

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOKOMPOZİT YAPILI ELEKTRİKSEL İLETKEN VE
ELEKTROMANYETİK KALKAN ÖZELLİKLİ TEKNİK TEKSTİLLERİN
TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Mehmet Sabri ERSOY**

Anabilim Dalı : Tekstil Mühendisliği

Programı : Tekstil Mühendisliği

NİSAN 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NANOKOMPOZİT YAPILI ELEKTRİKSEL İLETKEN VE
ELEKTROMANYETİK KALKAN ÖZELLİKLİ TEKNİK TEKSTİLLERİN
TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Mehmet Sabri ERSOY
(503052804)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 14 Kasım 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 27 Nisan 2012

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Emel ÖNDER KARAOĞLU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Telem GÖK SADIKOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Hale CANBAZ KARAKAŞ (İTÜ)
Prof. Dr. Ayşe OKUR (DEÜ)
Prof. Dr. Fatma GÖKTEPE (NKÜ)

NİSAN 2012

Eşime ve aileme,

ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesi esnasında yakın ilgilerini esirgemeyen, değerli bilgi ve yardımlarıyla beni her aşamada yönlendiren değerli danışmanım Prof. Dr. Emel ÖNDER KARAOĞLU'na,

Tez izleme komitemde yer alan ve TÜBİTAK projesinde çalışırken bilimsel bakış açısından istifade ettiğim, aynı zamanda İ.K.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Araştırma Laboratuvarı'ndaki imkânları bizlere sunan, sayın hocam Doç.Dr. Nihal SARIER'e,

Tez izleme komitemde yer alan diğer kıymetli hocam Prof. Dr. Telem GÖK SADIKOĞLU'na,

Mikroalga Sistem ve Anten Laboratuvarı imkânlarını bizlere sunan, İ.T.Ü., Elektrik-Elektronik Fakültesi öğretim üyesi, Prof. Dr. İbrahim AKDUMAN hocama,

TÜBİTAK projesinde beraber çalıştığım ve karakterizasyon çalışmalarında bana destek veren Gökçen EŞİYOK'a,

İ.K.Ü., Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Malzeme Araştırma Laboratuvarı'ndaki yardımlarından dolayı Serap ÖZAY ve Refik ARAT'a,

Tüm hayatım boyunca desteklerini bir an olsun esirgemeyen anneme ve babama,

Zorlu doktora sürecinde her zaman yanımda olan, fedakar eşim
Seçil ALFAT ERSOY'a,

Son olarak doktora süresince maddi olarak beni destekleyen TÜBİTAK'a,
Yürekten teşekkürlerimi sunarım.

Nisan 2012

Mehmet Sabri ERSOY
(Tekstil Yüksek Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
1.2 Tekstillerde Nanokompozit Uygulamaları	2
1.3 Hipotez	3
2. NANOKOMPOZİT MALZEMELER	7
2.1 Kompozit Malzemenin Tanımı	7
2.2 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1.1 Polimerik kompozitler.....	7
2.2.1.2 Metal matrisli kompozitler.....	8
2.2.1.3 Mineral matrisli (seramik) kompozitler	8
2.3 Nanokompozit Yapılar	9
2.3.1 Polimerik nanokompozitler.....	10
2.3.1.1 Arayüz polimerizasyonu ile polimerik nanokompozit üretimi	10
2.3.1.2 Sol-jel yöntemi ile polimerik nanokompozit üretimi	11
2.3.1.3 Eriyik halde karıştırma ile polimerik nanokompozit üretimi.....	12
2.3.1.3.1 Eriyikten nanokompozit yapıli lif üretimi.....	12
2.3.1.3.2 Eriyikten çekimde proses parametrelerinin lif morfolojisine etkisi....	14
2.3.2 Polimer matrisler.....	21
2.3.2.1 Polipropilen.....	21
2.3.2.2 Poliamid	23
2.3.3 Nanokompozit yapılarda kullanılan katkı malzemeleri	25
2.3.3.1 Karbon nanotüpler.....	25
2.3.3.2 Karbon nanotüp katkılı polimerik nanokompozitler	27
2.3.3.3 Kıl minerali	29
2.3.3.3.1 Organokil eldesi	31
2.3.3.3.2 Nanokil katkılı nanokompozit yapılar.....	32
3. ELEKTROMANYETİK KALKANLAMA ve ELEKTRİKSEL İLETKENLİK	35
3.1 Elektromanyetik Dalga.....	35
3.2 Elektromanyetik Dalganın İlerleyişi	37
3.3 Elektromanyetik Kalkanlama İle İlgili Temel Kavramlar.....	38
3.3.1 Elektromanyetik karışım	38
3.3.2 Elektromanyetik uyumluluk.....	39

3.3.3 Elektromanyetik kalkanlama	40
3.3.3.1 Elektromanyetik kalkanlama mekanizması.....	41
3.3.3.2 Elektromanyetik kalkanlama etkinliği	43
3.3.3.3 Elektromanyetik kalkanlama için geliştirilmiş modeller	45
3.4 Konvansiyonel Tekstil Yüzeylerine Elektriksel İletkenlik Kazandırılması	50
3.5 İletken Özlü İplikler İçeren Tekstil Yüzeylerinde Elektromanyetik Kalkanlama ile İlgili Çalışmalar	51
3.6 Nanokompozit Yapılarda Elektromanyetik Kalkanlama ile İlgili Çalışmalar	53
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	57
4.1 Materyal.....	57
4.2 Metot.....	60
4.2.1 Nanokompozit yapılı monofilamentlerin üretimi.....	60
4.2.1.1 Genel üretim koşulları.....	60
4.2.1.2 Karbon nanotüp katkılı polipropilen (PPCNT) nanokompozit yapılı monofilamentler	63
4.2.1.3 OC1000 organokil katkılı polipropilen (PPOC) nanokompozit yapılı monofilamentler	64
4.2.1.4 Ticari organokil (NC24) katkılı polipropilen (PPSC) nanokompozit yapılı monofilamentler	65
4.2.1.5 Gümüş nanotanecik katkılı polipropilen (PPAg) nanokompozit yapılı monofilamentler	66
4.2.1.6 Karbon nanotüp katkılı poliamid 6 (PA6CNT) nanokompozit yapılı monofilamentler	67
4.2.1.7 OC1000 organokil veya ticari organokil (NC40) katkılı poliamid 6 (PA6OC, PA6SC) nanokompozit yapılı monofilamentler	68
4.2.1.8 Gümüş nanotanecik katkılı poliamid 6 (PA6Ag) nanokompozit yapılı monofilamentler	69
4.2.2 Elektrosuz yöntemle cam elyaf dikişli kumaş yüzeylerinin gümüş kaplanması.....	70
4.2.3 Karakterizasyon.....	74
5. BULGULAR ve TARTIŞMA	79
5.1 Karbon Nanotüp Katkılı Polipropilen (PPCNT) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler	79
5.1.1 PPCNT monofilamentlerin ısı özellikleri.....	79
5.1.1.1 PPCNT monofilamentlerin DSC analizi	79
5.1.1.2 PPCNT monofilamentlerin TG analizi.....	81
5.1.2 PPCNT monofilamentlerin SEM Analizi.....	83
5.1.3 PPCNT monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri	84
5.1.4 PPCNT monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri	86
5.1.5 PPCNT monofilamentlerin termomekanik özellikleri	87
5.1.6 PPCNT monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri.....	89
5.2 OC1000 ve Ticari Organokil Katkılı Polipropilen (PPOC, PPSC) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler	92
5.2.1 PPOC ve PPSC monofilamentlerin ısı özellikleri.....	92
5.2.1.1 PPOC ve PPSC monofilamentlerin DSC analizi	92
5.2.1.2 PPOC ve PPSC monofilamentlerin TG analizi	94
5.2.2 PPOC ve PPSC monofilamentlerin SEM analizi	97
5.2.3 PPOC ve PPSC monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri	98
5.2.4 PPOC ve PPSC monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri	103
5.2.5 PPOC ve PPSC monofilamentlerin termomekanik özellikleri.....	104

5.3 Gümüş Nanotanecik Katkılı Polipropilen (PPAg) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler	108
5.3.1 PPAg monofilamentlerin ısı özellikleri	108
5.3.1.1 PPAg monofilamentlerin DSC analizi	108
5.3.1.2 PPAg monofilamentlerin TG analizi.....	109
5.3.2 PPAg monofilamentlerin SEM analizi.....	111
5.3.3 PPAg monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri	111
5.3.4 PPAg monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri.....	114
5.3.5 PPAg monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri.....	114
5.4 Karbon Nanotüp Katkılı Poliamid 6 (PA6CNT) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler	117
5.4.1 PA6CNT monofilamentlerin ısı özellikleri.....	117
5.4.1.1 PA6CNT monofilamentlerin DSC analizi	117
5.4.1.2 PA6CNT monofilamentlerin TG analizi.....	118
5.4.2 PA6CNT monofilamentlerin SEM analizi.....	120
5.4.3 PA6CNT monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri	121
5.4.4 PA6CNT monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri	123
5.4.5 PA6CNT monofilamentlerin termomekanik özellikleri	125
5.4.6 PA6CNT monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri .	126
5.5 OC1000 ve Ticari Organokil Katkılı Poliamid 6 (PA6OC ve PA6SC) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler	129
5.5.1 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin ısı özellikleri	129
5.5.1.1 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin DSC analizi	129
5.5.1.2 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin TG analizi	130
5.5.2 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin SEM analizi.....	132
5.5.3 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri.....	133
5.5.4 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri.....	137
5.5.5 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin termomekanik özellikleri	139
5.6 Gümüş Nanotanecik Katkılı Poliamid 6 (PA6Ag) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler	140
5.6.1 PA6Ag monofilamentlerin ısı özellikleri.....	140
5.6.1.1 PA6Ag monofilamentlerin DSC analizi	140
5.6.1.2 PA6Ag monofilamentlerin TG analizi	142
5.6.2 PA6Ag monofilamentlerin SEM analizi	143
5.6.3 PA6Ag monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri	143
5.6.4 PA6Ag monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri	146
5.6.5 PA6Ag monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri	146
5.7 Nanogümüş Kaplanmış Cam Elyaf Dikişli Kumaşların Elektriksel İletkenlik ve Elektromanyetik Kalkanlama Ölçümleri.....	149
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	159
KAYNAKLAR	163
EKLER.....	175
ÖZGEÇMİŞ.....	181

KISALTMALAR

PP	: Polipropilen
PP-g-MAH	: Maleik anhidrit aşıllı polipropilen
PA6	: Poliamid 6
MMT	: Montmorillonit kil minerali
CNT	: Karbon nanotüp
SWCNT	: Tek duvarlı karbon nanotüp
MWCNT	: Çok duvarlı karbon nanotüp
PNK	: Polimerik nanokompozit
SE	: Kalkanlama etkinliği
EMSE	: Elektromanyetik kalkanlama etkinliği
EMI	: Elektromanyetik karışım (parazit)
RFI	: Radyo frekans karışım
EMC	: Elektromanyetik uyumluluk
EMV	: Elektromanyetik hassasiyet
PEG	: Polietilen glikol
SDS	: Sodyum dodesil benzen sülfonat
AgNO₃	: Gümüş nitrat
Ag₂O	: Gümüş oksit
Ag(NH₃)₂	: Gümüş diamin kompleksi
NH₃	: Amonyak

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : PP liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.	23
Çizelge 2.2 : PA6 liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	24
Çizelge 2.3 : Karbon nanotüplerin grafit ile kıyaslamalı teorik ve deneysel özellikleri	26
Çizelge 3.1 : Elektromanyetizmada kullanılan vektörel alanlar, tanımları ve birimleri.	37
Çizelge 3.2 : Elektromanyetik kalkanlamada sıkça kullanılan malzemelerin iletkenlikleri.	41
Çizelge 3.3 : Elektromanyetik kalkanlamada sıkça kullanılan malzemelerin bakıra göre bağıl iletkenlik ve bağıl manyetik geçirgenlik değerleri.	46
Çizelge 4.1 : DSM Xplore 15 Mikrokomponenter teknik özellikleri.....	61
Çizelge 4.2 : PPCNT monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.	63
Çizelge 4.3 : PPCNT monofilamentlerin içeriği ve ekstrüzyon esnasında kullanılan kuvvet değerleri.	64
Çizelge 4.4 : PPOC monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.....	64
Çizelge 4.5 : PPOC monofilamentlerin içeriği.	65
Çizelge 4.6 : PPSC monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.	65
Çizelge 4.7 : PPSC monofilamentlerin içeriği.....	66
Çizelge 4.8 : PPAg monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.	66
Çizelge 4.9 : PPAg monofilamentlerin içeriği.....	67
Çizelge 4.10 : PA6CNT monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.....	67
Çizelge 4.11 : PA6CNT monofilamentlerin içeriği ve ekstrüzyon esnasında kullanılan kuvvet değerleri.	68
Çizelge 4.12 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.	68
Çizelge 4.13 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin içeriği.....	69
Çizelge 4.14 : PA6Ag monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.....	69
Çizelge 4.15 : PA6Ag monofilamentlerin içeriği ve uygulanan çekim oranları	70
Çizelge 4.16 : Nanogümüş tanecik kaplama yapılan cam elyaf kumaşlar	73
Çizelge 5.1 : PPCNT monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.....	79
Çizelge 5.2 : PPCNT monofilamentlerin TG sonuçları.....	82
Çizelge 5.3 : PPCNT monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.	85
Çizelge 5.4 : PPCNT monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.....	86
Çizelge 5.5 : PPCNT monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.....	87
Çizelge 5.6 : PPCNT monofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları.	91
Çizelge 5.7 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.....	94
Çizelge 5.8 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin TG sonuçları.....	94
Çizelge 5.9 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları. .	100

Çizelge 5.10 : PPOC monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.	102
Çizelge 5.11 : PPSC monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.	103
Çizelge 5.12 : PPOC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.....	103
Çizelge 5.13 : PPSC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.	104
Çizelge 5.14 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin termomekanik gerilme test sonuçları.	106
Çizelge 5.15 : PPSC monofilamentlerin termomekanik gerilme test sonuçları.	108
Çizelge 5.16 : PPAg monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.	108
Çizelge 5.17 : PPAg monofilamentlerin TG sonuçları.	110
Çizelge 5.18 : PPAg monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.	112
Çizelge 5.19 : PPAg monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.	113
Çizelge 5.20 : PPAg monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.	114
Çizelge 5.21 : PPAg monofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları.	116
Çizelge 5.22 : PA6CNT monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.	118
Çizelge 5.23 : PA6CNT monofilamentlerin TG sonuçları.	119
Çizelge 5.24 : PA6CNT monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.....	122
Çizelge 5.25 : PA6CNT monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.	123
Çizelge 5.26 : PA6CNT monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.....	124
Çizelge 5.27 : PA6CNT monofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları..	128
Çizelge 5.28 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.	129
Çizelge 5.29 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin TG sonuçları.....	132
Çizelge 5.30 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.	135
Çizelge 5.31 : PA6POC ve PA6SC monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.	137
Çizelge 5.32 : PA6OC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.....	137
Çizelge 5.33 : PA6SC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.....	138
Çizelge 5.34 : PA6Ag monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.	141
Çizelge 5.35 : PA6Ag monofilamentlerin TG sonuçları.	143
Çizelge 5.36 : PA6Ag monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.....	145
Çizelge 5.37 : PA6Ag monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.	146
Çizelge 5.38 : PA6Ag monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.....	146
Çizelge 5.39 : PA6Ag monofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları....	148
Çizelge 5.40 : Nanogümüş kaplanmış 300 g.m ⁻² 'lik cam elyaf kumaşların iletkenlik ölçümleri.	150
Çizelge 5.41 : Nanogümüş kaplanmış 450 g.m ⁻² 'lik cam elyaf kumaşların iletkenlik ölçümleri.....	151
Çizelge 5.42 : Nanogümüş kaplanmış cam elyaf kumaşların ön yüzeylerinin kalkanlama etkinliği ölçüm sonuçları.....	155
Çizelge 5.43 : Nanogümüş kaplanmış cam elyaf kumaşların arka yüzeylerinin kalkanlama etkinliği ölçüm sonuçları.....	158

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Nanokompozitlerde dispersiyon ve dağılım kavramları: (a) kötü dispersiyon ve dağılım, (b) kötü dispersiyon ve iyi dağılım, (c) iyi dispersiyon ve kötü dağılım, (d) iyi dispersiyon ve iyi dağılım.	10
Şekil 2.2 : Arayüz polimerizasyonu ile poliamid-kil nanokompozitlerinin oluşturulması	11
Şekil 2.3 : Sol-jel yöntemi.	11
Şekil 2.4 : Eriyikten çekme ile sentetik lif üretimi.	13
Şekil 2.5 : Sıvılarda kayma gerilmesi deformasyonu: (a) $\delta\theta/\delta t$ oranında uzamaya uğrayan sıvı, (b) yüzeye yakın bir noktadaki newtonyen kayma dağılımı.	14
Şekil 2.6 : Değişik viskoz malzemelerin reolojik davranışları: (a) gerilme, uzama oranı, (b) zamanın uygulanan gerilme üzerindeki etkisi.	16
Şekil 2.7 : Eriyikten çekim işlemi esnasında oluşan kuvvet eşitliği ve lif özelliklerinin değişimi.	18
Şekil 2.8 : Lifin moleküler yapısı: (a) Nagasawa tarafından önerilen model, (b) Poliamid-6 için geliştirilmiş model.	19
Şekil 2.9 : Lif çekim işleminde uygulanan gerilme ve soğutma hızının kristalizasyon üzerinde etkisi.	20
Şekil 2.10 : PP molekülün zincirinin farklı düzenlemeleri, (a) izotaktik, (b) sindiotaktik, (c) ataktik.	22
Şekil 2.11 : Farklı SWCNT formları.	26
Şekil 2.12 : MWCNT'ün TEM görüntüsü.	27
Şekil 2.13 : Kompozit malzemelerde perkolasyon kavramı: (a) izole tanecikler, (b) perkolasyon.	29
Şekil 2.14 : Smektit minerali.	30
Şekil 2.15 : Kilin yüzey modifikasyonu.	31
Şekil 2.16 : Kil-polimer nanokompozitlerde interkale ve eksfoliye nanokompozit oluşumu.	32
Şekil 2.17 : PP/kil nanokompozitlerinin otomobil parçalarında kullanımı: (a) M-Van basamak (ilk ticari kullanım) ve (b) Impala.	33
Şekil 3.1 : Elektromanyetik dalga.	35
Şekil 3.2 : Elektromanyetik dalga spektrumu, uygulama alanları ve etkileri.	36
Şekil 3.3 : Alıcı-verici bağlaşım türleri.	39
Şekil 3.4 : Elektromanyetik bozulma düzeyleri.	40
Şekil 3.5 : Elektromanyetik dalgaların, bir bariyer ile karşılaştığındaki davranışı. ..	41
Şekil 3.6 : 0.25 mm kalınlığındaki metal levhaların farklı frekanslardaki yansıma ve emilim mekanizmaları ile sağlanan kalkanlama.	43
Şekil 3.7 : ASTM D4935 test standardı için kullanılan ölçüm düzeneği.	44
Şekil 3.8 : MIL-STD-285 test standardının revize edilmiş ölçüm düzeneği.	45
Şekil 3.9 : İletken polimer kaplanmış polyester dokuma kumaş: (a) üstten görünüş, (b) kesit görünüşü.	50

Şekil 3.10 : Elektrosuz kaplama ile polyester elyaf üzerinde oluşturulmuş nikel nanotanecekler.	51
Şekil 3.11 : Paslanmaz çelik telin, rayon fitilin ortasına beslendiği ve etrafını sararak oluşturduğu iplik yapısı.	52
Şekil 4.1 : Maleik anhidrit aşılı polipropilenin moleküler yapısı.	58
Şekil 4.2 : Hielscher UP400S Ultrasonik cihazı.	59
Şekil 4.3 : DSM Xplore 15 Mikrokompounder ile monofilament üretim sistemi.	60
Şekil 4.4 : Mikrokompounder kontrol paneli.	61
Şekil 4.5 : I. ve II. Godet silindirlerinde sarım.	62
Şekil 4.6 : Lif içerisinde düzenin tıkanmasına sebep olan OC1000 organokil agregası.	65
Şekil 4.7 : XP2611 çözeltisi ile kaplanmış cam elyaf kumaşların ön ve arka yüzeyleri.	70
Şekil 4.8 : pH kontrollü gümüş indirgeme test düzeneği.	71
Şekil 4.9 : Numune üzerinde nano gümüş tanecik oluşumu: (a) t=0 dk., (b) t=15 dk., (c) t=2 sa., (d) t=48 sa.	72
Şekil 4.10 : Gümüş nanotanecek kaplanmış cam elyaf kumaş: (a) ön yüzey, (b) arka yüzey.	73
Şekil 4.11 : James Heal Titan ² universal dayanım cihazı.	74
Şekil 4.12 : Mettler Toledo DMA SDTA861 cihazı ve gerilme modülü (D=lif çapı, L=Çene mesafesi) [137].	75
Şekil 4.13 : Seiko TG/DTA 6200 cihazı.	76
Şekil 4.14 : Perkin Elmer DSC 4000 cihazı.	76
Şekil 4.15 : Fluke 8846A Multimetre cihazı.	77
Şekil 4.16 : Kalkanlama etkinliği ölçüm test düzeneği.	78
Şekil 5.1 : PPCNT monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.	80
Şekil 5.2 : PPCNT monofilamentlerin: (a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk ⁻¹) grafiği.	82
Şekil 5.3 : PPCNT-2 monofilamentin kesilmiş kesit görüntüleri (x2000 ve x5000).	83
Şekil 5.4 : PPCNT-2 monofilamentin koparılmış kesit görüntüleri (x2000 ve x5000).	83
Şekil 5.5 : PPCNT monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.	84
Şekil 5.6 : PPCNT monofilamentlerin elastik modül ve Young modülü değerlerinin MWCNT oranına bağlı olarak değişimi.	87
Şekil 5.7 : PPCNT monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.	88
Şekil 5.8 : PPCNT monofilamentlerin: (a) öz direnç ve (b) iletkenlik sonuçları.	90
Şekil 5.9 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.	93
Şekil 5.10 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin: (a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk ⁻¹) grafiği.	95
Şekil 5.11 : OC1000 organokil (a) ve NC24 organokilin (b), TG (%) ve DTG (%.dk ⁻¹) grafiği.	96
Şekil 5.12 : PPOC-0.5 monofilamentin kesit görüntüsü (x2000).	97
Şekil 5.13 : PPSC-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x5000).	98
Şekil 5.14 : PP ve PP-g-MAH 200 °C'deki viskozite değerleri.	99
Şekil 5.15 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.	99
Şekil 5.16 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.	105

Şekil 5.17 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin kıyaslanması.	106
Şekil 5.18 : PPSC monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.	107
Şekil 5.19 : PPAg monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.	109
Şekil 5.20 : PPAg monofilamentlerin: (a) TG ve (b) DTG grafikleri.	110
Şekil 5.21 : PPAg-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x5000).	111
Şekil 5.22 : PPAg monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.	112
Şekil 5.23 : PPAg monofilamentlerin: (a) öz direnç ve (b) iletkenlik sonuçları.	115
Şekil 5.24 : PA6CNT monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.	117
Şekil 5.25 : PA6CNT monofilamentlerin: (a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk ⁻¹) grafiği.	119
Şekil 5.26 : PA6CNT-0.5 (a,c) ve PA6CNT-2 (b,d) monofilamentlerinin koparılmış kesit görüntüsü (X500 ve x2000).	120
Şekil 5.27 : PA6CNT monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.	121
Şekil 5.28 : PA6CNT monofilamentlerin elastik modül ve Young modülü değerlerinin MWCNT oranına bağlı olarak değişimi.	124
Şekil 5.29 : PA6CNT monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.	125
Şekil 5.30 : PA6CNT monofilamentlerin: (a) öz direnç ve (b) iletkenlik sonuçları.	127
Şekil 5.31 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.	130
Şekil 5.32 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin: (a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk ⁻¹) grafiği.	131
Şekil 5.33 : PA6OC-2 monofilamentin kesit görüntüsü (x2000).	133
Şekil 5.34 : PA6SC-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x2000).	133
Şekil 5.35 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.	134
Şekil 5.36 : PA6SC monofilamentlerin Young modülü, elastik modül ve kopma gerilmesi değerlerinin organokil oranına bağlı olarak değişimi.	138
Şekil 5.37 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.	139
Şekil 5.38 : PA6Ag monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.	141
Şekil 5.39 : PA6Ag nanokompozit monofilamentlerin TG (%) ve DTG (%.dk ⁻¹) grafiği.	142
Şekil 5.40 : PA6Ag-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x5000).	143
Şekil 5.41 : PA6Ag monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.	144
Şekil 5.42 : PA6Ag monofilamentlerin: (a) öz direnç ve (b) iletkenlik sonuçları.	147
Şekil 5.43 : İyi iletkenlik elde edilen G462 numunesinin görüntüsü (a) ön yüzey, (b) arka yüzey.	152
Şekil 5.44 : Zayıf iletkenlik elde edilen G373 numunesinin görüntüsü: (a) ön yüzey, (b) arka yüzey.	152
Şekil 5.45 : 450 g.m ⁻² 'lik nanogümüş kaplanmış numunelerde kaplama miktarı – iletkenlik ilişkisi.	153
Şekil 5.46 : Gümüş nanotanecik kaplanmış cam elyaf yüzeylerin kalkanlama etkinliği-frekans ilişkisi.	154
Şekil 5.47 : Gümüş nanotanecik kaplanmış 300 g.m ⁻² 'lik numunelerin 30 MHz-1500 MHz aralığında kalkanlama etkinliği değerleri.	154

Şekil 5.48 : Gümüş nanotanecek kaplanmış 450 g.m ⁻² 'lik numunelerin 30 MHz-1500 MHz aralığında kalkanlama etkinliği değerleri.	155
Şekil 5.49 : Artan yüzey iletkenliği ile kalkanlama etkinlik değeri değişimi.	156
Şekil 5.50 : 1,8 x 10 ⁻² - 77,0 x10 ⁻² yüzey iletkenliğinde kalkanlama etkinlik değeri değişimi.	157
Şekil 5.51 : İletkenlikleri farklı ön ve arka yüzeylerin kalkanlama etkinlik değeri kıyaslaması.	157
Şekil A.1 : Karbon nanotüp katkılı PP nanokompozit monofilamentler.	176
Şekil A.2 : Gümüş nanotanecek katkılı PP nanokompozit monofilamentler.	176
Şekil A.3 : Organokiol katkılı PP nanokompozit monofilamentler.	177
Şekil A.4 : Karbon nanotüp katkılı PA6 nanokompozit monofilamentler.	178
Şekil A.5 : Gümüş nanotanecek katkılı PA6 nanokompozit monofilamentler.	178
Şekil A.6 : Organokiol katkılı PA6 nanokompozit monofilamentler.	179

NANOKOMPOZİT YAPILI ELEKTRİKSEL İLETKEN VE ELEKTROMANYETİK KALKAN ÖZELLİKLİ TEKNİK TEKSTİLLERİN TASARIMI VE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Teknolojinin gelişmesiyle beraber; elektriksel iletken ve elektromanyetik kalkan özellik gösteren yeni ürünlere; teknik tekstillerde, akıllı tekstil uygulamalarında, askeri, uzay sanayii vb. alanlarda ihtiyaç duyulmaktadır. Bu ihtiyaçları karşılayabilecek yeni fonksiyonel ürünler geliştirilmektedir. Bu tez çalışmasında, çok işlevli, takviyelendirilmiş, elektriksel iletken ve elektromanyetik kalkan özellikli nanokompozit yapılı tekstil lif ve yüzeylerinin tasarlanmaları ve geliştirilmelerine esas oluşturabilecek karbon nanotüp ve gümüş nanoparçacık katkılı polimerik nanokompozit monofilamentlerin hızlı ve basit bir yöntem olan eriyikten çekim yöntemi ile üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Ticari olarak piyasadan temin edilebilen nanokil yapısının, mevcut yöntemlere kıyasla daha çevreci olan polietilen glikol bileşikleri ile interkalasyonu sağlanmış, eriyikten çekim yöntemi ile polimer-kil nanokompozit monofilamentler üretilmiştir. Tüm nanokompozit yapılı monofilament üretimlerinde, lif çekim koşullarının optimizasyonu ve elde edilen ürünlerin tekstil uygulamalarına yönelik karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon çalışmaları, nanokompozit monofilamentlerin elektriksel, mekanik ve ısı özelliklerini geliştirmede, nanoparçacıkların homojen dağılımının ve matris-nanoparçacık arayüzey yapışmasının en önemli faktörler olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, elektriksel iletken iplikler kullanılarak oluşturulan yüzeylerde ulaşılamayan yüksek seviyede elektriksel iletkenlik ve elektromanyetik kalkanlama elde etmek için, elektrosuz kaplama yöntemiyle cam elyaf dikişli yüzeyler üzerinde nano gümüş kaplama oluşturulmuştur. Gümüş nanotanecek kaplı yüzeylerde depolanan gümüş miktarı ile iletkenlik ve elektromanyetik kalkanlama etkinliği arasında doğrusal bir ilişki olduğu, kumaş yüzeyinin düzgünlüğünün de nanoparçacıkların kumaş yüzeyinde homojen depolanması adına önemli bir faktör olduğu tespit edilmiştir. Gümüş nanoparçacık kaplı cam elyaf kumaşlarda, $2,92 \text{ S.cm}^{-1}$ 'e varan elektriksel iletkenlik ve 300 MHz – 1,5 GHz frekans aralığında 57,3 dB'e varan kalkanlama etkinliği elde edilmiştir. $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ ve daha iyi yüzey iletkenlik değerleri elde edilen yüzeylerde kalkanlama etkinliğinin 300 MHz – 1,5 GHz frekans aralığında, 50 dB ve üzerinde seviyelere ulaştığı belirlenmiştir.

DESIGN AND DEVELOPMENT OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE AND ELECTROMAGNETIC SHIELDING FEATURED NANO-STRUCTURED TECHNICAL TEXTILES

SUMMARY

With the development of technology, demands are coming into existence to new products, which have electrical conductivity and electromagnetic shielding property, in technical textiles, smart textile applications, military, aerospace industry etc. New functional products are being improved to meet their demands. In this study, the production of carbon nanotube and silver nanoparticle added nanocomposite monofilaments, which provide a fundamental to design and development of reinforced, multifunctional, electrically conductive, and electromagnetic shielding textile fibers and surfaces, were produced using melt spinning, which is a fast and simple method. Intercalation of commercial nanoclays was accomplished via a method, which is more ecological than existing methods, using polyethylene glycol compounds. Polymer-nanoclay nanocomposite monofilaments were produced via melt spinning. Optimisation of fiber spinning conditions, and instrumental analyses intended for textile applications of all products were realized. Analyses showed that homogen distribution of nanoparticles, and matrix-nanoparticle interface adhesion are the most important factors in improving electrical, mechanical and thermal properties of nanocomposite monofilaments.

Moreover, nano silver plating were formed on stitched glass fabrics by electroless plating, in order to obtain high electrical conductivity and high electromagnetic shielding effectiveness, which can't be succeeded by using electrically conductive yarns. Our results show that there is a linear relationship between electromagnetic shielding effectiveness, electrical conductivity and the amount of nanosilver particle on the fabric surface. Furthermore, it is determined that fabric smoothness is an important factor for a uniform deposition of nanoparticles on the fabric surface. Up to 2.92 S.cm^{-1} electrical conductivity and up to 57.3 dB shielding effectiveness in the frequency range of 300 MHz – 1.5 GHz were obtained with nanosilver plated fabrics. 50 dB and more shielding effectiveness values were obtained in the frequency range of 300 MHz – 1.5 GHz in the samples having 0.3 S.cm^{-1} and better electrical conductivity.

1. GİRİŞ

Teknolojinin gelişmesi ve buna paralel olarak yeni uygulama alanlarının oluşumu, nitelikli, dayanımı iyileştirilmiş, multi-fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Tekstil endüstrisinde özellikle terbiye işlemleri ile; elektriksel iletkenlik, elektrostatik boşalma, anti-mikrobiyal, güç tutuşurluk gibi özelliklere sahip multi-fonksiyonel teknik tekstil ürünleri yaygın olarak üretilmektedir. Terbiye işlemleri ile kazandırılan etkinin, tekstil ürününün kullanım şartları altında kalıcı olmadığı bilinmektedir. Kalıcı etki elde edebilmek için polimerik nanokompozit üretim yöntemleri benimsenmiştir. Polimerik nanokompozit üretiminde; arayüz polimerizasyonu ve sol-jel yöntemi gibi birçok yöntem olmakla birlikte, eriyikten çekim metodu hızlı ve ekonomik bir yöntem olduğundan oldukça yaygınlaşmıştır. Ayrıca, çözücü kullanımı gerektirmemesi ve atık ürün oluşturmaması nedeniyle çevreci bir yöntemdir.

Eriyikten çekim, termoplastik polimerlere uygulanabilmektedir. Termoplastik polimerlerin de termoset polimerlere kıyasla yüksek tokluğa sahip olmaları, oda sıcaklığında depolanabilmeleri ve geri dönüşüme olanak tanımaları gibi avantajları da göz önüne alındığında eriyikten çekim yönteminin, nanokompozit malzeme üretiminde son yıllarda yaygın olarak kullanılmasının nedenlerini açıklamaktadır. Karbon nanotüp, organokil gibi yüksek özgül yüzey alanı ve yüksek boy/en oranına sahip katkı malzemeleri yarı-kristalin polimer yapılarda, hem efektif birer takviye elemanı olabilmesi hem de multi fonksiyonellik sağlaması nedeniyle polimerik nanokompozit üretiminde tercih edilmektedirler.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amaçları aşağıda belirtilmiştir.

- Karbon nanotüp, gümüş ve organokil nanotaneceklerin eriyikten çekim yöntemi ile polipropilen (PP) ve poliamid 6 (PA6) matrislere katılarak; dayanımı, ısı ve elektriksel özellikleri iyileştirilmiş, multi –fonksiyonel, kullanım şartları altında kazandırılan etkinin kalıcı olacağı nanokompozit

yapılı monofilamentlerin üretimi, üretim koşullarının optimize edilmesi ve elde edilen nanokompozit yapıların tekstil uygulamalarına yönelik karakterizasyon çalışmalarının yapılmasıdır.

- Polimerik nanokompozit yapılarda; yüksek özgül yüzey alanından faydalanılarak takviye malzemesi olarak sıkça kullanılan ticari nanokil yapısının, mevcut yöntemlere kıyasla daha çevreci olan polietilen glikol bileşikleriyle interkalasyonunun sağlanması ve elde edilen organokil yapısının polimerik nanokompozit monofilament üretiminde kullanılabilirliğinin, ticari organokillerle kıyaslamalı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu bağlamda, PP ve PA6 esaslı monofilamentlerin; dayanım, boyanabilirlik, düşük gaz geçirgenliği gibi özelliklerini geliştirmede esas oluşturabilecek polimer-kil nanokompozit monofilamentlerin eriyikten çekim yöntemi ile üretimi, lif çekim koşullarının optimizasyonu ve elde edilen ürünlerin tekstil uygulamalarına yönelik karakterizasyon çalışmalarının yapılması amaçlanmıştır.
- Literatürde, iletken iplikler kullanılarak oluşturulan gözenekli tekstil yüzeylerinde ulaşılamayan elektriksel iletkenlik ve elektromanyetik kalkanlama etkinliği değerlerine ulaşabilmek için, konvansiyonel tekstil yüzeyleri üzerinde, elektrosuz kaplama yöntemi kullanılarak sürekli bir iletken nanokaplama yüzey oluşturmak amaçlanmıştır.

1.2 Tekstillerde Nanokompozit Uygulamaları

Tekstil sektöründeki gelişmeler, koruyucu tekstiller (UV, statik elektrik, elektromanyetik alan), medikal kumaşlar, iklim kontrol giysileri, iletken tekstiller, elektronik tekstiller, askeri muharebe giysileri, kamuflaj ve çadırlar, kompozit kumaşlar, sağlık personeli için anti-SARS maskeler, otomotivde akustik amaçlı kullanılan lifler, biyoaktif kültür matrisleri için nano yüzeyler, tekstil nano sensörleri, kablosuz algılama aygıtları, kimyasal ve/veya biyolojik özellik kazandırılmış kumaşlar gibi birçok yeni uygulama alanı ortaya çıkarmıştır [1].

Bu yeni uygulama alanları için nanokompozit yapılı lif, film ve yüzeyler geliştirilmektedir [2-6]. Nanokompozit yapılı tekstillerin uygulama alanları takviye malzemesi türüne göre aşağıda belirtilmiştir.

- CNT katkılı nanokompozit yapıları tekstiller; konvansiyonel veya iletken polimerlerin elektriksel iletkenlik özelliklerinin geliştirilmesinde [7,8], elektromanyetik kalkan özellikli teknik tekstillerin geliştirilmesinde [3,6,9,10], elektrospinning ile iletken nanolif ağ yapısı elde edilmesinde [11], konvansiyonel polimerlerin elastik modül ve dayanımının geliştirilmesinde [12] kullanılmaktadır.
- Kil katkılı nanokompozit yapıları tekstiller; güç tutuşur tekstil lif ve yüzeylerinde [13,14], biyobozunur liflerin ısı ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesinde [15], konvansiyonel polimerlerin boyutsal kararlılığının, elastik modülün ve eğilme dayanımının geliştirilmesinde [16,17] ve gazlara karşı bariyer özellik kazandırmada kullanılmaktadır[18].
- Gümüş katkılı nanokompozit yapıları tekstiller; elektriksel iletkenlik ve elektromanyetik kalkanlama uygulamalarında [19], elektronik sensörlerde, güneş pillerinde [20], ve anti mikrobiyal uygulamalarında [21] kullanılmaktadır.

1.3 Hipotez

Bu tez çalışmasının temel hipotezleri aşağıda belirtilmiştir:

- Ev sahibi polimerik matris ile misafir nanotanecek yapıların; iyi özelliklerini biraraya getirerek yeterli dayanıma sahip, yapısal, termal ve elektriksel özellikleri iyileştirilmiş ve bu etkilerin kalıcı olduğu polimerik nanokompozit monofilamentlerin hızlı ve basit bir yöntem olan eriyikten çekim yöntemi kullanılarak elde edilmesidir.
- Eriyikten çekimle nanokompozit monofilament eldesi çalışmalarında; lif çekimine uygun saf polipropilen (PP) ve poliamid 6 (PA6) polimer cipsler kullanılacaktır.
- Nanotaneceklerin, ev sahibi polimerik matrise homojen karışabilmesini sağlamak üzere öncelikle saf polimerin ekstruderde üç ısıtma bölgesinde kademeli olarak eriyik hale getirilmesi, ardından nanotaneceklerin belirli bir süre içerisinde kademeli olarak eriyiğe katılması ve son olarak polimer –

nanotanecik hibrit karışımın bir süre daha beraber karıştırılması metodu kullanılacaktır. Yüksek oranda nanotanecik içeren masterbatch kullanımında ise tüm bileşenleri birlikte ekstrudere homojen olarak beslenecektir.

