

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI DOLGU MADDELERİ KULLANILARAK
POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Anıl KARTAL

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

OCAK 2018

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FARKLI DOLGU MADDELERİ KULLANILARAK
POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE
İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Anıl KARTAL
155101007**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI

OCAK 2018

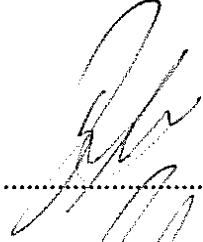
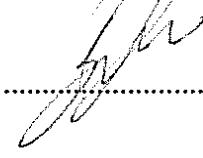
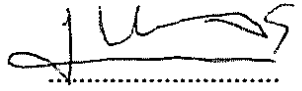

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Anıl KARTAL**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FARKLI DOLGU MADDELERİ KULLANILARAK POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Yrd. Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI**
Yalova Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI**
Yalova Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN
Yalova Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN
İstanbul Üniversitesi


.....

.....

.....

.....

Teslim Tarihi : 22 Aralık 2017
Savunma Tarihi : 24 Ocak 2018



ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı altında gerçekleştirilmiştir.

Hayatımın iyi kötü her anında yanımda olan aileme, tüm kararlarımda bana sağladığı destekten dolayı teşekkür ederim. Eğitim hayatımda ufkumu genişleten, birçok konuda yetkin düşünme becerisi kazanmamı sağlayan Yrd. Doç. Dr. Ozan TOPRAKÇI ve Yrd. Doç. Dr. H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI'ya bana sağladıkları tüm destekler ve kattıkları deneyimler için teşekkür ederim.

Bu çalışmanın SEBS/indirgenmiş grafen oksit kompozit ve SEBS/grafit kompozit ile ilgili kısımları **115E016** numaralı TÜBİTAK Projesi tarafından, SEBS/karbon nanolif kompozit ile ilgili kısımları **2017/YL/0005** numaralı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi tarafından gerçekleştirilmiştir.

Ocak 2018

Anıl Kartal
Mühendis



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	3
2.1 Termoplastik Polimerler	3
2.1.1 Yüksek kristaliniteli termoplastikler	3
2.1.2 Amorf termoplastikler	4
2.1.3 Yarı kristalin termoplastikler.....	4
2.2 Termoset Polimerler	4
2.3 Elastomerler	5
2.3.1 Kauçuklar	5
2.3.2 Termoplastik elastomerler	6
2.3.2.1 Dinamik vulkanize kauçuk/plastik karışımları (TPV).....	13
2.3.2.2 Kauçuk/plastik karışımları.....	13
2.3.2.3 Blok kopolimerleri.....	14
Poliamid/elastomer blok kopolimeri (COPA).....	15
Polieter-ester/elastomer blok kopolimeri (COPE)	16
Poliüretan/elastomer blok kopolimeri (TPU).....	17
Stirenik blok kopolimeri (SBC)	17
3. POLİMERLERDE İLETKENLİK	21
3.1 Kendiliğinden İletken Polimerler (ICP)	23
3.2 İletken Polimer Kompozitler (CPC).....	24
3.2.1 İletkenliği etkileyen faktörler: Matris.....	28
3.2.2 İletkenliği etkileyen faktörler: Dolgu	31
3.2.2.1 Grafit.....	32
3.2.2.2 Grafen ve indirgenmiş grafen oksit	33
3.2.2.3 Karbon siyahı.....	33
3.2.2.4 Karbon nanolif	34
3.2.3 İletkenliği etkileyen diğer faktörler	35
4. İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLER İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR	45
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	49
5.1 Kullanılan Malzemeler	49
5.2 Deneysel Yöntemler	50
5.2.1 İndirgenmiş grafen oksit sentezi.....	50
5.2.2 Kompozit hazırlanması.....	51
5.2.3 Karakterizasyon	51
5.2.2.1 Taramalı elektron mikroskobu analizi	51

5.2.2.2 Elektriksel iletkenlik analizi	52
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
6.1 İletken Polimer Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri	58
6.2 Elektriksel İletkenlik Özellikleri	62
6.3 Değerlendirme ve Öneriler	69
KAYNAKLAR.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	81



KISALTMALAR

ABS:	akrilonitril bütadien stiren
ACM:	akrilik kauçuk
AEM:	polietilen akrilat kauçuğu
BBP:	bütül benzil ftalat
CB:	karbon siyahı
CF:	karbon lifi
CNF:	karbon nanolif
CNSL:	kaju fıstığı yağı
CNT:	karbon nanotüp
COPA:	poliamid/elastomer blok kopolimerleri
COPE:	polieter ester/elastomer blok kopolimerleri
CPC:	iletken polimer kompozit
CPC:	iletken polimer kompozitler
CR:	kloropren kauçuğu
CVD:	kimyasal buhar birikimi
DC:	doğru akım
DIDP:	diizodesil ftalat
DOP:	dioktil ftalat
EP:	etilen propilen kopolimeri
EPDM:	etilen-propilen kauçuğu
EVA:	etilen vinil asetat
FESEM:	alan emisyon taramalı elektron mikroskopu
GN:	grafit nanolevha
HDPE:	yüksek yoğunluklu polietilen
ICP:	kendiliğinden iletken polimerler
IDDP:	izodesil difenil fosfat
IIR:	izobütülen izopren kauçuğu
iGO:	indirgenmiş grafen oksit
LDPE:	düşük yoğunluklu polietilen
MDI:	metilen difenil 4,4-diizosiyanat
MFI:	eriyik akış indeksi
NBR:	nitril bütadien kauçuğu
PA:	poliamid
PAN:	poliakrilonitril
PAni:	polianilin
PBA:	poli(1,3-bütülen adipat)
PBT:	polibütülen teraflalat
PC:	polikarbonat
PDMS:	polidimetilsiloksan
PE:	polietilen
PEBA:	polieter blok amid
PEEA:	polieter-ester amid
PESA:	poliester amid
PETA:	polieter amid

PLA:	polilaktik asit
PMA:	polimetakrilat
PMMA:	polimetilmetakrilat
PP:	polipropilen
PPO:	polifenilen oksit
PS:	polistiren
PTMEG:	politetrametilen glikol
PVC:	polivinil klorür
SBC:	stirenik blok kopolimerleri
SBS:	poli(stiren-bütadien-stiren)
SEBS:	poli[stiren-b-(etilen-ko-bütadien)-b-stiren]
SEM:	taramalı elektron mikroskopu
SIS:	poli(stiren-izopren-stiren)
T_g:	camsı geçiş sıcaklığı
T_m:	erime sıcaklığı
TPE:	termoplastik elastomer
TPO:	termoplastik olefin
TPU:	poliüretan/elastomer blok kopolimerleri
TPV:	dinamik vulkanize kauçuk/plastik karışımları

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Bazı blok kopolimer TPE'lerin ticari özellikleri	11
Çizelge 2.2 Bazı TPV'lerin ticari özellikleri	12
Çizelge 3.1 Plastikleştirici oranına bağlı olarak iletkenlik değerinin değişimi	41
Çizelge 6.1 Dolgu maddelerinin aspekt oranı ve parça boyutu değerleri	58
Çizelge 6.2 Elde edilen CPC'ler için hacimsel öz direnç değerleri	68
Çizelge 6.3 Elde edilen CPC'ler için hacimsel iletkenlik değerleri	68
Çizelge 6.4 Dolgu maddeleri kıyaslama çizelgesi	70



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Yarı kristalin polimer yapısında amorf ve kristal fazların şematik gösterimi	4
Şekil 2.2 a) Nitril bütadien kauçuğu (NBR), b) kloropren kauçuğu (CR), c) silikon kauçuğu ve d) akrilik kauçuğu (ACM)	6
Şekil 2.3 Termoplastik elastomerlerde sert ve yumuşak fazların şematik gösterimi...	7
Şekil 2.4 TPE ve kauçukların fiziksel ve kimyasal etkiler sonucu yapısal değişimleri.....	9
Şekil 2.5 TPE ve kauçuklar için geri dönüşüm aşamaları	9
Şekil 2.6 a) Kauçuklar için yağ direnci-maksimum sıcaklık, b) TPE'ler için yağ direnci-maksimum sıcaklık, c) TPE'ler için performans-maliyet ve d) elastomerler için sertlik sınıfı grafikleri.....	10
Şekil 2.7 TPV'lerin faz yapısının şematik gösterimi	13
Şekil 2.8 Kauçuk/plastik karışımlarının faz yapısının şematik gösterimi	14
Şekil 2.9 Kimyasal çapraz bağlı elastomer ile TPE'nin DSC grafikleri.....	15
Şekil 2.10 Blok kopolimer TPE'lerin faz yapısının şematik gösterimi	15
Şekil 2.11 COPE yapısının şematik gösterimi	16
Şekil 2.12 TPU içeriğinde bulunan izosiyanat, makroglikol ve zincir genişleticinin kimyasal yapılarının şematik gösterimi	17
Şekil 2.13 SBC'lerin kimyasal yapılarının şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.14 SEBS zincir yapısının şematik gösterimi	19
Şekil 3.1 a) Yüzey özdirenci ve b) hacimsel özdirenç ölçüm bölgelerinin gösterimi	22
Şekil 3.2 a) Elektriksel bant aralığı ve b) iletkenlik değerleri	23
Şekil 3.3 Bazı ICP yapılarının şematik gösterimi	24
Şekil 3.4 Polimerlerde doplama işleminin şematik gösterimi	24
Şekil 3.5 Yıllara Göre İletken Polimer Kompozit ile İlgili Yayın Sayısı	25
Şekil 3.6 CPC içerisinde iletken ağ oluşumunun şematik gösterimi	26
Şekil 3.7 Dolgu konsantrasyonuna bağlı olarak CPC içerisinde iletken ağ oluşumu	27
Şekil 3.8 Çok fazlı polimerlerde iletken ağ oluşumu.....	31
Şekil 3.9 Grafitin hegzagonal ve rombohedral geometrileri.....	32
Şekil 3.10 CB parçalarının aglomerasyonunun şematik gösterimi	34
Şekil 3.11 Dolgu yapılarına göre aspekt oranı a) grafit, b) grafen, c) CB ve d) CNF36	
Şekil 3.12 Aspekt oranı ile perkolasyon eşiği ilişkisi	37
Şekil 3.13 CB dolgu maddesinin farklı yapıları	38
Şekil 3.14 Yüzey işlevselliğinin dolgu dağılımına etkisi	39
Şekil 3.15 Polimerin amorf bölgesi üzerinde plastikleştiricinin etkisi	40
Şekil 3.16 CB ve plastikleştirici oranına bağlı kompozit iletkenliği	42
Şekil 3.17 Plastikleştirici oranının hacimsel özdirence etkisi.....	43
Şekil 3.18 Dolgu ve plastikleştirici oranının iletkenliğe etkisi	44
Şekil 5.1 Kullanılan bazı cihazların gösterimi a) etüv, b) terazi, c) karıştırıcı ve d) yüksek deformasyonlu karıştırıcı	50
Şekil 5.2 Kompozit hazırlanışının şematik gösterimi	51

Şekil 5.3 a) Keithley 6517B elektrometre ve b) Keithley 8009 direnç ölçüm kiti	52
Şekil 6.1 Grafit dolgu maddesi için SEM görüntüsü	53
Şekil 6.2 Grafit parçalarının aspekt oranı	54
Şekil 6.3 Grafit parça boyutu dağılımı	54
Şekil 6.4 iGO dolgu maddesi için SEM görüntüsü	54
Şekil 6.5 iGO dolgu kalınlığı dağılımı	55
Şekil 6.6 CB dolgu maddesi için SEM görüntüsü	55
Şekil 6.7 CB parça boyutu dağılımı	56
Şekil 6.8 CNF dolgu maddesi için SEM görüntüsü	56
Şekil 6.9 CNF aspekt oranı dağılımı	57
Şekil 6.10 CNF çap dağılımı	57
Şekil 6.11 % 40 grafit dolgulu CPC için SEM görüntüsü	59
Şekil 6.12 % 40 grafit dolgulu kompozit içerisindeki dolgu parça boyutu	59
Şekil 6.13 % 25 iGO dolgulu CPC için SEM görüntüsü	60
Şekil 6.14 % 25 iGO dolgulu kompozit içerisindeki dolgu parça boyutu	60
Şekil 6.15 % 15 CB dolgulu CPC için SEM görüntüsü	61
Şekil 6.16 % 15 CB dolgulu kompozit içerisindeki dolgu parça boyutu	61
Şekil 6.17 % 5 CNF dolgulu CPC için SEM görüntüsü	62
Şekil 6.18 % 5 CNF dolgulu kompozit içerisindeki dolgu çap dağılımı	62
Şekil 6.19 Grafit dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği	63
Şekil 6.20 iGO dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği	64
Şekil 6.21 CB dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği	65
Şekil 6.22 CNF dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği	66
Şekil 6.23 İletken dolgulu kompozit filmlerin perkolasyon eşiği grafiği	67
Şekil 6.24 a) Grafit, b) iGO, c) CB ve d) CNF dolgulu polimer kompozitlerde iletken ağ oluşumunun şematik gösterimi	67

FARKLI DOLGU MADDELERİ KULLANILARAK POLİMER KOMPOZİTLERİN ÜRETİMİ VE İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Termoplastik elastomerler çeşitli uygulamalar için eşsiz özelliklere sahip malzemelerdir. Termoplastik elastomerler farklı molekül ağırlıklarına ve farklı morfolojilere sahip olabilirler. Düşük molekül ağırlıklı termoplastik elastomerler kolayca eritilip işlenebiliyorken, yüksek molekül ağırlıklı termoplastik elastomerler için plastikleştirici kullanılarak bu işlem gerçekleştirilir. Plastikleştiriciler, elde edilmek istenen son ürüne bağlı olarak farklı oranlarda kullanılabilirler. Bu çalışmada matris olarak plastikleştirici katkılı poli[stiren-b-(etilen-ko-bütadien)-b-stiren] ile elektriksel iletken dolgu maddesi olarak grafit, indirgenmiş grafen oksit, karbon siyahı ve karbon nanolif kullanılmış ve elektriksel iletken polimer kompozit filmler üretilmiştir. Polimer kompozit filmler; yüksek kaymalı karıştırma, çözelti dökme ve baskı ile kalıplama yöntemlerinin birlikte kullanılmasıyla, çeşitli dolgu oranlarında üretilmiştir. Dolgu oranına bağlı olarak elektriksel ve morfolojik özellikler analiz edilmiştir. İletken polimer kompozitte kullanılan dolgu maddesi türlerinin elektriksel iletkenliğe olan etkileri karşılaştırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda elektriksel iletkenliğe en iyi etkiyi karbon nanolif dolgusu sağlamış ve taramalı elektron mikroskopu ile bu sonuçlar desteklenmiştir.

Anahtar kelimeler: iletkenlik, polimer, kompozit, termoplastik elastomer



PRODUCTION OF POLYMER COMPOSITES BY USING DIFFERENT FILLERS AND INVESTIGATION OF THEIR CONDUCTIVITIES

SUMMARY

Thermoplastic elastomers are known for their unique features in various applications. Thermoplastic elastomers can be produced with different molecular weight and morphologies. Whereas the thermoplastic elastomers which possess low molecular weight could be processed easily, plasticizer is required for this process in case of the higher molecular weight thermoplastic elastomers. Plasticizers can be used in different ratios due to the final product which is required to obtain. In this research, electrically conductive polymer composites were produced by using poly[styrene-*b*-(ethylene-co-butadiene)-*b*-styrene] polymer as polymer matrix and different carbonaceous fillers such as graphite, reduced graphene oxide, carbon black and carbon nanofiber had been used added plasticizer had been used as matrix with graphite, reduced graphene oxide, carbon black and carbon nanofiber as conductive fillers. Electrically conductive polymer composites were made in film form. Polymer composite films with different filler ratios were produced in this sequence: high shear mixing, solution casting and hot molding, respectively. Electrical and morphological properties were analyzed depending on filler ratio. Effects of filler types and ratios used in polymer composite on electrical conductivity were analysed. As a result, the best electrical conductivity has been observed with carbon nanofiber filler and the results were supported by morphological characterization.

Keywords: conductivity, polymer, composite, thermoplastic elastomer



1. GİRİŞ

Polimerler genel olarak elektriksel açıdan yalıtkan özellik gösterirler. Ancak “*kendiliğinden iletken polimerler*” ve “*iletken polimer kompozitler*” olarak tanımlanan malzemeler, genel polimerlerin aksine, elektriksel açıdan iletken veya yarı iletken özellik göstermektedirler. Kendiliğinden iletken polimerler bu özelliklerini konjuge bağlar, doplama, hasar oluşturma gibi işlemler ile sağlayabilirken, iletken polimer kompozitler içerdikleri iletken dolgular ile bunu sağlayabilmektedir. Metal dolgular yüksek elektriksel iletkenliklerinden dolayı polimerler içerisinde kullanılabilirler. Ancak korozyona uğrayabilmelerinden ve yüksek yoğunluklara sahip olmalarından dolayı başka alternatifler üzerine yoğunlaşmıştır. Bu konuda karbon esaslı dolgular, metal dolguların işlevlerini yerine getirebilmekte ve dezavantajlarını kapatabilmektedir. Metal dolgular ile kıyaslandığında, karbon esaslı dolguların düşük yoğunluğa sahip olduğu ve korozyon direncinin daha fazla olduğu görülebilir. Karbon esaslı dolgulara karbon lifleri (CF) (Behbahani ve diğ, 2015), karbon nanolifleri (CNF) (Howe ve diğ, 2006), karbon siyahı (CB) (Ma ve diğ, 2008), grafit (Dweiri ve Sahari, 2007) ve indirgenmiş grafen oksit (iGO) (Kim ve diğ, 2010) örnek olarak verilebilir. Bu dolguların her biri şekil ve yapı farklılıklarından dolayı farklı elektriksel iletkenlik değerlerine sahiptirler.

İletken polimer kompozitlerde matris olarak seçilen polimerler incelendiğinde bu hususta birçok polimerin kullanıldığı görülmektedir. Matris olarak kullanılacak polimerin seçiminde öncelikle kullanım alanı ile ilgili bilgi sahibi olmak gerekmektedir. Kullanılacak polimerin yumuşaklık, esneklik, sertlik, kırılma, tokluk gibi fiziksel özelliklerinin kullanım alanına yönelik olması gerekmektedir. Ayrıca maliyeti, işlenebilirliği, çözücü ile çözünübilirliği gibi konular da iyi bir kompozit elde edebilmek için önemlidir. Yapılan çalışmalar incelendiğinde termoplastik polimerler sınıfından polietilen, polipropilen gibi polimerler, termoset polimerler sınıfından epoksiler, elastomerler sınıfından ise termoplastik poliüretan, poli(stiren-izopren-stiren) (SIS) (Špitalský ve diğ, 2015), poli(stiren-bütadien-stiren) (SBS) (Souza ve diğ, 2007), poli[stiren-b-(etilen-ko-bütadien)-b-stiren] (SEBS) (Moreno ve diğ, 2009) gibi polimerler örnek olarak verilebilir.

Elastomerler içerisinde yer alan termoplastik elastomerler (TPE), iletken polimer kompozitlerle ilgili yapılan çalışmalarda zaman zaman kendine yer bulmaktadır (Dang ve diğ, 2011; Kazemi ve diğ, 2017). Gelişmekte olan bir konu olmakla birlikte termoplastik elastomerler esnekliği, kolay işlenebilirliği gibi özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir. Bu tez çalışmasında grafit, iGO, CB ve CNF dolgulu, TPE matrisli iletken polimer kompozitler (CPC) ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. İlerleyen bölümlerde bu konu ile ilgili olarak öncelikle polimerler hakkında bilgi verilmiş, sonrasında polimerlerde iletkenlik konuları açıklanmış ve deneysel çalışmalara yer verilmiştir.



2. POLİMERLER

Polimerler, monomerlerin bir araya gelerek oluşturdukları yapılar olarak tanımlanırlar. Düşük yoğunluk, aşınma direnci, mekanik dayanım gibi özelliklere sahip olmalarından dolayı sayısız kullanım alanına sahiptirler. Çok sayıda polimer çeşidinin var olması ve farklı farklı birçok özelliklerinin bulunması onların birçok alanda tercih edilmelerine olanak sağlamıştır. Polimerler sert, yumuşak, esnek, kırılğan, tok gibi özellikler gösterebilirler. Bu ele alınan polimerin yapısından kaynaklanan bir durumdur ve uygulama alanına göre seçilecek polimerlerin bu özelliklerine dikkat edilmesi gerekmektedir. Polimerler ısı karşısında gösterdikleri fiziksel davranışa göre sınıflandırılacak olursa; termoplastik polimerler, termoset polimerler, elastomerler olarak üçe ayırmak mümkündür (Amin ve Amin, 2011).

2.1 Termoplastik Polimerler

Termoplastikler ısıtıldıklarında eriyebilen, soğutulduklarında ise tekrardan katılaşabilen malzemelerdir. Termoplastikler lineer zincirlerden oluşurlar ve kimyasal bir işleme ihtiyaç duymadan eritilerek kolaylıkla şekillendirilebilirler. Termoplastiklerin çok belirgin fiziksel özelliği, yumuşamaya başladığı sıcaklık olarak ifade edilen camsı geçiş sıcaklığıdır. Termoplastikler kristal yapılarına göre sınıflandırılacak olursa; yüksek kristalin, amorf ve yarı-kristalin olmak üzere üçe ayrılırlar (Birley, 1989; Class ve Chu, 1985).

2.1.1 Yüksek kristaliniteli termoplastikler

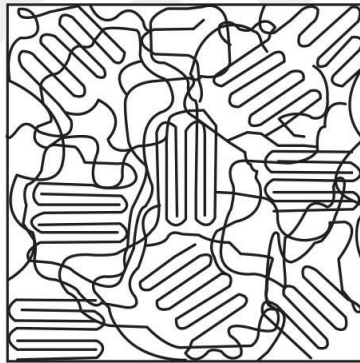
Genellikle yarı saydamdırlar ve düzenli bir zincir yapısına sahiptirler. Erime sıcaklıkları (T_m) belirgin ve yüksektir. Amorf termoplastikler ile karşılaştırıldıklarında mekanik darbe dayanımı daha yüksektir. Ayrıca lif ile takviyelendirildiğinde yük taşıma kapasiteleri artırılabilir. Amorf termoplastiklere göre, ısı işlem sonrası soğutulurken daha fazla çekme gösterirler. Örnek olarak polipropilen (PP) ve polietilen (PE) verilebilir (Galeski, 2003).

2.1.2 Amorf termoplastikler

Amorf termoplastikler genelde saydamdırlar. Camsı geçiş sıcaklıkları dūşūktūr ve akışkan hale geçmesi yūksē kristaliniteli polimerler gibi belirgin bir sıcaklıkta deęil, belirli bir sıcaklık aralıęına yayılmış durumdadır. Polimer zincirleri dūzensiz bir biçimdedir ve bu yūzden yūksē kristaliniteli polimerlere kıyasla kalıp içerisinde kolay akış gōstermezler fakat şekillendirildikten sonra daha az çekme gōsterirler. Őrnek olarak polikarbonat (PC), polimetilmetakrilat (PMMA), polistiren (PS), polifenilen oksit (PPO) ve akrilonitril bütadien stiren (ABS) gōsterilebilir (Class ve Chu, 1985; Frisch, 1989).

2.1.3 Yarı kristalin termoplastikler

Yarı kristalin polimerler, kristalin ve amorf yapıların bir arada bulunduğu polimerlerdir. Şekil 2.1’de yarı kristalin bir polimerin yapısındaki amorf ve kristal fazlar gōsterilmiřtir. Burada kristalin fazlar yapıya sertlik katarken, amorf fazlar esneklik ve yumuşaklık sağlamaktadır. Polibütilen teraflalat (PBT) ve poliamid (PA) bu tip polimerlere Örnek olarak gōsterilebilir (Amin ve Amin, 2011).



Şekil 2.1 Yarı kristalin polimer yapısında amorf ve kristal fazların şematik gōsterimi
(Amin ve Amin, 2011)

2.2 Termoset Polimerler

Termoset polimerler, polimerlerin ısı veya kimyasal reaksiyon etkisi ile kūrlenmesi sonucu oluşan, erime ve çözünme davranışı gōstermeyen malzemelerdir. İki adımlı polimerizasyon ile çapraz baę oluştururlar ve fiziksel yöntemlerle geri dönüşüm özelliği gōstermezler. İlk adımda lineer zincirler oluşturulur, ikinci adımda da yapıda çapraz bağlar oluşturulur. Son ürün rijit veya esnek olabilir. Sert ürün eldesi için polimerizasyon sonrası kısa zincirli polimer ve yūksē çapraz baę yoğunluğu

istenirken, yumuşak ve esnek ürün eldesi için uzun zincirli polimer ve düşük çapraz bağ yoğunluğu istenmektedir (Singh ve diğ, 2002).

2.3 Elastomerler

Elastomerler camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) 0 °C'nin altında olan, oda sıcaklığında kauçuğumsu davranış gösteren polimerlerdir. Bu sebeple oda sıcaklığında zincirlerde segmental hareketler gözlenmektedir. Elastomerler göreceli olarak yumuşak malzemelerdir ve kolay deforme olurlar. Ancak vulkanize edilip zincirler arası çapraz bağlanma oluşturularak mukavemetleri arttırılabilir. Bu çapraz bağlanma sayesinde elastik modülü, kopma mukavemeti, çözücü direnci gibi özellikleri değiştirilebilmektedir (Alger, 1996).

“Elastomer” terimi genellikle kauçuklar için kullanılan bir terim olarak yaygınlaşmıştır. Fakat elastomerleri kauçuklar ve termoplastik elastomerler olarak iki alt başlığa ayırmak ve bu şekilde sınıflandırmak da mümkündür.

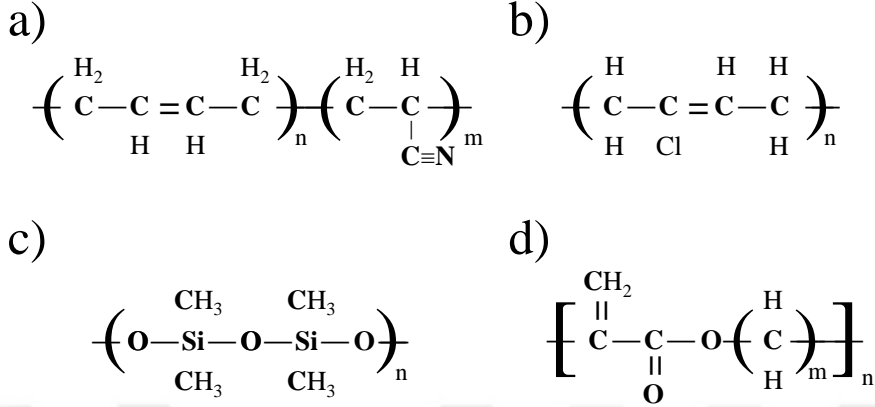
2.3.1 Kauçuklar

Çoğu amorf polimerler oda sıcaklığında kauçuğumsu özellik göstermezken, kauçuk olarak bilinen malzemeler oda sıcaklığında kauçuğumsu özellik gösterirler. Bunun nedeni amorf polimerlerin T_g değerlerinin genellikle 60 °C'nin üzerinde olması ve kauçuklarda ise bu değer genellikle 0 °C'nin altında olmasıdır (Alger, 1996).

Vulkanize edilmemiş kauçuklar esnek özellik gösterip kolayca deforme olabilirken, vulkanize edilmiş kauçuklar % 1000 gibi yüksek oranda çekmeye maruz bırakıldığında dahi elastik özellik gösterip yeniden eski haline dönebilmektedir. Kauçuklar vulkanize edilerek zincirler arasında kimyasal bağ oluşması sağlanmakta ve ağısı elastomerik yapı oluşturulmaktadır. Vulkanize kauçuklardaki bu yapı malzemenin deformasyona karşı direncini arttırır. Ayrıca vulkanize kauçuklar kimyasal çapraz bağlardan dolayı termoset özellik gösterirken, vulkanize edilmemiş kauçuklar termoplastik özellik göstermektedir. Deformasyona karşı gösterdikleri direnç farklılığının sebebi yapının çapraz bağlı olup olmamasıyla doğrudan ilişki içerisindedir (Alger, 1996).

Kauçuklara örnek olarak stiren-bütadien kauçuğu, polibütadien kauçuğu, sentetik poliizopren gibi malzemeler gösterilebilir. Bunlardan farklı olarak özel amaçlı

kullanılan, daha yüksek ısı ve çözücü direncine sahip kauçuklar da bulunmaktadır. Bu kauçuklar nitril, polikloropren, akrilik, flor, klorosülfonat ve silikon içeren kauçuklardır ve kimyasal yapıları Şekil 2.2’de şematize edilmektedir (Alger, 1996).



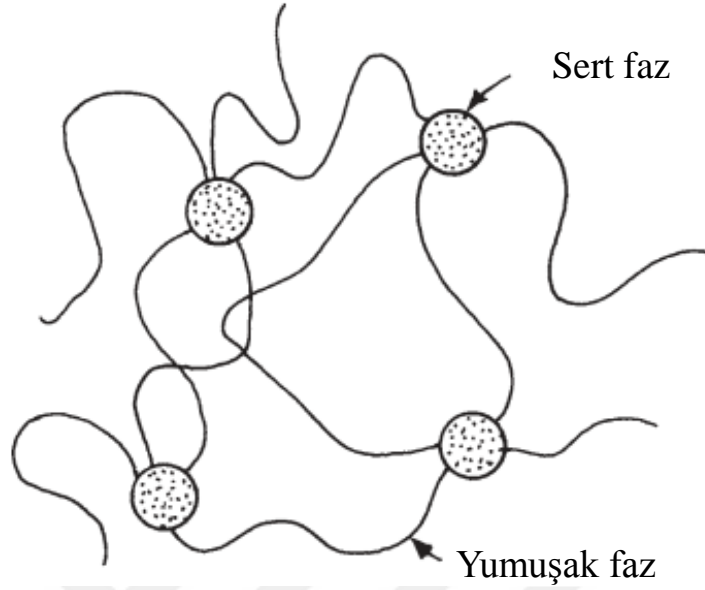
Şekil 2.2 a) Nitril bütadien kauçuğu (NBR), b) kloropren kauçuğu (CR), c) silikon kauçuğu ve d) akrilik kauçuğu (ACM)

Kauçuk malzemelerin üretimi için; genellikle ham kauçuk, sülfür, vulkanizasyon ajanları, dolgu maddesi (genellikle karbon siyahı), plastikleştirici, antioksidan, ozon önleyici gibi katkı malzemeleri ile karıştırılıp bir kompaund elde edilmektedir (Alger, 1996).

2.3.2 Termoplastik elastomerler

Termoplastik elastomer (TPE), termoplastiklerin işlenebilirlik özellikleri ile vulkanize kauçukların işlevsel özelliklerinin birleştirildiği polimerik malzemedir (Morton, 1987). Bu özellikleri sayesinde enjeksiyon, ekstrüzyon gibi işleme teknikleri ile kolaylıkla işlenebilmektedirler (S. K. De ve Antony, 2001). TPE’ler genellikle düşük T_g değerine ve yüksek uzama oranına sahip esnek faz ile yüksek T_g değerine ve düşük uzama oranına sahip sert fazdan oluşmaktadır. Sert fazlar bir araya gelerek fiziksel çapraz bağlanma gerçekleştirirler ve böylelikle vulkanize kauçukların kimyasal çapraz bağlarla oluşturduğu ağsı yapıyı fiziksel çapraz bağlar ile oluştururlar. Polimer ısıtıldığında bu bağlar ortadan kaybolur, soğutulduğunda ise yeniden oluşurlar. Bu sayede TPE’ler ortam sıcaklığında elastomer olarak işlev gösterirken, ısıtıldıklarında termoplastikler gibi yeniden işlenebilir özellik gösterirler. Şekil 2.3’te TPE’lerin sert ve esnek fazları örnek olarak gösterilmektedir (S. K. De ve Antony, 2001). Yumuşak faz polibütadien, poli(etilen-ko-alken), poliizobütilen, polioksietilen, poliester,

polisiloksan olabilirken, sert faz için polistiren, polimetil metakrilat, ürean, etilen-propilen dien monomeri ve floropolimerler örnek verilebilir (Shanks ve Kong, 2012).



