T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON SİYAHI ve BOR NİTRÜR KATKILI İLETKEN POLİETİLEN KOMPOZİT YAPIMI ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ersin ERTÜRK

DANIŞMAN
Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI

Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı

Mühendislik Bilimleri Programı

İSTANBUL-2021

Bu çalışma, 24.12.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı, Mühendislik Bilimleri Programında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI(Danışman)
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

Doç. Dr. Yeşim Müge ŞAHİN
İstanbul Arel Üniversitesi
Mühendislik-Mimarlık Fakültesi

Dr. Öğr. Üyesi İlknur HOŞ
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim süresince desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bilimsel birikimi ve tecrübesiyle çalışmalarıma değer katan kıymetli hocam ve tez danışmanım Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI'ya teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen değerli hocam Dr. Vedat GENÇ'e teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım süresince her zaman yanımda olan ve bu sürecin en önemli destekçileri olan kızım ve eşime şükranlarımı sunarım. Dualarına her zaman ihtiyaç duyduğum aileme, bu süreçteki manevi destekleri için teşekkürü bir borç bilirim. Tek tek isimlerini burada ifade edemesem de şimdiye kadarki eğitim yaşantım süresince üzerimde emeği olan tüm hocalarıma hürmetlerimi sunarım.

Ersin ERTÜRK

Aralık 2021

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ ..... **iv**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **vii**
TABLO LİSTESİ ..... **ix**
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ ..... **x**
ÖZET ..... **xii**
SUMMARY ..... **xiv**
1. GİRİŞ 1
2. GENEL KISIMLAR **6**
2.1. POLİMER VE MONOMER 6
2.2. KOMPOZİTLER 6
2.3. KOMPOZİTLERİN SINIFLANDIRILMASI 7
2.4. NANOKOMPOZİTLER 8
2.4.1. Nanokompozit Türleri 9
2.4.2. Polimer Matrisli Nanokompozitler 9
2.4.3. Polimer Matris Nanokompozitin Özellikleri 10
2.5. POLİMER MATRİS NANOKOMPOZİT İŞLEME TEKNİKLERİ 11
2.5.1. Çözeltide Karıştırma Yöntemi İle Kompozit Oluşturma 11
2.6. POLİMERİK MALZEMELERİN ELEKTRİK İLETKENLİĞİ 12
2.7. İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERDE İLETKENLİK MEKANİZMASI 14
2.8. İLETKEN DOLGULAR 16
2.8.1. Karbon Siyahı 16
2.9. POLİETİLEN 18
2.9.1. Polietilenin Tarihçesi ve Temel Karakterizasyonu 19
2.9.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen 20
2.10. BOR ELEMENTİ 21
2.10.1. Bor Minerali 22
2.10.2. Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları 22
2.11. POLİMERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİĞİNİN ÖLÇÜLMESİ 25

2.11.1. Genel Bilgiler 25
2.11.2. Direnç ve Ohm Kanunu 26
2.12. İLETKENLİK ÖLÇÜM YÖNTEMİ 27
2.12.1. Dört Nokta Prob Tekniği ile Direnç Ölçümü 27
3. MALZEME VE YÖNTEM 29
3.1. MALZEMELER 29
3.2. YÖNTEMLER 30
3.2.1. Karbon Siyahı Dolgulu Kompozitlerin Hazırlanması 30
3.3. ÖRNEKLERE UYGULANAN TESTLER VE ANALİZ ÇALIŞMALARI 33
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) 33
3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri 34
3.3.3. İletkenlik Testleri 34
3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi 34
3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA) 35
4. BULGULAR 36
4.1. FOURİER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI 36
4.2. ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ANALİZİ SONUÇLARI 41
4.3. TARAMALI EKELTRON MİKSORKUBU (SEM) ANALİZLERİ 46
4.4. TERMAL ANALİZ SONUÇLARI 49
4.4.1. DSC ve TGA Analiz Sonuçları 50
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 53
KAYNAKLAR 57
EKLER 63
ÖZGEÇMİŞ 64

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2-1: Kompozitlerin sınıflandırılması. 8

Şekil 2-2:Kullanılan malzeme türlerine göre kompozit türleri[34]. 11

Şekil 2-3:Çözeltide karıştırma yöntemi ile nanokompozit üretimi[36]. 12

Şekil 2-4: Poliasetilen monemer yapısı. 13

Şekil 2-5:İyon hareketleri ile elektrik iletimi[36]. 15

Şekil 2-6: Perkolasyon grafiği. 15

Şekil 2-7: Karbon partiküllerinden oluşan agrega ve aglomera yapıları. 17

Şekil 2-8: Karbon siyahı dolgu oranına karşılık iletkenlik değişimi. 18

Şekil 2-9:Etilen molekülü (C_2H_4) 20

Şekil 2-10: BN Kristal Yapıları a) hBN, b) rBN, c) wBN, d) cBN 25

Şekil 2-11: Dört nokta prob sistemi şematik gösterimi. 28

Şekil 3-1: Deney akış şeması. 31

Şekil 4-1: Farklı IKS dolguları için alınan karşılaştırmalı FTIR sonuçları. 36

Şekil 4-2: FTIR sonuçları a) %5 IKS katkılı YYPE, b) %20 IKS katkılı YYPE. 37

Şekil 4-3: FTIR sonuçları a) Saf YYPE, b) %15 IKS katkılı atık YYPE. 38

Şekil 4-4:hBN ve hBN katkılı numuneye ait karşılaştırmalı FTIR sonuçları. 39

Şekil 4-5: KS ve hBN katkılı örneklerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları. 40

Şekil 4-6: Atık plastik ile hazırlanan numunelerin FTIR sonuçları. 41

Şekil 4-7: Farklı KS dolgularıyla hazırlanan kompozitlerin literatürdeki direnç değerleri [10]. 44

Şekil 4-8: Hazırlanan iletken kompozit numuneler ile yapılan uygulamalar. 45

Şekil 4-9: Kompozit numunler ile iletkenlik uygulamaları, a) devreye akım verildiğinde, b) devreden geçen akım kesildiğinde. 46

Şekil 4-10: Karbon siyahına ait SEM görüntüleri. 46

Şekil 4-11: KS birincil agregasının SEM görüntüleri (a)BP2000, (b)VXC-72, (c)VXC-68 [10]. 47

Şekil 4-12: KS ve hBN katkılı numunelere ait SEM görüntüleri. 48

Şekil 4-13: KS ve hBN katkılı örneklerde KS dağılımları. 49

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: İletken kompozit polimerlerin özdirençleri ve uygulama alanları. 14

Tablo 2.2: Bor minerali ve bileşiklerinin kullanım alanları[52]. 23

Tablo 3.1: Kullanılan YYPE malzemenin özellikleri. 29

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan karbon siyahı dolgusunun özellikleri. 30

Tablo 3.3: Hazırlanan kompozit örnekler ve içerikleri. 32

Tablo 4.1: Hazırlanan kompozit numuneler ve iletkenlik değerleri. 42

Tablo 4.2: Termal analiz için kullanılan kompozit numuneler.....50

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler **Açıklama**

$\boldsymbol{l}$: Uzunluk
$\boldsymbol{J}$: Akım Yoğunluğu
$\boldsymbol{\sigma}$: İletkenlik
$\boldsymbol{\rho}$: Özdirenç
Ω : ohm
$\boldsymbol{A}$: Yüzey Alanı
$\boldsymbol{E}$: Elektrik Alan
$\boldsymbol{R}$: Direnç
Å : Angström
$\boldsymbol{\Delta V}$: Potansiyel Fark

Kısaltmalar **Açıklama**

ATR : Zayıflatılmış Toplam Yansıma
BN : Bor Nitrür
DSC **:** Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DYPE **:** Düşük Yoğunluklu Polietilen
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ICI : Imperial Chemical Industries
IKS : İletken Karbon Siyahı
KS : Karbon Siyahı
LDYPE : Lineer Düşük Yoğunluklu Polietilen
PE : Polietilen
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA : Termogravimetrik Analiz
UV : Ultraviyole
UYMAPE : Ultra Yüksek Moleküler Ağırlıklı Polietilen
YYPE : Yüksek Yoğunluklu Polietilen

ZN : Ziegler-Natta

c-BN : Kübik Bor Nitrür

hBN : Hegzagonal Bor Nitrür

r-BN : Rombohedral Bor Nitrür

w-BN : würstitik Bor Nitrür

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON SİYAHI ve BOR NİTRÜR KATKILI İLETKEN POLİETİLEN KOMPOZİT YAPIMI ve ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ersin ERTÜRK

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Mühendislik Bilimleri Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gökhan ÇAYLI

İletken kompozit polimerlerin; elektronik cihazlar, iletken kaplamalar, sensörler ve medikal cihazlar gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanımı giderek artmaktadır. Kompozitlerin en ilgi çeken ve araştırılan alanlarından biri olan polimer kompozitler, nanoteknoloji alanındaki hızlı gelişmelerle birlikte daha da önem kazanmıştır. Polimerler genellikle yalıtkan olarak kabul edilmekle birlikte, ana matris yapısına iletken dolgu maddeleri eklenerek iletken kompozit malzemelere dönüştürülebilirler. İletken kompozit malzemelerin elektriksel ve mekanik özelliklerinin; farklı polimer ve dolgu malzemeleri seçilerek değiştirilebilir olması, kullanım alanlarını genişletmekte ve bilim dünyasının bu alana olan ilgisini arttırmaktadır. Diğer taraftan endüstriyel alanda kullanımı giderek yaygınlaşan polimerlerin, çevresel sorunları da beraberinde getirdiği bilinen bir gerçektir. Her yıl 10 milyon ton polimerik malzeme dönüştürülmeden çevreye atılmakta veya yakılarak yok edilmektedir. Bu durum sosyal ve çevresel sorunların önemli ölçüde artmasına neden olmakta ve canlı yaşam alanlarını olumsuz etkilemektedir. Özellikle polietilenin dünya plastik atık oranının %41'lik dilimini oluşturduğu rapor edilmektedir. Kullanımda olan polietilen türleri içinde ise yüksek yoğunluklu polietilen büyük bir paya sahiptir. Bu atıkların değerlendirilmesine yönelik önemli çalışmalar olmakla birlikte alternatif yöntemlerin geliştirilerek farklı alanlarda kullanımına dair yeni önerilerin getirilmesi dünyanın geleceği için büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışması kapsamında yeni bir iletken polimer kompozitin yapılması hedeflenmiştir. Bununla birlikte atık plastiklerin iletken polimer kompozit üretiminde kullanımına dair analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kompozit ana matris yapısı olarak yüksek yoğunluklu polietilen kullanılmıştır. Yapıda, iletkenlik katkı maddesi olarak nano boyutlu iletken karbon siyahı tercih edilmiştir. Hazırlanan kompozitlerin elektriksel iletkenliğe sahip olmasının yanında termal özelliklerinin iyileştirilmesi de amaçlanmaktadır. Bu amaç doğrultusunda karbon siyahı dolgu maddesi ile birlikte hegzagonal bor nitrür kullanılarak farklı numuneler hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir. Hazırlanan örneklerin iletkenlik ölçümleri yapılmış, elektron mikroskobu görüntüleri alınarak morfolojik analiz yapılmış, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile katkı maddelerinin etkileşimleri incelenmiştir. Yapılan diferansiyel taramalı kalorimetre testi

ve termogravimetrik analizler ile hazırlanan örneklerin termal özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneyler ve analizler sonucunda; yüksek yoğunluklu polietilen ana matris yapısı için ideal karbon siyahı ve bor nitrür dolgu oranları tespit edilmiştir. Daha sonra iletken kompozit polimer malzeme üretiminde atık plastiklerin değerlendirilmesine yönelik analizler ve değerlendirme çalışmaları yapılmıştır. Gelinen noktada yüksek yoğunluklu polietilen kullanılarak karbon siyahı ve bor nitrür katkılı yeni bir iletken malzemenin üretimi gerçekleştirilmiş olup atık plastiklerin iletken polimer kompozit üretiminde kullanılabileceğine dair önemli bulgular elde edilmiştir.

Aralık 2021, 79 sayfa.
Anahtar kelimeler: polietilen, iletken polimer, kompozit, bor nitrür, karbon siyahı

SUMMARY

INVESTIGATING THE MANUFACTURING AND PROPERTIES OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYETHYLENE COMPOSITES WITH CARBON BLACK AND BORON NITRIDE ADDED

M.Sc. THESIS

Ersin ERTÜRK

Istanbul University-Cerrahpasa
Institute of Graduate Studies
Department of Engineering Sciences

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gökhan ÇAYLI

Usage of conductive composite polymers in many technological applications such as electronic devices, conductive coatings, sensors, and medical devices is increasing steadily. Polymer composites, one of the most interesting and researched areas of composites, have become yet important with the rapid developments in the field of nanotechnology. Although polymers are generally regarded as insulators, they can be converted into conductive composite materials by adding conductive fillers to the main matrix structure. The employed areas of conductive composite materials are expanding and attracting the attention of the scientific world in this field as their electrical and mechanical properties can be changed by choosing different polymers and fillers. However, it is very well known that the excessive usage of polymers in the industry causes detrimental environmental issues. Every year, 10 million tons of polymeric materials are disposed of in the environment without being converted or are destroyed by burning. This situation leads to a significant increase in social and environmental problems and adversely affects the habitats. In particular, it is reported that polyethylene constitutes 41% of the world's plastic waste. High-density polyethylene has a large portion among the polyethylene types in use. It is essential to develop novel methods for the utilization of these wastes and to propose new ideas for their use in various fields. This thesis proposes and produces a novel conductive polymer composite. In the study, high-density polyethylene is used as the main matrix structure of the composite. Nano-sized conductive carbon black is preferred as a conductivity additive in the structure. It is aimed to have electrical conductivity and also improve the thermal properties of the prepared composites. To this end, different samples are prepared by using hexagonal boron nitride together with carbon black filler, and their properties are investigated. Conductivity measurements, morphological analysis (by electron microscope images), and the examination of the interaction of additives (by Fourier transform infrared spectroscopy) of the prepared samples are done. In addition, the thermal properties of the

samples by differential scanning calorimetry test and thermogravimetric analyzes are examined. Ideal carbon black and boron nitride filling ratios are determined for the high-density polyethylene main matrix structure, via the results of the conducted experiments and analyses. Moreover, in the production of conductive composite polymer materials, waste plastics are utilized to be formed an alternative to the usage areas of waste materials. A new conductive material containing carbon black and boron nitride is produced using high-density polyethylene, and analyses and evaluations of the samples are performed. Our findings show that waste plastics can be used in the production of conductive polymer composites.

December 2021, 79 pages.
Keywords: polyethylene, conductive polymer, composite, boron nitride, carbon black

1. GİRİŞ

İletken kompozit polimerlerin; elektronik cihazlar, iletken kaplamalar, sensörler ve medikal cihazlar gibi çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanımı gün geçtikçe artmaktadır[1]. Kompozitlerin en ilgi çeken ve araştırılan alanlarından biri olan polimer kompozitler, nanoteknolji alanında yaşanan hızlı dönüşümlerle daha da önemli hale gelmiştir[2]. Polimer matrisine bir dolgu maddesinin eklenmesiyle, polimer matrisin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek mümkündür. Dolgunun mekanik veya fiziksel özellikleri, matris ile dolgunun birleşimiyle oluşturulan kompozitlerde şaşırtıcı özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar. Polimerler genellikle yalıtkan olarak kabul edilse de ana matris yapısına iletken dolgular eklenmesiyle iletken kompozit malzemelere dönüştürülebilirler[4]. İletken kompozit malzemelerin elektrik ve mekanik özelliklerinin; farklı polimer ve dolgu malzemeleri seçilerek değiştirilebilir olması, kullanım alanlarını genişletmekte ve bilim dünyasının bu alana olan ilgisini arttırmaktadır[1,2,3]. Bu alana artan ilgi, farklı ihtiyaçlara alternatif çözümlerin geliştirilmesinin önünü açmakla birlikte teknolojik alanda yaşanan ilerlemeleri de desteklemektedir. Polimerler 10^{15}ohm.m mertebesindeki dirençleri ile yalıtkan sınıfında yer almaktadır. Malzeme bilimciler bu yalıtkan polimerleri; karbon siyahı, karbon lifler, metal parçacıklar veya polianilin gibi iletken polimerler ile harmanlayarak iletken yapılar oluşturmayı başarmışlardır[4]. Bu konuda yapılan çalışmalar 1950'lerde başlamış olup günümüze kadar çeşitli iletkenlik mertebesinde kompozit malzemeler üretilmiş ve farklı alanlarda kullanıma sunulmuştur. Öyle ki yalıtkanlık seviyesi olarak kabul edilen 10^{15} ohm.m ile metalik iletkenlik seviyesi olarak kabul edilen 10^{-7} ohm.m direnç aralığında çeşitli kompozit malzemelerin üretildiği bilinmektedir[5]. Bu gelişim sürecinde yarı iletken malzemelerin geliştirilmesinden[6] elektromanyetik kalkanlama[7] teknolojisine kadar farklı alanlarda kullanılan iletken polimer malzemeler, günümüzde sensör uygulamaları ile karşımıza çıkmaktadır[8]. Metalik iletken ile karşılaştırıldığında, iletken polimer kompozitler, şekillendirme kolaylığı, düşük yoğunluk ve geniş elektrik iletken aralığının yanı sıra korozyon direnci gibi avantajlara sahiptir[4]. Bu nedenle metal dolgulu iletken kompozitlere alternatif olarak görülmektedir.

Günümüzde iletken polimer yapımında kullanılan en yaygın malzemeler karbon temelli dolgu malzemeleridir. Bunların başında ise karbon siyahı gelmektedir. Bunun nedeni ise karbon siyahı parçacıklarının metal tozu gibi diğer iletken katkı maddelerine kıyasla, zincir benzeri agrega yapıları nedeniyle iletken bir ağ oluşturma eğiliminin çok daha yüksek olmasıdır[4]. Ek olarak, karbon siyahı yüzeyleri; yapıda iletkenliği sağlayan serbest elektronları yakalayarak iletkenliğin azalmasına sebep olan oksijen ve hidrojeni yakalayacak aktif gruplar içermektedir. Karbon siyahına alternatif olabilecek malzemelerden olan karbon fiber ise üretim aşamasında çok yüksek sıcaklıklara çıkıldığından hidrojen ve oksijen ile etkileşime girecek yapılar bulunmamaktadır.

İletken kompozit yapılarda, dolgu maddelerinin türü iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu noktada dikkat edilmesi gereken bir diğer unsur da kullanılan polimerin türü başka bir ifadeyle ana matris malzemesi ve dolgu malzemesinin ana matris malzemesi ile gösterdiği uyumdur[9]. Ek olarak farklı karbon siyahı türlerinin de farklı iletken özellik gösterdiğini doğrulayan çalışmalar bulunmaktadır. Karbon siyahının iletkenliğini etkileyen temel unsurlar; karbon siyahının elde edildiği hammadde türü, tanecik boyutu, yoğunluğu ve üretim tekniği olarak sıralanabilir[10]. Genel olarak daha küçük parçacık boyutuna, daha düşük yoğunluğa ve yüksek düzeyde parçacık gözeneğine sahip olan karbon siyahları daha iyi iletkenlik elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde karbon siyahı ile birlikte kullanılan polimer malzemeler ile ilgili önemli bilimsel yayınlar olduğu tespit edilmiştir. Mallette ve diğ., çeşitli karbon siyahı(KS) türleri ile doldurulmuş polietilen(PE) ve yüksek yoğunluklu polietilen(YYPE) karışımlarının reolojik ve elektriksel özelliklerini incelmişler ve yüksek partikül-polimer etkileşimlerini göstermişlerdir. Yüksek yapılı KS fazı içeren YYPE, PE matrisine dağıtıldığında yüksek iletkenliklere ulaşılmıştır[11]. Probst ve Grivei benzer şekilde farklı KS dolgu oranları için polipropilen(PP) ve PE ile hazırladıkları kompozitlerin iletken özellik gösterdiğini tespit etmişlerdir[12]. Fathi ve diğ. ise yaptıkları çalışmada düşük yoğunluklu polietilen (DYPE) ile hazırlanan KS katkılı kompozitler için optimum dolgu oranını tespit etmeye çalışmışlardır. İdeal iletkenlik için bir oran buldukları çalışmada, KS konsantrasyonunu belirli bir seviyenin üzerine çıkarmanın iletkenliği olumsuz etkilediğini tespit etmişlerdir[12]. Farklı polimerler ile farklı dolgu malzemelerinin etkileşimlerinin araştırıldığı çalışmalara ek olarak, hazırlanan kompozitlerin sıcaklık değişimleri ile iletkenlik mekanizmasının nasıl

değiştiğinin araştırıldığı bilimsel çalışmalar da yürütülmektedir. Özellikle elektronik ekipman üretiminde iletken malzemelerin sıcaklık değişimlerine verdikleri tepkiler ve iletkenlik davranışları önem arz etmektedir[13]. Bu konuda Yui ve diğ. yapmış olduğu çalışmada, YYPE ile KS kullanılarak kompozitler hazırlanmışlardır. Hazırlanan kompozitlerin sıcaklık değişimden çok fazla etkilenmediği ve KS türünün iletkenlik üzerine etki değerinin diğer polimer malzemelere kıyasla daha düşük kaldığı tespit edilmiştir[13]. Buradan hareketle YYPE'nin termal özelikleri ile bu alanda önemli bir malzeme olarak öne çıktığı söylenebilir. Yapılan çalışmalar; KS kullanılarak hazırlanan kompozit yapılarda, karbon siyahının iletken hatlar oluşturmak için bir araya gelme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Yui ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma bu bilgiyi doğrulamaktadır. Ayrıca bu çalışmada YYPE moleküllerinin karbon yüzeyleri ile güçlü bir şekilde etkileşime girdiği ve KS parçacıklarının seçici olarak YYPE alanlarında yer aldığını gözlemlenmiştir[13].

İletken polimer kompozitler ile ilgili yapılan çalışmalar hakkında genel bir değerlendirme yapıldığında; bu alana olan ilginin her geçen gün arttığını yapılan bilimsel çalışma istatistiklerine bakarak söylemek mümkün. Öyle ki Web of Science veri tabanına kayıtlı akademik platformlardaki veriler incelendiğinde, iletken polimer kompozitler konulu 12000 yayının yapıldığı görülmektedir[14]. Bu istatistikler iletken polimer kompozitlerin kullanım alanlarının genişlediğini göstermekle birlikte çözülmesi gereken problemlerin ve araştırılması gereken parametrelerin de fazla olduğunun bir göstergesi olarak kabul edilebilir. Özellikle elektronik endüstrisinde çözülmeyi bekleyen sorunlar olduğunu söylemek mümkün. Gelişen teknoloji ile birlikte tasarlanan mikro ve nano ölçekli sistemlerde daha fazla bileşen daha küçük hacimlerde bir araya getirilmeye çalışılmaktadır. Bu sistemlerin çalışması sırasında açığa çıkan ısı, sistemin performansını olumsuz etkilemekle birlikte sistem güvenliğini tehlikeye atmaktadır. Bu problemleri bilim insanları uzun bir süredir çözmeye çalışmaktadır. Bu bağlamda, elektronik cihazların performansını ve güvenirliğini korumak için verimli termal yönetim kritik önem taşımaktadır. Ayrıca ışık yayan diyotlar, esnek ve giyilebilir elektronikler gibi teknolojik ürünlerin geliştirilmesi yeni termal ve iletken özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine bağlıdır[15]. Termoplastik malzemelerin termal iletkenliği tipik olarak kristallik derecesi ile artmaktadır[16]. Örnek vermek gerekirse PE gibi yarı kristalin polimerler, poliasetilen gibi amorf polimerlerden daha yüksek termal iletkenliğe sahiptir. Yarı kristalin polimerler arasında YYPE yüksek kristallik derecesi ile yüksek termal iletkenliğe sahiptir[17]. Polimerlerin hafiflik, işlenebilirlik ve korozyon dayanıklılığı gibi özellikleri bir çok alan için

vazgeçilmezdir. Bu özellikler korunarak termal iletkenliğin geliştirilmesi önemli bir konudur ve YYPE için bu alanda yapılan bir çok çalışma bulunmaktadır. Ayrıca maliyet açısından önemli bir avantaja sahip olan YYPE'nin otomobil sanayisinden biyomedikal teknolojilerine uzanan geniş bir uygulama alanına sahip olduğunu söylemek mümkündür[17].