- PP matrisli nanokompozit monofilamentlerin üretiminde; polipropilen cipslerin, bir uyumlaştırıcı olan maleik anhidrit aşılı polipropilen (PP-g-MAH) ile birlikte eriyik hale getirilmesi ve ardından nanotaneciklerin katılması yöntemi benimsenmiştir.
- Eriyikten çekim yönteminde; ısı etkilerinin ve germe etkilerinin, monofilamentlerin yapısal özellikleri üzerinde oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Monofilamentlerde iyi yapısal, ısı ve performans özellikleri elde edilmesi adına elverişli şartlar yaratmak için üretim koşulları optimize edilecektir. Optimizasyon sonuçları endüstriyel uygulamalara ışık tutacaktır.
- Polimer tipine, nanotanecik türüne ve polimer eriyiğin akış karakterine bağlı olarak; ekstruder ısıtma bölgelerinde uygulanan sıcaklık aralıkları, karıştırma süreleri ve karıştırma hızları ile literatürdeki uygulamalar dikkate alınarak uygun nanotanecik oranları ön denemeler yapılmak suretiyle optimize edilecektir.
- Karıştırma sonrasında ekstrüzyon aşamasında, düzeden çıkan malzeme oranı üzerinde en önemli faktörlerden biri olan vida hızı, germe – çekme işlemlerinin etkin olabilmesi için Godet silindirlerine uygulanan hız ve sıcaklık değerleri optimize edilecektir. Daha iyi bir oryantasyon ve buna bağlı olarak kristalizasyon oranını arttırmak için uygulanabilir maksimum çekim oranları belirlenecektir.
- Polimer cipsler, saf polimer cipslerden üretilen referans monofilamentler ve nanotanecik katkılı monofilamentler birlikte karakterizasyon yoluna gidilecek ve sağlanan iyileştirmeler referans numuneye kıyasla belirlenecektir. Bu iyileştirmelerin tekstil uygulamaları açısından anlamı belirlenecektir.
- Farklı alanlarda kullanılan elektrosuz kaplama yönteminin; hem nanogümüş tanecik katkılı monofilament üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılabilecek gümüş nanotaneciklerin elde edilmesinde, hem de elektriksel

iletken ve elektromanyetik kalkan özellikli teknik tekstil uygulamalarında kullanılabilecek nanotanecik kaplı yüzey üretiminde uygulanabilirliğinin gösterilmesidir.

2. NANOKOMPOZİT MALZEMELER

2.1 Kompozit Malzemenin Tanımı

Kelime olarak ‘kompozit’; makro ölçekte kimyasal olarak birbirinden farklı, iki veya daha fazla bileşenden oluşan ve bu bileşenler arasında bir ara yüzeyin bulunduğu malzemeleri tanımlamada kullanılmaktadır [22-24]. Kompozit malzeme genelde bir sürekli bileşen ile bu sürekli bileşen içerisinde dağılmış bir ya da daha fazla kesikli bileşenden oluşur. Sürekli bileşen ‘matris’, kesikli bileşen ‘takviye malzemesi’ olarak isimlendirilir. Kompozit malzemede elde edilen performans özellikleri, matris ve takviye malzemelerinin; özelliklerine, geometrik dağılımlarına ve etkileşimlerine bağlıdır [23].

Kompozit malzemelerin avantajı, bileşenlerin en iyi özelliklerini bir araya getirmesidir. Kompozit malzemelerin üretimiyle; dayanım, kırılma tokluğu, ısıl stabilite, ısıl iletkenlik, elektriksel iletkenlik, elektromanyetik kalkanlama, akustik iletkenlik, rijitlik, ağırlık ve fiyat özelliklerden bir veya birkaçının geliştirilmesi amaçlanır [2,3,25-29].

2.2 Kompozit Malzemelerin Sınıflandırılması

Kompozit malzemeler; takviye malzemesinin türüne (tanecik, lif, yüzey) veya matris malzemesinin türüne (polimer, metal, seramik) göre sınıflandırılabilirler. Yaygın olarak kullanılan sınıflandırma matris malzemenin türüne göre yapılan sınıflandırmadır.

2.2.1.1 Polimerik kompozitler

Matris malzemenin; termoset veya termoplastik polimer olduğu kompozit yapılardır. Polimerlerin yapıları metallere veya seramiklere kıyasla karmaşıktır. Polimerler düşük dayanım ve çekme modülüne sahiptirler. Uzun süreli UV ışına maruz kalma veya bazı çözücüler polimer yapısında bozunmaya sebep olurlar. Genellikle kovalent bağlı makromoleküler zincirler olduklarından elektrik ve ısı iletim özellikleri zayıftır.

Metallere kıyasla kimyasallara karşı dayanımlar iyidir. Özgöl ağırlıkları düşüktür [30].

Polimerler, fiziksel özellikleri (dayanım, elastik modül vs.) oldukça iyi olan tanecik ve/veya lif formunda” malzemelerle takviyelendirilerek kompozit malzeme elde edilir. Bu sayede, bileşenlerin iyi özellikleri bir araya getirilir. Belirli bir uygulama için istenilen dayanım, sertlik, ısı ve elektriksel iletkenlik, düşük özgöl ağırlık ve düşük fiyat özelliklerinden bir veya birkaçına sahip polimerik kompozit malzeme elde edilir.

Polimerik kompozit malzemeler; taşıma, otomotiv, havacılık, savunma, spor malzemeleri, enerji ve altyapı uygulamaları gibi yeni birçok endüstriyel uygulama alanı bulmaktadır. Bunun nedeni; yüksek dayanım, düşük özgöl ağırlık, tasarım ve işleme kolaylığına sahip olmalarıdır [27].

2.2.1.2 Metal matrisli kompozitler

Metaller, çok yönlü mühendislik malzemeleridir. Dayanıklı ve serttirler, plastik deformasyona tabi tutulabilirler, özgöl ağırlıkları yüksektir [30]. Metal matrisli kompozitler ise metallere kıyasla, düşük özgöl ağırlık, yüksek dayanım, düşük ısıl genleşme katsayısı ve yüksek ısıl iletkenlik gibi gelişmiş özelliklere sahiptirler [31,32].

Metal ve alaşımları, dayanım ve katılığı aynı anda sunmada yetersiz kalmaktadırlar. Bu nedenle dayanım ve katılığın beraber istenildiği otomobil ve havacılık gibi uygulamalarda kullanılmak üzere metal matrisli kompozitlerin geliştirilmesi sağlanmıştır. Metal matrisli kompozitlerde; dayanım ve süneklik, metal matris tarafından sağlanırken, katılık, takviye malzemesi (seramik, yüksek katılığa sahip metal tanecik veya lif) tarafından yapıya kazandırılmaktadır [31].

2.2.1.3 Mineral matrisli (seramik) kompozitler

Seramik malzemeler, yüksek sıcaklıkta yüksek dayanım ve rijitlik, yüksek kimyasal korozyon dayanımı ve düşük özgöl ağırlığa sahiptirler. Ancak gevrek bir yapıdadır ve üretim veya kullanım esnasında ısıl şok dayanımları düşüktür [30,32]. Bu nedenle kolayca zarar görebilmektedirler. Özellikle; tokluk ve ısıl şok dayanımının geliştirilmesi için seramik matrisli kompozitler kullanılmaktadır [32].

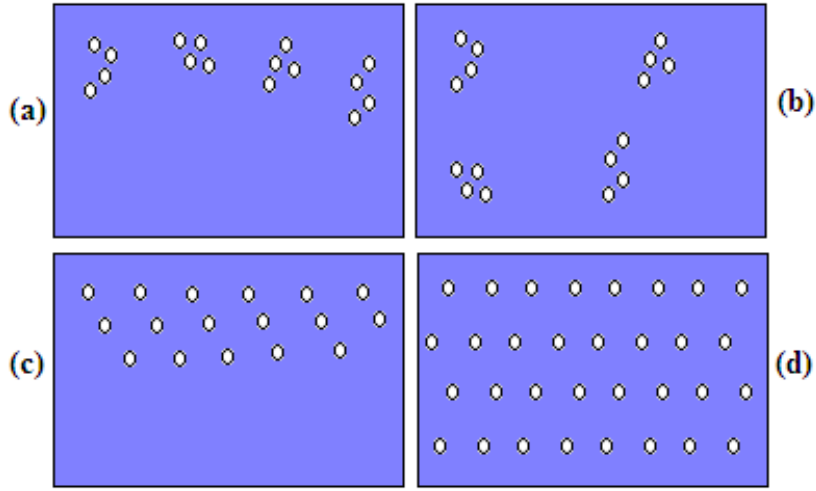
Seramik kompozitler; seramik-seramik, seramik-cam ve seramik metal bileşenlerinden oluşturulabilirler. Yaygın olarak kullanılan seramik kompozitler, karbon/karbon (C/C), karbon/silikon karbid (C/SiC) ve silikon karbid/ silikon karbid (SiC/SiC) kompozit yapılarıdır.

2.3 Nanokompozit Yapılar

Nanometre, 1 metrenin milyarda birini ifade etmektedir. Bu da bir saç telinin çapının 100.000’de birine karşılık gelir. Kompozit yapı içerisindeki bileşenlerden herhangi birinin en az bir boyutunun 100 nanometreden küçük olduğu kompozit yapılar “nanokompozit” olarak adlandırılır [33,34].

Nanokompozitler, konvansiyonel kompozitlere göre daha üstün yapısal, kimyasal ve fiziksel özellikler sergilerler. Geliştirilen bu özellikler, önemli ölçüde nanotaneceklerin matris içerisindeki dispersiyonuna bağlıdır. İyi bir dispersiyonun sağlandığı nanokompozit yapılarda, nano tanecik ile matris arasındaki birim hacme karşılık gelen arayüzey alanı konvansiyonel kompozitlere kıyasla oldukça fazla olduğundan, takviye malzemesinden beklenen etki konvansiyonel kompozitlere kıyasla çok daha verimli olmaktadır [34]. Konvansiyonel nanokompozitlerde % 30–50 parçacık takviyesi ile elde edilen özellikler, nanokompozitlerde % 2–7 nano parçacık takviyesi ile sağlanmaktadır. [35]. Nanokompozitlerde nanoparçacığın özelliklerinden en verimli şekilde faydalanılabilmesi için nano taneciklerin matris içerisinde dispersiyon ve dağılımının iyi olduğu eksfoliye nanokompozit yapı elde edilmelidir (Şekil 2.1).

Tüm dünyadaki nanokompozit tüketimi 2005 yılında 252 milyon \$, 2006 yılında 288 milyon \$, 2008 yılında 467 milyon \$ ve 2009 yılında 467 milyon \$ olarak gerçekleşmiştir. 2005 yılındaki toplam nanokompozit tüketiminin % 24’ ünü kil nanokompozitleri, %19’unu metal ve metal oksit nanokompozitleri ve % 15’ini karbon nanotüp nanokompozitleri oluşturmaktadır. 2011’de toplam nanokompozit tüketiminin 857 milyon \$’i bulması ve kil nanokompozitlerinin toplam tüketim içerisindeki payının % 44 olması beklenmektedir. Metal ve metal oksit nanokompozitlerinin oranının %20, karbon nanotüp oranının % 7,5 olması öngörülmektedir [36].



Şekil 2.1 : Nanokompozitlerde dispersiyon ve dağılım kavramları: (a) kötü dispersiyon ve dağılım, (b) kötü dispersiyon ve iyi dağılım, (c) iyi dispersiyon ve kötü dağılım, (d) iyi dispersiyon ve iyi dağılım.

2.3.1 Polimerik nanokompozitler

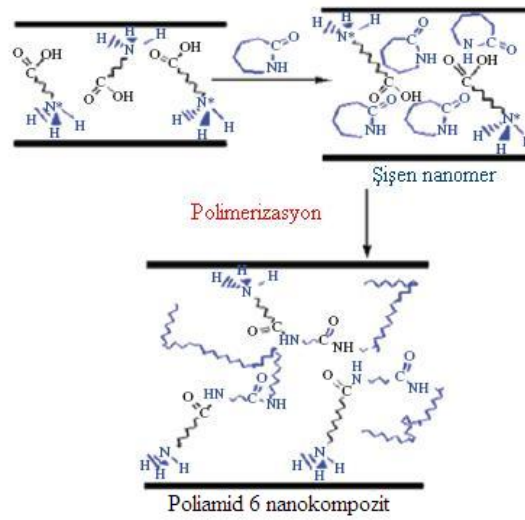
Polimerik nanokompozit (PNK) eldesi, nano boyuttaki takviye malzemesinin polimerik matris içerisinde homojen olarak dağıtılması esasına dayanır. Nanokompozit yapılar oluşturabilmek için son 20 yıldır bir takım yöntemler geliştirilmiştir [37]. Polimerik nanokompozit oluşturmada sıkça kullanılan yöntemler:

- Arayüz polimerizasyonu,
- Sol-jel yöntemi,
- Polimer eriyik ile karıştırma olarak sıralanabilir [33,35,37].

PNK'lerin temel olarak kullanıldığı endüstriyel alanlar; taşıma, paketlenme, aksesuar, inşaat yapı malzemesi, elektrik – elektronik, yeşil alan uygulamaları, güç malzemeleri, teknik tekstiller vs. şeklindedir [35,37].

2.3.1.1 Arayüz polimerizasyonu ile polimerik nanokompozit üretimi

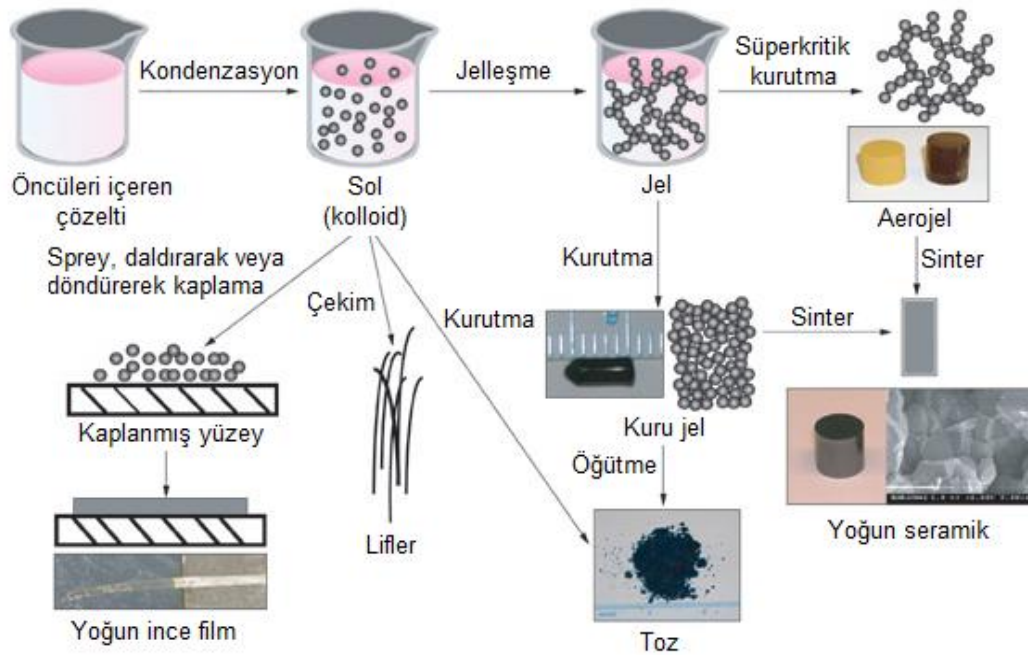
Bu yöntemde nanotanecekler, bir monomer veya monomer çözeltisi içerisinde homojen olarak dispers edilirler. Ardından standart polimerizasyon metodları kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirilir ve polimerik nanokompozit yapı elde edilir [33,38,39].



Şekil 2.2 : Arayüz polimerizasyonu ile poliamid-kil nanokompozitlerinin oluşturulması [38].

2.3.1.2 Sol-jel yöntemi ile polimerik nanokompozit üretimi

Sol-jel terimi, koloidal çözeltilerin jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edildiği yöntemi ifade eder. Sol-jel yöntemi, inorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bu yöntemde bir çözücünde bulunan okso metal polimerlerinin (sol), büyüyüp ağ yapısı (jel) oluşturmasından faydalananarak makromoleküller elde edilir [40]. Sol-jel yöntemiyle nanokompozit yapıli lif, film ve seramik yapılar oluşturmak mümkündür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 : Sol-jel yöntemi [41].

2.3.1.3 Eriyik halde karıştırma ile polimerik nanokompozit üretimi

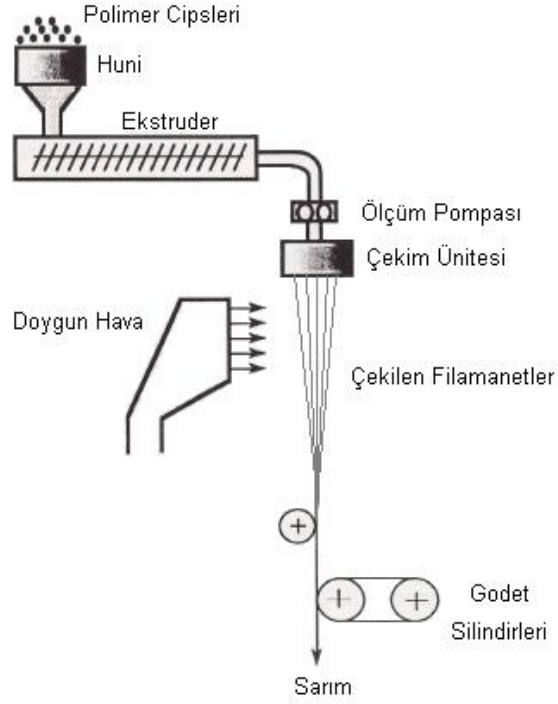
Nanotaneciklerin termoplastik polimerlere eriyik halindeyken farklı yöntemlerle katılması ile polimerik nanokompozit eldesi oldukça yaygındır [33]. Eriyik halinde karıştırma yöntemiyle nanokompozit üretimi; hızlı, basit ve ekonomik bir yöntemdir [42,43]. Endüstride % 10 – 20 nano tanecik içeren masterbatchlerin kullanımı ile nano malzeme ile muhtemel zararlı temas riski de ortadan kaldırılmıştır [44]. Eriyikten çekim yöntemleri uygulanarak nanokompozit yapılı lif ve filmler oluşturulabilmektedir.

2.3.1.3.1 Eriyikten nanokompozit yapılı lif üretimi

Polimerlerden lif elde etmek için, rastgele oryante haldeki izotropik eriyiğin lif eksenini boyunca oryante edilmesi gereklidir. Esnek zincir polimerlerinin bu yapısal dönüşümü, lif çekme ve germe işlemi ile elde edilen karmaşık moleküler işlemlerdir. Bu yapısal değişimi etkileyen faktörler; zaman, sıcaklığa bağlı moleküler hareketler, kristalizasyon, yüksek gerilim altındaki faz geçişleri, moleküler karmaşıklığın getirdiği kısıtlar ve molekül zincirleri arasındaki etkileşim sayılabilir [25].

İşlem parametrelerinden; gerilim, uzama, sıcaklık, zaman, moleküllerin uzunluk ve uzunluk dağılımı lifteki moleküler dizilişi çok etkilemektedir. Eriyikten çekim: eritme, ekstrüzyon, düzelerden basma ve ardından katılaştırarak bobine sarma işlemlerinden oluşmaktadır (Şekil 2.4). Lifleri belirli bir inceliğe getirmek için, sıvı eriyiğe bir basınç uygulanmaktadır. Eriyikten çekim işlemi; termoplastik polimere (polyester, poliamid, poliolefin) ve inorganik camlara uygulanmaktadır [25].

Polimer genellikle kurutulmuş granül veya pellet formunda beslenir. Ekstruderde erimesi ve aynı zamanda ölçüm pompasına doğru iletilmesi sağlanır. Ölçüm pompası aynı miktarda eriyiğin çekim paketine iletilmesini sağlar. Çekim paketi filtre ve düzeden oluşur. Filtre polimer eriyikteki safsızlıkların uzaklaştırılmasını sağlar ve ardından üzerinde birçok deliğin bulunduğu düzeye doğru basılarak lifler elde edilir. Elde edilen lifler bir yandan hava ile soğutulurken, aşağıda bulunan godet silindirlerinin hareketiyle daha ince liflere dönüştürülür ve bobinlere sarılarak daha sonraki germe-çekme işlemine veya tekstüre işlemine gönderilir [25,45].



Şekil 2.4 : Eriyikten çekme ile sentetik lif üretimi [25].

Eriyikten çekme işleminin değişkenleri;

- Karıştırma ve ekstrüzyon sıcaklıkları,
- Her bir düze deliğinden geçen polimerin kütleli akış oranı,
- Düze deliklerinin şekli ve boyutları,
- Çekim hattı soğutma koşulları,
- Çekim hattının uzunluğu,
- Sarım hızı olarak sıralanabilir.

Bu faktörler, elde edilen lifin yapısı ve son özellikleri üzerinde oldukça etkilidir [25, 46].

Eriyikten çekimle lif oluşturulabilen polimerler, 3 gruba ayrılabilir. Bunlar:

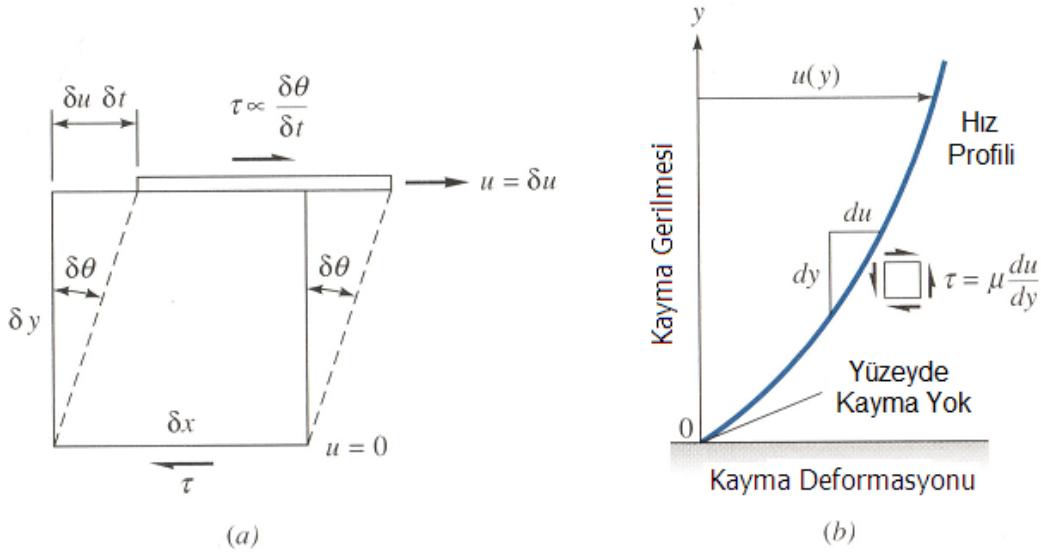
- I. İnorganik malzemeler (cam, metal)
- II. Lineer polikondenzasyon polimerleri (polyester, poliamid); oldukça düşük molekül ağırlığına sahiptirler ($M = 10.000 - 30.000$).

III. Lineer poliolefin ve vinil polimerleri (polietilen, polipropilen, poliviniliden klorit); yüksek molekül ağırlığına sahiptirler ($M = 50.000 - 1.000.000$) [45].

Eriyikten lif çekim işlem parametrelerinin, elde edilen filement morfolojisi üzerindeki etkilerinin anlaşılabilmesi için akışkanların reolojisine ait temel kavramlar ve lif çekimi esnasında oluşan yapısal değişimler incelenmiştir.

2.3.1.3.2 Eriyikten çekimde proses parametrelerinin lif morfolojisine etkisi

Viskozite; bir akışkanın, deforme olmaya karşı gösterdiği direnci ifade eder. Bir sıvı, belirli bir yüzeyde kayma gerilmesine (τ) maruz kaldığında, viskozite katsayısına (μ) bağlı olarak akışa dik yönde belirli bir hız gradyeni (du/dy) oluşturur (Eşitlik 1.1). Yani hareket eden sıvının, sabit yüzeye yakın noktadaki akış hızı (u) ile bu noktadan belirli bir 'y' mesafesindeki akış hızı $u(y)$, viskozite katsayısına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 : Sıvılarda kayma gerilmesi deformasyonu: (a) $\delta\theta/\delta t$ oranında uzamaya uğrayan sıvı, (b) yüzeye yakın bir noktadaki newtonyen kayma dağılımı [47].

Viskozitenin sabit olduğu, Eşitlik 1.1'e uyan sıvılara Newtonyen sıvılar denilmektedir (örn. su) [47].

$$\tau = \mu \frac{du}{dy} \quad (1.1)$$

Eriyik haldeki cam ve metal, Newtonyen akış gösterirler. Yani eriyiğin viskozitesi akış esnasında oluşan kayma gerilimi ile değişmemektedir. Bu eriyiklerin belirli bir sıcaklıktaki viskozite katsayısı, Arrhenius eşitliği (Eşitlik 1.2) ile belirlenir [45].

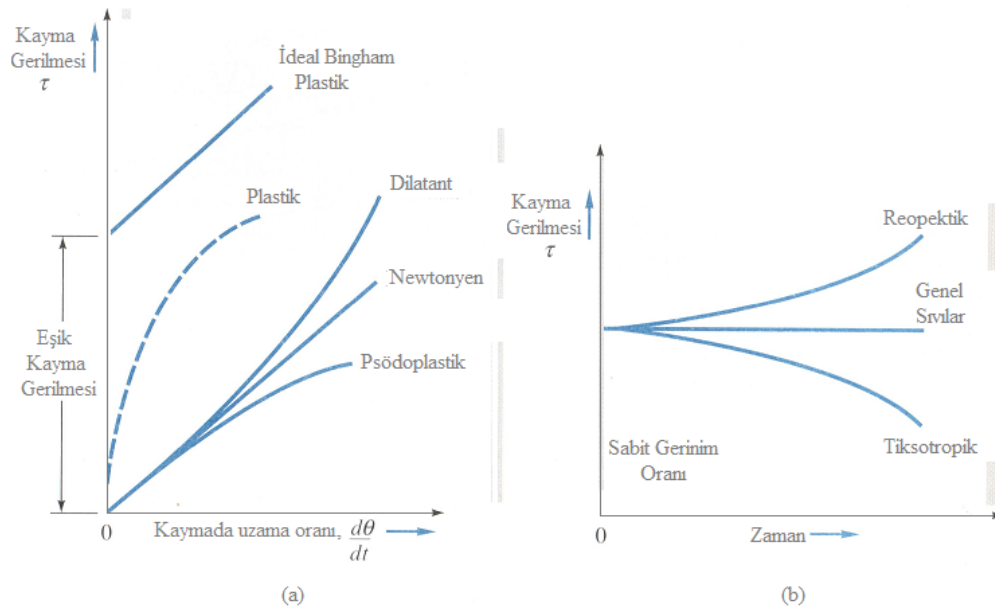
$$\eta(T) = A e^{(E_\eta / RT)} \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte; $\eta(T)$, belirli bir T sıcaklığındaki viskozite katsayısı, E_η , polimerin molekül ağırlığına bağlı aktivasyon enerjisi, R , gaz sabiti ve A , sabittir.

Newtonyen olmayan sıvılar Eşitlik 1.1'e uymamaktadır. Viskozitenin, uygulanan gerilmeye ve uygulanma hızına bağlı olduğu sıvılar; psödoplastik, plastik ve dilatant sıvılar olmak üzere 3 grupta incelenirler. Viskozitenin; uygulanan gerilme ve uygulanma hızına ilave olarak, gerilmenin uygulama süresine de bağlı olduğu sıvılar ise tiksotropik ve reopektik sıvılar olarak 2 grupta incelenirler (Şekil 2.6). Dilatant sıvılarda, sıvıya etkiyen kayma gerilmesi arttıkça viskozite de artmaktadır (örn. mısır nişastası-su karışımı). Psödoplastik sıvılarda ise sıvıya etkiyen kayma gerilmesi arttıkça viskozite düşmektedir (örn. saç jölesi).

Plastik özellik gösteren sıvı, durgun halde katı gibi davranırlarken, belirli bir kayma gerilmesi uygulandığında (eşik kayma gerilmesi) akışkanlık kazanırlar (örn. ketçap). Bingham ideal plastik akışı, eşik kayma değerinin üzerinde kayma gerilmesi ile uzama oranı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu belirtmektedir (Şekil 2.6.a). Ancak, gerçekte ilişki doğrusal değildir [47].

Kayma gerilmesi sürekli uygulandığında, tiksotropik davranış gösteren sıvılarda viskozite zamanla düşerken (örn. gres yağı), reopektik davranış gösteren sıvılarda viskozite zamanla artmaktadır (örn. alçı hamuru) (Şekil 2.6) [47].



Şekil 2.6 : Değişik viskoz malzemelerin reolojik davranışları: (a) gerilme, uzama oranı, (b) zamanın uygulanan gerilme üzerindeki etkisi [47].

Termoplastik polimer eriyikler, viskoz sıvıların ve elastik katıların akış özelliklerinin birleşimi olan viskoelastik yapıdadır. Uygulanan kuvvete karşı kısmen elastik ve kısmen viskoz davranış gösterirler [25]. Lineer polikondenzasyon polimer eriyikleri (polyester, poliamid) esas olarak Newtonyen akış göstermekle beraber zayıf viskoelastik özellik de sergilerler. Kayma viskoziteleri düşük (~ 100 Pa.s), lif çekilebilirlikleri yüksek polimerlerdir. Lineer poliolefin ve vinil polimer eriyikleri ise poliamid ve polyestere kıyasla yüksek kayma viskozitesine sahiptirler (> 1000 Pa.s) ve güçlü viskoelastik yapıdadırlar [46].

Eriyikten çekimdeki polimer davranışı için tamamen viskoz esaslı bir denklem kullanılması iki nedenle çok yaygındır;

1. Kullanılan polimerin çok yüksek olmayan molekül ağırlığına ve elastisiteye sahip olmaları,
2. Çekilen filamentlerin sıcaklığındaki ani düşüş ile viskozitenin ani yükselişinin, elastisite etkisini çok azaltmasıdır [25].

Elastik etkilerin tamamen ihmal edilmesi halinde bile polyester, poliamid ve lif çekimine uygun polipropilenin çekim işlemindeki davranışına dair kabul edilebilir bir yaklaşım elde edilir.

Polimer eriyiklerin sıcaklığa bağlı viskozite değişimleri oldukça karmaşıktır. Arrhenius eşitliği (Eşitlik 1.2) çok dar sıcaklık aralıkları için (camsı geçiş sıcaklığının biraz üzerindeki değerlerde) polimer eriyiklerde kullanılabilir. Literatürde viskozite-sıcaklık ilişkisini açıklamak için birçok ampirik eşitlik geliştirilmiştir [25,45].

Eriyikten lif çekim hattındaki filamente etki eden gerilme; filamentlerden lif çekilebilirliği ve filamentlerin morfolojisi üzerinde etkilidir. Yüksek gerilmeler; eriyikte çekim hattı boyunca yüksek deformasyon oranlarının gerçekleşmesine neden olur. Bu yüksek deformasyonlar ise moleküler oryantasyonun artmasını sağlar. Gerilme belirli bir değerden sonra moleküler akışta düzensizliğe sebep olur ve lif kopuşu gözlemlenir [46]. Bu nedenle optimum değerler tespit edilmelidir.

Çekim hattı boyunca polimer eriyik üzerinde etkili olan gerilme (σ_{zz}) polimerin viskoelastik özelliklerine ve çekim koşullarına bağlı olarak Eşitlik 1.3 ile ifade edilir [25,46].

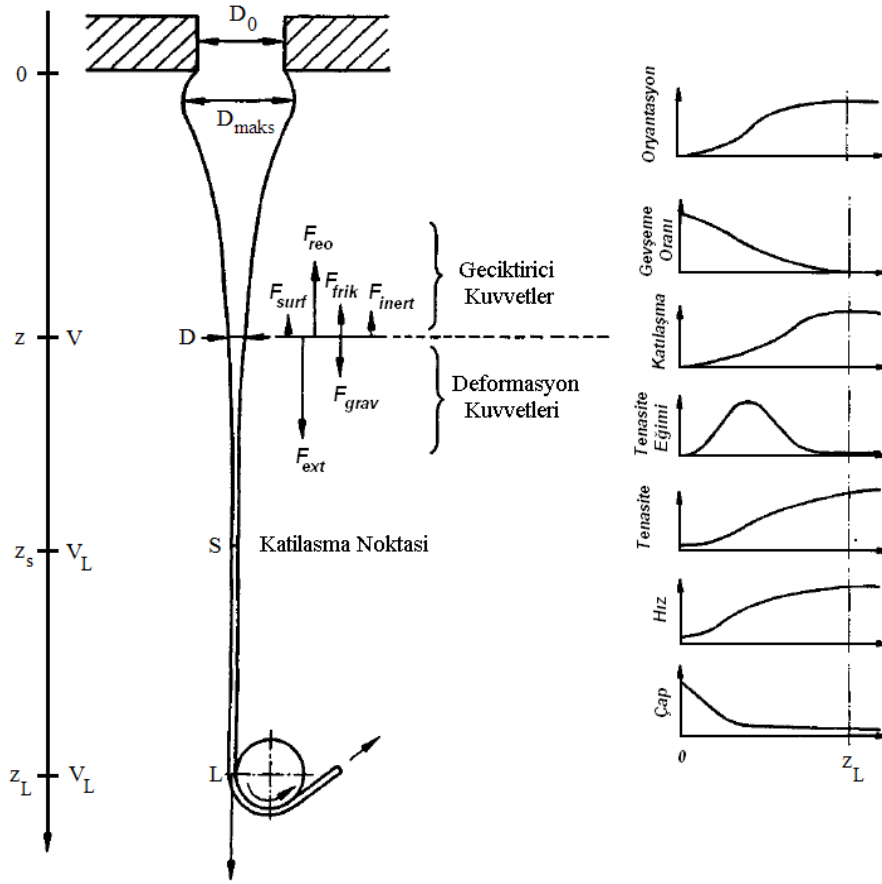
$$\sigma_{zz} = \eta(T, E) / \left(\frac{dV}{dz} \right) \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte; dV/dz , çekim hattı boyunca hız değişimi (V ; düzeden belirli bir z mesafesinde polimer eriyiğin hızı), $\eta(T, E)$ ise sıcaklık ve deformasyon oranına bağlı olarak tanımlanan polimer viskozitesini ifade etmektedir. Eşitlik 1.3'te görüldüğü üzere polimer viskozitesinin artmasıyla, eriyik üzerinde etkili olan gerilme değeri artmaktadır. Bu da polimerin molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı gibi viskoelastik özelliklerinin çekim işlemine etkisini ortaya koymaktadır. Polipropilen polimer eriyiğin viskozitesinin, poliamid ve polyester eriyiklerin viskozitesinden çok yüksek olması nedeniyle, çekim hattında polipropilen polimer eriyiğe uygulanan gerilme polyester ve poliamide kıyasla daha fazla olmaktadır [46].

Lif çapı boyunca gözlenen radyal değişimler ihmal edildiğinde; düzeden belirli bir z mesafesindeki polimer eriyiğe etki eden gerilme (σ_{zz}) Eşitlik 1.4 ile ifade edilir [46].

$$\sigma_{zz} = \frac{F_{reo}}{\pi \cdot D^2 / 4} \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte; F_{reo} , filament üzerinde etkili reolojik kuvvet, D ise filament çapıdır. Lif çekim hattında etkin olan kuvvetler Şekil 2.7’de görülmektedir.



Şekil 2.7 : Eriyikten çekim işlemi esnasında oluşan kuvvet eşitliği ve lif özelliklerinin değişimi [48].

Çekim işlemi esnasında oluşan kuvvetler arasındaki ilişki Eşitlik 1.5 ile ifade edilir [25,45,46,48].

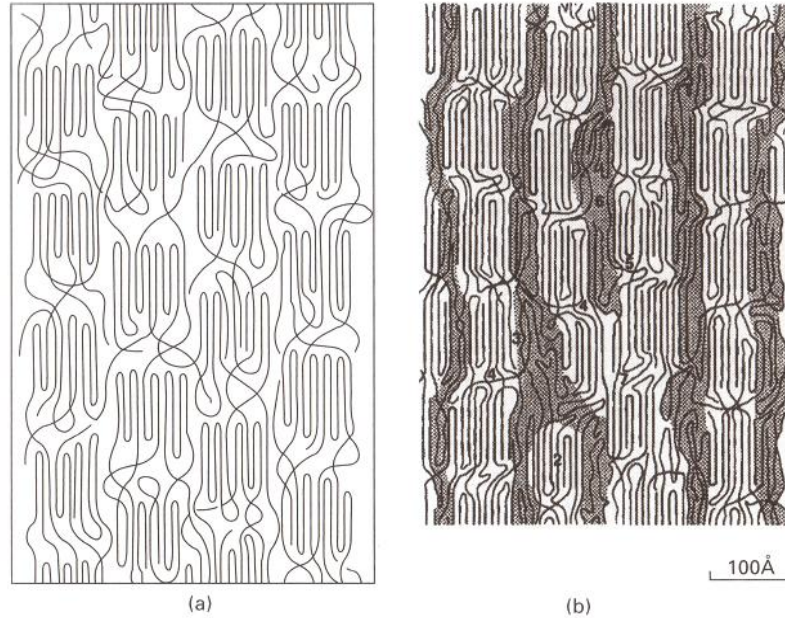
$$F_{reo} = F_{ext} + F_{grav} - F_{inert} - F_{surf} - F_{frik} \quad (1.5)$$

Bu eşitlikte; F_{ext} , sarım kuvveti, F_{grav} , ağırlık kuvvetleri, F_{inert} , çekim hattında hızlanan polimer kütlesinin oluşturduğu iç kuvvet, F_{frik} , filament yüzeyi ile ortam arasındaki sürtünme kuvveti ve F_{surf} , yüzey gerilme kuvvetidir [25,46]. Yüzey gerilme kuvveti düşük molekül ağırlıklı polimerler için ihmal edilebilir [25]. Kuvvet eşitliğinde görülen; F_{ext} ve F_{inert} kuvvetleri, polimer eriyik üzerinde etkili olan reolojik kuvvet üzerinde oldukça etkilidir. Sarım hızı arttıkça reolojik kuvvet ve polimer eriyiğe etki eden kuvvetler artmaktadır [46,49].

