H. M. (2015). Electrically Conductive Graphene/Poly(methyl methacrylate) Composites with Ultra-Low Percolation Threshold by Electrostatic Self-Assembly in Aqueous Medium. *Macromolecular Chemistry and Physics, 216*(7), 770-782. doi:10.1002/macp.201400560

Wan, C., & Chen, B. (2012). Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry, 22*(8). doi:10.1039/c2jm15062j

Wan, Y. J., Tang, L. C., Gong, L. X., Yan, D., Li, Y. B., Wu, L. B., Jiang, J. X., & Lai, G. Q. (2014). Grafting of epoxy chains onto graphene oxide for epoxy composites with improved mechanical and thermal properties. *Carbon, 69*, 467-480. doi:10.1016/j.carbon.2013.12.050

Wang, P., Chong, H., Zhang, J., Yang, Y., & Lu, H. (2018). Ultralow electrical percolation in melt-compounded polymer composites based on chemically expanded graphite. *Composites Science and Technology, 158*, 147-155. doi:10.1016/j.compscitech.2018.01.022

Wegrzyn, M., Ortega, A., Benedito, A., & Gimenez, E. (2015). Thermal and electrical conductivity of melt mixed polycarbonate hybrid composites co-filled with multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Journal of Applied Polymer Science, 132*(37), n/a-n/a. doi:10.1002/app.42536

Wu, C., Huang, X., Wang, G., L, L., Chen, G., Li, G., & Jiang, P. (2013). Highly Conductive Nanocomposites with Three-Dimensional, Compactly Interconnected Graphene Networks via a Self-Assembly Process. *Advanced Functional Materials, 23*(4), 506-513. doi:10.1002/adfm.201201231

Wu, K., Lei, C., Huang, R., Yang, W., Chai, S., Geng, C., Chen, F., & Fu, Q. (2017). Design and Preparation of a Unique Segregated Double Network with Excellent Thermal Conductive Property. *ACS Appl Mater Interfaces, 9*(8), 7637-7647. doi:10.1021/acsami.6b16586

Xie, X., Li, D., Tsai, T. H., Liu, J., Braun, P. V., & Cahill, D. G. (2016). Thermal Conductivity, Heat Capacity, and Elastic Constants of Water-Soluble Polymers and Polymer Blends. *Macromolecules, 49*(3), 972-978. doi:10.1021/acs.macromol.5b02477

Xu, K., Erricolo, D., Dutta, M., & Stroscio, M. A. (2012). Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/graphite nanoplatelet ensembles. *Superlattices and Microstructures, 51*(5), 606-612. doi:10.1016/j.spmi.2012.03.001

Yahia, I. S., & Mohammed, M. I. (2018). Facile synthesis of graphene oxide/PVA nanocomposites for laser optical limiting: band gap analysis and dielectric constants. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 29*(10), 8555-8563. doi:10.1007/s10854-018-8869-7

Yakuphanoglu, F., & Arslan, M. (2004). The fundamental absorption edge and optical constants of some charge transfer compounds. *Optical Materials, 27*(1), 29-37. doi:10.1016/j.optmat.2004.01.017

Yang, B.-X., Shi, J. H., Li, X., Pramoda, K. P., & Goh, S. H. (2009). Mechanical reinforcement of poly(1-butene) using polypropylene-grafted multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science, 113*(2), 1165-1172. doi:10.1002/app.30056

Yang, S. Y., Lin, W.-N., Huang, Y. L., Tien, H. W., Wang, J. Y., Ma, C. C. M., Li, S. M., & Wang, Y.-S. (2011). Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon, 49*(3), 793-803. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.014

Yargı, Ö. (2010). *Polimer Kompozitlerden Film Oluşumu Ve Oksijen Geçirgenliği.* (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yoon, J. H., Shanmugharaj, A. M., Choi, W. S., & H., R. S. (2011). *Preparation And Characterization Of Polypropylene/Functionalized Graphene Nanocomposites*. Paper presented at the 18th International Conference on Composite Materials.