Yaygın kullanım alanı, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından sağladığı avantaj ve iletken kompozitlerde verimli sonuçları sebebiyle YYPE üzerinde daha fazla çalışmanın yapılması değerli görülmektedir. Bu değerlendirmeler ile birlikte alternatif katkı maddeleri ile özelliklerinin geliştirilmesi gereken bir malzeme olarak öne çıktığı için bu çalışma kapsamında ana matris malzemesi olarak YYPE seçilmiştir. Bu malzemeye farklı oranlarda KS dolgusu katılarak iletken bir yapı elde edilmesine ek olarak hegzagonal bor nitrür eklenmesi düşünülmüştür. Böylece elde edilecek kompozit malzemenin iletkenlik özellikleri ile birlikte termal ve fiziksel özelliklerinin geliştirilebileceği düşünülmüştür. Bu kapsamda örnekler hazırlanarak analiz çalışmalarının yapılması hedeflenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin karakteristik davranışlarıyla ilgili bilimsel sonuçların paylaşılması ve literatürdeki malzemelere alternatif bir malzemenin elde edilmesi amaçlanmıştır.

Ayrıca elde edilen sonuçların değerlendirilmesi, başka bir ifadeyle elektriksel ve termal iletkenlik konusunda optimum bir seviye bulunduktan sonra çalışmada atık YYPE ile denemeler yapılması hedeflenmiştir. Zira plastiklerin sağladığı avantajlar her geçen gün kullanım alanlarının genişlemesini sağlarken bir taraftan da ortaya çıkan atıklar sebebiyle çevresel sorunların büyümesine yol açmaktadır. Bu kapsamda çevresel duyarlılık ile atıkların değerlendirilmesine yönelik çalışmalara ihtiyaç duyulduğu açık bir gerçektir. 1960'lardan bu yana küresel plastik üretiminde 20 kat artış yaşanmış ve 2018'de 360 milyon tona ulaşmıştır. Önümüzdeki 20 yılda ise iki katına çıkması beklenmektedir[19]. Plastik atıkların geri dönüşümünün önünde; toplama, ayrıştırma, temizleme gibi engellerin yanında hetorejen yapıdaki plastikler için önerilen yöntemlerin kısıtlı ve maliyetli olması gibi engeller de bulunmaktadır. Plastiklerin geri dönüşümündeki bu kısıtlar, dünya çapında her yıl 10 milyon ton polimerik malzemenin dönüştürülemeden çevreye atılmasına veya yakılarak imha edilmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda sosyal ve çevresel sorunlar giderek büyümekte ve canlı yaşam alanlarını olumsuz etkilemektedir. Her yıl üretilen tüm plastik atıklar arasında poliolefinler ana grubu oluşturmaktadır. Özellikle PE endüstriyel alanda yoğun bir kullanıma sahip olup dünya plastik atık oranının %41'lik dilimini oluşturmaktadır[20]. PE türleri içinde

ise YYPE büyük bir paya sahiptir. Bu atıkların değerlendirilmesine yönelik önemli çalışmalar olmakla birlikte alternatif yöntemlerin geliştirilerek farklı alanlarda kullanımına dair yeni önerilerin getirilmesi, dünyanın geleceği için büyük önem taşımaktadır. Bu tez kapsamında; yapılan çalışmalara katkı sağlamak ve atık malzemelerin kullanım alanlarına alternatif oluşturmak amaçlanmıştır. Diğer taraftan iletken kompozit polimer malzeme üretiminde atık plastiklerin değerlendirilmesine yönelik analizler ve değerlendirme çalışmaları yapılarak elde edilen sonuçların paylaşılması hedeflenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1.POLİMER VE MONOMER

Polimer; Yunanca kökenli bir kelime olup, poli "çok" ve meros "parça" kelimelerinden türetilen çok parçalı anlamına gelmektedir. Polimerler, monomer adı verilen birçok küçük birimin yinelenerek bağlanması ile oluşan büyük moleküllerdir[21]. Polimerler; karbonun hidrojen, oksijen, azot ve diğer organik ya da inorganik elementler ile oluşturduğu monomer gruplarındaki bağın koparılarak uzun ve zincirli bir yapıya dönüştürülmesiyle elde edilir[22]. Aynı tip monomerlerin oluşturduğu polimerlere homopolimer, farklı tipte birden fazla monemerin oluşturduğu yapıya ise kopolimer denir. Bir kimyasal tepkimede polimer oluşumu ise polimerleşme olarak isimlendirilmektedir[21]. Polimerler doğal veya yapay olabilirler. Doğal polimerlere karbonhidratlar, nükleik asitler (DNA ve RNA) ve proteinler örnek olarak verilebilir. En yaygın kullanıma sahip yapay polimerlere ise polietilen, teflon, naylon ve poliüretan örnek olarak verilebilir. Bu örnekleri çoğaltmak mümkün olmakla birlikte dünyada polimer üretimi her geçen gün artmakta ve kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri'nde yıllık polimer üretimi 40 milyar kg seviyesine ulaşmış olmakla birlikte istatistikler 2050 yılında yıllık plastik üretiminin 1,1 milyar tona ulaşacağını göstermektedir[22,23]. Çevre sorunları sebebiyle alınan önlemler bu beklentinin daha aşağıda gerçekleşmesi yönünde yeni tahminler yapılmasına olanak tanımıştır. Polimer endüstrisinin bu denli büyümesinin nedeni yapay polimerlerin günlük yaşantımıza diğer yapay organik bileşiklerden daha fazla girmiş olmasıdır. Arabaların, oyuncakların, paketleme malzemelerinin, giysilerin, lastiklerin ve boyaların büyük bir bölümü yapay polimerlerden oluşmaktadır[22].

2.2.KOMPOZİTLER

Kompozitler; farklı bir ara yüz ile ayrılmış, birden fazla farklı fazların veya malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşan malzemeler olarak tanımlanabilir. Farklı yapılar bir araya getirilerek, herhangi bir bileşen tarafından tek başına elde edilemeyen daha faydalı yapısal veya işlevsel özelliklere sahip ürünler elde etmek için kompozit oluşturma yöntemleri kullanılmaktadır[24]. Kompozitler; düşük ağırlık, korozyon direnci, yüksek yorulma mukavemeti, üstün termal iletkenlik, ayarlanabilir elektriksel iletkenlik gibi özellikleri sebebiyle uçak yapımından tıbbi

ekipmana, sensör teknolojisinden uzay araçlarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir[25]. Kompozitlerde bileşenler tekil olarak özelliklerini korurken, bileşim sonucu ortaya çıkan yapı farklı özellik gösterir.

Kompozitteki primer faz matristir; sürekli olmakla birlikte dispers (takviye) fazı tutmaktadır. Ayrıca esnek olduğu söylenebilir. Dispers faz, matris içinde sürekli veya rastgele düzenlerde bulunabilir.

Polimer kompozitlerde matris, polimer reçineden oluşmaktadır. Takviye ortamı olarak günümüzde yaygın olarak fiber malzemeler kullanılmakla birlikte farklı malzemeler ile çalışmalar da yapılmaktadır. Matris ve takviye faz arasındaki etkileşim zayıf sürtünme kuvvetleri şeklinde olabileceği gibi kuvvetli kimyasal bağların oluşması da mümkündür. Bu bakımdan etkileşimlerin kullanılan malzemeye göre farklılık göstereceği ifade edilebilir.

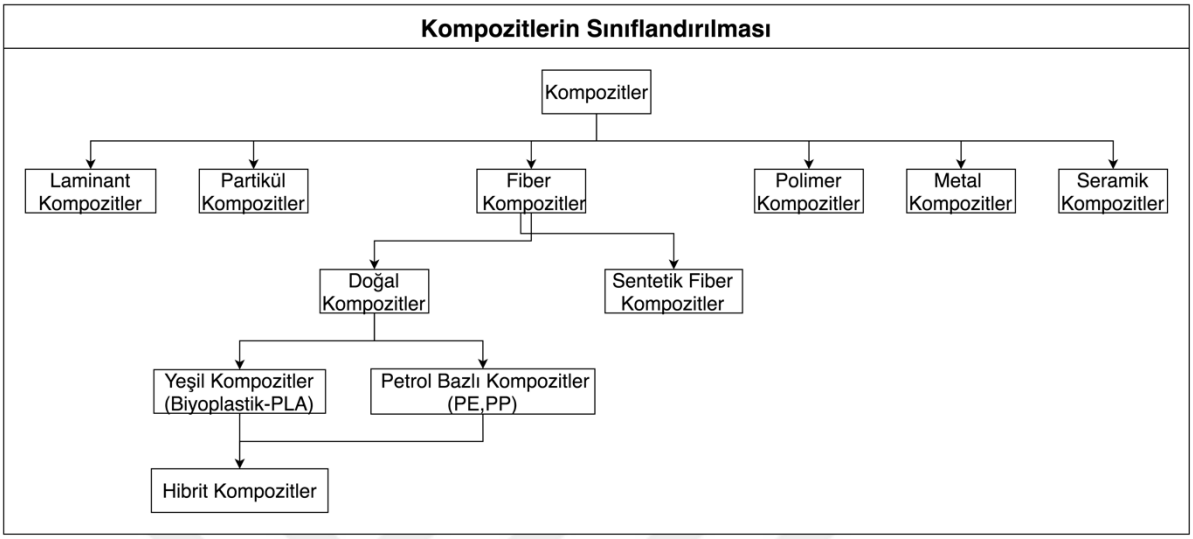
Kompozit uygulamalarda üretim süreçlerinin kolay olması sebebiyle polimer matris kompozitler çok yaygın kullanılmaktadır. Kırılmaya, aşınmaya, delinmeye ve korozyona karşı dayanıklı olan ve hafifliği ile öne çıkan polimer kompozitler, termal genleşmelerinin yüksek ve termal dirençlerinin düşük olması gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

Yapısal uygulamalarda kullanılan kompozitlerin genel özellikleri şu şekilde özetlenebilir; iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelmesiyle oluşurlar, mekanik olarak ayrılabilir malzemelerden oluşurlar ve bazı durumlarda bileşenlerinin özelliklerinden çok farklı özellik gösterebilirler [26].

2.3.KOMPOZİTLERİN SINIFLANDIRILMASI

Matris fazına göre kompozitleri metal matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler ve polimer matrisli kompozitler olarak sınıflandırmak mümkünüdür (Şekil 1.1) [27]. Kompozitleri partiküllü kompozitler, lifli kompozitler ve laminat kompozitler olarak takviye türlerine göre sınıflandırmak da mümkündür. Ayrıca lifli kompozitler doğal(biyolif) veya sentetik lif bazında alt bölümlere ayrılabilir. Biyofiber içeren kompozitler, biyofiber kompozitler olarak adlandırılır. Ek olarak kompozitler biyolojik olarak parçalanamayan matris ve biyolojik olarak parçalanabilen matris olarak farklı sınıflara da ayrılabilirler[28]. Doğal/biyofiber ve biyolojik olarak parçalanabilen polimerlerden yapılan biyo-bazlı kompozitler yeşil kompozitler olarak

anılmaktadır. Bunlar ayrıca hibrit kompozitler ve tekstil kompozitleri olarak alt bölümlere ayrılabilir.



Şekil 2-1: Kompozitlerin sınıflandırılması.

2.4.NANOKOMPOZİTLER

Nanokompozitler, boyutları nanometre aralığında bulunan fazlardan birine sahip olan kompozit malzemelerdir. Nanokompozitler, üstün özellikleri nedeniyle mikrokompozitlerin alternatifi olarak değerlendirilmektedir[29]. 1991 yılında karbon nanotüplerin keşfi ve bunların nanokompozitlerin üretiminde kullanılması ile bu alanda önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için nano boyutlu dolgu bileşenlerinin eklenmesiyle elde edilen nanokompozitler; farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip iki ya da daha fazla bileşen veya fazdan oluşan ve farklı bir ara yüz ile ayrılan malzemelerdir[30]. Genellikle yapıda daha fazla miktarda bulunan bileşene matris, özellikleri iyileştirmek için eklenen malzemeye takviye veya katkı malzemesi denir ve nano boyutlara sahiptir. Nanokompozit terimi, boyutlardan birinin nano aralıkta olduğu son derece geniş bir malzeme yelpazesini tanımlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Nanokompozitlerin geleneksel kompozitlere göre daha avantajlı olduğu söylenebilir. Bu avantajlardan bahsetmek gerekirse; geleneksel kompozit malzemelerde kullanılan dolgu miktarına oranla daha az katkı maddesi ile istenilen özellikler elde edilebilmektedir. Buna ek olarak daha az dolgu malzemesi eklenerek sonuca gidildiğinden daha hafif malzemeler elde edilebilmektedir. Diğer taraftan termal, kimyasal, mekanik, optik,

manyetik ve elektriksel özellikler, katkı malzemesinin türü ve boyutları ile ilişkili olduğundan bu özelliklerin geliştirilmesinde başarılı sonuçlar elde edilebilmektedir.

2.4.1. Nanokompozit Türleri

Nanokompozitler, takviye malzemelerinin türlerine ve yapımında kullanılan matris malzemelerine göre sınıflandırılır. Matris malzemesinin tipine göre nanokompozitler genellikle üç sınıfa ayrılır[31]. Bunlar sırasıyla; polimer matris nanokompozitler, seramik matrisli nanokompozitler ve metal matris nanokompozitlerdir.

2.4.2. Polimer Matrisli Nanokompozitler

Polimer nanokompozitler, matris malzemesi olarak polimere sahip olup takviye malzemesi olarak nano katkılar kullanılan malzemelerdir. Katkı maddeleri tek boyutlu (nanotüpler ve lifler), iki boyutlu (kil gibi katmanlı malzemeler) veya üç boyutlu (küresel parçacıklar) olabilir. Polimer nanokompozitler sahip olduğu alev geciktirme, aşınma direnci, manyetik, elektrik ve optik özellikler sebebiyle akademik çalışmalarda ve endüstride önemli ölçüde ilgi görmektedir. Tipik bir polimer kompozit, polimer (matris) ve dolgu maddesinin (takviye) bir kombinasyonudur. Takviye malzemesi seçimi uygulamalara bağlıdır. Polimer matrisi ve dolgu maddeleri genellikle zayıf moleküller arası kuvvetlerle bağlanır, ancak bazı durumlarda kimyasal bağlanma da kullanılır. Kompozitteki dolgu malzemesi, atomik veya moleküler seviyede (nanometre mertebesinde) dağılır ve matris malzeme ile kimyasal bağ oluşturulursa; kompozit malzemenin mekanik özelliklerinde dikkate değer gelişmeler görülür ve bazı yeni ve beklenmedik özellikler elde edilebilir[29].

Deneysel araştırmalar, nano ölçekli katkı maddelerinin malzeme özelliklerini şaşırtıcı bir şekilde değiştirdiğini göstermiştir. Yüksek yüzey alanına, yüksek yüzey enerjisine ve genellikle anizotropik geometriye sahip nanopartiküllerin polimer matrisine dahil edilmesi, partiküller arası mesafeyi azaltmakta ve etkileşim gücünü arttırmaktadır. Bu nedenle buradaki fiziksel ve kimyasal etkileşimlerin dikkatli bir şekilde incelenmesi ve meydana gelen değişim nedenini açıklayacak yeni yaklaşımların geliştirilmesi gerekebilmektedir[32].

Spesifik özelliklere sahip polimer matrisli nanokompozitlerin üretilmesi zorlu bir konudur. Literatürde, katmanlı malzemeler ve karbon nanotüpler içeren polimer nanokompozitlerin hazırlanması için birçok işlem tarif edilmiştir. Yaygın yöntemler; In situ polimerizasyon tekniği, çözeltiden polimerin interkalasyonu, polimer ve dolgu maddelerinin doğrudan karıştırılması, eriyik interkalasyonu, şablon sentezi ve sol-jel işlemi şeklinde sıralanabilir.

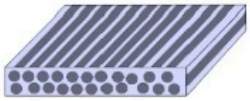
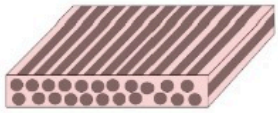
Eriyik harmanlama yönteminin, nispeten daha yeni bir nanokompozit imalat süreci olduğu söylenebilir. Bu işlemde, viskoz bir sıvı oluşturmak için polimerler eritilir. Nanopartiküller, yüksek sıcaklıkta difüzyon ile birlikte yüksek kesme hızı vasıtasıyla polimer matrisine eklenir. Nanokompozitler daha sonra ya sıkıştırmalı kalıplama ya da enjeksiyonlu kalıplama ile üretilir.

2.4.3. Polimer Matris Nanokompozitin Özellikleri

Nanokompozitlerin özellikleri, bileşenlerin özelliklerine bağlı olmakla birlikte aşağıda sıralanan hususlar da yeni oluşan malzemenin özelliklerinde etkili rol oynamaktadır [33].

- Nanokompozit üretiminde kullanılan yöntem ve izlenen süreç
- Dolgu malzemelerinin türleri ve yönelimleri
- İki fazın karışma derecesi
- Matris ara yüzündeki yapışma türü
- Nanoparçacıkların hacim oranı
- Nanodolgu malzemelerinin boyutu ve şekli
- Sistemin morfolojisi

Nanokompozitlerin gelişmiş özelliklerini elde etmek için, nano boyutlu partiküller matris malzemesinde düzgün bir şekilde dağılmalı ve homojen bir yapı elde edilmelidir. Aksi takdirde partikül yığılması(topaklanma) olur ve nanokompozitlerin özellikleri bozulur. Dahası bu yığınlar malzemenin özellik geliştirmesini sınırlar. Kullanılan malzeme türlerine göre kompozitlerin yapısına dair şematik gösterim Şekil 2.2'de sunulmuştur. İyi polimer özelliklerine sahip olmak için, ana polimerin nanodolgu malzemesi yüzeyi ile kimyasal veya fiziksel olarak çok iyi etkileşime sahip olması gerekir. Ara yüzde meydana gelen iyi yapışmanın, tabakalar arası kesme mukavemetini, korozyon direncini, dielektrik özellikleri ve termal kararlılığı geliştirmede etkili olduğu bilinmektedir[29].

Kullanılan Malzeme Türlerine Göre Kompozitlerin Yapısı		
		
Polimer Matris Kompozitler	Seramik Matris Kompozitler	Metal Matris Kompozitler
Ana Mimari: Lif Kompozit Kullanılan Materyaller; Lif Yapı: Cam, Karbon Matris: Epoksi, Polyester	Ana Mimari: Lif Kompozit Kullanılan Materyaller; Lif Yapı: SiC, Karbon Matris: SiC, Karbon, ZrB2	Ana Mimari:Partikül Kullanılan Materyaller; Lif Yapı: SiC Matris: Aluminyum, Titanyum, Magnezyum

Şekil 2-2:Kullanılan malzeme türlerine göre kompozit türleri[34].

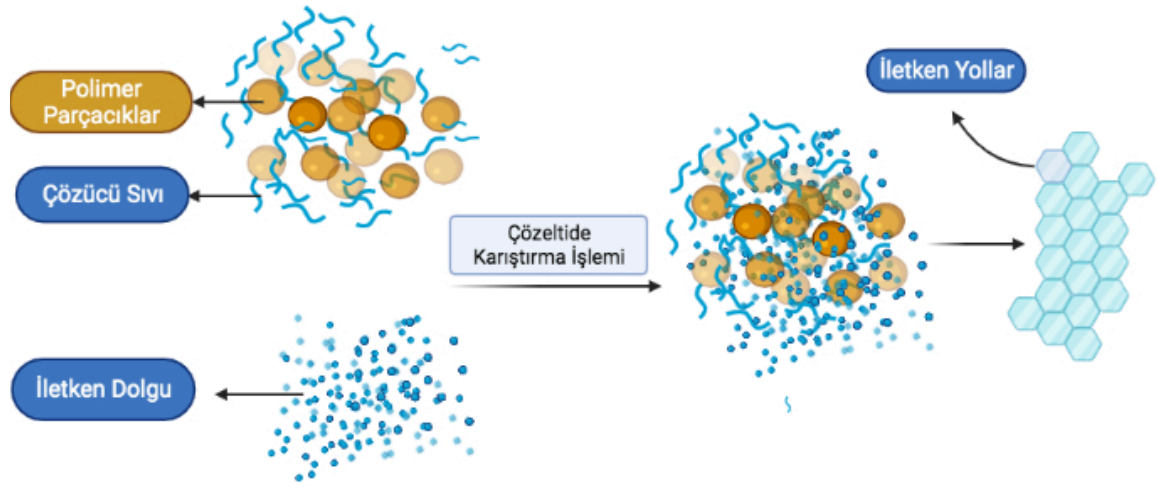
2.5.POLİMER MATRİS NANOKOMPOZİT İŞLEME TEKNİKLERİ

Polimer matrisli nanokompozitler, kimyasal veya mekanik işlemle üretilebilirler. Polimer matris içinde nano parçacıkların düzgün ve homojen dağılımı, polimer nanokompozit imalatında karşılaşılan en büyük problemlerden biridir. Nanodolgu maddeleri, polimer matrisinde yığınlar oluşturma eğiliminde olup bu durum nanokompozitlerin özelliklerini bozabilmektedir. Araştırmacılar, karmaşık polimerizasyon reaksiyonları veya dolgu malzemelerinin yüzey modifikasyonu yoluyla nanodolgu maddelerini polimer matrisi içinde homojen bir şekilde dağıtmak için birçok yöntem denemiştir[35]. Çoğunlukla polimer nanokompozit üretmek için kullanılan yöntemler; yerinde polimerizasyon, sol jel yöntemi, nanodolgu maddelerinin doğrudan polimer ile karıştırılması, eriyik birleştirme ve solvent çözücü(çözeltide karıştırma) şeklinde sıralanabilir. Bu çalışmada solvent çözücü ile martis hazırlanmış ve katkı maddeleri eklenmiştir.

2.5.1. Çözeltide Karıştırma Yöntemi İle Kompozit Oluşturma

Çözeltide karıştırma yöntemi, matris polimerin uygun çözücüde çözünerek katkı maddesinin eklenmesi prensibine dayanmaktadır. Polimer öncelikli olarak, toluen, ksilen veya benzen gibi bir çözücü içinde çözünür. Bu süreç bazı kaynaklarda polimerin çözücü içinde şişirilmesi olarak

tanımlanmaktadır. Polimerlerin çözücü içinde çözünmesi için gerekli süre ve ortam sıcaklığı önemli parametrelerdir. Çözünen polimer yapıya katkı maddeleri eklenerek çözelti karıştırılır. Karıştırma sırasında katkı maddeleri polimer zincirlerinin ara katmanlarına girer ve ara katmanlardaki çözücünün yerini alarak yapıya katılmış olur. Yeterince karıştırılan çözelti içindeki çözücü madde buharlaştırılarak ortamdan uzaklaştırılır ve kompozit madde elde edilmiş olur[36]. Bu yöntemin polimer ve katkı maddelerinin homojen bir şekilde karışmasını sağlamak için kullanılabilecek en iyi kompozit hazırlama teknikleri arasında olduğu belirtilmekle birlikte kullanılan çözücülerin maliyeti ve ortamdan uzaklaştırmak için harcanan enerji ve zaman, yöntemin yaygın kullanımını kısıtlamaktadır[37]. Çözeltide karıştırma yöntemi ile kompozit oluşturma süreçleri Şekil 2.3'de şematize edilmiştir[36].