Eriyikten elde edilen liflerde, kristalin bölgelerin lif eksenine boyunca oryantasyonunun sağlanması için lif, eriyik halde ya da katı halde lif eksenine boyunca deforme edilmelidir. Esas olarak germe-çekme işleminin uygulanması ile tekstil liflerinde oryantasyon sağlanmaktadır. Lif çekimi esnasında düzede oluşan akış, eriyik içerisindeki makromolekülleri yönlendirmektedir. Ancak, düze boyu çok kısa olduğundan ve düze çıkışı şişme gözlemlendiğinden bu etki çok sınırlı kalmaktadır [45]. Oryantasyonu belirleyen 2 önemli parametre; soğutma hızı ve deformasyon oranıdır [25]. Çift kırılma (Δn), lif eksenine paralel kırılma indisi (n_z) ve dik yöndeki kırılma indisi (n_r) arasındaki farkı ifade etmektedir (Eşitlik 1.6) ve oryantasyonun ölçüsüdür [50].

$$\Delta n = n_z - n_r \quad (1.6)$$

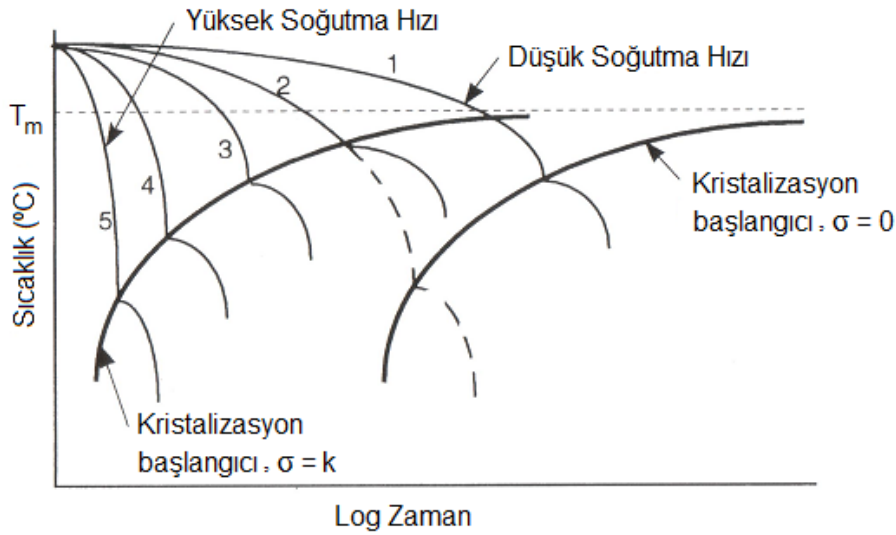
Kristalizasyon; lif çekim işlemi esnasında oryantasyonun artmasıyla, birbirine paralel hale gelen makromoleküllerin soğuma ile birlikte düzenli kristal yapı almasıdır [51, 52]. Eriyikten çekimle üretilen lifler yarı-kristalin yapıdadır. Lifler, makromoleküllerin daha düzenli yerleştiği kristal bölge ve düzensiz yerleştiği amorf bölgeden meydana gelir (Şekil 2.8) [53].



Şekil 2.8 : Lifin moleküler yapısı: (a) Nagasawa tarafından önerilen model, (b) Poliamid-6 için geliştirilmiş model [53].

Makromoleküler zincirler, oldukça uzun olduklarından birçok kristal yapısı içerisine girer ve tekrar amorf bölgeye çıkarlar. Bu sayede kristalin bölgeleri de birbirine bağlamış olurlar. Saçaklı misel modeli yarı kristalin polimerlerin ve liflerin davranışını açıklamakta oldukça başarılıdır [52]. Lif içerisindeki kristal bölge oranı, lifin rijitliğini, aşınma dayanımını, çekme dayanımını ve boyutsal stabilitesini belirlerken, amorf bölge oranı filamentin esnekliğini ve plastikliğini belirler [54]. Birçok yarı kristalin polimerler % 40-75 arasında kristalize olurlar[52].

Polimerde gerçekleşen kristal bölge oranı temel olarak sıcaklık, moleküler ağırlık ve moleküler yapıya bağlı olarak değişmektedir [52]. Kristalizasyon lif çekim işlem koşullarından da etkilenmektedir. Filamente uygulanan gerilme arttırıldığında, kristalizasyon daha yüksek sıcaklıkta başlamakta, kristalleşme hızı ve toplam kristal bölge oranı artmaktadır [25, 51]. Düzeden lif çıktıktan sonra filemente uygulanan germe-çekme işlemi de polimer zincirlerin oryantasyonunu ve kristalizasyon oranını arttırmaktadır [52]. Ayrıca lif çekim hattında uygulanan soğutma hızı da kristalizasyon üzerinde oldukça etkilidir. Yavaş bir soğutma hızında elde edilen kristalleşme oranı, hızlı soğutmaya kıyasla yüksektir (Şekil 2.9). Artan kristalite oranı liflerin modülünün ve çekme dayanımının artmasını sağlar [52].



Şekil 2.9 : Lif çekim işleminde uygulanan gerilme ve soğutma hızının kristalizasyon üzerindeki etkisi [25].

Kristalizasyon nedeniyle polimer eriyikteki uzun zincirlerin yavaş-yavaş birbirine bağlı hale gelmekte olduğu ve küçük kristallerin fiziksel çapraz bağ gibi davrandıkları ifade edilmiştir [55]. Bu bağlar belirli bir seviyeye ulaştığında eriyiğin

viskozitesi yükselmekte ve yapı akışkanlığını kaybederek katılaşmaktadır. Shimizu ve arkadaşları viskozite ve kristalizasyon arasındaki ilişkiyi açıklamak için amprik bir eşitlik geliştirmişlerdir (Eşitlik 1.7) [56].

$$\eta(T, \dot{\epsilon}, \theta) = \eta(T, \dot{\epsilon}) \exp(c \cdot \theta^d) \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte; c ve d sabit, $\eta(T, \dot{\epsilon}, \theta)$, belirli bir θ rölatif kristalitenin olduğu andaki viskozite değeri, $\eta(T, \dot{\epsilon})$, kristalizasyon başlamadan önceki viskozite değeridir. Kristalizasyon oluşumuyla viskozitenin ani şekilde yükseldiği belirtilmiştir [25]. Sıcaklık ve amorf-kristalin bölge oranlarına göre polimerler oldukça farklı fiziksel ve mekanik özellik gösterirler [52]. Polimerdeki katkı, dolgu malzemeleri ve safsızlıklar da polimerin kristalitesini etkilerler [57].

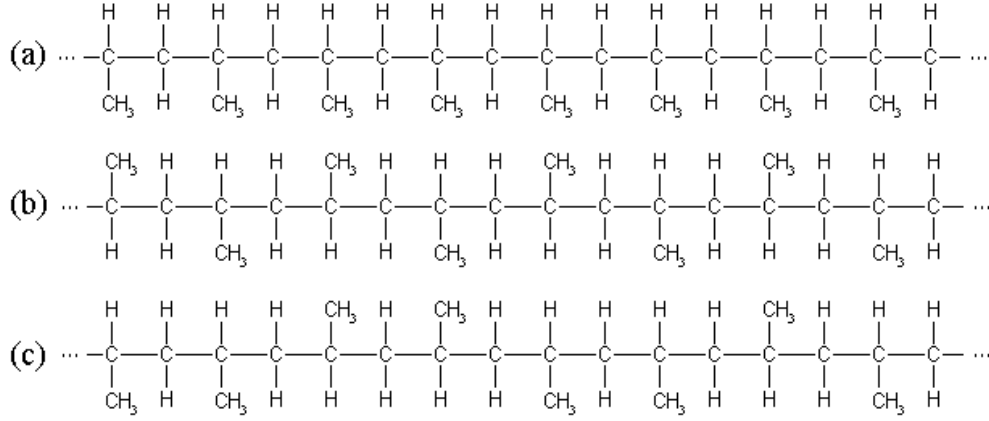
2.3.2 Polimer matrisler

Aşağıda teze konu olan 2 tip polimerin özellikleri sunulmuştur.

2.3.2.1 Polipropilen

Tekstil lifleri üretilebilecek lineer yapıdaki polipropilen 1954 yılında Natta tarafından bulunmuştur [58]. Propilenin ($\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_3$) Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen TiCl_3 etkisi ile çift bağının açılarak, açık kalan uçlara $-\text{CH}_3$ ve $-\text{H}$ radikallerinin bağlanması ile polimerizasyon gerçekleşir [48]. İlk ticari PP lifleri 1961’de piyasaya sunulmuştur [58].

Polipropilenin (PP) molekül zincir yapısı Şekil 2.10’daki gibi 3 temel şekilde olabilmektedir. İzotaktik ve sindiotaktik dizilişler çok düzenlidir ve kristalin bölge oluşturmaktadırlar. Ataktik PP ise amorf yapıdadır. Bu nedenle molekül ağırlıkları aynı olsa dahi farklı molekül zincir yapısına sahip PP polimerlerden elde edilen liflerin gerilme – uzama eğrileri birbirinden oldukça farklıdır [58]. İzotaktik PP polimer yapısı lif çekimi için uygundur [48]. Lif çekiminde kullanılan polipropilenin, izotaktik PP oranı % 88-97 arasında değişir [59].



Şekil 2.10 : PP molekülün zincirinin farklı düzenlemeleri, (a) izotaktik, (b) sindiotaktik, (c) ataktik [25].

Poliolefinler çok geniş molekül ağırlıklarında üretilirler. Poliolefinlerin molekül ağırlıkları (M_w), 50.000 – 1.000.000 g.mol⁻¹ arasında değişir [48]. Lif çekilebilir ticari polipropilenin molekül ağırlığı, 100.000 – 300.000 g.mol⁻¹ aralığında olmalıdır [46]. Monofilament üretiminde kullanılan polipropilenin molekül ağırlığı 600.000 g.mol⁻¹'e kadar çıkabilmektedir [53].

Polipropilen eriyikleri çok güçlü viskoelastik yapıdadır. Bu nedenle eriyikten çekimleri poliamid ve poliestere göre farklıdır. Molekül ağırlığı ve molekül ağırlık dağılımı arttıkça yapı psödoplastik hale gelir. Eriyikten çekim esnasında polimer yapıda oluşan kristal bölge oranı; molekül ağırlığına, polipropilenin üretim yöntemine (süspansiyon polimerizasyonu, gaz faz polimerizasyonu), sıcaklığa ve sarım hızına bağlıdır [48]. Ayrıca soğutma hızı da kristaliteyi etkiler. Hızlı soğutmada küçük kristaller oluşurken, yavaş soğutmada daha büyük kristaller oluşur [58]. Oryantasyon ise; eriyiğin viskozitesi, sıcaklığı, her bir düze deliğindeki polimer çıkışı, soğutma havasının hızı ve filament inceliğine göre değişmektedir [48].

Polipropilen oldukça ucuz bir liftir. Başta teknik tekstil uygulamaları olmak üzere sınırlı miktarda konfeksiyon ve ev tekstilinde kullanımı mevcuttur. Ezilmeye karşı direnç göstermesi ve kolay temizlenebilmesine bağlı olarak halılarda önemli kullanım alanına sahiptir. Halat, kord, halı tabanları, döşemelik kumaş, jeotekstil, filtrasyon malzemesi, otomotiv kumaşları, tarım ve bahçe malzemesi, atılabilir bebek bezi, tıbbi bakım malzemesi ve koyucu kumaşlar gibi geniş kullanım alanına sahiptir [50,164]. PP liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de sunulmuştur.

Çizelge 2.1 : PP liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [58].

Özellik	Lif Yapısı		
	Monofilament	Multifilament	Kesikli
Tenasite (cN/tex)	-	26.5-44.1	
Çekme Dayanımı (kg/cm ²)	-	2450-4200	
Kopma Uzaması (%)	15-25	20-30	20-35
Yoğunluk (g/cm ³)	0.9-0.91 (orta kristalite) --- 0.92-0.94 (yüksek kristalite)		
Erime Sıcaklığı (°C)	160-170	160-170	160-170
Büzülme	Kaynar suda 20 dk.'da % 15 çeker	Kaynar suda 20 dk.'da % 0-10 arasında çeker	
Alevde Yanma	Aleve yaklaştırıldığında tutuşur ama uzaklaştırıldığında kendi kendisini söndürür.		
Isıl İletkenlik	Isıl iletkenliği en düşük ticari liftir.		
Güneş Işığının Etkisi	Güneş ışığı havadaki oksijenin etkisini artırarak lif yapısını bozabilir. Ancak stabilizatörlerle bu engellenir.		
Asit ve Bazlara Dayanım	Mükemmel		
Organik Çözücülerin Etkisi	Mükemmel		
Mikroorganizmalara Dayanım	Mikroorganizmalar sadece küçük oranlarda yüzeyde oluşabilir, yapı içerisine giremez.		
Elektriksel Özellikleri	Mükemmel yalıtım malzemesidir		

2.3.2.2 Poliamid

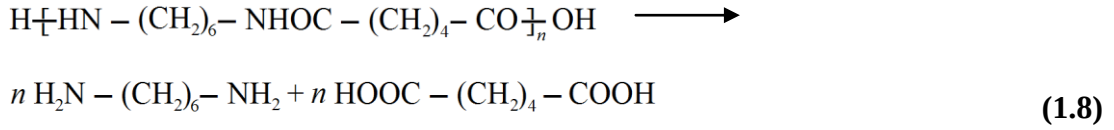
Poliamidler bir diamin ile dikarboksilik asidin kondenzasyon reaksiyonu sonucu ya da kaprolaktamın halka açılması reaksiyonu ile oluşur. Kondenzasyon reaksiyonu sunucunda oluşan polimer zincir CONH-R-NHCO-R' yapısındadır [58]. R ve R' grupları; alifatik, alisiklik veya aromatik karışımlardır ve bunların yaptığı amid bağlarının %85'ten azı doğrudan 2 aromatik halkaya bağlandığında poliamid, %85'ten fazlası bağlandığında aramid lifleri elde edilir [51]. Lif çekilebilir poliamid polimerlerin polimerizasyon derecesi (n) 130-250 arasında olmalıdır [48].

Poliamidler monomerlerindeki karbon atomu sayısına bağlı olarak isimlendirilirler. 6 karbonlu Hegzametilen diamin ve 6 karbonlu adipik asitin oluşturduğu poliamid,

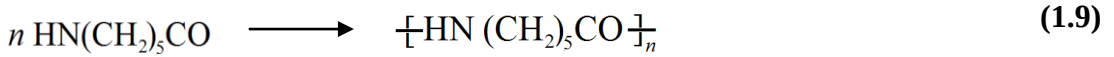
Çizelge 2.2 : PA6 liflerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri [58].

Özellikler	Lif Yapısı		
	Standart	Yüksek dayanım	Kesikli
Tenasite (cN/tex)	39.7-51.2 (kuru) 36.2-45.0 (yaş)	66.2-73.3 (kuru) 47.7-62.7 (yaş)	33.6-48.6 (kuru) 30.9-41.5 (yaş)
Çekme Dayanımı (kg/cm ²)	5110-5880	7700-8400	—
Kopma Uzaması (%)	23-42.5 (kuru) 27-34 (yaş)	16-19 (kuru) 19-22 (yaş)	23-50 (kuru) 31-55 (yaş)
Esnek Geri Dönme (%)	% 6-8 uzamada %100, %10 uzamada %85	—	—
Başlangıç modülü (cN/tex)	309-441.5	—	—
Yoğunluk (g/cm ³)	1.14	—	—
Erime Sıcaklığı (°C)	215	—	—
Alevde Yanma	Aleve tutulduğunda damlalar halinde düşer.		
Güneş ışığının etkisi	Bir miktar dayanımında azalma ve beraberinde lifte sararma gözlenir.		
Asitlere Karşı Dayanım	Sıcak mineral asitler, lifi dekompoze ederler. % 5'lik kaynar hidroklorik asitte, ve konsantre hidroklorik, sülfürik ve nitrik asitte soğukta çözünür.		
Bazlara Karşı Dayanım	Mükemmel		
Organik Çözücülerin Etkisi	Konsantre formik asit, fenol ve kresolde çözünür.		
Mikroorganizmalara Dayanım	Çok iyi		
Elektriksel Özellikleri			
- Yüzey direnci	2.0 x 10 ¹² MΩ		
- Özdirenç	2.6 x 10 ⁸ MΩ		

PA6.6 olarak isimlendirilir (Eşitlik 1.8). Adipik asit yerine 10 karbonlu sebasik asit kullanılırsa PA 6.10 elde edilir.



Poliamid 6, kaprolaktam monomerinin halka açılması reaksiyonu ile oluşur. Polimerizasyonda kaprolaktam halkaları açılır ve açılan halkalar birbirine bağlanarak polimer molekül zincirini oluştururlar (Eşitlik 1.9).



Kaprolaktamın polimerizasyonu, kuru işlem veya hidrolitik (sulu) işlem ile gerçekleştirilebilmektedir [58,51]. Ticari hale gelmiş PA 6 lifleri; normal dayanım ve yüksek dayanım olmak üzere iki gruba ayrılırlar [58]. Poliamid 6 lifinin mekanik özellikleri, kristal bölge oranı ve oryantasyona bağlıdır. Çekim işlemi sonrası ısıfiksaj uygulanarak kristal bölge oranı ve kristallerin büyüklüğü arttırılmaktadır [53]. Çizelge 2.2’de normal, yüksek dayanım ve kesikli PA6 liflerinin özellikleri sunulmuştur.

2.3.3 Nanokompozit yapılarda kullanılan katkı malzemeleri

Karbon nanotüpler, seramik tozları, metal nano tanecikler, silikatlar vb. malzemeler polimerik nanokompozit eldesinde en sık kullanılan takviye malzemeleridir [60,61].

2.3.3.1 Karbon nanotüpler

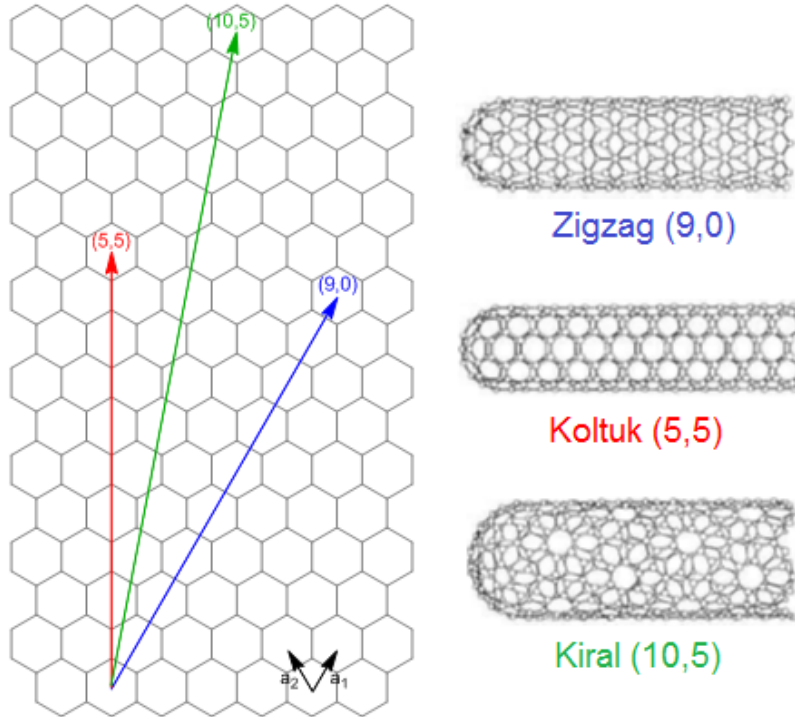
Karbon nanotüpler (CNT) ilk olarak 1991’de Iijima tarafından keşfedilmiştir [62]. CNT’ler karbonun bir allotropudur [63]. CNT’ler; eşsiz mekanik, elektriksel, optik ve ısıf özelliklere sahiptirler (Çizelge 2.3) [63,64]. CNT’lerin keşfinden bu yana; gerek nanotüp yapısını ve yüzeyini geliştirmek, gerekse de uygulama alanlarını genişletmek adına çok sayıda araştırma yapılmıştır [65-67].

CNT’ler; kovalent bağlı karbon atomlarından oluşmaları, yüksek elastik modülü ve çekme dayanımına sahip olmaları, düşük çap, yüksek boy/çap oranı ve yüksek özgül yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle düşük özgül ağırlıklı polimerik matrisli nanokompozit malzeme üretimi için ideal takviye elemanlarıdır [27,64,68].

Çizelge 2.3 : Karbon nanotüplerin grafit ile kıyaslamalı teorik ve deneysel özellikleri [63].

Özellik	CNT	Grafit
Özgül ağırlık	0.8 g.cm ⁻³ (SWCNT) 1.8 g.cm ⁻³ (MWCNT)	2.26 g.cm ⁻³
Elastik Modül	~ 1 TPa SWCNT ~ 0.3 - 1 TPa MWCNT	1 TPa (düzlemde)
Çekme Dayanımı	50-500 GPa SWCNT 10 – 60 GPa MWCNT	
Elektriksel Direnç	5-50 $\mu\Omega$.cm	50 $\mu\Omega$.cm (düzlemde)
Isıl İletkenlik	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (teorik)	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (teorik)
Isıl uzama	İhmal edilebilir (teorik)	-1 x 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (düzlemde)
Isıl stabilite	> 700 °C (havada) 2800 °C (vakumda)	450 - 650 °C (havada)
Özgül yüzey alanı	10-20 m ² g ⁻¹	

CNT'ler temel olarak, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT) olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar [33,34]. SWCNT'ler, tek tabakalı grafit yüzeyin helisel formda kıvrılması ile oluşturulur. Kıvrılma ekseninin doğrultusuna göre, zigzag, koltuk ve kiral formda nanotüp yapıları oluşurlar (Şekil 2.11) [66,69].



Şekil 2.11 : Farklı SWCNT formları [66].

Grafit, yarı-iletken bir malzeme iken, oluşan bu nanotüp formları kıvrılma ekseninin doğrultusu ve oluşan SWCNT'ün boyutlarına göre farklı elektriksel özellik sergilerler. Koltuk formda SWCNT yapılar iletken iken, zigzag formda SWCNT yapılar yarı-iletken özellik gösterirler. SWNT'lerin çapları 1-2 nm aralığında ve uzunlukları 1000 nm'ye kadar ulaşabilmektedir [33,68].

MWCNT'ler ise çok tabakalı grafit yüzeyin eş eksenli olarak helisel formda kıvrılması ile oluşur (Şekil 2.12) [63]. MWCNT'lerin iç çapları minimum 2,2 nm, grafit tabakaları arasındaki mesafe 0,34 nm ve dış çapları 4-50 nm olacak şekilde oluşurlar. Boyları ise birkaç mikrona kadar çıkabilmektedir [33,34,63].



Şekil 2.12 : MWCNT'ün TEM görüntüsü [70].

Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), kimyasal buhar depozisyon yöntemi ile seri üretimi kolay olduğundan ticari uygulamalarda tercih edilmektedir. Elektrostatik önleyici uygulamalar, elektromanyetik parazitlenmeye karşı koruma, düşük özgül ağırlıklı dayanıklı nanokompozit üretimi, MWCNT'ler için önemli uygulama alanlarıdır [3,11,64,71,72].

2.3.3.2 Karbon nanotüp katkı polimerik nanokompozitler

Polimerik matrislerde karbon nanotüplerin kullanımı oldukça yaygındır. Polimerlere CNT ilave edilerek, elektriksel iletkenlik, dayanım, elastisite, katılık sağlanmasına yönelik 1995'ten bu yana çok sayıda araştırma yapılmaktadır [26,28,44,71,73].

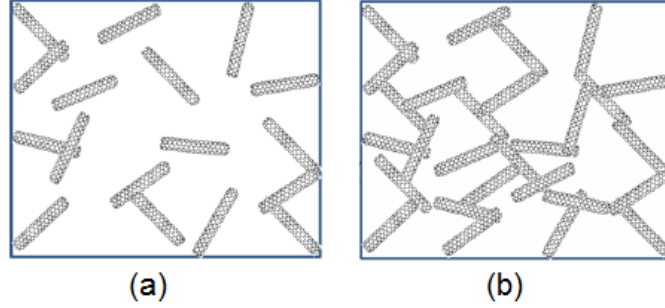
CNT takviyeli nanokompozitlerin mekanik özelliklerini belirleyen birçok etken mevcuttur. Bu etkenler, CNT'lerin dispersiyonu, CNT-polimer ara yüzey yapışması ve CNT'lerin yönelişi olarak sıralanabilir. Bunlar içerisinde, CNT'lerin dispersiyon ve CNT-polimer ara yüzey yapışması en önemli iki etkindir [28,74]. CNT'ler çok iyi dispers edilmelidir. Homojen bir yapı oluşturulamadığında CNT agregalar oluşmakta, nanokompozit yapı bir kuvvete maruz kaldığında uygulanan gerilme CNT'ün kendisine gelmeden agrega halinde bulunan CNT'lerin kolayca birbirinden ayrılmasına neden olmaktadır[74]. Mekanik özelliklerin geliştirilmesi için, polimer-CNT arasındaki yük transferinin iyi olması gereklidir. Aksi takdirde nanotüpler birer boşluk veya çatlak gibi davranarak, bölgesel gerilme yoğunluklarının oluşmasına neden olurlar ki bu durumda CNT'lerin nitelikli özelliklerinden faydalanılamaz [75].

CNT'lerin homojen şekilde matris içerisine yerleştirildiği nanokompozit malzemelere bir dış kuvvet uygulandığında, yükün matristen CNT'e iletilmesinde 3 temel mekanizma söz konusudur.

- a) Mikro-mekanik bağlanma: İki yüzey arasında pürüzlülük nedeniyle sürtünmeye dayalı bağlanmadır. Nanotüpler atomik düzeyde pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğundan çok etkili değildir. Ancak, CNT boyunca doğal düzensizlikler (çaptaki varyasyonlar, eğrilikler) bu mekanizmaya katkı sağlamakta ve CNT-matris etkileşimini mekanik bağlanma yardımıyla sağlamaktadır.
- b) Kimyasal bağ ile bağlanma: Çeşitli yöntemlerle yüzeyi aktifleştirilmiş CNT ile polimerin aktif grupları arasında iyonik ve kovalent bağlar oluşturarak transferi sağlanmaktadır
- c) Zayıf van der Waals bağları ile bağlanma: CNT-polimer arasında kimyasal bağ oluşturulmayan durumlarda yük transferi, CNT-polimer arasında oluşan elektrostatik ve van der Waals kuvvetleri yardımıyla sağlanmaktadır [27].

CNT'lerin 500'ü bulan boy/çap oranı, onların polimerik matris içerisinde bir yönde yönelmesini de sağlamakta, eksenel bir iletkenlik elde edilebilmesine fırsat vermektedir. İletken nanotanecek katkılı polimerik nanokompozitlerde iletkenlik elde edebilmek için, iletken nanotaneceklerin polimer matris içerisinde üç boyutlu iletken ağ yapı oluşturması gereklidir (Şekil 2.13). Polimerik matris içerisinde bu ağ oluşturabilecek minimum nanotanecek konsantrasyonu, “perkolasyon eşiği” olarak

tanımlanır [64]. Tanecik boyutu ve boy/en oranı perkolasyon eşiği üzerinde etkilidir [7]. Boy/en oranı arttıkça perkolasyon eşiği düşmektedir. Yuen CNT-poliimid nanokompozit yapıda %7 seviyesinde, Sung ise CNT-polikarbonat nanokompozitlerde %5 seviyelerinde perkolasyon eşiği tespit etmişlerdir [76,77].

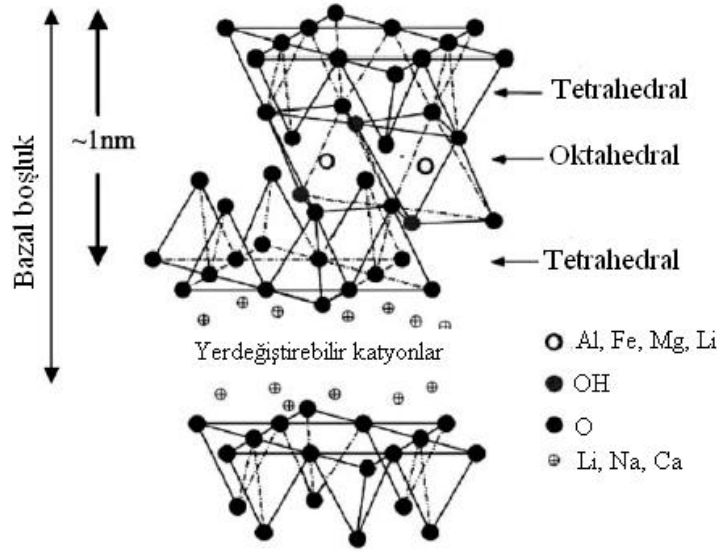


Şekil 2.13 : Kompozit malzemelerde perkolasyon kavramı:
(a) izole tanecikler, (b) perkolasyon [78].

Nanotaneceklerin polimerik matris içerisindeki dağılımı ne kadar homojen ise perkolasyon eşiği o kadar düşük olmaktadır. Düşük perkolasyon oranı; polimerin fiziksel özelliklerinin korunmasını sağlamakta, aynı zamanda maliyetleri azaltmaktadır [7,73].

2.3.3.3 Kil minerali

Killer, volkanik küllerin uzun bir süreç içinde havadan etkilenmesi ve hidrotermal kimyasal tepkimeler sonucu doğada oluşan minerallerdir ve dolayısıyla, oluşumlarında doğal bir varyasyon söz konusudur. Çoğu killer, tabakalı yapıda alümina silikatlarıdır. Tetrahedral SiO_4 silika ve oktahedral AlO_6 alüminyum çeşitli killerde farklı şekillerde bağlanır. Smektit mineralinde iki silika tetrahedral tabakası arasında yer alan bir oktahedral alümina tabakasından oluşan birimler üst üste dizilerek bir araya gelmiştir (Şekil 2.14). Oktahedral birimlerin merkezinde alüminyum atomu yer alır; köşelerde oksijen atomları ve kısmen de hidroksil iyonları bulunur. Bir smektit mineral biriminin teorik formülü, $(\text{OH})_4 \text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ olarak bilinir [79]. Smektit mineralinin en yaygını montmorillonittir (MMT) [35,80].



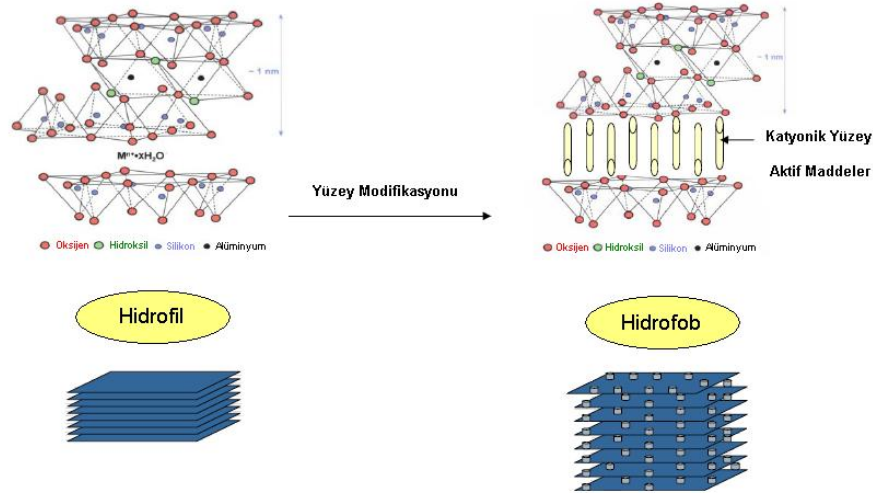
Şekil 2.14 : Smektit minerali [35].

Kil mineralinde alümina ve silika tabakaları arasında kuvvetli bir iyonik bağ olmasına karşın, tekrarlanan birim tabakalar, birbirlerine zayıf Van der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Birim hücrelerin içlerindeki Si ve Al atomları daha az değerlikli atomlarla yer değiştirebilirler [18]. Al^{+3} yerine Fe^{+2} , Mg^{+2} , Li^{+2} gibi iyonlar veya Si^{+4} yerine Al^{+3} iyonunun gelmesi ile yapıların elektriksel dengesi bozulur ve + yük eksikliğinden dolayı yüzeyler negatif yüklü olur. Negatif yükler, çevrelerinde bulunan katyonları adsorblarlar. Bu katyonlar yük dengesi sağlarlar ve zayıf bağlarla yüzeye tutunurlar. Adsorblanan bu katyonlar ortama eklenen başka katyonlarla yer değiştirebilirler. Bu nedenle bunlara, yer değiştirebilir katyonlar denir. Kil mineralinin 100 gramında bulunan değişebilir katyonların mili eşdeğer molar kütle sayısı (meq), katyon değiştirme kapasitesi (KDK) olarak tanımlanır. Smektit minerali, katyon değiştirme kapasitesi en yüksek killerden biridir ve 80 – 120 meq/100g aralığında değişmektedir [35].

Smektit mineralinde tabakaların kalınlığı yaklaşık 1nm olup, bazal boşlukları 1,2 ile 1,4 nm arasındadır [35], boy/en oranları ise tipik olarak 100–1000 kat arasında değişir [81]. Teorik olarak hesaplanan özgül yüzey alanı yaklaşık $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 'dir [82]. Killerin özgül ağırlıkları ise ortalama $2,6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 'tür. Smektit mineralleri tamamen rijit olmayıp, belirli ölçüde esnekliğe sahiptirler.

2.3.3.3.1 Organokil eldesi

Kilin polimer matris içerisinde homojen dağılabilmesi ve tabakaların birbirinden tamamen ayrılabilmesi için kil mineralinde, tabakalar arası mesafenin açılması ve hidrofil kil yapısının hidrofob hale getirilmesi gereklidir. Tabakalar arası mesafenin açıldığı bu hidrofob kil yapılarına, organokil adı verilir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 : Kilin yüzey modifikasyonu [83].

Kil tanecikleri yüzeyindeki yer değiştirebilir katyonlar nedeniyle yüklü yapıdadır. Polimerler ise hidrofob karakterdedirler. Polimer matrisli nanokil kompozitlerin oluşturulabilmesi için hidrofob polimer matris ile hidrofil kil takviyesi arasındaki yüzey polarite uyumsuzluğunun giderilmesi gereklidir. Bu uyumsuzluk giderilmediği takdirde, kil tanecikleri, polimer içerisinde homojen dağılamazlar, agrega oluşma riski artar ve yüksek özgül yüzey alanına sahip olmalarına rağmen polimerlere yeterli takviyelendirme etkisi sağlayamazlar [18,35,43,80].

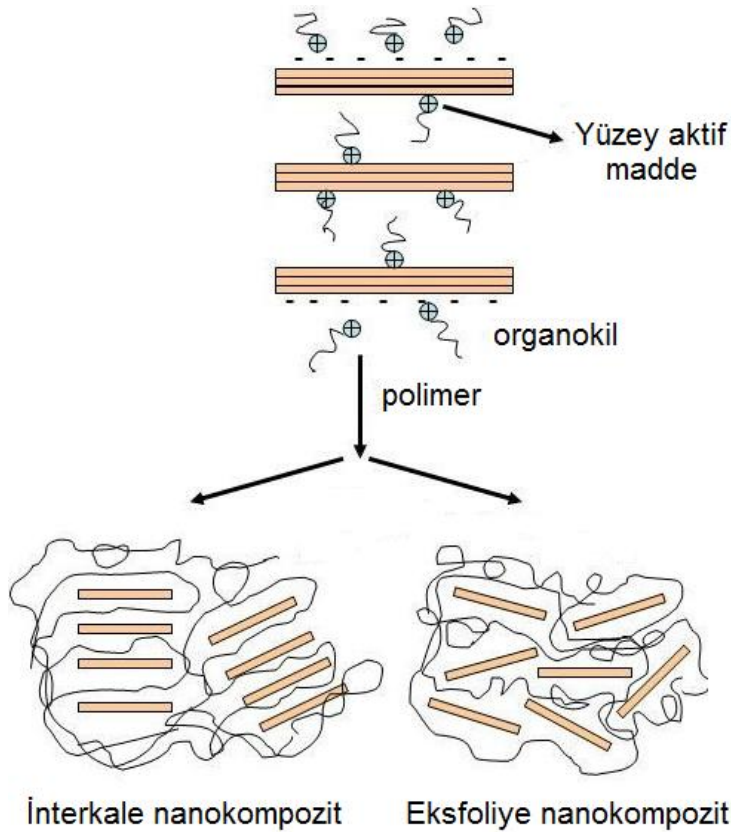
İlk olarak 1987’de Fukushima ve Inagaki, yüzey aktif madde olan alkilamonyum ile tabakalı silikat yapısı içerisinde bulunan katyonların yer değiştirmesi suretiyle polimer-kil arasındaki yüzey polarite uyumsuzluğun giderilebildiğini ifade etmişlerdir [84]. Günümüzde sıkça kullanılan ticari organokiller, organik amonyum tuzları ile katyonların yer değiştirmesiyle oluşturulan organokillerdir [80]. Yüzey polarite uyumsuzluğunun giderilmesi için yapılan ön işlem aynı zamanda tabakalar arası mesafeyi de artırır. Bu sayede polimerlerin, ön işlem görmüş kil tabakaları arasına yerleşmeleri kolaylaşır [18]. Polimerlerle killerin doğrudan karıştırılmasında, maleik anhidrit aşılannmış oligomerlerin bir uyumlaştırıcı olarak kullanılması

yaygındır. Bu uyumlaştırıcılar, önemli oranda polar gruplar (-OH, -COOH) içermektedir. Bu polar gruplar kil tabakaları arasına yerleşebilmekte, kil tabakalarında bulunan oksijen gruplarına hidrojen bağı veya diğer kimyasal bağlarla bağlanabilmektedir [81].

Killer; ilaç sanayiinde, kozmetik sanayiinde, atık su arıtımında, gaz bariyer özellikli film üretiminde, çeşitli sektörlerde (kağıt, boya, cam) dolgu malzemesi olarak ve nanokompozit malzeme üretiminde kullanılmaktadır [80,85].

2.3.3.2 Nanokil katkılı nanokompozit yapılar

Polimer/kil nanokompozit yapılar, inorganik kil nanotaneceklerinin polimer matrislere ilave edilerek oluşturulduğu hibrit malzemelerdir. Polimer/kil nanokompozit yapılar, polimer matris içerisindeki kil taneciklerinin tabakalar arasındaki mesafesine göre interkale ve eksfoliye nanokompozit yapılar olarak adlandırılırlar (Şekil 2.16) [35].



Şekil 2.16 : Kil-polimer nanokompozitlerde interkale ve eksfoliye nanokompozit oluşumu.

İnterkale nanokompozit yapıda polimer, kil tabakaları arasına ince moleküler bir katman olarak yerleşir ve kil tabakaları arasındaki boşluğu bir miktar genişletir. Smektit mineralleri için tabaka kalınlığının 1nm'den 1,5 nm ve üzerine çıkarıldığı, tabakaların ise birbirinden ayrılmadığı yapı interkale olarak adlandırılır [35]. Polimer ile interkale haldeki kilin karıştırılması esnasında mesafenin arttırılmasıyla zayıflayan tabakalar arası bağlar, polimer-kil arayüzeyinde oluşan kayma kuvvetlerine karşı koyamazlar ve tabakalar birbirinden tamamen ayrılırlar [15,86]. Tabakaların tamamen birbirinden ayrıldığı form, eksfoliye nanokompozit formdur ve tabakalı kil yapısından en efektif bu formda faydalanılır (Şekil 2.16) [81].

Nanokil katkılı polimerik nanokompozitler, yüksek elastik modül, dayanım, katılık, darbe dayanımı, ısıl dayanım, düşük gaz geçirgenliği, güç tutuşurluk, iyi biyo-bozunurluk ve iyi boyanabilirlik özellikleri gösterirler [16,42,43,81,87-89]. Genellikle % 2-3 kil takviyesi ile elde edilen bu özellikler, polimerin yoğunluk ve saflığında bir değişikliğe neden olmazlar [89].



Şekil 2.17 : PP/kil nanokompozitlerinin otomobil parçalarında kullanımı: (a) M-Van basamak (ilk ticari kullanım) ve (b) Impala [38].