Şekil 2.3 Termoplastik elastomerlerde sert ve yumuşak fazların şematik gösterimi
(S. K. De ve Antony, 2001)

Termoplastik elastomerler, elastomerler ile benzer özellikleri gösterirler. Ancak kimyasal çapraz bağ yerine fiziksel çapraz bağlara sahiptirler. Yumuşak ve sert fazların birbirine oranı yapının sertliğini ve elastik modülünü belirlemektedir. Genellikle yumuşak bölgeler molar kütle olarak daha fazla bulunmakta ve bu durum yapının esnekliğini sağlamaktadır. Sert bölgeler ise yapıyı viskoz akışa karşı daha dirençli hale getirmektedir. Makromolekül başına bir sert blok kullanılarak -(AB)- tipi blok kopolimer elde edilebileceği gibi, yumuşak bölgenin her iki uç noktasına sert blok kullanılarak -(ABA)- tipi blok kopolimer de elde edilebilir. Sert faz ısı dirence, mekanik dayanıma ve şişme davranışına etki ederken, yumuşak faz kopolimerin düşük sıcaklıklardaki esneklik özelliğine etki etmektedir. Kauçuklara karşı TPE'lerin en büyük avantajı tekrar tekrar eritilerek yeniden şekillendirilebilmesidir (S. K. De ve Antony, 2001; Shanks ve Kong, 2012).

TPE'lerin vulkanize kauçuklara karşı avantajlarına bakılacak olursa;

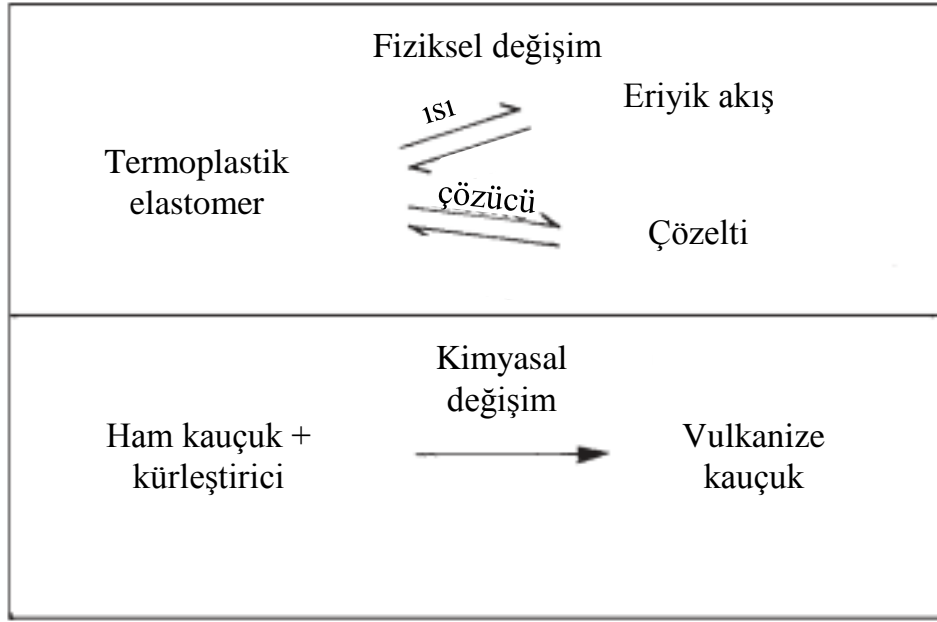
- TPE'lerin termoplastikler gibi ısıtıldığında eriyik akış göstermesi ve soğutulduğunda katılaşması sayesinde üreticiler tarafından enjeksiyon, ekstrüzyon gibi makineler kullanılarak kauçuğumsu malzemeler üretilebilmesi mümkündür.

Benzer şekilde TPE'lerin uygun bir çözücü ile çözülüp, ardından çözücünün uzaklaştırılması işlemiyle de aynı sonuç elde edilebilir. Fakat vulkanize kauçuklar bir termoset işleme yöntemi ile işlenirler ve ısıtılarak yeniden şekillendirilemezler. Bu tip işleme yöntemleri termoplastik işleme yöntemlerine göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Bu durum Şekil 2.4'te şematik olarak gösterilmiştir.

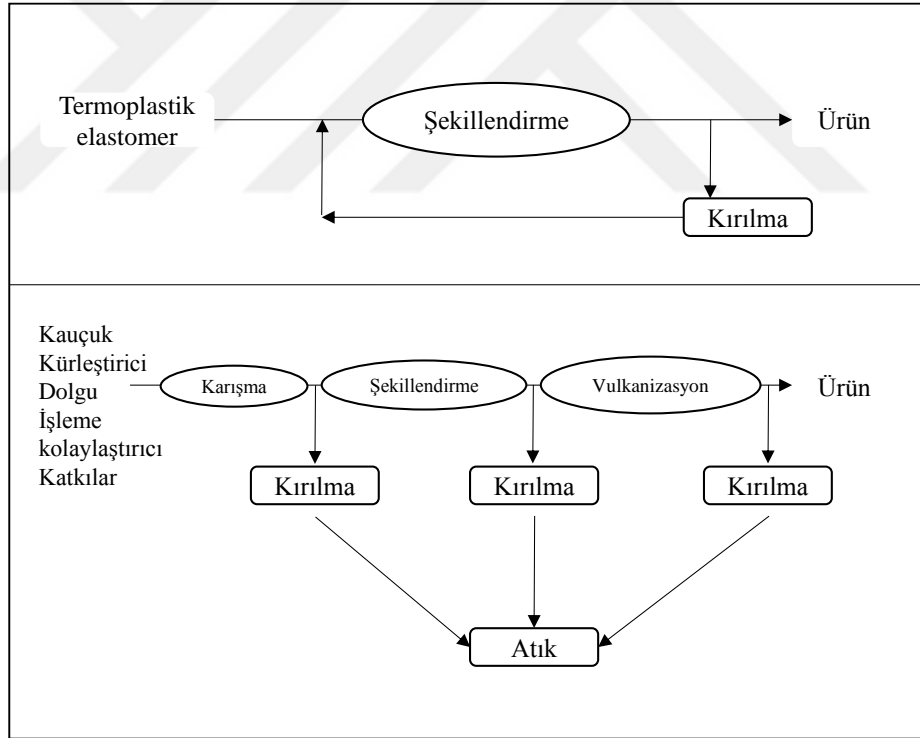
- Ticari TPE'ler için karışım veya kompaund gereksinimi oldukça azdır veya hiç gerekmez. TPE'ler üretim esnasında tam olarak kompaund haline getirilip işlemeye hazır şekilde piyasaya sunulurlar. Termoset kauçukların şekillendirilmesinde ise kürleştirici, stabilizatör, dolgu, işleme kolaylaştırıcı gibi malzemeler şekillendirme esnasında eklenmesi gerekmektedir.
- TPE'ler için vulkanizasyon gerekmez ve bu sebeple Şekil 2.5'te gösterildiği gibi vulkanize kauçuklar bir defa şekillendirilebilirken, TPE'ler tekrar tekrar şekillendirilip kullanılabilir.
- TPE'ler kırılarak yeniden işlenebilir ancak vulkanize kauçuklar için bu kırma işlemi daha maliyetli olmaktadır.
- TPE'lerin işlenmesi daha kısa çevrim süresinde gerçekleşir ve bu yüzden daha az enerji tüketimi gerçekleşir (S. K. De ve Antony, 2001).

TPE'leri vulkanize kauçuklara karşı dezavantajlarına bakılacak olursa;

- TPE'lerin vulkanize kauçukların yerini alması beklenmektedir. Ancak bu iki malzemenin farklı işleme şekline sahip olmasından dolayı aynı firmaların TPE esaslı işleme yapabilmeleri için sermaye yatırımı yapmaları gerekmektedir.
- TPE'lerin belirli sıcaklıklarda yumuşamaları veya eriyik akış göstermeleri kolay deforme olmalarına sebep olur ve bu durum TPE'lerin vulkanize kauçukların yerine kullanımını engellemektedir.
- Çoğu TPE'lerin işlenmesi için işleme aşamasından önce bir ön kurutma gerekmektedir (S. K. De ve Antony, 2001).



Şekil 2.4 TPE ve kauçukların fiziksel ve kimyasal etkiler sonucu yapısal değişimleri (S. K. De ve Antony, 2001)

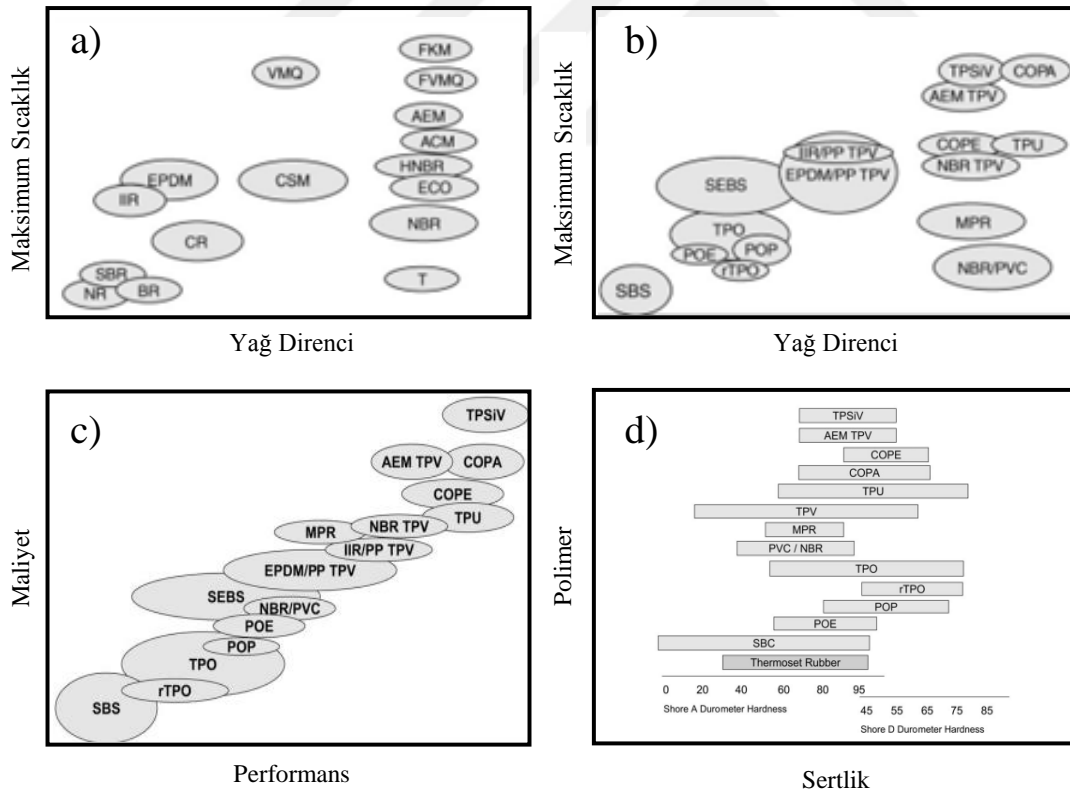


Şekil 2.5 TPE ve kauçuklar için geri dönüşüm aşamaları (S. K. De ve Antony, 2001)

TPE'ler genel olarak üç ana sınıfa ayrılırlar. Bunlar dinamik vulkanize kauçuk/plastik karışımları (TPV), kauçuk/plastik karışımları ve blok kopolimerlerdir. Blok kopolimerler ise ticari olarak dört farklı şekilde yaygın olarak kullanılırlar. Bunlar poliamid/elastomer blok kopolimerleri (COPA), polieter ester/elastomer blok

kopolimerleri (COPE), poliüretan/elastomer blok kopolimerleri (TPU), stirenik blok kopolimerleri (SBC) olarak gösterilebilir.

Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2’de bazı ticari TPE’ler listelenmiş ve belirli özellikleri verilmiştir. Buna ek olarak Şekil 2.6’da bazı TPE’lerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Şekil 2.6a’da kauçuklar, Şekil 2.6b’de ise TPE’ler için yağ direncine karşılık maksimum kullanım sıcaklığı grafiği verilmiştir. Bu grafikler incelendiğinde SEBS polimerinin etilen-propilen kauçuğu (EPDM) ve izobütilen izopren kauçuğu (IIR) ile benzer maksimum servis sıcaklığı ve yağ direncine sahip olduğu gözlenmektedir. Şekil 2.6c’de TPE’ler için performans ile maliyet ilişkisi gösterilirken Şekil 2.6d’de kauçukların ve TPE’lerin sertlik sınıfları gösterilmiştir. SEBS polimeri EPDM ve IIR polimerlerine daha geniş bir sertlik aralığına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca maliyet açısından SEBS polimeri daha düşük maliyete sahipken, performans açısından EPDM ve IIR kauçuklarından daha geride kaldığı görülmektedir. Bir sonraki bölümde ise TPE çeşitleri detaylı olarak ele alınmıştır (Kear, 2003).



Şekil 2.6 a) Kauçuklar için yağ direnci-maksimum sıcaklık, b) TPE’ler için yağ direnci-maksimum sıcaklık, c) TPE’ler için performans-maliyet ve d) elastomerler için sertlik sınıfı grafikleri (Kear, 2003)

Çizelge 2.1 Bazı blok kopolimer TPE'lerin ticari özellikleri (S. K. De ve Antony, 2001)

TPE Türü	Sertlik Sınıfı	Marka / Üretici Firma	TPE Fazları		Kullanım Sıcaklığı °C	Kullanım Amacı
			Yumuşak	Sert		
SBS, SIS	30A-85A	Kraton D / Shell Cariflex TR / Shell	Polibütadien, Poliizopren	Polistiren	-70 / +70	Genel amaçlı
SEBS	30A-85A	Kraton G / Shell Dynaflex / GLS Elexar / Teknor Apex	Etilen-bütilen kopolimeri	Polistiren	-70 / +70	Gelişmiş yaşlanma direnci
Poliüretan	75A-75D	Desmopan / Bayer Estane / Goodrich	Polieter, Poliester	Poliizosiyanat	-40 / +130	Sert, yüksek aşınma ve yağ direnci
Poliester	85A-75D	Arnitel / DSM Hytrel / DuPont Ecdel / Eastman	Polieter, Poliester	Polialken teraftalat	-50 / +150	Düşük sıcaklıkta esneklik, kimyasal direnci
Poliamid	60A-70D	Pebax / Atochem Montac / Monsanto	Polieter, Poliester	Poliamid	-40 / +170	Sert, yüksek aşınma ve yağ direnci

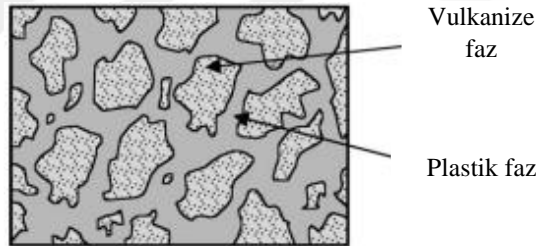
Çizelge 2.2 Bazı TPV'lerin ticari özellikleri (S. K. De ve Antony, 2001)

TPE Türü	Sertlik Sınıfı	Marka / Üretici Firma	TPE Fazları		Kullanım Sıcaklığı °C	Kullanım Amacı
			Yumuşak	Sert		
EPDM/PP	55A-75D	Santoprene / AES Uniprene / Teknor Apex	Çapraz bağlı EPDM	Polipropilen	-50 / +120	Düşük yoğunluk, ozon direnci
NR/PP	60A-80A	Vyram / AES	Çapraz bağlı NR	Polipropilen	-50 / +100	Düşük maliyet
NBR/PP	65A-55D	Geolast / Monsanto	Çapraz bağlı NBR	Polipropilen	-40 / +120	Yağ direnci
IIR/PP	45A-80D	Trefsin / AES Sarlink 2000 / DSM	Çapraz bağlı IIR	Polipropilen	-50 / +120	Düşük geçirgenlik, yüksek sönümlenme
Klorlu poliolefin esaslı	60A-80A	Alcryn / DuPont	Etilen	Klorlu poliolefin	-40 / +120	Tek fazlı, yumuşak, yağ direnci

2.3.2.1 Dinamik vulkanize kauçuk/plastik karışımları (TPV)

Vulkanize termoplastikler (TPV) genellikle dinamik vulkanizasyon ile elde edilmektedirler. Termoplastik yapı sürekli fazı oluştururken, çapraz bağlı kauçuk yapı kesikli fazı oluşturmaktadır. Burada kauçuk ile termoplastik malzeme karışım haline getirilirken kauçuğun vulkanize olması sağlanmaktadır. Kauçuk fazın çapraz bağlanma oranı neredeyse % 100'e yakın olmaktadır. Malzemenin iyi bir akma direncine ve tersinir özelliğe sahip olması için bu oranın % 95'in üzerinde olması istenmektedir. Yüksek orandaki çapraz bağlanmadan dolayı TPV'ler vulkanize kauçuklara oldukça yakın özellik göstermektedirler. Şekil 2.7'de TPV'lerin yapısı şematik olarak gösterilmektedir (Kear, 2003).

TPV'ler çeşitli kauçuk ve plastiklerden elde edilebilirler. En yaygını EPDM ile PP karışımı, NBR/PP karışımı, IIR/PP karışımı ve polietilen akrilat kauçuğu (AEM) ile PA karışımı olarak bilinmektedir. AEM/PA yüksek ısıl dirence sahip olmasından dolayı yaklaşık olarak 150 °C sıcaklık değerinde kullanıma elverişli özelliktedir (Kear, 2003).

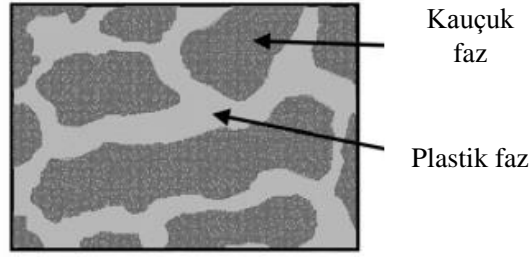


Şekil 2.7 TPV'lerin faz yapısının şematik gösterimi (Kear, 2003)

2.3.2.2 Kauçuk/plastik karışımları

Bu karışımlar kauçuk malzeme ile termoplastik malzemenin karışımı şeklinde olmaktadır. Bu karışımda kauçuk ve termoplastik polimerin uyumsuz olması gerekir ve böylelikle faz ayrımı gerçekleşmektedir. Genellikle kauçuk/plastik karışımlar PP ile EPDM veya etilen propilen kopolimerinin (EP) karışımı olarak bilinir ve bu malzemelerden oluşan karışımlar termoplastik olefin (TPO) olarak adlandırılır. Şekil 2.8'de gösterildiği gibi TPO'larda EPDM kesikli fazı oluştururken polipropilen sürekli fazı oluşturmaktadır. Kauçuk faz yüksek oranda çapraz bağlanma yapmamışsa, şekillendirme sırasında kolayca akma göstermektedir. Kauçuk/plastik karışımları,

özellikle TPO'lar, nispeten ucuz malzemeler olarak bilinirler. TPO'lar doymuş bir yapıya sahip olmasından dolayı oksidasyon direnci yüksektir (Kear, 2003).



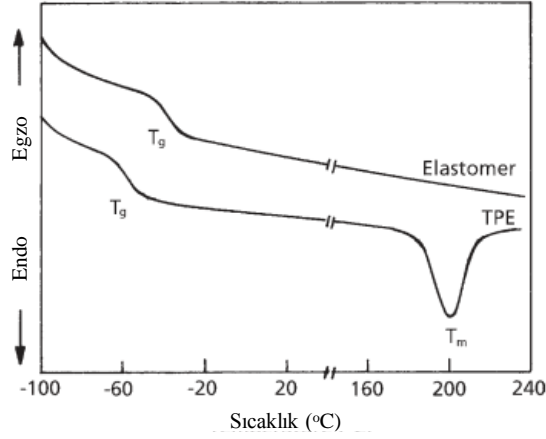
Şekil 2.8 Kauçuk/plastik karışımlarının faz yapısının şematik gösterimi (Kear, 2003)

NBR ve polivinil klorür (PVC) termoplastiği kauçuk/plastik karışımlarına bir diğer örnek olarak gösterilebilir. PVC'nin bozunma sıcaklığının düşük olması, kullanım alanlarını sınırlandırmaktadır (Kear, 2003).

2.3.2.3 Blok kopolimerleri

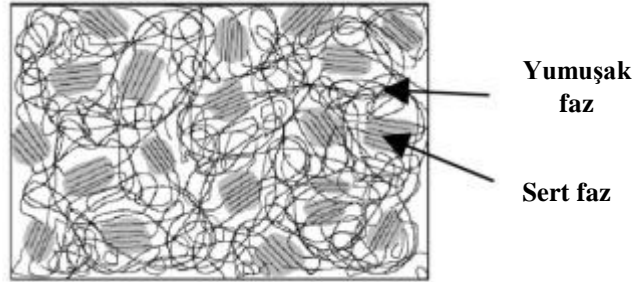
Termoplastik elastomerlerin çoğu blok kopolimer yapısındadır ve bu yapı örnek olarak A-B-A şeklindedir. Burada A kısmı sert fazı, B kısmı ise yumuşak ve esnek fazı ifade etmektedir. Oda sıcaklığında A kısmı multi fonksiyonel bağlayıcı görevi görerek çapraz bağların oluşmasını sağlar ve bu sayede çapraz bağlı elastomerik ağ yapısı oluşmaktadır. Bu yapı vulkanize kauçuğa benzer özellikler gösterir fakat buradaki çapraz bağlar vulkanize kauçukta olduğu gibi kimyasal çapraz bağ değil, fiziksel çapraz bağlardır. Bu yüzden blok kopolimer ısıtıldığında sert fazlar yumuşamakta ve ağ yapısının mukavemeti azalmaktadır. Tekrar oda sıcaklığına soğutulduğunda ise ağ yapısını yeniden oluşturmakta ve özelliklerini korumaktadır. Benzer şekilde blok kopolimer uygun çözücü ile çözüldüğünde ve çözücü uzaklaştırıldığında da özelliklerini korumaktadır.

Kimyasal çapraz bağlı elastomerler tek fazlı yapılardır ve sadece camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler, eriyik akış göstermediklerinden dolayı erime sıcaklıkları yoktur. TPE'ler ise iki fazlı yapılar olduklarından dolayı Şekil 2.9'da gösterildiği gibi hem camsı geçiş sıcaklığına hem de erime sıcaklığına sahiptirler (S. K. De ve Antony, 2001).



Şekil 2.9 Kimyasal çapraz bağlı elastomer ile TPE'nin DSC grafikleri (S. K. De ve Antony, 2001)

Blok kopolimer TPE'lerin yapıları Şekil 2.10'da şematize edilmiştir. Burada sert faz kristalin bölgeyi oluşturur ve sürekli faz olan yumuşak faz tarafından çevrelenmektedir. Sert faz fiziksel çapraz bağlanmaya yardımcı olurken, yumuşak faz yapıya esneklik katmaktadır. Bu kopolimer deforme edilmek istendiğinde yumuşak faz kolayca deforme olurken, sert faz deforme olmamakta ve kristalin yapısını korumaktadır. Ayrıca blok kopolimerler yüksek oranda deforme edilmedikçe ve erime sıcaklığının üstüne çıkılmadıkça oldukça iyi tersinir özellik göstermektedir. Erime sıcaklığının üstüne çıktığında polimer zincirleri akış göstermekte ve kolayca işlenebilir özellik kazanabilmektedir (Kear, 2003).



Şekil 2.10 Blok kopolimer TPE'lerin faz yapısının şematik gösterimi (Kear, 2003)

Poliamid/elastomer blok kopolimeri (COPA)

COPA, polieter yumuşak fazı ile düz zincirli poliamid sert fazını içerirler. Genel yapısı $(AB)_n$ kopolimerleri şeklindedir. Bu kopolimerde sert fazın yapısı aromatik veya alifatik poliamid kullanılarak oluşturulabilmektedir. Sert faz olarak kullanılan polieter blok amid (PEBA) alifatik poliamitten elde edilirken, poliester amid (PESA) ve polieter-ester amid (PEEA) aromatik poliamidden hazırlanmaktadır. PEEA ve PEBA

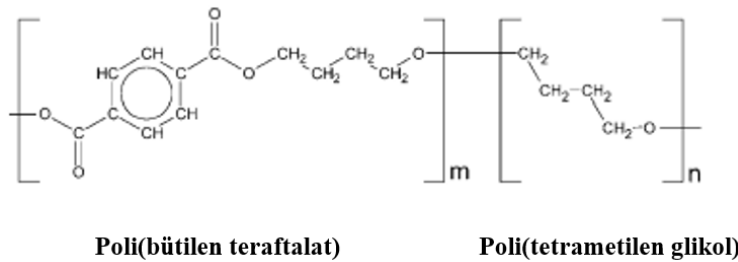
kopolimerlerinin her ikisinde de yumuşak faz olan alifatik poliester, katı faza bir ester grubu ile bağlanmaktadır. COPA için üç temel ticari sentezleme yöntemi şu şekildedir:

- DOW prosesi olarak adlandırılan yöntemde yumuşak segmentin asitle sonlandırılması işlemi gerçekleştirilmektedir. İlk olarak polioksialkilenin ya da başka bir glikolün esterifikasyonu gerçekleşmekteyken, sonrasında PESA yapısının oluşumu için diizosiyanit ve diasitin reaksiyonu gerçekleşmektedir.
- ATO prosesi, esterifikasyon sürecinde poliöl yumuşak fazı ile birleştirilen, molekül ağırlığı 800 – 1500 olan poli(11-aminoundekonik) sert fazının adipik asit ile sonlandırılmasını içermektedir.
- EMSER prosesi olarak adlandırılan yöntemde ise ester bağları bulunmamaktadır. Bu yöntemde sert ve yumuşak fazlar arasındaki bağ amid ile sağlanmaktadır. Aminle sonlandırılmış bis(3-aminopropil)polioksitetrametilen glikol yumuşak fazı bir dimer asit ve kaprolaktam ile reaksiyona girerek polieter amid (PETA) yapısını oluşturmaktadır. (Costa ve diğ., 2008).

Polieter-ester/elastomer blok kopolimeri (COPE)

COPE sert poliester grupları ve yumuşak poliester veya polieter gruplarından meydana gelmektedir. Bunlar kopolimer-ester ve kopolimer-ester olarak adlandırılmaktadır. Kopolimer-esterlerde sert faz için PBT, yumuşak faz için politetrametilen glikol (PTMEG) kullanılmaktadır. Nispeten yumuşak ve esnek yapıdadır. Poliester blok kopolimerinin yapısı Şekil 2.11’de şematize edilmiştir (Kear, 2003).

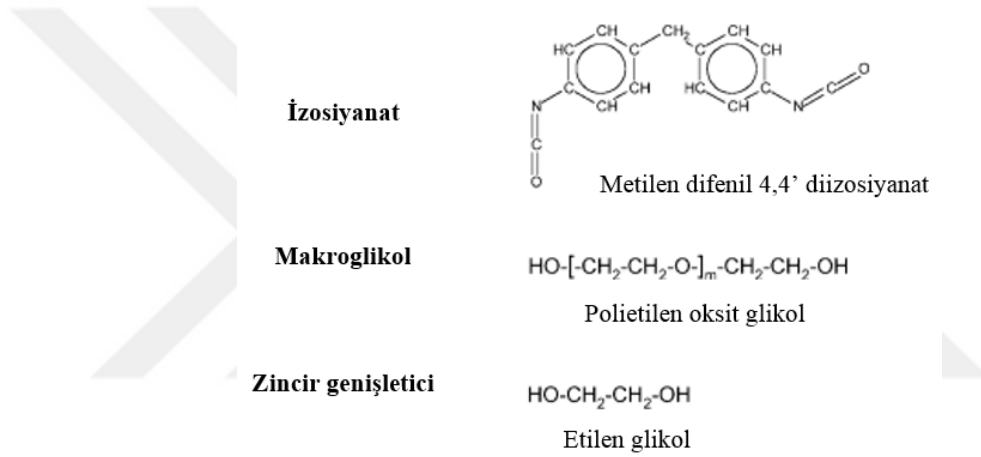
Sert poliester fazı erime sıcaklığının yüksek olmasını sağlar, yumuşak polieter fazı ise yapıya tokluk ve çözücü direnci sağlar. COPE’nin sertlik derecesi yumuşak fazın özelliklerinden dolayı oldukça yüksektir. Mekanik dayanım ve sertlik yönünden kıyaslandığında TPV ve SBC’den daha yüksek değerlere, TPU ve COPA ile yakın değerlere sahip olmaktadır. Ancak elastik tersinirliği iyi olmamaktadır (Kear, 2003).



Şekil 2.11 COPE yapısının şematik gösterimi (Kear, 2003)

Poliüretan/elastomer blok kopolimeri (TPU)

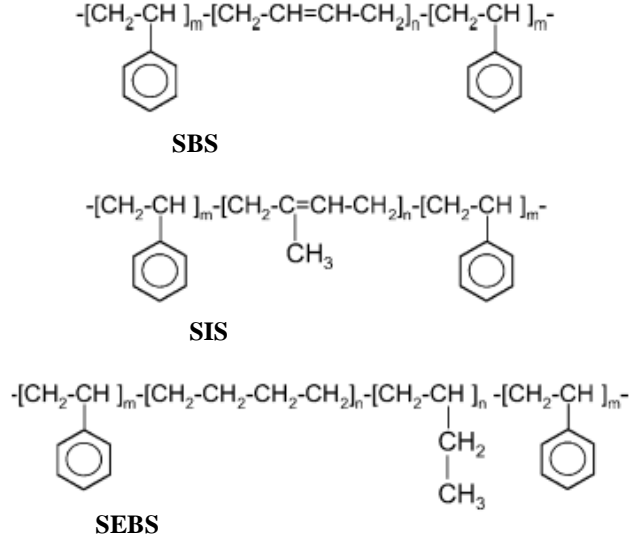
Termoplastik poliüretan üç tip kimyasaldan üretilir: izosiyanat, makroglikol, zincir genişletici. İzosiyanat aromatik veya alifatik yapıda olabilir ve örnek olarak metilen difenil 4,4-diizosiyanat (MDI) verilebilir. İzosiyanat makroglikol ile tepkimeye girer ve TPU'nun yumuşak yapısını oluştururlar. İzosiyanat ile zincir genişleticinin tepkimeye girmesiyle de TPU'nun sert yapısı oluşur. Şekil 2.12'de bu bileşenlerin kimyasal yapısı şematize edilmiştir. Burada zincir genişleticinin kısa zincire sahip olması, TPU'nun daha kristalin, daha tok ve daha yüksek mekanik dayanıma sahip olmasını sağlar. TPU'nun sert fazı yüksek sıcaklıklarda erir. Ayrıca TPU, SBC'ye göre daha kısa zincirlere ve daha az esnekliğe sahip olmaktadır (Kear, 2003).



Şekil 2.12 TPU içeriğinde bulunan izosiyanat, makroglikol ve zincir genişleticinin kimyasal yapılarının şematik gösterimi (Kear, 2003)

Stirenik blok kopolimeri (SBC)

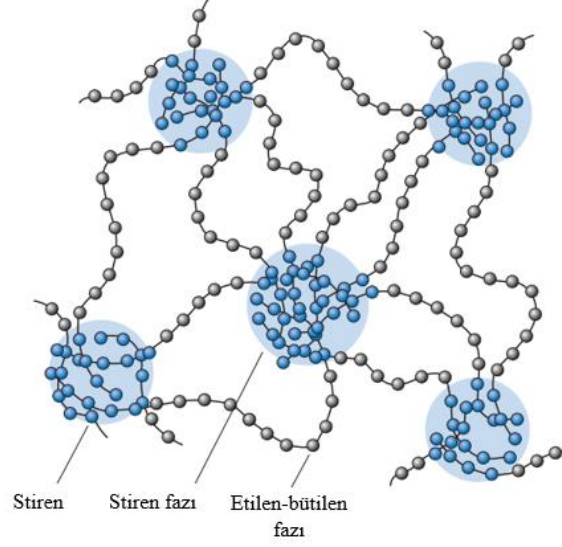
Stiren blok kopolimerinin kimyasal yapısı Şekil 2.13'te şematize edilmiştir. Bu yapıda stiren uç grupları, termoplastik elastomerin kristal bölgelerinde bulunmaktadır. Orta alanda kalan bütadien, izopren ve etilen-bütülen blokları ise kauçuğumsu bölgeyi ifade etmektedir. Bütadien ve izopren blokları doymamış yapılardır ve oksidasyona maruz kalabilir. Bu yüzden 70 °C sıcaklığın üzerindeki uygulamalarda kullanılamamaktadır. Ancak SEBS'in maksimum kullanım sıcaklığını stiren bölgelerinin sıcaklık karşısındaki davranışı belirler (Callister ve Rethwisch, 2007; Kear, 2003).