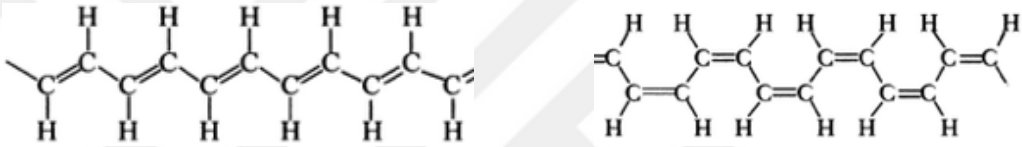


Şekil 2-3:Çözeltide karıştırma yöntemi ile nanokompozit üretimi[36].

2.6.POLİMERİK MALZEMELERİN ELEKTRİK İLETKENLİĞİ

Polimer malzemelerdeki elektrik iletkenliği, bir elektronik iletkenlik olmakla birlikte iletkenliğin metaller düzeyinde olmadığı bilinmektedir. Metallere oranla düşük iletkenlik seviyesi, konjugasyonun düşük olduğunu ve polimerlerin yarı iletken sınıfına dahil olduğunu göstermektedir. Polimerlerin iletkenlik özelliklerini geliştirmek için kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle; kopolimer, kompozit veya blendler hazırlanmakta olup üretim sırasından yapılan çeşitli işlemlerle elektriksel özellikleri iyi seviyede nanokompozitler

yapılabilmektedir. Bilim dünyasındaki yaygın görüş, iletken polimerlerin teknoloji dünyasında önemli gelişmelere yol açacağı yönündedir. Karbon katkılı kompozit polimerler, üretildiği ilk yıllarda yalıtkanlık özellikleri öne çıkan malzemeler olarak ilgi görmüştür. Günümüzde bu yaklaşım kendiliğinden iletken özellik gösteren polimerlerin keşfi ile değişmiş durumdadır. İlk iletken plastik malzemeler aromatik bileşiklerin oksidatif kutublajı çalışmaları sırasında BASF plastik araştırma laboratuvarında keşfedilmiştir[38]. Bu çalışmalarda polyphenylene ve polythiophene polimerler yapılmış ve elektrik iletkenlikleri dikkate değer oranda arttırılmıştır. 1977 yılında iletken polimerlerin keşfiyle farklı alanlarda dikkat çekici uygulamalar yapılmaya başlanmıştır. İletken polimerler hafif ve küçük devre elemanlarının geliştirilmesinden renk değiştiren akıllı pencere teknolojisine kadar farklı alanlarda kullanılmıştır. Şekil 2.4'de iyi bir iletken olan poliasetilenin monemer yapısı gösterilmiştir[39].



Şekil 2-4: Poliasetilen monemer yapısı.

İletken bir polimerin temel özelliği, polimerin ana omurgası boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların bulunmasıdır. Konjugasyonda da karbon atomları arasındaki bağlar tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Yapıda bulunan kuvvetli sigma ve daha zayıf olan pi bağlarının bulunmasına rağmen, konjugasyon polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Ancak bu yapıya dopant maddelerin eklenmesiyle iletkenlik arttırılabilir[38]. Polimerlerin elektrik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar sağlamaktadır. Polimer yapısına iletkenliği sağlamak amacıyla elektronlar dop işlemiyle verilebilir veya elektronlar alınarak artı yüklü boşluklar oluşturulabilir. Doplama; bir çok yarı iletkende bant aralığı mesafesinin safsızlıklar eklenerek kontrol edilmesi olarak tanımlanmaktadır. İletken polimerde iletkenlik mekanizması bu boşluklar üzerinden de açıklanabilir. Dop işlemiyle ortaya çıkan artı yüklü boşluğu doldurmak için atlayan bir elektron geldiği yerde de bir boşluk oluşturur. Bu durum polimer zincir boyunca kendini tekrar eder ve elektrik iletilmiş olur. Yüksek iletkenlik özellik gösteren ilk polimer, trans poliasetilendir (trans

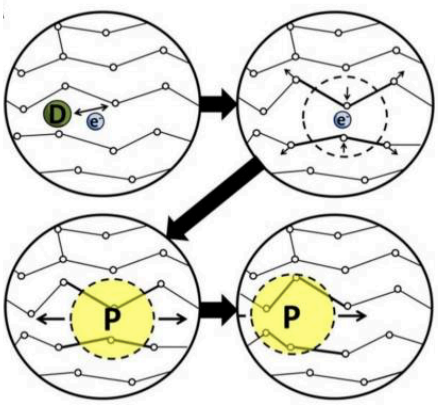
$-(CH)_n$)[38]. İletken kompozit polimerlerin direnç değerlerine göre sınıflandırılması ve kullanım alanlarına dair özet bilgiler Tablo 2.1'de sunulmuştur[34].

Tablo 2.1: İletken kompozit polimerlerin özdirençleri ve uygulama alanları.

Direnç (Ω.cm)	Uygulama Alanı&Ürünler
10^{14} 10^{12} Yalıtkan	Yalıtkan malzeme üretimi
10^{10} 10^{6} Yarı iletken	Anti statik malzemeler; yatık tankları, anti-statik depolama, elektrostatik boyanabilir bileşikler, elektronik konektörler vb.
10^{4} 10^{2} İletken	Sensörler ve elektomanyetik kalkanlama; kendinden regülatörlü ısıtma elemanları, gerinim algılama malzemeleri, yüksek akım koruyucular, organik sıvı sensörleri vb.
10^{-2} 10^{-4} Süper iletken	İletkenler; metal ikame maddeleri, iletken yapıştırıcılar ve kaplamalar, bipolar plakalar, dirençler, termoelektrik malzemeler vb.

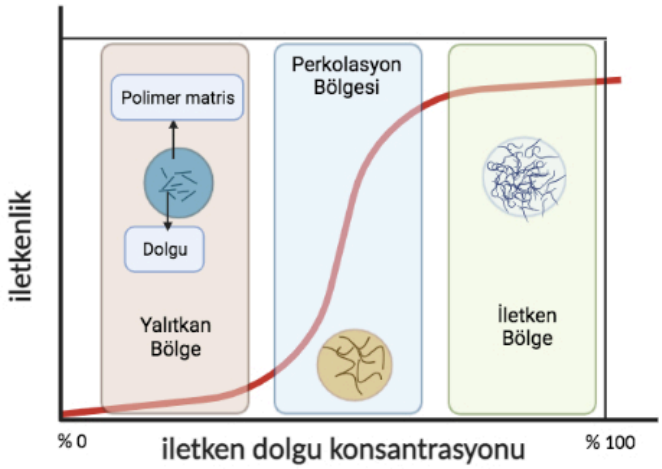
2.7.İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLERDE İLETKENLİK MEKANİZMASI

Elektriksel iletkenlik (veya bunun tersi olarak elektrik direnci), malzemenin elektrik akımını ne kadar güçlü ilettiğini (veya akıma ne kadar direndiğini) ifade eden temel bir malzeme özelliğidir. İletken polimerlerin genel elektriksel iletkenliği, matris veya ağ boyunca polimer zincirler arası yük transferine bağlı olup iletken polimer zincirlerinin bir dizi π-bağından ve güçlü bir şekilde lokalize σ-bağlarından oluşan konjuge omurgaya dayanır. Polimerizasyon sırasında, π-bağları dizisindeki p-orbitalleri üst üste binerek elektronların birbirlerinin yerine geçmesini tetikler. Böylece delokalize elektronların polimerik omurga içinde serbestçe hareket etmesine izin verilir, bu da iletken polimerlere elektronik iletkenlik kazandırır[43]. İletken polimerlerin elektriksel iletkenliğinin bir şeması Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Şekil 2.5'de, D dopantı delokalize bir yük oluşturur (polimer zincirine bir elektron ekleyerek veya ondan bir elektron çıkararak), bu daha sonra lokalize olur ve bir P radikal iyonu oluşur. Oluşan radikal iyon daha sonra elektriği iletmek için polimer zinciri boyunca hareket eder.



Şekil 2-5:İyon hareketleri ile elektrik iletimi[36].

Doğal elektriksel iletkenliğe sahip üç boyutlu iç içe geçen dolgu ağları (örneğin, grafen) ile yalıtkan polimer matrisi içeren yapılarda, elektron transfer mekanizması perkolasyon teorisi ile açıklanabilir. İletken kompozit polimerlerin iletkenliği, kompozit matrise eklenen dolgu maddesinin hacimsel oranıyla doğrudan ilişkilidir. Kompozit hazırlanırken beklenen iletkenlik özelliği göz önünde bulundurularak katkı maddesi oranı hesaplanmalıdır. İletkenliği sağlamak amacıyla düşük oranlarda eklenen katkı maddeleri matris içinde görece geniş bir hacme dağılacak ve iletken partiküller arasındaki mesafe artacaktır. Bu durum elektrik yüklerin taşınması için gerekli olan iletim hattının oluşmasına engel teşkil edecektir. Bu nedenle hazırlanacak kompozit madde için iletkenliğin sağlanacağı minimum katkı maddesi miktarının tespit edilmesi gerekir. Bu alt sınır kritik iletkenlik dolgu miktarı sınırı veya elektriksel perkolasyon noktası olarak tanımlanmaktadır[42].



Şekil 2-6: Perkolasyon grafiği.

İletken dolgu konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak sistemin elektronik iletkenliğindeki perkolasyon yaklaşımı, Şekil 2.6'da gösterildiği gibi kavramsallaştırılabilir. Yalıtkan bölgede, etkili bir elektron transfer yolu oluşturmak için dolgu maddelerinin yetersiz hacim fraksiyonu nedeniyle neredeyse hiç iletim olmaz. Ancak dolgu maddelerinin konsantrasyonundaki artışla perkolasyon eşiğine ulaşıldığında iletkenlik artar. Sonunda kararlı bir ağ yapısı oluşturan dolgu maddelerinin konsantrasyonunun daha da artmasıyla kararlı iletim bölgesine ulaşılmış olur[44].

2.8.İLETKEN DOLGULAR

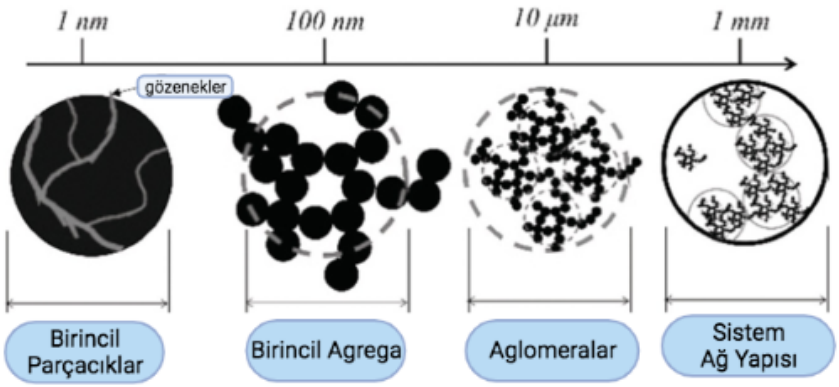
İletken polimer kompozitler genellikle sıfır boyutlu karbon siyahı, tek boyutlu karbon nanotüpler veya karbon fiberler ve iki boyutlu grafen katkı maddeleri kullanılarak elde edilmektedir[46]. İletken polimer kompozitler uzun zamandır bilimsel çalışmalara konu olurken, endüstriyel uygulamalarda da yaygın olarak kullanıldığını söylemek mümkündür. Perkolasyon teorisince uygun dolgu oranları ile elde edilen iletken polimer kompozitlerin; gerilim, sıcaklık, buhar veya sıvı gibi bazı dış ortam uyaranlarına maruz kaldığında iletken ağlarında değişiklikler gözlemlendiği tespit edilmiştir. Bu durum kullanım alanlarıyla ilgili özel üretimlerin gerçekleştirilebileceği yaklaşımının gelişmesine sebep olmuş ve bu alanda özel çalışmalar yapılmıştır. Bu alanda yapılan çalışmalarda kullanılan polimer matrisin ve dolgu maddesinin türü belirleyici bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır. En yaygın kullanılan katkı maddelerinden biri de karbon siyahıdır. Karbon siyahının ise kendi içinde farklı özellik gösteren birçok türü bulunmaktadır.

2.8.1. Karbon Siyahı

Gaz veya sıvı haldeki karbonlu hidrojenlerden kısmi yanma ve termik parçalanma ile elde edilen ince dağılmış karbon taneciklerine "Karbon Siyahı" adı verilmektedir[45]. Yapı olarak kısmen grafite benzemektedir. Karbon siyahı; kolay elde edilebilir oluşu, üstün elektriksel iletkenliği ve kimyasal kararlılığı nedeniyle iletken polimerik kompozitlerde en sık kullanılan nanodolgu maddelerinden biridir. Karbon siyahı partikülleri güçlü Van der Waals kuvvetleri nedeniyle genellikle bir araya toplanma eğilimdedir. Bu durum iletken ağ elde etmek için gerekli olan perkolasyon seviyesini yukarı çıkarmaktadır. Yapılan araştırmalarda bu perkolasyon seviyesinin %15-%20 arasında olduğunu bildirilmektedir[36]. Günümüzde karbon

siyahı birçok sanayi kolunda temel hammadde veya katkı maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Karbon siyahı yapısına ve kullanım oranına bağlı olarak kauçuk bazlı maddelerin dayanıklılığını arttırmakta olup rengini etkin şekilde değiştirmekte ve malzemenin performansını arttırmaktadır.

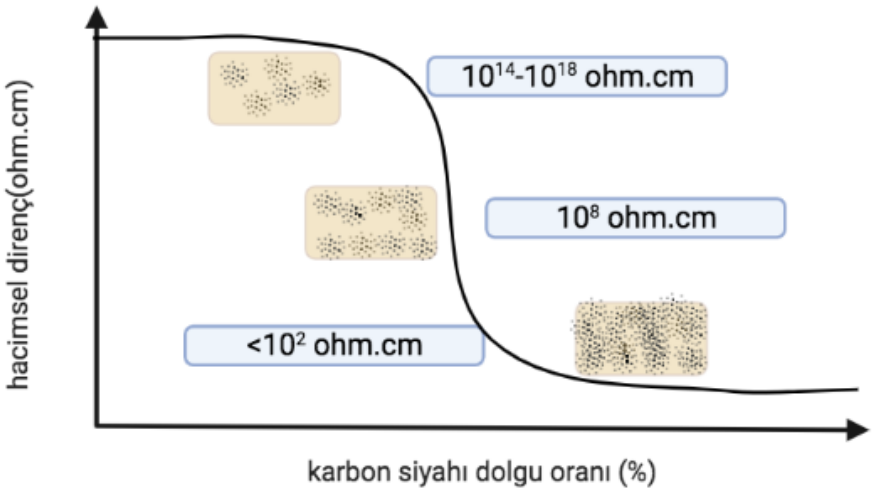
Karbon siyahının üretiminde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Kullanılan yöntem, elde edilen karbon siyahının özelliklerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Karbon siyahı, kullanılan üretim yöntemine bağlı olarak farklı karbon partikül boyutlarına, agrega boyutuna ve aglomera boyutuna sahip olabilmektedir[45]. Karbon partikül boyutları 10 nm'den 500 nm'ye kadar olabilmektedir. Şekil 2.7'de karbon partiküllerinden meydana gelen agrega yapısı ve agregaların bir araya gelmesiyle oluşan aglomera yapısı görülmektedir.



Şekil 2-7: Karbon partiküllerinden oluşan agrega ve aglomera yapıları.

Bir karbon siyahının ultraviyole dayanımı, boyama gücü, dispersiyon kabiliyeti ve iletkenlik gibi özellikleri partikül, agrega ve aglomera boyutlarına bağlıdır. Temelde karbon siyahı, hidrokarbonların termal veya termal oksidasyon ayrıştırma yöntemleriyle karbon ve hidrojen bileşenlerine parçalanması ile elde edilmektedir. Karbon siyahı kauçuk sektöründe ve tekerlek üretim endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Tekerlekte malzemenin dayanımını arttırmak ve sürtünmeden kaynaklanan ısının tutulması için katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan karbon siyahı iyi bir iletkendir. Statik elektriklenmenin istenmediği, benzin kapakları ve yakıt borularında kullanılmakla birlikte iletken polimerlerin üretilmesi için de kullanılmaktadır. Plastik sektöründe genellikle siyah boyar madde olarak kullanılan karbon siyahı aynı zamanda plastik maddelerin mukavemetini arttırabilmektedir.

Bunların dışında karbon siyahı plastik endüstrisinde “UV absorber” olarak kullanılmaktadır. Güneş ışınlarına maruz kalan plastiklerde polimer bağlarda meydana gelen hasarlar nedeniyle yapı dezenformasyonu ve renklerde solma gibi durumlar oluşmaktadır. Bu ”foto bozunma” olarak tanımlanmaktadır[45]. Plastik yapılarda karbon siyahı bulunması durumunda güneşten gelen UV ışınları, karbon atomları tarafından absorbe edilmekte ve plastik yapının bozulmasının önüne geçilebilmektedir. Karbon siyahının yer aldığı matris içerisinde beklenen etkiyi gösterebilmesi karbon siyahının; partikül boyutuna, matris içindeki oranına ve dağılımın homojenliğine bağlıdır. Yapılacak çalışmada kompozitin beklenen özellikleri belirlendikten sonra farklı karbon siyahları içinden doğru malzeme seçilerek uygun metotlar kullanılarak malzemenin hazırlanmasına dikkat edilmelidir. Şekil 2.8’de karbon siyahı dolgu oranına karşılık hacimsel direnç değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2-8: Karbon siyahı dolgu oranına karşılık iletkenlik değişimi.

2.9.POLİETİLEN

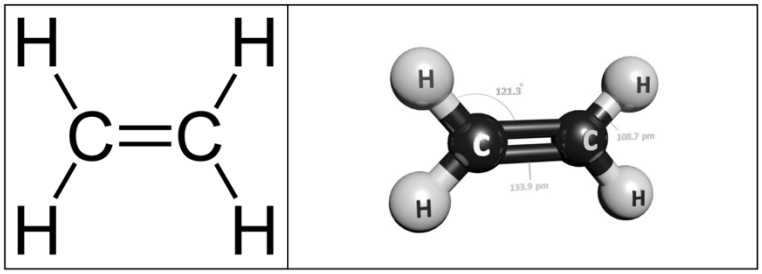
Çok sayıda etilen monomerinden oluşan polietilen (PE) ((C_2H_4)$_n$), en basit yapılı ve yaygın olarak kullanılan plastiklerden biridir[47]. PE, yoğunluğuna ve dallanmasına bağlı olarak ultra yüksek moleküler ağırlıklı polietilen (UYMAPE), yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve lineer düşük yoğunluklu polietilen (LDYPE) olarak sınıflandırılabilir. Bunlar arasında UYMAPE; üstün mekanik özellik, kimyasal direnç, nem direnci ve tribolojik performansları nedeniyle nanokompozit alanında kulanım için öne çıkmaktadır. Bununla birlikte, yüksek eriyik viskozitesi ve moleküler ağırlığı nedeniyle, eriyik birleştirme ve enjeksiyonla kalıplama

gibi geleneksel kalıplama ve ekstrüzyon yöntemleri, uzun moleküler zincirlerin kırılmasına neden olmakta ve özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle, özellikle karbon nanotüp-polietilen kompozitlerinin elektriksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi için kuru karıştırma, bilyeli öğütme, sıcak presleme ve sinterleme gibi alternatif işlemler üzerinde çalışılmıştır[36]. Birçok araştırmacı, karmaşık kimyasal bazlı karıştırma yöntemlerine alternatif olarak nano dolgu maddelerini doğrudan makromoleküler PE tozları içinde dağıtmak için kuru karıştırmayı ardından sıcak presleme veya sıkıştırmalı kalıplama yöntemini denemiştir [40,41]. Bu işlem, elektriksel iletkenliği sağlayan dolgu maddelerinin PE tozlarının arasına girerek çoklu iletken yolların oluşmasını sağlamaktadır. Bununla birlikte PE'nin moleküler ağırlığı, sıkıştırma sıcaklığı ve numune kalınlığı gibi parametreler; iletkenliği ve polimer matrislerin kristalleşmesini büyük ölçüde etkilemektedir. Bu sebeple yapılan çalışmalarda bu parametreler özenle seçilmelidir[36]. Farklı üretim metodları ve çeşitli katalizör türlerinin kullanılması da üretilen polietilen malzemelerin karakteristik özelliklerinin farklılık göstermesine sebep oluyor. Bu da üreticilerin reçineleri; ambalaj filmleri, sert kaplar, variller ve borular gibi farklı uygulamalar için uyarlamalarına olanak tanıyor[47].

2.9.1. Polietilenin Tarihçesi ve Temel Karakterizasyonu

PE'nin tarihi, 1933 yılında Imperial Chemical Industries(ICI) tarafından yüksek sıcaklık ve basınçlarda etilen reaksiyonlarının araştırıldığı çalışmada tesadüfen düşük yoğunluklu polietilenin (DYPE) keşfedilmesiyle başlamıştır[48]. İlk yüksek basınçlı DYPE ticari tesisi, 1939'da ICI tarafından bir otoklav reaktörü kullanılarak inşa edilmiştir. Ardından 1865 yılında kimyasal üretim faaliyetlerine başlamış olan BASF şirketi tarafından geliştirilen reaktörlerde yüksek verimli üretimler yapılmaya başlanmıştır.

DYPE için temel hammadde etilen monomeridir. Etilen (Şekil 2.9), hafif tatlı bir kokuya sahip renksiz bir gazdır. Etan veya nafta'nın yaklaşık 850°C gibi yüksek sıcaklıklarda bir buhar kırıcıda parçalanmasıyla elde edilir. Etan, doğal gazda bulunur. Nafta ise bir petrol arıtma yan ürünüdür. Etilen çok yüksek basınçlar altında sıkıştırılır ve DYPE üretmek için bir peroksit kullanılarak serbest radikal polimerizasyonu başlatılır.



Şekil 2-9:Etilen molekülü (C_2H_4)

1953'te Carl Ziegler, daha düşük sıcaklık ve basınçlarda PE üretimine izin veren geçiş metali kimyasını kullanarak bugün Ziegler-Natta (ZN) katalizörü olarak bilinen yeni bir katalizör sistemi geliştirmiştir. Aynı zaman diliminde Phillips Petroleum da yapılan çalışmalarda nispeten düşük basınçlarda krom oksit katalizörü kullanarak DYPE'nin sentezleme çalışmaları başarılı olmuştur. Daha sonraları süreçlerdeki iyileştirmelere dayalı olarak gelişen üretim tekniklerinde kayda değer yenilik ise 1990'ların başında ortaya çıktı. Bu dönemde yaşanan yenilik ise tek bölgeli katalizli veya metalosen katalizli üretim olarak isimlendirilen yöntemlerle polietilen reçinelerin üretilmesiydi[49].

2.9.2. Yüksek Yoğunluklu Polietilen

Polietilenin dünya çapında en yaygın kullanılan plastik olduğundan daha önce bahsedilmişti. Dünya plastik üretimi verileri incelediğinde polietilen türlerinin içinde en yaygın kullanıma sahip olanı ise yüksek yoğunluklu polietilendir[49]. YYPE, yoğunluğu yaklaşık 0,935'ten (veya 0,94) büyük olan etilen polimerizasyon ürünü olarak tanımlanmaktadır. YYPE, etilen homopolimerlerini ve 1-büten, 1-heksen, 1-okten veya 4-metil-1-penten gibi etilen ve alfa-olefinlerin kopolimerlerini içermektedir. YYPE yapısında yer alan her zincirin en az bir ucunda bir metil grubu bulunur. Üretim yöntemine bağlı olarak diğer uç grubunda da bir metil veya bir vinil grubu bulunur.