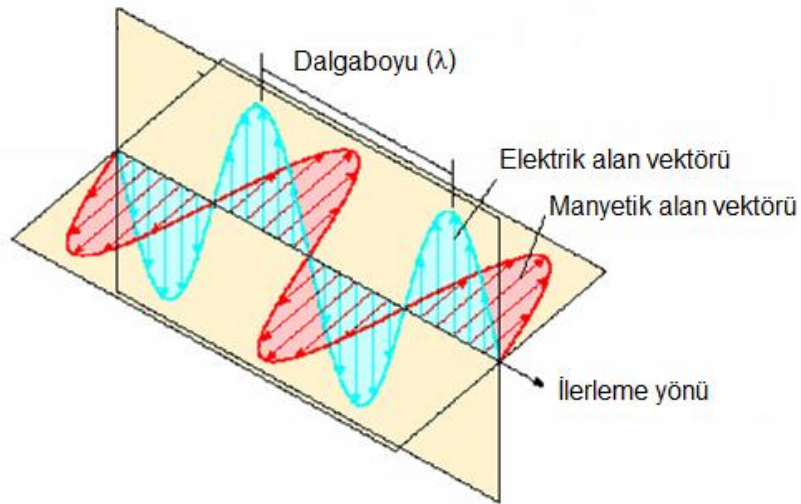
Kil takviyeli nanokompozitler, sahip oldukları yüksek dayanım ve katılık özellikleri nedeniyle ilk olarak otomotivde, benzin deposu, tampon, iç ve dış panellerde kullanım alanı bulmuştur (Şekil 2.17). Havacılık endüstrisinde (güç tutuşur paneller ve yüksek dayanımlı kompozitler), elektrik malzemelerinde (baskı devre kartları), içecek kutuları ve gıda paketlenmede, koruyucu kaplamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [35,38,80].

3. ELEKTROMANYETİK KALKANLAMA ve ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

Elektromanyetik kalkanlamanın anlaşılabilmesi için, elektromanyetik dalga kaynakları, elektromanyetik dalganın yapısı, ilerleyişi, elektromanyetik kalkanlamanın teorisi anlaşılmalıdır. Bu nedenle, temel kavramlar aşağıda özetlenmiştir.

3.1 Elektromanyetik Dalga

Güneş ve yıldırım gibi doğal kaynakların yanı sıra tüm elektrikli cihazlar güçlerine bağlı olarak çevrelerine elektromanyetik dalga yayarlar. Kablosuz iletişimin günümüzde birçok alanda yaygınlaşmasıyla birlikte, AM ve FM radyo vericileri, televizyon yayın istasyonları, cep telefonları, radar ve mikrodalga sistemleri gibi yapıların yaydığı elektromanyetik dalgalar her geçen gün artmaktadır. Bunların yanı sıra elektromanyetik dalgalar; bilgisayar devrelerinden, floresan lambalardan, elektrik motorlarından, güç hatlarından ve daha birçok kaynaktan yayılırlar [90].



Şekil 3.1 : Elektromanyetik dalga.

Elektromanyetik dalgalar, birbirlerine ve dalganın ilerleme doğrultusuna dik olarak salınım yapan elektrik (E) ve manyetik (H) alan vektörlerine sahiptirler (Şekil 3.1). Elektromanyetik dalgalar boşlukta ışık hızı ($c=3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$) ile yayılırlar.

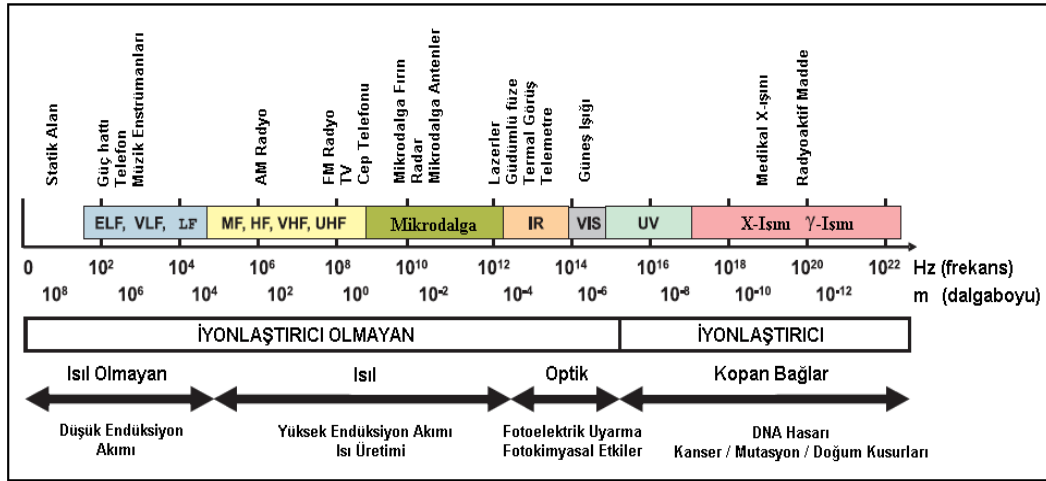
Elektromanyetik dalganın frekansı, f (Hz) ve periyodu, T (s) arasında ' $T=1/f$ ' eşitliği mevcuttur. Elektromanyetik dalga bu T süresince λ (metre) kadar ilerler ki bu da dalga boyu olarak ifade edilir. Dalga boyu (λ) ve frekans (f) arasındaki ilişki, Eşitlik 3.1 ile ifade edilir. [91].

$$c = \lambda \times f \quad (3.1)$$

Elektromanyetik dalgaların taşıdığı enerji (E); Planck sabiti ($h=6,6 \times 10^{-34}$ J.s) ve frekans değerine bağlı olarak Eşitlik 3.2 ile ifade edilir. Elektromanyetik dalganın frekansı arttıkça, taşıdığı enerji artmakta, dalga boyu ise azalmaktadır.

$$E = h \times f \quad (3.2)$$

Elektromanyetik dalgalar, dalga boyuna veya frekansına bağlı olarak sıralandırıldığında bir spektrum oluştururlar (Şekil 3.2). Elektromanyetik dalga spektrumu, düşük frekanstan yüksek frekansa doğru; radyo dalgaları, mikrodalga, kızılötesi, görünür ışık, morötesi, X-ışınları ve Gama (γ) ışınları olmak üzere yedi temel frekans aralığından oluşmaktadır.



Şekil 3.2 : Elektromanyetik dalga spektrumu, uygulama alanları ve etkileri [90].

Yüksek frekanslı morötesi elektromanyetik dalgalar ile X-ışınları ve Gama ışınları yüksek enerji taşımaktadırlar ve iyonlaştırıcı radyasyon olarak isimlendirilirler. Düşük frekanslı morötesi ışınlar ile daha düşük frekanstaki elektromanyetik dalgaların tümü iyonlaştırıcı olmayan radyasyon grubundadır.

Teknolojinin ve iletişim araçlarının yaygınlaşması nedeniyle özellikle radyo dalgaları ve mikrodalga frekanslardaki elektromanyetik dalgalar her geçen gün yoğunlaşmaktadır. Radyo dalgaları, 3MHz-3GHz frekans aralığındaki elektromanyetik dalgalardır. Radyo vericileri, cep telefonları, kablosuz bilgisayar ağları radyo frekans aralığında elektromanyetik dalga yayarlar [90]. Mikrodalgalar, 3GHz-400THz frekans aralığındaki elektromanyetik dalgalardır. Radar ve uydu sistemleri, mikrodalga fırınlar mikrodalga frekansta elektromanyetik dalga yayarlar.

3.2 Elektromanyetik Dalganın İlerleyişi

Elektromanyetik dalganın ilerleyişi Maxwell denklemleri ile açıklanır [91-93]. Maxwell denklemleri lokal denklemlerdir, elektromanyetik dalganın bileşenlerinin bir noktadaki ve bir andaki değerlerini birbirine bağlar [94]. Maxwell denklemleri; değişken manyetik alanın bir elektrik alan oluşturacağını ve değişken elektrik alanın da bir manyetik alan oluşturacağını ifade eder [91,94]. Maxwell denklemleri dört temel vektörel alana bağlı olan dört temel eşitlikten oluşur [91]. Bu dört temel vektörel alan Çizelge 3.1’de sunulmuştur.

Çizelge 3.1 : Elektromanyetizmada kullanılan vektörel alanlar, tanımları ve birimleri.

Alan Sembolü	Tanımı	Birimi
E	Elektrik alan	$N.C^{-1}$ veya $V.m^{-1}$
D	Elektrik akı yoğunluğu	$C.m^{-2}$
H	Manyetik alan	$A.m^{-1}$
B	Manyetik akı yoğunluğu	Tesla veya Weber. m^{-2}

Maxwell eşitliklerinin ikisi Gauss Yasası’ndan (Eşitlik 3.3 ve Eşitlik 3.4), biri Faraday Yasası’ndan (Eşitlik 3.5), diğeri ise Amper Yasası’ndan (Eşitlik 3.6) türetilmiştir [92,93].

$$\nabla \cdot D = \rho \quad (3.3)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (3.4)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.5)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \mathbf{J} \quad (3.6)$$

Eşitliklerde, ρ , serbest elektrik yük yoğunluğu (coulomb.m⁻³), $\mathbf{J}$, akım yoğunluğu (A.m⁻²), $(\nabla \times)$, vektörel diferansiyel operatör ve $(\nabla \cdot)$, skaler diferansiyel operatördür. Gauss yasasından türetilen Maxwell eşitliği, kapalı bir yüzeydeki elektrik akı yoğunluğunun yüzey integralinin, elektriksel yüke (Q) eşit olduğunu ifade etmektedir. Sonsuz küçük bir hacim için uyguladığında; belirli bir nokta için geçerli olan eşitlik bulunur (Eşitlik 3.3). Gauss yasasından türetilen diğer Maxwell eşitliği, kapalı yüzeydeki manyetik alanın toplam akısının sıfıra eşit olduğunu belirtmektedir (Eşitlik 3.4). Faraday yasasından türetilen Maxwell eşitliği (Eşitlik 3.5), elektrik alanın vektörel kaynağının, zamanla değişen manyetik akı olduğunu ifade eder. Amper yasasından türetilen Maxwell eşitliği (Eşitlik 3.6) ise, manyetik alanın kapalı bir halka boyunca çizgisel integralinin, o halka içinde kalan akım ile orantılı olduğunu ifade etmektedir [92,93].

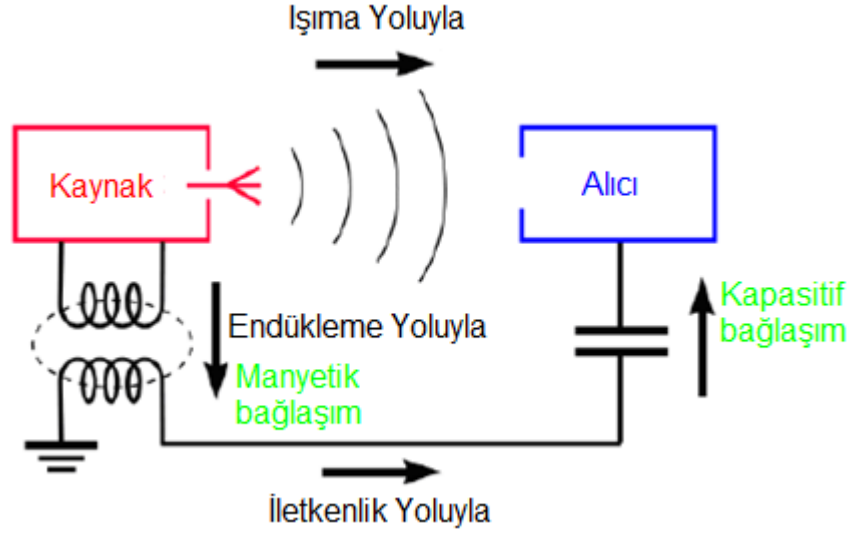
3.3 Elektromanyetik Kalkanlama İle İlgili Temel Kavramlar

3.3.1 Elektromanyetik karışım

Bir dış kaynaktan yayılan elektromanyetik dalganın (özellikle yüksek frekanstaki), elektrik devreleri üzerinde oluşturduğu, istenmeyen, bozucu etkiye elektromanyetik karışım (EMI) denir. Bu bozucu etkiye maruz kalan elektrik devresinin çalışmasının; tamamen engellenmesi, kesintiye uğraması veya performansının düşmesi söz konusudur [90,95]. Bir elektronik cihazdaki EMI, cihazın çalışma frekansı ile aynı frekansta yayılan elektromanyetik dalga nedeniyle gerçekleşir [96].

Askeri alanda ‘EMI’, karışıt güçlerin haberleşme ya da algılama amaçlı radyo frekans yayınlarının karıştırılması, kesintiye uğratılması veya bastırılması için elektronik harp amaçlı olarak kullanılabilir. Televizyon-radyo vericileri, cep telefonu baz istasyonları gibi cihaz ya da sistemler radyo frekans bandında karışım (RFI) neden olurlar [97]. Elektromanyetik spektrumda en sık radyo frekans bandında (10⁴ – 10¹² Hz) elektromanyetik karışım gözlemlenir [90].

Elektromanyetik dalga kaynağı ile alıcı arasındaki bağlaşımın türüne göre; iletkenlik yoluyla, ışıma yoluyla ve endükleme yoluyla etkileşim ile EMI gözlemlenir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 : Alıcı-verici bağlaşım türleri [97].

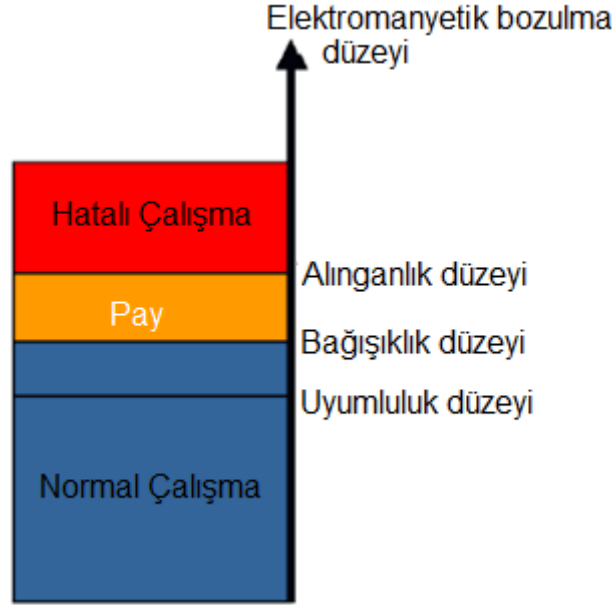
Enerji nakil hatları, tel, kablo, baskı devre kartları üzerindeki iletken yollar, metal cihaz kılıfları/kasaları iletkenlik yoluyla EMI oluşturabilmektedir.

Güneş patlamaları, şimşek/yıldırım gibi doğa olayları, yüksek gerilim hatları, endüksiyon fırınları, elektrik trafoları, televizyon/radyo ya da haberleşme amaçlı yayın yapan vericiler gibi unsurlar serbest uzay ya da hava aracılığıyla bağlantıda oldukları alıcı unsurlarda ışıma yoluyla EMI oluşturabilmektedir.

Elektrik trafosunun sarımları arasında ya da baskı devre kartlarındaki iletken yollar arasında endükleme yoluyla EMI oluşabilmektedir.

3.3.2 Elektromanyetik uyumluluk

Elektromanyetik uyumluluk (EMC); elektronik öğeler içeren ya da bu tür öğeler içermemekle birlikte elektrikle çalışan (motor, vb) bir cihaz ya da sistemin, kendi elektromanyetik ortamında, tolerans dışı elektromanyetik bozulmaya yol açmadan ve belirli bir seviyedeki elektromanyetik bozulmalardan etkilenmeden çalışabilme yeteneğini tanımlar. Sistemin elektromanyetik bozulmalardan etkilenmeden çalışabileceği üst sınır, uyumluluk düzeyi olarak isimlendirilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : Elektromanyetik bozulma düzeyleri.

Sistemin gereken kalite seviyesini düşürmeden çalışabileceği en yüksek elektromanyetik bozulma düzeyi; bağışıklık düzeyi, sistemin, kendinden beklenen görevleri yerine getiremeyecek ölçüde olumsuz etkilendiği elektromanyetik bozulma düzeyi ise alınganlık düzeyi olarak ifade edilir. Bağışıklık düzeyi ile alınganlık düzeyinin aynı olmadığı cihaz ya da sistemler, bu çalışma bölgesinde (pay bölgesi) kararsız bir tutum sergilerler.

3.3.3 Elektromanyetik kalkanlama

Elektromanyetik kalkanlama; elektromanyetik dalga kaynağı ile alıcı arasına iletken bir engel konularak elektromanyetik alan etkisini azaltma işlemidir. Geleneksel olarak metaller, kalkanlama malzemesi olarak kullanıla gelmiştir (Çizelge 3.2). Ancak, pahalı ve ağır olmaları, zamanla oksitlenmeye ve korozyona uğramaları, işlenmelerinin zor olması ve ısıl uzamalarının yüksek olması nedeniyle günümüzde tercih edilmemektedirler [98,99]. İletken tanecik içeren polimerik kompozitler veya metal kaplamalar elektromanyetik kalkanlama için en sık kullanılan yöntemlerdir. İletken taneciklerin polimerlere dolgu yapılması yöntemi yüksek dolgu oranı kullanıldığında efektif olmaktadır [98,100].

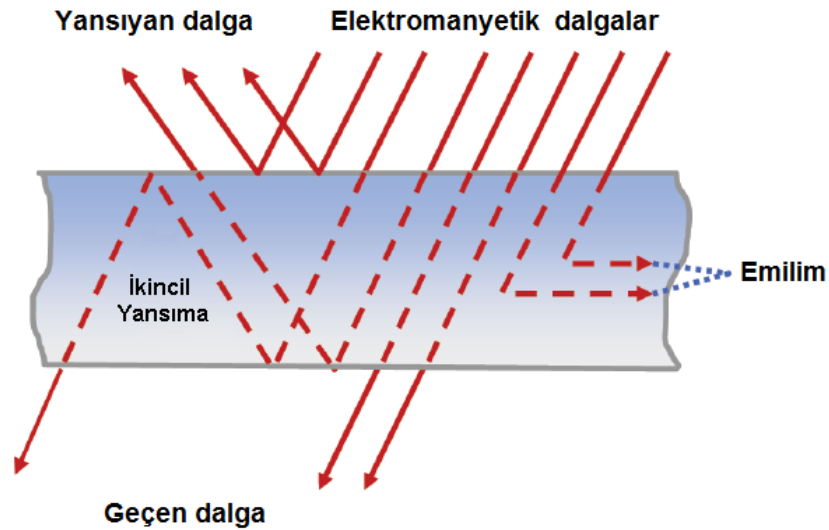
Çizelge 3.2 : Elektromanyetik kalkanlamada sıkça kullanılan malzemelerin iletkenlikleri [101].

Malzeme	İletkenlik, σ (S.m ⁻¹)
Gümüş	6.3×10^7
Bakır	5.9×10^7
Altın	4.5×10^7
Alüminyum	3.8×10^7
Kurşun	4.8×10^6
Kalay	9.2×10^6
Pirinç	$1.5 \times 10^6 - 3 \times 10^6$
Çelik	$5 \times 10^6 - 10^7$

3.3.3.1 Elektromanyetik kalkanlama mekanizması

Elektromanyetik dalga bir malzeme içerisinden geçerken alan şiddetinin azalmasına neden olan 3 temel mekanizma mevcuttur. Bunlar:

- Emilim ile azalma
- Yansıma ile azalma
- İkincil (iç) yansıma ile azalmadır (Şekil 3.5) [90,99,100]. İç yansımalar genellikle ihmal edilir.



Şekil 3.5 : Elektromanyetik dalgaların, bir bariyer ile karşılaştığındaki davranışı [90].

Elektromanyetik dalga yüzeye çarptığında malzeme içerisindeki yükleri kendi titreşiminde salınım yapmaya zorlar. Bu salınıma zorlanan kuvvetler anten gibi

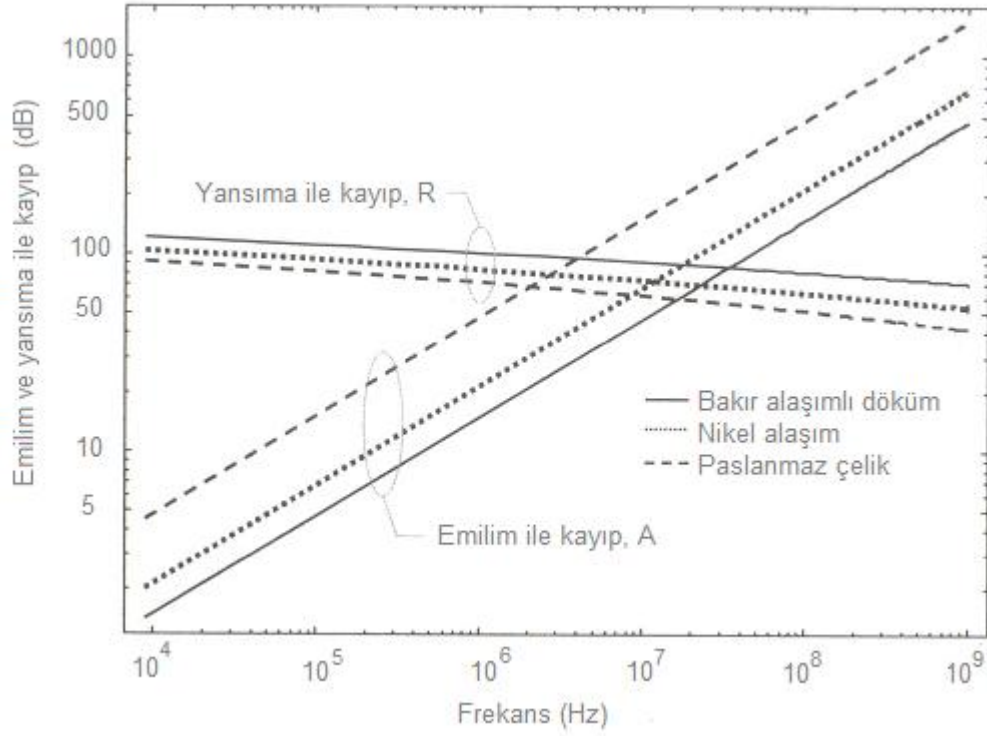
davranarak yansımaya neden olurlar. Aynı zamanda, salınım zorlanan yük ısıya dönüşerek emilim yoluyla da enerjinin azalmasına neden olur [90].

Metaller, yapılarında serbest elektronlar olduğundan esas olarak yansım mekanizması ile kalkanlama sağlarlar [95]. Yansım mekanizması; malzemenin iletkenliğine, manyetik geçirgenliğine ve dalganın frekansına bağlı, malzemenin kalınlığından bağımsızdır [90]. Elektromanyetik dalganın elektrik alan bileşeni iletken malzeme içerisinde ilerleme mesafesine bağlı olarak üssel olarak azalma gösterir. Elektrik alan bileşeninin $1/e$ değerine düştüğü mesafe kabuk derinliği (δ) ile ifade edilir (Eşitlik 3.7) [78,93,99,102,103].

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{\pi f \mu \sigma}} \quad (3.7)$$

Bu eşitlikte; f , elektromanyetik dalganın frekansı (Hz), μ : kalkanlama malzemesinin manyetik geçirgenliği ($H.m^{-1}$) ve σ , kalkanlama malzemesinin iletkenliğidir ($S.m^{-1}$). Bu eşitliğe göre kabuk derinliği, kalkanlama malzemesinin elektriksel iletkenliği, manyetik geçirgenliği ve elektromanyetik dalganın frekansı ile ters orantılıdır. Eşitlik 3.7'ye göre, elektriksel iletkenliği $5,9 \times 10^7 S.m^{-1}$ olan bakır bir levhanın 1 GHz frekanstaki elektromanyetik dalgaya karşı kabuk derinliği $2,09 \mu m$ olarak hesaplanır. İletkenliği $1,15 \times 10^7 S.m^{-1}$ ve manyetik geçirgenliği bakırın 100 katı olan nikel levhanın kabuk derinliği ise $0,47 \mu m$ olarak hesaplanır [103]. Elektromanyetik dalga, kalkan malzemesi içerisinde kabuk derinliğinden daha fazla ilerleyemediğinden, kabuk kalınlığından sonraki kısmın emilim mekanizması ile kalkanlamaya katkısı olmamaktadır.

Emilim mekanizması ile kalkanlama için, kalkanlama malzemesinde elektrik ve/veya manyetik dipoller bulunmalıdır [95]. Elektrik dipoller, yüksek dielektrik sabite sahip malzeme kullanarak (karbon tanecikler gibi), manyetik dipoller ise yüksek manyetik geçirgenliğe sahip malzeme kullanılarak (magnetit gibi) elde edilir [90,95].



Şekil 3.6 : 0.25 mm kalınlığındaki metal levhaların farklı frekanslardaki yansıma ve emilim mekanizmaları ile sağlanan kalkanlama [101].

Emilim mekanizması ile sağlanan kalkanlama, artan frekansla beraber artmakta iken yansıma ile sağlanan kalkanlama, artan frekansla azalmaktadır (Şekil 3.6) [96,101,103,104].

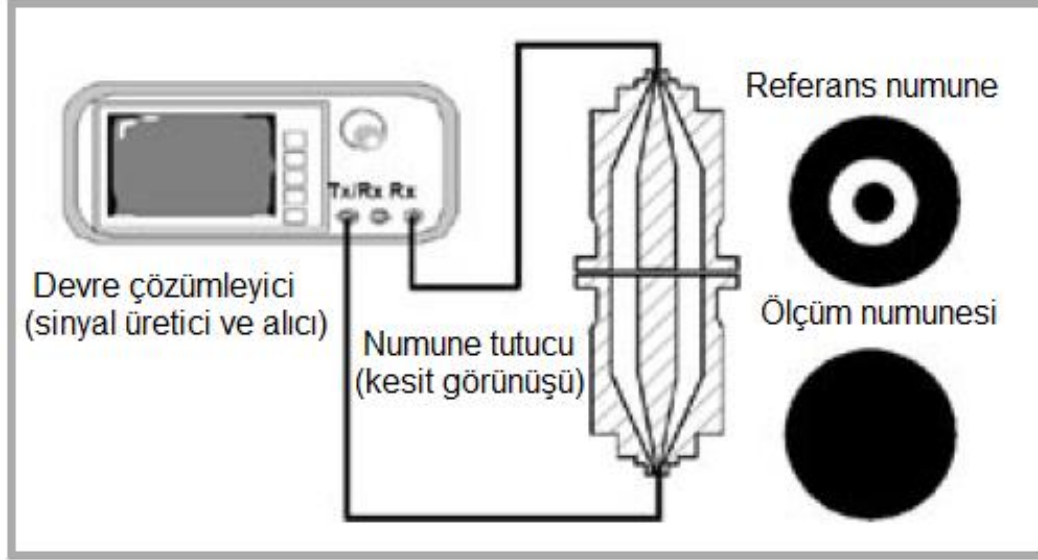
Günümüzde, elektronik cihazlar ve iletişim sistemlerinin hızla gelişmesi ve yayılması nedeniyle, elektromanyetik karışma karşı kalkanlama önem kazanmıştır [105,106]. Cep telefonları 0,8- 1,2 GHz frekans bandında, kişisel bilgisayarlar birkaç GHz frekansta elektromanyetik dalga yayarlar [5,105].

3.3.3.2 Elektromanyetik kalkanlama etkinliği

Elektromanyetik kalkanlamanın tespit edilmesi için, elektromanyetik kalkanlama etkinliği (EMSE) kavramı geliştirilmiştir. EMSE; belirli bir frekans aralığındaki elektromanyetik parazitlenmeye karşı sağlanan koruyuculuğun ölçüsüdür. Yüzeylerin kalkanlama etkinliğini tespit için farklı yöntemler ve standartlar geliştirilmiştir. Bu standartlardan en yaygın olarak kullanılanları 'ASTM D4935' ve 'MIL-STD 285' standartlarıdır.

ASTM-D4935 standartına göre ölçüm prensibi, Şekil 3.7'de görüldüğü gibi; farklı frekanslarda sinyaller oluşturan sinyal üretici ve bir alıcı arasına sinyali

kılavuzlama görevi gören bir numune tutucuya yerleştirilen numunenin, elektromanyetik alanı ne kadar engellediğini belirleme üzerine kurulmuştur [102,107]. Bu ölçüm yöntemi 30 MHz-1,5 GHz frekans aralığında ölçüm imkânı sağlamaktadır [108]. Ölçüm numunesi 13,3 cm çapında dairesel kesittedir [107].



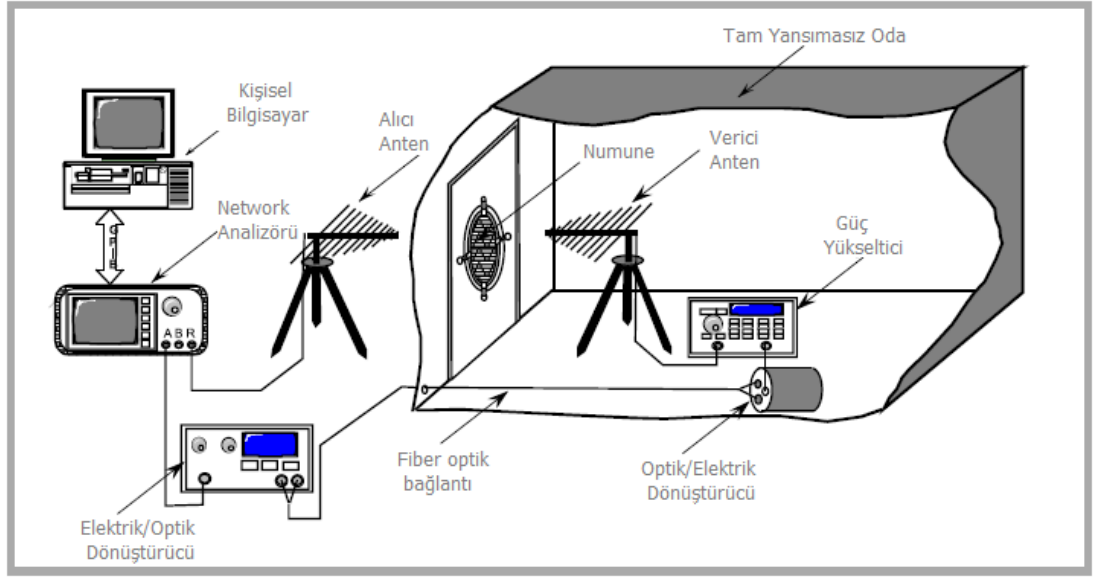
Şekil 3.7 : ASTM D4935 test standardı için kullanılan ölçüm düzeneği [108].

MIL-STD 285 ise bir anten çifti yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Tam yansız bir oda iç kısmına yerleştirilen verici anten tarafından numuneye gönderilen elektromanyetik dalganın, numuneden geçen kısmının alıcı anten tarafından algılanması prensibine dayanır (Şekil 3.8). Bu ölçüm yöntemi 100 kHz-10GHz frekans aralığında ölçüm imkânı sağlamaktadır. Numune boyutları 1x1m, 0,5x0,5m kare kesitte veya 30 cm çapında dairesel kesitte olabilmektedir [108].

Her iki sistemde de alıcı sistem veya alıcı anten tarafından ölçülen güç veya gerilim değerleri üzerinden, Eşitlik 3.8 veya Eşitlik 3.9 ile kalkanlama etkinliği hesaplanmaktadır [107,108].

$$SE = 10 \log \frac{P_1}{P_2} \text{ (Desibel, dB)} \quad (3.8)$$

$$SE = 20 \log \frac{V_1}{V_2} \text{ (Desibel, dB)} \quad (3.9)$$



Şekil 3.8 : MIL-STD-285 test standardının revize edilmiş ölçüm düzeneği [108].

Burada; P_1 , numune olmadığı durumda alıcıda ölçülen güç (watt), P_2 , numune varlığında alıcıda ölçülen güç (watt), V_1 , numune olmadığı durumda alıcıda ölçülen gerilim (volt), V_2 , numune varlığında ölçülen gerilimdir (volt). 20 dB ve üzerindeki kalkanlama etkinliği birçok ticari uygulamada yeterli görülmektedir [105].

Konvansiyonel malzemelerin dezavantajlarını yok etmek için; kolay uygulanabilir, esnek, özgül ağırlığı düşük tekstil yüzeyleri tercih edilmektedir. Bu tekstil yüzeyleri; infrared dalga boyunda askeri kamuflaj uygulamalarında (radar, insan), elektronik ekipmanların parazitlenmeye karşı kalkanlanmasında, elektromanyetik alanların yoğun olduğu alanlarda çalışan insanları koruma amaçlı (yüksek gerilim hatlarında çalışan işçiler), tek tarafı kalkan özelliği gösteren cep telefonu kılıfı vs. gibi kullanım alanları bulmuştur.

3.3.3.3 Elektromanyetik kalkanlama için geliştirilmiş modeller

Yüzeylerin, kalkanlama etkinliğini bulmak için genel yaklaşım; yansıma (R), emilim (A) ve çoklu yansıma (B) mekanizmaları ile elde edilen kalkanlama etkinlik değerlerinin toplamını alarak yapılan hesaplama [90,96,99,109-111]. Çoklu yansıma mekanizması genellikle ihmal edilebilir [112].

Eşitlik 3.10 – 3.12, homojen yapıdaki metal kalkanlama malzemeleri için geliştirilmiştir [109]. Daha sonraları ise kompozit yapıdaki malzemeler için de kullanılmıştır [96].

$$SE_{dB} = R_{dB} + A_{dB} + B_{dB} \quad (3.10)$$

$$R_{dB} = 108,1 - 10 \log (\mu_r \cdot f / \sigma_r) \quad (3.11)$$

$$A_{dB} = 1314,3 \cdot t \cdot \sqrt{f \cdot \sigma_r \cdot \mu_r} \quad (3.12)$$

Eşitlik 3.11 ve 3.12’de, μ_r , bakıra göre bağıl manyetik geçirgenlik, f , elektromanyetik dalgaın frekansı (MHz), σ_r , bakıra göre bağıl iletkenlik, t , kalkanlama malzemesinin kalınlığıdır (cm). Çizelge 3.3’te sık kullanılan kalkanlama malzemelerinin bağıl iletkenlik ve bağıl manyetik geçirgenlik değeri sunulmuştur.

Çizelge 3.3 : Elektromanyetik kalkanlamada sıkça kullanılan malzemelerin bakıra göre bağıl iletkenlik ve bağıl manyetik geçirgenlik değeri [95].

Malzeme	σ_r	μ_r
Gümüş	1.05	1
Bakır	1.00	1
Altın	0.70	1
Alüminyum	0.61	1
Pirinç	0.26	1
Tunç	0.18	1
Kalay	0.15	1
Kurşun	0.08	1
Nikel	0.20	100
Paslanmaz Çelik	0.02	500

Duff ise yansıma ve emilim ile gerçekleşen kalkanlama etkinliklerini Eşitlik 3.13 ve Eşitlik 3.14 ile ifade etmiştir [113].

$$R_{dB} = 108 + \log (\sigma_r / \mu_r \cdot f) \quad (3.13)$$

$$A_{dB} = 1,32 \cdot t \cdot \sqrt{f \cdot \sigma_r \cdot \mu_r} \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.13 ve 3.14’de, μ_r , bakıra göre bağıl manyetik geçirgenlik, f , elektromanyetik dalgaın frekansı (MHz), σ_r , bakıra göre bağıl iletkenlik, t , kalkanlama malzemesinin kalınlığıdır (cm).

Eşitlik 3.11 ve Eşitlik 3.13, yansıma ile gerçekleşen kalkanlama etkinliğinin, malzemenin iletkenliği ile doğru, manyetik geçirgenliği ile ters orantılı olduğunu ifade etmektedir. Eşitlik 3.12 ve Eşitlik 3.14, ise emilim ile gerçekleşen kalkanlama etkinliğinin, malzemenin iletkenliği, geçirgenliği ve kalınlığı ile doğru orantılı olduğunu ifade etmektedir.

Düzgün iletkenliğe sahip yüzeylerin kalkanlama etkinliğini tahminlemek için yapılan bir modelleme çalışmasında, yansıma ile gerçekleştirilen kalkanlama etkinliği, elektromanyetik dalganın ve kalkan malzemesinin empedansına bağlı olarak, Eşitlik 3.15 ile ifade edilmektedir [112].

$$R_{dB} = 20 \log \left(\frac{(Z_K + Z_0)^2}{4Z_K Z_0} \right) \quad (3.15)$$

Bu eşitlikte, Z_0 , boşluğun empedansı ($120\pi \Omega = 377\Omega$) ve Z_K , kalkan malzemesinin empedansıdır ($Z_K = (\omega\mu/\sigma)^{1/2} \Omega$). Bazı kabuller yapılarak Eşitlik 3.15'ten, Eşitlik 3.16 elde edilir. Aynı çalışmada emilim ile gerçekleşen kalkanlama etkinliği Eşitlik 3.17 ile ifade edilmiştir [112].

$$R_{dB} = 20 \log \left(\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\sigma_r}{\mu_r f}} \right) = 168 + 10 \log \left(\frac{\sigma_r}{\mu_r f} \right) \quad (3.16)$$

$$A_{dB} = 1,32. t. \sqrt{f \cdot \sigma_r \cdot \mu_r} \quad (3.17)$$

Eşitlik 3.16 ve 3.17'de, μ_r , bakıra göre bağlı manyetik geçirgenlik, f , elektromanyetik dalganın frekansı (MHz), σ_r , bakıra göre bağlı iletkenlik, t , kalkanlama malzemesinin kalınlığıdır (cm).

Kompozit yapıdaki malzemelerin elektromanyetik kalkanlama etkinliğini hesaplamak için de bazı modeller geliştirilmiştir. Colaneri ve Shaklette, oldukça ince numunelerin (kalınlık $\ll$ kabuk derinliği) kalkanlama etkinlikleri için Eşitlik 3.18'i geliştirmişlerdir [98].

$$SE_{dB} = 20 \log \left(1 + \frac{Z_0 \cdot \sigma \cdot d}{2} \right) \quad (3.18)$$

Bu eşitlikte, Z_0 , boşluğun empedansı ($120\pi \Omega = 377\Omega$), σ , elektriksel iletkenlik ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$), d , kalkanlama malzemesinin kalınlığıdır (m).

Yang ve arkadaşları ise nanokompozit yapıları malzemelerinin kalkanlama etkinliğini hesaplamak için Eşitlik 3.19 ve 3.20'yi kullanmışlardır [104]. Eşitlik 3.19 kalkanlama malzemesinin kalınlığının, kabuk derinliğinden oldukça büyük olduğu durumlar için kullanılmaktadır. Yang ve arkadaşları kalkanlama malzemesinin kalınlığının, kabuk derinliğine eşit olduğu yüksek frekanstaki elektromanyetik dalgalara karşı kalkanlama etkinliği için Eşitlik 3.20'ü geliştirmişlerdir.

$$SE_{dB} = 50 + 10 \log (\rho \cdot f)^{-1} + 1,7 t (f / \rho) \quad (3.19)$$

$$SE_{dB} = 10 \log \left(\frac{\sigma}{32 \cdot \pi \cdot f \cdot \epsilon_0} \right) + 20 \frac{t}{\delta} \log (e) \quad (3.20)$$

Eşitlik 3.19 ve 3.20'de, ρ , hacimsel öz direnç ($\Omega \cdot cm$), f , elektromanyetik dalganın frekansı (MHz), t , kalkanlama malzemesinin kalınlığı (cm), σ , elektriksel iletkenlik ($\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$), ϵ_0 , boşluğun dielektrik sabiti ($8.854 \times 10^{-14} F \cdot cm^{-1}$), δ , kabuk derinliğidir (cm).

Metaller gibi homojen ve düzenli yüzeyler için geliştirilen bu formülasyonlar, tekstil yüzeyleri gibi boşluklu ve pürüzlü yüzeylerdeki durumu pek karşılayamamaktadırlar. Bu nedenle gerek amprik gerek yarı amprik çalışmalarla yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir [96,110].