Yu, A., Ramesh, P., Itkis, M. E., Bekyarova, E., & Haddon, R. C. (2007). Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials. *The Journal of Physical Chemistry C, 111*(21), 7565-7569. doi:10.1021/jp071761s

Yu, X., Zhang, W., Zhang, P., & Su, Z. (2017). Fabrication technologies and sensing applications of graphene-based composite films: Advances and challenges. *Biosens Bioelectron, 89*, 72-84. doi:10.1016/j.bios.2016.01.081

Yuan, M. (2008). *Tunable Conductivity Level In Nanosized Phthalcon/Polymer Composites.* Eindhoven University of Technology, China.

Yuen, S. M., Ma, C. C. M., Chuang, C. Y., Yu, K. C., Wu, S. Y., Yang, C. C., & Wei, M. H. (2008). Effect of processing method on the shielding effectiveness of electromagnetic interference of MWCNT/PMMA composites. *Composites Science and Technology, 68*(3-4), 963-968. doi:10.1016/j.compscitech.2007.08.004

Zaman, I., Kuan, H. C., Meng, Q., Michelmore, A., Kawashima, N., Pitt, T., Luong, L., & Ma, J. (2012). A Facile Approach to Chemically Modified Graphene and its Polymer Nanocomposites. *Advanced Functional Materials, 22*(13), 2735-2743. doi:10.1002/adfm.201103041

Zaman, I., Kuan, H. C., Dai, J., Kawashima, N., Michelmore, A., Sovi, A., Luong, L., & Ma, J. (2012). From carbon nanotubes and silicate layers to graphene platelets for polymer nanocomposites. *Nanoscale, 4*(15), 4578-4586. doi:10.1039/c2nr30837a

Zambrzycki, M., & Fraczek-Szczypta, A. (2018). Conductive hybrid polymer composites based on recycled carbon fibres and carbon nanofillers. *Journal of Materials Science, 53*(10), 7403-7416. doi:10.1007/s10853-018-2062-5

Zare, Y., & Rhee, K. Y. (2018). Evaluation and Development of Expanded Equations Based on Takayanagi Model for Tensile Modulus of Polymer Nanocomposites Assuming the Formation of Percolating Networks. *Physical Mesomechanics, 21*(4), 351-357. doi:https://doi.org/10.1134/S1029959918040094

Zeimetz, B., Glowacki, B. A., & Evetts, J. E. (2002). Application of Percolation Theory to Current Transfer in Granular Superconductors. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems, 29*(3), 359–367. doi: https://doi.org/10.1140/epjb/e2002-00275-9

Zhan, C., Yu, G., Lu, Y., Wang, L., Wujcik, E., & Wei, S. (2017). Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. *Journal of Materials Chemistry C, 5*(7), 1569-1585. doi:10.1039/c6tc04269d

Zhang, Q., Liu, L., Pan, C., & Li, D. (2018). Review of recent achievements in self-healing conductive materials and their applications. *Journal of Materials Science, 53*(1), 27-46. doi:10.1007/s10853-017-1388-8

Zhang, Y., Tan, Y. W., Stormer, H. L., & Kim, P. (2005). Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature, 438*(7065), 201-204. doi:10.1038/nature04235

Zhang, Y., Zhou, Z., Wang, J., Liu, S., & Zhang, Y. (2015). Graphene Nanocomposites in Optoelectronics. In K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, & S. Thomas (Eds.), *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics* (pp. 131-156). Switzerland: Spriger.

Zhao, F., Zhang, G., Zhao, S., Cui, J., Gao, A., & Yan, Y. (2018). Fabrication of pristine graphene-based conductive polystyrene composites towards high performance and light-weight. *Composites Science and Technology, 159*, 232-239. doi:10.1016/j.compscitech.2018.02.013

Zhao, X., Zhang, Q., Chen, D., & Lu, P. (2010). Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. *Macromolecules, 43*(5), 2357-2363. doi:10.1021/ma902862u

Zhou, X., Park, J. Y., Huang, S., Liu, J., & McEuen, P. L. (2005). Band structure, phonon scattering, and the performance limit of single-walled carbon nanotube transistors. *Phys Rev Lett, 95*(14), 146805. doi:10.1103/PhysRevLett.95.146805

Zhu, J., Liu, F., Mahmood, N., & Hou, Y. (2015). Graphene Polymer Nanocomposites for Fuel Cells. In K. K. Sadasivuni, D. Ponnamma, J. Kim, & S. Thomas (Eds.), *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics* (pp. 91-130). Switzerland: Spriger.