Polietilen özellikleri, moleküler ağırlık, moleküler ağırlık dağılımı, dallanma derecesi ve uç grupların yapısı gibi parametrelere bağlıdır. Bununla birlikte çeşitli dolgu maddeleri ekleyerek bu özellikler değiştirilebilmektedir. Bu durum kullanım alnına göre farklı özellik gösteren yüzlerce YYPE sınıflarının oluşmasını mümkün kılmaktadır. Son kullanıcıların temelde dikkate aldığı özelliklerin başında polimerin sertlik derecesi, parlaklığı, darbe mukavemeti,

delinme veya yırtılma direnci, kimyasal direnci, gerilme ve elektriksel özellikleri sayılabilir[49].

Yüksek derecede kristalize YYPE numuneleri, 133–138 °C sıcaklıkta erime noktaları verir. Erime noktası hem moleküler ağırlığın hem de dal içeriğinin bir fonksiyonu olduğu, yapılan analiz çalışmalarında tespit edilmiştir. YYPE çok iyi bir yalıtkandır ve bu nedenle tel ve kablo kapsülleme için yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer yoğunluğunun ve moleküler ağırlığın elektriksel özellikler üzerindeki etkisi çok düşüktür. Çekme mukavemeti polimer malzemeler için önemli bir özelliktir. Moleküler ağırlığın bu özellik üzerinde önemli etkisi olduğu bilinmektedir[49]. Düşük moleküler ağırlıklı PE kırılgandır. Moleküler ağırlığı 1.500.000'den fazla olan YYPE %200-400 oranında uzayabilir. Bu tür polimerlerin gerilme mukavemeti çok yüksektir. Düşük moleküler ağırlıklı numuneler kırılgan olmakla birlikte artan moleküler ağırlık ile darbe-stres direnci çok yüksek seviyelere çıkabilir. YYPE malzemelerde dallanmadaki artış kristalliği azaltır ve buna mekanik özelliklerde önemli değişiklikler eşlik eder. Dallanmadaki artışla çekme mukavemetinde önemli bir düşüş meydana geleceği söylenebilir. Moleküler ağırlıktan, dallanmadan ve kristaller arası bağlantılardan etkilenen bir diğer önemli özellik ise sürtünmeye karşı dirençtir. Bu özellik, uygulanan stresin sürekli veya sık olduğu uygulamalarda önem arz etmektedir. Ayrıca çekme mukavemetinin kayda değer bir kısmını temsil ettiği söylenebilir. Yüksek moleküler ağırlık, sürtünme direncini destekleme eğilimindedir. Yoğunluk azaldıkça polietilenin gerilme mukavemeti önemli ölçüde düşse de, kristaller arası bağlantıların miktarındaki değişiklikler nedeniyle polimerin yük taşıma kabiliyetinin artması mümkündür[49].

2.10. BOR ELEMENTİ

Bor, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Atom numarası 5 ve atom ağırlığı 10,8'dir. Periyodik cetvelin 3A grubunun en hafif üyesidir. Bor elementinin 5 farklı izotopu bulunmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B dir. ^{10}B izotopu iyi bir nötron tutucu olarak bilinmektedir. Türkiye'de bulunan bor cevher yataklarında ^{10}B izotop oranı yüksektir[50]. Dünya bor rezervleri açısından %72,5'lik payla Türkiye birinci sırada olup aynı zamanda dünya rafine bor üretiminde de birinci sıradadır[51].

Borun çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşikler endüstriyel uygulamalar açısından önemli özellikler göstermektedir. Bu nedenle farklı alanlarda gün geçtikçe tercih edilme oranı artmaktadır. Bor, bileşiklerde metal dışı bileşikler gibi davranmakta iken saf bor, karbon gibi elektriksel iletkenlik özelliği göstermektedir. Kristalize bor ise optik özellik bakımından elmasa benzemekte olup elmas kadar sert bir yapıya sahiptir. Bor serbest halde tabiatta bulunmamaktadır. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali bulunmaktadır. Bor elementinin kimyasal özellikleri tane büyüklüğüne ve morfolojisine bağlıdır[50].

2.10.1. Bor Minerali

Yerkabuğunda genellikle senozoik yaşlı sedimanter tabakalar arasında oluşan bor minerallerine volkanik kayaçlarda rastlanmaktadır. Volkanik kayaçlar genellikle andezit ve dasitlerdir. Bor mineralleri alkali katyonla birleşmiş Na^{+}, Mg^{++} ve Ca^{++}gibi sulu boratlardır[52]. Doğada bulunan 200'ü aşkın bor mineralinin birçoğu bileşim olarak birbirlerine çok benzemekle birlikte yapılarında içerdikleri kristal su miktarının farklı olması sebebiyle farklı özelliklere sahiptirler[53]. Bor mineralleri yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içerirler. Bunlardan; Tinkal (Boraks), Kolemanit, Üleksit, Probertit, Borasit, Pandermit, Hidroborasit ve Kernit ticari değere sahiptir[52].

2.10.2. Bor Mineralleri ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

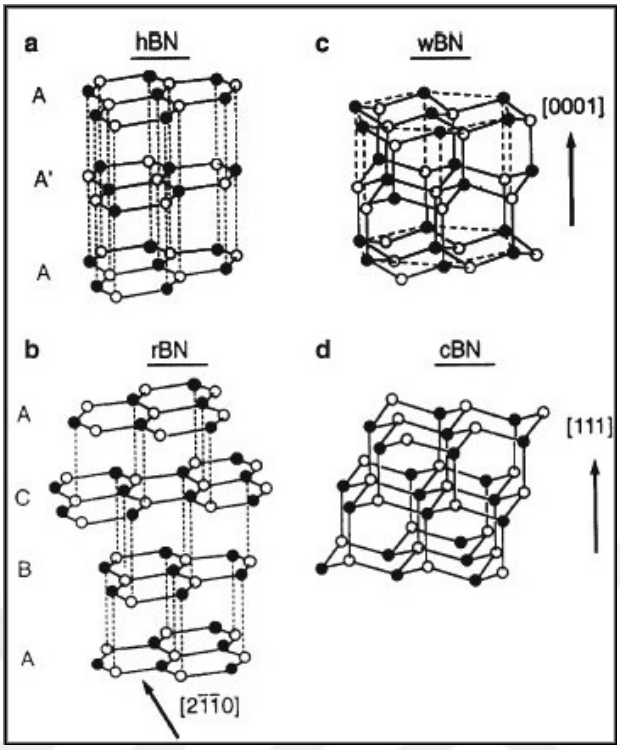
Bor sahip olduğu kimyasal ve fiziksel özellikler sebebiyle farklı endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bazı endüstri kollarında mineral konsantresi kullanılırken bazılarında ise rafine bor ürünlerinin kullanıldığı görülmektedir. Bor ürünleri kullanılarak yeni bor ürünlerinin oluşturulduğu çalışmalar da yapılmaktadır[54]. Bor minerali ve bileşiklerinin kullanım alanlarına ait özet bilgiler Tablo 2.2'de sunulmuştur. Gelişen teknoloji farklı ihtiyaçları da beraberinde getirmekte olup yeni ve üstün özellikli malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu bağlamda bor mineralleri ve bileşiklerine olan ilginin giderek arttığı görülmektedir. Dünya bor ürünleri tüketimi 2000 yılı ile 2014 yılı arasında %39 oranında artarak 3,1 milyon tondan 4,3 milyon ton değerine ulaşmıştır[55].

Tablo 2.2: Bor minerali ve bileşiklerinin kullanım alanları[52].

Kullanılan Endüstri	**Kullanım Şekli ve Amacı**
Savunma Endüstrisi	Zırhlı ve seramik plakalar vb.
Cam Endüstrisi	Uçak camları, laboratuvar cam malzemeleri, optik lifler, otomotiv camları, borcam vb.
Elektronik ve Bilgisayar Endüstrisi	Süper iletkenler, yarı iletkenler, mikro çipler, LCD ekranlar, fiber optik kablolar, kondansatörler, kapasitörler, bataryalar vb.
Enerji Endüstrisi	Isı enerjisi depolayıcıları, piller, güneş enerjisi panelleri ve koruyucuları vb.
İlaç ve Kozmetik Endüstrisi	Dezenfekte ediciler, antiseptikler, diş macunları, kolonya vb.
İnşaat Endüstrisi	Çimento mukavemet arttırıcı ve ısı yalıtım malzemesi üretiminde
Kağıt Endüstrisi	Kağıt hamurunun beyazlatılması, geri kazanılan kağıtların mürekkepten arındırılması, kağıtların parlaklaştırılması
Kimya Endüstrisi	Bazı kimyasalların indirgenmesi, katalistler, atık temizleyiciler, petrol boyaları, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, sabun ve toz deterjanlar
Otomobil Endüstrisi	Bor hidrür yakıtları, ısı enerjisi depolayıcılar, ısı ve ses yalıtım sistemleri, plastik aksamlar vb.
Spor Malzemeleri Endüstrisi	Kayak aksamları, tenis raketleri, golf sopaları, oltalar vb.
Tarım Endüstrisi	Sentetik gübreler, biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, küf ve mantar önleyiciler, böcek ilacı vb.
Tekstil Endüstrisi	Isıya dayanıklı kumaşlar, izolasyon malzemeleri, tekstil boyaları, suni ipek parlatıcılar vb.
Tıp Endüstrisi	Yapay organlarda, antibiyotiklerde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında vb.
Uzay Endüstrisi	Isıya ve sürtünmeye dayanıklı malzemelerde, roket yakıtlarında, uydu sistemlerinde, radar dalgası soğuruculardа vb.
Nükleer Endüstri	Reaktör aksamlarında, nükleer atık depolamada, nötron emicilerde vb.

2.10.3. Bor Nitrür

Bor nitrür (BN), dikkate değer fiziksel özelliklere ve kimyasal stabiliteye sahip olup ısıl özellikleri ile öne çıkan bir bileşiktir[56,57]. Bor ve hidrojen atomlarından oluşmaktadır. Bağ yapılarına göre hegzagonal (h-BN), kübik (c-BN) , würstitik (w-BN) ve rombohedral bor nitrür (r-BN) gibi farklı formlarda bor nitrür bileşiklerine rastlamak mümkündür[57]. BN, sp^2 ve sp^3 bağlı fazlara sahiptir. sp^2 bağlanma sonucunda h-BN ve r-BN; sp^3 bağlanma sonucunda ise c-BN ve w-BN yapılar oluşur. Bu yapılar Şekil 2.10'da gösterilmiştir. k-BN yapı itibariyle elmasa benzetilirken, h-BN ise grafite benzemektedir[56,58]. Bor nitrür doğada bulunmaz. Bor ve hidrojen atomlarının yapay olarak bir araya getirilmesiyle oluşur. h-BN'nin her katmanında bor ve nitrojen atomları güçlü kovalent bağlarla bağlanırken, katmanlar grafitte olduğu gibi zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulur[56]. Hegzagonal bor nitrür, sıcaklık ve basınç etkisiyle kübik bor nitrüre dönüştürülebilmektedir. Bunun sonucunda oluşan yapı elmasın tipik özellikleri ile benzerlikler sergilemektedir. h-BN'de tabakalar arası mesafe 3,33 Å olup, beyaz renklidir ve elektrik direnci yüksektir. BN tozları ipeksi yapıya sahiptir. Monolitik BN'ler kolay işlenebilme özelliğine sahiptir ve toksik değildirler[58]. Bor nitrür'ün tabakalar arası bağlarının zayıf olması, düzensiz tabaka oluşmasını kolaylaştırır. Düzensiz tabakalar, paralel ve dik yönde rastgele dizilimler anlamına gelmektedir. Bu durum tabakalar arasında boşlukların oluşmasına neden olur. Bu boşluklar malzemenin ısıl şok direncini arttırmaktadır. BN, yüksek sıcaklıklarda yarı iletken özellik göstermektedir. Farklı özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle BN ve ürünlerinin kullanım alanı gün geçtikçe artmaktadır. Sahip olduğu ısıl iletkenlik parametreleri, elektriksel özellikler ve kimyasal kararlılık sebebiyle BN, termal özelliklerin öne çıktığı uygulamalarda, elektronik endüstrisinde, kompozit malzeme çalışmalarında ve kimya endüstrisinde farklı formlarda kullanılmaktadır[56,58] .



Şekil 2-10: BN Kristal Yapıları a) hBN, b) rBN, c) wBN, d) cBN

2.11. POLİMERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİĞİNİN ÖLÇÜLMESİ

2.11.1. Genel Bilgiler

Polimer malzemelerdeki elektrik iletkenliği bir elektronik iletkenliktir. Ancak iletkenlik metaller seviyesinin çok altındadır. Bu noktada konjugasyonun iletkenlik için yeterli olmadığı yorumu yapılabilir ve polimerlerin yarı iletken sınıfına dahil olduğu söylenebilir. Polimerlerin iletkenlik özelliklerini geliştirmek için kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler kullanılarak; kopolimerler, kompozitler ve blendler hazırlanabilmektedir. Günümüzde iletken polimer malzeme çalışmalarında başarılı nanokompozit örneklere rastlamak mümkündür[59]. Bilim dünyasında iletken polimerlerin özellikle elektronik endüstrisinde önemli yeniliklere yol açacağına dair yaygın bir görüş hakimdir.

2.11.2. Direnç ve Ohm Kanunu

Bir iletken içinde yükler akım üretmek üzere, iletken içindeki elektrik alan etkisiyle hareket ederler. Burada elektrostatik olmayan durumlar dikkate alındığından yani hareketli yükler için açıklama yapıldığından iletken içinde elektrik alan olduğu kabul edilmektedir.

A kesit alanlı ve I akım taşıyan bir iletken içindeki akım yoğunluğu (J), birim alan başına düşen akım olarak tanımlanmaktadır.

$$J = \frac{I}{A} \qquad (2.1)$$

Denklem-2.1'de verilen akım yoğunluğunun birimi SI'da A/m^2dir. Bu ifade sadece akım yoğunluğunun düzgün ve yüzeyin akım yoğunluğuna dik olması halinde geçerlidir.

Bir iletkenin uçları arasına potansiyel fark uygulanması halinde, iletken içinde bir J akım yoğunluğu ve bir E elektrik alanı meydana gelir. Potansiyel farkın sabit olması durumda elektrik alan da sabit olur ve bazı maddelerde akım yoğunluğu elektrik alan ile orantılı olur. Bu durum Denklem-2.2 ile aşağıda ifade edilmiştir.

$$J = \sigma E \qquad (2.2)$$

Buradaki σ orantı katsayısında iletkenin "iletkenliği" denir. Denklem-2.2'ye uyan maddelerin, Georg Simon Ohm ismine izafeten Ohm kanununa uydukları söylenir.

Ohm kanununun pratik uygulamalar için daha kullanışlı bir biçimini yazmak mümkündür. Bunun için "A" kesit alanına ve "l" boyuna sahip doğrusal bir tel parçasının uçları arasında ΔV kadarlık bir potansiyel fark uygulaması durumda bu potansiyel farkın elektrik alan ile ilişkisi;

$$\Delta V = El \qquad (2.3)$$

Şeklinde olur. Buradan hareketle akım yoğunluğunun büyüklüğü;

$$J = \sigma E = \sigma \frac{\Delta V}{l} \qquad ve \quad J = \frac{I}{A}\ olduğundan\ \ \Delta V = \frac{l}{\sigma} J\ \ ise;$$

$$\Delta V = \frac{l}{\sigma A} I \text{ eşitliği ede edilir} \qquad (2.4)$$

Burada $\frac{l}{\sigma A}$ niceliğine iletkenin direnci denir.

$$R = \frac{l}{\sigma A} = \frac{\Delta V}{I} \qquad (2.5)$$

Direnç amper başına volt birimine sahiptir. Amper başına 1 volt, 1 ohm (Ω) olarak tanımlanır. Bir maddenin iletkenliğinin tersine özdirenç (ρ) denir. Bu tanımdan hareketle Denklem-2.5'den; Denklem-2.6 elde edilir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \qquad (2.6)$$

Burada ρ, ohm-m ($\Omega.\mathrm{m}$) birimindedir. Düzgün bir blok halindeki bir maddeninin direncini bulmak için Denklem-2.6 kullanılabilir. Ohm kanununa uyan her maddenin bir öz direnci vardır ve bu parametre malzemenin özelliklerine ve sıcaklığına göre değişiklik gösterir[60].

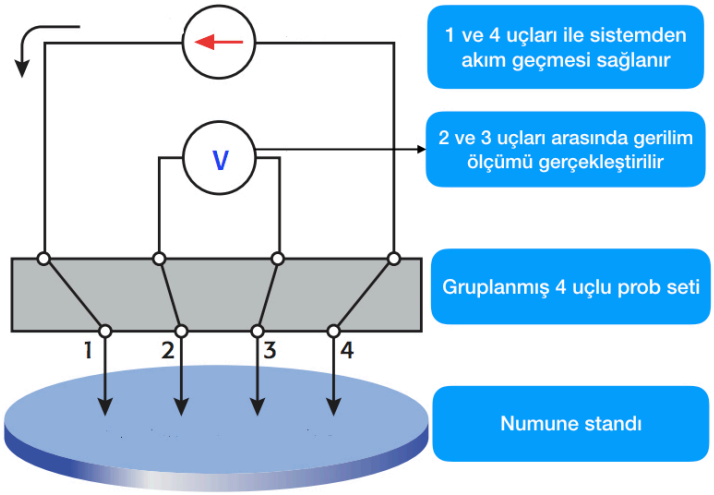
2.12. İLETKENLİK ÖLÇÜM YÖNTEMİ

Elektriksel direnç bir malzemenin temel özelliklerinden olup, malzemenin elektrik akımına gösterdiği karşıtlık olarak ifade edilebilir. Bir malzemenin direnci, malzemede kullanılan katkılardan, sıcaklık ve nem gibi çevresel faktörlere kadar bir çok parametreden etkilenebilmektedir. Bir malzemenin direncinin bilinmesi kullanım alanlarının belirlenmesine olanak sağlarken göstereceği elektriksel etkilerin açıklanmasında en temel özellik olarak kabul edilebilir. Bir malzemenin özdirencinin belirlenmesinde kullanılan temel yöntemler; iki noktalı hacim direnci ölçümü, iki noktalı yüzey özdirenci ölçümü, dört noktalı direnç ölçümü yöntemleridir[61].

2.12.1. Dört Nokta Prob Tekniği ile Direnç Ölçümü

Yarı iletkenler, iletken kaplamalar ve polimer gibi malzemelerin direncini ölçmenin en yaygın yollarından biri, dört noktalı doğrusal prob kullanmaktır. Bu yöntemde kullanılan probun

ucunda 4 iletken metal bulunmaktadır. Bu dört iletken uç, ölçüm yapılacak numunenin yüzeyine temas edecek şekilde yerleştirilir. Ardından en dışta yer alan uçlar arasına bir potansiyel fark uygulanır. İkinci ve üçüncü sırada yer alan uçlardan ise sistemden geçen akım veya uçlar arasında meydana gelen potansiyel fark okunur. Okunan değerler ve numunenin geometrik faktörleri dikkate alınarak numunenin özdirenci hesaplanır. Dört nokta prob sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.11'de sunulmuştur.



Şekil 2-11: Dört nokta prob sistemi şematik gösterimi.

Şekil 2.11'de gösterilen sistem ile ölçüm yapılırken hesaplamalarda kullanılan formül Denklem-2.7'de gösterilmiştir.

$$\rho = \frac{\pi}{ln2} \cdot \frac{V}{I} t \cdot k \quad = 4{,}532 \cdot \frac{V}{I} t \cdot k \qquad (2.7)$$

Burda;

ρ: hacimsel özdirenç (Ω-cm)

V = prob-2 ve prob-3 arasında ölçülen voltaj (volt)

I = kaynak akımın büyüklüğü (amper)

t = numune kalınlığı (cm)

k = probun oranına dayalı bir düzeltme faktörüdür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1.MALZEMELER

Bu tez çalışması kapsamında iletken polimer kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen kompozit malzemelerde ana matris olarak Petkim Petrokimya Holding tarafından üretilen Petilen YY 1668(UV) ticari isimli YYPE kullanılmıştır. Kullanılan malzemenin özellikleri Tablo 3.1'de sunulmuştur.

Tablo 3.1: Kullanılan YYPE malzemenin özellikleri.

Özellik	Tipik Değer	Birim
Reçine Özellikleri		
Erime Akış Hızı (190°C/2.16 kg)	5.5	g/10 min
Yoğunluk, 23°C	0.965	g/cm3
Ergime Noktası (DSC, 2.ısıtma)	134	°C
Mekanik Özellikler		
Akmada Gerilme Dayanımı	30	MPa
Kopmada Gerilme Dayanımı	17	MPa
Kopmada Uzama	1250	%
Bükülme Modülü, 23°C	1200	MPa
Izod Darbe Dayanımı, 23°C (çentikli)	50	J/m
Sertlik (Shore D)	66	
Çevresel Baskıyla Kırılma Dayanımı	4	Saat
Termal Özellikler		
Vicat Yumuşama Noktası, 10 N	124	°C

Kullanılan karbon siyahı dolgusu Nanografi Nano Technology firmasından temin edilmiştir. Alınan ürünün kodu NG04EO0705G50 olup, Conductive Carbon Black ticari adıyla satılmaktadır. Ürüne ait özellikler Tablo 3.2'de sunulmuştur. Bu nano boyutlu ürün, bitkilerden üretildiği için tamamen doğal yapıda olması, çok yüksek yüzey alanına sahip olması ve çeşitli çözücüler içinde kolayca dağılabilmesi gibi öne çıkan özellikleri sebebiyle tercih edilmiştir.

Tablo 3.2: Çalışmada kullanılan karbon siyahı dolgusunun özellikleri.

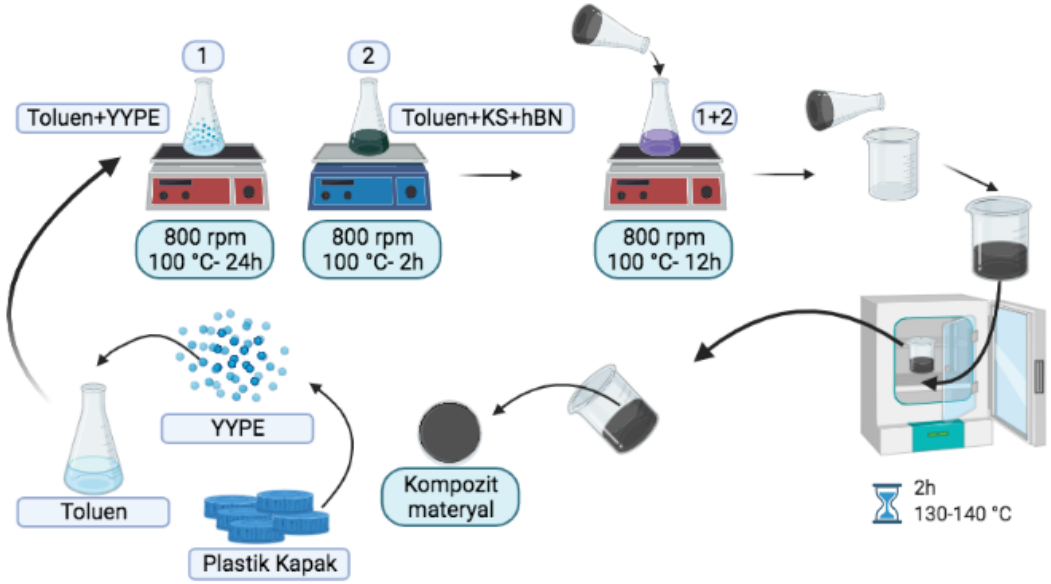
Özellik	Değer
Gerçek Yoğunluk (g/cm3)	0,41
Renk	Siyah
PH	9,5-10,0
Kül/H2O İçeriği (%)	<3,5/<5,0
Biçim	Küresel
Ortalama Parçacık Boyutu (nm)	148
Özgül Yüzey Alanı (m2/g)	690
Özdirenç (Ω.cm)	0,3

Çalışmada polietileni çözmek için toluen kullanılmıştır. Toluen Merck İlaç Ecza ve Kimya Tic. A.Ş. den temin edilmiştir. Kullanılan malzemenin kimyasal formülü C_7H_8 olup, molekül ağırlığı 92,14 g/mol ve kaynama noktası 110,6 °C'dir. Çalışmada kompozit katkı maddesi olarak karbon siyahına ek olarak bazı örneklerde nano boyutlu hegzagonal bor nitrür kullanılmıştır. Kullanılan bu malzeme ise BORTEK Bor Teknolojileri Limited Şirketinden temin edilmiştir. Kullanılan hegzagonal bor nitrürün firma tarafından rapor edilen tanecik boyutu ise 120 nanometredir.