Henn ve arkadaşları, tekstil yüzeyleri gibi boşluklu yapıların kalkanlama etkinliği için yarı amprik bir model geliştirmişlerdir [110]. Model; yüzey direnci, maksimum kumaş gözenek boyutu ve kumaş kalınlığı değişkenleri kullanılarak, homojen metal folyo ile örgü yapı ve kalın delikli metal paneller için geliştirilmiş modellerin birleştirilmesiyle oluşturulmuştur. Geliştirilen modele göre kumaş, üzerine gelen elektromanyetik dalganın dalga boyu, kumaş üzerindeki açıklıklardan daha büyükse, bir metal folyo gibi davranarak elektromanyetik dalgayı zayıflatır. Yüksek frekanslarda ise dalga boyu küçüleceğinden, sadece homojen bir folyo yüzeyinden bahsetmek anlamsız olur. Bu durumda model; kumaşın yüzey direncine bağlı olarak

davranan metal folyo gibi etki oluşturan kısım ile maksimum kumaş gözenegi ve kumaş kalınlığına bağlı olan düzensiz örgü yapısı gibi davranan kısmın birleştirilmesi ile elde edilen Eşitlik 3.21 ile ifade edilir.

$$SE_{Kumaş(dB)} = \left(e^{-0,129L\sqrt{f}}\right)SE_{Folyo} + \left(1 - e^{-0,129L\sqrt{f}}\right)SE_{Gözenek} \quad (3.21)$$

Bu eşitlikte, L, maksimum gözenek genişliği (mm), f, elektromanyetik dalganın frekansıdır (MHz). Metal folyo gibi davranarak sağlanan kalkanlama etkinliği, yansıma ve emilim mekanizması yardımıyla sağlanan kalkanlamanın toplamı ile ifade edilmiştir (Eşitlik 3.22). Yansıma ve emilim ile sağlanan kalkanlama etkinlikleri için Eşitlik 3.23 ve 3.24 geliştirilmiştir.

$$SE_{Folyo(dB)} = R_{(dB)} + A_{(dB)} \quad (3.22)$$

$$R_{(dB)} = 20.\log_{10}\left[\frac{(1+K)^2}{4K}\left[1 - \left(\frac{K-1}{K+1}\right)^2 \cdot e^{\left(\frac{2.t_{es}}{\delta}\right)}\right]\right] \quad (3.23)$$

$$A_{(dB)} = 20.\log_{10} \cdot e^{\frac{t_{es}}{\delta}} \quad (3.24)$$

Bu eşitliklerde, K, elektromanyetik dalganın empedansının, kalkan malzemenin empedansına oranı (Z_0 / Z_K), δ : kaplama kalınlığı, t_{es} : eşdeğer folyo kalınlığı (kaplama yapılan metalin öz direncinin (ρ_v , $\Omega.\text{mm}^{-1}$), kumaşın yüzey direncine (ρ_s , $\Omega.\text{mm}^{-2}$) oranı (metaller için 0,2 – 2 μm aralığındadır) ve δ , kabuk derinliğidir (mm). Gözenekte sağlanan kalkanlama etkinliği Eşitlik 3.25 ile ifade edilmiştir.

$$SE_{Gözenek(dB)} = 100 - 20\log_{10}(L.f) + 20\log_{10}\left[1 + \ln\left(\frac{L}{S}\right)\right] + 30\frac{D}{L} \quad (3.25)$$

Bu eşitlikte, L, maksimum gözenek genişliği (mm), s, minimum gözenek genişliği (mm), D, gözenek derinliği (mm) ve f, elektromanyetik dalganın frekansıdır (MHz).

Kalkanlama etkinliği için geliştirilen tüm yaklaşımlar, yansıma ile gerçekleştirilen kalkanlamanın elektriksel iletkenlikle doğru orantılı, manyetik geçirgenlikle ters

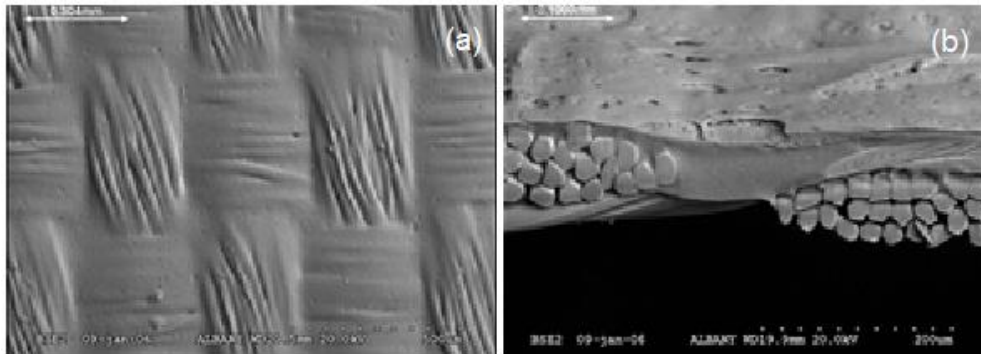
orantılı olduğunu, emilim ile gerçekleştirilen kalkanlamanın ise elektriksel iletkenlik ve manyetik geçirgenlikle doğru orantılı olduğunu göstermektedir.

3.4 Konvansiyonel Tekstil Yüzeylerine Elektriksel İletkenlik Kazandırılması

Elektriksel iletken olmayan konvansiyonel tekstil yüzeyleri (dokuma, örme, dokusuz yüzey), sonradan bazı metotlarla iletken nanotanecik ile kaplanarak, elektriksel iletkenlik kazanabilirler [5,114]. Elektriksel iletkenlik kazandırılan tekstil yüzeyleri; akıllı giysi uygulamalarında (sensör veya anten özellikli, vücut fonksiyonlarını kontrol eden, bilgi transferi sağlayan), elektrostatik boşalmada ve elektromanyetik kalkanlamada, askeri kamuflaj uygulamalarında kullanılmaktadır [115-117]. Tekstil araştırmalarında yoğun olarak ele alınan, nanokompozit yapıli elektriksel iletken yüzey kaplama metodları aşağıda belirtilmiştir.

Yüzeylerin doğrudan kaplanması; tekstil yüzeyine, içerisinde iletken nano katkı malzemesi bulunan bir çözeltiyi köpükle kaplama yöntemiyle uygulamak veya nanotanecik katkılı iletken bir folyonun yüzeye uygulanması ile sağlanmaktadır. Kaplamadaki en önemli sorun ise; kumaşın lifleri arasında bir köprü oluşturan kaplamanın harekete maruz kaldığında kırılmalar göstermesidir [118].

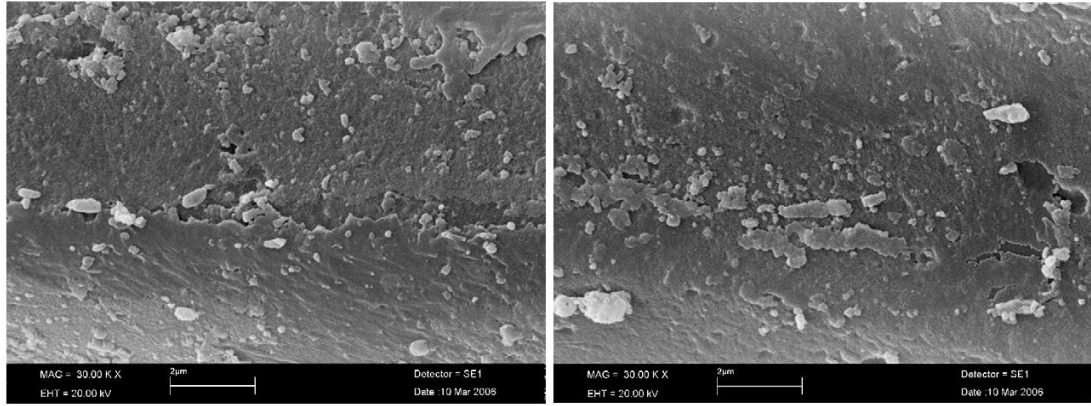
İletken polimer sentezi; iletken bir polimerin ve çeşitli katkı maddelerinin kumaş yüzeyi üzerinde sentezlenmesi ile iletken yüzey oluşturulmaktadır (Şekil 3.9) [119]. İletken polimerlerin hava ve neme karşı hassas olmaları bu metodun dezavantajıdır [117]. Uzama ile beraber iletken polimerin iletkenliği değiştiğinden, akıllı tekstil uygulamalarında, uzama sensörü olarak da kullanılmaktadırlar [120].



Şekil 3.9 : İletken polimer kaplanmış polyester dokuma kumaş: (a) üstten görünüş, (b) kesit görünüşü [120].

Vakum kaplama metodu; vakumlu ortamda metallerin buharlaştırılarak, metal atomlarının kaplanacak ürünün yüzeyinde yoğunlaşması ile elde edilen kaplama işlemidir. Homojen bir dağılım elde etmek ve solüsyon özelliklerini değiştirerek prosesi kontrol altında tutmak mümkündür [121].

Elektrosuz kaplama metodu; metal iyon içeren bileşiklerin kimyasal yöntemlerle tekstil yüzeyi üzerinde indirgenerek yüksüz metal nanotaneceklerin yüzeyde oluşturulması esasına dayanmaktadır (Şekil 3.10) [114,118,122].



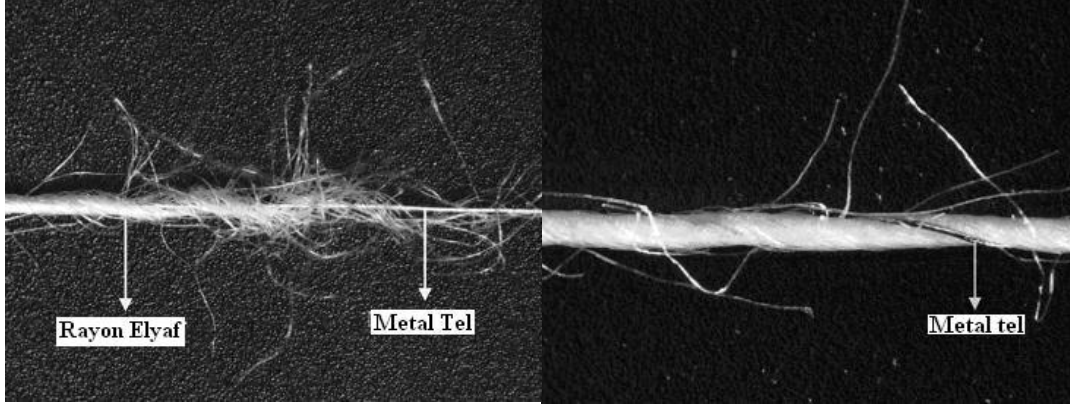
Şekil 3.10 : Elektrosuz kaplama ile polyester elyaf üzerinde oluşturulmuş nikel nanotanecekler [122].

Elektrosuz kaplama; düşük maliyet, karışık şekilli tekstil ürünlerinde dahi sürekli ve üniform kaplamanın yapılabilmesi ve her formda tekstil malzemesine (lif, kumaş, giysi) uygulanabilmesi gibi önemli avantajlara sahiptir [123].

Bu yöntemlerle elektriksel iletkenlik kazandırılmış tekstil ürünleri uygulama alanına göre belirli seviyelerde iletkenliğe sahip olmalıdır. Statik elektriklenmeyi önleyici malzemelerin iletkenliği 10^{-3} – 10^{-7} S.m⁻¹ aralığında olması beklenirken, elektromanyetik kalkanlamada kullanılacak malzemelerde 10^{-2} S.m⁻¹'den daha fazla bir iletkenlik değeri beklenir [103,106].

3.5 İletken Özlü İplikler İçeren Tekstil Yüzeylerinde Elektromanyetik Kalkanlama ile İlgili Çalışmalar

Özünde iletken bir tel (paslanmaz çelik, bakır) ihtiva eden özlü ipliklerden oluşturulan yüzeyler, atkı boyunca ve/veya çözgü boyunca iletkenlik sağlarken, kalkanlama etkisi de sağlamaktadırlar [124].



Şekil 3.11 : Paslanmaz çelik telin, rayon fitilin ortasına beslendiği ve etrafını sararak oluşturduğu iplik yapısı [124].

Cheng ve arkadaşları, sargı ipliğinde; paslanmaz çelik, kevlar ve rayon lifleri kullanılmış olup, özde paslanmaz çelik tel ve bakır tel kullanılmak suretiyle DREF III sistemi kullanarak, özlü friksiyon iplik oluşturulmuşlardır [125]. Oluşturulan bu iplikler kullanılarak dokuma kumaş yüzeyleri üretilmiştir. Oluşturulan yüzeylerin 300kHz-3GHz frekans aralığında elektromanyetik kalkan etkinliği ölçülmüştür. Paslanmaz çelik tel ve paslanmaz çelik elyaf içeren kumaş numuneleri ile bakır tel ve paslanmaz çelik elyaf içeren kumaşların, kalkanlama etkinliğinin 40 dB'den fazla olduğu tespit edilmiştir. Bu kalkanlama etkinliği için kumaşın toplam metal içeriğinin en az %40 seviyesinde olması gerektiği belirtilmiştir. Elde edilen kumaşların, ev tipi elektronik cihazların kalkanlanmasında ve çeşitli elektrik uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir [125].

Bakır tel özlü katlı ipliklerle oluşturulan tek katlı ve çok katlı dokuma kumaş yapılarının kalkanlama etkinliği 30 MHz-1,5GHz aralığında ölçülmüştür. Dokuma kumaşlar 80 tel/cm çözgü sıklığı, 40 tel/cm atkı sıklığında ve 2/2 dimi örgüde dokunmuşlardır. Çok katlı (4 ve 6 kat) kumaş yapıları ile 20-55dB kalkanlama etkinliği sağlanmıştır. Metal özlü iplikler kullanılarak oluşturulan örme veya dokuma yüzeylerinin kalkanlama etkinliğinin atkı ve çözgü sıklığı artışı ile arttığı belirlenmiştir [98].

İletken lif içeren iplikler rijit olduklarından, tekstil makinelerinde işlem görmeleri konusunda problemler mevcuttur [90]. Ayrıca iletken özlü iplikler kırılmaya karşı hassastır. Çalışmalar da göstermektedir ki ancak çok katlı yapılarla ve yoğun oranda metal iplik kullanılarak iyi kalkanlama etkinliği değerleri elde edilebilmektedir. Bu

nedenle, elektriksel iletken nanokompozit lif ve yüzeylerin kullanımı yaygınlaşmaktadır.

3.6 Nanokompozit Yapılarda Elektromanyetik Kalkanlama ile İlgili Çalışmalar

Lee ve arkadaşları, polietilen teraftalat (PET) dokuma kumaş ve polietilen (PE) nonwoven kumaşa, gümüş paladyum (AgPd) nanotaneciklerini metil alkolde dispers edip uygulamışlardır. Kurutma işlemi sonrasında, nanotanecikler içeren kumaş üzerinde polipirol (PPy) sentezleyerek iletken bir polimer yüzey oluşturmışlar, ayrıca vakum kaplama ile iletken polimer kaplama yüzeyini gümüş (Ag) ile tekrar kaplamışlardır. Bu sayede PE nonwoven kumaşlarda, 10 MHz – 1000 MHz frekans aralığında 80 dB kalkan verimliliğine ulaşabilmişlerdir. Askeri uygulamalar için yeterli seviyede kalkanlama elde edildiği belirtilmiştir [119].

Li ve arkadaşları, arayüz polimerizasyonu ile epoksi- tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) nanokompozit yapılar elde etmişlerdir. Elektriksel iletkenliği $2,44 \times 10^{-13}$ S.cm⁻¹ olan epoksi polimerin iletkenliği, % 15 SWCNT ilavesi ile 0,02 S.cm⁻¹'ye çıkarılmıştır. Elde edilen epoksi kompozitlerin elektromanyetik kalkanlama etkinlikleri 10 MHz–1,5 GHz frekans aralığında incelenmiştir. En yüksek kalkanlama etkinliği %15 SWCNT içeren numunede 10 MHz'te 49,2 dB olarak ölçülmüştür. 1 GHz frekansta ise %10 ve %15'lik SWNT içeren kompozitlerin elektromanyetik kalkanlama etkinliği değerleri aynı ve ortalama 20 dB olarak belirlenmiştir [7].

Sonehara ve arkadaşları, 60 g.m⁻² gramajda, 210 µm kalınlıkta ve ortalama 40µm lif kalınlığında polyester dokusuz yüzeyi, elektrosuz kaplama yöntemiyle metalik manyetik malzeme olan Ni-esaslı alaşımla 200 nm kalınlıkta kaplayarak elektromanyetik kalkan özellikli kumaş elde etmişlerdir. 6 – 13 GHz frekans aralığında ölçülen kalkanlama etkinliği % 99,98 olarak belirlenmiştir [5].

Sudha ve arkadaşları, etilen vinil asetat-polianilin (EVA-PANI) ve etilen vinil asetat-polianilin-kil nanokompozit (EVA-PANICN) filmler üretmişlerdir. Filmlerin kalkanlama etkinliğini 2 – 8 GHz frekans aralığında incelenmiştir. %15 polianilin içeren EVA-PANI nanokompozit filmlerde, $5,85 \times 10^{-1}$ S.m⁻¹ iletkenlik ve ortalama 72 dB kalkanlama etkinliği elde edilmiştir. %15 polianilin içeren EVA-PANICN nanokompozit filmlerde ise $6,25 \times 10^{-1}$ S.m⁻¹ iletkenlik ve 75,7 dB kalkanlama

etkinliği elde edilmiştir. Kilin kalkanlama etkinliğine olumlu katkısı olduğu belirtilmiştir [106].

Xu ve arkadaşları, grafit üzerinde nano ölçekte demir oluşturmuşlardır. Ham halde düşük frekanslarda (< 4 MHz) 50 dB'den düşük kalkanlama etkinliğine sahip grafit, gerçekteştirilen bu prosesten sonra 1,5 GHz'in üzerindeki frekanslarda 105 dB kalkanlama etkinliği göstermiştir. 300 KHz'te 42 dB olan kalkanlama etkinliği, % 30 Fe içeren kompozitlerde 66 dB'e çıkmıştır. % 50'ye kadar nano demir tanecik oluşumu kalkanlama etkinliğini arttırmaktadır. Bunun üzerindeki değerlerde ise iletkenliği olumsuz etkilediğinden kalkanlama etkinliğinde azalma gözlemlenmiştir [126].

Hu ve arkadaşları, içi boşluklu küresel taneciklerin üzerini gümüş ile kaplamışlardır. Kaplanan bu tanecikler silikon lastik içerisine dolgu yapılarak kompozit yapı elde edilmiştir. Dolgu miktarı 240 phr'a (parts per hundreds of rubber) kadar arttırılmıştır. Elde edilen kompozit yapıların 100KHz – 1,5 GHz aralığında kalkanlama etkinliği ölçölmüştür. 120 phr miktarda gümüş kaplamalı dolgu ilave edilen numune kalkanlamada etkili olmamaktadır. 180 phr dolgu ilave edilen numunede ortalama 40 – 60 dB arasında kalkanlama etkinliği sağlamıştır. 240 phr dolgu ilave edilen numunede ortalama 60 – 110 dB arasında kalkanlama etkinliği sağlamıştır [127].

Qiao ve arkadaşları, epoksi yüzey üzerine polipirol film kaplayarak kalkanlama etkinliğini 30MHz – 1,5GHz frekans aralığında ölçmüşlerdir. Oluşturulan filmin iletkenliği $28,5 \text{ S.cm}^{-1}$ seviyesindedir. Film; 30 MHz – 200MHz frekans aralığında ortalama 33 dB, 200MHz – 1,5 GHz aralığında ortalama 30 dB kalkanlama etkinliği sağlamıştır [128].

Abdi ve arkadaşları; elektrokimyasal polimerizasyon gerçekteştirilerek farklı oranlarda çitosan içeren, polipirol-itosan (PPy-CHI) kompozit yapılar oluşturmuşlardır. Kompozitlerin kalkanlama etkinliğini 8 GHz – 12 GHz aralığında incelemişlerdir. % 0,1, % 0,3, % 0,5, % 0,7 çitosan içeren polipirol film numunelerinde iletkenlik sırasıyla $33,5 \text{ S.cm}^{-1}$, $39,3 \text{ S.cm}^{-1}$, $49,4 \text{ S.cm}^{-1}$ ve $69,1 \text{ S.cm}^{-1}$ değerine ulaşmaktadır. % 0,7 çitosan içeren numunede 8 GHz frekansta 33,9 dB, 12 GHz frekansta 35,3 dB kalkanlama etkinlik değerine ulaşılmıştır [129].

Im ve arkadaşları elektrospinning ve ısııl işlemler kullanarak Fe_2O_3 / BaTiO_3 / MWCNT içeren poliakrilonitril (PAN) esaslı kompozit yapılar

oluşturmuşlardır. Elde edilen yüzeylerin kalkanlama etkinliği, 800MHz – 4GHz aralığında ölçülmüştür. $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{BaTiO}_3$ dolguları içeren numunede (FB) 800 MHz’te 36 dB, $\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{BaTiO}_3 / \text{MWCNT}$ içeren numude (FBC) ise 40dB olarak belirlemiştir. 3200 MHz frekansta bu değerler sırasıyla 24 dB ve 29 dB seviyelerinde gerçekleşmektedir. FB numunelerin elektriksel iletkenliği 3 S.m^{-1} ve FBC numunelerin iletkenlik değeri ise 25 S.m^{-1} seviyelerindedir [6].

Chang ve arkadaşları karbon elyaf ve çok duvarlı karbon nanotüpleri (MWCNT) su bazlı poliüretan çözeltiye katmak suretiyle kompozit yapılı filmler oluşturmuşlardır. Elde edilen filmlerin kalkanlama etkinlikleri 50 MHz – 1,5 GHz frekans aralığında ölçülmüştür. % 33,3 karbon elyaf ve % 13 CNT içeren 0,15 mm kalınlığındaki filmde 31,3 dB kalkanlama etkinliğine ulaşılmıştır [3].

Im ve arkadaşları çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) içeren polianilin-polietilen oksit (PANI/PEO) polimer çözeltiden elektrospinning ile yüzey elde etmişlerdir. Çalışmada MWCNT’lerin bir kısmı florin:argon gaz karışımına tabi tutulmuştur. Florlama işlemine tabi tutulan MWCNT’ler ile 1:1 oranında PANI ile karıştırılan kompozit numunelerde iletkenlik $4.8 \times 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ seviyelerine ulaşırken, florlama yapılmayan MWCNT kullanılan 1:1 oranındaki numunede elektriksel iletkenlik $3.5 \times 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ seviyelerinde gerçekleşmektedir. Numunelerin 800 MHz – 4 GHz aralığında kalkanlama etkinliği ölçülmüştür. Dolgu içermeyen numune 8,5 dB kalkanlama etkinliği gösterirken, florlama yapılmayan MWCNT kullanılan 1:1 oranındaki numunede 20 – 30 dB aralığında, florlama yapılan CNT kullanılan 1:1 oranındaki numunede 30 – 40 dB aralığında gerçekleşmiştir [11].

Li ve arkadaşları % 8 – 10 karbon nanotüp (CNT) içeren 0,7 mm kalınlığında kaplamalar oluşturmuşlar ve 2,5 GHz frekansta 16,5 dB kalkanlama etkinliği elde etmişlerdir. Uzunluk/çap oranının (L/D) yüksek olduğu CNT’lerin kalkanlama etkinliğinin yüksek olduğu belirlenmiştir [10].

Jiang ve Guo, bezayağı örgülü %100 polyester dokuma kumaş üzerinde (84 g.m^{-2}) elektrosuz kaplama yöntemiyle nikel – fosfor (Ni – P) ve bakır – nikel (Cu – Ni) kaplama yapmışlardır. Elde edilen yüzeylerin 2 – 18 GHz aralığında kalkanlama etkinliği ölçülmüştür. Ni – P kaplamanın 50 g.m^{-2} gramaja ulaştığı numunede 45 – 50 dB kalkanlama etkinliği, Cu – Ni kaplamanın 50 g.m^{-2} gramaja ulaştığı numunede 60 dB kalkanlama etkinliği elde edilmiştir. $32,5 \text{ g.m}^{-2}$ Ni – P ve 36 g.m^{-2}

Cu – Ni kaplamaların üst üste oluşturulduğu numunede 75 dB kalkanlama etkinliği değeri elde edilmiştir [123].

Jajali ve arkadaşları, havacılık sektöründe yaygın olarak kullanılan karbon elyaf takviyeli epoksi içerisine; demir, kobalt, nikel ve demir-oksit nanotanecekler ilave etmek suretiyle nanokompozit yapıda plakalar elde etmişlerdir. Elde edilen nanokompozitlerin 8,2 – 12,4 GHz aralığında kalkanlama etkinliği ölçülmüştür. Hacimsel olarak %4 demir içeren numunede 45 dB kalkanlama etkinliği ile en iyi sonuç elde edilmiştir [130].

Çalışmalar; metal özlü ipliklerle elde edilen yüzeylerin yüksek oranda (> %40) metal içermesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bunu elde etmek için çok katlı yapıların oluşturulması gerektiği görülmüştür. Bu da esnek bir tekstil yüzeyine ihtiyaç duyulan durumlar için uygun olmamaktadır. Bu nedenle konvansiyonel tekstil yüzeyleri üzerinde özellikle iletken polimer kaplama ile kalkanlama etkinliğinin önemli bir seviyeye ulaştığı, elektrosuz kaplama ile oluşturulan yüzeylerde ise yüksek frekanslarda dahi (2 – 18 GHz) 80 dB'e varan kalkanlama etkinlik değerlerinin elde edildiği belirlenmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

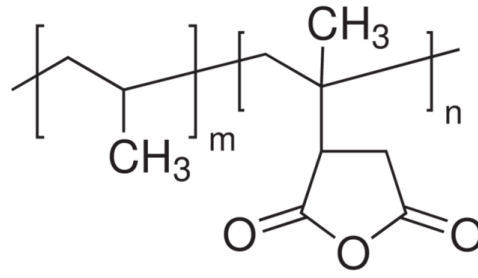
Tez çalışması kapsamında; nanokilin organofilik modifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen organokil ve ticari organokiller eriyikten karıştırma yöntemine göre polimerik matrislere katılarak nanokompozit monofilamentler üretilmiştir. Ayrıca elektriksel iletken monofilamentler oluşturmak amacıyla karbon nanotüp katkılı polimerik nanokompozit monofilamentler de üretilmiştir. Nanokompozit yapıları elektriksel iletken monofilamentlerle ulaşılamayan, yüksek düzeyde kalkanlama etkinliği elde etmek amacıyla; elektrosuz kaplama yöntemi kullanılarak, kumaş yüzeyleri üzerine nanogümüş tabakası kaplanmıştır. Elektrosuz kaplama işlemi esnasında yüzeye tutunmayan ve kaplama çözeltisi içerisinde oluşan nano gümüş tanecikleri de polimerik matrislere katılarak nanokompozit monofilamentler üretilmiştir.

4.1 Materyal

Borealis firmasından temin edilen polipropilen ($[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$) polimer cipsleri (HG245FB); izotaktik, moleküler ağırlığı ~ 250000 , erime indeksi $230\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $26\text{ g.}(10\text{dk.})^{-1}$, sertliği 100 (Rockwell R, ASTM D 785-A), erime sıcaklığı $160\text{--}165\text{ }^\circ\text{C}$, yoğunluğu $0,9\text{ g.cm}^{-3}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$)'dir [131].

DSM firmasından temin edilen Poliamid 6 (Polykaprolaktam; $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$) polimer cipslerin (Akulon F223-D); yoğunluğu $1,13\text{ g.cm}^{-3}$, erime sıcaklığı $220,0\text{ }^\circ\text{C}$ (ISO 11357-1/-3), camsı geçiş sıcaklığı $65\text{ }^\circ\text{C}$ ve moleküler ağırlığın bir göstergesi olan viskozite numarası, $129\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ 'dir [132]. Polipropilen ve poliamid 6 cipsler nanokompozit monofilamentlerin matris malzemeleridir.

Sigma Aldrich firmasından temin edilen nanotanecik-matris uyumlaştırıcı (427845) maleik anhidrit aşıllı polipropilen (PP-g-MAH)'in; moleküler ağırlığı ~ 9.100 , maleik anhidrid içeriği ağırlıkça % 8-10, viskozitesi $4,0\text{ poise}$ ($190\text{ }^\circ\text{C}$), erime noktası $156\text{ }^\circ\text{C}$, asit numarası 47 mg KOH/g ve yoğunluğu $0,934\text{ g.mL}^{-1}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$)'dir. Moleküler yapısı Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 : Maleik anhidrit aşılı polipropilenin moleküler yapısı.

Polipropilen ile uyumlu MMT esaslı organokil 682624 (NC24) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Ortalama tanecik boyutu $\leq 20 \mu\text{m}$ ve galeriler arasında % 35-45 dimetil dialkil (C14-C18) amin içermektedir.

Poliamid ile uyumlu MMT esaslı organokil 682640 (NC40) Sigma-Aldrich firmasından alınmıştır. Ortalama tanecik boyutu $\leq 20 \mu\text{m}$ ve galeriler % 25-30 metil dihidroksietil hidrojene yağ içermektedir.

Polipropilen matrisli, ağırlıkça % 11,75 çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) içeren PLASTICYL[®] PP2001 masterbatchler Nanocyl firmasından temin edilmiştir. Ekstrüzyon için uygundur. 872 kg.m^{-3} yoğunluk, 165°C erime noktasına sahiptir [133].

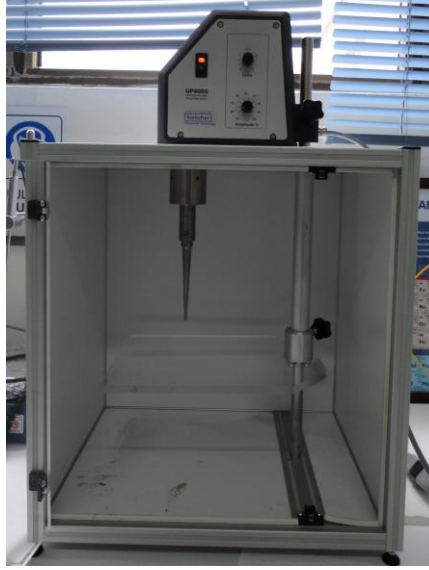
Poliamid matrisli, ağırlıkça % 25 çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) içeren masterbatchler (Graphistrength C M6-25), Arkema firmasından temin edilmiştir. Ekstrüzyon için önerilen sıcaklık aralığı $270\text{-}300^{\circ}\text{C}$ 'dir.

Na-MMT kili, Nanocor[®] (NC), AMCOL Int. firmasından satın alınmıştır. Fiziksel özellikleri: yoğunluk; $2,6 \text{ g.cm}^{-3}$, boy/en oranı; 200-400, pH; 9,5 – 10,5 (% 5'lik dispersiyonda) olarak belirtilmektedir [134]. Tanecik büyüklüğü dağılımı, Malvern Mastersizer 2000 ile $2,40 \mu\text{m}$ dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Nanokil çapları $0,71\mu\text{m}$ - $2,81 \mu\text{m}$ aralığında değişmektedir ve ortalama çap, $1,41\mu\text{m}$ olarak bulunmuştur. Taneciklerin % 90'ının çapı, $1,41\mu\text{m}$ 'den daha azdır.

Sodyum dodesil benzen sülfonat (SDS), uzun zincirli anyonik yüzey aktif bir organik bileşiktir (kapalı formülü: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^+$). Molekül ağırlığı: $348,49 \text{ g.mol}^{-1}$ dür. Merck firmasından temin edilmiştir.

Polietilen glikol (PEG) 1000 (erime noktası: 33-40 °C, yoğunluk: 1,2 g.cm⁻³, 20 °C'deki çözünürlüğü: 750 g.l⁻¹, kapalı formülü: HO(C₂H₄O)_nH) Merck firmasından temin edilmiştir.

Nanocor[®] (NC) Na-MMT nanokilin uzun zincirli yüzey aktif bir organik bileşik olan SDS ile dispersiyon çözeltisinin hazırlanarak interkalasyonun sağlanması ve ardından eksfoliasyon için yapıya PEG ilave edilerek organofilik modifikasyonun gerçekleştirilmesi sağlanır [80]. Elde edilen şişmiş koloidal çözeltinin homojenize edilmesi için Hielscher UP400S Ultrasonik cihazı (Şekil 4.2) kullanılarak ultrasonikasyona tabi tutulur. Homojen hale getirilen çözelti defalarca santrifüjlenip, yıkanarak, katı ve sıvı fazların ayrılması sağlanır. Elde edilen katı faz etüvde 105°C'de 5 saat süre ile kurutulur. Kurutulmuş numuneler nihai olarak ultra sesle öğütülerek polimerik matrislere katkı olarak kullanılmaya uygun organokil elde edilir.



Şekil 4.2 : Hielscher UP400S Ultrasonik cihazı.

Amonyak (NH₃, %25+/-2 safiyet, yoğunluk; 0,907 g.cm⁻³) Emboy firmasından temin edilmiştir.

Glikoz Monohidrat (kapalı formülü: C₆H₁₂O₆*H₂O, molekül ağırlığı: 198,17 g.mol⁻¹, erime noktası: 83 °C) Tekkim firmasından alınmıştır.

Elektrosuz kaplama yöntemi ile nano gümüş tanecik sentezi Metyx firmasından temin edilen dikişli cam elyaf yüzeyler üzerinde oluşturulmuştur. 2 farklı gramajda cam elyaf dikişli yüzey (300, 450 g.m⁻²) ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Cam elyaf yüzeylerde bulunan boşlukların giderilmesi için yüzeylere Bayer firmasından alınan XP2611 anyonik alifatik polyester-poliüretan dispersiyonu uygulanmış ve ardından yüzey üzerine elektrosuz kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Elektrosuz kaplama için gümüş nitrat (AgNO_3 , molekül ağırlığı: $169,87 \text{ g.mol}^{-1}$) Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir.

4.2 Metot

4.2.1 Nanokompozit yapıli monofilamentlerin üretimi

4.2.1.1 Genel üretim koşulları

Nanokompozit yapıli monofilament çekim çalışmaları, İsveç Boras Üniversitesi Polimer Teknolojileri Laboratuvarı'nda bulunan DSM XPlöre 15ml Mikrokomponenter kullanılarak tamamlanmıştır. Sistem; çift vidalı ekstruder kısmı, düze, monofilamente germe-çekme uygulamayı sağlayan iki adet Godet silindiri ve sarım ünitesinden oluşmaktadır (Şekil 4.3). Mikrokomponenter ile ilgili teknik özellikler, Çizelge 4.1'de sunulmuştur.



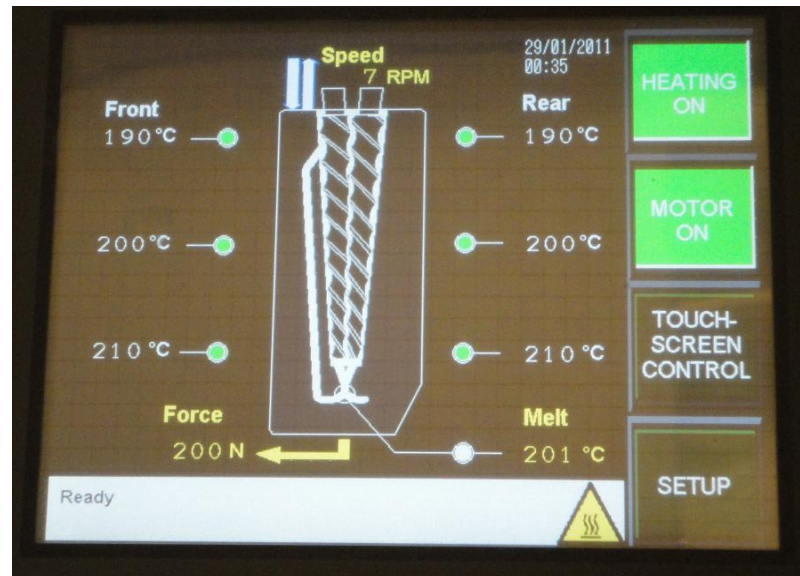
Şekil 4.3 : DSM Xplöre 15 Mikrokomponenter ile monofilament üretim sistemi.

Mikrokomponenter 15 mL'lik sınırlı bir hacme sahiptir. Lif ekstrüzyon işlemi başladığında hazne içerisindeki malzeme miktarının azalmasına bağlı olarak, sabit vida dönüş hızında düzeden çıkan malzeme miktarı da zamanla azalmaktadır. Bu nedenle sabit kuvvet (F) şartında çalışma tercih edilmiştir. Bu çalışma şeklinde; hazne içerisindeki malzeme azaldıkça, vida hızı cihaz tarafından F kuvvetini sabit tutacak şekilde, otomatik olarak arttırılmaktadır.

Çizelge 4.1 : DSM Xplore 15 Mikrokomponenter teknik özellikleri.

Özellik	Değer
Hacim (ml)	15
Vida Dönüş Hızı (rpm)	0 - 250
Ekstruder Isıtma Bölgelerine Uygulanabilen Sıcaklıklar (°C)	Oda sıcaklığı - 350
Godet Silindiri Çapı (cm)	10
I. Godet Hız Aralığı (m.dk ⁻¹)	3.0– 27.9
II. Godet Hız Aralığı (m.dk ⁻¹)	7.1 – 69.8
I. Godet Sıcaklık Aralığı (°C)	Oda Sıcaklığı – 210
II. Godet Sıcaklık Aralığı (°C)	Oda Sıcaklığı – 210

Şekil 4.4'te, F=200 N'da çalışma örneği görülmektedir. Bu sayede düzeden çıkan malzeme miktarı sabit tutularak, düzgün kesitli monofilamentler elde edilmiştir.



Şekil 4.4 : Mikrokomponenter kontrol paneli.

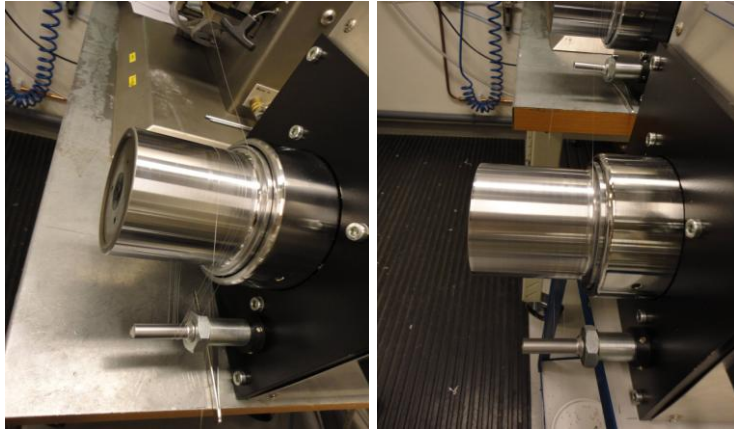
Eriyikten lif çekim işleminde, elde edilen monofilamentin özelliklerini etkileyen temel unsurlar aşağıda listelenmiştir.