Şekil 2.13 SBC'lerin kimyasal yapılarının şematik gösterimi (Kear, 2003)

SBC'ler genellikle katkı ve dolgularla kompaund edilerek istenilen mekanik özelliklerde üretilirler. Plastikleştirici olarak kullanılan yağlar elastik modülü düşürür ve yapının esneklik kazanmasını sağlar (Kear, 2003).

Şekil 2.14'te SEBS blok kopolimerinin yapısı şematik olarak gösterilmektedir. Tekrarlanan birimde stiren yapısı zincirlerin uç gruplarında yer almaktadır ve zincir yaklaşık olarak % 25 stirenden oluşmaktadır. Birkaç zincirde bulunan stiren uç grupları, küresel bir şekil oluşturmaktadır. Stiren yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğundan dolayı zincirleri bir arada sıkıca tutar ve yapının güçlü ve rijit olmasını sağlar. Kauçuğumsu bölge özelliğindeki etilen-ko-bütilen yapısı, tekrarlanan birimde stiren uç gruplarının arasında yer alır. Polimerin bu bölgelerinin camsı geçiş sıcaklığı, oda sıcaklığından daha düşük seviyededir ve bu nedenle yumuşak bir yapıdadır. Elastik deformasyon zincirlerin geri kazanılabilir hareketi tarafından oluşur. Stiren fazı tarafından düşük sıcaklıkta (oda sıcaklığında) zincirlerin birbirleri üzerinden kayma hareketi yapmaları engellenir. (Askeland ve diğ, 2010).



Şekil 2.14 SEBS zincir yapısının şematik gösterimi (Askeland ve diğ, 2010)

Bu termoplastik elastomerler ısıtılıp stirenin camsı geçiş sıcaklığının üzerinde bir sıcaklığa ulaştığında, stirenlerden oluşan toplu küresel yapı yok olur ve polimer viskoz bir davranış sergiler. Bu durumda termoplastik malzeme gibi davranmaya başlar ve şekillendirilmesi kolay bir hal alır. Polimer soğutulduğunda ise stirenden oluşan küresel bölgeler yeniden oluşur ve elastomerik karakter sergiler. Sonuç olarak termoplastik elastomerler yüksek sıcaklıklarda termoplastik davranış gösterirken, düşük sıcaklıklarda elastomer olarak davranırlar. Termoplastik elastomerlerin bu davranışı, elastomerlerden daha kolay geri dönüştürülmelerini sağlamaktadır (Askeland ve diğ, 2010).

Bu tez çalışmasında matris olarak SEBS polimeri ile karbon esaslı farklı dolgu maddeleri kullanılarak iletken polimer kompozitler üretilmiştir. Bir sonraki bölümde iletken polimer kompozitler ile ilgili bilgiler yer almaktadır.



3. POLİMERLERDE İLETKENLİK

Organik elektronikler olarak da bilinen polimer esaslı elektronikler fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikler yönünden yeterince iyi olan polimerik malzemelerden üretilmektedirler (Toprakci, 2012).

Denklem 3.1’de gösterilen Ohm Kanununda V gerilim farkını, I akım değerini R ise malzemenin direncini belirtmektedir. SI birim sistemine göre gerilim volt (V); akım amper (A), direnç ise ohm (Ω) ile ifade edilmektedir.

$$V = I * R$$

Denklem 3.1

Direnç gerilimin akıma olan oranı ile belirlenmektedir. Elektriksel olarak iletken olmayan malzemeler yüksek elektriksel dirence sahip olmaktadır, elektriksel olarak iletken olan malzemeler düşük elektriksel dirence sahiptir. Direnç bir malzemenin geometrik şekline bağlı bir özellikken, direncin malzeme boyutlarından bağımsız hale getirilmesi öz direnç olarak adlandırılmaktadır. Bir malzemenin yüzey öz direnci ile hacimsel öz direnci birbirinden farklıdır. Yüzey öz direncinde Şekil 3.1a’da gösterildiği gibi malzemenin yüzeyindeki iki noktadan ölçüm yapılmaktadır. Hacimsel öz dirençte ise Şekil 3.1b’de gösterildiği gibi malzemenin iki yüzeyi arasında ölçüm yapılmaktadır. Her iki ölçümde de akımın yönü L boyuna paraleldir. Denklem 3.2’de öz direnç formülleri, Denklem 3.3’te ise iletkenlik formülü verilmiştir.

$$a) \quad \rho_s = R * \frac{Wt}{L} = R * \frac{W}{L}$$

$$b) \quad \rho_v = R * \frac{A}{L}$$

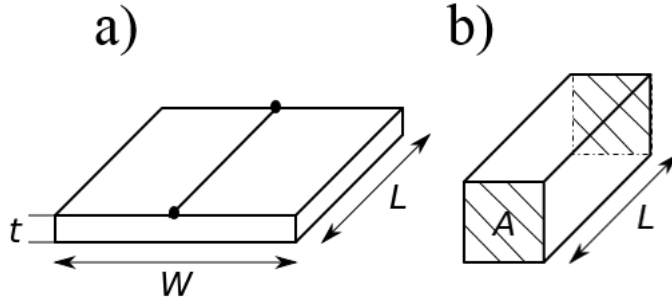
Denklem 3.2

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Denklem 3.3

Denklem 3.2a’da yüzey öz direncinde (ρ_s), direnç, malzemenin yüzey genişliği (W) ve malzemenin kalınlığı (t) ile çarpılıp uzunluğuna (L) bölünmektedir. Bu formülde kalınlık (t) ihmal edilebilir olmaktadır. Hacimsel öz direnç (ρ_v) ise Denklem 3.2b’de gösterildiği gibi direncin kesit alanı ile çarpılıp uzunluğa bölünmesi ile ifade edilmektedir. Bu denklemde kesit alanı (A) ölçüm alınan iki yüzey arasındaki kesit alanını, uzunluk (L) ölçüm alınan iki yüzey arasındaki uzunluğu ifade eder. SI birim

sistemine göre direnç ohm (Ω) cinsinden ifade edilirken, alan metrekare (m^2) cinsinden, uzunluk metre (m) cinsinden, yüzey direnci (ρ_s) ohm bölü kare ($\Omega \square^{-1}$) ve hacimsel öz direnç (ρ_v) ohm metre (Ωm) cinsinden ifade edilmektedir. Öz direncin tersi ise Denklem 3.3'te gösterildiği gibi iletkenlik (σ) olarak belirtilmektedir. Hacimsel öz direnç yardımıyla bulunan hacimsel iletkenlik SI birim sisteminde Siemens bölü metre olarak ifade edilmektedir ve $S m^{-1}$ olarak gösterilir. Bizim yaptığımız çalışmada hacimsel öz direnç ölçülmüştür.



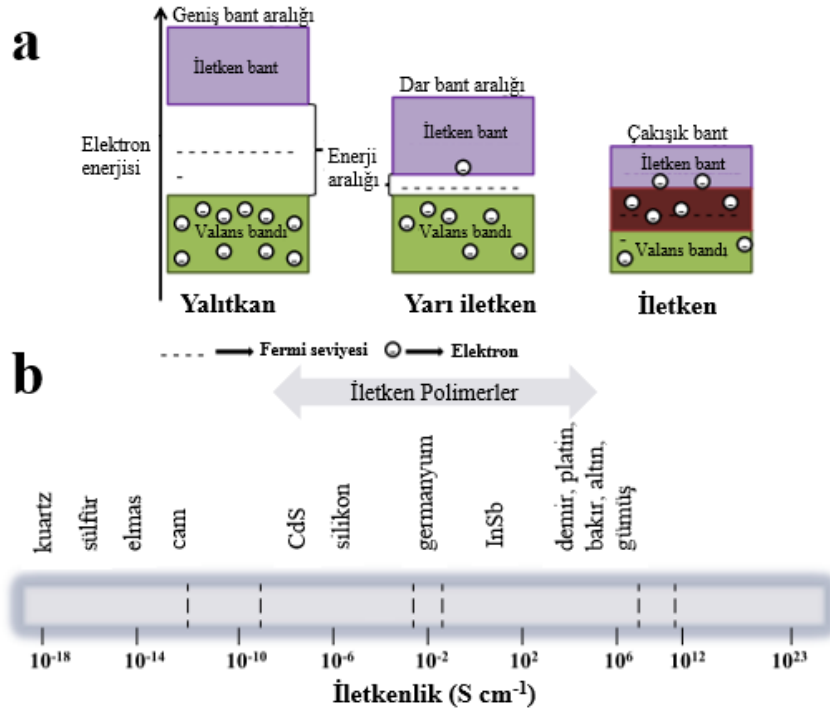
Şekil 3.1 a) Yüzey öz direnci ve b) hacimsel öz direnç ölçüm bölgelerinin gösterimi

Polimerler yüksek elektriksel dirence sahiptirler ve bu sebeple genellikle elektriksel yalıtkan malzemeler olarak bilinirler fakat polimerlerin elektriksel iletken olduğu durumlar da söz konusu olmaktadır ve bu polimerler:

- 1- Kendiliğinden iletken polimerler (ICP),
- 2- İletken polimer kompozitler (CPC) olarak ikiye ayrılabilirler.

İletken polimerler alanında ilk gelişmeler 1971 yılında poliasetilenin elektron alma veya verme işlemlerini kolayca yapabilmesinin fark edilmesiyle olmuştur. Bu sayede kendiliğinden iletken polimerler gelişmeye başlamıştır (Shirakawa ve Ikeda, 1971).

İletken polimer kompozitler iletken bir fazın polimer matris içerisinde yeteri miktarda dağıtılmasıyla elde edilmektedir (Toprakci, 2012). Şekil 3.2'de elektriksel yalıtkan, iletken, yarı iletken değer aralıkları ve bu değerlere bağlı bant teorisi şematize edilmektedir. İletkenlik değerinin $10^{-10} S cm^{-1}$ değerinden daha düşük olması malzemenin yalıtkan olduğunu, $10^{-10} - 10^{-2} S cm^{-1}$ değer aralığında olması malzemenin yarı iletken özellikte olduğunu, $10^{-2} - 10^{12} S cm^{-1}$ aralığında olması iletken olduğunu ve $10^{12} S cm^{-1}$ değerinden yüksek olması süper iletken özellikte olduğunu göstermektedir (Toprakci, 2012).

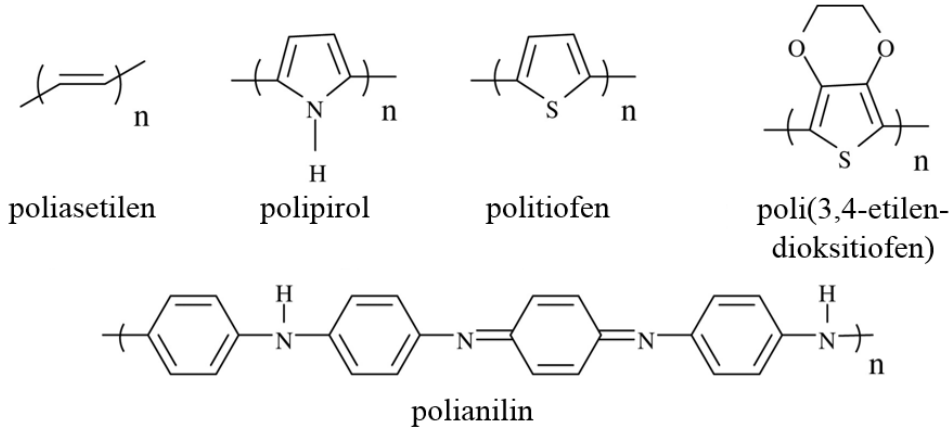


Şekil 3.2 a) Elektriksel bant aralığı ve b) iletkenlik değerleri (Pionteck ve Wypych, 2007)

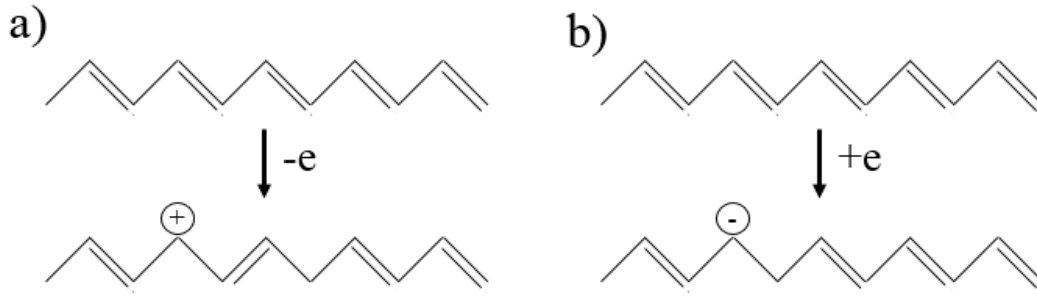
3.1 Kendiliğinden İletken Polimerler (ICP)

Kendiliğinden iletken polimerler kimyasal, fiziksel ve mekanik yönden (esneklik, elastiklik, tokluk, yumuşaklık) polimerler gibi davranırken, elektriksel iletkenlik yönünden metaller gibi davranmaktadır (Koul ve diğ, 2000). Elektriksel yalıtkan polimerler doymuş yapıdadır. Taşınabilecek tüm elektronlar σ bağlarında lokalize olmuş durumdadır. ICP'ler ise konjuge bağ yapısına sahiptir (Pethrick, 1989; L Rupprecht, 1999). Konjuge bağların yapısında π bağları bulunur ve bu π bağlarında, σ bağlarının aksine, lokalize olmamış elektronlar bulunmaktadır. Şekil 3.3'te konjuge yapı polimerlerin kimyasal yapısı şematize edilmektedir. Bu durum elektron alış-verişini mümkün kılmaktadır.

Diğer yandan polimerlerin uyarılmasıyla (doplama) işlemiyle de iletken polimerler elde edilebilmektedir. Bu doplama sırasında Şekil 3.4'te gösterildiği gibi polimere elektron ilave edilmekte veya polimerden elektron uzaklaştırılmaktadır. Doplama 1977'de keşfedilmiş bir işlemdir ve bu işlemi fotonlarla, elektron verici veya alıcı kimyasallarla gerçekleştirmek mümkündür (Koul ve diğ, 2000).



Şekil 3.3 Bazı ICP yapılarının şematik gösterimi

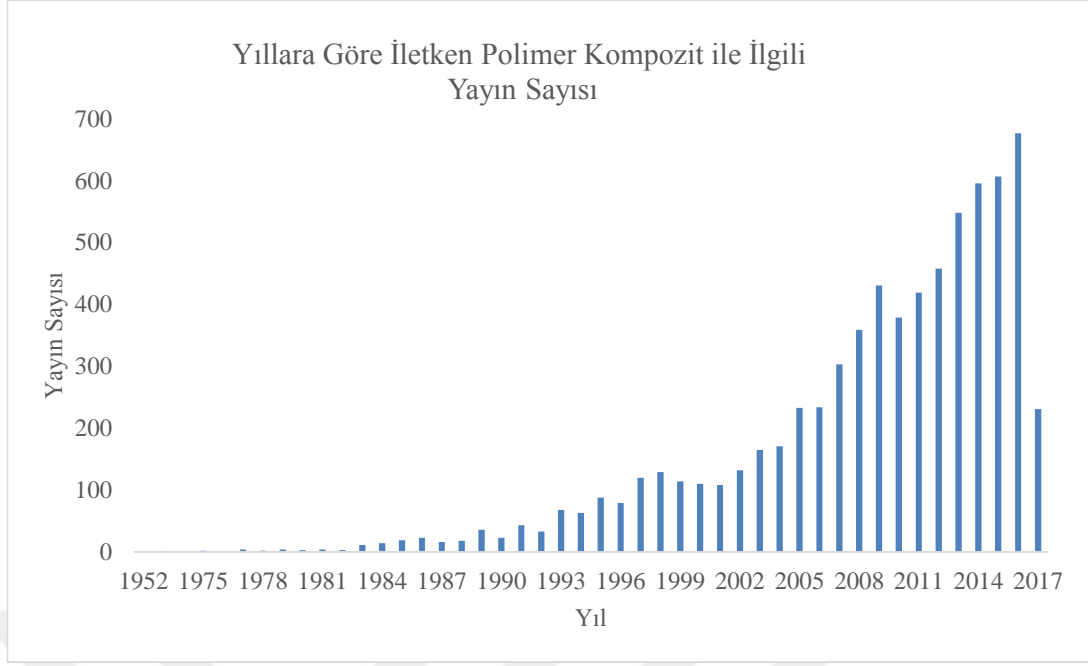


Şekil 3.4 Polimerlerde doplama işleminin şematik gösterimi

ICP'lere örnek olarak aromatik yapıdaki polianilin, polipirol, politiyofen ve lineer yapıdaki poliasetilen gösterilebilmektedir. ICP'ler iletken yapılandırıcı, iletken baskı, elektromanyetik kalkan, pil gibi uygulamalarda kullanılabilir. Ayrıca metallere göre hafif ve esnek olması, oksitlenmeye ve kimyasallara karşı direncinin yüksek olması ve kolay işlenebilir olmasından dolayı potansiyel uygulama alanı artmaktadır (Koul ve diğ, 2000).

3.2 İletken Polimer Kompozitler (CPC)

İletken polimer kompozitler en az bir polimerik matristen ve bir tip elektriksel iletken dolgudan oluşan yapılardır. Genel olarak kompozitler düşük maliyet ve hafif yapı, fiziksel dayanım ve kimyasal dayanım gibi özelliklerinden dolayı tek fazlı yapılara karşı önemli alternatifler sunmaktadır (Toprakci, 2012). Bununla birlikte Şekil 3.5'te gösterildiği gibi son yıllarda CPC ile ilgili bilimsel yayın sayısında artış olmaktadır (Scopus, 2017).



Şekil 3.5 Yıllara göre iletken polimer kompozitlerle ilgili yayın sayısı (Scopus, 2017)

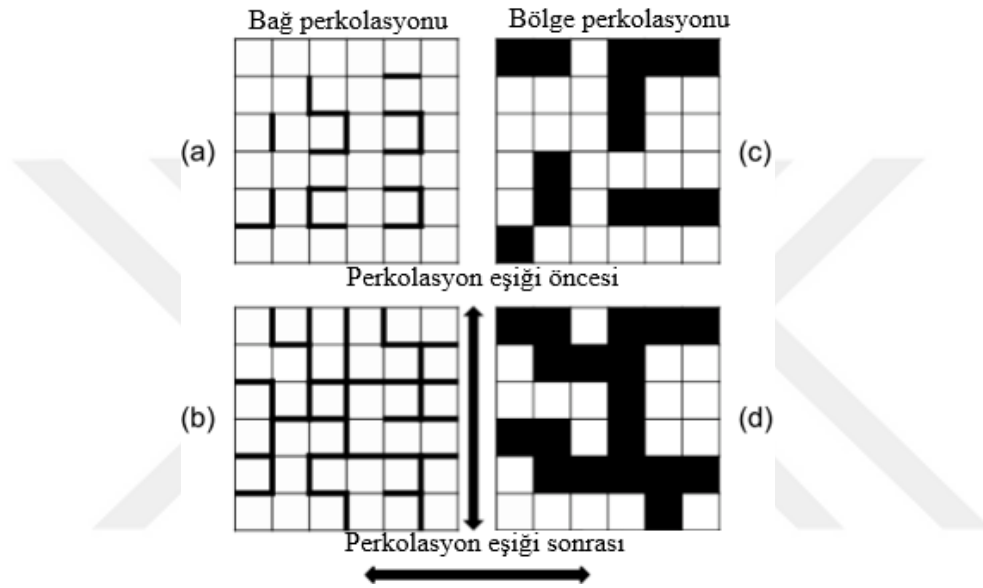
CPC’lerde elektriksel iletkenlik mekanizması elektron tüneli, elektron atlaması, iyon transferi, bant tipi, dolgu toplanması (aglomera) ve teması gibi faktörler ile gerçekleşmektedir. Kompozit içerisindeki elektriksel iletken dolgu oranının artmasıyla yalıtkanlıktan iletkenliğe geçiş sağlamaktadır (Donnet ve diğ., 1993; Gul, 1996). Bu geçiş genellikle iletken ağ yapının oluşumu ve perkolasyon eşiği teorisi ile açıklanmaktadır. Perkolasyon eşiği teorisine göre matris içinde heterojen olarak dağılan elektriksel iletken dolgu malzemesinin Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de gösterildiği gibi toplanması ve teması sonucu iletken ağ oluşmaktadır. Dolgu oranı *kritik oranın* altında ise malzeme elektriksel iletkenlik sağlayamamaktadır. Perkolasyon eşiğinin üzerine çıktığında ise Şekil 3.6’da gösterildiği gibi kompozit yapısında elektronların hareket edebileceği yollar oluşmaktadır. Bu teoriye perkolasyon eşiği teorisi denilmektedir (Toprakci, 2012).

Kompozitin iletkenliği dolgu maddesinin iletkenlik mekanizmasıyla ve kompozit içerisindeki temas noktalarıyla doğrudan ilişkili olmaktadır. Bir kompozitin iletkenliğini dolgu, matris ve diğer bileşenlerin özellikleri, işleme koşulları (dolgu-matris ara yüzeyi, dolgu dizilişi, dolgu kırılgenliği, anizotropi, uygulanan basınç ve kayma etkisi) gibi faktörler etkilemektedir (Gul, 1996).

Perkolasyon bir sistemin yapısal özelliklerine göre tanımlanabilmektedir. Yapısal açıdan incelendiğinde ayrı bir biçimde yer alan dolguların birleşerek daha büyük

yapıları oluşturması ve kritik parça boyutuna ulaşması ile tanımlanmaktadır. Bu sayede elektriksel iletkenliği sağlayacak bir yol oluşmaktadır (Stauffer ve Aharony, 1994).

Perkolasyon ayrı bir biçimde yer alan dolguların birleşerek daha büyük yapıları oluşturması ve kritik parça boyutuna ulaşması olarak tanımlanmaktadır. Bu sayede Şekil 3.6'da gösterildiği gibi elektriksel iletkenliği sağlayacak bir yol oluşmaktadır (Stauffer ve Aharony, 1994).

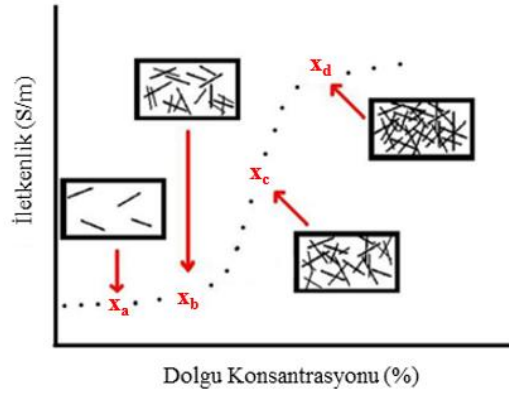


Şekil 3.6 CPC içerisinde iletken ağ oluşumunun şematik gösterimi (Toprakci, 2012)

Perkolasyon teorisine göre cismin iletkenliği σ , iletken fazın hacimsel oranı Φ , iletken fazın kritik hacim oranı Φ_c ve orantı sabiti σ_0 olarak tanımlanmaktadır. Buna göre;

$$\sigma = \sigma_0(\Phi - \Phi_c)^t \quad \text{Denklem 3.4}$$

Denklem 3.4'te gösterilen t ifadesi dağılmış dolgudan iletken ağ yapısına geçiş karakteristiğini belirtmekte ve malzeme cinsinden bağımsız kabul edilmektedir. Üç boyutlu sistemlerde elektriksel iletkenlik tanımlanırken, t değeri yaklaşık olarak 2 kabul edilmektedir (Gul, 1996).



Şekil 3.7 Dolgu konsantrasyonuna bağlı olarak CPC içerisinde iletken ağ oluşumu (Toprakci, 2012)

Kompozitlerdeki elektriksel iletkenliği açıklayabilmek için perkolasyon teorisi ele alınmaktadır. Bu sebeple perkolasyon eşiğinin öncesindeki ve sonrasındaki olaylar Şekil 3.7 ile basitçe açıklanabilmektedir. Dolgu özelliklerine, matris özelliklerine ve dolgu konsantrasyonuna bağlı olarak, dolgular matris içerisinde genellikle iki konumda bulunmaktadır. Bunlardan biri *ayrık* (yüksek ayrık (x_a) ve yakın ayrık (x_b)) diğeri ise *temas* (sürekli bir ağ yapısı ile temas (x_c) ve çoklu ağ yapısı ile temas (x_d)) olarak tanımlanmaktadır (S K De ve White, 1996).

Şekil 3.7’de düşük dolgu konsantrasyonu olan x_a konsantrasyonunda, yetersiz dolgu maddesi miktarından dolayı yalıtkan özellik göstermektedir. Bu konsantrasyon seviyesinde dolgu maddeleri ayrı veya kendi aralarında toplanmış durumda olmaktadır. Dolgu maddeleri arasındaki mesafe elektron iletimini etkisiz kılmaktadır. Dolgu konsantrasyonu x_b konsantrasyonuna ulaştığında teorik olarak dolgu maddeleri ayrı durumda olmaya devam etmektedir ve kompozitin iletkenliği için yeterli dolgu konsantrasyonu sağlanmamaktadır. Fakat buna rağmen kompozitin iletkenlik değerinde düşük seviyede bir artış gözlenmektedir. Bu durum kuantum mekanik modeli ile açıklanabilmektedir. Klasik fiziğe göre bir elektronun hareketi iki şekilde ele alınmaktadır. Eğer elektron yeterli kinetik enerjiye sahipse potansiyel enerji bariyerini geçebilmektedir, sahip değilse geçememektedir. Kuantum mekaniğine göre ise elektronlar belirli durumlarda dalga olarak ifade edilmektedir. Bir dalga yeterli enerjiye sahip değilse bile potansiyel enerji bariyerini geçebilmektedir (tünelleyelebilmektedir). Çünkü bir dalganın enerjisi bir bariyer karşısında aniden kaybolmak yerine katlanarak azalmaktadır. Bu sebeple elektronların enerjisinin büyük bir kısmı kaybolurken, küçük bir kısmı komşu iletken dolgu maddesi üzerine nüfus

etmekte ve akım akışı oluşturmaktadır. Bu durum elektron tüneli olarak adlandırılmaktadır. Elektronun enerjisi, kompozitin kalınlığı, elektriksel özelliği, uygulanan gerilim gibi faktörler kompozit içerisinde elektron tünelinin oluşumunu doğrudan etkilemektedir (Sheng, 1980).

Dolgu konsantrasyonu Şekil 3.7’de gösterildiği gibi x_c konsantrasyonuna ulaştığında perkolasyon eşiği söz konusu olmaktadır ve iletkenlik mekanizması elektron tüneli üzerinden değil dolgu maddelerinin toplanması ve teması ile sağlanmaktadır (Gul, 1996).

Dolgu konsantrasyonunun x_d konsantrasyonuna ulaşmasıyla perkolasyon eşiğinin üzerine çıkılmaktadır. Bu durumda kompozitin iletkenliği dolgu maddesinin özellikleri ile belirlenebilmektedir ve teorik olarak kompozitin iletkenliği dolgu maddesinin iletkenliğine yakın olmaktadır. Çünkü iletken dolgu maddesi kompozit üzerine yayılarak bir yol oluşturmaktadır. Şekil 3.7 incelendiğinde perkolasyon bölgesinin aksine, bu bölgede iletkenliğin çok fazla değişmediği neredeyse düz olduğu görülmektedir. İletken dolgu konsantrasyonunun artmasına rağmen, kompozitin iletkenlik değerinde artış olmamasının sebebi dolgu ile matris arasındaki yüzey/arayüzey alanlarının artmasından kaynaklanmaktadır (S K De ve White, 1996).

İletkenlik olayı iletken dolgu maddesi içeren hemen hemen her kompozitte gerçekleşmesine rağmen her kompozit içerdikleri bileşenlerinden dolayı iletkenlik yönünden birbirinden farklı davranışlar sergilemektedir. Dolgu özellikleri ve matris özellikleri, işleme koşulları gibi özellikler kompozitin iletkenlik mekanizmasını doğrudan etkileyen faktörlerdir. Bu faktörler ilerleyen bölümlerde kısaca ele alınmaktadır.

3.2.1 İletkenliği etkileyen faktörler: Matris

Matris tipi CPC’lerin iletkenlik özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Literatürde yapılmış çalışmalarda termoplastik, termoset, elastomerik yapılı birçok farklı polimer ve polimer karışımları kullanılmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle epoksi (Barrau ve diğ, 2003), PE (Zhang ve diğ, 2006), PP (J. Lee ve diğ, 2009), PVC (Shekhar ve diğ, 2006), PC (Higgins ve Brittain, 2005), PS (Xu ve diğ, 2005), PA (Meincke ve diğ, 2004), polimetakrilat (PMA) (Du ve diğ, 2004), poliakrilonitril

(PAN) (Guo ve diğ, 2008), polidimetilsiloksan (PDMS) (Niu ve diğ, 2007) gibi polimerler kullanılmaktadır.

Polimerin elektriksel özelliği ve dolgu-matris etkileşimi CPC'nin iletkenliğini önemli derecede etkilemektedir. Dolgu-matris etkileşimi dolgunun matris içerisindeki dağılımını belirlemekte ve matrisin molekül ağırlığı ve kristalinitesi ile doğrudan etkilenmektedir (Wessling, 1991). Ayrıca matrisin polaritesi ve yüzey gerilimi de CPC'nin iletkenliği için oldukça önemli olmaktadır (Al-Saleh ve Sundararaj, 2009).

Matrisin molekül ağırlığı bir polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısı ile doğrudan ilişkilidir ve T_g değeri, T_m değeri, zincir hareketliliği, eriyik viskozitesi, dolaşıklık oranı gibi fiziksel özellikleri belirlemektedir. Polimer zincirleri dolgu maddeleri ile dolaşıklık oluşturup, diğer zincirlerin hareketini kısıtlayabilmekte veya dolgu maddesini sınırlandırabilmektedir. Yüksek molekül ağırlıklı matrislerin zincirleri daha yüksek dönme yarıçapına sahip olduklarından dolayı bu kısıtlanmadan daha çok etkilenmektedirler. Perkolasyon eşiğinin en aza indirilebilmesi için dolgu geometrisi, dolgu-dolgu arası mesafe ve zincirlerin ortalama dönme çapı dikkate alınması gerekmektedir (Du ve diğ, 2004). Molekül ağırlığının elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisi bazı çalışmalarda ele alınmaktadır. Bu çalışmalarda farklı molekül ağırlıklarındaki PS, PE (Wessling, 1991), vinil asetat (Huang ve Wu, 2000), polimetil metakrilat, poli(vinil klorür-vinil asetat) kopolimeri (Sumita ve diğ, 1986), polietilen oksit matrisleri bir iletken dolgu ile kullanılmaktadır. Sonuçlarda en yüksek molekül ağırlığına sahip olan matrisin en yüksek perkolasyon eşiği değerine sahip olduğu gözlenmektedir. Çünkü yüksek molekül ağırlıklı matrislerde zincir dolaşıklığı artmakta ve zincir hareketi kısıtlanmaktadır. Bu sebeple perkolasyon eşiğinin düşürülmesi zorlaşmaktadır. Molekül ağırlığı bir diğer yandan eriyik viskozitesini de etkilemektedir. Yapılmış bir çalışmaya göre yüksek molekül ağırlıklı matrisler daha yüksek eriyik akış viskozitesine sahip olmakta ve bu durum karıştırma esnasında dolgu maddesinin dağılımını ve iletken ağ yapısının oluşmasını engellemektedir. Ayrıca yüksek viskoziteli matrisler lif tipi dolguların kırılmasına ve böylelikle aspekt oranının düşmesine neden olmaktadır (Sumita ve diğ, 1986).