3.2.YÖNTEMLER

3.2.1. Karbon Siyahı Dolgulu Kompozitlerin Hazırlanması

Çalışma kapsamında hazırlanan polimer kompozitler için ana matris malzemesi olarak yüksek yoğunluklu polietilen kullanılmıştır. Yapılması hedeflenen kompozit malzemenin fiziksel ve kimyasal testlerinde sağlıklı sonuçlar elde etmek amacıyla deneyler öncelikli olarak saf YYPE ile gerçekleştirilmiştir. Daha sonra atık malzemelerin iletken polimer malzeme olarak değerlendirilmesi noktasında analizler gerçekleştirmek için; atık plastik kapaklar ile deneyler tekrarlanmıştır. YYPE malzemeler solvent içinde çözüldükten sonra katkı maddeleri eklenerek farklı kompozit örnekler hazırlanmıştır. Numunelerin hazırlık süreçleri Şekil 3.1'de şematize edilmiştir.



Şekil 3-1: Deney akış şeması.

Birinci aşamada 100 ml toluen içine 10 gr YYPE konulmuştur. Hazırlanan karışım yağ banyosu içine beher ile yerleştirilmiş olup ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 100 ℃ sıcaklıkta 800 rpm'de 24 saat çözünmeye bırakılmıştır. Bu işlemin son iki saatinde ise diğer bir karıştırıcıda, 30 ml toluen içine farklı oranlarda iletken karbon siyahı konularak dolgu malzemesi süspansiyonu hazırlanmıştır. Hazırlanan bu dolgu malzemesi karışımı, YYPE çözünme işlemi devam ederken 100 ℃ sıcaklıkta 800 rpm'de 2 saat süreyle karıştırılmıştır. Çözünmüş YYPE çözeltisi ile hazırlanan dolgu malzemesi süspansiyon çözeltisi kademeli döküm yaparak karıştırılmıştır. Bu karıştırma işlemi sırasında YYPE çözeltisi ısıtıcı üzerinde karıştırılmaya devam edilmiştir. Kademeli karıştırma süreci tamamlandıktan sonra, elde edilen karışımın homojen yapıya kavuşması için 12 saat daha manyetik karıştırıcıda ortam şartları değiştirilmeden karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra elde edilen kompozit çözeltisi cam kaba dökülerek 130-140 ℃'de önceden ısıtılmış etüve konulmuştur. 2 saat etüvde bekletilerek toluenin buharlaşması sağlanmış ve kompozit numune elde edilmiştir. İşlem basamakları aynı şekilde tekrar edilerek farklı karışım oranlarına sahip yeni örnekler hazırlanmıştır. Ayrıca malzemenin fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla hegzagonal bor nitrür katkılı numuneler de hazırlanmıştır. hBN katkılı numuneler için takip edilen işlem basamakları, IKS dolgulu numuneler ile aynıdır. hBN katkılı numunelerin hazırlık sürecinde; IKS katkılı süspansiyon çözeltisi hazırlıklarında takip edilen aşamalara ek olarak farklı oranlarda hBN eklenmiştir. Deney gruplarına ait bilgiler

Tablo 3.3'de sunulmuştur. Deney süreçlerini daha verimli hale getirmek adına kullanılan toluen ve YYPE miktarlarında oransal olarak azaltmaya gidilmiştir. Bu oransal değişiklik IKS ve hBN miktarlarında da yapılmıştır. Hazırlanan örneklerin isimlendirilmeleri, karşılaştırma işlemlerinin kolay yapılabilmesi için oransal değerler dikkate alınarak yapılmıştır. Bir örnek üzerinden isimlendirmeyle ilgili mantıksal yaklaşım şu şekilde açıklanabilir; YYPE/15IKS/2,5hBN ifadesi, hazırlanan örnekte YYPE miktarının %15'i kadar IKS kullanıldığını ve 10 gr YYPE miktarına karşılık 2,5 gr (%25) hBN kullanıldığını göstermektedir. hBN katkılarının örneklerdeki oransal dağılımı BN yapısında yer alan bor miktarına göre yapılmıştır. Katkı oranları hesaplanırken önce eklenmek istenen bor miktarı hesaplanmış daha sonra eklenmek istenen bor miktarına karşılık gelen hBN miktarı tespit edilerek karışıma dahil edilmiştir. Çalışmada atık plastik kullanılarak da örnekler hazırlanmıştır. Atık plastik ile hazırlanan örneklerde kullanılan YYPE'nin isimlendirmesi, kaynağı bilinmeyen matris malzemesini temsilen "x" ifadesi kullanılarak xYYPE şeklinde yapılmıştır.

Tablo 3.3: Hazırlanan kompozit örnekler ve içerikleri.

	YYPE Çözeltisi		**Katkı Maddesi Çözeltisi**		
Örnek Adı	**Toluen(ml)**	**YYPE(gr)**	**Toluen(ml)**	**IKS(gr)**	**hBN(gr)**
YYPE/5IKS	50	5	20	0,25	0
YYPE/10IKS	50	5	20	0,5	0
YYPE/15IKS	50	5	20	0,75	0
YYPE/20IKS	50	5	20	1	0
YYPE/25IKS	50	5	20	1,25	0
YYPE/20IKS/0,56hBN	50	5	30	1	0,28
YYPE/20IKS/1,12hBN	50	5	20	1	0,56
YYPE/20IKS/2,28hBN	50	5	20	1	1,14
YYPE/20IKS/3,44hBN	50	5	20	1	1,72
YYPE/20IKS/4,56hBN	50	5	20	1	2,29
YYPE/15IKS/2,28hBN	50	5	30	0,75	1,14
xYYPE/15IKS	100	10	40	1,5	0
xYYPE/20IKS	100	10	40	2	0
xYYPE/20IKS/2,28hBN	50	5	20	1	1,14

3.3.ÖRNEKLERE UYGULANAN TESTLER VE ANALİZ ÇALIŞMALARI

3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Kızılötesi spektroskopi, maddenin yapısını moleküler ölçekte aydınlatmak için gerekli ve çok önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Bir homopolimer, kopolimer, polimer kompozit ve genel olarak polimerik malzemelerdeki bileşenlerin kimyasal bileşimi ve bağlanma düzeni, kızılötesi (IR) spektroskopisi kullanılarak elde edilebilir[62]. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), kızılötesi sinyalin optik bir dönüşümünü üretmek için hareketli bir aynaya sahiptir. Burada interferometri ile elektromanyetik dalgalar işlenecek forma getirilir ve oluşan sinyalin Fourier dönüşümü ile IR spektrumu elde edilir. Sayısal Fourier analizi, yoğunluk ve frekans ilişkisini, yani IR spektrumunu verir. FTIR tekniği, kısa bir hazırlık ile gazları, sıvıları ve katıları analiz etme imkanı sunmaktadır[63].

Spektrometre, iletim veya yansıma modunda çalışabilir, aynı zamanda son yirmi yılda yaygın olarak kullanılan zayıflatılmış toplam yansıma (ATR) modunda da çalışabilir. Beer-Lambert yasasına uygulanacak ana parametreler bilindiğinden veya kolayca tahmin edildiğinden, iletim modu nicel analiz için uygun görülmektedir. Kızılötesi yansıma, birkaç mikrometre derinliğindeki bir yüzey tabakası içinde absorpsiyon ile zayıflatılır. Kızılötesi radyasyon demeti ile ışınlanmış bir numuneden iletilen ışığın absorpsiyona karşı frekans özellikleri, moleküler yapı hakkında ayırt edilebilir bilgiler verir. Kızılötesi radyasyon, bir dipol soğurucuda aynı frekansta doğal olarak titreştiğinde soğurulur. Titreşim modeli, belirli bir molekül için benzersizdir ve absorpsiyonun yoğunluğu, absorbe edicinin miktarı ile ilişkilidir. IR bölgesinde her grup; germe, eğilme, salınma vb. gibi çeşitli ve farklı titreşim modellerine sahiptir. Bu bantların absorbansı, Lambert-Beer yasasına dayalı olarak içerikleriyle orantılıdır. Bununla birlikte, FTIR kullanarak polimerleri nicel olarak karakterize etmek mümkündür[63]. Bu çalışmada Shimadzu şirketine ait Shimadzu-IRSpirit model FTIR cihazında ölçümler gerçekleştirilmiştir. Cihazın dalgasayısı aralığı 7800-350 cm^{-1}dir.

3.3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), mikro yapı morfolojisi ve kimyasal bileşim karakterizasyonlarının incelenmesi ve analizi için kullanılan çok yönlü araçlardan biridir[64]. Polimer matrisli kompozitlerle ilgili; dolgu boyutunun, dolgu şeklinin, dolgu dağılımının ve matris-dolgu etkileşiminin değerlendirilmesine olanak sağlayacak verilerin elde edilmesi için kullanılmaktadır. Nanokompozitlerin morfolojik ve yapısal analizi, genellikle malzemenin temsili bir görünümünü sağlamak için kapsamlı görüntülemenin gerekli olduğu transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile yapılmaktadır. Ancak karbon nanotüpler, ince grafit trombositler ve karbon siyahı gibi karbon bazlı nanodolgu maddeleri de bir polimer matrisine gömüldüklerinde TEM kontrastı çok düşük olur[65]. Bu durumda SEM ile çalışma yapmak daha iyi sonuçların alınmasına olanak sağlamaktadır. SEM ile nanokompozit morfolojisi, iletkenliği ve hatta kırılma modları hakkında ayrıntılı bilgiler nanometre ölçeğinde elde edilebilmektedir. Bu çalışmada FEI şirketine ait Quanta FEG 250 ve Quanta FEG 450 isimli SEM cihazları kullanılmış olup, farklı oranlarda karbon siyahı dolgulu ve hBN katkılı örneklerin incelemeleri yapılmıştır.

3.3.3. İletkenlik Testleri

Elektriksel iletkenlik ölçümleri için 4 nokta prob yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler JANDEL Four point probe sistemi ve RM3 test ünitesi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Farklı IKS dolgu oranlarında hazırlanan numunelerin ve hBN katkılı numunelerin iletkenlik testleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

3.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Testi

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri veya DSC (Differential Scanning Calorimetry) tekniği malzemelerin ısıl analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Isı alış verişi ile küçük veya büyük molekül ağırlıklı bütün maddelerde bazı fiziksel ve kimyasal değişimler olmaktadır[59]. DSC ile termal karakterizasyon absorblanan veya açığa çıkan ısı ile meydana gelen değişimlerin, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek tanımlanması temeline dayanmaktadır. Bu çalışmada DSC testleri, hazırlanan polimer kompozitler ısıtıldığında ne

gibi fiziksel değişimlere uğradığını tespit etmek için yapılmıştır. Analizler için Netzsch marka DSC 404C model cihaz kullanılmıştır.

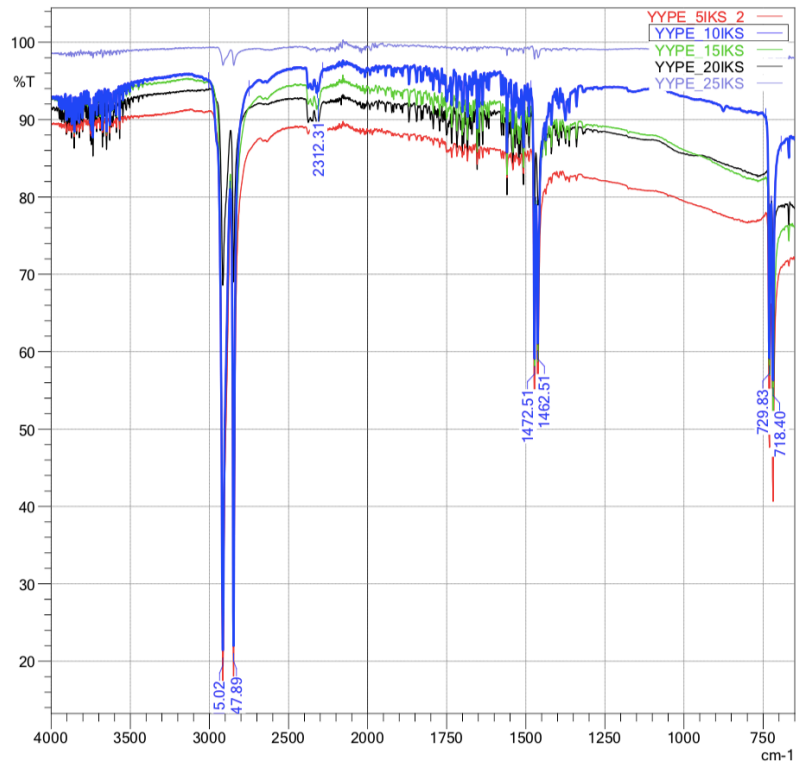
3.3.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Bir sistemin sıcaklık değişimi ile kütle, hacim veya reaksiyon hızı gibi birtakım göstergelerinde değişiklikler ortaya çıkar. Termal yöntemler sıcaklık değişimi ile ortaya çıkan fiziksel veya kimyasal değişimler arasındaki ilişkinin açıklanmasına olanak tanımaktadır. Termogravimetrik bir analizde, numuneler oda sıcaklığından başlanarak 1600 °C 'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılır. Bu süreçte kütlesi sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denmektedir[63]. Termogravimetrik analiz cihazında, sıcaklık arttıkça içindeki numunenin ağırlığındaki değişimi hassas şekilde ölçebilecek bir terazi bulunmaktadır. TGA cihazı, sisteme bırakılan örnek ısıtılmaya başlayınca, sıcaklık artışına karşı kütle grafiği çizilmesine imkan veren bir cihazdır. Bu çalışmada Mettler Toledo thermal analysis system TGA/SDTA 851TGA cihazı kullanılmış olup örneklerin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenmiştir**.**

4. BULGULAR

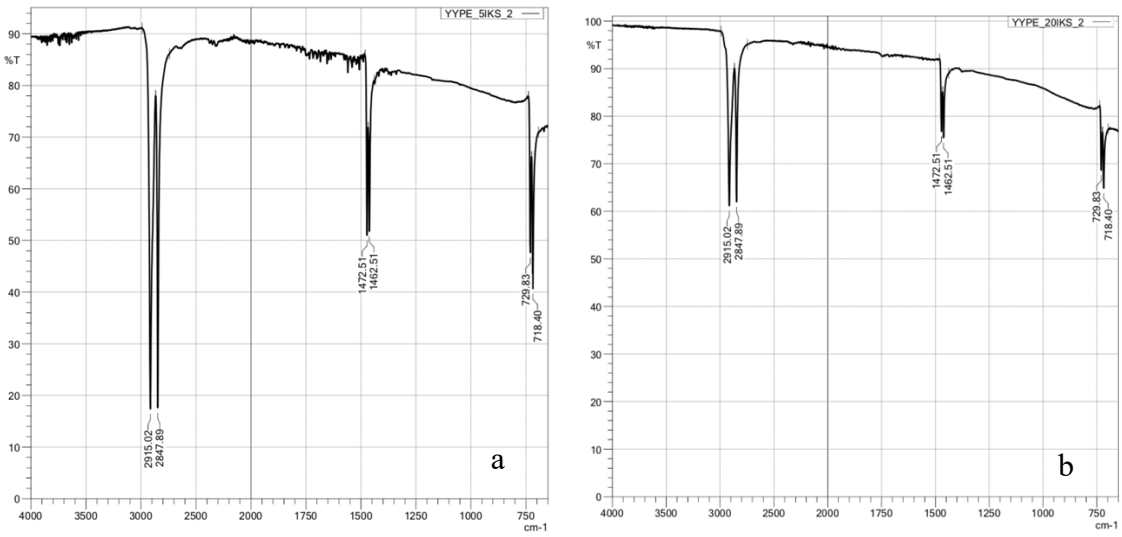
4.1. FOURİER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİSİ SONUÇLARI

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi; hazırlanan kompozit örneklerin bileşenleri arasındaki etkileşimi ortaya koymak ve farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle kompozit yapısında meydana gelen değişiklikleri analiz etmek amacıyla yapılmıştır. Çalışma kapsamında YYPE matris yapısına IKS ve hBN dolgu maddeleri eklenerek yeni örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan örneklerin FTIR cihazında ölçümleri alınmıştır. Alınan ölçümlerden farklı iletken KS dolgusu için elde edilen sonuçlar Şekil 4.1'de karşılaştırmalı olarak bir arada sunulmuştur.



Şekil 4-1: Farklı IKS dolguları için alınan karşılaştırmalı FTIR sonuçları.

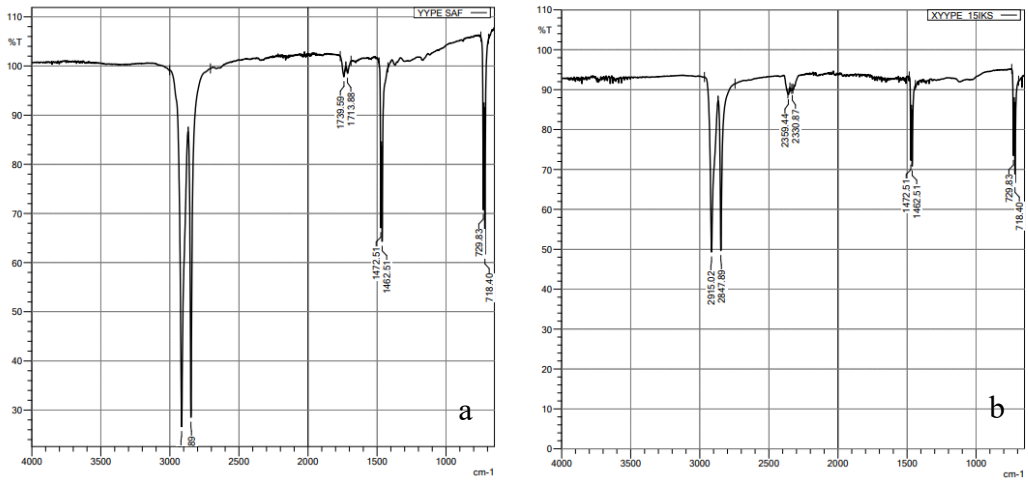
Karşılaştırmalı sonuçların sunulduğu Şekil 4.1'de görüldüğü üzere farklı IKS dolgulu numunelerin grafiklerinde form olarak benzerlik dikkat çekmektedir. Bununla birlikte tepe noktalarının aynı değerde olduğu Şekil 4.2'de sunulan grafiklerde açık bir şekilde görülmekle birlikte numunelerin geçirgenlik oranları değişmektedir.



Şekil 4-2: FTIR sonuçları a) %5 IKS katkılı YYPE, b) %20 IKS katkılı YYPE.

FTIR spektrumunda, 3600 ve 3100 cm^{-1} arasında gözlemlenen geniş bantlar, C–OH ve B–OH germe modlarının sonucu olarak değerlendirilmektedir. Bu bant aynı zamanda numunede bir miktar nemin varlığını da gösterebilir. C–OH ve B–OH bükme modları yaklaşık 1630 cm^{-1}'de gözlemlenmektedir. 2800–3000 cm^{-1}'de titreşim bandı görülmesi, C–H gerilmesine atfedilmektedir [66,67]. 1730 ve 1680 cm^{-1} arasındaki pikler, karboksilik asit dimerlerinin karakteristik C=O gerilmesi ile ilgili olduğu bilinmektedir[68]. 1300-1500 cm^{-1} ve 1195 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon zirveleri sırasıyla B–O ve B–OH ile ilişkilendirilmektedir. O–B–O bandı ise 540 cm^{-1} civarında gözlemlenmektedir[69]. Ek olarak C–B–C ve B–C gerilmesine ait karakteristik bantlar sırasıyla 1500 ve 1070 cm^{-1}'de gözlemlemek mümkündür[70,71].

Farklı IKS dolgu oranlarıyla hazırlanan YYPE numunelerinin FTIR sonuçları(Şekil 4.1 ve 4.2) incelendiğinde; 2915 cm^{-1} ve 2847 cm^{-1} de YYPE yapısına ait spesifik tepe noktası değeri görülmektedir. Bu tipik bantlar C-H grubunun asimetrik ve simetrik germe titreşimlerine atfedilmektedir. CH_2'nin varlığı 1470 cm^{-1} spektral bir bant oluşturmaktadır[72]. Alınan sonuçlarda 1472-1462 cm^{-1} aralığında bu bantlar görülmektedir. Ayrıca 712 cm^{-1} civarındaki tepe noktaları CH_2 salınımını temsil etmektedir[73]. Şekil 4.2'de sunulan grafiklerde 729-718 cm^{-1} aralığında CH_2 salınımlarından kaynaklanan bantlar görülmektedir. Farklı KS dolgu oranları için 1000-2000 cm^{-1} frekans aralığına dağılmış küçük tepe noktaları dikkat çekmektedir. Bunlar karbon siyahı moleküler yapısında yer alan çeşitli grupların varlığından kaynaklanmaktadır[74].

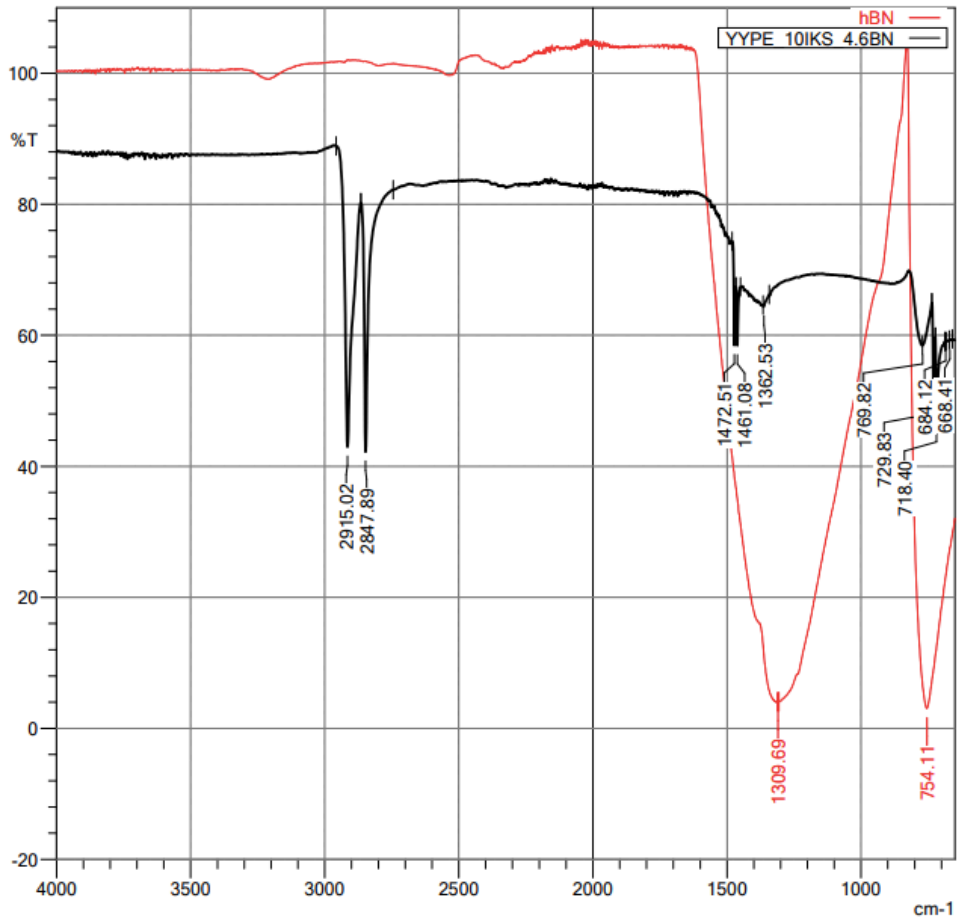


Şekil 4-3: FTIR sonuçları a) Saf YYPE, b) %15 IKS katkılı atık YYPE.