- Düze apı
- Mikrokomponenter vida dönüş hızı
- Godet silindirlerinin hızları ve sıcaklıkları
- Eriyik sıcaklığı
- ekim oranı

Bu değişkenleri ele alarak, mikrokomponenter ile düzgün kesitte ve numara varyasyonunun minimum olduğu monofilament numuneler üretebilmek için bir dizi  n çalışma yapılmış, optimum çalışma şartları tespit edilmiştir.  n çalışmalar; polipropilen (PP) matrisli monofilamentler için % 2 oranında PP-g-MAH içeren saf PP numuneleri üretilerek, poliamid 6 (PA 6) matrisli monofilamentler için saf PA 6 numuneleri üretilerek gerçekleştirilmiştir. Yapılan  n çalışmalar sonucunda;

- PP monofilamentleri için; $F=200N$, I.Godet Hızı = $4,5 \text{ m.dk}^{-1}$, II.Godet Hızı = $36,0 \text{ m.dk}^{-1}$, ekim Oranı= 1:8, I. Godet Sıcaklığı: $120 \text{ }^\circ\text{C}$, II. Godet Sıcaklığı: $60 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak çalışmaya karar verilmiştir.
- PA 6 monofilamentleri için ise; $F=200N$, I.Godet Hızı = $4,5 \text{ m.dk}^{-1}$, II.Godet Hızı= $27,0 \text{ m.dk}^{-1}$, ekim Oranı= 1:6, I. Godet Sıcaklığı: $150 \text{ }^\circ\text{C}$, II. Godet Sıcaklığı: $85 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak çalışmaya karar verilmiştir.

Godet silindirleri hız farkı ile oluşturulan çekimin, life uygulanabilmesi için yeterli sürtünme kuvveti oluşturabilmesi gerekmektedir. Bunun için, ekstruderden çıkan monofilamentlerin her bir Godet silindirine 4 kez sarılarak, sarım silindirine sevkleri sağlanmıştır (şekil 4.5).



şekil 4.5 : I. ve II. Godet silindirlerinde sarım.

Monofilament üretiminin tamamı Argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bu sayede polimer matrislerin dekompoze olma riski ortadan kaldırılmıştır. Neme karşı hassas olan Poliamid 6 matrisli monofilamentlerin tamamı ekstrüzyon sonrasında vakumlu etüvde 4 saat süreyle 50 °C’de fıkse edilmiştir.

4.2.1.2 Karbon nanotüp katkılı polipropilen (PPCNT) nanokompozit yapıli monofilamentler

PP polimer cipsleri, PP-g-MAH polimer cipsi ve PP-MWCNT masterbatch cipsler DSM-Xplore çift vidalı ekstruder ile homojen bir karıştırma işlemi için 3 adımda karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işlem koşulları Çizelge 4.2’de görölmektedir.

Çizelge 4.2 : PPCNT monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.

	Ekstruder Isıtma Bölgeleri Sıcaklıkları (°C)			Vida Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk.)
	I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge		
I.Karıştırma	180	190	200	50	15
II.Karıştırma	180	190	200	80	15
III.Karıştırma	200	210	220	80	30
Ekstrüzyon	200	210	220	3-45	-

Monofilament ekstrüzyonu esnasında 0,5 mm çapında düze kullanılmıştır. Ekstrüzyon işlemi sonrasında Godet silindirleri yardımıyla nanokompozit monofilamentlere çekim işlemi uygulanmıştır. Çekim için uygun Godet silindirleri yüzeysel hızları 4,5 m.dk⁻¹ ve 27,0 m.dk⁻¹ olarak belirlenmiş, 1:6 çekim uygulanmıştır. Artan CNT oranı ile eriyik akışkanlığı çok azaldığından PPCNT monofilamentlerin ekstrüzyonu her numune için 3 rpm vida dönüş hızının sağlandığı farklı ‘F’ kuvvetlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımla bir kontrol ve üç farklı seviyede CNT içeren numunelerde düzeden çıkan malzeme miktarı sabit tutulmaya çalışılmıştır.

Üretilen monofilamentlerin içeriği ve çekim esnasında kullanılan kuvvet değerleri Çizelge 4.3’te sunulmuştur. Karışımın toplamı 10 g olmaktadır. MWCNT’ün masterbatchdeki % 11,75’ lik oranı dikkate alınarak uyumlaştırıcı oranı % 2 olacak şekilde malzeme miktarları belirlenmektedir.

Çizelge 4.3 : PPCNT monofilamentlerin içeriği ve ekstrüzyon esnasında kullanılan kuvvet değerleri.

Numune	MWCNT (%)	MWCNT Masterbatch (g)	PP-g-MAH (g)	Saf PP (g)	F (N)
PPCNT Kontrol	0	0	0.196	9.804	200
PPCNT-1	1.84	1.566	0.192	8.242	270
PPCNT-2	4.64	3.949	0.187	5.864	300
PPCNT-3	8.00	6.800	0.180	3.020	500

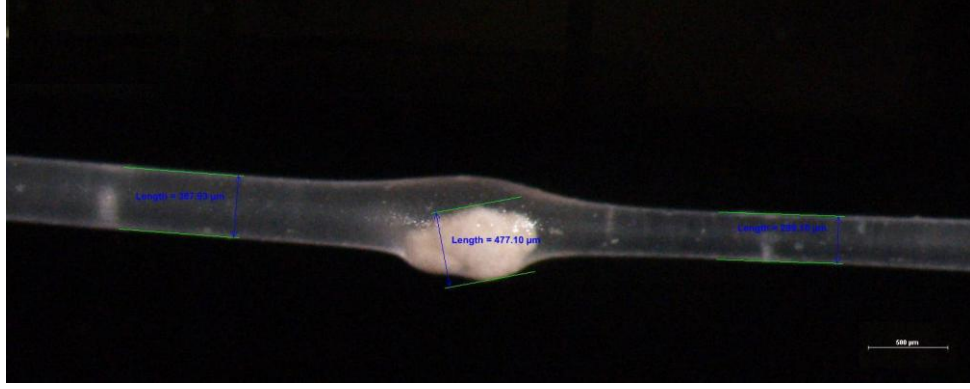
4.2.1.3 OC1000 organokil katkılı polipropilen (PPOC) nanokompozit yapıli monofilamentler

PP polimer cipsleri, PP-g-MAH polimer cipsi ve OC1000 organokil DSM-Xplore çift vidalı ekstruder ile homojen bir karıştırma işlemi için 4 adımda karıştırmaya tabi tutulmuştur. I. karıştırma adımının ilk 5 dakikasinda PP ile PP-g-MAH cipsleri eriyik hale getirilmiş, ardından homojen eriyik karışıma OC1000 ilave edilmiştir. Karıştırma işlem koşulları Çizelge 4.4'te görölmektedir.

Çizelge 4.4 : PPOC monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.

	Ekstruder Isıtma Bölgeleri Sıcaklıkları (°C)			Vida Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk.)
	I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge		
I.Karıştırma	180	185	190	50	15
II.Karıştırma	180	185	190	80	15
III. Karıştırma	180	185	190	100	15
IV. Karıştırma	190	200	210	100	30
Ekstrüzyon	190	200	210	3-50	-

Monofilament ekstrüzyonu esnasında 0,5 mm çapında düze kullanılmıştır. Ekstrüzyon işlemi sonrasında Godet silindirleri yardımıyla nanokompozit monofilamentlere çekim işlemi uygulanmıştır. Üretilen monofilamentlerin içeriği ve çekim koşulları Çizelge 4.5'te sunulmuştur. PP-g-MAH/PP oranının % 2 olduğu numunelerde büyük agrega oluşumu nedeniyle düzede tıkanma gözlenmiştir (Şekil 4.6). Bu nedenle uyumlaştırıcı olarak kullanılan PP-g-MAH oranı % 4 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.6 : Lif içerisinde düzenin tıkanmasına sebep olan OC1000 organokil agregası.

Ekstrüzyon sırasında çıkan malzeme miktarını sabit tutacak şekilde, $F = 200N$ 'da çalışılmıştır. Ekstruder içerisinde monofilament çekimi arttıkça malzeme miktarı azaldığından, 3 rpm olarak başlayan vida hızı 50 rpm'e kadar artmaktadır. Bu noktadan sonra F kademeli olarak düştüğünden lif çekimine son verilmiştir. Çekim için uygun Godet silindirleri yüzeysel hızları $4,5 \text{ m.dk}^{-1}$ ve $27,0 \text{ m.dk}^{-1}$ olarak belirlenmiş, 1:6 çekim uygulanmıştır.

Çizelge 4.5 : PPOC monofilamentlerin içeriği.

Numune	OC1000 (%)	OC1000 (g)	PP-g- MAH (g)	Saf PP (g)
PPOC Kontrol	0	0	0.400	9.600
PPOC-0.2	0.2	0.02	0.399	9.581
PPOC-0.5	0.5	0.05	0.398	9.552

4.2.1.4 Ticari organokil (NC24) katkılı polipropilen (PPSC) nanokompozit yapıli monofilamentler

PP polimer cipsleri, PP-g-MAH polimer cipsi ve SA682624 organokil DSM-Xplore çift vidalı ekstruder ile homojen bir karıştırma işlemi için 3 adımda karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işlem koşulları Çizelge 4.6'da görülmektedir.

Çizelge 4.6 : PPSC monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.

	Ekstruder Isıtma Bölgeleri Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)			Vida Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk.)
	I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge		
I.Karıştırma	180	185	190	50	15
II.Karıştırma	180	185	190	80	15
III.Karıştırma	190	200	210	80	30
Ekstrüzyon	190	200	210	3-50	-

Monofilament ekstrüzyonu esnasında 0,5 mm çapında düze kullanılmıştır ve F=200 N'da çekim yapılmıştır. Üretilen monofilamentlerin içeriği Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Çekim için uygun Godet silindirleri yüzeysel hızları 4,5 m.dk⁻¹ ve 36,0 m.dk⁻¹ olarak belirlenmiş, 1:8 çekim uygulanmıştır.

Çizelge 4.7 : PPSC monofilamentlerin içeriği.

Numune	SA682624 Organokil (%)	SA682624 Organokil (g)	PP-g- MAH (g)	Saf PP (g)
PPSC Kontrol	0	0	0.196	9.804
PPSC-0.5	0.5	0.05	0.195	9.755
PPSC-1	1	0.1	0.194	9.706
PPSC-1.5	1.5	0.15	0.193	9.657
PPSC-2	2	0.2	0.192	9.608
PPSC-3	3	0.3	0.190	9.510
PPSC-5	5	0.5	0.186	9.314

Çizelge 4.7, nihai karışımda % 0,5 ile % 5,0 ticari kil oranlarına sahip biri kontrol 6'sı nanokompozit yapıda numunelerin içeriklerini vermektedir.

4.2.1.5 Gümüş nanotanecik katkı polipropilen (PPAg) nanokompozit yapıli monofilamentler

PP polimer cipsleri, PP-g-MAH polimer cipsi ve Tollens' reaksiyonundan elde edilen gümüş nanotanecikler, DSM-Xplore çift vidalı ekstruder ile homojen bir karıştırma işlemi için 3 adımda karıştırmaya tabi tutulmuştur. I. karıştırma adımının ilk 5 dakikasında PP ile PP-g-MAH cipsleri eriyik hale getirilmiş, ardından homojen eriyik karışıma gümüş nanotanecikler ilave edilmiştir Karıştırma işlem koşulları Çizelge 4.8'de görülmektedir.

Çizelge 4.8 : PPAg monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.

	Ekstruder Isıtma Bölgeleri Sıcaklıkları (°C)			Vida Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk.)
	I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge		
I.Karıştırma	180	185	190	50	15
II.Karıştırma	180	185	190	80	15
III.Karıştırma	190	200	210	80	30
Ekstrüzyon	190	200	210	3-50	-

Monofilament ekstrüzyonu esnasında 0,5 mm çapında düze kullanılmış ve F=200 N'da çekim yapılmıştır. Üretilen monofilamentlerin içeriği Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Çekim için uygun Godet silindirleri yüzeysel hızları 4,5 m.dk⁻¹ ve 36,0 m.dk⁻¹ olarak belirlenmiş, 1:8 çekim uygulanmıştır. PPAg-3 numunesine en fazla 1:6 çekim uygulanabilmiştir.

Çizelge 4.9 : PPAg monofilamentlerin içeriği.

Numune	Ag Nanotanecik (%)	Ag Nanotanecik (g)	PP-g- MAH (g)	Saf PP (g)
PPAg Kontrol	0	0	0.196	9.804
PPAg-1	1	0.1	0.194	9.706
PPAg-2	2	0.2	0.192	9.608
PPAg-3	3	0.3	0.190	9.510

4.2.1.6 Karbon nanotüp katkılı poliamid 6 (PA6CNT) nanokompozit yapıli monofilamentler

PA6 polimer cipsleri ve PA6-MWCNT masterbatch cipsler DSM-Xplore çift vidalı ekstruder ile homojen bir karıştırma işlemi için 3 adımda karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işlem koşulları Çizelge 4.10'da görölmektedir.

Çizelge 4.10 : PA6CNT monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.

	Ekstruder Isıtma Bölgeleri Sıcaklıkları (°C)			Vida Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk.)
	I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge		
I.Karıştırma	230	235	240	50	15
II.Karıştırma	230	235	240	80	15
III.Karıştırma	230	235	240	100	15
Ekstrüzyon	230	235	240	4-60	-

Monofilament ekstrüzyonu esnasında 0,5 mm çapında düze kullanılmıştır. Ekstrüzyon işlemi sonrasında Godet silindirleri yardımıyla nanokompozit monofilamentlere çekim işlemi uygulanmıştır. Çekim için uygun Godet silindirleri yüzeysel hızları 4,5 m.dk⁻¹ ve 27,0 m.dk⁻¹ olarak belirlenmiş, 1:6 çekim uygulanmıştır. PA6CNT-3 numunesine en fazla 1:5 çekim uygulanabilmiştir. Artan CNT oranı ile eriyik akışkanlığı çok azaldığından PA6CNT monofilamentlerin ekstrüzyonu her numune için 4 rpm vida dönüş hızının sağlandığı farklı 'F' kuvvetlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımla bir kontrol ve dört farklı seviyede

CNT içeren numunelerde düzeden çıkan malzeme miktarı sabit tutulmaya çalışılmıştır. Üretilen monofilamentlerin içeriği ve çekim esnasında kullanılan kuvvet değerleri Çizelge 4.11’de sunulmuştur.

Çizelge 4.11 : PA6CNT monofilamentlerin içeriği ve ekstrüzyon esnasında kullanılan kuvvet değerleri.

Numune	MWCNT (%)	CNT Masterbatch (g)	Saf PA6 (g)	F (N)
PA6CNT Kontrol	0	0	10	200
PA6CNT-0.5	0.5	0.2	9.8	200
PA6CNT-1	1	0.4	9.6	210
PA6CNT-2	2	0.8	9.2	270
PA6CNT-3	3	1.2	8.8	300

4.2.1.7 OC1000 organokil veya ticari organokil (NC40) katkılı poliamid 6 (PA6OC, PA6SC) nanokompozit yapıli monofilamentler

PA6 polimer cipsleri ve OC1000 veya NC40 organokil DSM-Xplore çift vidalı ekstruder ile homojen bir karıştırma işlemi için 3 adımda karıştırmaya tabi tutulmuştur. I. karıştırma adımının ilk 5 dakikasinda PA6 cipsleri eriyik hale getirilmiş, ardından eriyiğe OC1000 veya NC24 organokil ilave edilmiştir. Karıştırma işlem koşulları Çizelge 4.12’de görölmektedir.

Çizelge 4.12 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.

	Ekstruder Isıtma Bölgeleri Sıcaklıkları (°C)			Vida Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk.)
	I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge		
I.Karıştırma	230	235	240	50	20
II.Karıştırma	230	235	240	80	15
III.Karıştırma	230	235	240	100	15
Ekstrüzyon	230	235	240	4-60	-

Monofilament ekstrüzyonu esnasında 0,5 mm çapında düze kullanılmış ve F=200 N’da çekim yapılmıştır. Ekstrüzyon işlemi sonrasında Godet silindirleri yardımıyla nanokompozit monofilamentlere çekim işlemi uygulanmıştır. Üretilen monofilamentlerin içeriği Çizelge 4.13’te sunulmuştur. Çekim için uygun Godet silindirleri yüzeysel hızları 4,5 m.dk⁻¹ ve 27,0 m.dk⁻¹ olarak belirlenmiş, 1:6 çekim uygulanmıştır. Ancak % 2,0 ve daha yüksek oranda NC40 organokil içeren numunelerde 1:8 çekim uygulanabilmiştir.

Çizelge 4.13 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin içeriği.

Numune	Organokil (%)	Organokil (g)	Saf PA6 (g)	Çekim Oranı
PA6 Kontrol	0	0	10.0	1:6
PA6OC-1	1	0.1	9.9	1:6
PA6OC-2	2	0.2	9.8	1:6
PA6SC-0.5	0.5	0.05	9.95	1:6
PA6SC-1	1	0.1	9.90	1:6
PA6SC-2	2	0.2	9.80	1:8
PA6SC-3	3	0.3	9.70	1:8
PA6SC-5	5	0.5	9.50	1:8

4.2.1.8 Gümüş nanotanecek katkı poliamid 6 (PA6Ag) nanokompozit yapıli monofilamentler

PA6 polimer cipsleri ve Ag nanotanecekler DSM-Xplore çift vidalı ekstruder ile homojen bir karıştırma işlemi için 3 adımda karıştırmaya tabi tutulmuştur. I. karıştırma adımının ilk 5 dakikasinda PA6 cipsleri eriyik hale getirilmiş, ardından eriyiğe gümüş nanotanecekler ilave edilmiştir Karıştırma işlem koşulları Çizelge 4.14’te görölmektedir.

Çizelge 4.14 : PA6Ag monofilamentlerin karıştırma ve ekstrüzyon koşulları.

	Ekstruder Isıtma Bölgeleri Sıcaklıkları (°C)			Vida Hızı (rpm)	Karıştırma Süresi (dk.)
	I.Bölge	II.Bölge	III.Bölge		
I.Karıştırma	230	235	240	50	20
II.Karıştırma	230	235	240	80	15
III.Karıştırma	230	235	240	100	15
Ekstrüzyon	230	235	240	5-65	-

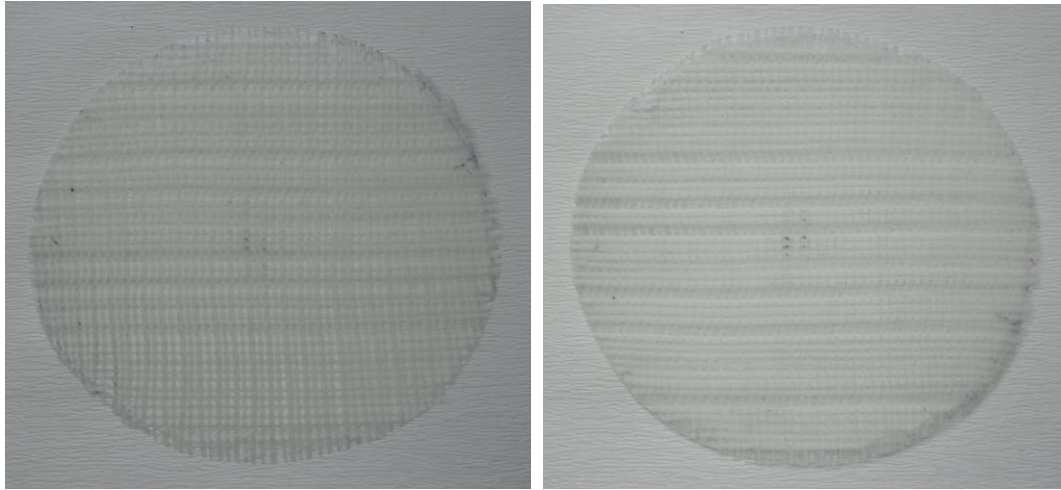
Monofilament ekstrüzyonu esnasında 0,5 mm çapında düze kullanılmış ve F=200 N’da çekim yapılmıştır. Üretilen monofilamentlerin içeriği ve çekim koşulları Çizelge 4.15’te sunulmuştur. Çekim için uygun Godet silindirleri yüzeysel hızları 4,5 m.dk⁻¹ ve 36,0 m.dk⁻¹ olarak belirlenmiş, 1:8 çekim uygulanmıştır.

Çizelge 4.15 : PA6Ag monofilamentlerin içeriği ve uygulanan çekim oranları

Numune	Ag Nanotanecek (%)	Ag Nanotanecek (g)	Saf PA6 (g)	Çekim Oranı
PA6 Kontrol	0	0	10.0	1:6
PA6Ag-1	1	0.1	9.9	1:8
PA6Ag-2	2	0.2	9.8	1:8
PA6Ag-3	3	0.3	9.7	1:8

4.2.2 Elektrosuz yöntemle cam elyaf dikişli kumaş yüzeylerinin gümüş kaplanması

Dikişli cam elyaf yüzeyler, 15 cm çapında dairesel olarak kesilmiştir. Numuneler cam petri kabı içerisine yerleştirilmiş ve XP2611 polyester-poliüretan dispersiyon çözeltisi uygulanmıştır (Şekil 4.7). Çözelti yüzeye homojen olarak manyetik karıştırıcı ile dağıtılmış, 70 °C’de 1 saat süreyle etüvde kür işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, gümüş kaplama işlemi öncesi 24 saat bekletilmiştir. Çözeltinin uygulanmasındaki amaç; gümüş kaplamanın oluşturulacağı cam elyaf yüzeyde bulunan boşlukların doldurulması aynı zamanda koruyucu bir tabaka elde edilmesidir. Bu amaçla cam elyaf kumaşlara 6 mL XP2611 çözeltisi uygulanmıştır.

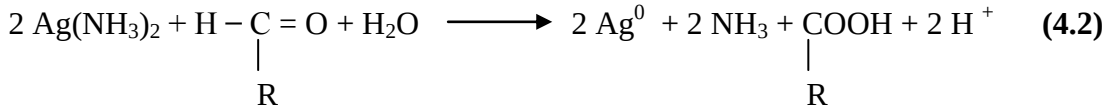
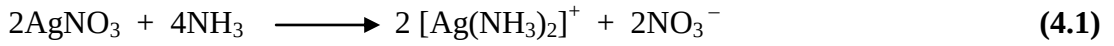


Şekil 4.7 : XP2611 çözeltisi ile kaplanmış cam elyaf kumaşların ön ve arka yüzeyleri.

Gümüş tuzlarından bazı indirgeme ajanları yardımıyla (borohidrit, sitrat, askorbik asit, formaldehit, hidrazin, indirgeyici şekerler, etilen glikol) gümüş indirgenmesi metodu oldukça yaygındır [135]. Tollens’ reaksiyonu; serbest yarı asetal hidroksili içeren monosakkaritlerin, indirgeyici özellikleriyle amonyaklı gümüş nitrati metalik

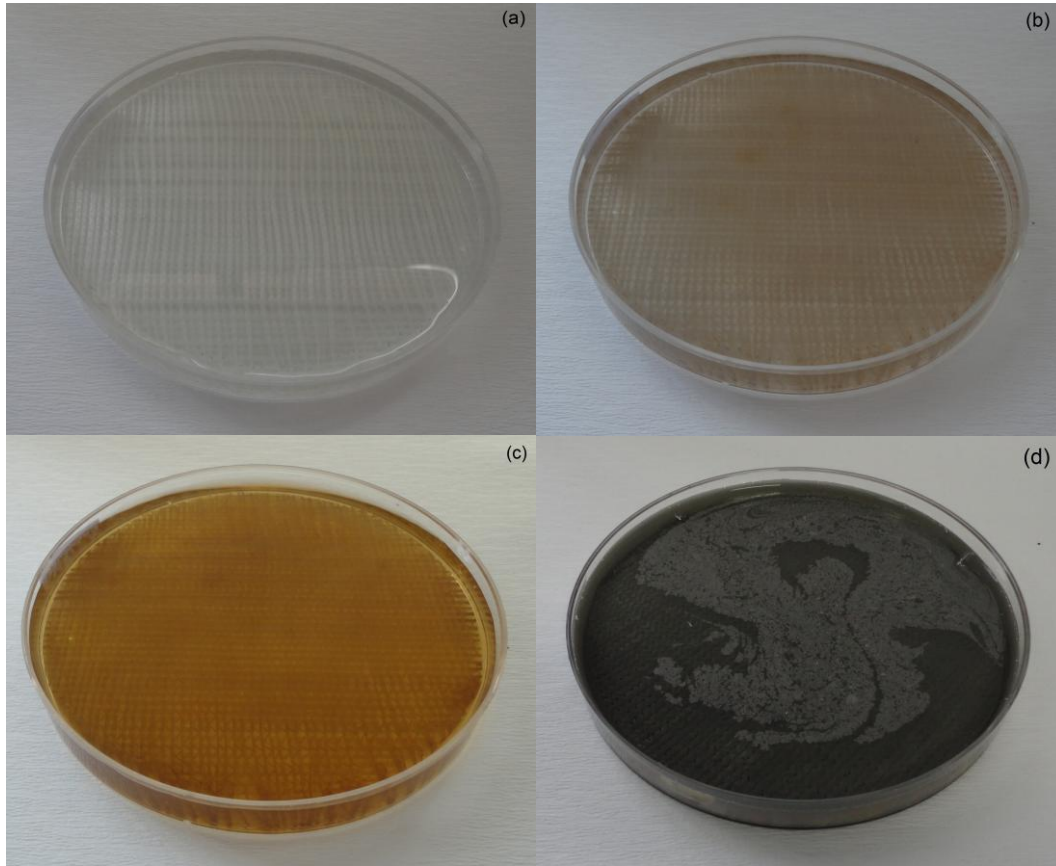
gümüşe indirgemeleri prensibine dayanır (Eşitlik 4.2). Tollens' reaksiyonu, gümüş nanotanecek dispersiyonu hazırlanmasında, gümüş kaplanmış nanotaneceklerin hazırlanmasında ve indirgen grupların (özellikle aldehitlerin) tespiti için yapılan kimyasal analizlerde sıkça kullanılırlar [136]. Eğer bir çözeltide aldehit grupları varsa, çözeltide bulunan gümüş iyonlarını Ag^0 'a indirgerler.

Tollens' reaksiyonu yardımıyla cam elyaf kumaş yüzeylerini gümüş ile kaplamak için, belirlenen miktardaki 1M $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ çözeltisine, 2M $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ çözeltisi pH kontrollü olarak buz- su banyosunda $T= 10^\circ\text{C}$ civarında 500 rpm hızda karıştırma yapılırken eklenmiştir (Şekil 4.8). $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ çözeltisi, $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ilavesiyle önce siyah bir renk almaktadır. Bu noktada gümüş oksit (Ag_2O) bileşeni oluşmakta, ardından gümüş diamin kompleksi ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$, Tollens' reagent) oluşarak çözelti şeffaf bir hal almaktadır (Eşitlik 4.1). Bu esnada pH= 11,5 olacak şekilde $\text{NH}_{3(\text{aq})}$ ilavesine devam edilmiş ve bu noktada ilave işlemine son verilmiştir.



Şekil 4.8 : pH kontrollü gümüş indirgeme test düzeneği.

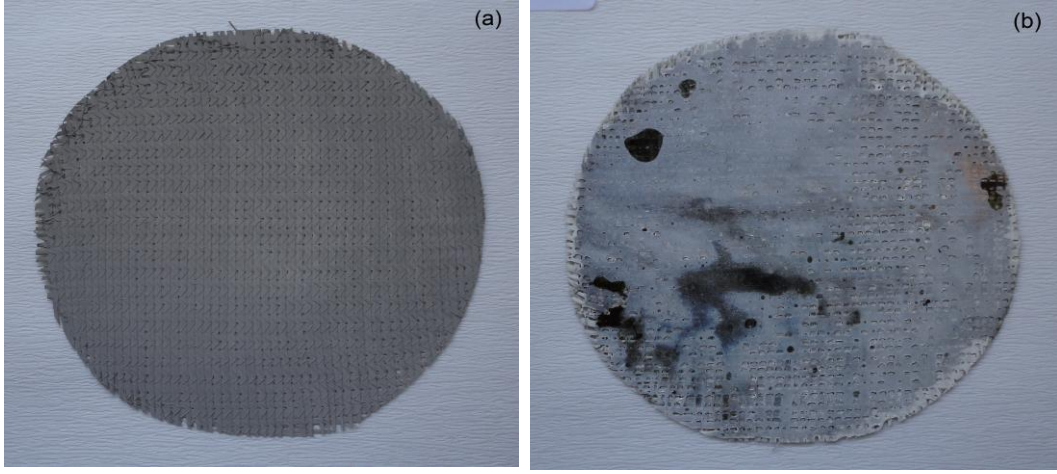
Soğuk su banyosunda 500 rpm hızda plastik kapta karıştırma devam ederken gümüş diamin kompleks çözeltisine başlangıçta kullanılan $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ çözeltisinin yarı hacminde 1M Dekstroz çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım 2-3 dk., soğuk su banyosunda karıştırıldıktan sonra 60°C 'de sıcak su banyosuna alınmıştır. 60°C 'de, 15dk., 500 dev/dk'da Ag^0 indirgeme işlemine devam edilmiştir (Eşitlik 4.2). Süre sonunda elde edilen çözelti filtreden geçirilmiş ve ardından plastik petri kapları içerisine yerleştirilen kaplama yapılmış cam elyaf kumaş numuneleri üzerine dökülmüştür. Filtre üzerinde kalan gümüş nanotanecikler, nanokompozit monofilament üretiminde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Petri kabı içerisinde zamanla gümüş nanotanecik oluşumu gözlenmektedir (Şekil 4.9). Numuneler 48 saat süreyle çözelti içerisinde bekletilmiş, ardından son işlem olarak saf su ile yıkanıp, yüzeye tutunmayan tanecikler uzaklaştırılmıştır.



Şekil 4.9 : Numune üzerinde nano gümüş tanecik oluşumu:
(a) $t=0$ dk., (b) $t=15$ dk, (c) $t=2$ sa., (d) $t=48$ sa.

Yıkama işlemi sonrasında her iki yüzeyin de gümüş nanotanecikle kaplandığı görülmektedir (Şekil 4.10). Cam elyaf kumaş kaplamaları, üçer tekrarlı olarak, üç

ayrı gümüş nitrat seviyesi kullanılarak üretilmiştir. Üretilen kaplamaların tamamı Çizelge 4.16’da görülmektedir.



Şekil 4.10 : Gümüş nanotanecek kaplanmış cam elyaf kumaş:
(a) ön yüzey, (b) arka yüzey.

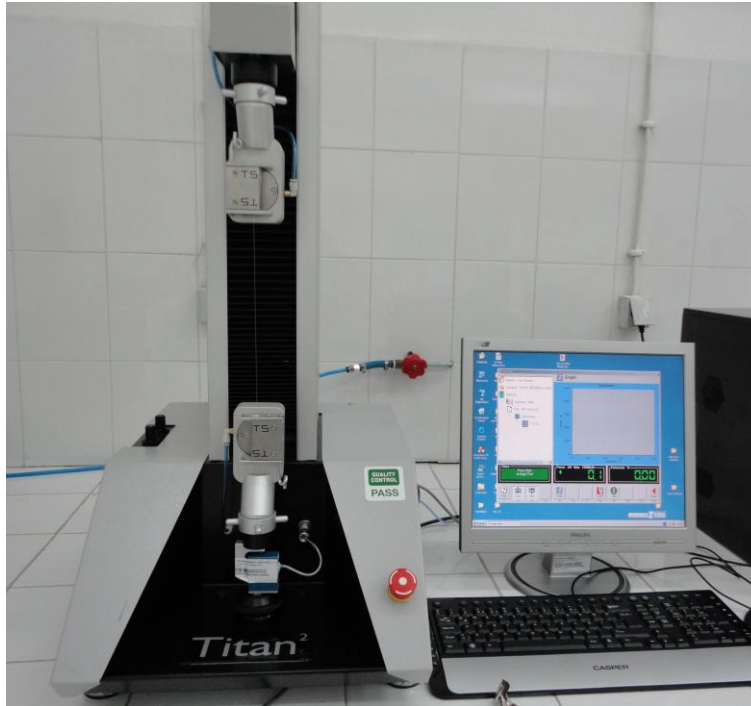
Çizelge 4.16 : Nanogümüş tanecik kaplama yapılan cam elyaf kumaşlar

	Numune	Kumaş gramajı (g.m ⁻²)	1M AgNO ₃ Miktarı (mL)	1M Dekstroz Miktarı (mL)
1	G3 Kontrol	300	0	0
2	G351	300	50	25
3	G352	300	50	25
4	G353	300	50	25
5	G361	300	60	30
6	G362	300	60	30
7	G363	300	60	30
8	G371	300	75	37.5
9	G372	300	75	37.5
10	G373	300	75	37.5
11	G4 Kontrol	450	0	0
12	G451	450	50	25
13	G452	450	50	25
14	G453	450	50	25
15	G461	450	60	30
16	G462	450	60	30
17	G463	450	60	30
18	G471	450	75	37.5
19	G472	450	75	37.5
20	G473	450	75	37.5

4.2.3 Karakterizasyon

Nanokompozit yapılı monofilamentlerin dayanım ölçümleri 120 N kapasiteli James Heal Titan² Üniversal Dayanım Cihazı ile BS EN ISO 2062 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11). Çene aralığı ve çene hızı sırasıyla 250mm ve 250 mm.dk⁻¹ olarak tayin edilmiştir. Ölçümler, her bir numune için 10’ar kez tekrar edilmiştir. Sonuçlardan elastik bölgedeki gerilme-uzama ilişkisi, kopma dayanımı ve kopma uzama değerleri tespit edilmiştir.

Nanokompozit monofilamentler ile kontrol grubu monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması değerlerine ait 10’ar adet ölçüm sonuçları kullanılarak; iki örneklem grubu arasında ortalamalar açısından fark olup olmadığı, t-testine tabi tutularak, eşit varyans ve eşit olmayan varyans varsayımıyla incelenmiştir.



Şekil 4.11 : James Heal Titan² üniversal dayanım cihazı.

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testleri Mettler Toledo DMA SDTA861 cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.12). DMA gerilme testlerinde çene mesafesi 19 mm’dir. Hareketli çene yardımıyla numunelere, 1Hz frekansta sürekli lineer bir uzama verilmiştir. İzotermal ölçümler oda sıcaklığında, numuneye 5µm’lik artışlarla 1 µm – 1600 µm yer değiştirme uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, her bir numune için 5’er kez tekrar edilmiştir.

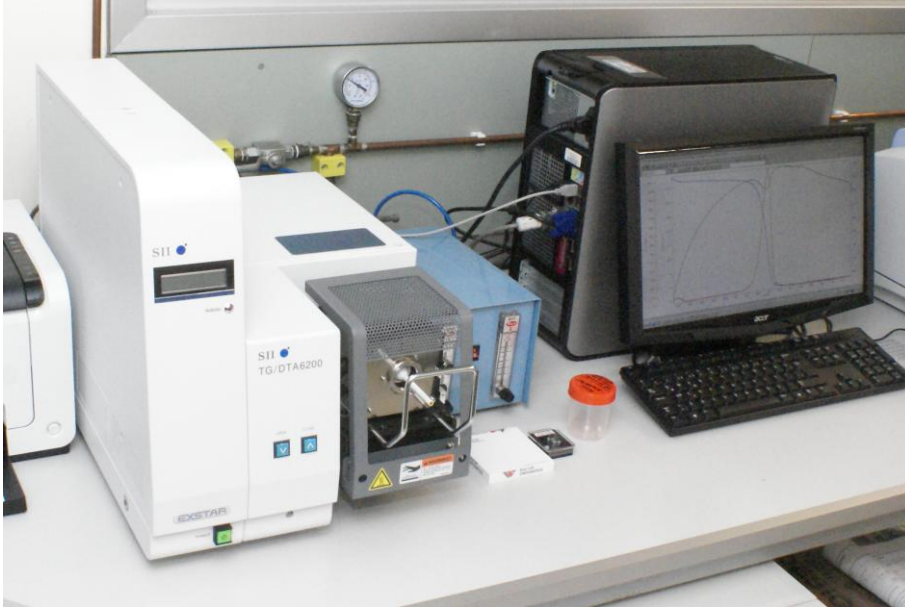
Liflerin termomekanik davranışları bir diğer grup test ile incelenmiştir. Bu yöntemde; polipropilen matrisli nanokompozit numunelerinin -80°C ile 120°C sıcaklık aralığındaki ve poliamid 6 matrisli nanokompozit numunelerin -20°C ile 180°C sıcaklık aralığındaki dinamik mekanik davranışı; 0,1N kuvvet ve $10\ \mu\text{m}$ salınım genliği ve 1 Hz frekansta azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elastik modül; E' , kayıp modül; E'' ve tan delta (E'/E'') değerleri yer değiştirme veya sıcaklık değerlerine karşı ölçülmüştür. Elastik modül, deformasyon sırasında yapı içerisinde elastik olarak depolanan enerjiyi gösterir. Kayıp modül ise, ısıya dönüşen enerjinin bir ölçüsü olarak ifade edilir [52].



Şekil 4.12 : Mettler Toledo DMA SDTA861 cihazı ve gerilme modülü (D=lif çapı, L=Çene mesafesi) [137].

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü Laboratuvarı'nda bulunan Jeol JSM-T300 cihazında gerçekleştirilmiştir. Numuneler sıvı azotta dondurularak kesit alınmıştır. Numunelerin yüzeyi sputter kaplama ile ince bir altın tabakasıyla kaplanmıştır.

Termogravimetri analizleri İstanbul Kültür Üniversitesi, Malzeme Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Seiko TG/DTA 6200 cihazında, 25°C - 600°C sıcaklık aralığında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13). $10^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$ ısıtma hızı kullanılmıştır.



Şekil 4.13 : Seiko TG/DTA 6200 cihazı.

Numunelerin erime ve kristalizasyon davranışlarını belirlemek için Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemi kullanılmıştır. Ölçümler, İstanbul Kültür Üniversitesi, Malzeme Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Perkin Elmer DSC 4000 cihazında, azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). Analizler, 5mg numune ağırlığı ve alüminyum pan kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

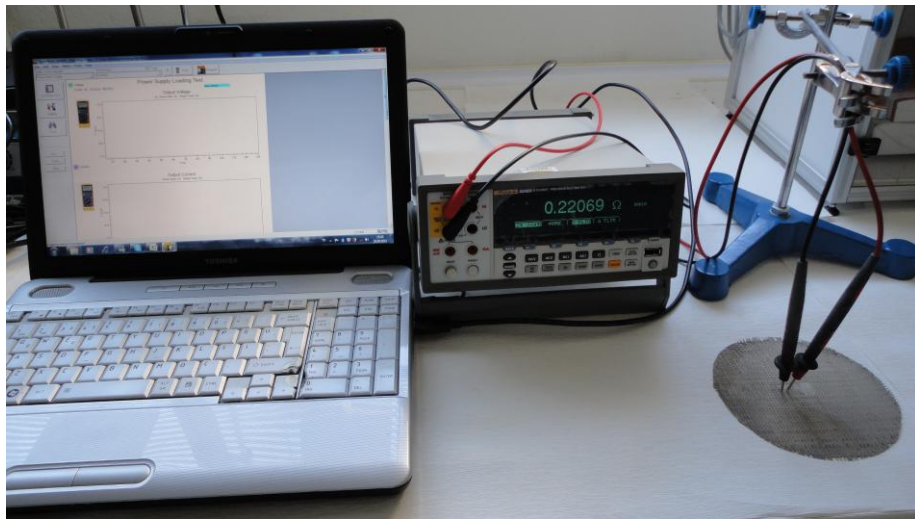


Şekil 4.14 : Perkin Elmer DSC 4000 cihazı.

DSC analizleri iki adım olarak gerçekleştirilmiştir. İlk olarak; numuneler -50°C 'den $+220^{\circ}\text{C}$ 'ye (PP matrisli numuneler) ve $+20^{\circ}\text{C}$ 'den $+260^{\circ}\text{C}$ 'ye $10^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$ (PA6 matrisli numuneler) ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Burada 1 dakika bekletildikten sonra $-10^{\circ}\text{C.dk}^{-1}$ soğutma hızında başlangıç sıcaklığına kadar soğutulup aynı şartlarda ikinci bir ısıtma işlemi gerçekleştirilmiştir. Birinci ısıtma sonrasında proses şartlarından kaynaklanan ısıl etkenler ortadan kaldırılmaktadır.