Zidan, H. M., Abdelrazek, E. M., Abdelghany, A. M., & Tarabiah, A. E. (2018). Characterization and some physical studies of PVA/PVP filled with MWCNTs. *Journal of Materials Research and Technology*. doi:10.1016/j.jmrt.2018.04.023

Zidan, H. M., & Abu-Elnader, M. (2005). Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films. *Physica B: Condensed Matter, 355*(1-4), 308-317. doi:10.1016/j.physb.2004.11.023

EKLER

Ek A-PMMA/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar

Kompozit	***Modül, E (GPa)***	***Dayanım (MPa)***
Poli Metil Metakrilat/İndirgenmiş Grafen Oksit (PMMA/rGO) (Potts vd., 2011)		
0.00 wt. % rGO	3.43 ± 0.06	58.1 ± 1.95
0.25 wt. % rGO	3.75 ± 0.57	59.5 ± 4.25
0.50 wt. % rGO	4.04 ± 0.22	59.0 ± 4.75
1.00 wt. % rGO	4.28 ± 0.17	53.0 ± 5.55
2.00 wt. % rGO	4.65 ± 0.35	57.0 ± 4.55
4.00 wt. % rGO	4.56 ± 0.18	48.9 ± 1.15
Poli Metil Metakrilat/Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (PMMA/MWCNT) (Makireddi, Kosuri, Varghese, & Balasubramaniam, 2015)		
0.0 wt. % MWCNT	0.467	11.0
1.0 wt. % MWCNT	0.590	14.0
3.0 wt. % MWCNT	0.854	21.0
5.0 wt. % MWCNT	0.930	32.5
10.0 wt. % MWCNT	0.951	43.0
Poli Metil Metakrilat/Karbon Nanotüp/Karbon Nano Fiber (PMMA/MWCNT-PMMA/CNF) (Pal, 2016)		
0.0 wt. % KD	1.87 ± 0.2	27.5 ± 0.8
3.0 wt. % CNT	2.47 ± 0.1	52.5 ± 1.4
3.0 wt. % CNF	2.07 ± 0.2	34.6 ± 1.2

Ek B-PS/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar

Kompozit	***Modül, E (GPa)***	***Dayanım (MPa)***
Polistiren/Grafen (PS/G) (Raza vd., 2018)		
0.00 wt. % G	0.114	10.5
0.10 wt. % G	0.118	12.3
0.30 wt. % G	0.235	12.4
0.50 wt. % G	0.275	13.7
0.07 wt. % G	0.641	16.0
Polistiren/Grafen Oksit (PS/GO) (Wan & Chen, 2012)		
0.0 wt. % GO	1.83	23.0
0.3 wt. % GO	1.97	26.3
0.5 wt. % GO	2.34	32.9
1.0 wt. % GO	3.02	36.1
2.0 wt. % GO	3.58	43.5
Polistiren/Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (PS/MWCNT) (Safadi vd., 2002)		
0.0 wt. % MWCNT	1530 ± 110	19.5 ± 3.0
1.0 wt. % MWCNT	2100 ± 180	24.5 ± 3.0
3.0 wt. % MWCNT	2730 ± 220	25.7 ± 1.2
5.0 wt. % MWCNT	3400 ± 190	30.6 ± 2.7
Polistiren/Çok Duvarlı Karbon Nanotüp (PS/MWCNT) (Elsayed vd., 2015)		
0.0 wt. % MWCNT	0.0116	11.30
1.0 wt. % MWCNT	0.0103	12.70
2.0 wt. % MWCNT	0.0099	5.78
3.0 wt. % MWCNT	0.0957	5.09

Ek C-PVA/KD kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine yapılmış çeşitli çalışmalar