Çalışma kapsamında Petkim Petrokimya A.Ş. firmasından temin edilen YYPE ile hazırlanan kompozitlere ek olarak atık plastiklerin geri dönüşümü ile iletken polimer kompozit elde edilmesine yönelik analiz çalışmaları yapılmıştır. Çalışmada kullanılan saf YYPE malzemesinin FTIR sonuçları Şekil 4.3.a'da sunulmuştur. Atık plastiklerin geri dönüşümü ile iletken polimer kompozit üretilmesine yönelik çalışmalar için plastik su şişelerinin mavi kapakları kullanılmıştır. Bu kapaklardan hazırlanan KS katkılı kompozit numuneye ait FTIR sonuçları ise şekil 4.3.b'de sunulmuştur. Bu sonuçlar incelendiğinde PE yapısının karakteristik piklerinin aynı frekanslarda olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Saf YYPE/KS kompozit numunesinde (Şekil 4.3.a) görülen 1713-1730 cm^{-1} arasındaki pikler, karboksilik asit esterleri karakteristik C=O gerilmesi ile ilgilidir. Karbon siyahı katkılı numuneler için genel bir değerlendirme yapıldığında karbon siyahının eklenmesiyle YYPE'de hiçbir bozunma olmadığı, bağ kopmasının meydana gelmediğini ve moleküler düzeyde yeni bağ oluşumlarının gerçekleşmediğini söylemek mümkündür. Bununla birlikte atık plastik kullanılarak hazırlanan numunelerin yapısının saf YYPE ile aynı sonuçları verdiği görülmektedir. Bu sonuçlar atık plastiklerin iletken polimer üretiminde hammadde olarak kullanılabileceğine dair önemli bir veri olarak değerlendirilmiştir.

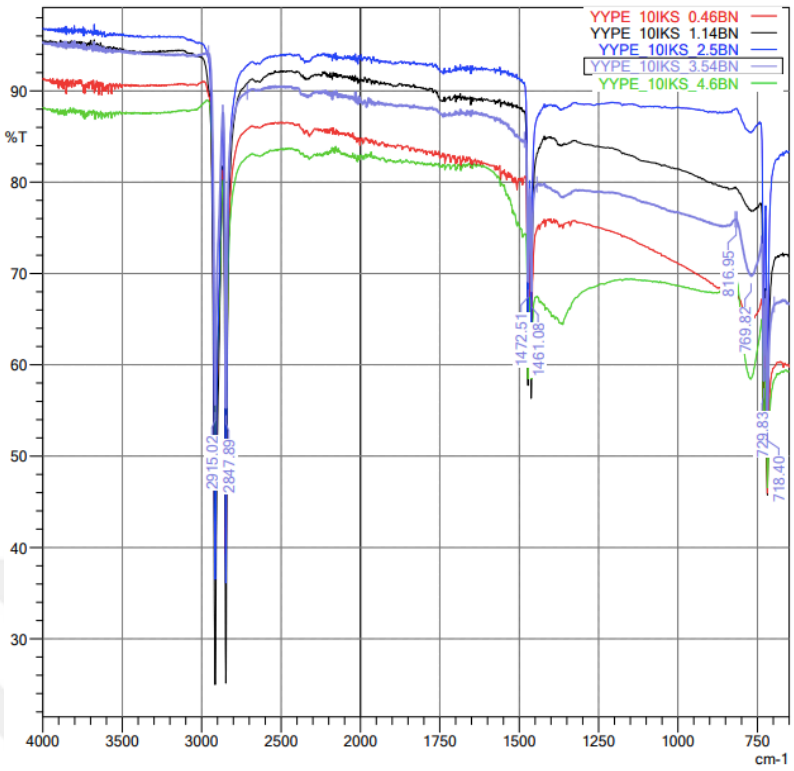
Çalıma kapsamında farklı oranlarda hBN katkılı YYPE kullanılarak hazırlanan numuneler için de FTIR analizleri yapılmıştır. Bu çalışmalara ait sonuçlar Şekil 4.4'de sunulmuştur. Hegzahonal bor nitrürün FTIR spektrumunda 1300 cm^{-1} ve 750 cm^{-1} civarında iki

karakteristik pik görülmektedir. Numuneler için yapılan ölçümler incelendiğinde 1400 cm^{-1}-1500 cm^{-1} aralığında belirgin tepe noktalarının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4-4:hBN ve hBN katkılı numuneye ait karşılaştırmalı FTIR sonuçları.

Örneklerin bu aralıkta göstermiş olduğu pik değerlerinin hBN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan Şekil 4.4'de yaklaşık olarak 750 cm^{-1} aralığında görülen saf hBN'ye ait pik değerinin ve kompozit örnekte görülen 750 cm^{-1} -800 cm^{-1} aralığında görülen dalgalanmaların, BN'nin sahip olduğu düzlem dışı B-N-B eğilme titreşimlerine ait olduğu düşünülmektedir.

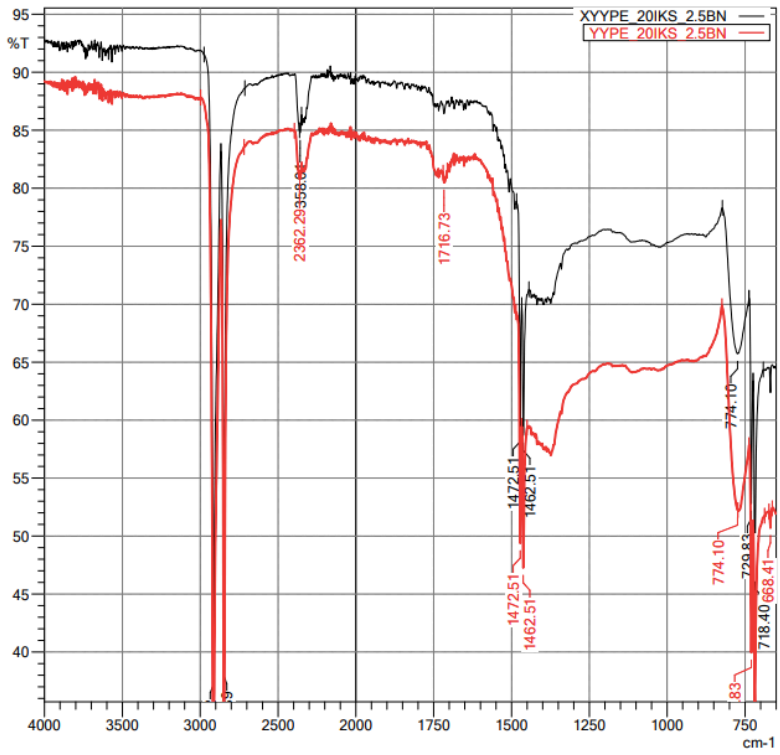


Şekil 4-5: KS ve hBN katkılı örneklerin karşılaştırmalı FTIR sonuçları.

Hazırlanan kompozit örneklerinde hBN miktarı arttıkça katkı maddelerinin etkileşimde bir farklılık olup olmayacağını tespit etmek amacıyla yapılan analiz çalışmasına ait FTIR spektrumu ölçümleri Şekil 4.5'de sunulmuştur. Burada hBN'nin tam olarak etki değerini anlamak amacıyla yapıdaki KS katkı oranı sabit tutularak hBN miktarı arttırılmış ve ölçümler alınmıştır. Alınan sonuçlar incelendiğinde PE yapısına ait karakteristik piklerin korunduğu görülmektedir. Buna ek olarak BN'nin varlığında net olarak görülmesi gereken 1300 cm^{-1} civarındaki pik değerinin 1400 cm^{-1}civarına kayması ve pik değerinin zayıflaması dikkat çekicidir.

Bu çalışma kapsamında YYPE malzemelerin elektrik iletkenlik özellikleri ile fiziksel özelliklerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalara ek olarak atık plastiklerin bu alanda değerlendirilmesine yönelik incelemeler de yapılmıştır. Buradan hareketle geri dönüştürülmüş plastik malzemeler kullanılarak hazırlanan BN ve KS katkılı örneklerin FTIR analizleri yapılmıştır. Şekil 4.6'da saf YYPE ve atık plastik kullanılarak hazırlanan KS ve hBN katkılı örneklerin karşılaştırmalı sonuçları sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde saf hammadde kullanılarak elde edilen kompozit malzeme ile atık plastik kullanılarak elde edilen kompozit

malzemenin katkı maddeleri ile uyum derecesinin aynı olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar saf polietilen yerine atık plastiklerden elde edilen malzemelerin kullanılabileceğine dair önemli bir bulgu olarak değerlendirilmektedir.



Şekil 4-6: Atık plastik ile hazırlanan numunelerin FTIR sonuçları.

4.2.ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ANALİZİ SONUÇLARI

Çalışma kapsamında YYPE matris yapısına farklı oranlarda KS dolgusu eklenerek oluşturulan kompozit örneklerin iletkenlikleri incelenmiştir. Buna ek olarak malzemenin iletkenlik özellikleri ile birlikte ısıl iletkenlik özelliklerinin gelişmesini sağlamak amacıyla üretilen KS ve hBN katkılı numunelerin iletkenlik özellikleri de incelenmiştir. Hazırlanan örneklerin katkı oranları ve ölçülen iletkenlik değerleri Tablo 4.1'de sunulmuştur.

Tablo 4.1: Hazırlanan kompozit numuneler ve iletkenlik değerleri.

	YYPE Çözeltisi		Katkı Maddesi Çözeltisi			İletkenlik
Numune Adı	**Toluen(ml)**	**YYPE(gr)**	**Toluen(ml)**	**IKS(gr)**	**hBN(gr)**	**(s/cm)**
YYPE/5IKS	50	5	20	0,25	0	-
YYPE/10IKS	50	5	20	0,5	0	-
YYPE/15IKS	50	5	20	0,75	0	2,83E-05
YYPE/20IKS	50	5	20	1	0	1,79E-03
YYPE/25IKS	50	5	20	1,25	0	3,10E-02
YYPE/20IKS/0,56hBN	50	5	30	1	0,28	3,05E-04
YYPE/20IKS/1,12hBN	50	5	20	1	0,56	4,91E-04
YYPE/20IKS/2,28hBN	50	5	20	1	1,14	8,62E-04
YYPE/20IKS/3,44hBN	50	5	20	1	1,72	3,47E-04
YYPE/20IKS/4,56hBN	50	5	20	1	2,29	-
YYPE/15IKS/2,28hBN	50	5	30	0,75	1,14	4,90E-04
xYYPE/20IKS	100	10	40	2	0	9,62E-04

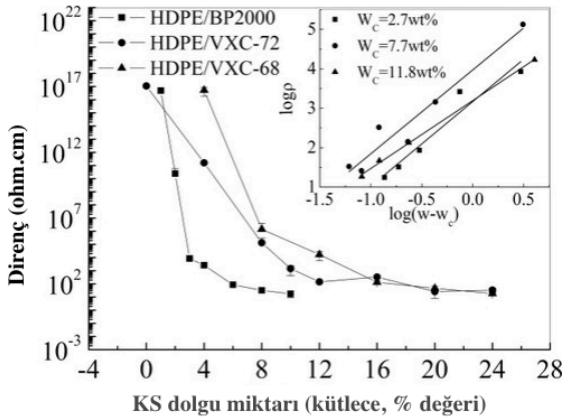
Hazırlanan örnekler için elde edilen iletkenlik sonuçlarını üç gruba ayırarak incelemek mümkündür. İlk olarak YYPE ve KS katkılı numunelerin değerlendirmesi yapılabilir. Burada kullanılan PE miktarının ağırlıkça %5'i, %10'u, %15'i, %20,si ve %25'i kadar KS ilavesi yapılarak örnekler hazırlanmıştır. Örneklerin iletkenlik testinde, %5 ve %10'luk katkı oranlarında ölçüm cihazında anlamlı bir değer okunamamıştır. Bu nedenle tabloda bu değerlere yer verilmemiştir. %5 ve %10'luk katkı oranlarıyla hazırlanan numuneler için KS katkısının perkolasyon miktarının altında kaldığı söylenebilir. Polimer kompozitlerin iletkenlik özelliklerine göre sınıflanmaları çeşitli kaynaklara göre küçük farklılıklar gösterse de iletkenliği 10^{-12} S/cm altında kalan malzemeler yalıtkan olarak sınıflandırılmaktadır[14,75]. 10^{-12} S/cm ile 10^{-8} S/cm aralığında iletkenlik değerine sahip olanlar antistatik malzeme olarak tanımlanırken iletkenliği 10^{-8} S/cm'den büyük olan malzemeler iletken olarak sınıflandırılmaktadır. Bu noktada 10^{-8} S/cm ile 10 S/cm aralığındaki malzemeler yarıiletken olarak 10 S/cm den büyük iletkenlik değerine sahip olan malzemeleri ise süper iletken olarak sınıflandırmak mümkündür[75]. PE'nin bilinen iletken değeri 10^{-18}S/cm civarında olup yalıtkan yapıdadır. KS katkılı malzemelerden elde edilen sonuçlara bakıldığında elde edilmiş olan kompozit yapıların iletken sınıfına dahil olduğu söylenebilir. KS katkı oranının %15 seviyesinden itibaren perkolasyon sınırını aştığını söylemek mümkündür. Tam olarak iletkenlik bandının oluştuğu dolgu seviyesini belirlemek amacıyla katkı oranının değişken aralığını düşürmek gerekmektedir. Böylece tam olarak iletkenliğin başladığı nokta daha hassas bir şekilde tespit edilebilir. %15'lik KS katkısı ile %20'lik KS katkısı arasındaki oransal iletkenlik farkı ile %20 ve %25 KS katkılı kompozit örneklerin oransal iletkenlik farkı karşılaştırıldığında

iletkenliğin eksponansiyel bir form gösterdiği bunun da perkolasyon teorisi ile uyumlu olduğu söylenebilir. Malzemenin mekanik özelliklerinde deformasyon olmaması için katkı oranı %25 ile sınırlı bırakılmıştır. %20'lik katkı oranından %25'lik KS katkı oranına çıkıldığında iletkenlik artışının %15'den %20 katkı oranına çıkıldığı örneklerdekine göre sınırlı kaldığı söylenebilir. Burada malzemenin mekanik ve iletkenlik özellikleri dikkate alınarak uygun örneğin seçilebileceği değerlendirilmekle birlikte %20 civarındaki katkı oranının iletkenlik için ideal seviye olduğu söylenebilir.

İletken kompozit polimerlerde elektriksel iletkenlik özellikler ile birlikte termal ve fiziksel özelliklerin geliştirilmesi de teknolojik uygulamalar açısından önem arz etmektedir. Bu kapsamda hazırlanan örnekler için ideal KS katkısı belirlendikten sonra farklı oranlarda hBN eklenmiştir. Eklenen hBN katkılarına ait bilgiler Tablo 4.1'de sunulmuştur. Buradaki hBN miktarları bor elementinin kütlesi dikkate alınarak belirlenmiştir. Numuneler 0,125 gr, 0,25 gr, 0,5 gr, 0,75 gr ve 1 gr bor elementi kullanılarak hazırlanmıştır. Bununla birlikte numunelerde kullanılan YYPE miktarının %20'si kadar KS dolgusu içeren örnekler hazırlanmıştır. KS dolgusu için ideal oran olarak kabul edilen %20'lik katkı oranına karşılık farklı miktarlarda hBN katkılanarak hazırlanan kompozit numunelerin elektrik iletkenlikleri incelendiğinde sadece KS katkısı kullanılarak hazırlanan örneklere oranla direncin arttığı başka bir deyişle iletkenlik değerinin bir miktar azaldığı görülmektedir. Ancak hBN katkılı numuneler kendi içinde değerlendirildiğinde, hBN katkı oranı arttırıldığında belirli bir seviyeye kadar iletkenlik özelliklerinin gelişmesine katkı sağladığı görülmüştür. 0,125 gr'lık bor katkısı için 0,28 gr hBN eklenerek hazırlanan YYPE/20IKS/0,56hBN isimli numunenin iletkenlik değeri yaklaşık olarak 3,05. 10^{-4} S/cm olup, sırasıyla 0,25 ve 0,5 gr bor katkısı ile hazırlanan numunelerin iletkenlik değerleri 4,91. 10^{-4} S/cm ve 8,62. 10^{-4}S/cm olarak hesaplanmıştır. hBN katkısı ile artan iletkenlik değerleri dikkat çekerken 1,77 gr hBN katkısı içeren YYPE/20IKS/3,44 isimli numunenin iletkenlik değeri 3,47. 10^{-4} S/cm olarak ölçülmüştür. Bu numuneden itibaren iletkenlik değerinin hBN katkılı numuneler için azalmaya başladığı Tablo 4.1'den açık bir şekilde görülmektedir. Bu katkı oranından itibaren eklenen hBN'nin yapıda iletkenliği olumsuz yönde etkileyecek orana ulaştığı söylenebilir. Bu durumu 2,28 gr hBN katkısı ile hazırlanan YYPE/20IKS/4,56hBN isimli numuneden iletkenlik değerinin okunamaması da desteklemektedir. Bu noktada bor elementi katkısının kullanılan YYPE miktarının %10'u seviyesinde olması bu oranın altında ve üstünde kalan örneklerin iletkenlik seviyelerinin daha düşük olduğunu sonuçlara bakarak söylemek mümkündür.

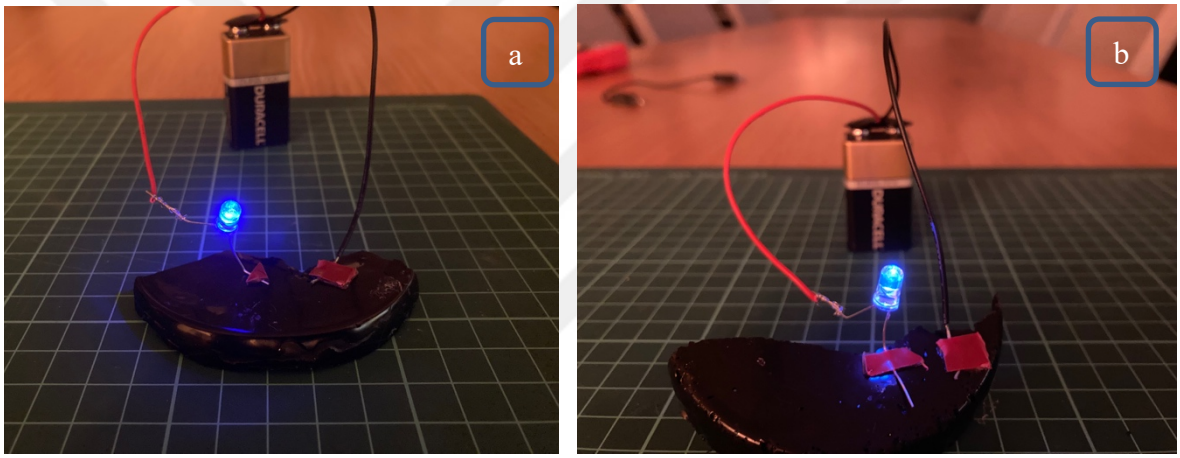
İletkenlik incelemelerinde son olarak atık plastiklerden elde edilen örneklerin analizleri yapılmıştır. Bu örneklerin iletkenlikleri saf YYPE ile hazırlanan örneklere oranla daha düşük olduğunu söylemek mümkün. Bu durumun malzemelerin içinde bulunan boya gibi katkı maddelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna ek olarak polimerin tekrar işlenmeye tabi tutulması matris yapısında dezenformasyona sebep vermiş olabileceği ve KS dolgusunun iletken ağ oluşumunun zayıflamış olabileceği düşünülmektedir. Ancak atık plastikler kullanılarak elde edilen numunelerin iletkenlik sonuçları incelendiğinde xYYPE/20IKS isimli numunenin iletkenlik değeri 9,62. 10^{-4} S/cm olarak hesaplandığı görülmektedir. Bu değerler iletkenlik ile yarı iletkenlik aralığında olup özel teknolojik kullanım alanları için değerlendirilebilecek seviyede olduğu söylenebilir.

Ayrıca bu tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında; hazırlanan örneklerin iletkenlik değerlerinin benzer çalışmalarla yaklaşık olarak aynı değerde olduğu görülmüştür. Ren ve diğ.[10] yapmış olduğu çalışmada yaygın olarak kullanılan KS türleriyle hazırlanan kompozit numunelerin iletkenlik değerlerini ölçmüştür. Bu ölçümlere ait analiz sonuçları Şekil 4.7'de sunulmuştur. Şekil 4.7'de sunulan veriler ile tez çalışması kapsamında alınan iletkenlik değerleri karşılaştırıldığında dolgu oranları ve iletkenlik değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca atık plastiklerden elde edilen numunelerin iletkenlik değerlerinin saf hammadde kullanılarak elde edilen sonuçlara yakın olduğu değerlendirmesine ulaşmak mümkündür.



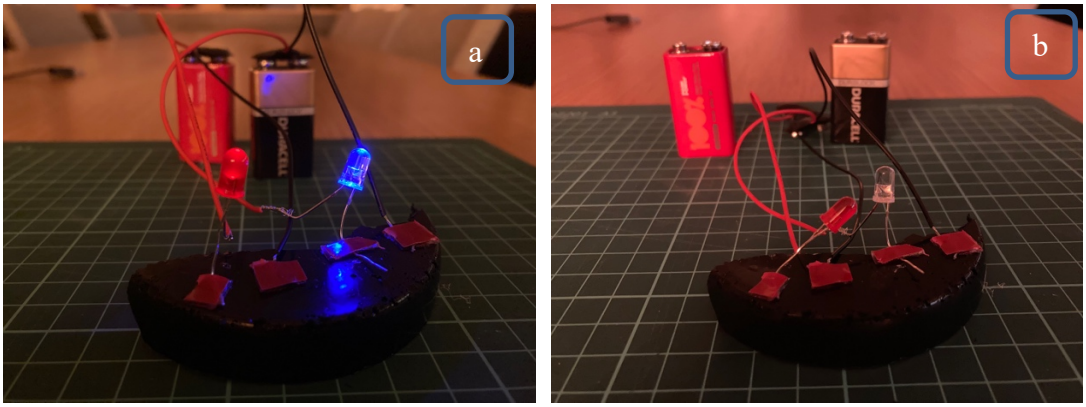
Şekil 4-7: Farklı KS dolgularıyla hazırlanan kompozitlerin literatürdeki direnç değerleri [10].