Kristalizasyon sıcaklığı (T_c) olarak tanımlanan kristalizasyon eğrisi pik değeri, kristalizasyon entalpisi (ΔH_c), kristalite oranı (X_c), kristalizasyon pikinin taban ve tepe noktalarından çekilen teğetlerin kesişim noktası olarak tanımlanan sıcaklık (T_{onset}) değerleri soğutma esnasında görülen DSC eğrilerinden elde edilir. Numunelerin; camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime sıcaklıkları (T_m) DSC ikinci ısıtma eğrisinden elde edilmiştir. T_g , moleküler hareketliliğin ilk başladığı noktadır. Soğumadaki entalpi-sıcaklık eğrisinde eğimim değişimi esas alınarak belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığında ısıl kapasitede (ΔC_p) bir değişim olmaktadır. ΔC_p 'deki artış, moleküler hareketliliğin arttığını gösterir [52].

Liflerin ve yüzeylerin elektriksel direnç ölçümleri, 6 dijital çözünürlüğe sahip, Fluke 8846A Multimetre cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.15). Ölçümler, 2 problu direnç ölçümü ile oda sıcaklığında, gürültü filtrasyonu kullanılarak ve her bir ölçüm 3'er dakika süresince uygulanmıştır. Bu süre içerisinde yaklaşık olarak 100 veri kaydedilmiş ve bu veri kümesinin ortalama değerleri kullanılmıştır. Ölçümler; lifler için 3'er kez, yüzeyler için 5'er kez tekrar edilmiştir



Şekil 4.15 : Fluke 8846A Multimetre cihazı.

Yüzeylerin elektromanyetik alan kalkanlama etkinliği (EMSE), ASTM-D 4935-99 standardına göre 30 MHz-1500 MHz frekans aralığında ölçülmüştür. Test düzeneği; Electro-Metrics EM-2107-A numune tutucu ve Agilent-N5230-A devre çözümleyiciden meydana gelmektedir (Şekil 4.16).



Şekil 4.16 : Kalkanlama etkinliği ölçüm test düzeneği.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 Karbon Nanotüp Katkılı Polipropilen (PPCNT) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler

5.1.1 PPCNT monofilamentlerin ısı özellikleri

5.1.1.1 PPCNT monofilamentlerin DSC analizi

MWCNT katkılı PP nanokompozit monofilamentlerin üretiminde kullanılan saf PP cips, PP-g-MAH ile tüm numunelerin DSC analizinden elde edilen, kristalizasyon ve erime eğrileri Şekil 5.1’de görülmektedir. Önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.1’de sunulmuştur.

% 100 kristalin PP’nin entalpi değeri (ΔH_c^0), teorik olarak 209 J.g^{-1} ’dır [28,87,138]. Kristalite oranı Eşitlik 5.1. ile ifade edilmektedir [87,138].

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_c^0 (1 - wt\%)} \times 100 \quad (5.1)$$

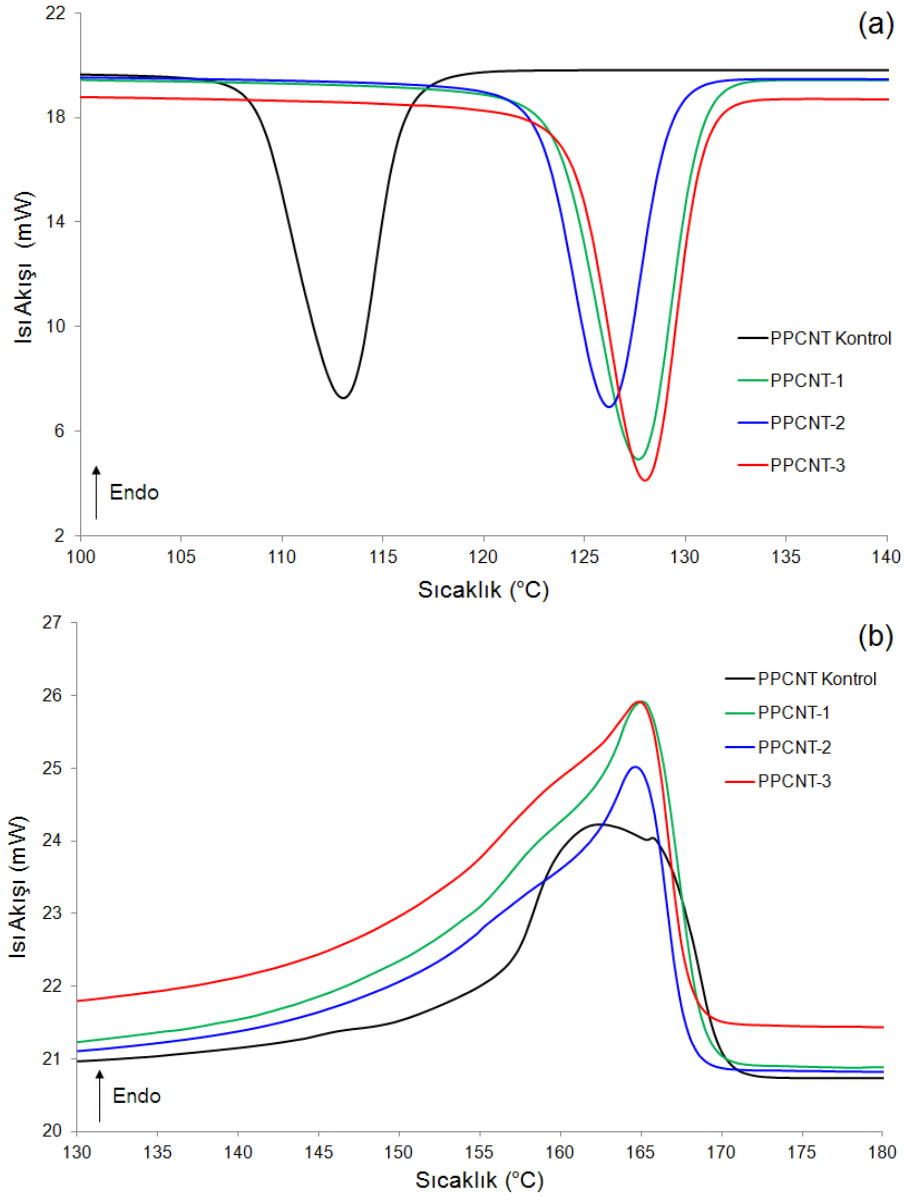
Bu eşitlikte, (1-wt%) nanokompozit yapıdaki polimer matrisin kütle oranını, ΔH_c ise DSC soğuma eğrisinden elde edilen entalpi değerini ifade etmektedir. PPCNT monofilamentlerin, T_c ve T_m sıcaklık değerlerinin kontrol numunesine göre sırasıyla 15°C ve 2.5°C iyileştirildiği Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1 : PPCNT monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.

Numune	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_{onset} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_c (J.g^{-1})	X_c (%)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)
PP cips	111.7	116.2	91.2	43.6	-14.0	161.1
PP-g-MAH	106.3	110.5	58.2	32.2	-14.4	154.7
PPCNT Kontrol	113.1	116.0	83.8	40.1	8.3	162.3
PPCNT-1	127.6	130.8	93.6	45.6	-2.9	165.1
PPCNT-2	126.2	129.3	89.2	44.8	-7.3	164.6
PPCNT-3	127.9	130.9	80.5	41.9	-3.0	164.8

Polimerlerin kristalizasyon mekanizması ve elde edilen kristal yapısı; geçerli ısı

şartlara, kristalleşme esnasında polimer eriyiğe etki eden kuvvetlere ve eriyikte mevcut nükleasyon özelliği olan malzeme varlığına bağlıdır. İzotaktik polipropilenin yapısı bu unsurlara karşı çok hassastır [139,140].



Şekil 5.1 : PPCNT monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.

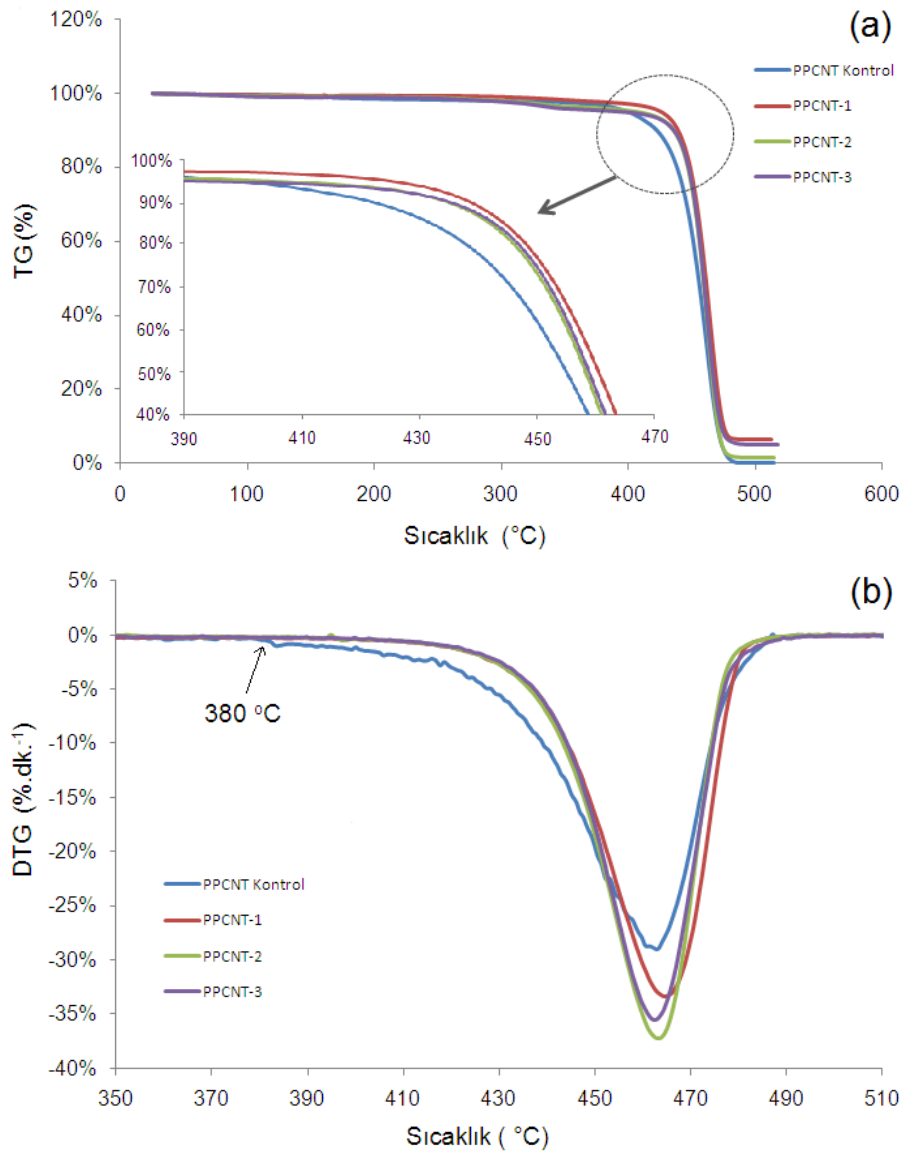
İzotaktik polipropilen; α (monoklinik), β (hegzagonal) ve γ (ortorombik) formlarda kristalleşirler. Lif çekimine uygun yüksek molekül ağırlığına sahip izotaktik polipropilende ise α ve β formlardan bahsedilebilir. Polimer eriyiklerin kristalleşmesinde baskın yapı α formdur. β form ise kristalizasyon için kademeli sıcaklık geçişi uygulandığında veya kayma kuvvetlerinin varlığında gerçekleşir [141]. α ve β form için erime sıcaklıklarının sırasıyla 165 °C ve 150 °C olduğu düşünüldüğünde [141,142], CNT katkısının, PP yapıda β kristal form oluşumunu

azalttığı düşünülmektedir. Bu sayede; PPCNT Kontrol monofilamentinde 162,3 °C olarak tespit edilen erime sıcaklığı, CNT ilavesiyle 165,1 °C'ye kadar iyileştirilmiştir. Erime sıcaklıklarındaki artış Thomson–Gibbs eşitliği ile de izah edilir [143]. Bu eşitliğe göre T_m yapı içerisindeki kristalin bölgelerin kalınlığı ile artmaktadır. MWCNT'ler yapıda ilave aktif substratlar olarak davranır ve kristalin bölge kalınlığını arttırlar. Ayrıca MWCNT'ler PP molekül zincirlerinin mobilitesini de azalttığından erime sıcaklığı artışı görülmektedir.

Kristalizasyon sıcaklığındaki değişim nanotüplerin birer nükleasyon ajanı olarak davranmasıyla izah edilmektedir. Bu sayede kristalizasyon prosesi kolaylaşmakta, nanokompozit yapı soğurken, daha yüksek sıcaklıklarda kristalizasyon başlamaktadır. Ticari olarak kullanılan PP liflerinin kristalite oranı (X_c), üretim koşullarına bağlı olarak % 50 – 65 aralığında değişmektedir [144]. Üretilen PPCNT monofilamentlerde ise kristalite oranının, %40–46 aralığında değiştiği belirlenmiştir. Kristalite oranı, tüm nanotüp katkılı monofilamentlerde, kontrol grubuna göre artış göstermiştir. PPCNT-1 ve PPCNT-2'de kristalite oranı sırasıyla % 45,6 ve % 44,8'e ulaşmıştır. Kontrol grubuna göre % 5,5'e varan oranında artış sağlanmıştır. Oluşan kristal yapıların da nükleant gibi davrandığı göz önüne alındığında [148], kristalizasyonun daha yüksek sıcaklıkta başladığı numunelerde, kristalizasyon oranının artması beklenen bir sonuçtur. PPCNT-3 numunesinin X_c değerleri kontrol grubundan yüksek olmakla beraber, PPCNT-1 ve PPCNT-2 numunelerine kıyasla bir miktar düşüş gözlenmektedir. Bu durum yüksek orandaki MWCNT'lerin PP molekül zincirlerinin mobilitesinin sınırlandırılması ile izah edilebilir [87].

5.1.1.2 PPCNT monofilamentlerin TG analizi

PPCNT monofilamentlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 5.2.'de görülmektedir. Bazı önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.2'de sunulmuştur. Tüm numuneler PPCNT kontrol numunesinin tipik davranışını göstermektedir. MWCNT ilavesi ile TG eğrisindeki ani düşüşler önlenmiştir. PPCNT kontrol numunesinde kütle kaybı 380 °C'de hız kazanmaya başlarken, MWCNT katkılı numunelerde ise 400 °C sıcaklığa kadar kütle kaybı hızı çok düşük seviyededir. Tüm numunelerin DTG eğrileri 462 – 465 °C sıcaklık aralığında maksimuma ulaşmaktadır (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 : PPCNT monofilamentlerin: (a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk⁻¹) grafiği.

Çizelge 5.2 : PPCNT monofilamentlerin TG sonuçları.

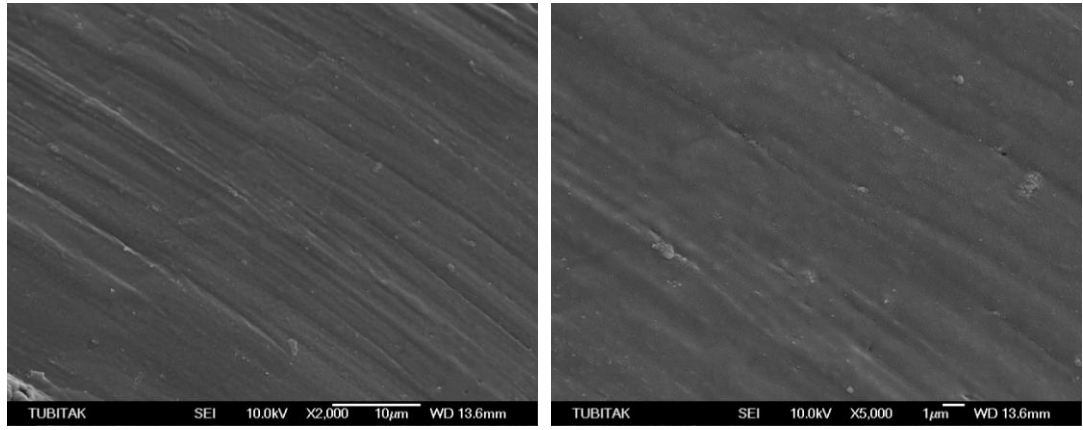
Numune	10% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	50% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	Maks. bozunma hızı sıcaklığı (°C)
PPCNT Kontrol	422.2	455.0	462.8
PPCNT-1	438.7	460.5	464.5
PPCNT-2	434.9	458.2	463.3
PPCNT-3	435.3	458.8	462.4

PPCNT numunelerin %10 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri; kontrol numunesine kıyasla 12,7-16,5 °C iyileşme göstermiştir. TG analizlerinde; yapısal kararlılık için % 50 kütle kaybı oldukça önemli bir gösterge olarak kabul edilmiştir.

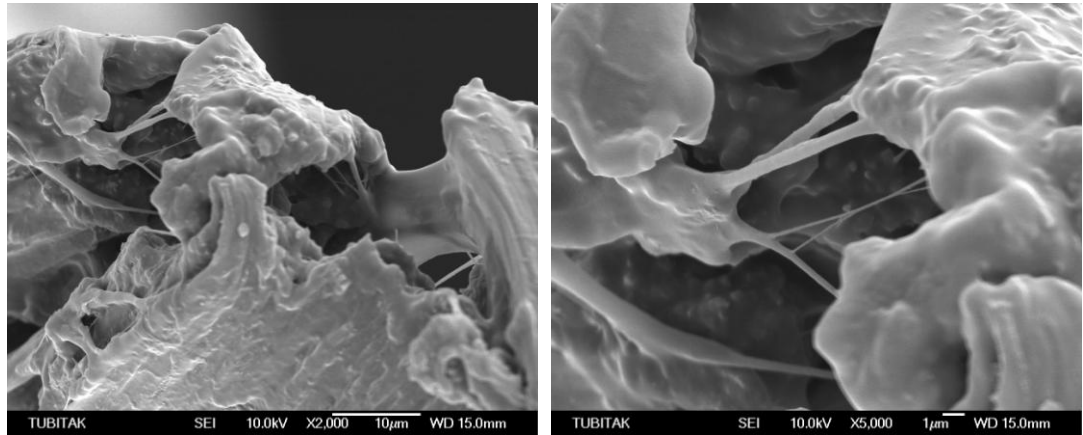
PPCNT Kontrol numunesinin % 50 kütle kaybının, 455 °C'de gerçekleştiği belirlenmiştir. MWCNT katkılı numunelerde ise bu sıcaklık değeri 3,2 °C – 5,5 °C artmıştır (Çizelge 5.2).

5.1.2 PPCNT monofilamentlerin SEM Analizi

Poliolefinlerin fiziksel özelliklerinin, morfoloji ve yapı ile yakından ilişkili olduğu bilinmektedir. Karbon nanotüpler düşük eğilme rijitliği ve yüksek boy/çap oranına sahip olmaları nedeniyle polimerik matris içerisinde kolayca agrega oluşturma eğilimindedirler. MWCNT'lerin PP matris içerisinde dağılımını tespit etmek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 5.3 ve 5.4'te, %4,64 CNT içeren polipropilen numunesinin (PPCNT-2) kesilmiş ve koparılmış kesit görüntüleri görülmektedir.



Şekil 5.3 : PPCNT-2 monofilamentin kesilmiş kesit görüntüleri (x2000 ve x5000).

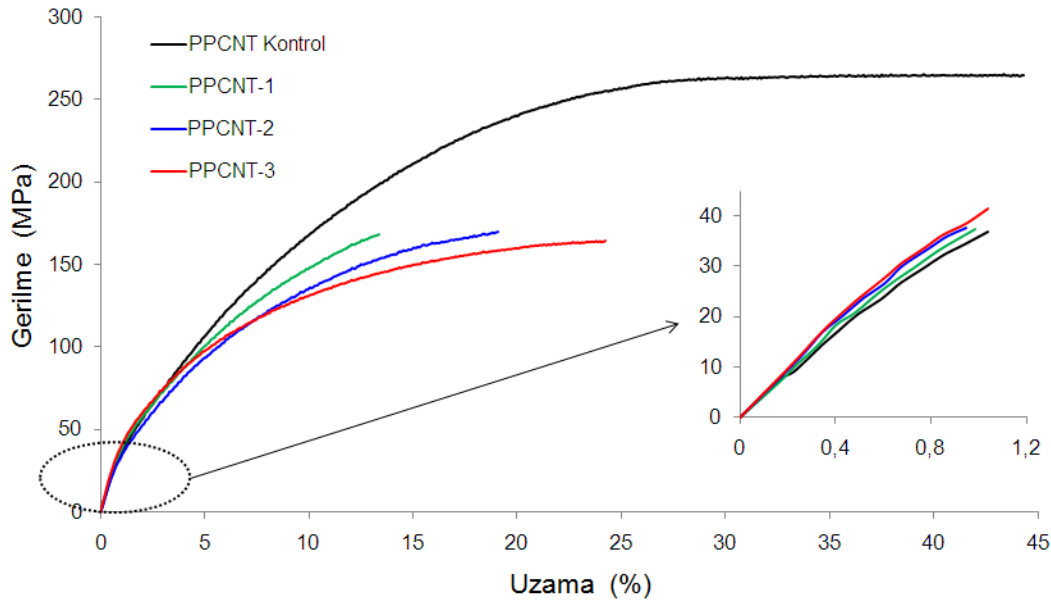


Şekil 5.4 : PPCNT-2 monofilamentin koparılmış kesit görüntüleri (x2000 ve x5000).

MWCNT'lerin mekanik olarak birbirinden ayrılarak, agrega oluşturmada, homojen yapıda nanokompozit oluşturulduğu belirlenmiştir. Görüntüler; matris ve karbon nanotüp fazlarının arayüzeyinde herhangi bir boşluk oluşmadığını göstermektedir.

5.1.3 PPCNT monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri

PPCNT monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri Şekil 5.5'te görülmektedir. MWCNT ilavesi gerilme-uzama karakterini belirgin şekilde değiştirmiştir. Kopma gerilmesi, kopma uzaması, tenasite, Young modülü ve lineer yoğunluk değerleri Çizelge 5.3'te görülmektedir.



Şekil 5.5 : PPCNT monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.

Nanokompozit monofilamentlerin; düşük gerilmelerin olduğu elastik bölgedeki Young modülü ve uzama değerlerine bakıldığında, Young modülünün MWCNT oranı ile arttığı görülmektedir (Şekil 5.5). PPCNT-1, PPCNT-2 ve PPCNT-3 monofilamentlerin Young modülünün sırasıyla kontrol grubuna göre % 5 , % 9 ve % 15 oranında arttığı tespit edilmiştir. Düşük yük altında matris-nanotüp arayüzeyinde bir ayrılmaya sebep olmadığından, MWCNT'lerin yüksek Young modülünün, nanokompozit yapının toplam Young modülüne katkısı etkin olmaktadır. Bunun yanı sıra elastik bölge uzama değerlerinin de % 0,8 civarında gerçekleştiği görülmektedir. Malzemenin düşük deformasyon bölgesinde elastikliğinin kontrol grubuna göre geliştirildiği anlaşılmaktadır.

PPCNT Kontrol grubunun kopma gerilmesi 259 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. MWCNT katkılı monofilamentler, kontrol grubuna kıyasla belirgin bir düşüş göstermektedir. Bu düşüş, nonpolar MWCNT ile nonpolar PP polimer arasında zayıf arayüzey etkileşimi ile açıklanabilir [28]. Ayrıca, nanotüp ilavesiyle kompozit içerisindeki moleküler zincirlerin mobilitesi engellendiğinden, yapıya uygulanan gerilme, polimer-nanotüp arayüzeyinde yoğunlaşmakta, bölgesel çatlakların daha hızlı ilerlemesine neden olmaktadır. Bu durum daha düşük kopma uzama değerleriyle sonuçlanmaktadır. Ancak MWCNT katkılı monofilamentler bir grup olarak incelendiğinde, nanotüp oranı ile kopma uzamasının arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3 : PPCNT monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.

Numune	Tex No. (ort.)	Çap (mm)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Tenasitesi (cN/tex)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü λ (MPa)	Hook Bölgesi Uzama Oranı (%)
PPCNT Kontrol	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	5.22	-	280	57.8	-
	Min.	-	-	4.26	-	229	35.6	-
	$\bar{x}$	16.2	0.154	4.83	29.8	259	44.8	0.831
	%CV	-	-	7.1	-	7.1	17.4	-
PPCNT-1	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	3.79	-	196	16.1	-
	Min.	-	-	2.95	-	153	12.1	-
	$\bar{x}$	19.0	0.157	3.25	17.1	168	13.3	0.853
	%CV	-	-	8.4	-	8.4	9.5	-
PPCNT-2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	3.17	-	198	26.8	-
	Min.	-	-	2.40	-	150	10.9	-
	$\bar{x}$	14.3	0.143	2.74	19.2	171	17.2	0.742
	%CV	-	-	9.1	-	9.1	34.3	-
PPCNT-3	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.48	-	176	33.9	-
	Min.	-	-	3.64	-	143	16.1	-
	$\bar{x}$	23.2	0.180	4.13	17.9	162	24.9	0.811
	%CV	-	-	6.2	-	6.2	26.0	-

$\bar{x}$: ortalama değer; %CV : % varyasyon katsayısı; *n*: gözlem sayısı

MWCNT katkılı PP nanokompozit monofilamentlerin kopma gerilim değerleri kendi içerisinde kıyaslandığında PPCNT-2 numunesinin kopma gerilmesinin

PPCNT-1'den % 1,7 daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Nanokompozit yapı % 4,64 MWCNT ilavesine kadar kopma gerilmesinde artış göstermiştir. %8 MWCNT içeren PPCNT-3 numunesinde ise kopma gerilmesinin artık düşüş eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. PPCNT-3 monofilamentin kopma gerilmesi PPCNT-1 numunesinden % 3,2 düşüktür. % 8 MWCNT takviyesinde dahi çok düşük kopma gerilmesi değerleri gözlenmeyişi, nanotüp dağılımının başarılı olduğunu göstermektedir. Bu sonucun, SEM analiz sonuçlarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.

PPCNT nanokompozit monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamaları, PPCNT kontrol grubu ortalama değerleri ile eşit varyans ve eşit olmayan varyans şartları altında karşılaştırıldığında; %95 güven aralığında $p < 0,05$ olduğundan, ortalamalar arasında farkın anlamlı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.4). Tüm monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzamaları değerlerindeki düşüşün anlamlı olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.4 : PPCNT monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.

Numune	Kopma Gerilmesi (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
	p	p*	p	p*
PPCNT-1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PPCNT-2	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
PPCNT-3	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

p: eşit varyansta olasılık, p: eşit olmayan varyansta olasılık*

5.1.4 PPCNT monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri

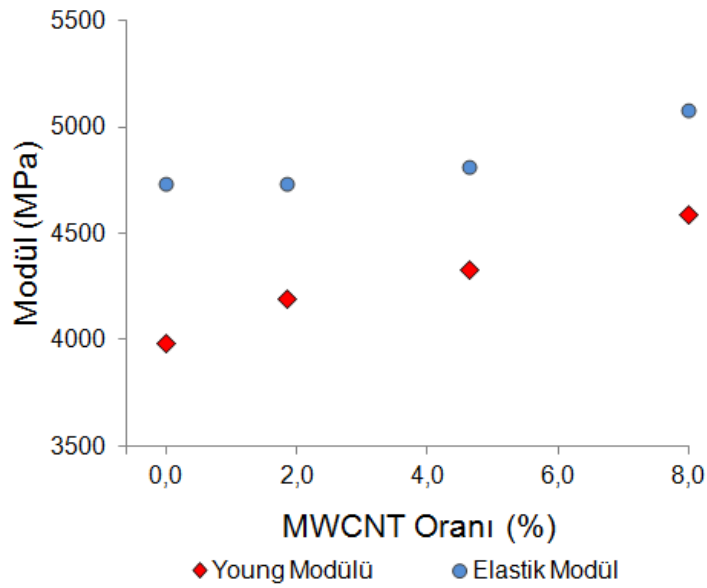
PPCNT monofilamentlerin izotermal DMA sonuçları Çizelge 5.5'te sunulmuştur. PPCNT Kontrol monofilamentin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modül, 4734 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. Nanokompozit monofilamentlerin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modülün, MWCNT oranı ile arttığı belirlenmiştir. % 8 MWCNT içeren PPCNT-3 numunesinde en yüksek elastik modül 5078 MPa, PPCNT-2 numunesinde ise en yüksek elastik modül 4813 MPa olarak gerçekleşmiştir. Bu da PPCNT Kontrol numunesine göre sırasıyla %7 ve % 2'lik bir artış demektir. PPCNT-1 numunesi ise PPCNT Kontrol numunesi ile aynı değerlere sahiptir. Young modülü ile elastik modül arasında oldukça uyumlu bir durum söz konusudur. Yapının tekrarlı yüklere karşı düşük uzama bölgesindeki davranışı ile çekme dayanımı testinde elastik bölgesindeki davranışı

benzerdir (Şekil 5.6).

Çizelge 5.5 : PPCNT monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.

Ölçülen Parametre	PPCNT Kontrol	PPCNT-1	PPCNT-2	PPCNT-3
Maksimum elastik modül (MPa)	4734	4735	4813	5078
Karşılık gelen uzama (%)	0.463	0.489	0.509	0.472
Karşılık gelen tan delta	0.0469	0.0409	0.0600	0.0515
Monofilament çapı (mm)	0.1394	0.1569	0.1419	0.1825
E'_{maks} [PPCNT numune] / E'_{maks} [PPCNT Kontrol]	1.00	1.00	1.02	1.07
λ [PPCNT numune] / λ [PPCNT Kontrol]	1.00	1.05	1.09	1.15

Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E''/E'); λ = Young modülü



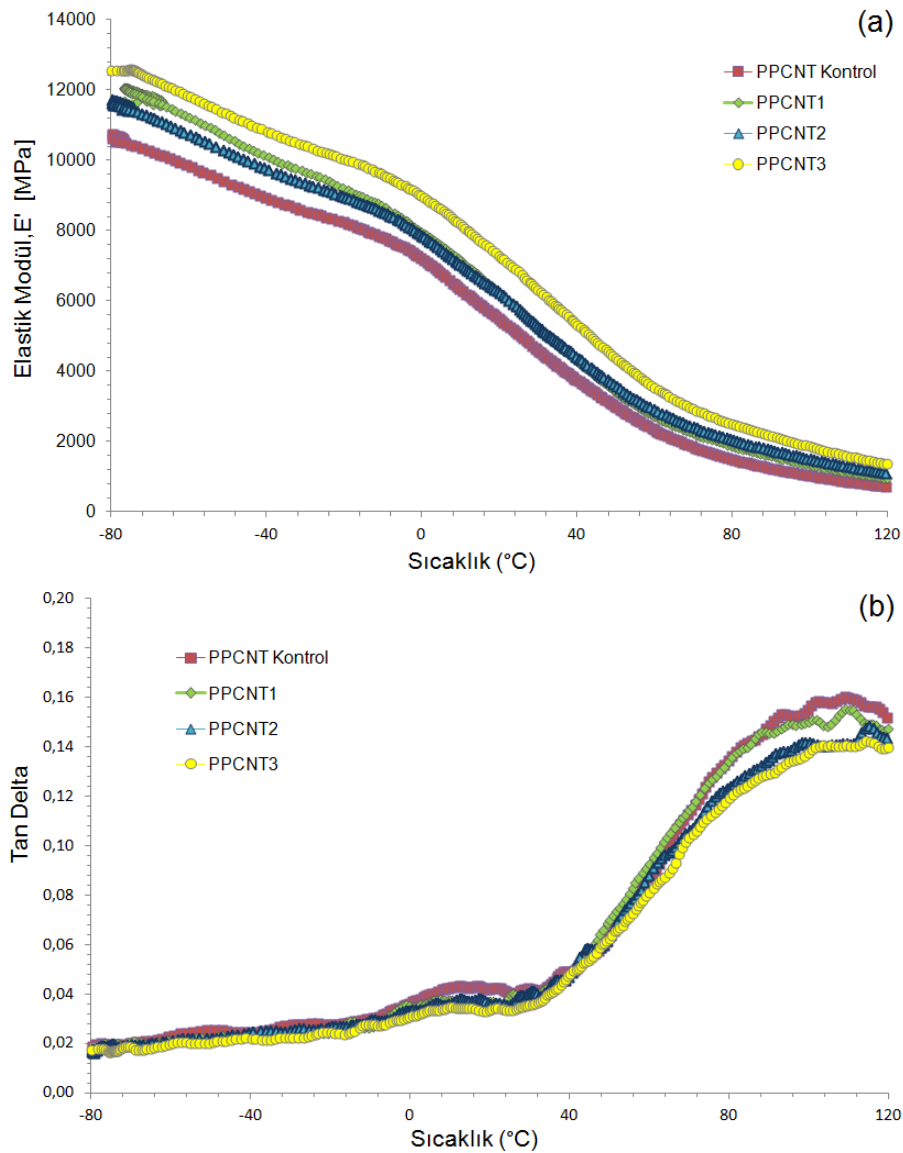
Şekil 5.6 : PPCNT monofilamentlerin elastik modül ve Young modülü değerlerinin MWCNT oranına bağlı olarak değişimi.

Kayıp modülün (E''), elastik modüle (E') oranını ifade eden $\tan \delta$ incelendiğinde, maksimum elastik modülün görüldüğü noktada kontrol grubunda 0,047 seviyesinden %1,84 MWCNT katkısı ile 0,041 seviyesine indirildiği görülmektedir. Yapının tekrarlı yükler karşısında elastikliğini koruyabilme kabiliyeti geliştirilmiştir. %4,64 ve %8 MWCNT takviyesinde ise tan delta değerleri ve kayıp modül değerleri artmaktadır.

5.1.5 PPCNT monofilamentlerin termomekanik özellikleri

PPCNT nanokompozit monofilamentlerin viskoelastik özellikleri, -80 °C ile +120 °C sıcaklık aralığında DMA analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 5.7). Tüm numuneler için

tipik fazlar ve geçiş sıcaklıkları PPCNT Kontrol numunesi ile benzerdir. MWCNT ilavesi, polipropilen matrisin geçiş sıcaklıklarını etkilememiştir. Temel olarak üç bölgeden bahsetmek mümkündür. Bu bölgeler; camsı (-80 °C – -1,5 °C), esnek katı (-1,5 °C – +68 °C) ve esnek (68 °C – 120 °C) olarak isimlendirilirler. -1,5°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, PPCNT kompozit yapı camsı halden, esnek bir katı hale geçmektedir. Bu geçiş esnasında tüm numunelerin elastik modülleri düşmekte ve kayıp modül değerleri yükselmektedir. 68°C'den sonra ise viskoz davranış artmakta ve elastik modülde büyük düşüşler gözlenmektedir. 120°C'den sonra yapı eriyik forma oldukça yaklaşmakta ve çok düşük elastik modül değerleri gözlenmektedir.



Şekil 5.7 : PPCNT monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.

Elastik modül (E'), malzemenin yük taşıma kapasitesinin bir ölçüsüdür [145]. Her üç bölgede de; çekme dayanım testinden elde edilen Young modülü değişimi ile uyumlu olarak, MWCNT oranı ile elastik modülün (E') arttığı, aynı zamanda $\tan \delta$ değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. MWCNT ilavesi ile PP yapının $-80^{\circ}\text{C} - +120^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında elastik toparlanma özelliği iyileştirilmiştir.

5.1.6 PPCNT monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri

PPCNT monofilamentlerin elektriksel direnç ölçümleri, 5V ve 1V gerilim altında devreye seri olarak bağlanan monofilamentlerin uçları arasındaki potansiyel farkı (Volt) ve akımı (Amper) ölçmek ve buna bağlı olarak Ohm Yasası gereğince (Eşitlik 5.2) direnç hesabı yapılması esasına dayanmaktadır. Elde edilen direnç değerlerinden, Eşitlik 5.3 yardımıyla elektriksel öz direnç (ρ , Ohm.cm) ve Eşitlik 5.4 yardımıyla elektriksel iletkenlik ($S.\text{cm}^{-1}$) değerleri elde edilmiştir. Ölçümlerde lif çapı ve uzunluğunun sonuçlar üzerinde etkin olmaması için ortalama çap ve tek bir lif uzunluğu (2,5 cm) üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 5.6'da sunulmuştur.

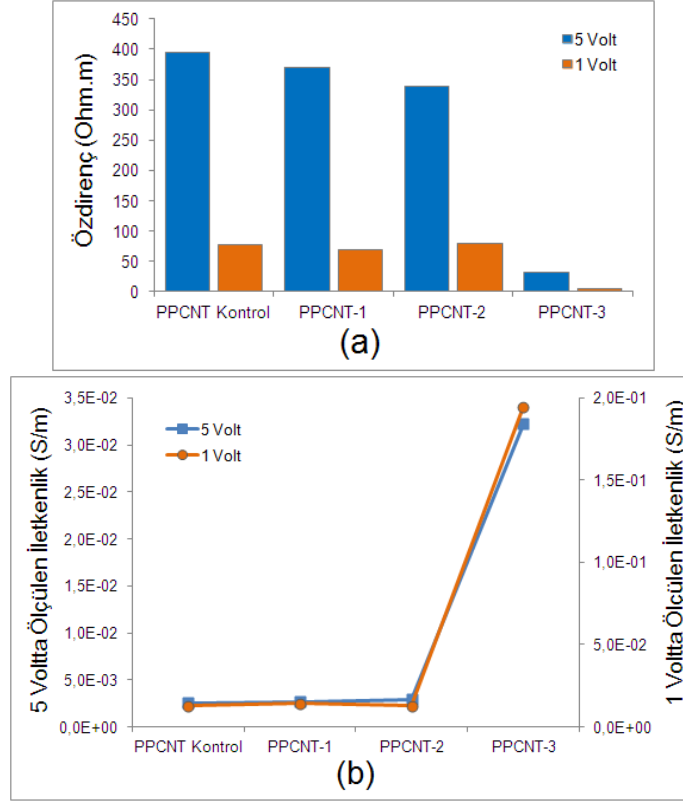
$$V = I.R \quad (5.2)$$

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (5.3)$$

$$S = \frac{1}{\rho} \quad (5.4)$$

Ölçüm sonuçları uygulanan gerilime bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Lif uçları arasındaki gerilim farkı değerlerine bakıldığında, sadece PPCNT-3 monofilamentte uçlar arasındaki gerilim farkının düştüğü görülmektedir. Devreye 5 Volt gerilim uygulandığında gözlemlenen PPCNT Kontrol, PPCNT-1 ve PPCNT-2 monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin $2,53 \times 10^{-3} - 2,95 \times 10^{-3} S.m^{-1}$ aralığında olduğu, PPCNT-3 numunesinde ise iletkenliğin 10 kat geliştirilerek $3,22 \times 10^{-2} S.m^{-1}$ seviyesine çıkarıldığı belirlenmiştir. Ölçümler 1 Volt gerilim altında tekrarlandığında, PPCNT Kontrol, PPCNT-1 ve PPCNT-2 monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin $1,25 \times 10^{-2} - 1,43 \times 10^{-2} S.m^{-1}$ aralığında olduğu, PPCNT-3 numunesinde ise iletkenliğin 10 kat geliştirilerek $1,95 \times 10^{-1} S.m^{-1}$ seviyesine çıkarıldığı belirlenmiştir (Çizelge 5.6).