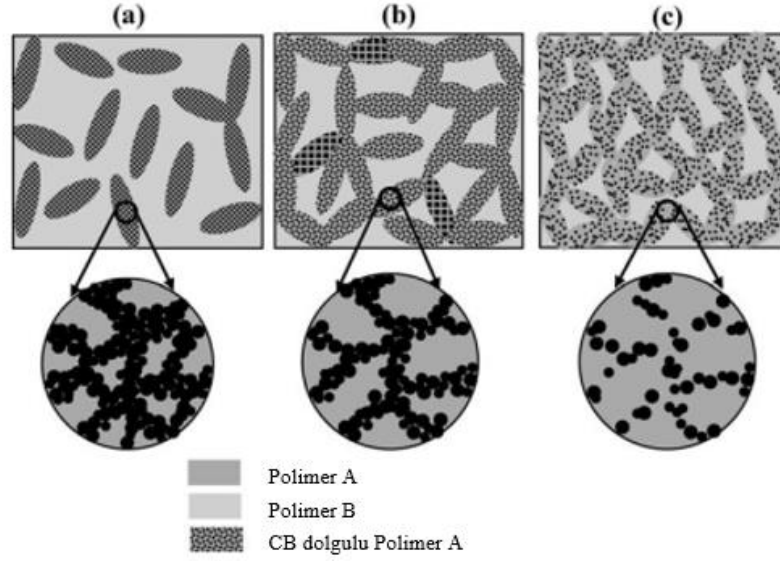
Bir matrisin kristal yapısı, fiziksel ve mekanik özellikleri etkilemektedir. Kristalinite CPC'lerin elektriksel özellikleri üzerinde oldukça etkili olmaktadır. Yapılan bir çalışmada matris olarak amorf PS, düşük kristaliniteli düşük yoğunluklu polietilen

(LDPE), yüksek kristaliniteli yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) iletken dolgu olarak ise CNF kullanılmaktadır. Dolgu maddesi LDPE ve PS içerisinde iyi dağılmakta, HDPE içerisinde ise topaklanmalar oluşturmaktadır. PS/CNF kompoziti en düşük perkolasyon eşiği değerine, HDPE/CNF kompoziti en yüksek perkolasyon eşiği değerine sahip olmaktadır (Tjong ve diğ, 2008).

Bir başka çalışmada ise üç farklı kristalinitedeki etilen vinil asetat (EVA) ile CB dolgusu kullanılmaktadır. Burada en düşük perkolasyon eşiği değerini en yüksek kristaliniteye sahip polimer sağlamaktadır. Bunun sonucunda yüksek kristalin polimerlerin dolgu maddelerini amorf bölgelere sıkıştırdığı ve temas oranını arttırdığı sonucuna varılmaktadır (Huang ve Wu, 2000).

Matrisin polaritesi ve yüzey gerilimi CPC'lerin elektriksel davranışını etkileyen bir diğer önemli faktördür. Bir polimerin polaritesi ve yüzey gerilimi birçok kriterden etkilenebilmektedir. Bu kriterler kimyasal yapı, uç grupların miktarı, yoğunluk, molekül ağırlığı, morfoloji, işleme sıcaklığı gibi kriterler olabilmekte ve bu kriterler polimerlerin farklı elektriksel özellikler göstermelerine sebep olabilmektedir. Polar bir polimer olan NBR için hacimsel elektriksel direnç $1010 \Omega \text{ cm}$ iken, polar olmayan EPDM için bu değer $1018 \Omega \text{ cm}$ civarında olmaktadır (Sau, Chaki ve Khastgir, 1998). Polarite ve yüzey gerilimi polimer zincirleri arasındaki moleküler arası etkileşim, dolgu matris etkileşimi ve polimerin dolgu üzerine yayılabilmesi açısından önemli bir faktör olmaktadır. Polimerin yapışma özelliği dolgunun dağılımını ve dolgu-dolgu arası mesafeyi etkilemektedir. Yapılan bir çalışmada yüksek yüzey gerilimine ve polariteye sahip polimerin daha yüksek perkolasyon eşiği değerine sahip olduğu belirtilmektedir. Çünkü polar bölgeler dolgu tarafından absorbe edilir ve bu durum dolgunun iyi yayılmasına, iletken ağ oluşturmamasına sebep olmaktadır (Miyasaka ve diğ, 1982).

Tek fazlı polimerik sistemlere ek olarak, polimer karışımları gibi çok fazlı sistemler de kullanılmaktadır. Bu sayede Şekil 3.8'de şematize edildiği gibi perkolasyon eşiğinin düşürülmesi mümkün olmaktadır. Bu sistemlerde genellikle farklı kristalinitelerde iki farklı polimer kullanılmakta ve faz ayrımı sağlanmaktadır. Böylelikle dolgu maddelerinin bir fazda toplanması sağlanmakta ve perkolasyon eşiğinin düşürülmesine yardımcı olunmaktadır (Gubbels ve diğ, 1994).



Şekil 3.8 Çok fazlı polimerlerde iletken ağ oluşumu (Xu ve diğ, 2008)

3.2.2 İletkenliği etkileyen faktörler: Dolgu

CPC'lerin hazırlanması için metal dolgular tercih edilebileceği gibi uygun ısı ve elektriksel özelliklerinden dolayı genellikle karbon esaslı dolgular tercih edilmektedir. Bunun sebebi karbon esaslı dolguların işleme kolaylığı, hafiflik, kimyasal ve fiziksel aşınma direnci gibi iyi özellikleri sahip olmasıdır (Bhattacharya ve Chaklader, 1982).

Literatürde gümüş (Liang ve diğ, 2014), bakır (Al-Saleh ve diğ, 2011), nikel (Aleskerov ve diğ, 2012), CF (Thongruang ve diğ, 2002), CB (Ma ve diğ, 2008), grafit (Park ve diğ, 2007), iGO (Feng ve diğ, 2017), CNF (Park ve diğ, 2007), grafit nanolevha (GN) (Lu ve diğ, 2006) ve bu dolgulardan bazılarının karışımı üzerine gerçekleştirilmiş çalışmalar bulunmaktadır.

Karbon elementi periyodik tabloda altıncı elementtir ve 4A grubunda bulunmaktadır. C olarak gösterilen karbon atomu orbitallerinde altı elektron bulundurmaktadır ve elektron dizilimi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Bu sebeple son yörüngesinde bağ yapabilecek dört elektron bulundurmakta ve bu bağlarını sp , sp^2 , sp^3 hibritleşmeleri ile yapabilmektedir (He ve diğ, 2013). Doğada çok miktarda kömür ve grafit gibi karbon yapıları bulunmaktayken, elmas gibi karbon yapılarına çok az rastlanmaktadır. Sentetik olarak ise sentetik elmas, sentetik grafit, kok kömürü, karbon siyahı, camı karbon, karbon lifi gibi farklı yapılarda bulunmaktadır. Bu karbon yapıları yağlayıcı, ayakkabı boyası, katalitik destek, gaz adsorpsiyonu, lastik, değerli taş, elastomer güçlendirme, yarı iletken cihazlar gibi birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır

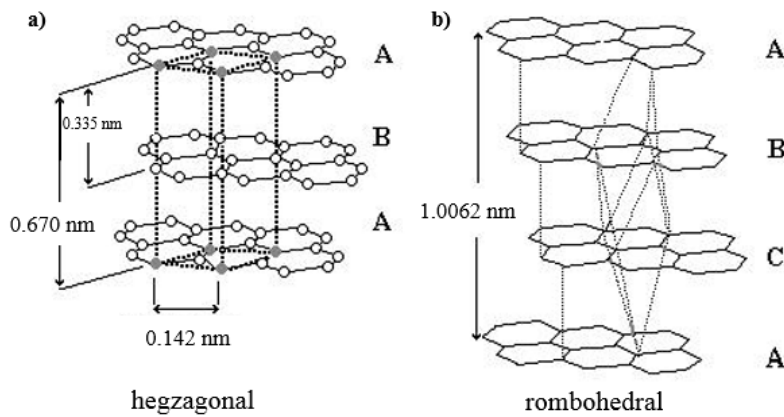
(Sengupta ve diğ., 2011). Ayrıca 1980 yılında Harry Kroto ve Richard Smalley tarafından 60 karbon atomu içeren fulleren C60 keşfedilmiştir (Kroto ve diğ., 1985). Karbon dolguları yoğunluk ve ısı iletkenlik konusunda sağladığı avantajlardan dolayı çok yaygın bir kullanıma sahiptir (Khan ve diğ., 2016).

İki karbon esaslı dolgu maddesi aynı gruba ait olmalarına rağmen farklı elektriksel özellikler gösterebilmektedirler. Çünkü karbon esaslı dolgular üretildikleri maddeler ve üretim şartlarından dolayı farklı boy, çap, kalınlık, yapısal bozukluk gibi özelliklere sahip olabilmektedirler (Endo ve diğ., 2001).

3.2.2.1 Grafit

Grafit karbon atomlarından oluşan bir karbon allotropudur. Yarı metal özellikte ve düzlemsel bir yapıda bulunmaktadır. Her düzlemdeki karbon atomları aralarında 0.142 nm aralıkla bal peteği biçimde dizilmektedir ve düzlemler arasındaki karbon atomları arasında 0.335 nm mesafe bulunmaktadır (Chung, 2002).

Grafit alfa ve beta olmak üzere iki temel yapıda bulunmaktadır. Şekil 3.9’da gösterildiği gibi alfa yapısı hegzagonal bir geometriye sahip olmaktadır, beta yapısı rombohedral bir geometriye sahiptir. Ancak her iki yapıdaki grafit de aynı fiziksel özellikleri göstermektedir. Grafitin karbon düzlemlerinde yoğun olarak lokalize olmamış elektronların bulunmasından dolayı elektriksel açıdan iletken özellik göstermektedir. Elektron iletimi serbest değerlik elektronlarının taşınmasından kaynaklanmaktadır. Ark lambalarında ve basınç sensörü olarak karbon mikrofonlarda grafit kullanılmaktadır (Dweiri ve Sahari, 2007).



Şekil 3.9 Grafitin hegzagonal ve rombohedral geometrileri (Khan ve diğ., 2016)

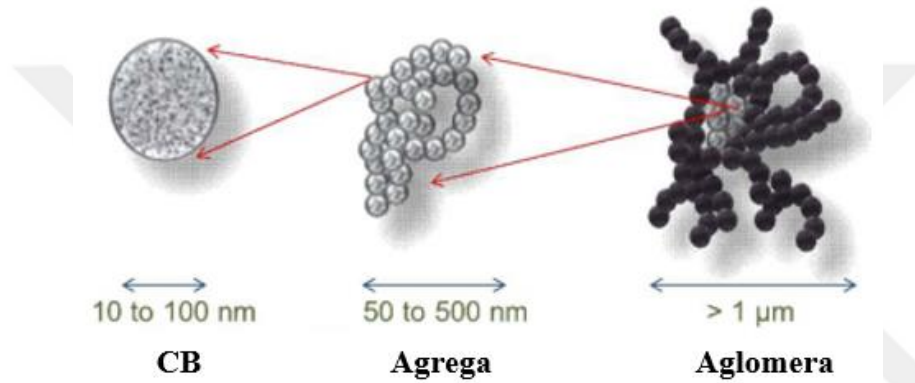
3.2.2.2 Grafen ve indirgenmiş grafen oksit

Grafen doğadaki en güçlü maddelerden biridir. Grafit içerisinde doğal olarak bulunmakta ve mükemmel özelliklere sahip olmaktadır. 1962 yılında Boehm tarafından bir atom kalınlığındaki karbon tabakası grafen olarak adlandırılmıştır (Boehm ve diğ., 1985). Grafen sp^2 hibritleşmesi yapan tek düzlemlili karbon atomlarından oluşmaktadır. İki boyutlu bir bal peteği kristal yapısında bulunmaktadır. Her karbon atomu, üç komşu karbon atomuna bağ yapmaktadır. Grafit, karbon nanotüp, fulleren, kömür gibi farklı allotropların temel yapısı grafendir. Grafenin tekrar bulunması 2004 yılında Andre Geim ve Kostya Novoselov tarafından gerçekleştirilmiş ve bu sayede 2010 yılında Nobel Ödülünü kazanmışlardır (Allen ve diğ., 2010). Grafen ince, şeffaf ve çelikten yüz kat daha güçlü bir yapıdır. Isıl ve elektriksel iletkenlik özellikleri oldukça iyidir. Grafen geniş yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), yüksek elektriksel iletkenliğe (6000 S cm^{-1}), yüksek ısıl özelliklere ($5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), yüksek mekanik mukavemete (130 GPa) ve yüksek elastik modüle (1 TPa) sahiptir (L. Feng ve diğ., 2013). Bu nedenle son yıllarda grafen bu mükemmel özelliklerinden dolayı birçok çalışmada yer bulmaktadır. Grafen üretimi için grafen oksit tozu ısıtılmakta ve CO_2 ile ısıl ayrışma sağlanmaktadır. Bu sayede pul pul biçimdeki eksfoliasyon grafen üretilebilmektedir. Grafen üretimi için “aşağıdan yukarıya” ve “yukarıdan aşağıya” yöntemleri kullanılabilir (H. Kim ve diğ., 2010). Yukarıdan aşağıya yönteminde grafit veya modifiye edilmiş grafen, ayrıştırma veya eksfoliasyon ile çok miktarda üretilebilmektedir. Bu yöntem polimer kompozit uygulamaları için en uygun yöntem kabul edilmektedir. Aşağıdan yukarıya yönteminde ise grafen kimyasal buhar birikimi (CVD), epitaksiyel büyüme, mikromekanik eksfoliasyon, CNT açılması, grafen oksit indirgenmesi, ark deşarj yöntemi gibi birçok farklı yöntem kullanılmaktadır. Her yöntemin bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. “Aşağıdan yukarıya” yöntemleri arasında CVD yönteminin, grafen sentezi için en uygunu olduğu düşünülmektedir (Berger, 2006).

3.2.2.3 Karbon siyahı

Karbon siyahı parakristal bir yapıya sahiptir. Bazı petrol ürünlerinin kısmen yanması ile oluşmaktadır. Ayrıca bitkisel yağlardan da az miktarda üretilebilmektedir. CB yüksek yüzey alanına sahip bir malzeme olduğundan dolayı dizel oksidasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 3.10’da CB parçalarının bir araya gelerek toplanmaları

şematize edilmektedir. CB'nin yapısı grafit ve elmadan farklıdır. CB birçok çalışmada polimerlerin elektriksel özelliklerini arttırmak amacıyla katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Genellikle yüksek gözeneklilik, küçük parça boyutu ve diğer malzemelerle uyumluluk gibi özelliklerinden dolayı önemli bir dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır. CPC içerisinde kullanılırken bir araya toplanmalarının önlenmesi için yüksek kayma gerilimine maruz bırakılmaktadır. Bu sayede CPC'nin elektriksel iletkenlik ve mekanik özellikleri artırılmaktadır. Bu artış CB konsantrasyonuna, fizikokimyasal özelliklerine, kristalinitesine, matrisin yapısına ve işleme koşullarına bağlı olmaktadır (Yui ve diğ, 2006).



Şekil 3.10 CB parçalarının aglomerasyonunun şematik gösterimi (Khan ve diğ, 2016)

CB dolgu maddesi polimerlere destek amacıyla kauçuk ürünlerinde, lastiklerde, boyalarda ve verniklerde kullanılabilir. CB polimer matrise eklendiğinde yapının elektriksel direnci azalmaktadır. CB'nin iletken ağ yapısı oluşturduğu ve elektriksel direnci belirgin şekilde düşürdüğü konsantrasyona perkolasyon eşiği denmektedir (Ranjbar ve Rastegar, 2006). Yapılmış çalışmalarda CB için perkolasyon eşiği genellikle ağırlıkça % 3-15 konsantrasyon aralığında olmaktadır. CB konsantrasyonu perkolasyon eşiğine ulaşmadan önce kompozitin elektriksel iletkenliğinde büyük değişim olmamaktadır. Ancak perkolasyon eşiğinin aşılması durumunda iletken ağ oluşmakta ve iletkenlik değerinde belirgin bir artış meydana gelmektedir (Clingerman ve diğ, 2002).

3.2.2.4 Karbon nanolif

CNF bir hidrokarbonun (doğalgaz, propan, asetilen, benzen, etilen gibi) veya karbon monoksitin bir metal (demir, nikel, kobalt, altın) veya metal alaşımı (demir-nikel,

nikel-bakır) katalizörünün bir yüzeyinde CVD yöntemi ile üretilebilmektedir. Reaksiyon sonrası katalizör çöktürülebilme veya doğrudan gaz fazında beslenip kendiliğinden uzaklaşması sağlanabilmektedir. Reaksiyon 500-1500 °C sıcaklık aralığındaki bir reaktörde gerçekleştirilmektedir. CNF metal katalizör üzerinde hidrokarbonun ayrışması ile üretilmektedir. Bu ayrışma sırasında hem çekirdeklenme hem de liflerin büyümesi sağlanmaktadır. Karbon reaktörün içinde yalnızca birkaç milisaniye kalmaktadır. Bu yöntemle üretilen CNF yaklaşık olarak $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ değerinde hacimsel dirence sahip olmaktadır. Fakat grafitleştirme ile bu direnç değeri daha da azaltılabilmektedir. Elektriksel uygulamalarda, elektriksel iletkenlik elde edebilmek için CB'ye kıyasla daha düşük perkolasyon eşiğine sahip olmaktadır. CNF, CPC içerisinde iletken dolgu malzemesi olarak kullanıldığında yüksek kopma dayanımı (2.92 GPa) ve elastik modülünden dolayı (240 GPa) yapıya mukavemet kazandırmaktadır (Al-Saleh ve Sundararaj, 2009).

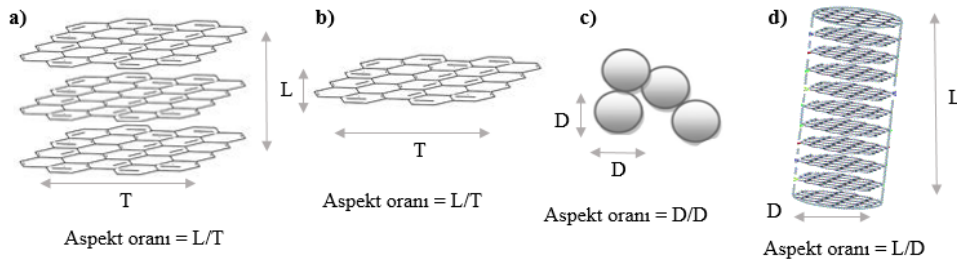
CNF'in yüzey alanı ve elektriksel iletkenlik değeri kullanılan katalizöre ve hammaddeye bağlı olmaktadır. Propan hammaddesi ve nikel-bakır katalizörü ile üretilen CNF en yüksek yüzey alanına ($348 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahip olmaktadır. Benzer şekilde etilen hammaddesi ve saf nikel katalizörü kullanılarak üretilen CNF en yüksek iletkenlik değerine (28.7 S cm^{-1}) sahip olmaktadır (Al-Saleh ve Sundararaj, 2009).

3.2.3 İletkenliği etkileyen diğer faktörler

Kompozitler en az iki bileşenli karmaşık sistemlerdir. İletken kompozit içerisindeki dolgu maddeleri elektron taşıyan sistemlerdir. Dolgu maddesi tipi (Park ve diğ, 2007; Thongruang ve diğ, 2002), boyutu (çap, uzunluk gibi), şekli (tüp, silindir gibi), geometrisi (Chen ve diğ, 2007), yüzey özellikleri, matrisle uyumluluğu (Zeng ve diğ, 2010), saflık derecesi (Ismagilov ve diğ, 2009), kompozit içerisindeki konsantrasyonu (Hammel ve diğ, 2004), üretim yöntemi gibi faktörler kompozitin elektriksel özelliğini üzerinde güçlü etkiye sahip olmaktadır.

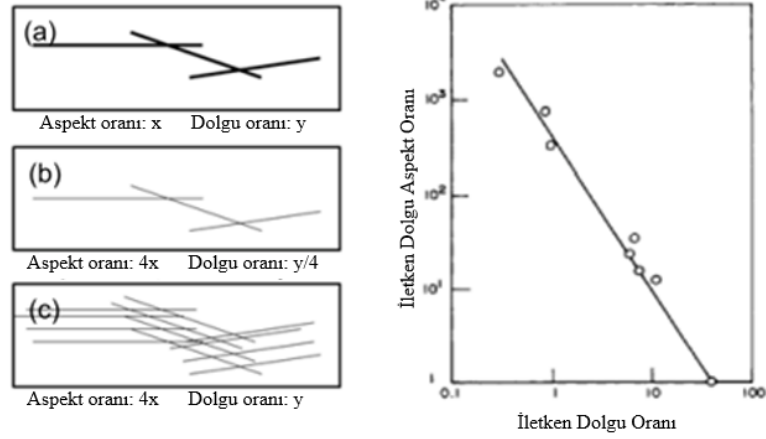
Aynı maddelerden üretilmiş aynı tip dolgu maddeleri *sürekli* ve *kesikli* olma durumlarına göre karşılaştırıldığında, sürekli dolguların kesikli dolgulara göre kompozitin elektriksel iletkenliğine daha çok katkı sağladığı görülmektedir. Kesikli dolgulara kompozit iletkenliği, dolgu maddelerinin birbirine teması ile sağlanabilmektedir. Sürekli dolgulara ise bu durum kompozitin bir ucundan diğer ucuna uzanan tek bir dolgu ile gerçekleşebilmektedir (Toprakci, 2012).

Dolgu geometrisi (boyutu, şekli gibi), CPC'nin iletkenliğini etkileyen bir diğer önemli faktördür. "Aspekt oranı" olarak bilinen, lif tipi dolgular için uzunluğun çapa oranı veya levha, tanecik tipi dolgular için uzunluğun kalınlığa oranı malzemenin boyutsal karakteri olarak düşünülmektedir. Şekil 3.11'de gösterildiği gibi grafit gibi levha tipi dolgular için aspekt oranı dolgu parçasının uzunluğunun genişliğine oranı ile hesaplanmaktayken, CB gibi küresel ve elips dolgularda aspekt oranı dolgu parçasının uzun çapın kısa çapa oranı ile belirlenmektedir. Küre tipi dolgular için bu oran 1'e eşitken, elips tipi dolgularda 1'e yakın bir değerdedir. CNF gibi lif tipi dolgularda da aspekt oranı uzunluğun çapa oranı ile belirlenmektedir. Ancak Şekil 3.11b'de gösterilen grafenin aspekt oranı için literatürde bilgi verilmemektedir. Şekil 3.11a'da gösterilen grafitin aspekt oranından yola çıkılarak grafenin aspekt oranı düşünüldüğünde L/T oranının çok düşük bir değere sahip olduğu, yani düşük bir aspekt oranına sahip olacağı düşünülmektedir. Ancak literatürdeki çalışmalarda grafenin perkolasyon eşiğinin düşük olduğu gözlenmektedir ve aspekt oranı ile çelişkili olmaktadır. Bu durum malzemenin yüzey alanı ile açıklanmaktadır. Küçük parça boyutundaki malzemeler ağırlıkça büyük parça boyutundaki malzemeler ile kıyaslandığında nispeten daha geniş yüzey alanına sahip olmaktadır. Bu sebeple matris ile etkileşime girebileceği yüzey alanı daha fazla olmakta ve perkolasyon eşiğinin düşürülmesine yardımcı olmaktadır.



Şekil 3.11 Dolgu yapılarına göre aspekt oranı a) grafit, b) grafen, c) CB ve d) CNF

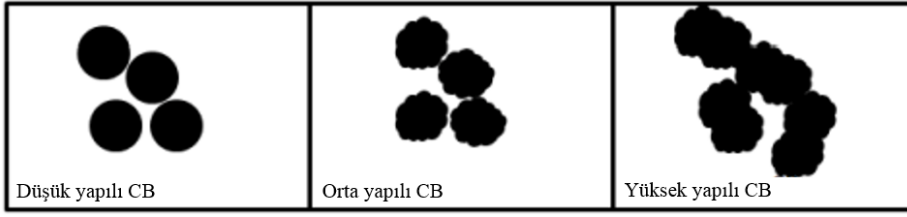
Düşük aspekt oranı kısa ve kalın dolguları ifade etmekteyken, yüksek aspekt oranı uzun, ince, dar dolguları ifade etmektedir. Yüksek aspekt oranındaki dolgularla genellikle Şekil 3.12'de gösterildiği gibi perkolasyon eşiğine daha düşük konsantrasyonlarda ulaşılabilir (Lee ve diğ., 2002). Ancak Şekil 3.11'de belirtildiği grafen ile ilgili olarak bir aspekt oranı belirtilmemekle birlikte düşük perkolasyon eşiğine sahip olduğu yapılan çalışmalarda gözlenmektedir (Wu ve diğ., 2017)



Şekil 3.12 Aspekt oranı ile perkolasyon eşiği ilişkisi (Bigg, 1984)

Aspekt oranına ek olarak dolgunun morfolojisi de perkolasyon eşiği için önemli bir parametredir. Küresel biçimdeki parçaların iletken bir ağ yapısı oluşturabilmesi için birbirlerine yaklaşıp bir araya toplanmaları gerekmektedir (Kraus ve Svetlik, 1956), yüksek aspekt oranına sahip olan lif veya levha tipi dolguların iletken ağ yapısı için uzunlukları boyunca birbirlerine yakın olmaları yeterli olmaktadır (Chen ve diğ., 2007). Küresel yapıya sahip olan karbon siyahı için perkolasyon eşiği ağırlıkça % 25-60 dolgu konsantrasyonu aralığındayken (Kraus ve Svetlik, 1956), lif yapıya sahip olan karbon nanolifin perkolasyon eşiği ağırlıkça % 0.68-6.3 dolgu konsantrasyonu aralığında verilmektedir (Hammel ve diğ., 2004). Karbon nanotüpler ise 100 ile 5000 arasında bir aspekt oranına sahip olduklarından dolayı daha düşük perkolasyon eşiği değerine sahip olmaktadır. Karbon nanotüpler için perkolasyon eşiği ağırlıkça % 0.1-2 dolgu konsantrasyonu aralığında verilmektedir (B. Kim ve diğ., 2003).

Bir diğer faktör olan dolgu maddesinin yüzey alanı, aynı aspekt oranına sahip dolgu maddelerinin farklı özellikler göstermelerine neden olmaktadır. Şekil 3.13'te üç farklı karbon siyahı yapısı şematize edilmektedir. Burada tüm dolguların aspekt oranları 1 olmalarına rağmen, farklı yüzey alanlarına sahiptirler. Bu farklılık dolgu-dolgu ve dolgu-matris etkileşimini doğrudan etkilemektedir. Genellikle yüksek yapıların matris içerisinde iletken ağ yapısı oluşturabilme potansiyeli daha yüksek olduğundan dolayı perkolasyon eşikleri daha düşük olmaktadır (Flandin ve diğ., 2000).



Şekil 3.13 CB dolgu maddesinin farklı yapıları (Toprakci, 2012)

Kompozit iletkenliğine etki eden bir diğer faktör olan iletken dolgu konsantrasyonu dolgu-dolgu ve dolgu-matris etkileşimi açısından önemli bir etkiye sahiptir. İletkenlik-konsantrasyon ilişkisi genellikle 3 ana bölgeye ayrılabilir ve bu bölgeler şu şekilde sıralanabilmektedir: matris ile eşik konsantrasyonu arasındaki bölge, iletkenliğin belirgin bir artış gösterdiği yalıtıktan iletken faza geçiş bölgesi ve iletken bölge.

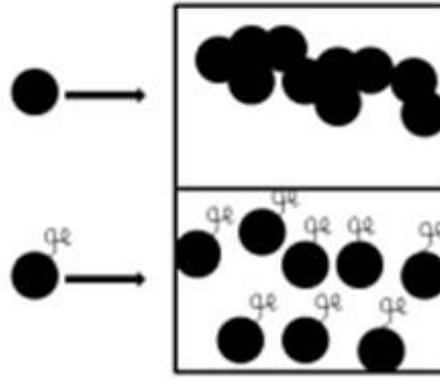
Birinci bölgede dolgular oldukça ayrı duruma bulunmaktadır. Bu bölgede dolgu maddeleri yeterince yakın olmadığından dolayı kompozitin iletkenliği belirgin bir biçimde değişmemektedir. İkinci bölgede dolgu konsantrasyonu arttıkça ani değişimler görülmektedir. Bu bölgede dolgu parçaları birbirlerine daha yakın olmaya başlamaktadır ve bu sayede iletken ağ yapısı oluşmaya başlamaktadır. Üçüncü bölgede ise kompozit belirli bir iletkenliğe ulaşmakta ve iletkenliği artmamaktadır. Her CPC farklı bir perkolasyon eşikğine sahip olmasına rağmen, hepsi kompozitlere özgü iletkenlik davranışı göstermektedirler (Gul, 1996).

Dolgu maddesinin yüzey özelliği iletkenliği etkileyen bir diğer önemli faktördür. Dolgu ile matris arasında yoğunluk, yüzey enerjisi ve sertlik gibi farklılıklar bulunmaktadır. Bu sebeple optimum işleme özelliklerinin belirlenmesi kolay olmayabilmektedir. Fakat dolgu maddesinin yüzey özelliklerinin modifikasyonu ile kolay işleme özelliği sağlanabilmektedir. Dolgu ve matrisin yüzey özellikleri oldukça önemli bir parametredir (Pantea ve diğ., 2001). Çünkü yüzey özellikleri sayesinde birbirleri ile temas geçebilmekte ve etkileşim kurabilmektedirler. Dolgu maddesine ısıl işlem (Zeng ve diğ., 2010), asidik işlem, aşılama (Arlen ve diğ., 2008), elektrokimyasal çökeltme (Cortés ve diğ., 2003) gibi işlemler uygulanarak; saflık derecesi artırılmakta (Cortés ve diğ., 2003), yapısal bozukluklar giderilmekte (Cortés ve diğ., 2003), etkin yüzey alanı artırılmakta (Chen ve diğ., 2007), yüzey işlevselliği artırılmakta (Arlen ve diğ., 2008), yüzey enerjisi azaltılmakta (Zeng ve diğ., 2010), dolgu maddesinin iletkenliği artırılmakta (Howe, 2006), dolgu-matris etkileşimi

(bağlanabilirlik, uyumluluk) arttırılmakta ve arayüzey özellikleri kontrol edilmektedir (Arlen ve diğ, 2008).

Dolgularda ısıl işlem yapısal bozuklukları ve polar grupları gidermek ve elektriksel özellikleri iyileştirmek için etkin bir yol olarak kullanılmaktadır. Fakat diğer yandan ısıl işlem ile dolgu maddesinin gözenek hacmi ve yüzey alanı azalabilmekte ve bu sebeple perkolasyon eşiği artabilmektedir. Isıl işlemin bu dezavantajının giderilebilmesi için işleme özelliklerinin optimizasyonunun sağlanması gerekmektedir (Zeng ve diğ, 2010).

Aşılama işlemi, dolgulara farklı yapıların kimyasal olarak bağlanıp yüzey işlevselliği kazandırmak amacıyla yapılmakta ve bu sayede dolgu-matris etkileşimi arttırılmaktadır. Mukavemet ve modül değerleri belirgin bir şekilde artarken, elektriksel iletkenlik azalmaktadır. Şekil 3.14'te aşılama işlemi uygulanmış dolgunun matris içerisinde yayılmaya eğilimli olduğu ve elektron iletimini engellediği şematize edilmektedir. Dolgu-dolgu arası mesafe artmakta ve iletken ağ oluşumu engellenmektedir (Arlen ve diğ, 2008).

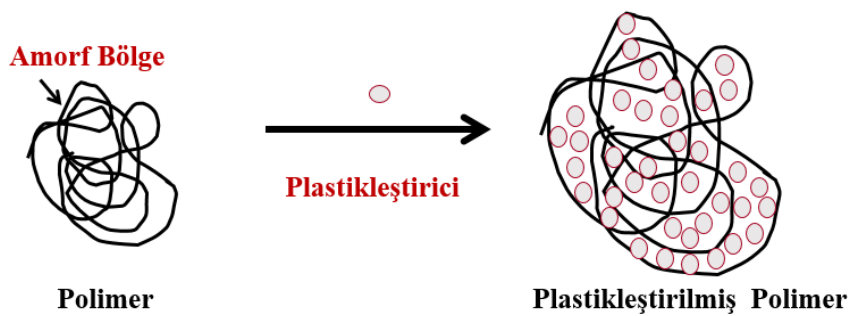


Şekil 3.14 Yüzey işlevselliğinin dolgu dağılımına etkisi (Toprakci, 2012)

Asidik işlem yüzey modifikasyon yöntemi olarak etkili olabilmektedir. Kimyasal bir işlem olan ısıl işlem genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu işlem dolgunun yüzey alanını, saflığını, ve yüzey işlevselliğini arttırmak için kullanılmaktadır. Bu işlem yalnızca dolgunun şeklini ve geometrisini değil, dağılılabirliğini, dolgu-matris etkileşimini, CPC'nin mekanik özelliklerini de etkilemektedir (Park ve diğ, 2007).