Çalışma kapsamında elde edilen numunelerin iletkenlik analizlerinin yanı sıra fiziksel uygulamalar yapılmıştır. Bu uygulamalar ile elektrik devreleri kurulmuş ve sisteme elektrik akımı verilerek bağlı olan ışık yayan diyotlar (LED) çalıştırılmıştır. Böylece analiz sonuçlarında elde edilen iletkenlik değerlerinin doğruluğu test edilmiş ve elde edilen kompozit malzemenin homojen bir yapıya sahip olduğu doğrulanmıştır. Bu homojen yapısı sayesinde iyi derecede iletken özellik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçlar elde edilen kompozit malzemelerin, iletken polimer teknolojisiyle ilgili uygulamalarda kullanılabileceğine işaret etmektedir. Çalışma kapsamında üretilen iletken kompozit malzemeler ile kurulan basit elektrik devresine ait görseller Şekil 4.8'de sunulmuştur.



Şekil 4-8: Hazırlanan iletken kompozit numuneler ile yapılan uygulamalar.

Şekil 4.8.a'da sunulan görsel atık plastik kullanılarak hazırlanan numuneye aittir. Numune 10 gr plastik kapak ve 2 gr IKS katkısı kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 4.8.b'de sunulan görsel ise saf YYPE ana matris yapısına PE miktarının kütlece %20'si kadar IKS ve kütlece %25'i kadar hBN eklenerek elde edilen numuneye aittir. Yapılan uygulamalara ait bir diğer görsel ise Şekil 4.9'da sunulmuştur.

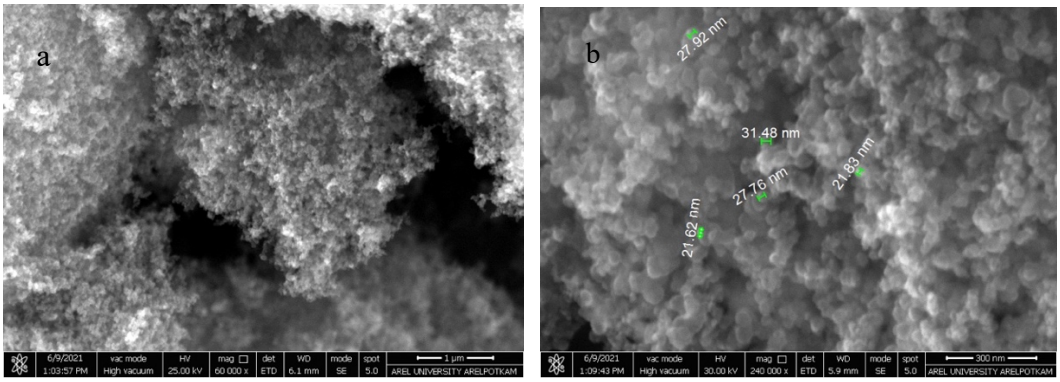


Şekil 4-9: Kompozit numunler ile iletkenlik uygulamaları, a) devreye akım verildiğinde, b) devreden geçen akım kesildiğinde.

Şekil 4.9.a ve Şekil 4.9.b'de güç kaynağının aktif ve pasif durumdaki görüntüleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Ayrıca kompozit malzeme üzerine faklı konumlara iki adet led yerleştirildiğinde de sistemin çalıştığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu durum hazırlanan kompozit malzemelerin her noktasında iletkenliğin sağlandığının açık bir göstergesi olup hazırlanan örneklerin elektronik uygulamalarda kullanılabileceğine dair umut vermektedir.

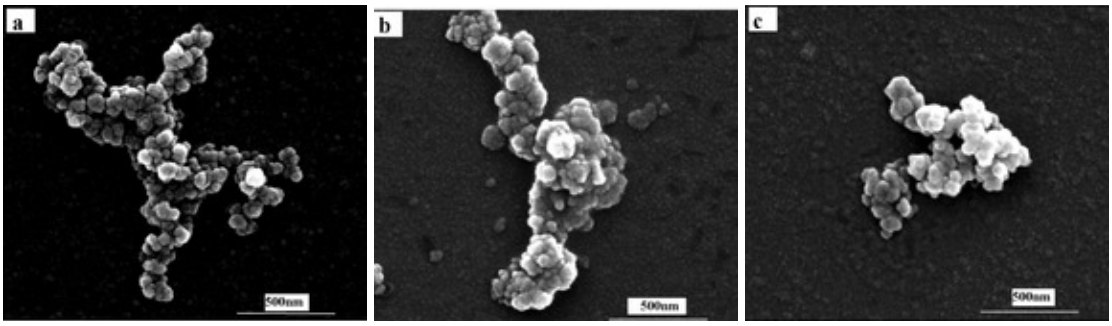
4.3.TARAMALI ELEKTRON MİKSORKUBU (SEM) ANALİZLERİ

Çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin morfolojilerini incelemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Ayrıca çalışmada kullanılan karbon siyahına ait SEM görüntüleri de alınarak hazırlanan kompozit örneklerden elde edilen görüntüler ile karşılaştırma yapılmıştır. Kompozit örneklerinde kullanılan karbon siyahına ait SEM görüntüleri Şekil 4.10'da sunulmuştur.



Şekil 4-10: Karbon siyahına ait SEM görüntüleri.

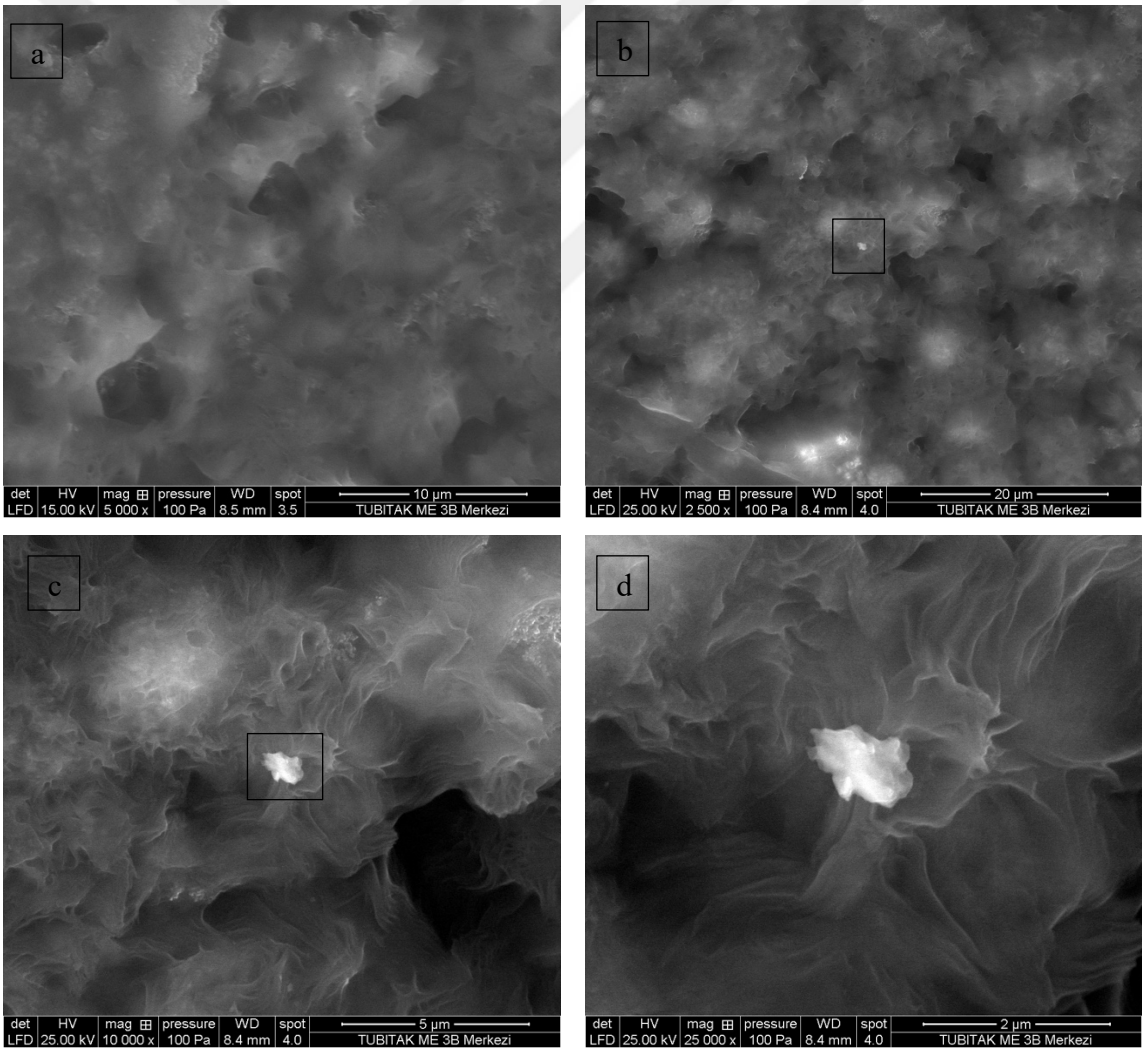
Bilimsel çalışmalarda ve ticari uygulamalarda karbon siyahı kullanımı gün geçtikçe artmakta olup, kullanım alanlarına göre farklı özelliklere sahip karbon siyahı üretimleri gerçekleşmektedir. BP2000, VXC-72 ve VXC-68 ticari adıyla bilinen ürünler özellikle iletken karbon siyahı olarak yaygın kullanıma sahiptir. Bu konuda yapılan bir çalışmada bu ticari ürünlerin SEM görüntüleri ve hazırlanan kompozitlerin özellikleri incelenmiştir[10]. Şekil 4.11'de KS birincil kümelerinin SEM görüntüleri sunulmuştur. Şekillerden KS birincil agregalarının ana parçacıklardan oluştuğu açıkça görülmektedir. BP2000 (Şekil 4.11.a), çok kollu bir morfolojiye sahip olup, yüksek düzeyde yapılandırılmış tipik bir KS'dır. BP2000'in birincil yığını, birbirine yakın bir şekilde birleşen ve ortak işleme prosedürlerinde yok edilemeyen çok sayıda birincil parçacıktan oluşmaktadır. Ancak, nispeten lineer bir morfoloji sergileyen VXC-72 (Şekil 4.11.b) orta dereceli bir yapıya işaret etmektedir. VXC-68'in (Şekil 4.11.c) dallanma olmadan ve küresel bir morfoloji sunmadan düşük bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir. Bu gözlemlerden ve yapılan diğer analizler ile KS yapısının; kompozitlerin fiziksel davranışını yöneten en önemli parametre olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bununla birlikte iletkenlik ile ilgili olarak yüksek yapılı KS, düşük yapılı olana kıyasla daha etkili bir iletken ağ oluşturduğu anlaşılmıştır[10].



Şekil 4-11: KS birincil agregasının SEM görüntüleri (a)BP2000, (b)VXC-72, (c)VXC-68 [10].

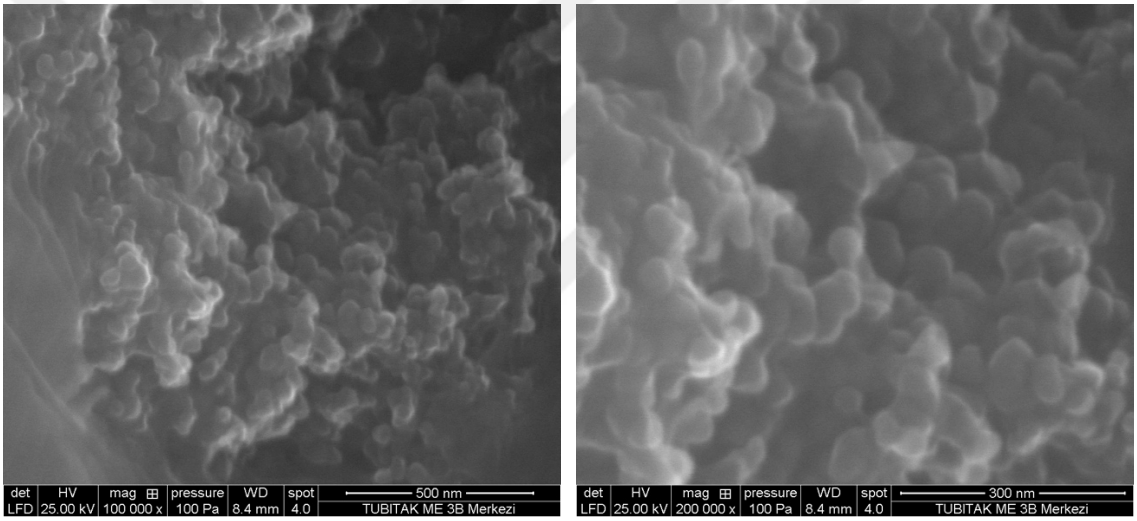
Bu tez çalışması kapsamında kullanılan KS morfolojik yapısı incelendiğinde ise referans çalışmada yapılan sınıflandırmaya göre KS'nin düşük bir yapıya sahip olduğu yorumlanmıştır(Şekil 4.10.a, Şekil 4.10.b.). Parçacık boyutları küçük farklılıklarla birbirinden ayrışsa da 30 nm ve 50 nm arasında dağılım göstermektedir.

Çalışma kapsamında hazırlanan kompozit örneklerin morfolojik analizleri için alınan SEM görüntüleri Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'de sunulmuştur. Bu görüntüler YYPE/15IKS/2,28hBN isimli numuneye ait olup içeriğinde YYPE ana matris yapı olarak kullanılmış ve yapıda PE miktarının %15'i kadar KS dolgusu ve 2,28 gr hBN (0,5 gr bor) bulunmaktadır. Şekil 4.12'de sunulan görüntüler incelendiğinde polimer yapısı görülmektedir. Bu görüntülerde parlak noktalar işaretlenmiş ve yapıda yer alan hBN olarak değerlendirilmiştir. Görüntüler büyütüldüğünde mikro ölçekte parlak noktaların nispeten homojen dağılıma sahip olduğunu söylemek mümkünse de nano ölçekte bakıldığında hBN'nin polimer yapısıyla tam olarak etkileşime girmediği değerlendirilmiştir. Ancak numune içindeki dağılımın termal ve fiziksel özelliklerin gelişmesine katkı sağlayacak ölçüde olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4-12: KS ve hBN katkılı numunelere ait SEM görüntüleri.

KS ve hBN katkılı polimer kompozitlerin 300 nm - 500 nm mertebesinde alınan ve Şekil-4.13'de sunulan, SEM görüntülerinde karbon siyahı katkısının oluşturduğu ağ yapısı net bir şekilde görülmektedir. Karbon siyahı katkısının homejen bir dağılıma sahip olduğu ve polimer yapı ile etkileşim oranının yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum elektrik iletimi için kesintisiz bir iletken ağ oluşturmak için yeterli görülmektedir. İletkenlik testlerinden elde edilen sonuçlar da bu durumu doğrular niteliktedir. Ek olarak KS dolgusunun kendi içinde bir araya gelerek yoğun öbekler oluşmamış olması ve KS'nin yapıda homojen olarak dağılmış olması kullanılan malzemelerin birbiri ile uyumlu olduğu anlamına gelmektedir. Bu durum iletken kompozit polimer çalışmalarında seçilen ürünlerin iyi sonuç vereceğine dair önemli bir göstergedir.



Şekil 4-13: KS ve hBN katkılı örneklerde KS dağılımları.

4.4.TERMAL ANALİZ SONUÇLARI

Çalışma kapsamında hazırlanan kompozitlerin termal özellikleri incelenmiştir. Özellikle dolgu maddelerinin, kompozitin termal performansı üzerindeki etkisini incelmek amacıyla DSC ve TGA analizleri yapılmıştır. Bu testlerde; dolgu maddelerinin ve oranlarının kompozitlerin erime ve kristalleşme davranışları ve termal kararlılığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. DSC ve TGA analizleri için seçilen örneklere ait bilgiler Tablo 4.2'de sunulmuştur.

Tablo 4.2: Termal analiz için kullanılan kompozit numuneler

		YYPE Çözeltisi		Katkı Maddesi Çözeltisi		
Numune No	**Numune Adı**	**Toluen(ml)**	**YYPE(gr)**	**Toluen(ml)**	**IKS(gr)**	**hBN(gr)**
R1	YYPE	0	5	0	0	0
E45	YYPE/20IKS	50	5	20	1	0
E38	YYPE/20IKS/1,12hBN	50	5	20	1	0,56
E37	YYPE/20IKS/2,24hBN	50	5	20	1	1,14
E47	YYPE/20IKS/4,58hBN	50	5	20	1	2,29
E32	xYYPE/20IKS	100	10	40	2	0
E40	xYYPE/20IKS/2,24hBN	50	5	20	1	1,14

DSC ve TGA analizleri için örnek numune seçimleri iletkenlik test sonuçları ve morfolojik analiz sonuçları dikkate alınarak yapılmıştır. Saf YYPE ile ideal KS dolgu oranı olarak değerlendirilen YYPE/20IKS isimli, %20 KS katkılı YYPE kompozitinin analizleri yapılarak KS katkısının termal özellikler üzerindeki etkisi açıklanmaya çalışılmıştır. Diğer taraftan eklenen hBN dolgu oranının arttırılmasıyla kompozitlerin termal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler analiz edilmeye çalışılmıştır. hBN katkı oranının değişimiyle termal özelliklerin incelenmesi işleminde KS katkısı sabit tutulmuştur. Son olarak atık plastikler ile hazırlanan örneklerin DSC ve TGA analizleri yapılmıştır. Bu sonuçların değerlendirilmesiyle atık plastiklerin iletken kompozit sektöründe kullanımına dair değerlendirme parametrelerinin ortaya konması amaçlanmıştır.

4.4.1. DSC ve TGA Analiz Sonuçları

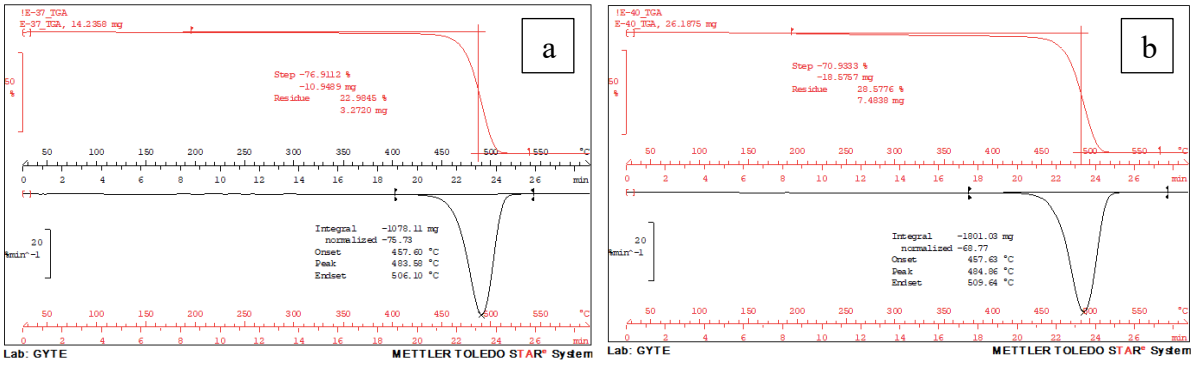
Çalışma kapsamında hazırlanan kompozitlerin iletkenlik özellikleri ile birlikte termal özelliklerinin de geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda KS katkılı örneklere ek olarak farklı oranlarda hBN katkıları eklenmiştir. Hazırlanan örneklerin TGA ve DSC analizleri yapılmış olup alınan sonuçlar Tablo 4.3'de sunulmuştur.

Tablo 4.3: Termal analiz sonuçları.

		TGA Sonuçları			DSC Sonuçları	
Numune No	**Numune Adı**	**%5'lik kütle kaybı (°C)**	**%10'luk kütle kaybı (°C)**	**Bozunma Sıcaklığı (°C)**	**T_g (°C)**	**Δh_f (J/g)**
E00	YYPE	443	455	447	136	193
E45	YYPE/20IKS	441	457	483	137	188
E38	YYPE/20IKS/1,12hBN	449	461	483	135	160
E37	YYPE/20IKS/2,24hBN	453	463	483	136	152
E32	xYYPE/20IKS	454	463	484	136	148
E40	xYYPE/20IKS/2,24hBN	448	462	484	137	150

DSC verileri termal iletkenlik hakkında değerlendirme yapabilmek için önemli bilgiler vermektedir. Yapılan DSC analizleri sonucunda eklenen karbon siyahı katkısının erime entalpisi (**Δh_f**) üzerinde sınırlı da olsa etkisi olduğu söylenebilir. Diğer taraftan hBN katkısının eklenmesiyle erime entalpisinin düştüğü gözlemlenmiştir. Buna ek olarak KS ve hBN katkılarının erime sıcaklığı (**T_g**) üzerinde önemli bir değişikliğe yol açmadığı gözlemlenmiştir. DSC analizleri sonucunda elde edilen veriler ile yapılan hesaplamalar krsitallik derecesinde sınırlı değişimlerin olduğu yönünde bilgi vermiş olsa da bu konuda daha fazla numune için ölçümlerin yapılması, daha net sonuçların elde edilmesine olanak sağlayacaktır. KS katkılı kompozitlerin erime noktası yaklaşık olarak 137 °C'dir. hBN katkılı numunelerin erime noktaları da 135-137 °C arasında değişiklik göstermektedir. Buradan hareketle eklenen KS ve hBN katkılarının erime noktası üzerindeki etkisinin çok düşük olduğu söylenebilir.

KS ve hBN katkılı kompozitlerin TGA termogramları alınmıştır. Sonuçlar incelendiğinde termal bozunumların başlangıç sıcaklığının yaklaşık olarak 450 °C olduğu görülmektedir. Bu değişim numunelerde yaklaşık olarak %10'luk kaybın olduğu bölgeyi işaret etmektedir. Bunun numunelerdeki asetik asit kaybıyla ilgili olduğu düşünülmektedir [76]. Hazırlanan örneklerin 447-484 °C aralığında görülen ağırlık kaybı bozunma sıcaklığının olduğu bölgedir. Bunun polimer yapıdaki omurga zincirini oluşturan C-H bağlarının bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir[77]. Eklenen KS katkısının bozunma sıcaklığını ileriye taşıdığı görülmektedir. Bununla birlikte hBN katkısının, KS katkılı örneğe göre bozunma sıcaklığına etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. hBN katkısının etki değerinin tam olarak anlaşılabilmesi için KS katkısı bulunmayan örnekler üzerinde de inceleme yapılması faydalı olacaktır.



Şekil 4-14: Numunelerin TGA grafikleri a) YYPE/KS/hBN, b)xYYPE/KS/hBN

Tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerden KS ve hBN katkılı numunelere ait TGA analizinden elde edilen grafikler Şekil 4-14'de sunulmuştur. Burada (a) grafiği özellikleri bilinen polietilen ile hazırlanmış numuneye ait olup (b) grafiği atık plastikler kullanılarak hazırlanan numuneye aittir. Bu grafiklerin analizlerinde; atık plastiklerin termal özelliklerinin saf YYPE ile yakın değerlere sahip olması dikkat çekicidir. Bu sonuçlar, atık plastiklerin termal özelliklerinin iletken polimer kompozit yapımı için uygun olduğuna işaret etmektedir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışması kapsamında yeni bir iletken polimer kompozit yapılması hedeflenmiştir. Bununla birlikte atık plastiklerin iletken polimer kompozit endüstrisinde kullanımına dair karşılaştırmalı analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kompozit ana matris yapısı olarak yüksek yoğunluklu polietilen kullanılmıştır. İletkenlik katkı maddesi olarak nano boyutlu iletken karbon siyahı kullanılmıştır. Hazırlanan kompozitlerin iletken özellik göstermelerinin yanı sıra termal özelliklerinin de geliştirilmesi hedeflenmiş, bu hedef doğrultusunda karbon siyahı dolgu maddesi ile birlikte hegzagonal bor nitrür kullanılarak farklı numuneler hazırlanmış ve özellikleri incelenmiştir.