Kompozit	*Modül, E (GPa)*	*Dayanım (MPa)*
Polivinil Alkol /Grafen Oksit/İndirgenmiş Grafen Oksit (PVA/GO-PVA/rGO) (Mo vd., 2015)		
0.0 wt. % GO	2.3 ± 0.1	50 ± 1.4
10.0 wt. % GO	5.3 ± 0.9	195 ± 15
20.0 wt. % GO	8.7 ± 1.0	233 ± 20
30.0 wt. % GO	13.5 ± 1.2	280 ± 18
40.0 wt. % GO	12.5 ± 1.5	243 ± 13
50.0 wt. % GO	11.4 ± 0.7	213 ± 14
10.0 wt. % rGO	2.8 ± 0.5	83.2 ± 2.1
20.0 wt. % rGO	3.0 ± 0.3	75.2 ± 2.7
30.0 wt. % rGO	3.2 ± 0.6	65.7 ± 3.2
40.0 wt. % rGO	4.5 ± 1.0	58.7 ± 5.1
50.0 wt. % rGO	4.8 ± 0.7	51.3 ± 2.4
Polivinil Alkol /Fonksiyonize Az Duvarlı Karbon Nanotüp (PVA/fFWNT) (Hou vd., 2009)		
0.0 wt. % fFWNT	4.34 ± 0.017	80.49 ± 2.29
0.2 wt. % fFWNT	6.33 ± 0.059	122.45 ± 2.87
0.5 wt. % fFWNT	6.80 ± 0.037	127.27 ± 2.63
1.0 wt. % fFWNT	7.10 ± 0.028	132.57 ± 3.82
Polivinil Alkol / Karbon Nanotüp-Grafen Oksit (PVA/CNT-PVA/GO) (Li vd., 2011)		
0.0 wt. % KD	3.1 ± 0.28	57.3 ± 5.1
0.5 wt. % CNT	3.2 ± 0.37	56.2 ± 4.0
1.0 wt. % GO	3.5 ± 0.51	73.4 ± 9.0

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Ad-Soyad : Ömer Bahadır MERGEN

Uyruğu : T.C.

Doğum Yeri : Tekirdağ

Doğum Tarihi : 13.07.1987

Telefon : 0 546 914 6827

Mail : Bahadirmergen@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lise	Tekirdağ Anadolu Lisesi	2005
Lisans	T.Ü. Fen Fakültesi Fizik Bölümü	2010
Yüksek Lisans	T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD	2012
Doktora	T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD	------

İş Deneyimleri

İstanbul Yeniyüzyıl Üniversitesi SHMYO, Öğr. Gör. (2012-2013)

Dokuz Eylül Üniversitesi SHMYO, Öğr. Gör. (2013-)

BİLİMSEL FAALİYETLER

A. Uluslararası yayınlar (SCI – SCI exp.)

1. E. Arda, **Ö.B. Mergen**, Önder Pekcan, “Electrical and optical percolations in PMMA/GNP composite films” Phase Transitions. 91(5), 546-557, (2018) https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1432053
2. **Ö.B. Mergen**, E. Arda, S. Kara, Ö. Pekcan, “Effects of GNP Addition on Optical Properties and Band Gap Energies of PMMA Films” Polym. Compos. (2018) https://doi.org/10.1002/pc.24948
3. E. Arda, **Ö.B. Mergen**, G.A. Evingür, “Electrical, optical and mechanical properties of PS/GNP composite films” Phase Transitions. 91(8), 887-900, (2018) https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1506879

B. Uluslararası bildiri

1. **Ö.B. Mergen**, E. Arda, “Investıgatıon of Electrical And Optical Properties of Polystyrene/Graphene Nanoplatelet (PS/GNP) Composite Films”,V. International Polymeric Composites, İzmir, Kasım 2017, poster bildiri, Uluslararası Hakemli organizasyon
2. **Ö.B. Mergen**, E. Arda, “Electrical And Optical Percolations of Graphene Nanoplatelet Poly(Methylmethacrylate) Composite Films”,Tenth Japanese-Mediterranean Workshop on Applied Electromagnetic Engineering for Magnetic, Superconducting, Multifunctional and Nano Materials, Urla, Temmuz 2017, poster bildiri, Uluslararası Hakemli organizasyon
3. S. Kara, E. Arda, **Ö.B. Mergen**, Ö. Pekcan, “Determination of Optical Band Gap Energies of PMMA/GNP Composite Films” The 5th European Symposium of Photopolymer Science, Mulhouse, France, Eylül 2018, poster bildiri, Uluslararası Hakemli organizasyon