Dolgu tipi, polimer özellikleri ve işleme koşullarına ek olarak katkı maddeleri, çevresel faktörler gibi bazı faktörler dolgu dağılımını, dolgu-matris etkileşimini, dolgu-dolgu arası mesafeyi değiştirerek kompozitin direncini değiştirebilmektedir. Bazı sistemler dolgu ve matris dışında, istenilen morfoloji, viskozite, esneklik gibi özelliklerin elde edilebilmesi için katkı maddelerine ihtiyaç duymaktadırlar. Bunlar plastikleştiriciler (Koscho ve diğ, 2002), şişirme ajanları (Motlagh ve diğ, 2008), yüzey aktif maddeler (Geng ve diğ, 2008), çapraz bağlayıcılar, başlatıcılar (Tang ve diğ, 2008) gibi katkılar olabilmektedir. Kompozitin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesiyle, katkı miktarına bağlı olarak elektriksel özelliklerinin de değişmesi mümkün olmaktadır. Katkılar dışında, dış etkilerin ve çevresel faktörler de kompozitin iletkenliğini etkilemektedir.

Plastikleştirici oranı kompozit iletkenliğini çeşitli yönlerde etkileyebilmektedir. Plastikleştiricinin Şekil 3.15'te gösterildiği gibi polimer zincirlerinin arasına geçmesiyle polimerin T_g değeri düşürülmektedir. Ayrıca plastikleştirici ile yüzey pürüzlülüğü azaltılmakta ve pürüzsüz bir görünüm elde edilmektedir. Bu durum polimerin kristalinitesinin azaldığını ve amorf bölge oranının arttığını göstermektedir. Plastikleştirici ile serbest hacim miktarı artırılmakta ve segmental hareketler hızlandırılmaktadır. Ancak elektriksel iletkenliğe olan etkileri incelendiğinde bazı çalışmalarda plastikleştirici oranının artmasıyla elektriksel iletkenlik artarken, bazı çalışmalarda elektriksel iletkenlik azalmaktadır.



Şekil 3.15 Polimerin amorf bölgesi üzerinde plastikleştiricinin etkisi

Yapılan bir çalışmada polimere % 5, 10 30, 50 oranlarında plastikleştirici eklenmekte ve elektriksel iletkenliğe olan etkileri incelenmektedir. Çizelge 3.1'de bu çalışma ile ilgili olarak plastikleştirici konsantrasyonunun iletkenliğe olan etkisi gösterilmektedir. Bu sonuçların üzerine plastikleştirici oranının artması ile kompozit iletkenliğinde artış gözlenmektedir. Plastikleştirici içermeyen kompozitin iletkenliği $8.90 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$

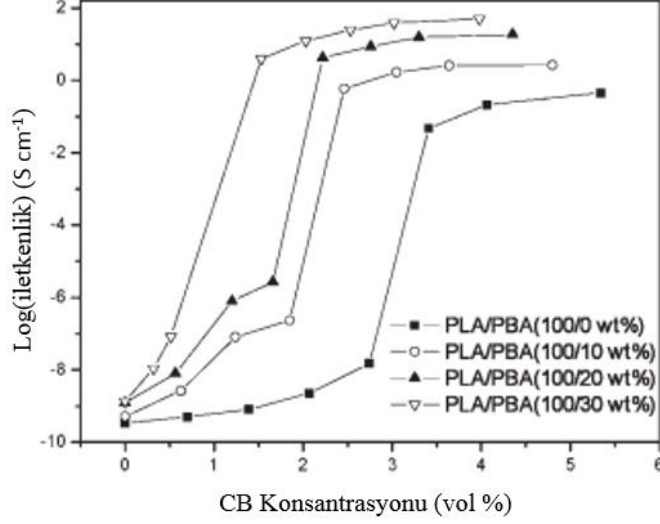
değerindeyken, % 50 oranında plastikleştirici eklenmesiyle $2.20 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ değerine yükselmiştir (Pradhan ve diğ, 2009).

Çizelge 3.1 Plastikleştirici oranına bağlı olarak iletkenlik değerinin değişimi
(Pradhan ve diğ, 2009)

Plastikleştirici Oranı (%)	Kompozit İletkenliği (S cm^{-1})
0	8.90×10^{-8}
5	1.19×10^{-7}
10	7.90×10^{-7}
30	1.99×10^{-6}
50	2.20×10^{-6}

Djidjelli ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada PVC'ye plastikleştirici olarak dioktil ftalat (DOP), diizodesil ftalat (DIDP) ve bu plastikleştiricilerin 1:1 oranındaki karışımı olan DOP-DIDP katılmaktadır. Her bir plastikleştirici % 10, 20, 30, 40, 50 oranlarında PVC'ye eklenmektedir. Her üç plastikleştiricinin de PVC'nin yalıtkanlık özelliğini azalttığı gösterilmektedir. Bu durum plastikleştiricilerin nükleofilik olması ve polar gruplar içermesi ile açıklanabilmektedir. Plastikleştiriciler PVC içerisinde elektriksel dipolleri oluşturmakta ve polariteyi arttırmaktadır. Böylelikle yalıtkan özelliğe azalma gözlenmektedir (Djidjelli ve diğ, 2000).

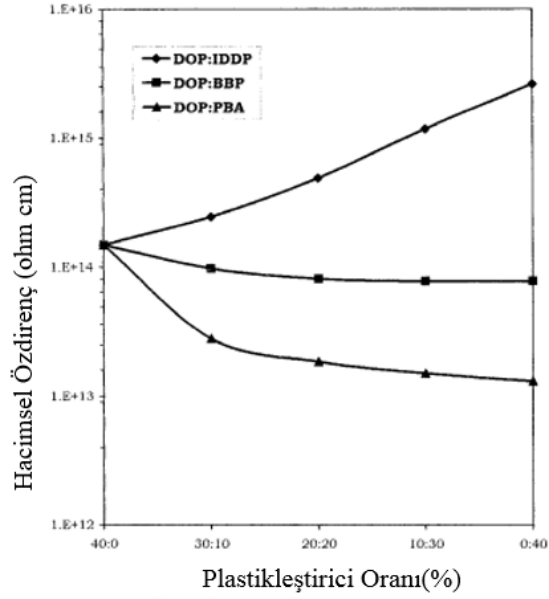
Zhijun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada matris olarak polilaktik asit (PLA), iletken dolgu olarak CB ve plastikleştirici olarak poli(1,3-bütillen adipat) (PBA) kullanılmaktadır. Bu çalışma ile ilgili Şekil 3.16'da plastikleştirici ve dolgu konsantrasyonunun elektriksel iletkenliğe olan etkisi gösterilmektedir. CB dolgu konsantrasyonunun artmasıyla kompozitin iletkenliği CPC'lerin karakteristiğine uygun olarak artmaktadır. Aynı dolgu konsantrasyonunda plastikleştirici oranının etkisi incelendiğinde, plastikleştirici oranının artmasıyla CPC'nin iletkenliğinde artış gerçekleşmektedir. PBA içeren kompozitlerde CB dolgusunun kompozit içerisinde iyi dağılması ve matris ile iyi etkileşim kurması sağlanmakta ve bu sayede perkolasyon eşiği düşürülmektedir (Zhijun ve diğ, 2009).



Şekil 3.16 CB ve plastikleştirici oranına bağlı kompozit iletkenliği (Zhijun ve diğ., 2009)

Yapılan bir başka çalışmada farklı plastikleştirici oranlarındaki PVC için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik değerleri incelenmektedir. % 0 ile % 33 oran aralığında plastikleştirici içeren PVC'ler için aynı sıcaklık değerleri ele alınarak incelendiğinde plastikleştirici oranının artmasıyla iletkenlik değerinde artış gerçekleşmektedir (Lupu ve diğ., 1974).

Shah ve Shertukde tarafından yapılan çalışmada PVC polimerine plastikleştirici olarak DOP, bütil benzil ftalat (BBP), izodesil difenil fosfat (IDDP), PBA ve bu plastikleştiricilerin bazı karışımları kullanılmaktadır. Kullanılan plastikleştirici çeşidine bağlı olarak malzemenin elektriksel özelliği artabilmekte veya azalabilmektedir. Şekil 3.17'de PVC içerisindeki plastikleştiricilerin hacimsel dirence etkisi gösterilmektedir. DOP katkılı PVC'ye oranla BBP ve PBA katkılı PVC'nin hacimsel direnci daha düşük, IDDP katkılı PVC'nin hacimsel direnci daha yüksek olmaktadır. BBP ile iyonların hareketinin kolaylaşmış olabileceği düşünülmektedir. PBA ile gerçekleşen direnç düşüşünün ise plastikleştiricinin safsızlığıyla ilgili olduğu düşünülmektedir (Shah ve Shertukde, 2003).

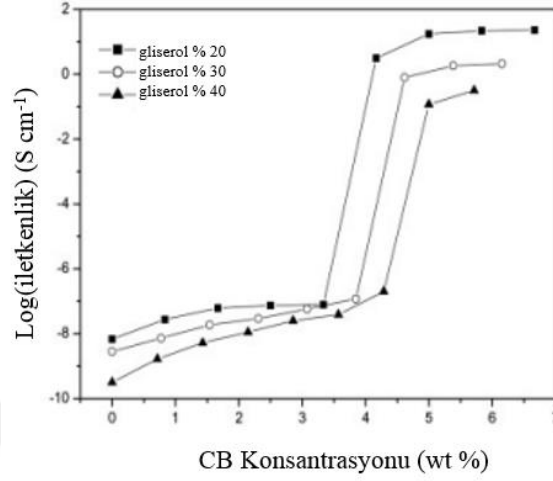


Şekil 3.17 Plastikleştirici oranının hacimsel özdirence etkisi (Shah ve Shertukde, 2003)

Souza ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada matris olarak stiren-bütadien-stiren (SBS) blok kopolimeri ve iletken dolgu olarak polianilin (PAni) kullanılmaktadır. Plastikleştirici olarak ise DOP ve kaju fıstığı yağı (CNSL) kullanılmaktadır. % 30 oranında PAni içeren yapıların hacimsel özdirençleri, saf SBS kopolimerine göre daha düşük olmaktadır. Plastikleştirici etkisi olarak CNSL ve DOP içeren yapılar karşılaştırıldığında CNSL içeren yapılarda CNSL konsantrasyonu arttıkça hacimsel özdirenç düşmekteyken, DOP içeren yapılarda DOP konsantrasyonu arttıkça hacimsel özdirenç artmaktadır. Bunun sebebi DOP ilavesi ile PAni dolgusunun iyi dağılım göstermesi (ayrık durumda olması) ve dolgu parçaları arasındaki bağlantının azalması olarak düşünülmektedir. CNSL içeren yapılarda ise PAni dağılmak yerine sürekli bir faz oluşturmaktadır ve bu sayede PAni'nin kesintisiz bir yol oluşturması mümkün olmaktadır (Souza ve diğ, 2007).

Yapılan bir başka çalışmada matris olarak gliserol ile plastikleştirilmiş nişasta, iletken dolgu olarak ise CB kullanılmaktadır. Burada farklı plastikleştirici oranlarında CPC'ler üretilmekte ve Şekil 3.18'de iletkenlik değerleri gösterilmektedir. CB konsantrasyonunun artması ve kritik konsantrasyona ulaşmasıyla perkolasyon eşiğine ulaşılmaktadır. Plastikleştirici oranı ağırlıkça % 20 olan CPC en yüksek iletkenlik ve en düşük perkolasyon eşiği değerine sahip olurken, plastikleştirici oranı % 40 olan CPC en düşük iletkenlik ve en yüksek perkolasyon eşiği değerine sahiptir.

Plastikleştirici oranı % 20, 30, 40 olan CPC'lerin perkolasyon eşiği değerleri sırasıyla % 3.3, 3.8, 4.3 olmaktadır. Plastikleştirici oranının artmasıyla iletken ağ oluşumu zorlaşmaktadır (Ma ve diğ, 2008).



Şekil 3.18 Dolgu ve plastikleştirici oranının iletkenliğe etkisi (Ma ve diğ, 2008)

Plastikleştirici olarak kullanılan malzemeler ile ilgili olarak polimer-plastikleştirici, dolgu-plastikleştirici, polimer-dolgu etkileşimleri iyi anlaşılmalıdır. Bu konu ile ilgili farklı çalışmalardan farklı sonuçlar elde edilebilmektedir. Genel olarak bakıldığında kompozitin iletkenliğini etkileyen birçok faktörün olduğu görülmektedir.

Bir sonraki bölümde iletken polimer kompozitler ile ilgili çeşitli çalışmalara ve sonrasında ise gerçekleştirilen deneysel çalışmalara yer verilmektedir.

4. İLETKEN POLİMER KOMPOZİTLER İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

Polimer kompozitler çok fonksiyonlu ürünler elde etmek açısından uygun malzemelerdir. İletken polimer kompozitler (CPC) en az bir polimerik matris ile en az bir tip iletken faz içerir. Genellikle kompozitler kolay işlenebilirliklerinin yanında düşük maliyet, hafiflik, üstün fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip oldukları için tek fazlı malzemelere önemli bir alternatif olarak kullanılırlar. Elektriksel iletken polimer kompozitler iletken yapıştırıcı (Ryu ve diğ, 2011), statik elektrik boşaltımı (Li ve diğ, 2006), elektromanyetik engelleyici kalkan (Lee ve diğ, 2002), kendini düzenleyen ısıtıcılar (Song ve diğ, 2000) ve piezorezistif sensör (Knite ve diğ, 2004) gibi uygulamalar için oldukça idealdir.

İletken polimer kompozitler bir yalıtkan polimer matris ile grafit, iGO, CB, CF gibi karbon esaslı veya metal tozları gibi iletken bir dolgunun karıştırılması ile elde edilir. Bu çalışmada matris olarak poli[stiren-b-(etilen-ko-bütadien)-b-stiren] (SEBS) kopolimerinin, elektriksel iletken dolgu maddesi olarak ise grafit, iGO, CB ve CNF kullanılmasıyla elektriksel iletken polimer kompozitlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu başlık altında bu konu ile ilgili yapılmış çalışmalardan örnekler verilmektedir.

Panaitescu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, SEBS polimeri ile grafit bir arada kullanılmıştır. Bu çalışmada SEBS % 30 oranında stiren içermektedir ve 230 °C'de 5 kg yük altındaki eriyik akış indeksi (MFI) 5 g/10 dk olarak belirlenmiştir. Kullanılan grafit ise 75 µm parça boyuna sahiptir. SEBS polimerine ağırlıkça %5 oranında grafit eklenerek 180 °C'de 7 dakika boyunca 60 dev dk⁻¹'da Brabender karıştırıcıda eriyik karıştırma sağlanmıştır. Ardından kalenderlenmiş ve 185 °C'de 15 MPa basınç altında 1 mm kalınlığında kalıplama yapılmıştır. Bu çalışmada grafitin takviye etkisi incelenmiş ve filmin kalıplama esnasındaki yönlenmesinin etkisi ele alınmıştır. Yönlenmeye paralel yönde alınan numunelerin (//) dolgunsuz film 246 MPa elastik modüle sahipken, grafit dolgulu kompozit film 290 MPa elastik modüle sahiptir. Yönlenmeye dik yönde alınan numuneler de ise (⊥) dolgunsuz film 33 MPa elastik modüle sahipken, grafit dolgulu kompozit film 49 MPa elastik modüle sahiptir.

Bu çalışma, grafitin ve makromoleküler oryantasyonun malzemenin mekanik özellikleri üzerindeki etkisini göstermiştir (Panaitescu ve diğ, 2014).

Rath ve Li tarafından gerçekleştirilen çalışmada, SEBS polimeri ile grafen nano levhaları bir arada kullanılmıştır. Bu çalışmada SEBS % 30 oranında stiren içermektedir ve kullanılan grafenin parça boyutu 5 µm'dir. Ağırlıkça % 1, 3, 5, 10, 20, 40 oranlarında kullanılan grafen ile SEBS polimeri, ekstruderde 200 °C'de 5 dk karıştırılmış ve kompaund haline getirilmiştir. Ardından sıcak baskı ile 200 °C'de şekillendirilmiş, 1 mm kalınlığında film olarak elde edilmiş ve oda sıcaklığına soğutulmuştur. Burada dolgusuz film 9.22 MPa elastik modüle sahipken, maksimum dolgu oranı olan % 40 grafen dolgulu kompozit filmin elastik modülü 81.7 MPa değerine yükselmiştir. Bu çalışmada grafenin mekanik özellikler üzerinde iyileştirici yönde etkisi olduğu görülmüştür (Rath ve Li, 2011).

Moreno ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, SEBS polimeri ile CB ve grafit dolguları kullanılmış ve elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Kullanılan SEBS polimerinin molekül ağırlığı 80000 g mol⁻¹ ve içerdiği stiren oranı % 33 olarak belirtilmiştir. Kullanılan karbon siyahı 30 nm, grafit ise 250 µm parça boyuna sahiptir. SEBS polimeri ile ağırlıkça farklı oranlarda dolgular Brabender'de 235°C'de 30 dev dk⁻¹'da karıştırılarak eriyik kompaund haline getirilmiştir. Ardından baskı ile kalıplanarak 63x12x3 mm boyutunda film elde edilmiştir. Bu çalışmada CB ve grafit dolgulu SEBS polimerinin elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Grafit kullanılarak elde edilen kompozitlerde perkolasyon eşiği değeri hacimsel olarak % 5.1 oranında grafit dolgusu ile aşılmaya başlanıyorken, CB kullanılarak elde edilen kompozitlerde perkolasyon eşiği değeri hacimsel olarak % 3.2 oranında CB dolgusu ile aşılmaya başlanmıştır. Bu çalışmada grafit oranla CB dolgusunun iletkenlik üzerindeki etkisinin daha fazla olduğu görülmüştür (Moreno ve diğ, 2009).

Kuester ve arkadaşları tarafından yapılmış olan çalışmada matris olarak SEBS polimeri ve dolgu maddesi olarak CB ve genişletilmiş grafit kullanılmıştır. Bu çalışmada polimer eritilerek dolgu ile karıştırılmıştır. Eriyik karıştırma olarak gerçekleştirilen bu karıştırma işlemi sırasında sıcaklık, karıştırma hızı ve karıştırma süresi gibi parametreler değiştirilerek elektriksel iletkenliğe olan etkileri incelenmiştir. Genişletilmiş grafit dolgulu SEBS için perkolasyon eşiği ağırlıkça % 15 oranında belirlenmekteyken, CB dolgulu SEBS için bu oran ağırlıkça % 7 olarak belirlenmiştir.

Bu konsantrasyonlarda sıcaklık 230 - 260 °C, karıştırma süresi 7 - 15 dakika, karıştırma hızı 50 - 150 rpm olarak ikili kombinasyonlar şeklinde çalışılmıştır. Genişletilmiş grafit dolgulu SEBS polimer kompoziti için en iyi sonuç 230 °C - 7 dakika - 50 rpm parametrelerinde $1.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ olarak belirlenmişken, CB dolgulu SEBS için en iyi sonuç 230 °C - 15 dakika - 150 rpm parametrelerinde $2.1 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ olarak belirlenmiştir (Kuester ve diğ, 2016).

Dang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada dolgu olarak CB ve karbon nanotüp (CNT) kullanılırken matris olarak PP/EPDM kullanılmıştır. Dolgu maddeleri CB, CNF ve CB-CNT olarak üç şekilde kullanılmıştır. CB-CNT dolgu karışımı hacimce 3:7 oranında karıştırılmıştır. PP/EPDM ile dolgu maddeleri 100 rpm karıştırma hızında 200 °C sıcaklıkta 20 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında baskı ile kalıplamada 200 °C sıcaklıkta şekillendirilmiştir. Kullanılan dolgu maddelerine göre kompozitlerin perkolasyon eşiği değerlerinin CB > CB-CNT > CNT sıralamasında olması beklenmekteyken, CNT > CB-CNT > CB sıralaması şeklinde belirlenmiştir. Bunun sebebinin CNT dolgu maddesi ile polimer matris arasındaki arayüzey etkileşimlerinin iyi olmaması, dolgunun aglomera olması ve matris içerisinde iyi dağılamaması olduğu belirtilmiştir (Dang ve diğ, 2011).

CB dolgu maddesi ile ilgili olarak Ma ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, dolgu olarak CB ve matris olarak ağırlıkça % 50 oranındaki PP:EPDM polimer karışımı kullanılmıştır. Ağırlıkça % 1, 2, 3, 4, 5, 6 oranlarında CB dolgusu eklenerek elektriksel özellikleri incelenmiştir. Buna ek olarak matrise ağırlıkça % 2 oranında fenolik reçine katılmış ve aynı dolgu oranında CB eklenerek elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada PP:EPDM polimer karışımı 200 °C sıcaklıkta 75 rpm karıştırma hızında 3 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Fenolik reçine kullanılan kompozitlerde, PP:EPDM karışımına fenolik reçine eklenerek 5 dakika karıştırılmıştır. Sonrasında CB dolgu maddesi eklenerek 8 dakika karıştırılmış ve baskı ile kalıplamada 200 °C sıcaklıkta şekillendirilmiştir. Fenolik reçine içeren PP:EPDM polimer kompozitinin perkolasyon eşiği % 4 dolgu konsantrasyonunda belirlenirken, reçine bulundurmeyen PP:EPDM polimer kompoziti için perkolasyon eşiği % 5 dolgu konsantrasyonu olarak belirlenmiştir (Ma ve diğ, 2013).

CNF ile ilgili olarak Barick ve Tripathy tarafından yapılan çalışmada matris olarak TPU ve dolgu maddesi olarak CNF kullanılmıştır. Bu çalışmada 185 °C sıcaklıkta 100

rpm karıştırma hızı ile 8 dakika eriyik karıştırma gerçekleştirilmiştir. Ağırlıkça % 1, 4, 7, 10, 15 CNF dolgu konsantrasyonlarında çalışılmış ve elde edilen kompozitlerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik değerleri ölçülen polimer kompozitlerde dolgu konsantrasyonunun artmasıyla iletkenlik değerinin de arttığı gözlenmiştir (Barick ve Tripathy, 2010).

Bir sonraki bölümde deneysel bilgilerine yer verilecek olan bu çalışmada polimer matris olarak molekül ağırlığı 180 kg mol^{-1} olan SEBS polimeri kullanılarak grafit, iGO, CB ve CNF dolguları ile kompozit elde edilmesi ve bu kompozitlerin elektriksel iletkenlik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışma gerçekleştirilmektedir. Literatürde bu dolguların bir arada kullanılmasına ve karşılaştırılmasına yönelik bir çalışma olmamasından dolayı, bu çalışma ile literatürdeki bu boşluğun doldurulması amaçlanmaktadır.

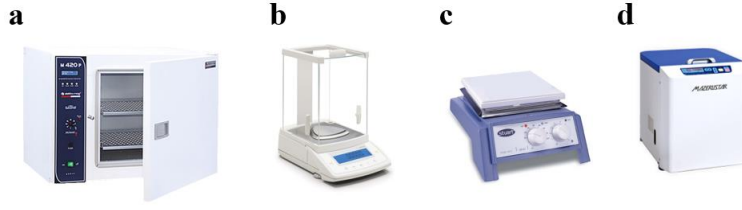
5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Malzemeler

Polimerik matris olarak Taipol firmasından tedarik edilmiş olan lineer yapıdaki SEBS kopolimeri kullanılmıştır. Moleküler zincir ağırlığı 180 kg mol^{-1} olan bu kopolimerin stiren ile etilen-bütilen oranı 30:70'tir. Plastikleştirici olarak Merlot 261, ısıl stabilizatör olarak Tinuvin 770 ve çözücü olarak toluen kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak Merck firmasından temin edilen CB, CNF, grafit ve bu grafit kullanılarak sentezlenen iGO kullanılmıştır. Kullanılan grafitin saflık derecesi % 99.5 değerinin üzerinde ve parça boyutu ortalama 5-40 μm aralığındadır. CNF ortalama 130 nm çap ve 20-200 μm uzunluk değerine sahiptir. CB ise 30-50 nm aralığında parça boyutuna sahiptir. Kullanılan cihazlar ve diğer malzemeler Çizelge 5.1'de verilmekte, kullanılan cihazların fotoğrafları ise Şekil 5.1'de gösterilmektedir. Kullanılan dolgu, polimer ve katkılar için ekstra olarak bir saflaştırma işlemi gerçekleştirilmemiştir.

Çizelge 5.1 Kompozit üretimi için kullanılan cihazlar

Cihaz	Marka/ CAS numarası
Hassas terazi	Sartorius CP 2250
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Stuart SB-162
Toluen	Merck 108-88-3
Etüv	Elektromag, M420 P
Yüksek deformasyonlu karıştırıcı	Mazerustar
Sıcak pres cihazı	-
pH metre	VWR, MU 6100 L
Ultrasonik Karıştırıcı	Wisd – WUC A03H
Vakum etüv	Binder
Sülfürik asit (H_2SO_4)	Merck/ 7664-93-9 (% 95-97 Saflık)
Potasyum permanganat (KMnO_4)	Merck/ 77-22-64-7
Sodyum nitrat (NaNO_3)	Merck/ 7631-99-4
Hidrazin monohidrat ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Merck/ (% 80)
Hidrojen peroksit (H_2O_2)	Merck/ (% 30)
Hidroklorik asit (HCl)	Merck (% 37)



Şekil 5.1 Kullanılan bazı cihazların gösterimi a) etüv, b) terazi, c) karıştırıcı ve d) yüksek deformasyonlu karıştırıcı

5.2 Deneysel Yöntemler

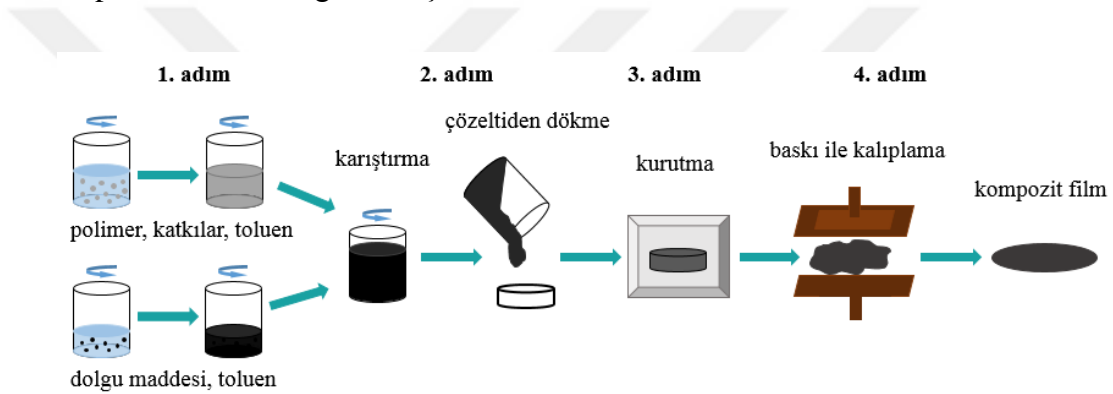
5.2.1 İndirgenmiş grafen oksit sentezi

Modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile grafit kullanılarak iGO sentezlenmiştir. Sentezdeki amaç grafit yapısında bulunan tabakalar arası mesafenin arttırılması, yüzey alanı/hacim oranının arttırılması ile grafen oksit (GO) elde edilmesi ve elektriksel iletkenliğinin arttırılması için indirgenerek iGO elde edilmesidir.

Sentez aşamasında öncelikle 1 g grafit ile 0.5 g sodyum nitrat (NaNO_3) karıştırılmış. Daha sonra bu karışıma 23 mL sülfürik asit (H_2SO_4) eklenmiştir. Karışım, buz banyosu içerisinde bekletilerek 0 °C sıcaklığa soğutulmuş ve ardından bu karışıma 3 g potasyum permanganat (KMnO_4) oldukça yavaş bir biçimde eklenmiştir. Bu sırada sıcaklığın 20 °C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edilmiştir. Sonrasında karışım buz banyosundan çıkartılmış, karıştırıcıda 35 °C sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk bekletilmiştir. Ardından 46 mL saf su karışıma yavaş bir biçimde ilave edilmiştir. Bu sırada sıcaklık artmış ve 98 °C'ye kadar yükselme göstermiştir. Bu sıcaklıkta 15 dk bekletilmiş ve sonrasında karışıma 80 °C sıcaklığa ısıtılmış 140 mL saf su ilave edilmiştir. Ardından karışıma % 3'lük hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave edilmiş ve rengi açık sarı-kahverengi duruma gelmiştir. Bu karışım filtrelenmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Hummers metodu ile elde edilen 100 mg GO, 100 mL saf su içerisinde sarı-yeşil-kahverengi renkli bir karışım elde edilene kadar ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu karışıma 1 mL hidrazinmonohidrat eklenmiş ve siyah renkli bir çökelti oluşana kadar 100 °C sıcaklıkta reflükste bekletilmiştir. Bu sayede iGO elde edilmiştir. Elde edilen iGO cam filtre ile süzülüp sırasıyla saf su ve metanol ile yıkanmıştır. Ardından vakum etüv içerisinde kurutulmuştur.

5.2.2 Kompozit hazırlanması

Kompozit üretimi Şekil 5.2’de gösterildiği gibi dört adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda polimer ile plastikleştirici ağırlıkça 30:70 oranında karıştırılmış ve bu karışıma ağırlıkça % 1 oranında ısıl stabilizatör eklenmiştir. Elde edilen son karışımın üzerine ağırlıkça 1:2 oranında çözücü olarak kullanılan toluen ilave edilmiş ve çözelti haline getirilmiştir. İkinci adımda polimerik çözelti ile dolgu maddeleri yüksek kaymalı karıştırıcıda 90 saniye karıştırılmış, kompozit elde edilmiş ve petri kabına dökülmüştür. Üçüncü adımda bir gün boyunca etüvde 40 °C sıcaklıkta bekletilmiş ve çözücünün uzaklaşması sağlanmıştır. Dördüncü adımda ise kompozit, kalıp içerisinde belirli sıcaklık ve basınç altında bekletilerek ortalama 0.3-0.5 mm kalınlığında kompozit film haline getirilmiştir.



Şekil 5.2 Polimer kompozitlerin hazırlanışının şematik gösterimi

Farklı dolgu maddeleri kullanılarak elde edilen kompozitlerin perkolasyon eşiği değerleri, kullanılan dolgu maddelerine göre farklılık göstermektedir. Bu sebeple kompozitlerin iletkenlik davranışlarının belirlenebilmesi için her dolgu maddesi ile farklı konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Bu konsantrasyon oranları grafit için ağırlıkça % 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45; iGO için ağırlıkça % 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30; CB için ağırlıkça % 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25; CNF için ağırlıkça % 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 konsantrasyon oranlarındadır.

5.2.3 Karakterizasyon

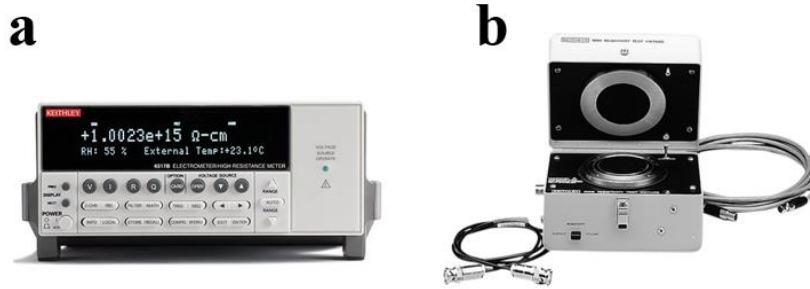
5.2.2.1 Taramalı elektron mikroskobu analizi

Kullanılan dolgu maddelerinin ve üretilen kompozit filmlerin morfolojileri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve masaüstü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Bu inceleme için hem Orta Doğu Teknik

Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan JEOL JSM-6400 marka cihaz kullanılmış hem de Yalova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan masaüstü SEM cihazı kullanılmıştır. İncelemeler 5-20 kV'de 500x-200.000x arasındaki büyütme oranlarında yapılmıştır. Numuneler, inceleme öncesinde Au/Pd alaşımı ile “sputter kaplama tekniği” ile 3-6 nm kalınlığında kaplanmıştır.

5.2.2.2 Elektriksel iletkenlik analizi

Üretilen polimer kompozit filmlerin hacimsel öz dirençleri Şekil 5.3'te gösterilen Keithley 6517B Elektrometre ve Keithley 8009 Direnç Ölçüm Kiti ile belirlenmiştir. Ölçümler ASTM D-257 standardı esas alınarak gerçekleştirilmiştir. Standardın “Hacimsel Öz direnç” prosedüründe belirtildiği gibi 60 saniye 500±5 V doğru gerilim uygulanarak ölçüm yapılmıştır. Bu standartta yalıtkan veya yarı iletken özellikteki (iletken olmayan) malzemelerin doğru akım (DC) direnci ölçülmektedir. Buna göre çapı 50 - 100 mm ve kalınlığı 0.250 - 3 mm aralığında olan numune Şekil 5.3b'de gösterilen ölçüm kitine yerleştirilir, bu numunenin iki yüzeyi arasında Şekil 5.3a'da gösterilen gerilim kaynağı ile sabit gerilim oluşturulur ve akım ölçülür veya tam tersi olarak sabit akım ile oluşan gerilim ölçülür. ASTM D-257 standardında belirtilen formüller ile direnç veya öz direnç değerlerine çevrilebilir. Bazı ölçüm cihazlarında doğrudan direnç veya öz direnç ölçümü alabilmek mümkündür.