Çalışma kapsamında öncelikli olarak karbon siyahı katkılı yüksek yoğunluklu polietilen kompozitler hazırlanarak iletkenlik için ideal karbon siyahı dolgu oranı tespit edilmiştir. Bu oran yapılan dört nokta prob testi sonuçlarında, kullanılan polietilen miktarının kütlece %25 oranında karbon siyahı kullanılmasıyla elde edilebildiği görülmüştür. Buna ek olarak artan karbon siyahı oranıyla mekanik özellikler bozulacaktır. Bu durum dikkate alınarak yapılan değerlendirmede kütlece %20 oranında karbon siyahı katkısının iletken kompozit uygulamaları için yeterli sayılabilecek iletkenlik değerini sağladığı söylenebilir. Elde edilen iletkenlik değerlerinin %20 karbon siyahı katkılı örnek için $1{,}79.\ 10^{-3} S/cm$, %25 karbon siyahı katkılı numune için $3{,}1.\ 10^{-2}\ S/cm$ olduğu tespit edilmiştir. Mekanik özelliklerin göz ardı edilebileceği ve iletkenlik değerinin daha öne çıktığı çalışmalarda %25'lik katkı oranında tercih edilebileceğini söylemek mümkündür. Kompozit malzemenin iletkenlik özellikleri ile birlikte termal özelliklerin geliştirilmesine yönelik olarak hazırlanan hBN katkılı örneklerin de iletkenlik analizleri yapılmıştır. Bu analiz çalışmaları neticesinde hBN'nin eklenmesiyle iletkenlik değerinin düştüğü görülmüştür. Ancak hBN katkı oranı arttırıldıkça iletkenliğin belirli seviyeye kadar (hBN oranıyla orantılı bir şekilde) artış gösterdiği tespit edilmiştir. Belirli bir eşik değerine ulaştıktan sonra hBN artışının tekrar iletkenliği olumsuz yönde etkilemeye başladığı görülmüştür. Burada KS'nin elektronca zengin olduğu ve KS miktarının artışıyla perkolasyon değerine ulaştıktan sonra elektron hareketi için sürekli bir ağ oluştuğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla KS miktarını artırdıkça elektronlar yapı içinde daha rahat hareket edebildiklerinden iletkenlik değerlerinde iyileşme görülmüştür. BN yapısı gereği elektron alma eğilimindedir. Yapıya BN eklenmesiyle serbest elektronların bir kısmı BN tarafından

tutulmakta ve ortamdaki elektron yoğunluğu azalmaktadır. Ancak BN miktarındaki kademeli artışların elektronlar için KS ve BN tabakaları arasında simetrik bir iletim bandının oluştuğu düşünülmektedir. Bu durumun belirli bir BN oranından sonra tersine dönmekte olduğu test sonuçlarından açık bir şekilde görülmektedir. Ortamdaki BN miktarının fazla olması serbest elektronları tutma eğilimini arttırdığı ve iletkenlik için serbest elektronların hareketine izin vermediği değerlendirilmiştir. Bu durumun yaşandığı BN katkı oranı kütlece yaklaşık olarak %22 seviyesindedir. YYPE'nin kütlece %22'si kadarlık BN katkı oranında hazırlanan örneklerde maksimum iletkenlik gözlemlenmiş olup, %22'nin üzerindeki BN katkı oranlarında iletkenlik düşmeye başlamıştır.

Çalışma kapsamında hazırlanan örneklerin morfolojilerini incelemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde karbon siyahı katkısının yapı içinde homojen bir dağılıma sahip olduğu ve polimer yapı ile etkileşim oranının yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum elektrik iletimi için kesintisiz bir iletken ağ oluşturmak için yeterli görülmektedir. İletkenlik testlerinden elde edilen sonuçlar bu yaklaşımı doğrulamaktadır. BN katkılı örneklerin incelemeleri sonucunda nano ölçekte bakıldığında hBN'nin polimer yapısıyla tam olarak etkileşime girmediği değerlendirilmiştir. Ancak mikro ölçekte hBN'nin numune içindeki dağılımının termal ve fiziksel özelliklerin gelişmesine katkı sağlayacak ölçüde olduğu değerlendirilmiştir. Yapılan morfolojik analizler neticesinde iletken polimer kompozit üretimi için kullanılan malzemelerin birbirleri ile uyumlu olduğu kanaatine ulaşılmıştır.

Hazırlanan kompozit numunelerin termal özelliklerini incelemek amacıyla DSC ve TGA analizleri yapılmıştır. DSC testleri sonucunda, hBN katkısının eklenmesiyle krsitallik derecesinde küçük değişimler olduğu görülmüştür. TGA analizlerinde ise eklenen KS katkısının polimerin termal dayanıklılığına önemli bir katkı sağlamadığı görülmüştür.

Çalışma kapsamında Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi; hazırlanan kompozit örneklerin bileşenleri arasındaki etkileşimi ortaya koymak ve farklı katkı maddelerinin eklenmesiyle kompozit yapısında meydana gelen değişiklikleri analiz etmek amacıyla yapılmıştır. FTIR sonuçları incelendiğinde katkı maddelerinin kendi aralarında etkileşime girmediği görülmüştür. Diğer taraftan ana matris yapısı olarak kullanılan YYPE'nin de kompozitler hazırlandıktan sonra alınan FTIR sonuçlarında, yapısını bozulmadan koruduğu görülmüştür.

Çalışma kapsamında yapılan analizler; hazırlanan örneklerin iletken polimer malzeme olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur. Hazırlanan örnekler için YYPE/KS kompozit yapısında hBN'nin eklenmesiyle oluşturulan YYPE/KS/hBN kompoziti literatür açısından yeni bir malzemedir. Hazırlanan örnekler üzerinde yapılan çalışmalar ile ideal karışım oranları tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu malzemenin temel özellikleri tez çalışması çerçevesinde ortaya konulmuştur. Gelinen noktada YYPE ana matris malzemesinin %20'si kadar KS ve %22'si kadar hBN kullanılması durumda gerek elektriksel iletkenlik özellikleri bakımından gerekse termal özellikler bakımından ideal oran olarak değerlendirilmiştir. Hazırlanan numuneler üzerinden ideal iletkenlik için KS ve hBN katkı oranları tespit edilmiş olsa da termal özelliklerin daha net bir şekilde ortaya konulmasına ihtiyaç duyulmaktadır ve bu kapsamda alternatif testler uygulanabilir. Diğer taraftan mekanik özelliklerin belirlenmesi için çekme ve eğilme gibi testlerinin yapılması malzeme özelliklerinin detaylandırılması için fayda sağlayacaktır.

Çalışma kapsamında günümüzün en önemli çevre problemi olan plastik atıkların geri dönüşümüyle ilgili de çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda iletken polimer kompozit üretiminde atık plastiklerin kullanımına dair analiz ve test çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Saf YYPE kullanılarak hazırlanan iletken polimer kompozitler ile yapılan çalışmalar ile kompozit numuneler için dolgu malzemelerinin ideal oranları belirlenip, analiz çalışmaları yapıldıktan sonra atık plastikler kullanılarak örnekler hazırlanmış ve yapılan testler tekrar edilmiştir. Atık plastik olarak su şişelerine ait mavi kapaklar kullanılmıştır. Bu malzemelerin kompozit oluşturmadan ve kompozit halde FTIR analizleri yapılmıştır. Atık plastiklerden elde edilen FTIR sonuçları incelendiğinde kullanılan saf YYPE ile uyumlu olduğu görülmüştür. Termal özellikleri bakımında da saf YYPE ile karşılaştırıldığında yakın sonuçların alındığını söylemek mümkündür. İletkenlik özellikleri bakımından atık plastikler ve saf YYPE kullanılarak hazırlanan kompozitler karşılaştırıldığında; atık plastikler ile hazırlanan örneklerin iletkenliklerinin saf YYPE ile hazırlanan örneklere oranla daha düşük olduğunu söylemek mümkündür. Bu durumun malzemelerin içinde bulunan boya gibi katkı maddelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna ek olarak polimerin tekrar işlenmeye tabi tutulması matris yapısında dezenformasyona sebep vermiş olabileceği ve KS dolgusunun iletken ağ oluşumunun zayıflamış olabileceği düşünülmektedir. Ancak atık plastikler kullanılarak elde edilen numunelerin iletkenlik sonuçları incelendiğinde %20 IKS katkı oranında $9{,}62.\ 10^{-4}$ S/cm iletkenlik değerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu değerler iletkenlik ile yarı iletkenlik

aralığında olup özel teknolojik uygulama alanları için değerlendirilmesi mümkündür. Son olarak çalışmada elde edilen kompozit örnekler ile basit elektrik devresi kurularak uygulamalar yapılmıştır. Kurulan elektrik devresinde sisteme elektrik akımı verilerek bağlı olan ışık yayan diyotlar (LED) çalıştırılmıştır. Böylece analiz sonuçlarında elde edilen iletkenlik değerlerinin doğruluğu test edilmiş ve elde edilen kompozit malzemenin homojen bir yapıya sahip olduğu doğrulanmıştır. Ek olarak çevresel sorunlara sebep olan plastik atıkların önemli bir bölümünü oluşturan YYPE'nin iletken kompozit çalışmalarında geri dönüştürülerek kullanılabileceği yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

[1]. Liu, Y., Zhang, H., Porwal, H., Busfield, J. J., Peijs, T., & Bilotti, E. (2019). Pyroresistivity in conductive polymer composites: a perspective on recent advances and new applications. Polymer International, 68(3), 299-305.

[2]. Deng, H., Lin, L., Ji, M., Zhang, S., Yang, M., & Fu, Q. (2014). Progress on the morphological control of conductive network in conductive polymer composites and the use as electroactive multifunctional materials. Progress in Polymer Science, 39(4), 627-655.

[3]. Zhou, X., Zhu, L., Fan, L., Deng, H., & Fu, Q. (2018). Fabrication of highly stretchable, washable, wearable, water-repellent strain sensors with multi-stimuli sensing ability. ACS applied materials & interfaces, 10(37), 31655-31663.

[4]. Zhang, W., Dehghani-Sanij, A. A., & Blackburn, R. S. (2007). Carbon based conductive polymer composites. Journal of materials science, 42(10), 3408-3418.

[5]. Scarisbrick, R. M. (1973). Electrically conducting mixtures. Journal of Physics D: Applied Physics, 6(17), 2098.

[6]. Norman, R. H. (1970). Conductive rubbers and plastics: their production, application and test methods. Elsevier Publishing Company.

[7]. De, S. K., & White, J. R. (Eds.). (1996). Short fibre-polymer composites. Woodhead Publishing.

[8]. Flandin, L., Brechet, Y., & Cavaillé, J. Y. (2001). Electrically conductive polymer nanocomposites as deformation sensors. Composites Science and Technology, 61(6), 895-901.

[9]. Gul, V. Y. (1978). Effect of the structure of electrically conducting polymer compositions on their properties. Review. Polymer Science USSR, 20(10), 2427-2441.

[10]. Ren, D., Zheng, S., Huang, S., Liu, Z., & Yang, M. (2013). Effect of the carbon black structure on the stability and efficiency of the conductive network in polyethylene composites. Journal of Applied Polymer Science, 129(6), 3382-3389.

[11]. Pionteck, J., Pionteck, J., & Wypych, G. (2007). Handbook of antistatics. ChemTec Publishing.

[12]. Probst, N., & Grivei, E. (2002). Structure and electrical properties of carbon black. Carbon, 40(2), 201-205.

[13]. Yui, H., Wu, G., Sano, H., Sumita, M., & Kino, K. (2006). Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene. Polymer, 47(10), 3599-3608.

[14]. Pang, H., Xu, L., Yan, D. X., & Li, Z. M. (2014). Conductive polymer composites with segregated structures. Progress in Polymer Science, 39(11), 1908-1933.

[15]. Leung, S. N. (2018). Thermally conductive polymer composites and nanocomposites: Processing-structure-property relationships. Composites Part B: Engineering, 150, 78-92.

[16]. Choy, C. L. (1977). Thermal conductivity of polymers. Polymer, 18(10), 984-1004.

[17]. Callister, W. D. (2000). Fundamentals of materials science and engineering (Vol. 471660817). London: Wiley.

[18]. Lu, X., Kang, B., & Shi, S. (2019). Selective localization of carbon black in bio-based poly (lactic acid)/recycled high-density polyethylene co-continuous blends to design electrical conductive composites with a low percolation threshold. Polymers, 11(10), 1583.

[19]. Juan, R., Dominguez, C., Robledo, N., Paredes, B., & Garcia-Munoz, R. A. (2020). Incorporation of recycled high-density polyethylene to polyethylene pipe grade resins to increase close-loop recycling and Underpin the circular economy. Journal of Cleaner Production, 276, 124081.

[20]. Geyer, R. (2020). Production, use, and fate of synthetic polymers. In Plastic waste and recycling (pp. 13-32). Academic Press.

[21]. Taşdemir, M., 2016, Polimer Karışımları ve Uygulamaları, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 978-975-02-4038-6.

[22]. Hart, H., Craine, L., Hart, D., Hadad, C., 2007, Organic Chemistry, Houghton Mifflin Company, ABD, Uyar, T., İnam, R., Palme Yayınevi, Ankara, 10:0-618-73062-1.

[23]. Fakirov, S. (2021). A New Approach to Plastic Recycling Via the Concept of Microfibrillar Composites. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research.

[24]. Malhotra, S. K., Goda, K., & Sreekala, M. S. (2012). Part one introduction to polymer composites. Polymer composites, 1, 1-2.

[25]. Shaw, A., Sriramula, S., Gosling, P.D., and Chryssanthopoulo, M.K. (2010) Composites Part B, 41, 446–453.

[26]. Mayer, C., Wang, X., and Neitzel, M. (1998) Composites Part A, 29, 783–793.

[27]. Avila, A. F., Rodrigues, P. C., Santos, D. B., & Faria, A. C. (2003). A dual analysis for recycled particulate composites: linking micro-and macro-mechanics. Materials characterization, 50(4-5), 281-291.

[28]. Nicoleta, I. and Hickel, H. (2009) Dental Materials, 25, 810–819.

[29] Khan, W. S., Hamadneh, N. N., & Khan, W. A. (2016). Polymer nanocomposites–synthesis techniques, classification and properties. Science and applications of Tailored Nanostructures, 50.

[30]. R. Asmatulu, W, S, Khan, R.J. Reddy, and M. Ceylan., "Synthesis and Analysis of InjectionMolded Nanocomposites of Recycled High-Density Polyethylene Incorporated with Graphene Nanoflakes," Polymer Composites, vol. 36(9), 2015, pp. 1565-1573.

[31]. Deborah D. L. Chung, Composite Materials: Functional Materials for Modern Technologies, Springer-Verlag London Ltd, UK, 2002.

[32]. Karen I. Winey and Richard A. Vaia, "Polymer Nanocomposites." MRS Bulletin, vol. 32, 2007, pp. 314-322.

[33]. Jeffrey Jordon, Karl I. Jacob, Rina Tannenbaum, Mohammad A. Sharaf, Iwona Jasiuk, "Experimental trends in polymer nanocomposites- a review," Material Science and Engineering A, vol. 393, 2005, pp. 1-11

[34]. Diaz, O. G., Luna, G. G., Liao, Z., & Axinte, D. (2019). The new challenges of machining Ceramic Matrix Composites (CMCs): Review of surface integrity. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 139, 24-36.

[35]. Mitsuru Tanahashi, "Development of Fabrication Methods of Filler/Polymer Nanocomposites: With Focus on Simple Melt-Compounding-Based Approach without Surface Modification of Nanofillers," Materials, vol. 3(3), 2010, pp. 1593-1619.

[36]. Li, Y., Huang, X., Zeng, L., Li, R., Tian, H., Fu, X., ... & Zhong, W. H. (2019). A review of the electrical and mechanical properties of carbon nanofiller-reinforced polymer composites. Journal of Materials Science, 54(2), 1036-1076.

[37]. Tang, L. C., Zhao, L., Qiang, F., Wu, Q., Gong, L. X., & Peng, J. P. (2019). Mechanical properties of rubber nanocomposites containing carbon nanofillers. In Carbon-based nanofillers and their rubber nanocomposites (pp. 367-423). Elsevier.

[38]. Taşdemir, M., 2018, Plastik Malzemelerin Test Teknikleri, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 978-975-02-4729-3.

[39]. Shirakawa, H. (2001). The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel lecture). Angewandte Chemie International Edition, 40(14), 2574-2580.

[40]. Mierczynska, A., Mayne-L'Hermite, M., Boiteux, G., & Jeszka, J. K. (2007). Electrical and mechanical properties of carbon nanotube/ultrahigh-molecular-weight polyethylene composites prepared by a filler prelocalization method. Journal of applied polymer science, 105(1), 158-168.

[41]. Gao, J. F., Li, Z. M., Meng, Q. J., & Yang, Q. (2008). CNTs/UHMWPE composites with a two-dimensional conductive network. Materials Letters, 62(20), 3530-3532.

[42]. Xu, H. P., Wu, Y. H., Yang, D. D., Wang, J. R., & Xie, H. Q. (2011). Study on theories and influence factors of PTC property in polymer based conductive composites. Rev. Adv. Mater. Sci, 27(2), 173-183.

[43]. Balint, R., Cassidy, N. J., & Cartmell, S. H. (2014). Conductive polymers: Towards a smart biomaterial for tissue engineering. Acta biomaterialia, 10(6), 2341-2353.

[44]. Zhang, W., Feng, P., Chen, J., Sun, Z., & Zhao, B. (2019). Electrically conductive hydrogels for flexible energy storage systems. Progress in Polymer Science, 88, 220-240.

[45]. Taşdemir, M., 2020, Plastik İşleme Teknolojisi, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 978-975-02-6341-5.

[46]. Chen, J., Li, H., Yu, Q., Hu, Y., Cui, X., Zhu, Y., & Jiang, W. (2018). Strain sensing behaviors of stretchable conductive polymer composites loaded with different dimensional conductive fillers. Composites Science and Technology, 168, 388-396.

[47]. Patel, R. M. (2016). Polyethylene. In Multilayer Flexible Packaging (pp. 17-34). William Andrew Publishing.

[48]. Patel, R. M., Jain, P., Story, B., & Chum, S. (2008). Polyethylene: an account of scientific discovery and industrial innovations.

[49]. Benham, E., & McDaniel, M. (2002). Ethylene polymers, HDPE. Encyclopedia of polymer science and technology.

[50]. Anonim, 2021, Bor Elementi, http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, [Ziyaret tarihi: 14 Eylül 2021].

[51]. Hilliard Z., Hrma P., A method for determining bulk density, material density, and porosity of melter feed during nuclear waste vitrification, Journal of the American Ceramic Society, 99 (1), 98-105, 2016.

[52]. Özkan, Ş , Tombal, T , Kurşun Ünver, İ, Osmanlıoğlu, A . (2016). Bor bileşiklerinin özellikleri, üretimi, kullanımı ve nükleer reaktör teknolojisinde önemi / Properties, production, uses of boron compounds and their importance in nuclear reactor technology. Journal of Boron, 1(2), 86-95. Retrieved from https://dergipark.org.tr/tr/pub/boron/issue/24508/259751

[53]. Uçar A., Kestelek tesis atıklarından borun kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1989.

[54]. Ertuğrul E., Bor ve Toryum Madenleri Sektörü, Sektörel Araştırmalar, Türkiye Kalkınma Bankası A.Ş. Araştırma Müdürlüğü, Ankara, 2004.

[55]. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Bor Sektör Raporu, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, 2016.

[56]. Song, L., Ci, L., Lu, H., Sorokin, P. B., Jin, C., Ni, J., ... & Ajayan, P. M. (2010). Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. Nano letters, 10(8), 3209-3215.

[57]. Aydın, H. (2018). Nanoyapılı Hegzagonal Bor Nitrür Üretimi ve Karakterizasyonu. Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 30(2), 269-275.

[58]. Özbelge, Ö. H., Katırcıoğlu, B., Atılgan, İ., Özkol, E., Anutgan, T. A., & Anutgan, M. (2008). Bor nitrür üretimi.

[59]. Taşdemir, M., 2018, Plastik Malzemelerin Test Teknikleri, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 978-975-02-472903

[60]. Serway, R. A., & Jewett, J. W. (2018). Physics for scientists and engineers. Cengage learning.

[61]. Blythe, A. R. (1984). Electrical resistivity measurements of polymer materials. Polymer Testing, 4(2-4), 195-209.

[62]. Bhargava, R., Wang, S. Q., & Koenig, J. L. (2003). FTIR microspectroscopy of polymeric systems. Liquid chromatography/FTIR microspectroscopy/microwave assisted synthesis, 137-191.

[63]. Barrios, V. A. E., Méndez, J. R. R., Aguilar, N. V. P., Espinosa, G. A., & Rodríguez, J. L. D. (2012). FTIR–an essential characterization technique for polymeric materials. Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology, 195-214.

[64]. Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2006). Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). In Scanning microscopy for nanotechnology (pp. 1-40). Springer, New York, NY

[65]. Dikin, D., Kohlhaas, K., Dommett, G., Stankovich, S., & Ruoff, R. (2006). Scanning electron microscopy methods for analysis of polymer nanocomposites. Microscopy and Microanalysis, 12(S02), 674-675.

[66]. Mansur, H. S., Sadahira, C. M., Souza, A. N., & Mansur, A. A. (2008). FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde. Materials Science and Engineering: C, 28(4), 539-548.

[67]. Shigemasa, Y., Matsuura, H., Sashiwa, H., & Saimoto, H. (1996). Evaluation of different absorbance ratios from infrared spectroscopy for analyzing the degree of deacetylation in chitin. International Journal of Biological Macromolecules, 18(3), 237-242.

[68]. Li, D., & Xia, Y. (2004). Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. Advanced materials, 16(14), 1151-1170.

[69]. Siqueira, R. L., Yoshida, I. V. P., Pardini, L. C., & Schiavon, M. A. (2007). Poly (borosiloxanes) as precursors for carbon fiber ceramic matrix composites. Materials Research, 10, 147-151.

[70]. Ghosh, D., Subhash, G., Lee, C. H., & Yap, Y. K. (2007). Strain-induced formation of carbon and boron clusters in boron carbide during dynamic indentation. Applied Physics Letters, 91(6), 061910.

[71]. Rodríguez, M. G., Kharissova, O. V., & Ortiz-Mendez, U. (2004). Formation of boron carbide nanofibers and nanobelts from heated by microwave. Rev. Adv. Mater. Sci, 7(1), 55-60.

[72]. Khan, S. M., Gull, N., Munawar, M. A., Islam, A., Zia, S., Shafiq, M., ... & Jamil, T. (2016). 2D carbon fiber reinforced high density polyethylene multi-layered laminated composite panels: structural, mechanical, thermal, and morphological profile. Journal of Materials Science & Technology, 32(10), 1077-1082.

[73]. Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., & Akcelrud, L. (2002). Polyethylene characterization by FTIR. Polymer testing, 21(5), 557-563.

[74]. Sahu, A. K., Sudhakar, K., & Sarviya, R. M. (2019). Influence of UV light on the thermal properties of HDPE/Carbon black composites. Case Studies in Thermal Engineering, 15, 100534.

[75]. Rahaman, M., Al Ghufais, I. A., Periyasami, G., & Aldalbahi, A. (2020). Recycling and Reusing Polyethylene Waste as Antistatic and Electromagnetic Interference Shielding Materials. International Journal of Polymer Science, 2020.

[76]. Kuila, T., Khanra, P., Mishra, A. K., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2012). Functionalized-graphene/ethylene vinyl acetate co-polymer composites for improved mechanical and thermal properties. Polymer Testing, 31(2), 282-289.

[77]. Wu, H., Zhao, W., & Chen, G. (2012). One-pot in situ ball milling preparation of polymer/graphene nanocomposites. Journal of applied polymer science, 125(5), 3899-3903.