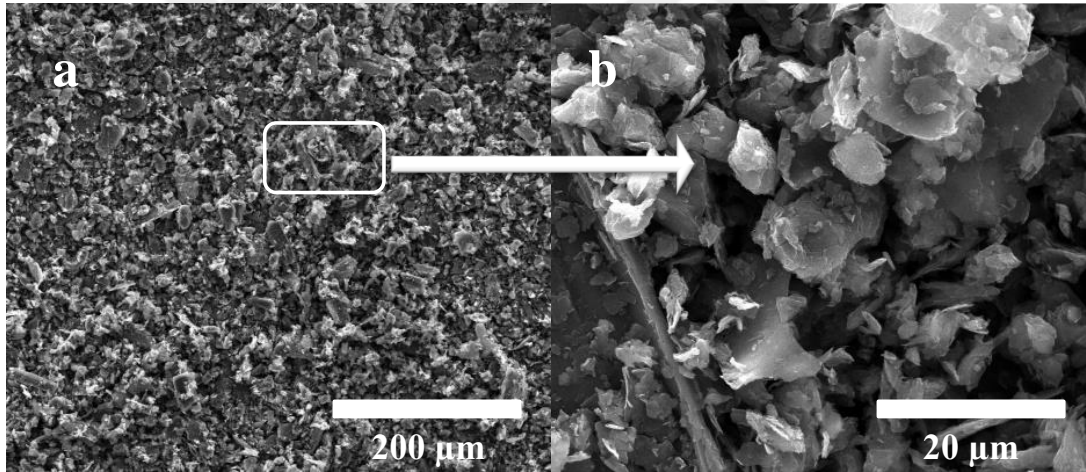
Şekil 5.3 a) Keithley 6517B elektrometre ve b) Keithley 8009 direnç ölçüm kiti

Elektriksel ölçüm sırasında dört ölçüm alınmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır. Ölçüm yapılmadan önce kompozit filmlerin kalınlığı Mitutoyo ID-C112E kalınlık ölçer ile belirlenmiştir. Kalınlık ölçümü sırasında kompozit filmin 9 farklı bölgesinden ölçüm yapılarak bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

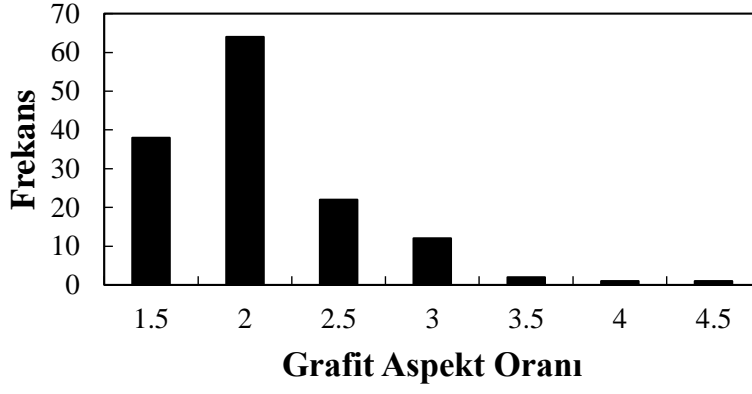
Polimer matris ve karbon esaslı iletken dolgu maddeleri kullanılarak üretilen kompozit filmler için yapılan analizlerin sonuçları bu bölümde verilmiştir. Kompozit filmler üretilmeden önce kullanılacak olan dolgu maddelerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri incelenmiş ve ortalama parça boyutu bu görüntüler yardımıyla belirlenmiştir.

Grafit dolgu maddesi için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 6.1’de verilmiştir. Şekil 6.1a’da 200 μm ölçekli, Şekil 6.1b’de ise yakınlştırılmış 20 μm ölçekli SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinden hesaplanan grafit aspekt oranı ve parça boyutu dağılımı Şekil 6.2 ve Şekil 6.3’te gösterilmiştir.

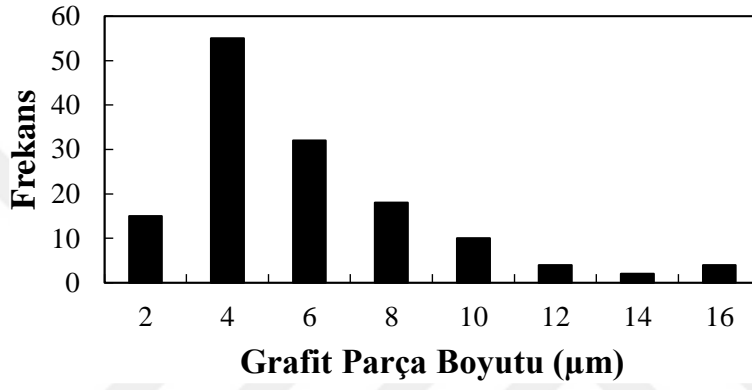


Şekil 6.1 Grafit dolgu maddesi için SEM görüntüsü

Grafit parça boyutu ölçümleri için 20 μm ölçekli SEM görüntüsü kullanılmıştır. Grafit dolgu maddesinin aspekt oranı ortalama 1.85 ve aspekt oranı aralığı 1.03 – 4.46 olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde grafit parça boyutu ortalaması 4952 nm (4.95 μm) ve parça boyutu aralığı 1032 – 15602 nm (1.032 – 15.602 μm) olarak belirlenmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarda da benzer parça boyutuna sahip grafit dolgu maddelerinin kullanıldığına rastlanmaktadır (Heo ve diğ., 2006).

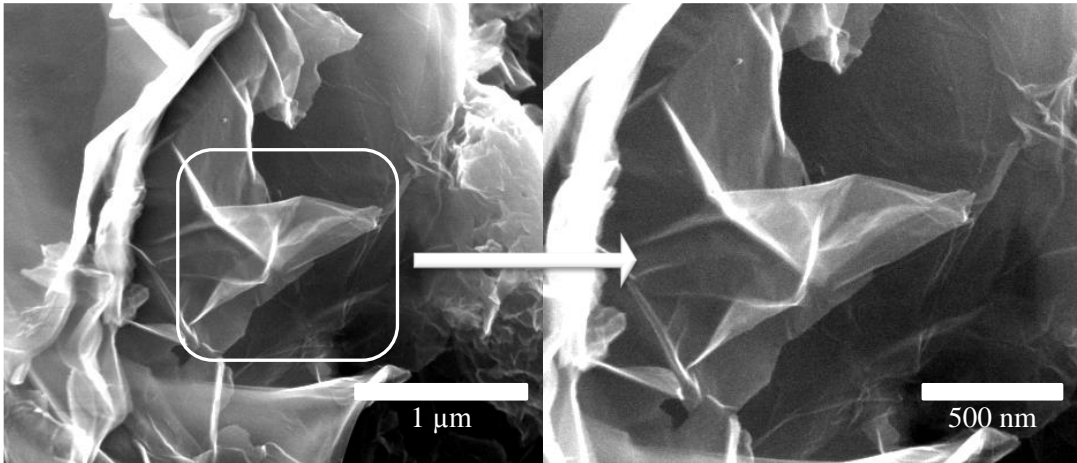


Şekil 6.2 Grafrit parçalarının aspekt oranı

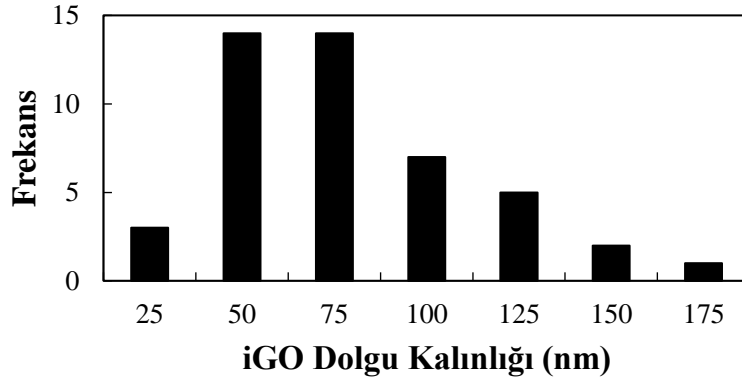


Şekil 6.3 Grafrit parça boyutu dağılımı

iGO dolgu maddesi için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 6.4'te verilmiş ve buradaki SEM görüntüleri ile elde edilen iGO parça boyutu dağılımı Şekil 6.5'te gösterilmiştir. Ancak iGO için aspekt oranı ölçülememiştir.



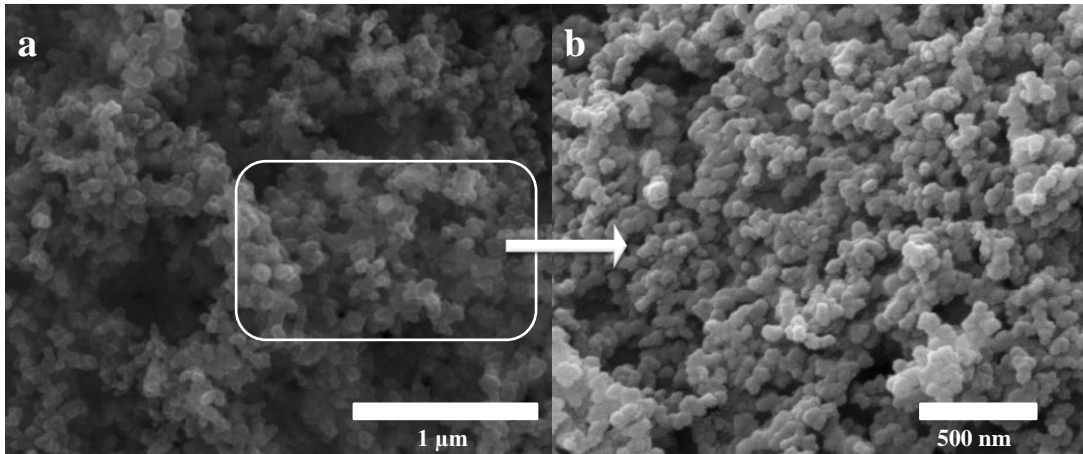
Şekil 6.4 iGO dolgu maddesi için SEM görüntüsü



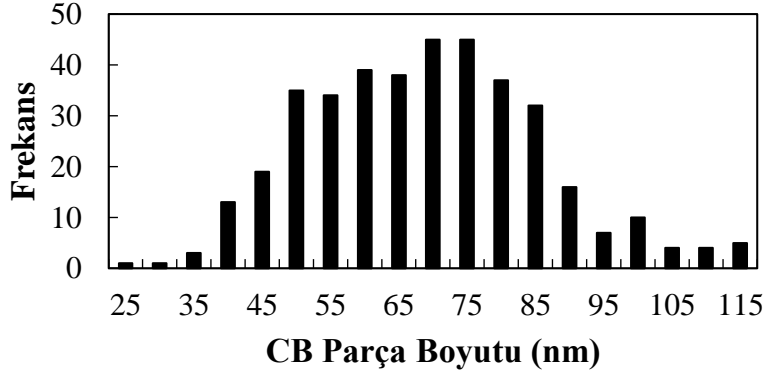
Şekil 6.5 iGO dolgu kalınlığı dağılımı

iGO dolgu maddesi için Şekil 6.4'te gösterilen SEM görüntüleri elde edilmiş ve bu SEM görüntüleri ile Şekil 6.5'te gösterildiği gibi ortalama dolgu kalınlığı değeri hesaplanmıştır. iGO dolgu kalınlığı ölçümleri için 1 μm ölçekli SEM görüntüsü kullanılmıştır. iGO dolgu maddesinin dolgu kalınlığı ortalaması 68 nm (0.068 μm) ve dolgu kalınlık aralığı 26 – 153 nm (0.026 – 0.153 μm) olarak belirlenmiştir. Diğer çalışmalarda da olduğu gibi iGO'nun nano levha yapısından dolayı aspekt oranı ölçülememektedir.

CB dolgu maddesi için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 6.6'da verilmiştir. Şekil 6.6a'da 1 μm ölçekli, Şekil 6.6b'de ise yakınlaştırılmış 500 nm ölçekli SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri ile elde edilen CB parça boyutu dağılımı Şekil 6.7'de gösterilmiştir.



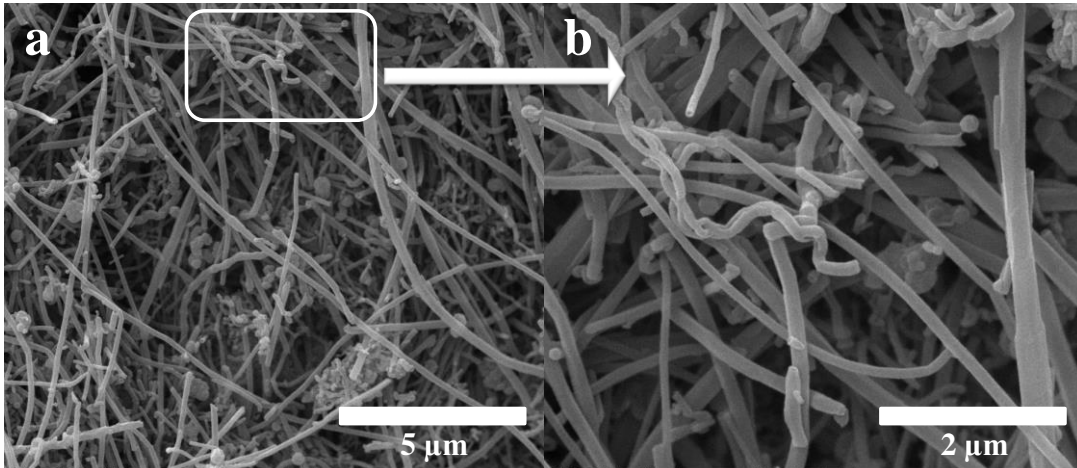
Şekil 6.6 CB dolgu maddesi için SEM görüntüsü



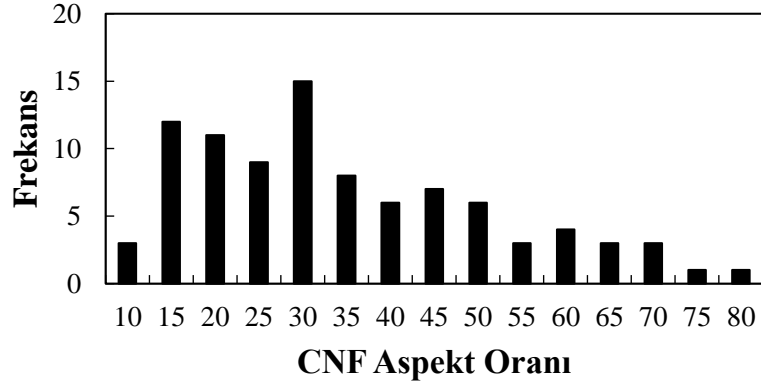
Şekil 6.7 CB parça boyutu dağılımı

CB parça boyutu ölçümleri için 500 nm ölçekli SEM görüntüsü kullanılmıştır. CB dolgu maddesinin parça boyutu ortalaması 66 nm (0.066 μm) ve parça boyutu aralığı 20 – 115 nm (0.020 – 0.115 μm) olarak belirlenmiştir. Benzer çalışmalarda CB parça boyutu ile ilgili benzer sonuçlar bulunmaktadır (Tiarks ve diğ., 2001). CB dolgu maddesinin küre/elips biçiminde bir yapıya sahip olmasından dolayı bu dolgunun aspekt oranının 1 civarında olduğu kabul edilmektedir.

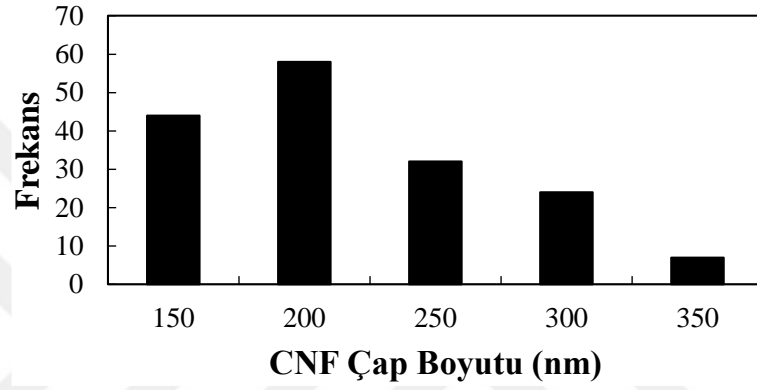
CNF dolgu maddesi için elde edilen SEM görüntüleri Şekil 6.8’de verilmiştir. Şekil 6.8a’da 5 μm ölçekli, Şekil 6.8b’de ise yakınlaştırılmış 2 μm ölçekli SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri ile elde edilen CNF aspekt oranı dağılımı Şekil 6.9’da ve CNF çap dağılımı Şekil 6.10’da gösterilmiştir.



Şekil 6.8 CNF dolgu maddesi için SEM görüntüsü



Şekil 6.9 CNF aspekt oranı dağılımı



Şekil 6.10 CNF çap dağılımı

CNF aspekt oranı ölçümleri için 5 μm ölçekli SEM görüntüsü kullanılmıştır. CNF dolgu maddesinin aspekt oranı ortalama 32.5 ve aspekt oranı aralığı 9.37 – 78.38 olarak belirlenmiştir. Aspekt oranı hesaplanırken CNF dolgu maddesinin parça boyutundan faydalanılmıştır. CNF dolgu maddesi ince ve uzun yapısından dolayı yüksek aspekt oranına sahiptir. Ancak CNF dolgu maddesinin uzun yapısı SEM görüntülerinde dolaşıklıkların gözlenmesine ve uzunluk değerlerinin tam olarak belirlenememesine sebep olmuştur. Bu nedenle belirlenen aspekt oranından daha yüksek değere sahip olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde CNF dolgu maddesi için ölçülebilen uzunluk ortalaması 5422 nm (5.422 μm) ve ölçülebilen uzunluk aralığı 1180 – 18850 nm (1.180 – 18.850 μm) olarak ölçülmüş olsa da bu değerlerin 30 – 300 μm arasında değiştiği üretici firma tarafından belirtilmiştir. Ayrıca CNF dolgu maddesi için çap ortalaması 193 nm (0.193 μm) ve çap aralığı 100 - 355 nm (0.100 - 0.355 μm) olarak hesaplanmıştır. Daha önce yapılan çalışmalarda da benzer SEM görüntülerinin elde edildiğine ve çap dağılımına sahip CNF dolgu maddelerinin kullanıldığına rastlanmaktadır (Xu ve diğ., 2005).

Özet olarak iletken dolgu maddelerinin SEM görüntüleri ile belirlenen ortalama aspekt oranı, aspekt oranı aralığı, ortalama parça boyutu ve parça boyutu aralığı değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde en yüksek aspekt oranına CNF dolgu maddesi sahipken, en düşük parça boyutuna CB dolgu maddesinin sahip olduğu görülmektedir.

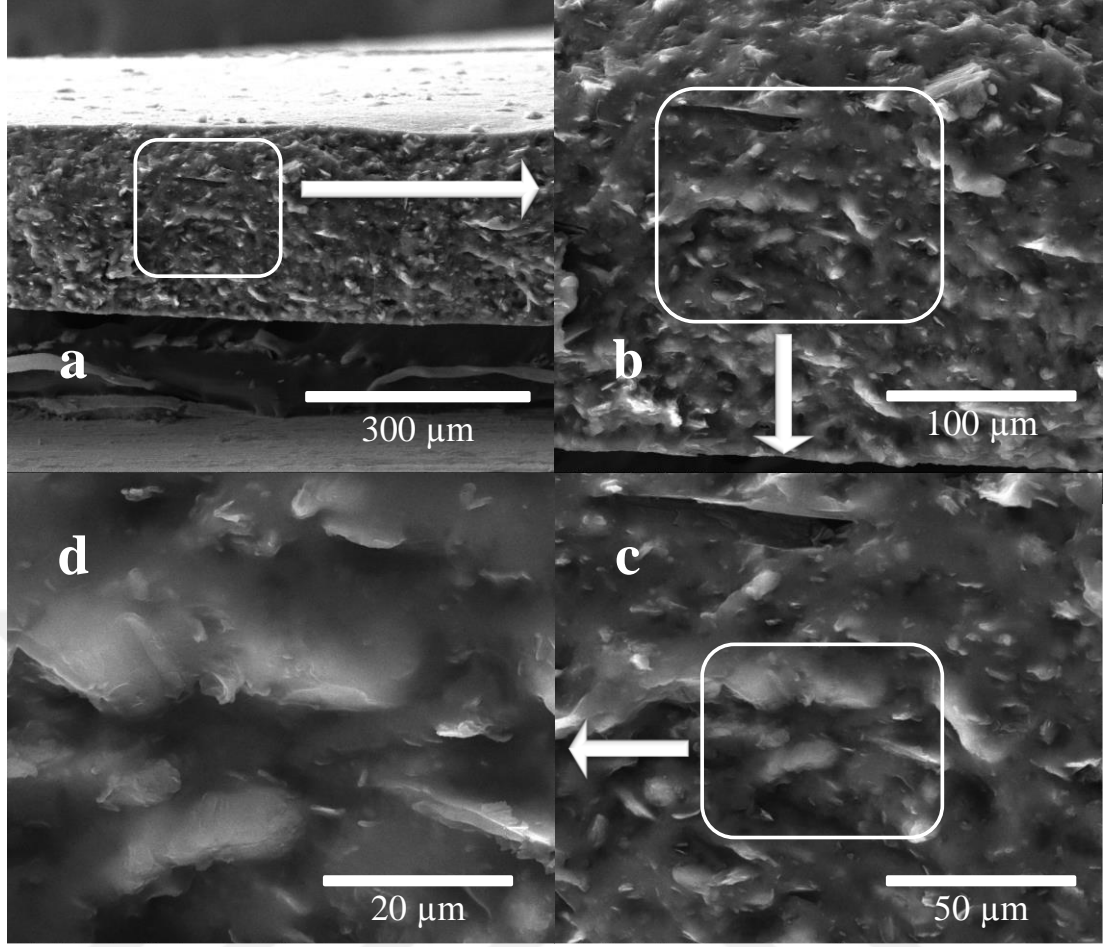
Çizelge 6.1 Dolgu maddelerinin aspekt oranı ve parça boyutu değerleri

Dolgu Türü	Grafit	iGO	CB	CNF
Ortalama Aspekt Oranı	1.85	-	1	32.5
Aspekt Oranı Aralığı	1.03 - 4.46	-	1	9.37-78.38
Ortalama Parça Boyutu (nm)	4952	68 (kalınlık)	66	193 (Ø)
Parça Boyutu Aralığı (nm)	1032 - 15602	26 - 153 (kalınlık)	20 -115	100 - 355 (Ø)

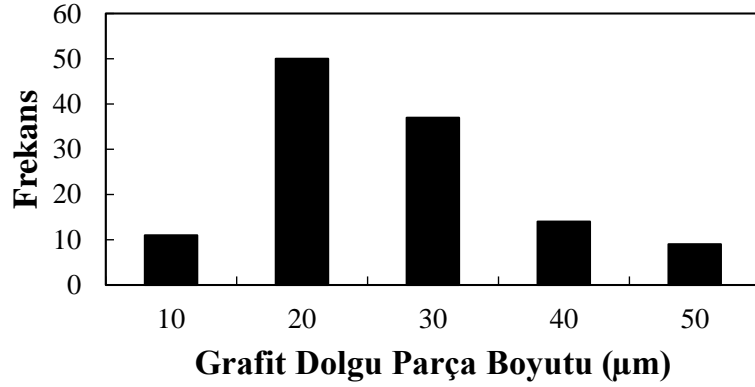
6.1 İletken Polimer Kompozitlerin Morfolojik Özellikleri

Kompozitlerin üretiminde kullanılan dolgu maddelerinin parça boyutu, çapı ve aspekt oranı gibi özelliklerine ek olarak farklı oranlarda farklı dolgu maddeleri kullanılarak elde edilen kompozitlerin morfolojik özellikleri de incelenmiştir.

Grafit dolgulu polimer kompozit için SEM görüntüleri Şekil 6.11’de verilmiştir. Ağırlıkça % 40 dolgu oranındaki kompozitin kullanıldığı analizde Şekil 6.11a’da 300 µm ölçekli, Şekil 6.11b’de 100 µm ölçekli, Şekil 6.11c’de 50 µm ölçekli ve Şekil 6.11d’de 20 µm ölçekli SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntüler ile hesaplanan, kompozit içerisindeki grafit parça boyutu dağılımı Şekil 6.12’de gösterilmektedir. Kompozit içerisindeki grafit parça boyutu için ortalama parça boyutu 22 µm, parça boyutu aralığı ise 6 - 60 µm aralığında belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 6.1 ile karşılaştırıldığında kompozit içerisindeki dolguların daha yüksek parça boyutuna sahip olduğu görülmektedir. Bu durum dolgunun kompozit içerisinde bir araya gelerek aglomera oluşturduğunu göstermektedir.



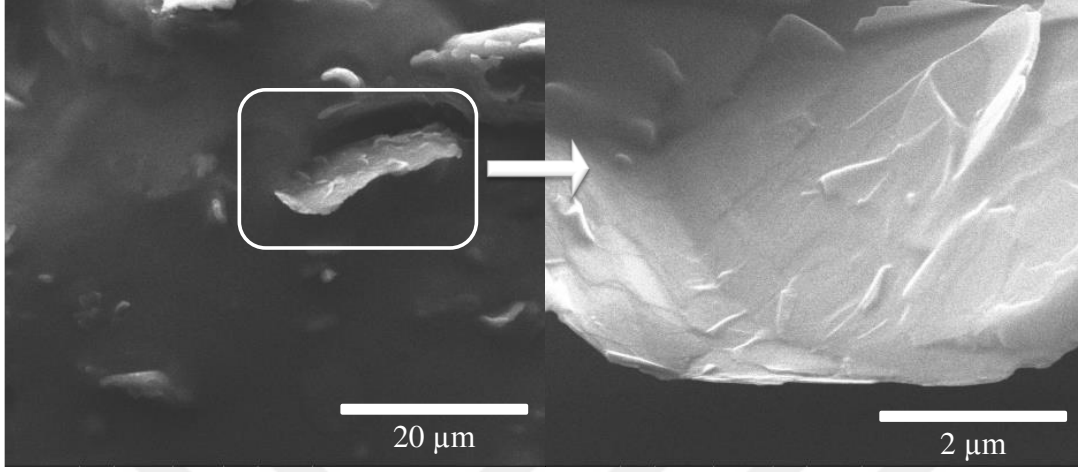
Şekil 6.11 % 40 grafit dolgulu CPC için SEM görüntüsü



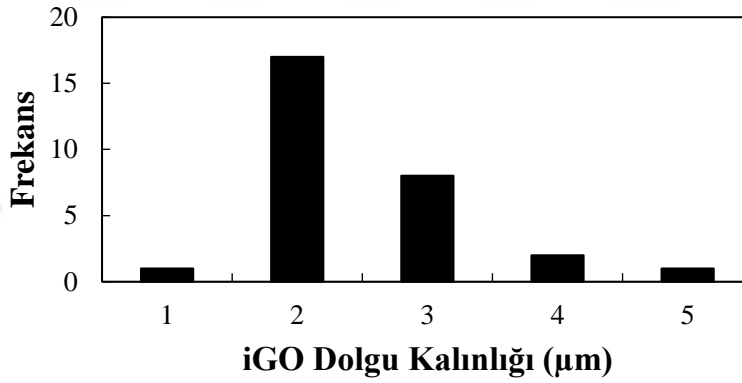
Şekil 6.12 % 40 grafit dolgulu kompozit içerisindeki dolgu parça boyutu

iGO dolgulu polimer kompozit için SEM görüntüleri Şekil 6.13'te verilmiştir. Ağırlıkça % 25 dolgu oranındaki kompozitin kullanıldığı analizde Şekil 6.13a'da 20 µm ölçekli, Şekil 6.13b'de ise 2 µm ölçekli SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntüler ile hesaplanan, kompozit içerisindeki iGO dolgu kalınlığı dağılımı Şekil 6.14'te gösterilmektedir. Kompozit içerisindeki iGO dolgu maddesi için ortalama dolgu kalınlığı 1.90 µm olarak belirlenmiştir. Bu değer Çizelge 6.1 ile

karşılaştırıldığında iGO dolgu maddesinin kompozit içerisinde yaklaşık olarak 25 kat daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum iGO dolgu maddesinin polimer kompozit içerisinde aglomera oluşturduğunu göstermektedir.

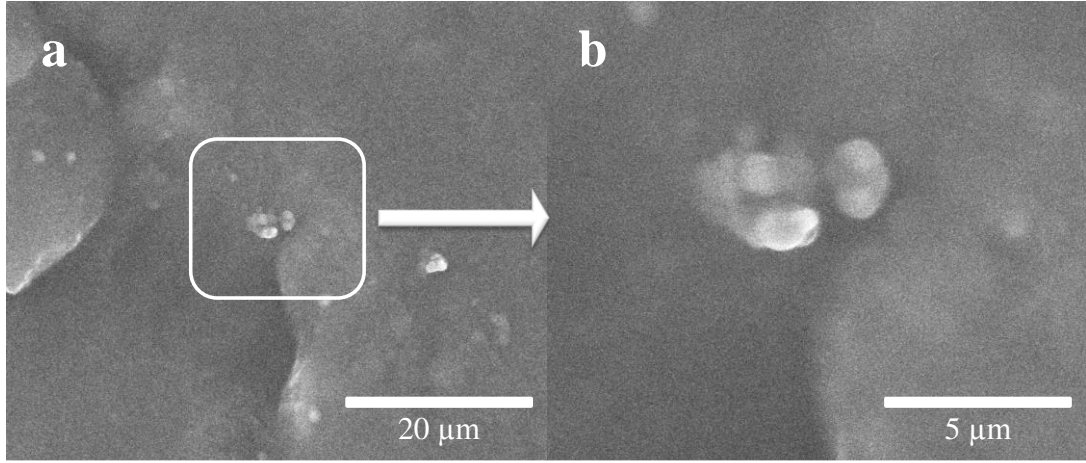


Şekil 6.13 % 25 iGO dolgulu CPC için SEM görüntüsü

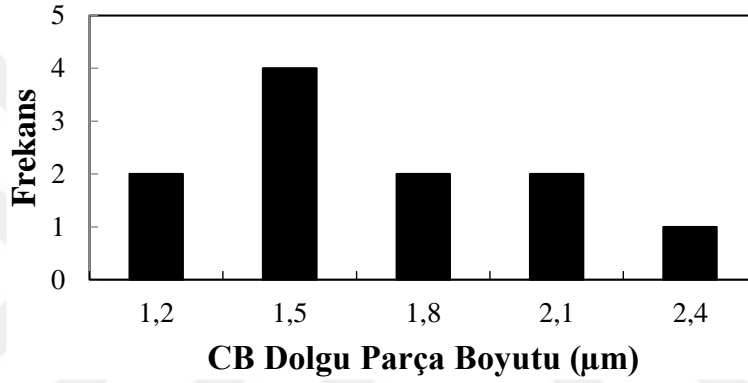


Şekil 6.14 % 25 iGO dolgulu kompozit içerisindeki dolgu parça boyutu

CB dolgulu polimer kompozit için SEM görüntüleri Şekil 6.15'te verilmiştir. Ağırlıkça % 15 dolgu oranındaki kompozitin kullanıldığı analizde Şekil 6.15a'da 20 µm ölçekli, Şekil 6.15b'de ise 5 µm ölçekli SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntüler ile hesaplanan, kompozit içerisindeki CB parça boyutu dağılımı Şekil 6.16'da gösterilmektedir. Kompozit içerisindeki CB dolgu maddesi için ortalama parça boyutu 1.60 µm olarak belirlenmiştir. Bu değer Çizelge 6.1 ile karşılaştırıldığında CB dolgu maddesinin kompozit içerisinde yaklaşık olarak 20 kat daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum CB dolgu maddesinin polimer kompozit içerisinde aglomera oluşturduğunu göstermektedir.

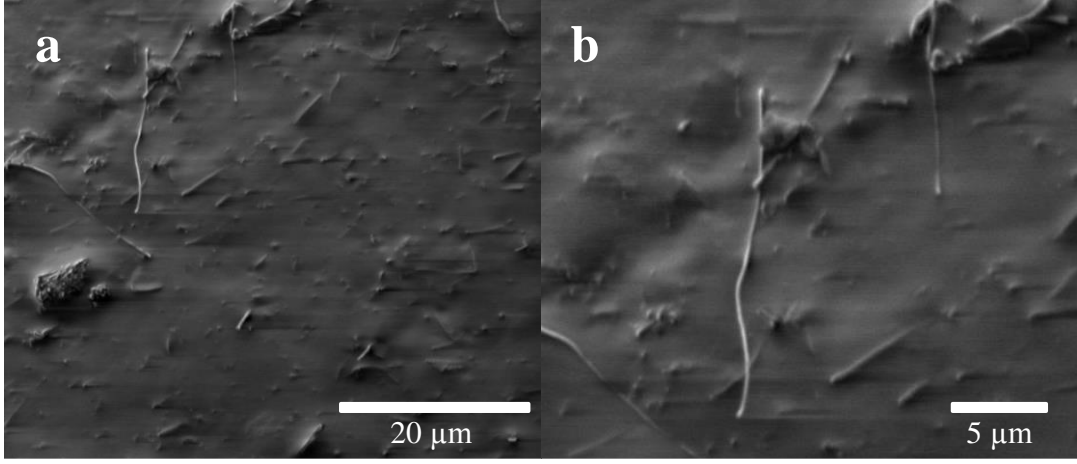


Şekil 6.15 % 15 CB dolgulı CPC için SEM görüntüsü

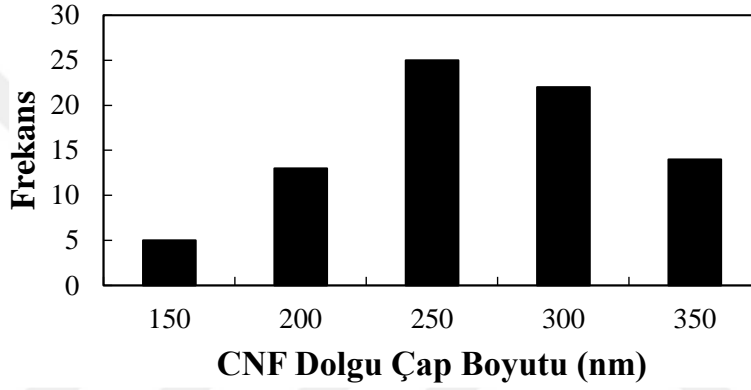


Şekil 6.16 % 15 CB dolgulı kompozit içerisindeki dolgu parça boyutu

CNF dolgulı polimer kompozit için SEM görüntüleri Şekil 6.17'de verilmiştir. Ağırılıkça % 5 dolgu oranındaki kompozitin kullanıldığı analizde Şekil 6.17a'da 20 µm ölçekli, Şekil 6.17b'de ise 5 µm ölçekli SEM görüntüleri gösterilmiştir. Bu görüntüler ile hesaplanan, kompozit içerisindeki CNF çap dağılımı Şekil 6.18'de gösterilmektedir. Kompozit içerisindeki CNF çapı için ortalama çap 245 nm (0.245 µm), çap aralığı ise 110 - 350 nm (0.110 - 0.350 µm) aralığında belirlenmiştir. Bu değerler Çizelge 6.1 ile karşılaştırıldığında yakın değerler olduğu gözlenmektedir. CNF dolgusu, grafit dolgusunun aksine aglomera oluşturmamaktadır. Ancak Şekil 6.17b incelendiğinde yüksek aspekt oranından dolayı CNF dolguları birbirlerine kolayca temas edebildiği görülmektedir. Bu sayede düşük dolgu konsantrasyonlarında iletken ağ yapısı oluşturabilmektedir.



Şekil 6.17 % 5 CNF dolgulı CPC için SEM görüntüsü



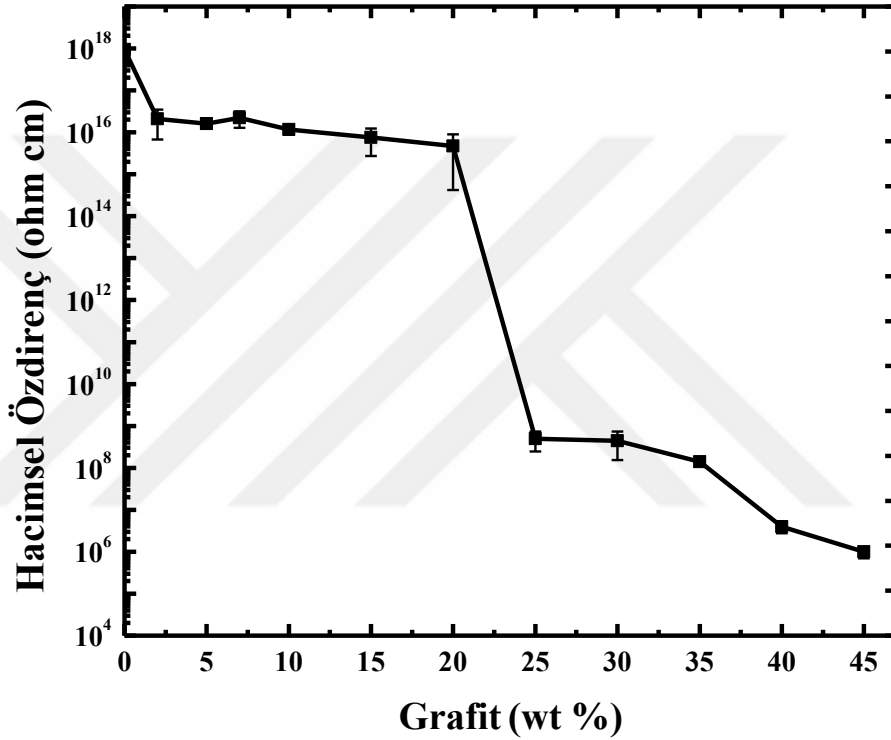
Şekil 6.18 % 5 CNF dolgulı kompozit içerisindeki dolgu çap dağılımı

6.2 Elektriksel İletkenlik Özellikleri

Farklı dolgu maddeleri kullanılarak üretilen kompozitlerin elektriksel ölçümleri için ortalama olarak 80 mm çap ve 0.3 - 0.5 mm kalınlığa sahip numuneler kullanılmıştır. Kompozit filmler iki elektrot arasına yerleştirilmiş, sabit gerilim altında akım değerleri ölçülerek hacimsel özdirenç değerleri elde edilmiştir. Farklı sabit gerilimler altında dört ölçüm yapılmış ve bu ölçümlerin ortalaması alınmıştır.

Grafit dolgulı polimer kompozit filmler için ağırlıkça % 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 konsantrasyon oranlarında çalışılmış ve bu filmlerin elektriksel hacimsel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Şekil 6.19'da gösterildiği gibi grafit dolgu konsantrasyonu ağırlıkça % 20 oranına ulaştığında kompozitin hacimsel özdirençinde önemli bir düşüş gözlenmemektedir. Ancak grafit dolgu konsantrasyonunun ağırlıkça % 25 oranına çıkmasıyla kompozit filmin hacimsel özdirenci $10^{15} \Omega \text{ cm}$ değerinden, $10^8 \Omega \text{ cm}$ değerine belirgin bir düşüş göstermiş ve kompozit film yalıtkan özellikten

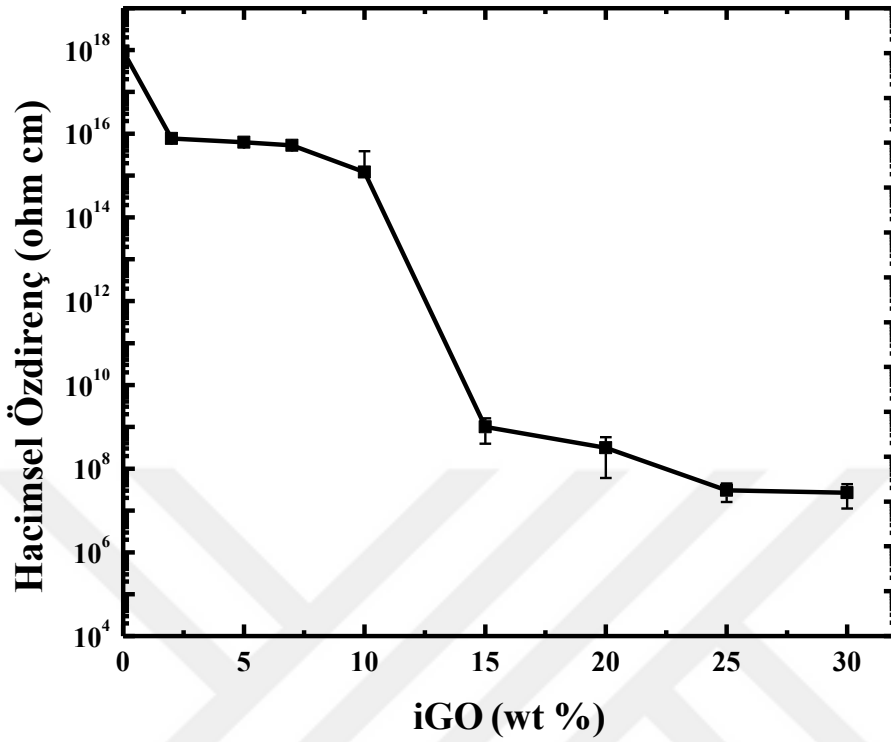
yarı iletken özelliğe geçmiştir. Grafit konsantrasyonunun ağırlıkça % 25 oranına ulaşması ile polimer kompozit film içerisinde iletken ağ yapısı oluşmakta ve filmin hacimsel öz direnci düşmektedir. Abdullah ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada matris olarak SEBS ve dolgu maddesi olarak grafit kullanılarak elde edilen polimer kompozitlerin perkolasyon eşiği değeri % 12.3 dolgu konsantrasyonu olarak belirlenmiştir ve % 12.3 dolgu konsantrasyonundan düşük dolgu konsantrasyonlarında grafit dolgu maddelerinin polimer matrisi tarafından kaplandığı ve iletken ağ oluşumunun zorlaştığı düşünülmektedir (Moreno ve diğ, 2009).



Şekil 6.19 Grafit dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği

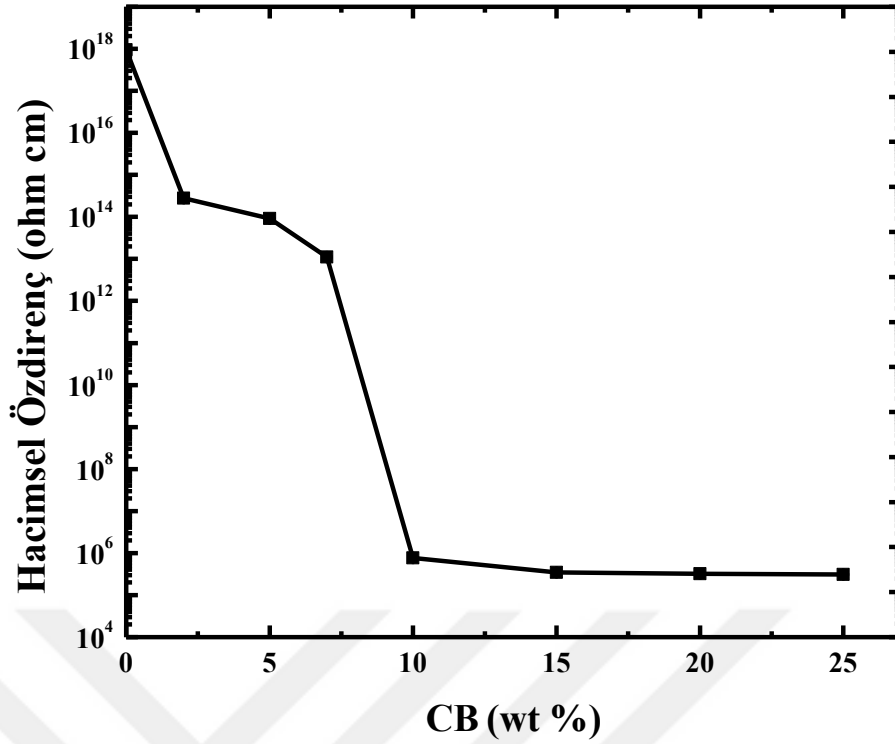
iGO dolgulu polimer kompozit filmler için ağırlıkça % 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30 konsantrasyon oranlarında çalışılmış ve elde edilen kompozit filmlerin elektriksel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Şekil 6.20'de gösterildiği gibi iGO dolgu konsantrasyonu ağırlıkça % 10 oranına ulaştığında kompozitin hacimsel öz direnci önemli ölçüde düşmemektedir. Ancak iGO dolgu konsantrasyonunun ağırlıkça % 15 oranına çıkmasıyla kompozit filmin hacimsel öz direnci $10^{15} \Omega \text{ cm}$ değerinden $10^9 \Omega \text{ cm}$ değerine düşmektedir. Bu konsantrasyon oranında kompozit film içerisinde iletken ağ yapısı oluşmuş ve kompozit film yarı iletken özellik kazanmıştır. Hofmann ve arkadaşları tarafından çalışma matris olarak SEBS polimeri ve iletken dolgu olarak

iGO kullanılmıştır. Bu çalışmada perkolasyon eşiği değeri % 5 dolgu konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. (Hofmann ve diğ, 2018)



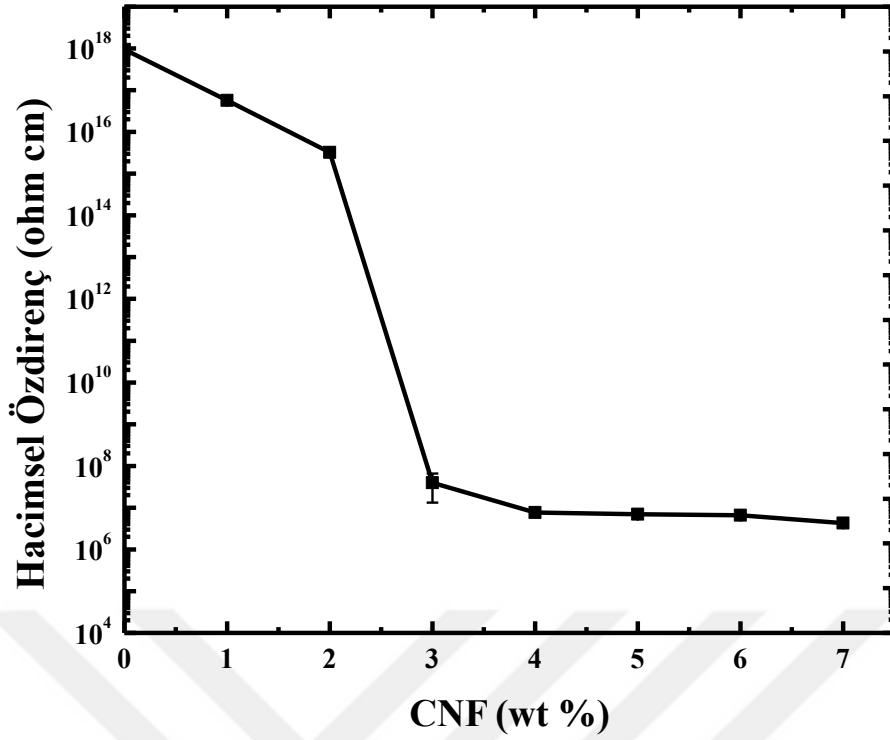
Şekil 6.20 iGO dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği

Grafit ve iGO dolgulu kompozitler gibi CB dolgulu kompozitlerin de elektriksel özellikleri incelenmiştir ancak farklı perkolasyon eşiklerine sahip olduklarından dolayı grafit dolgulu kompozitlerde olduğu kadar yüksek konsantrasyonlara çıkılmamıştır. CB dolgulu polimer kompozit filmler için ağırlıkça % 2, 5, 7, 10, 15, 20, 25 konsantrasyon oranlarında çalışılmıştır. Şekil 6.21’de gösterildiği gibi CB dolgu konsantrasyonu ağırlıkça % 7 oranına ulaştığında kompozit filmin hacimsel özdirenci $10^{13} \Omega \text{ cm}$ değerine düşmekteyken, CB dolgu konsantrasyonunun ağırlıkça % 10 oranına çıkmasıyla kompozit filmin hacimsel özdirenci $10^5 \Omega \text{ cm}$ değerine düşmektedir. Bu dolgu oranında kompozit film içerisinde iletken ağ yapısı oluşmakta ve filmin hacimsel özdirenci düşmektedir. Bu sayede kompozit film yarı iletken özellik kazanmaktadır. Ma ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada matris olarak SEBS kullanılarak CB dolgulu polimer kompozitler üretilmiştir. Bu çalışmada perkolasyon eşiği % 8.3 dolgu konsantrasyonu olarak belirlenmiştir (Ma ve diğ, 2008).



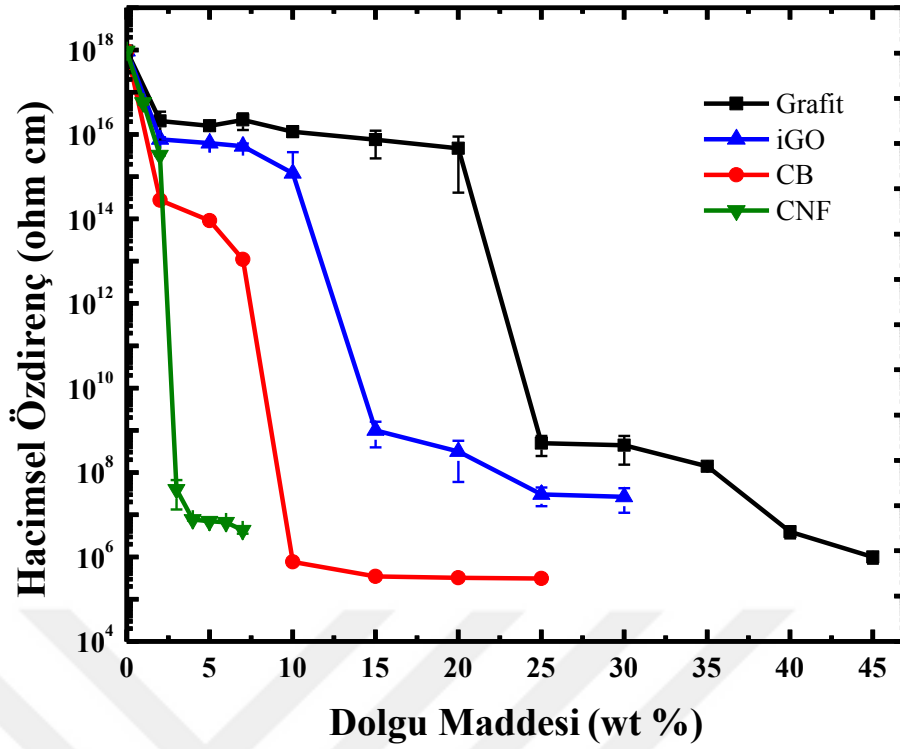
Şekil 6.21 CB dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği

Grafit, iGO ve CB dolgulu kompozitlere kıyasla CNF dolgulu kompozitler daha düşük perkolasyon eşiği değerine sahiptirler. Bu sebeple CNF dolgulu polimer kompozit filmler için ağırlıkça % 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 konsantrasyon oranlarında çalışılmış ve bu kompozit filmlerin elektriksel hacimsel iletkenlik özellikleri incelenmiştir. Şekil 6.22’de gösterildiği gibi CNF dolgulu kompozit filmlerde dolgu konsantrasyonunun ağırlıkça % 2 oranına ulaştığında kompozit filmin hacimsel özdirencinde belirgin bir düşüş gözlenmemektedir. Ancak kompozit içerisindeki CNF dolgu konsantrasyonunun ağırlıkça % 3 oranına çıkmasıyla kompozit filmin hacimsel özdirenci $10^{15} \Omega \text{ cm}$ değerinden $10^7 \Omega \text{ cm}$ değerine düşmektedir. CNF dolgusunun yüksek aspekt oranına sahip olmasından dolayı diğer dolgulara göre daha düşük konsantrasyonlarda iletken ağ yapısı oluşturabilmektedir. Ağırlıkça % 3 CNF dolgu konsantrasyonu oranında kompozit film içerisinde iletken ağ yapısı oluşmakta ve kompozit filmin hacimsel özdirenci düşmektedir. Bu sayede yarı iletken özellik sergilemektedir. Al-Saleh ve Sundaraj tarafından yapılan çalışmada epoksi matris ile CNF dolgu maddesi kullanılarak polimer kompozitler elde edilmiş ve perkolasyon eşiği değeri % 2.5 olarak belirlenmiştir. CNF dolgu maddesinin yüksek aspekt oranına sahip olması, polimer kompozit içerisinde kolayca iletken yollar oluşturmasını sağlamaktadır. (Al-Saleh ve Sundararaj, 2009).



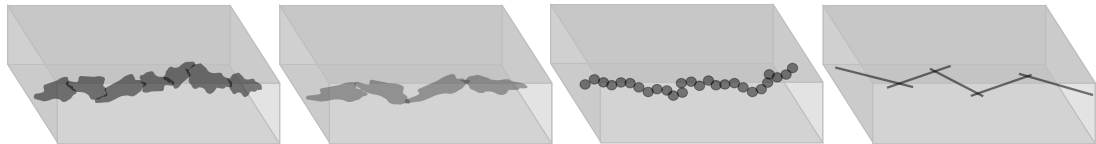
Şekil 6.22 CNF dolgulu kompozit filmler için perkolasyon eşiği grafiği

Şekil 6.23'te farklı dolgu maddeleri kullanılarak elde edilen SEBS matrisli polimer kompozit filmlerin konsantrasyon - hacimsel özdirenç grafikleri gösterilmiştir. Bu grafikte CNF dolgulu polimer kompozit filmler en düşük perkolasyon eşiği değerine sahip olurlarken, grafit dolgulu polimer kompozit filmlerin en yüksek perkolasyon eşiği değerine sahip olduğu görülmektedir. Grafikleri verilen CPC'lerin hacimsel özdirenç değerleri Çizelge 6.2'de ve bu değerlerin karşılığı olarak hesaplanan hacimsel iletkenlik değerleri Çizelge 6.3'te verilmiştir. Polimer kompozitlerin farklı perkolasyon eşiği değerlerine sahip olmaları, Şekil 6.24'te gösterildiği gibi dolguların farklı yapılaraya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 6.24a'da grafit dolgulu, Şekil 6.24b'de iGO dolgulu, Şekil 6.24c'de CB dolgulu ve Şekil 6.24d'de CNF dolgulu polimer kompozitlerin içerisinde iletken ağ yapısının oluşumu şematize edilmiştir. CNF dolgu maddesi yüksek aspekt oranına sahip olmasından dolayı düşük konsantrasyonlarda kompozite iletken özellik kazandırabilirken, grafit dolgu maddesi düşük aspekt oranına sahip olmasından dolayı daha yüksek konsantrasyonlarda kompozite iletken özellik sağlamaktadır.



Şekil 6.23 İletken dolgulu kompozit filmlerin perkolasyon eşiği grafiği

CB dolgu maddesi düşük aspekt oranına sahip olmasına rağmen düşük parça boyutundan dolayı grafit dolgu maddesine göre nispeten daha düşük konsantrasyonlarda kompozite iletken özellik sağlamaktadır (Heo ve diğ., 2006). Dolgu oranı kritik dolgu konsantrasyonunun üzerine çıktığında hacimsel iletkenlik değerlerinin farklı olması ise dolgu maddelerinin polimer kompozit içerisinde oluşturdukları iletken yolların sayısının artması ile ilişkilendirilmektedir. Dolgunun aspekt oranı, dolgunun morfolojisi, polimer-dolgu, polimer-plastikleştirici, dolgu-plastikleştirici etkileşimleri gibi parametreler kompozit içerisinde iletken ağ yapısını oldukça etkilemektedir (Zheng ve Wong, 2003). Bir sonraki bölümde bu parametreler göz önünde bulundurularak ileride yapılacak çalışmalar önerilmektedir.



Şekil 6.24 a) Grafit, b) iGO, c) CB ve d) CNF dolgulu polimer kompozitlerde iletken ağ oluşumunun şematik gösterimi

Çizelge 6.2 Elde edilen CPC'ler için hacimsel öz direnç değerleri

Konsantrasyon (%)	Grafit (ohm cm)	iGO (ohm cm)	CB (ohm cm)	CNF (ohm cm)
0	9.52×10^{17}	9.516×10^{17}	9.52×10^{17}	9.52×10^{17}
1	-	-	-	5.72×10^{16}
2	2.09×10^{16}	7.668×10^{15}	2.80×10^{14}	3.22×10^{15}
3	-	-	-	3.94×10^7
4	-	-	-	7.7×10^6
5	1.62×10^{16}	6.213×10^{15}	9.20×10^{13}	6.91×10^6
6	-	-	-	6.56×10^6
7	2.22×10^{16}	5.332×10^{15}	1.10×10^{13}	4.25×10^6
10	1.16×10^{16}	1.219×10^{15}	7.70×10^5	-
15	7.54×10^{15}	1.0×10^9	3.50×10^5	-
20	4.71×10^{15}	3.115×10^8	3.20×10^5	-
25	4.90×10^8	3.008×10^7	3.10×10^5	-
30	4.43×10^8	2.675×10^7	-	-
35	1.41×10^8	-	-	-
40	3.93×10^6	-	-	-
45	9.90×10^5	-	-	-

Çizelge 6.3 Elde edilen CPC'ler için hacimsel iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (%)	Grafit (S cm⁻¹)	iGO (S cm⁻¹)	CB (S cm⁻¹)	CNF (S cm⁻¹)
0	1.05×10^{-18}	1.05×10^{-18}	1.05×10^{-18}	1.05×10^{-18}
1	-	-	-	1.75×10^{-17}
2	4.78×10^{-17}	1.30×10^{-16}	3.57×10^{-15}	3.10×10^{-16}
3	-	-	-	2.54×10^{-8}
4	-	-	-	1.30×10^{-7}
5	6.17×10^{-17}	1.61×10^{-16}	1.09×10^{-14}	1.45×10^{-7}
6	-	-	-	1.52×10^{-7}
7	4.50×10^{-17}	1.88×10^{-16}	9.09×10^{-14}	2.35×10^{-7}
10	8.62×10^{-17}	8.20×10^{-16}	1.30×10^{-6}	-
15	1.33×10^{-16}	1.00×10^{-9}	2.86×10^{-6}	-
20	2.12×10^{-16}	3.21×10^{-9}	3.13×10^{-6}	-
25	2.04×10^{-9}	3.32×10^{-8}	3.23×10^{-6}	-
30	2.26×10^{-9}	3.74×10^{-8}	-	-
35	7.09×10^{-9}	-	-	-
40	2.54×10^{-7}	-	-	-
45	1.01×10^{-6}	-	-	-

6.3 Değerlendirme ve Öneriler

Farklı dolgu maddeleri kullanılarak elde edilen polimer kompozitler üzerine gerçekleştirilen bu çalışmada dolgu maddesi olarak grafit, iGO, CB ve CNF dolgu maddeleri çeşitli dolgu konsantrasyonlarında kullanılmıştır. Ayrıca matris olarak kullanılan SEBS polimeri ile birlikte % 70 oranında plastikleştirici kullanılmıştır.

Bu çalışmada Çizelge 6.4'te gösterildiği gibi grafit dolgulu polimer kompozitlerde ağırlıkça % 25 dolgu konsantrasyonunda 4.90×10^8 ohm cm hacimsel özdirenç (2.04×10^{-9} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) ve ağırlıkça % 45 dolgu konsantrasyonunda 9.90×10^5 ohm cm hacimsel özdirenç (1.01×10^{-6} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) değerlerine ulaşılmıştır. iGO dolgulu polimer kompozitlerde ise ağırlıkça % 15 dolgu konsantrasyonunda 1.00×10^9 ohm cm hacimsel özdirenç (1.00×10^{-9} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) ve ağırlıkça % 30 dolgu konsantrasyonunda 2.675×10^7 ohm cm hacimsel özdirenç (3.74×10^{-8} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) değerlerine ulaşılmıştır. Benzer şekilde CB dolgulu polimer kompozitlerde % 10 dolgu konsantrasyonunda 7.70×10^5 ohm cm hacimsel özdirenç (1.30×10^{-6} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) ve ağırlıkça % 25 dolgu konsantrasyonunda 3.10×10^5 ohm cm hacimsel özdirenç (3.23×10^{-6} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) değerlerine ulaşılırken, CNF dolgulu polimer kompozitlerde % 3 dolgu konsantrasyonunda 3.94×10^7 ohm cm hacimsel özdirenç (2.54×10^{-8} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) ve ağırlıkça % 7 dolgu konsantrasyonunda 4.25×10^6 ohm cm hacimsel özdirenç (2.35×10^{-7} S cm⁻¹ hacimsel iletkenlik) değerlerine ulaşılmıştır. Literatürdeki çalışmalarda daha düşük perkolasyon eşiği değerinde daha düşük hacimsel özdirençlere ulaşıldığı görülmektedir (Al-Saleh ve Sundararaj, 2009; Hofmann ve diğ., 2018; Moreno ve diğ., 2009). Bu farklı sonucun nedeni matris olarak kullanılan polimerin dolgu ile diğer çalışmalarda olduğu kadar uyumlu olmaması olarak düşünülebilir. Ayrıca polimer ile plastikleştiricinin iyi bir etkileşimde olması ve plastikleştirici ile dolgu arasında iyi bir etkileşimin gerçekleşmemesi gibi nedenler de düşünülmektedir.

Çizelge 6.4 incelendiğinde polimer kompozitler içerisinde kullanılan dolgu maddelerinin farklı perkolasyon eşiği değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Aspekt oranları yakın olan farklı dolgu maddelerinde parça boyutu perkolasyon eşiğini etkileyen önemli bir faktördür. CB gibi düşük parça boyutlu dolgu maddesinin polimer matris içerisinde homojen bir biçimde dağılması, grafit gibi yüksek parça boyutlu

dolgu maddelerine göre daha kolay gerçekleşmektedir. Bu sayede düşük parça boyutlu CB dolgu maddesi kompozit içerisinde iletken ağ oluşumunu daha kolay sağlamaktadır. Yüksek aspekt oranına sahip olan CNF dolgu maddesi ise düşük konsantrasyonlarda polimer matris içerisinde iletken ağ yapısının oluşmasını sağlamıştır. Çizelge 6.4'teki fiyat listesi incelendiğinde 1 g grafit dolgu maddesi 0.0025 € (2.5 € / 1 kg) değerindeyken, 1 g CB dolgu maddesi 10 € ve 1 g CNF dolgu maddesi 70 € değerindedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda fiyat açısından grafit dolgu maddesinin en uygun konumda olduğu gözlenmektedir. Ancak kullanım alanına bağlı olarak düşük dolgu konsantrasyonlarında iletken özellik istenilen durumlarda CNF dolgu maddesi de bu şartı sağlayabilmektedir. Bu durumda CNF dolgu maddesi kullanımı, CB dolgu maddesine göre kıyaslandığında yaklaşık 2 kat daha pahalı olmaktadır.

Çizelge 6.4 Dolgu maddeleri kıyaslama çizelgesi

Dolgu Maddesi	Hacimsel öz direnç (ohm cm)	Perkolasyon eşiği	Literatür değerleri (ohm cm)	Perkolasyon eşiği	Fiyat/1g (€)
Grafit	4.90×10^8	% 25	10^7	% 12.3	0.0025
iGO	1.00×10^9	% 15	10^8	% 5.0	-
CB	7.70×10^5	% 10	10^6	% 8.3	10
CNF	3.94×10^7	% 3	10^4	% 2.5	70

Polimer kompozit içerisinde kullanılan dolgu maddesinin aspekt oranının değişmesi perkolasyon eşiği açısından önemli bir etkiye sahiptir. Dolgu maddesinin yüksek aspekt oranına sahip olması perkolasyon eşiğinin düşmesini sağlarken, düşük aspekt oranı yüksek perkolasyon eşiğine sebep olmaktadır. Bu konu ile ilgili çalışma önerileri olarak aspekt oranının etkisini incelemek için bu çalışmada kullanılan daha yüksek veya daha düşük aspekt oranına sahip CNF veya grafit dolgu maddeleri ile çalışılarak perkolasyon eşiği üzerindeki etkisi incelenebilir. Benzer şekilde dolgu maddesinin yüzey alanının etkisi, daha yüksek yüzey alanına sahip CB dolgu maddesi kullanılarak incelenebileceği düşünülmektedir.

Plastikleştiriciler, polimer kompozitlerin iletkenliğini etkileyen bir diğer parametredir. Kullanılan plastikleştiricinin polimer - dolgu etkileşimini önlememesi, dolgu ile

plastikleştiricinin etkileşiminin iyi olması gerekmektedir. Bazı çalışmalarda plastikleştirici iletkenliğin artışı sağlarken (Lupu ve diğ, 1974), bazı çalışmalarda iletkenliği azaltan yönde etki etmektedir (Shah ve Shertukde, 2003). Bizim çalışmamızda plastikleştiricinin etkisi incelenmemiştir. İleride yapılacak çalışmalara öneri olarak farklı konsantrasyonlarda ve farklı plastikleştiriciler kullanılarak iletkenliğe olan etkisi incelenebilir. Dolgu üzerine uyumluluk sağlayacak yapılar eklenerek polimer - dolgu etkileşimini arttıracak yönde çalışmalar (Ganguli ve diğ, 2008) ve perkolasyon eşiğinin düşürülmesi için ICP'ler ile polimer karışımları oluşturularak çalışmalar yapılabilir (Narkis ve diğ, 2000).

Kullanım alanı olarak incelendiğinde antistatik kompozit uygulamalarında 10^{10} - 10^{12} ohm cm aralığındaki hacimsel özdirence sahip malzemeler kullanılırken, elektrostatik deşarj uygulamalarında 10^7 - 10^9 ohm cm ve iletken polimer kompozit uygulamalarında 10^3 - 10^6 ohm cm aralığındaki hacimsel özdirence sahip malzemeler kullanılmaktadır. Bu çalışmada üretilen iletken polimer kompozitler elektromanyetik kalkanlama, antistatik elektriklenmeyi önleme gibi uygulamalarda kullanılabilir. Ayrıca sensör ve iletken yapıştırıcı gibi uygulamalarda kullanılması önerilebilir. Bu uygulamalara ek olarak ilerleyen çalışmalarda polimer kompozitlerin % 1 dolgu oranından düşük perkolasyon eşiğine sahip olmaları sağlanabilirse, ışık geçirgenliği/kırınımı üzerine çalışmalar gerçekleştirilerek şeffaflık ve iletkenlik gerektiren uygulamalar düşünülebilir.

Özetle ilerleyen çalışmalara öneri olarak polimer - plastikleştirici ve plastikleştirici - dolgu maddesi etkileşimi, plastikleştiricinin iletkenliğe etkisi, üretim yöntemi üzerinde karıştırma süresinin etkisi, sensör özellikleri gibi çalışmalar gösterilebilir.



KAYNAKLAR

- Al-Saleh, M. H., Gelves, G. A. ve Sundararaj, U. (2011).** Copper Nanowire/Polystyrene Nanocomposites: Lower Percolation Threshold and Higher EMI Shielding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(1), 92–97. doi:10.1016/j.compositesa.2010.10.003
- Al-Saleh, M. H. ve Sundararaj, U. (2009).** A Review of Vapor Grown Carbon Nanofiber/Polymer Conductive Composites. *Carbon*, 47(1), 2–22. doi:10.1016/j.carbon.2008.09.039
- Aleskerov, F. K., Kakhramanov, K. S. ve Kakhramanov, S. S. (2012).** Percolation Effect in Copper- and Nickel-Doped Bi₂Te₃ Crystals. *Inorganic Materials*, 48(5), 456–461. doi:10.1134/S0020168512050019
- Alger, M. (1996).** *Polymer Science Dictionary* (2. bs.). London: Chapman & Hall.
- Allen, M. J., Tung, V. C. ve Kaner, R. B. (2010).** Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132–145. doi:10.1021/cr900070d
- Amin, S. ve Amin, M. (2011).** Thermoplastic Elastomeric (TPE) Materials and Their Use in Outdoor Electrical Insulation. *Reviews on Advanced Materials Science*, 29, 15–30.
- Arlen, M. J., Wang, D., Jacobs, J. D., Justice, R., Trionfi, A., Hsu, J. W. P., Vaia, R. A. (2008).** Thermal–Electrical Character of in Situ Synthesized Polyimide-Grafted Carbon Nanofiber Composites. *Macromolecules*, 41(21), 8053–8062. doi:10.1021/ma801525f
- Askeland, D. R., Fulay, P. P. ve Wright, W. J. (2010).** *Polymers. The Science and Engineering of Materials içinde* (6. bs., ss. 601–650). Cengage Learning.
- Barick, A. K. ve Tripathy, D. K. (2010).** Effect of Nanofiber on Material Properties of Vapor-Grown Carbon Nanofiber Reinforced Thermoplastic Polyurethane (TPU/CNF) Nanocomposites Prepared by Melt Compounding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1471–1482. doi:10.1016/j.compositesa.2010.06.009
- Barrau, S., Demont, P., Peigney, A., Laurent, C. ve Lacabanne, C. (2003).** DC and AC Conductivity of Carbon Nanotubes–Polyepoxy Composites. *Macromolecules*, 36(14), 5187–5194. doi:10.1021/ma021263b
- Behbahani, A. F., Motlagh, G. H., Ziaee, M. ve Nikravan, G. (2015).** Electrical Percolation Behavior of Carbon Fiber and Carbon Nanotube Polymer Composite Foams: Experimental and Computational Investigations. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(42), n/a-n/a. doi:10.1002/app.42685
- Berger, C. (2006).** Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science*, 312(5777), 1191–1196. doi:10.1126/science.1125925
- Bhattacharya, S. K. ve Chaklader, A. C. D. (1982).** Review on Metal-Filled Plastics. Part1. Electrical Conductivity. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 19(1), 21–51. doi:10.1080/03602558208067726
- Bigg, D. M. (1984).** The Effect of Compounding on the Conductive Properties of EMI Shielding Compounds. *Advances in Polymer Technology*, 4(34), 255–266. doi:10.1002/adv.1984.060040305
- Birley, A. W. (1989).** *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review* Edited by N. R. Legge, G. Holden and H. F. Schroeder, Carl Hanser Verlag, Munich, 1987.

- British Polymer Journal, 21(2), 181–181. doi:10.1002/pi.4980210214
- Boehm, H. P., Setton, R. ve Stumpp, E. (1985).** Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds. *Synthetic Metals*, 11(6), 363–371. doi:10.1016/0379-6779(85)90068-2
- Callister, W. ve Rethwisch, D. (2007).** *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Polymer Structures içinde (7. bs., C. 14, ss. 489–522). John Wiley & Sons, Inc.
- Chen, L., Chen, G. H. ve Lu, L. (2007).** Piezoresistive Behavior Study on Finger-Sensing Silicone Rubber/Graphite Nanosheet Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 17(6), 898–904. doi:10.1002/adfm.200600519
- Chung, D. D. L. (2002).** Review Graphite. *Journal of Materials Science*, 37(8), 1475–1489. doi:10.1023/A:1014915307738
- Class, J. B. ve Chu, S. G. (1985).** The Viscoelastic Properties of Rubber–Resin Blends. I. The Effect of Resin Structure. *Journal of Applied Polymer Science*, 30(2), 805–814. doi:10.1002/app.1985.070300229
- Clingerman, M. L., King, J. A., Schulz, K. H. ve Meyers, J. D. (2002).** Evaluation of Electrical Conductivity Models for Conductive Polymer Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(6), 1341–1356. doi:10.1002/app.10014
- Cortés, P., Lozano, K., Barrera, E. V. ve Bonilla-Rios, J. (2003).** Effects of Nanofiber Treatments on the Properties of Vapor-Grown Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 89(9), 2527–2534. doi:10.1002/app.12309
- Costa, F. R., Dutta, N. K., Choudhury, N. R. ve Bhowmick, A. K. (2008).** Current Topics in Elastomers Research. A. K. Bhowmick (Ed.), *Thermoplastic Elastomers* içinde (ss. 101–164). CRC Press Taylor & Francis Group.
- Dang, Z.-M., Shehzad, K., Zha, J.-W., Mujahid, A., Hussain, T., Nie, J. ve Shi, C.-Y. (2011).** Complementary Percolation Characteristics of Carbon Fillers Based Electrically Percolative Thermoplastic Elastomer Composites. *Composites Science and Technology*, 72(1), 28–35. doi:10.1016/j.compscitech.2011.08.020
- De, S. K. ve Antony, P. (2001).** *Thermoplastic Elastomers*. S. K. De ve J. R. White (Ed.), *Rubber Technologist's Handbook, Volume 2* içinde (2. bs., C. 4, ss. 87–130). Rapra Technology Limited.
- De, S. K. ve White, J. R. (Ed.). (1996).** *Short Fibre-Polymer Composites*. Composites Science and Engineering Series. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Djidjelli, H., Sadoun, T. ve Benachour, D. (2000).** Effect of Plasticizer Nature and Content on the PVC Stability and Dielectric Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 78(3), 685–691. doi:10.1002/1097-4628(20001017)78:3<685::AID-APP250>3.0.CO;2-F
- Donnet, J.-B., Bansal, R. C. ve Wang, M.-J. (Ed.). (1993).** *Carbon Black: Science and Technology, Second Edition* (2. bs.). New York: Marcel Dekker.
- Du, F., Scogna, R. C., Zhou, W., Brand, S., Fischer, J. E. ve Winey, K. I. (2004).** Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity. *Macromolecules*, 37(24), 9048–9055. doi:10.1021/ma049164g
- Dweiri, R. ve Sahari, J. (2007).** Computer Simulation of Electrical Conductivity of Graphite-Based Polypropylene Composites Based on Digital Image Analysis. *Journal of Materials Science*, 42(24), 10098–10102. doi:10.1007/s10853-007-2092-x
- Endo, M., Kim, Y. A., Hayashi, T., Nishimura, K., Matusita, T., Miyashita, K. ve Dresselhaus, M. S. (2001).** Vapor-Grown Carbon Fibers (VGCFs). *Carbon*, 39(9), 1287–1297. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5

- Feng, L., Guan, G., Li, C., Zhang, D., Xiao, Y., Zheng, L. ve Zhu, W. (2013).** In Situ Synthesis of Poly(Methyl Methacrylate)/Graphene Oxide Nanocomposites Using Thermal-Initiated and Graphene Oxide-Initiated Polymerization. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50(7), 720–727. doi:10.1080/10601325.2013.792217
- Feng, Q., Li, X. ve Wang, J. (2017).** Percolation Effect of Reduced Graphene Oxide (rGO) on Ammonia Sensing of rGO-SnO₂ Composite Based Sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243, 1115–1126. doi:10.1016/j.snb.2016.12.075
- Flandin, L., Chang, A., Nazarenko, S., Hiltner, A. ve Baer, E. (2000).** Effect of Strain on the Properties of an Ethylene-Octene Elastomer with Conductive Carbon Fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(6), 894–905. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000509)76:6<894::AID-APP16>3.0.CO;2-K
- Frisch, K. C. (1989).** Handbook of Thermoplastic Elastomers, 2nd ed., B. M. Walker and C. P. Rader, eds., Van Nostrand Reinhold, New York, 1988. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters*, 27(9), 344–345. doi:10.1002/pol.1989.140270914
- Galeski, A. (2003).** Strength and Toughness of Crystalline Polymer Systems. *Progress in Polymer Science*, 28(12), 1643–1699. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.09.003
- Ganguli, S., Roy, A. K. ve Anderson, D. P. (2008).** Improved thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites. *Carbon*, 46(5), 806–817. doi:10.1016/j.carbon.2008.02.008
- Geng, Y., Liu, M. Y., Li, J., Shi, X. M. ve Kim, J. K. (2008).** Effects of Surfactant Treatment on Mechanical and Electrical Properties of CNT/Epoxy Nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(12), 1876–1883. doi:10.1016/j.compositesa.2008.09.009
- Gubbels, F., Jerome, R., Teyssie, P., Vanlathem, E., Deltour, R., Calderone, A., Bredas, J. L. (1994).** Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites. *Macromolecules*, 27(7), 1972–1974. doi:10.1021/ma00085a049
- Gul, V. E. (1996).** Structure and Properties of Conducting Polymer Composites. *New Concepts in Polymer Science* (1. bs.). Netherlands: VSP.
- Guo, H., Rasheed, A., Minus, M. L. ve Kumar, S. (2008).** Polyacrylonitrile/Vapor Grown Carbon Nanofiber Composite Films. *Journal of Materials Science*, 43(13), 4363–4369. doi:10.1007/s10853-008-2556-7
- Hammel, E., Tang, X., Trampert, M., Schmitt, T., Mauthner, K., Eder, A. ve Pötschke, P. (2004).** Carbon Nanofibers for Composite Applications. *Carbon*, 42(5–6), 1153–1158. doi:10.1016/j.carbon.2003.12.043
- He, Y., Chen, W., Gao, C., Zhou, J., Li, X. ve Xie, E. (2013).** An Overview of Carbon Materials for Flexible Electrochemical Capacitors. *Nanoscale*, 5(19), 8799. doi:10.1039/c3nr02157b
- Heo, S. I., Yun, J. C., Oh, K. S. ve Han, K. S. (2006).** Influence of Particle Size and Shape on Electrical and Mechanical Properties of Graphite Reinforced Conductive Polymer Composites for the Bipolar Plate of PEM Fuel Cells. *Advanced Composite Materials*, 15(1), 115–126. doi:10.1163/156855106776829356
- Higgins, B. A. ve Brittain, W. J. (2005).** Polycarbonate Carbon Nanofiber Composites. *European Polymer Journal*, 41(5), 889–893. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.11.040
- Hofmann, D., Thomann, R. ve Mülhaupt, R. (2018).** Thermoplastic SEBS

- Elastomer Nanocomposites Reinforced with Functionalized Graphene Dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 303(1), 1700324. doi:10.1002/mame.201700324
- Howe, J. Y., Tibbetts, G. G., Kwag, C. ve Lake, M. L. (2006).** Heat Treating Carbon Nanofibers for Optimal Composite Performance. *Journal of Materials Research*, 21(10), 2646–2652. doi:10.1557/jmr.2006.0325
- Huang, J.-C. ve Wu, C.-L. (2000).** Processability, Mechanical Properties, and Electrical Conductivities of Carbon Black-Filled Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers. *Advances in Polymer Technology*, 19(2), 132–139. doi:10.1002/(SICI)1098-2329(200022)19:2<132::AID-ADV6>3.0.CO;2-B
- Ismagilov, Z. R., Shalagina, A. E., Podyacheva, O. Y., Ischenko, A. V., Kibis, L. S., Boronin, A. I., Tkachev, E. N. (2009).** Structure and Electrical Conductivity of Nitrogen-Doped Carbon Nanofibers. *Carbon*, 47(8), 1922–1929. doi:10.1016/j.carbon.2009.02.034
- Kazemi, Y., Ramezani Kakroodi, A., Ameli, A., Filleter, T. ve Park, C. B. (2017).** Highly Stretchable Conductive Thermoplastic Vulcanizate/Carbon Nanotube Nanocomposites with Segregated Structure, Low Percolation Threshold and Improved Cyclic Electromechanical Performance. *Journal of Materials Chemistry C*. doi:10.1039/C7TC04501H
- Kear, K. E. (2003).** Developments in Thermoplastic Elastomers. (S. Humphreys, Ed.) *Rapra Review Reports* (C. 14). Rapra Review Reports.
- Khan, Z. U., Kausar, A. ve Ullah, H. (2016).** A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT: Processing Strategies, Properties, and Relevance. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(6), 559–581. doi:10.1080/03602559.2015.1098693
- Kim, B., Lee, J. ve Yu, I. (2003).** Electrical Properties of Single-Wall Carbon Nanotube and Epoxy Composites. *Journal of Applied Physics*, 94(10), 6724–6728. doi:10.1063/1.1622772
- Kim, H., Abdala, A. A. ve Macosko, C. W. (2010).** Graphene/Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 43(16), 6515–6530. doi:10.1021/ma100572e
- Knite, M., Teteris, V., Kiploka, A. ve Klemenoks, I. (2004).** Reversible Tensile-Resistance and Piezo-Resistance Effects in Conductive Polymer-Carbon Nanocomposites. *Advanced Engineering Materials*, 6(9), 742–746. doi:10.1002/adem.200400062
- Koscho, M. E., Grubbs, R. H. ve Lewis, N. S. (2002).** Properties of Vapor Detector Arrays Formed Through Plasticization of Carbon Black-Organic Polymer Composites. *Analytical chemistry*, 74(6), 1307–1315.
- Koul, S., Chandra, R. ve Dhawan, S. (2000).** Conducting Polyaniline Composite for ESD and EMI at 101 GHz. *Polymer*, 41(26), 9305–9310. doi:10.1016/S0032-3861(00)00340-2
- Kraus, G. ve Svetlik, J. F. (1956).** Electrical Conductivity of Carbon Black-Reinforced Elastomers. *Journal of The Electrochemical Society*, 103(6), 337. doi:10.1149/1.2430324
- Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. ve Smalley, R. E. (1985).** C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042), 162–163. doi:10.1038/318162a0
- Kuester, S., Merlini, C., Barra, G. M. O., Ferreira, J. C., Lucas, A., de Souza, A. C. ve Soares, B. G. (2016).** Processing and Characterization of Conductive Composites Based on Poly(Styrene-*b*-Ethylene-*ran*-Butylene-*b*-Styrene) (SEBS) and Carbon Additives: A Comparative Study of Expanded Graphite and Carbon Black. *Composites Part B: Engineering*, 84, 236–247.

doi:10.1016/j.compositesb.2015.09.001

- Lee, B. O., Woo, W. J., Park, H. S., Hahm, H. S., Wu, J. P. ve Kim, M. S. (2002).** Influence of Aspect Ratio and Skin Effect on EMI Shielding of Coating Materials Fabricated with Carbon Nanofiber/PVDF. *Journal of Materials Science*, 37(9), 1839–1843. doi:10.1023/A:1014970528482
- Lee, J., Yang, S.-B. ve Jung, H.-T. (2009).** Carbon Nanotubes–Polypropylene Nanocomposites for Electrostatic Discharge Applications. *Macromolecules*, 42(21), 8328–8334. doi:10.1021/ma901612w
- Li, Z., Luo, G., Wei, F. ve Huang, Y. (2006).** Microstructure of Carbon Nanotubes/PET Conductive Composites Fibers and Their Properties. *Composites Science and Technology*, 66(7–8), 1022–1029. doi:10.1016/j.compscitech.2005.08.006
- Liang, X., Zhao, T., Hu, Y. ve Sun, R. (2014).** Dielectric Properties of Silver Nanowires-Filled Polyvinylidene Fluoride Composite with Low Percolation Threshold. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(9), 2578. doi:10.1007/s11051-014-2578-9
- Lu, W., Lin, H. ve Chen, G. (2006).** Nonuniversal Transport Behavior in Heterogeneous High-Density Polyethylene/Graphite Nanosheet Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(13), 1846–1852. doi:10.1002/polb.20842
- Lupu, A., Giurgea, M., Baltog, I. ve Gluck, P. (1974).** Mechanism of DC Electrical Conductivity in Poly(Vinyl Chloride). *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 12(12), 2399–2407. doi:10.1002/pol.1974.180121201
- Ma, L.-F., Bao, R.-Y., Huang, S.-L., Liu, Z.-Y., Yang, W., Xie, B.-H. ve Yang, M.-B. (2013).** Electrical Properties and Morphology of Carbon Black Filled PP/EPDM Blends: Effect of Selective Distribution of Fillers Induced by Dynamic Vulcanization. *Journal of Materials Science*, 48(14), 4942–4951. doi:10.1007/s10853-013-7275-z
- Ma, X., Chang, P. R., Yu, J. ve Lu, P. (2008).** Electrically Conductive Carbon Black (CB)/Glycerol Plasticized-Starch (GPS) Composites Prepared by Microwave Radiation. *Starch - Stärke*, 60(7), 373–375. doi:10.1002/star.200800211
- Meincke, O., Kaempfer, D., Weickmann, H., Friedrich, C., Vathauer, M. ve Warth, H. (2004).** Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Carbon-Nanotube Filled Polyamide-6 and Its Blends with Acrylonitrile/Butadiene/Styrene. *Polymer*, 45(3), 739–748. doi:10.1016/j.polymer.2003.12.013
- Miyasaka, K., Watanabe, K., Jojima, E., Aida, H., Sumita, M. ve Ishikawa, K. (1982).** Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. *Journal of Materials Science*, 17(6), 1610–1616. doi:10.1007/BF00540785
- Moreno, I. A. E., Diaz, A. D., Duarte, M. E. M. ve Gómez, R. I. (2009).** Strain Effect on the Electrical Conductivity of CB/SEBS and GP/SEBS Composites. *Macromolecular Symposia*, 283–284(1), 361–368. doi:10.1002/masy.200950943
- Morton, M. (1987).** *Rubber Technology* (3. bs.). Boston, MA: Springer US. doi:10.1007/978-1-4615-7823-9
- Motlagh, G. H., Hrymak, A. N. ve Thompson, M. R. (2008).** Improved Through-Plane Electrical Conductivity in a Carbon-Filled Thermoplastic via Foaming. *Polymer Engineering & Science*, 48(4), 687–696. doi:10.1002/pen.21001
- Narkis, M., Haba, Y., Segal, E., Zilberman, M., Titelman, G. I. ve Siegmann, A. (2000).** Structured Electrically Conductive Polyaniline/Polymer Blends.

- Polymers for Advanced Technologies, 11(8–12), 665–673. doi:10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12<665::AID-PAT36>3.0.CO;2-V
- Niu, X. Z., Peng, S. L., Liu, L. Y., Wen, W. J. ve Sheng, P. (2007).** Characterizing and Patterning of PDMS-Based Conducting Composites. *Advanced Materials*, 19(18), 2682–2686. doi:10.1002/adma.200602515
- Panaitecu, D. M., Gabor, R. A., Nicolae, C. A., Ghiurea, M., Mihailescu, M. ve Grigorescu, R. M. (2014).** Influence of Melt processing Induced Orientation on the Morphology and Mechanical Properties of Poly(Styrene-*b*-Ethylene/Butylene-*b*-Styrene) Block Copolymers and Their Composites with Graphite. *Materials and Design*, 64, 694–705. doi:10.1016/j.matdes.2014.08.049
- Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., Sümchen, L. ve Roy, C. (2001).** Electrical Conductivity of Thermal Carbon Blacks. *Carbon*, 39(8), 1147–1158. doi:10.1016/S0008-6223(00)00239-6
- Park, J.-M., Kim, D.-S., Kim, S.-J., Kim, P.-G., Yoon, D.-J. ve DeVries, K. L. (2007).** Inherent Sensing and Interfacial Evaluation of Carbon Nanofiber and Nanotube/Epoxy Composites Using Electrical Resistance Measurement and Micromechanical Technique. *Composites Part B: Engineering*, 38(7–8), 847–861. doi:10.1016/j.compositesb.2006.12.004
- Pethrick, R. A. (1989).** *Electrical and Electronic Properties of Polymers: A State-of-the-Art Compendium* Edited by J. I. Kroschwitz, Wiley-Interscience, New York, 1988. *British Polymer Journal*, 21(4), 358–358. doi:10.1002/pi.4980210411
- Pionteck, J. ve Wypych, G. (Ed.). (2007).** *Handbook of Antistatics*. Encyclopedia of polymer additives. Toronto: ChemTec Publishing.
- Pradhan, D. K., Choudhary, R. N. P. ve Samantaray, B. K. (2009).** Studies of Dielectric and Electrical Properties of Plasticized Polymer Nanocomposite Electrolytes. *Materials Chemistry and Physics*, 115(2–3), 557–561. doi:10.1016/j.matchemphys.2009.01.008
- Ranjbar, Z. ve Rastegar, S. (2006).** Morphology and Electrical Conductivity Behavior of Electro-Deposited Conductive Carbon Black-Filled Epoxy Dispersions Near the Insulator–Conductor Transition Point. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 290(1–3), 186–193. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.05.025
- Rath, T. ve Li, Y. (2011).** Nanocomposites Based on Polystyrene-*b*-Poly(Ethylene-*r*-Butylene)-*b*-Polystyrene and Exfoliated Graphite Nanoplates: Effect of Nanoplatelet Loading on Morphology and Mechanical Properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(12), 1995–2002. doi:10.1016/j.compositesa.2011.09.002
- Rupprecht, L. (1999).** *Conductive Polymers and Plastics: In Industrial Applications*. (L. Rupprecht, Ed.) *Plastics Design Library*. Norwich: William Andrew.
- Ryu, S., Lee, Y., Hwang, J.-W., Hong, S., Kim, C., Park, T. G., Hong, S. H. (2011).** High-Strength Carbon Nanotube Fibers Fabricated by Infiltration and Curing of Mussel-Inspired Catecholamine Polymer. *Advanced Materials*, 23(17), 1971–1975. doi:10.1002/adma.201004228
- Sau, K., Chaki, T. ve Khastgir, D. (1998).** Carbon Fibre Filled Conductive Composites Based on Nitrile Rubber (NBR), Ethylene Propylene Diene Rubber (EPDM) and Their Blend. *Polymer*, 39(25), 6461–6471. doi:10.1016/S0032-3861(97)10188-4
- Scopus. (2017).** *Conductive Polymer Composite*. Elsevier. 12 Nisan 2017 tarihinde <https://www.scopus.com/> adresinden erişildi.
- Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S. ve Bhowmick, A. K. (2011).**

- A Review on the Mechanical and Electrical Properties of Graphite and Modified Graphite Reinforced Polymer Composites. *Progress in Polymer Science*, 36(5), 638–670. doi:10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003
- Shah, B. L. ve Shertukde, V. V. (2003).** Effect of Plasticizers on Mechanical, Electrical, Permanence, and Thermal Properties of Poly(Vinyl Chloride). *Journal of Applied Polymer Science*, 90(12), 3278–3284. doi:10.1002/app.13049
- Shanks, R. ve Kong, I. (2012).** Thermoplastic Elastomers. A. Z. El-Sonbati (Ed.), *Thermoplastic Elastomers içinde* (ss. 137–154). InTech. doi:10.5772/36807
- Shekhar, S., Prasad, V. ve Subramanyam, S. V. (2006).** Transport Properties of Conducting Amorphous Carbon–Poly(Vinyl Chloride) Composite. *Carbon*, 44(2), 334–340. doi:10.1016/j.carbon.2005.07.018
- Sheng, P. (1980).** Fluctuation-Induced Tunneling Conduction in Disordered Materials. *Phys. Rev. B*, 21(6), 2180–2195. doi:10.1103/PhysRevB.21.2180
- Shirakawa, H. ve Ikeda, S. (1971).** Infrared Spectra of Poly(acetylene). *Polymer Journal*, 2(2), 231–244. doi:10.1295/polymj.2.231
- Singh, R. P., Zhang, M. ve Chan, D. (2002).** Toughening of a Brittle Thermosetting Polymer: Effects of Reinforcement Particle Size and Volume Fraction. *Journal of Materials Science*, 37(4), 781–788. doi:10.1023/A:1013844015493
- Song, Y., Pan, Y., Zheng, Q. ve Yi, X.-S. (2000).** The Electric Self-Heating Behavior of Graphite-Filled High-Density Polyethylene Composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(13), 1756–1763. doi:10.1002/1099-0488(20000701)38:13<1756::AID-POLB90>3.0.CO;2-P
- Souza, F. G., Pinto, J. C., de Oliveira, G. E. ve Soares, B. G. (2007).** Evaluation of Electrical Properties of SBS/PAni Blends Plasticized with DOP and CNSL Using an Empirical Statistical Model. *Polymer Testing*, 26(6), 720–728. doi:10.1016/j.polymertesting.2007.03.004
- Špitalský, Z., Kratochvíla, J., Csomorová, K., Krupa, I., Graça, M. P. F. ve Costa, L. C. (2015).** Mechanical and Electrical Properties of Styrene-Isoprene-Styrene Copolymer Doped with Expanded Graphite Nanoplatelets. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–9. doi:10.1155/2015/168485
- Stauffer, D. ve Aharony, A. (1994).** *Introduction To Percolation Theory* (2. bs.). Philadelphia: Taylor & Francis.
- Sumita, M., Abe, H., Kayaki, H. ve Miyasaka, K. (1986).** Effect of Melt Viscosity and Surface Tension of Polymers on the Percolation Threshold of Conductive-Particle-Filled Polymeric Composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 25(1–2), 171–184. doi:10.1080/00222348608248036
- Tang, Q., Lin, J. ve Wu, J. (2008).** The Preparation and Electrical Conductivity of Polyacrylamide/Graphite Conducting Hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(3), 1490–1495. doi:10.1002/app.27716
- Thongruang, W., Balik, C. M. ve Spontak, R. J. (2002).** Volume-Exclusion Effects in Polyethylene Blends Filled with Carbon Black, Graphite, or Carbon Fiber. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(10), 1013–1025. doi:10.1002/polb.10157
- Tiarks, F., Landfester, K. ve Antonietti, M. (2001).** Encapsulation of Carbon Black by Miniemulsion Polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(1), 51–60. doi:10.1002/1521-3935(20010101)202:1<51::AID-MACP51>3.0.CO;2-J
- Tjong, S. C., Liang, G. D. ve Bao, S. P. (2008).** Effects of Crystallization on Dispersion of Carbon Nanofibers and Electrical Properties of Polymer Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 48(1), 177–183.

doi:10.1002/pen.20949

- Toprakci, H. A. K. (2012).** Piezoresistive Properties of Polyvinyl Chloride Composites. North Carolina State University.
- Wessling, B. (1991).** Electrical Conductivity in Heterogeneous Polymer Systems. V (1): Further Experimental Evidence for a Phase Transition at the Critical Volume Concentration. *Polymer Engineering and Science*, 31(16), 1200–1206. doi:10.1002/pen.760311608
- Wu, H., Qi, Y., Wang, Z., Zhao, W., Li, X. ve Qian, L. (2017).** Low Percolation Threshold in Flexible Graphene/Acrylic Polyurethane Composites with Tunable Negative Permittivity. *Composites Science and Technology*, 151, 79–84. doi:10.1016/j.compscitech.2017.08.011
- Xu, H.-P., Dang, Z.-M., Shi, D.-H. ve Bai, J.-B. (2008).** Remarkable Selective Localization of Modified Nanoscaled Carbon Black and Positive Temperature Coefficient Effect in Binary-Polymer Matrix Composites. *J. Mater. Chem.*, 18(23), 2685–2690. doi:10.1039/B717591D
- Xu, Y., Higgins, B. ve Brittain, W. J. (2005).** Bottom-Up Synthesis of PS-CNF Nanocomposites. *Polymer*, 46(3), 799–810. doi:10.1016/j.polymer.2004.11.091
- Yui, H., Wu, G., Sano, H., Sumita, M. ve 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. doi:10.1016/j.polymer.2006.03.064
- Zeng, Y., Liu, P., Du, J., Zhao, L., Ajayan, P. M. ve Cheng, H.-M. (2010).** Increasing the Electrical Conductivity of Carbon Nanotube/Polymer Composites by Using Weak Nanotube–Polymer Interactions. *Carbon*, 48(12), 3551–3558. doi:10.1016/j.carbon.2010.05.053
- Zhang, Q., Rastogi, S., Chen, D., Lippits, D. ve Lemstra, P. J. (2006).** Low Percolation Threshold in Single-Walled Carbon Nanotube/High Density Polyethylene Composites Prepared by Melt Processing Technique. *Carbon*, 44(4), 778–785. doi:10.1016/j.carbon.2005.09.039
- Zheng, W. ve Wong, S.-C. (2003).** Electrical Conductivity and Dielectric Properties of PMMA/Expanded Graphite Composites. *Composites Science and Technology*, 63(2), 225–235. doi:10.1016/S0266-3538(02)00201-4
- Zhijun, Q., Xingxiang, Z., Ning, W. ve Jianming, F. (2009).** Poly(1,3-Butylene Adipate) Plasticized Poly(Lactic Acid)/Carbon Black as Electrical Conductive Polymer Composites. *Polymer Composites*, 30(11), 1576–1584. doi:10.1002/pc.20730

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad Anıl KARTAL
Doğum Yeri ve Tarihi: Bakırköy – 07.10.1991
E-Posta: aanilkartal@gmail.com



Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği
Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

Yayın Listesi:

- Kartal A., Toprakci A., Toprakci O., 2016: Design, Fabrication and Characterization of Thermoplastic Elastomer Based Composites. Ekim 20-22, 2016 Antalya, Türkiye