5 Volt gerilim altında yapılan ölçümlerde, PPCNT-1 ve PPCNT-2 monofilamentlerinde iletkenliğin PPCNT Kontrol grubuna kıyasla bir miktar iyileştirildiği tespit edilmiştir. %8 MWCNT içeren PPCNT-3 numunesinde ise perkolasyonun başarıldığı, iletkenlik seviyesinin ani artışından anlaşılmaktadır (Şekil 5.8).



Şekil 5.8 : PPCNT monofilamentlerin: (a) öz direnç ve (b) iletkenlik sonuçları.

Çizelge 5.6 : PPCNT nomofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları.

Numune	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)
PPCNT Kontrol	0.0167	5.0002	11.5	37386	2.64×10^{-5}	2.53×10^{-3}	0.0181	1.0210	12.5	8429	1.19×10^{-4}	1.28×10^{-2}
		5.0047	10.5	41647	2.40×10^{-5}			1.0194	13.7	7652	1.31×10^{-4}	
		5.0032	11.2	38923	2.57×10^{-5}			1.0009	14.2	7268	1.38×10^{-4}	
PPCNT-1		5.0016	11.4	38315	2.61×10^{-5}	2.71×10^{-3}		1.0020	14.8	7010	1.43×10^{-4}	1.43×10^{-2}
		5.0005	12.1	36074	2.77×10^{-5}			1.0019	14.9	6938	1.44×10^{-4}	
		5.0156	12.0	36435	2.74×10^{-5}			1.0048	14.8	7015	1.43×10^{-4}	
PPCNT-2		5.0265	12.3	35652	2.80×10^{-5}	2.95×10^{-3}		1.0038	12.5	8257	1.21×10^{-4}	1.25×10^{-2}
		5.0080	13.1	33365	3.00×10^{-5}			1.0025	12.7	8145	1.23×10^{-4}	
		5.0185	13.4	32719	3.06×10^{-5}			1.0054	13.7	7574	1.32×10^{-4}	
PPCNT-3		0.3783	14.0	2364	4.23×10^{-4}	3.22×10^{-2}		0.0605	14.2	439	2.28×10^{-3}	1.95×10^{-1}
		0.5246	13.7	3351	2.98×10^{-4}			0.0897	14.4	642	1.56×10^{-3}	
		0.5458	13.2	3598	2.78×10^{-4}			0.0652	14.6	460	2.17×10^{-3}	

5.2 OC1000 ve Ticari Organokil Katkılı Polipropilen (PPOC, PPSC)

Nanokompozit Yapılı Monofilamentler

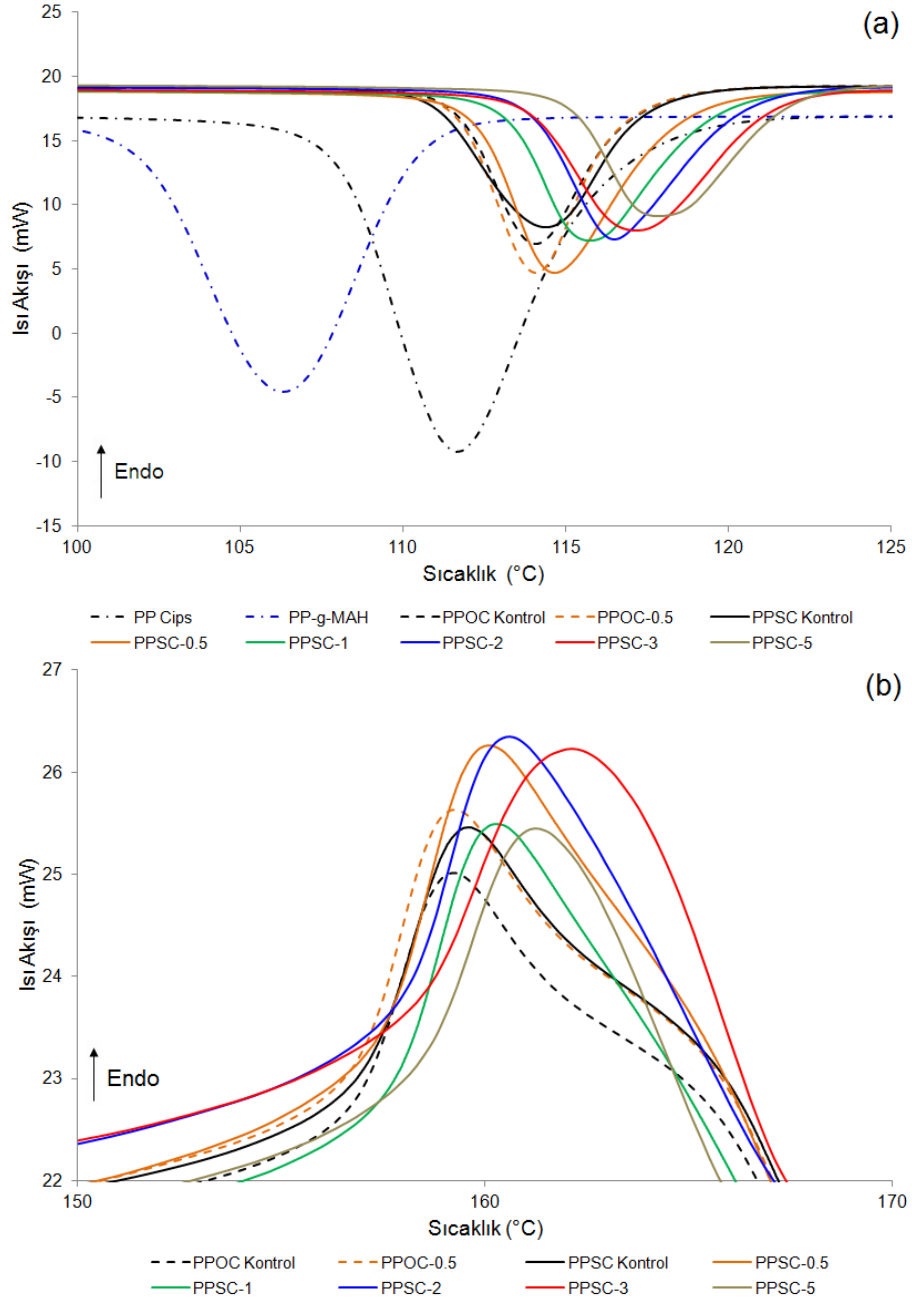
5.2.1 PPOC ve PPSC monofilamentlerin ısı özellikleri

5.2.1.1 PPOC ve PPSC monofilamentlerin DSC analizi

PPOC ve PPSC nanokompozit monofilamentlerin üretiminde kullanılan saf PP cips, PP-g-MAH ile tüm numunelerin DSC analizinden elde edilen, kristalizasyon ve erime eğrileri Şekil 5.9’da görülmektedir. Önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.7’de sunulmuştur. Kristalite oranı Eşitlik 5.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

Zheng ve arkadaşları, PP matris içerisindeki kil varlığının; β kristal formun oluşumunu azalttığı, α kristal formun oluşumunu ise arttırdığını tespit etmişlerdir [142]. α ve β form için erime sıcaklıklarının sırasıyla 165 °C ve 150 °C olduğu düşünüldüğünde [141,142], organokil katkısının, PP yapıda β kristal form oluşumunu azalttığı anlaşılmaktadır. Bu sayede; PPSC Kontrol monofilamentinde 159,6 °C olarak tespit edilen erime sıcaklığı NC24 ticari organokil ilavesiyle 162,1 °C’ye kadar iyileştirilmiştir. OC1000’in ise erime sıcaklığına etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. OC1000’in yapıda eksfoliye olmadığı diğer sonuçlardan da görülmektedir. Aynı oranda ticari kil içeren PPSC-0.5 numunesinde ise PPSC Kontrol numunesine kıyasla 0,5 °C erime noktası artışı görülmüştür (Çizelge 5.7).

PPOC-0.5 monofilamentin kristalizasyon pik değerinin, PPOC kontrol grubu ile aynı olduğu tespit edilmiştir. PPSC monofilamentlerde ise, PPSC kontrol grubuna kıyasla kristalizasyon pik sıcaklıkları (T_c), kil oranı ile orantılı olarak arttığı belirlenmiştir (Çizelge 5.7). % 5 organokil içeren monofilamentte kontrol grubuna kıyasla 3,6 °C artış sağlanmıştır ki bu durum organokilin bir nükleasyon ajanı olarak davrandığını göstermektedir. Literatürde de talk, kalsiyum karbonat ve MMT gibi katkı malzemelerinin PP matrislerde nükleasyon ajanı gibi davrandığı belirtilmiştir [146-149].



Şekil 5.9 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.

Her iki tip organokil katkılı monofilamentlerde, kristalizasyon oranının kontrol grubuna kıyasla arttığı görülmüştür. Kristalite oranı (X_c), tüm organokil katkılı monofilamentlerde kontrol gruplarına göre % 1,4 – 3,7 oranında artış göstermiştir. Organokil varlığının yanısıra, oluşan kristal yapıların da nükleant gibi davrandığı göz önüne alındığında [139], daha yüksek sıcaklıkta kristalizasyonun başladığı numunelerde kristalizasyon oranının artması, beklenen bir sonuçtur.

Çizelge 5.7 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.

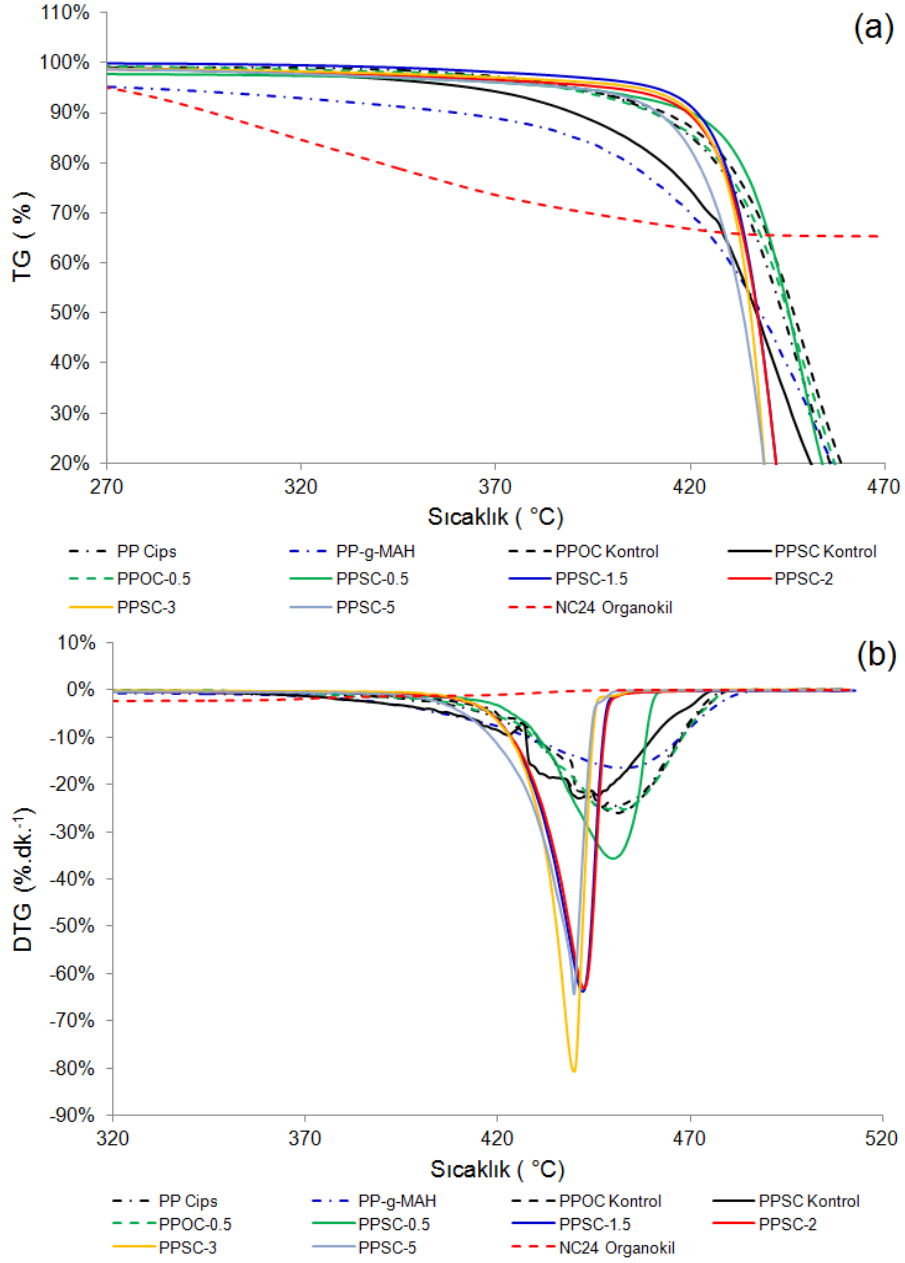
Numune	T _c (°C)	T _{onset} (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	X _c (%)	T _g (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	T _m (°C)
PP cips	111.7	116.2	91.2	43.6	-14.03	82.7	161.1
PP-g-MAH	106.3	110.5	58.2	32.2	-14.37	58.2	154.7
PPOC Kontrol	114.1	117.1	86.4	41.3	-11.21	81.8	159.3
PPOC-0.5	114.1	116.8	91.6	44.0	-11.15	87.4	159.3
PPSC Kontrol	114.3	117.5	88.7	42.5	-10.26	80.3	159.6
PPSC-0.5	114.6	118.5	93.7	45.1	-12.72	83.4	160.1
PPSC-1	115.7	119.5	90.8	43.9	-13.58	85.0	160.3
PPSC-2	116.6	120.6	90.4	44.1	-14.96	82.1	160.6
PPSC-3	117.2	121.4	93.5	46.2	-8.01	83.7	162.1
PPSC-5	117.9	122.0	89.1	44.2	-7.95	83.9	161.3

5.2.1.2 PPOC ve PPSC monofilamentlerin TG analizi

PPOC ve PPSC nanokompozit monofilamentler ile OC1000 ve ticari organokillerin (NC24), TG ve DTG eğrileri Şekil 5.10 ve Şekil 5.11’de görülmektedir. Bazı önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.8’de sunulmuştur.

Çizelge 5.8 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin TG sonuçları.

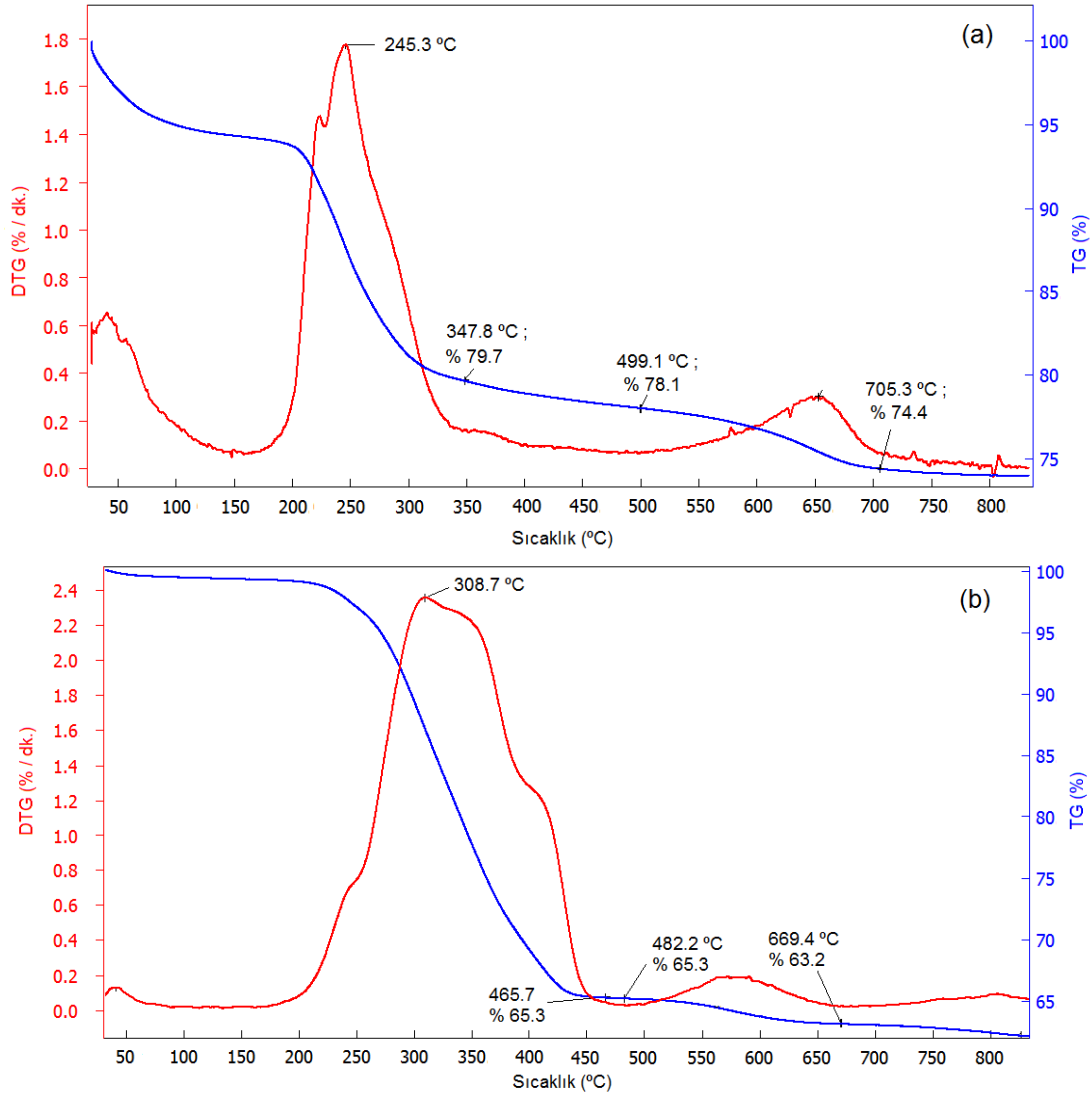
Numune	10% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	50% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	Maks. bozunma hızı sıcaklığı (°C)
PP Cips	410.1	443.6	451.3
PP-g-MAH	360.1	438.1	450.5
PPOC Kontrol	413.6	446.7	451.5
PPOC-0.5	410.3	445.0	452.5
PPSC Kontrol	390.0	437.1	441.1
PPSC-0.5	420.4	445.4	449.9
PPSC-1	419.0	450.7	456.0
PPSC-1.5	421.7	437.2	442.2
PPSC-2	419.3	437.2	442.2
PPSC-3	420.4	435.5	439.8
PPSC-5	411.8	433.6	439.8



Şekil 5.10 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin: (a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk⁻¹) grafiği.

OC1000 organokilin 450 °C'ye kadar %20'si, ticari organokilin (NC24) ise % 35'i bozunmaktadır (Şekil 5.11). OC1000 organokil katkısında %50 kütle kaybı sıcaklık değerlerinde iyileşme gözlenememiştir. NC24 organokil katkılı PPSC numunelerinin % 50 kütle kaybına uğradığı sıcaklık değerleri % 1,5 organokil katkısına kadar iyileşme göstermiştir. Eksfoliye formda kil katkısının ısı özellikleri önemli ölçüde geliştirdiği düşünüldüğünde [18], OC1000 ve NC24 organokillerin yapıda oldukça homojen dağılım gösterdiği ve nanokompozit bir yapı elde edildiği açıktır.

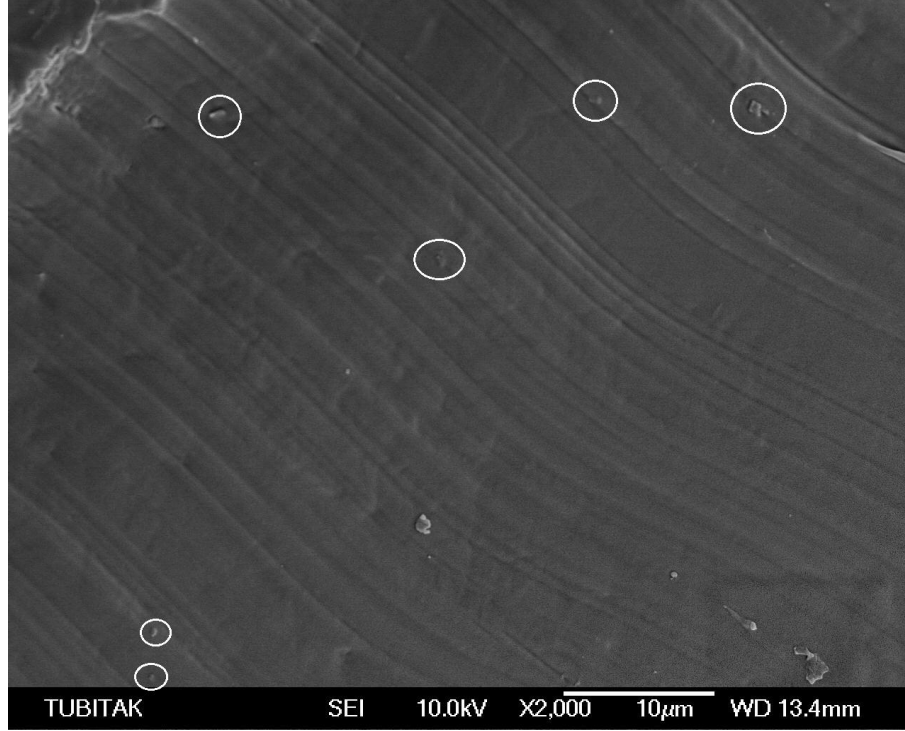
% 1,5 ve % 2 organokil içeren numunelerde ise % 50 kütle kaybı sıcaklık değerleri kontrol grubu seviyesinde gerçekleşmiştir. Daha yüksek oranda organokil içeren numunelerde ise % 50 kütle kaybı sıcaklık değerlerinin kontrol grubuna kıyasla 2 – 3,5 °C azaldığı gözlenmiştir (Çizelge 5.8). Maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık değerleri için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar; yüksek oranlardaki organokil katkılarında, organokil yapısı içerisinde bulunan bileşiklerin bozunması sonucu ortaya çıkan radikal bileşiklerin matrisin bozunmasının hızlandırması ile açıklanabilir [150].



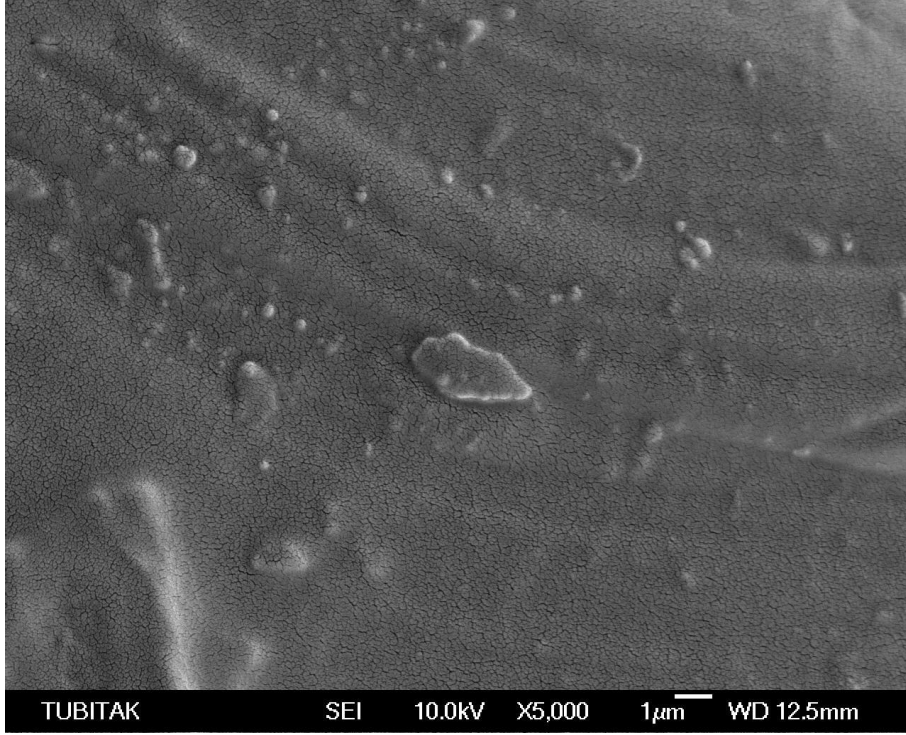
Şekil 5.11 : OC1000 organokil (a) ve NC24 organokilin (b), TG (%) ve DTG (%.dk⁻¹) grafiği.

5.2.2 PPOC ve PPSC monofilamentlerin SEM analizi

OC1000 organokil taneciklerinin yapıda oldukça homojen dağıldığı ve nanokompozit monofilament yapıda matris ile bütünleşmiş 0,9 μm ve daha küçük kil agregaları gözlenmiştir (Şekil 5.12). NC24 organokil katkılı monofilamentlerdeki organokil dağılımını anlamak için PPSC-3 monofilamentin SEM analizi yapılmıştır. Sonuçlar, nanokompozit monofilament yapıda polimer-organokil etkileşiminin iyi olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 5.13). Görüntüler matris ve organokil fazlarının arayüzeyinde herhangi bir boşluk oluşmadığını göstermektedir. Bunların yanı sıra, 0,5 μm ve daha küçük boyutta agrega oluşumları da gözlemlenmiştir. Isıl analiz ve bazı dayanım test sonuçlarındaki beklenmeyen sonuçlar bu agregaların varlığı ile açıklanabilir.



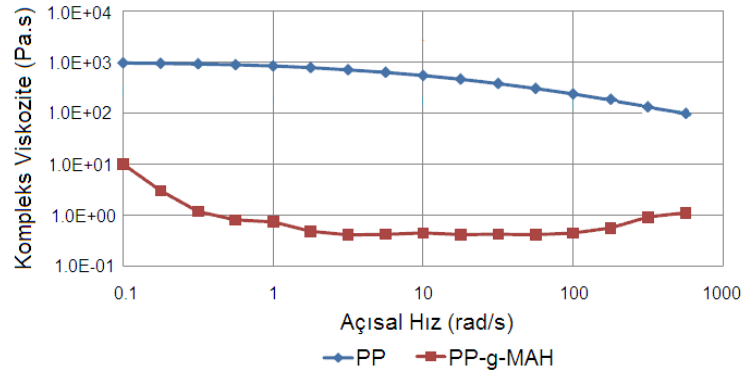
Şekil 5.12 : PPOC-0.5 monofilamentin kesit görüntüsü (x2000).



Şekil 5.13 : PPSC-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x5000).

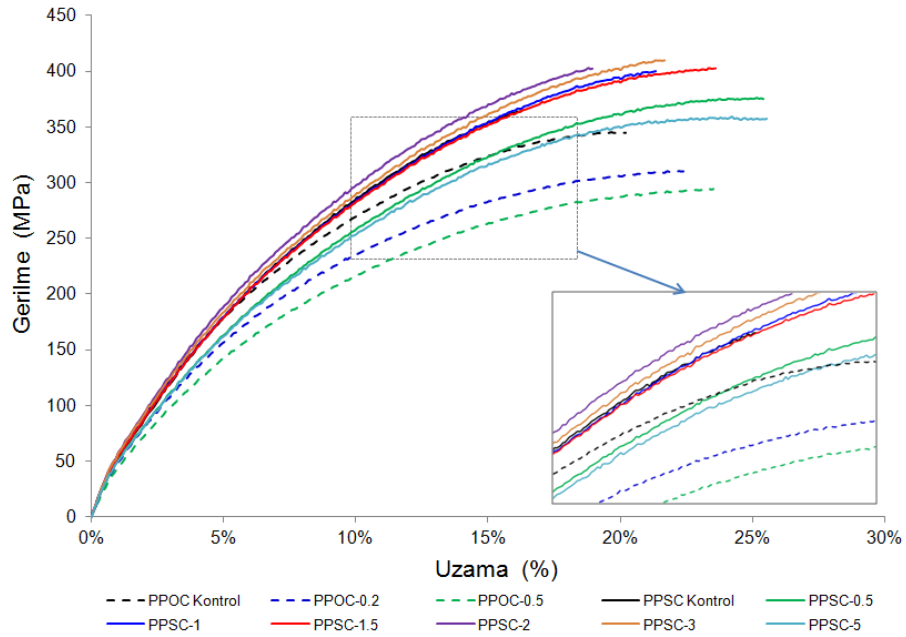
5.2.3 PPOC ve PPSC monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri

PPOC ve PPSC monofilamentlerin, üretim koşullarının aynı olmasına rağmen, iki grup üretimin ortalama lineer yoğunluklarındaki farklılaşma, bikomponent polimer eriyiklerin içerisinde bulunan PP-g-MAH oranlarının farklılığına bağlı olarak değişen viskozite ile açıklanır. PP-g-MAH'ın viskozitesi saf PP'ye kıyasla oldukça düşüktür (Şekil 5.14). Bu nedenle; %4 oranında PP-g-MAH içeren PPOC Kontrol numunesi ile %2 PP-g-MAH içeren PPSC Kontrol numunesinin viskozite değerlerinde fark oluşturduğu düşünülmektedir. Düşük viskozitenin, akış karakterini değiştirmesinin yanısıra, karıştırma esnasında organokil yapının eksfoliye hale gelmesini sağlayan kayma kuvvetlerinin de azalmasına neden olmaktadır [86]. Bu nedenle OC1000 organokilin matris içerisindeki eksfoliasyonu tamamen başırlanamamaktadır. Ancak, organokilin polimer içerisinde homojen dağılımı için gerekli olan maleik anhidrit miktarının da sağlanması için % 4 oranı seçilmiştir.



Şekil 5.14 : PP ve PP-g-MAH 200 °C'deki viskozite değerleri.

PPOC ve PPSC monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri Şekil 5.15'te görülmektedir. Kopma gerilmesi, kopma uzaması, tenasite, Young modülü ve lineer yoğunluk değerleri Çizelge 5.9'da görülmektedir.



Şekil 5.15 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.

Eksfoliye halde organokil içeren liflerin, düşük gerilmelerin olduğu elastik bölgedeki Young modüllerinin geliştirildiği bilinmektedir [151-153]. PPOC nanokompozit monofilamentlerin; Young modülü ve elastik bölge uzama değerlerine bakıldığında, Young modülünün OC1000 organokil oranı ile azaldığı, elastik bölge uzamasının ise arttığı görülmektedir (Çizelge 5.9). PPOC Kontrol, PPOC-0.2 ve PPOC-0.5 monofilamentlerin elastik bölge uzama değerlerinin sırasıyla %0,68 , %0,78 ve %0,87 seviyelerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.9 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.

Numune		Tex No. (ort.)	Çap (mm)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Tenasitesi (cN/tex)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü λ (MPa)	Hook Bölgesi Uzama Oranı (%)
PPOC Kontrol	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	5.10	-	390	26.6	-	-
	Min.	-	-	3.81	-	311	15.1	-	-
	$\bar{x}$	10.8	0.125	4.30	39.8	341	21.0	5780	0.682
	%CV	-	-	9.1	-	6.5	17.3	-	-
PPOC- 0.2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	5.14	-	382	25.7	-	-
	Min.	-	-	3.76	-	279	17.7	-	-
	$\bar{x}$	11.3	0.131	4.32	38.3	320	22.4	5527	0.778
	%CV	-	-	11.6	-	11.6	11.1	-	-
PPOC- 0.5	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.34	-	322	28.4	-	-
	Min.	-	-	3.71	-	276	16.4	-	-
	$\bar{x}$	11.7	0.131	4.00	34.0	296	22.8	4638	0.867
	%CV	-	-	5.9	-	5.9	17.2	-	-
PPSC Kontrol	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.51	-	397	21.3	-	-
	Min.	-	-	2.57	-	297	13.4	-	-
	$\bar{x}$	7.9	0.105	3.23	40.9	357	17.6	5446	1.003
	%CV	-	-	16.7	-	9.4	14.8	-	-
PPSC - 0.5	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.34	-	397	29.2	-	-
	Min.	-	-	3.68	-	337	23.6	-	-
	$\bar{x}$	9.6	0.118	4.07	42.2	372	25.4	5320	0.967
	%CV	-	-	5.6	-	5.6	7.5	-	-
PPSC -1	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.13	-	435	28.7	-	-
	Min.	-	-	3.40	-	358	18.0	-	-
	$\bar{x}$	8.7	0.110	3.73	43.0	394	22.2	5497	0.895
	%CV	-	-	6.5	-	6.3	14.5	-	-
PPSC - 1.5	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.43	-	450	30.3	-	-
	Min.	-	-	3.51	-	356	17.5	-	-
	$\bar{x}$	8.7	0.112	3.98	45.6	407	24.1	5585	0.861
	%CV	-	-	8.1	-	7.9	15.0	-	-
PPSC -2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.56	-	489	28.3	-	-
	Min.	-	-	3.15	-	338	16.0	-	-
	$\bar{x}$	8.6	0.109	3.64	42.2	390	21.8	6117	0.678
	%CV	-	-	12.2	-	12.2	17.4	-	-
PPSC -3	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.14	-	444	28.3	-	-
	Min.	-	-	3.49	-	374	19.0	-	-
	$\bar{x}$	8.6	0.109	3.82	44.4	408	23.1	6392	0.678
	%CV	-	-	5.4	-	5.3	14.1	-	-
PPSC -5	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	3.87	-	439	28.9	-	-
	Min.	-	-	2.90	-	329	18.6	-	-
	$\bar{x}$	8.0	0.106	3.25	40.5	369	23.8	5771	0.701
	%CV	-	-	9.0	-	9.0	14.6	-	-

$\bar{x}$: ortalama değer; %CV : % varyasyon katsayısı; *n*: gözlem sayısı

PPSC monofilamentlerin Young modülü değerlerinin, PPSC-0.5 numunesi haricinde, NC24 organokil oranı ile arttığı belirlenmiştir. Bu artış % 5 organokil ilavesine kadar devam etmektedir. Bu sonuçlar, % 3 oranı dahil NC24 organokil katkılı monofilamentlerde homojen bir nanokompozit yapı oluşturduğuna işaret etmektedir. PPSC monofilamentlerde elastik bölge uzamalarının ise, organokil oranı ile düştüğü belirlenmiştir.

PPOC Kontrol grubunun kopma gerilmesi 341 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. OC1000 organokil takviyesinde artan organokil oranıyla kopma gerilmesinin 296 MPa seviyesine kadar düştüğü tespit edilmiştir. % 0,2 ve % 0,5 OC1000 katkısında sırasıyla; % 6 ve % 13 oranlarında bir düşüş görülmektedir. Tenasite değerleri açısından da benzer durum söz konusudur. PPOC-0.2 ve PPOC-0.5 numuneleri tenasite değerlerinde, kontrol grubuna kıyasla; sırasıyla % 3,7 ve % 14,4 seviyesinde bir düşüş göstermektedir. Bu sonuçlar da; organokilin yapı içerisinde tamamen eksfoliye olamadığını ancak düşüşlerin belirli bir seviyede kalabilmesinden dolayı dağılımın homojen olduğunu desteklemektedir. Ayrıca kopma gerilmesi % CV değerlerinin PPOC kontrol grubuna göre daha düşük seviyede oluşu da homojen bir kompozit yapı elde edildiğini desteklemektedir [151]. % 0,5 OC1000 organokil katkısında tekstil uygulamaları açısından yeterli düzeyde dayanım elde edilmiştir. Kopma uzaması değerlerinin ise OC1000 organokil katkısı ile bir miktar iyileştiği belirlenmiştir.

PPOC nanokompozit monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamalarının, PPOC kontrol grubu ortalama değerleri ile eşit varyans ve eşit olmayan varyans şartları altında karşılaştırıldığında, PPOC-0.2 monofilamentin kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamaları ile kontrol grubu ortalamaları arasında % 95 güven aralığında, $p > 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. % 0,2 OC1000 organokil katkısının, PPOC kontrol monofilamentin kopma gerilmesi ve kopma uzaması değerlerini etkilemediği görülmüştür. PPOC-0.5 numunesinin ise kopma uzama ortalaması ile kontrol grubu kopma uzama ortalaması arasında % 95 güven aralığında, $p > 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olmadığı, kopma gerilmesi ortalamaları arasında ise anlamlı bir fark olduğu ($p=0,000 < 0,5$) belirlenmiştir (Çizelge 5.10). PPOC-0.5 numunesinin kopma gerilmesindeki azalma anlamlı bulunmuştur.

Çizelge 5.10 : PPOC monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.

Numune	Kopma Gerilmesi (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
	p	p*	p	p*
PPOC-0.2	0.1446	0.1486	0.3168	0.3186
PPOC-0.5	0.0001	0.0001	0.3064	0.3065

p: eşit varyansta olasılık, p: eşit olmayan varyansta olasılık*

PPSC Kontrol monofilamentin kopma gerilmesi 357 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. PPSC monofilamentlerin PPSC Kontrol grubuna göre kopma dayanımlarının arttığı tespit edilmiştir (Çizelge 5.9). 357 MPa düzeyinde gerçekleşen kontrol grubu kopma dayanımı % 1,5 organokil oranına kadar düzenli bir artış göstermektedir. Kontrol grubu ile karşılaştırıldığında, PPSC-0.5 numunesinde % 4, PPSC-1 numunesinde %10, PPSC-1,5 numunesinde % 14,0'lük artış sağlanmıştır. PPSC-2 numunesinde PPSC-1,5 numunesine kıyasla bir miktar düşüş gözlenmekle beraber, en yüksek dayanım ise %3 kil takviyesinde elde edilmiştir. PPSC-3 numunesinde, kontrol grubuna göre % 14,3 oranında iyileştirme elde edilmiştir (Çizelge 5.9). PPSC-5 numunesinde ise nanokompozit yapının dayanımı kontrol grubundan % 3,6 daha iyidir. % 5 kil katkılı bir nanokompozit yapıda bu kopma dayanımına ulaşmak oldukça önemlidir. Tenasite değerlerinde de kopma dayanımına benzer bir değişim söz konusudur. Kilin yapıda homojen dağıldığı ve efektif bir takviyelendirme etkisi oluşturduğu, bu sayede dayanımın iyileştiği anlaşılmaktadır [88,153]. Ayrıca kopma gerilmesi % CV değerlerinin PPSC kontrol grubuna göre daha düşük seviyede oluşu da homojen bir kompozit yapı elde edildiğini desteklemektedir [151].

Kontrol numunesinde % 17,63 seviyelerinde gerçekleşen kopma uzaması, tüm numuneler için artmıştır. Kopma gerilmesine ilaveten, kopma uzamasının da geliştirilmiş olması yapının oldukça homojen ve kil –polimer etkileşiminin iyi olduğunu göstermektedir.

PPSC nanokompozit monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamalarının, PPSC kontrol grubu ortalama değerleri ile eşit varyans ve eşit olmayan varyans şartları altında karşılaştırıldığında, PPSC-0.5, PPSC-2 ve PPSC-5 monofilamentin kopma gerilmesi ortalamaları ile kontrol grubu ortalamaları arasında % 95 güven aralığında, $p > 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. % 1 ve %1,5 organokil katkısında ise, kopma gerilmesinde kontrol grubuna göre

sağlanan artış anlamlıdır. Tüm monofilamentlerin kopma uzama ortalamaları ile kontrol grubu kopma uzama ortalaması arasında % 95 güven aralığında, $p < 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.11). Kopma uzamalarındaki artış anlamlıdır.

Çizelge 5.11 : PPSC monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.

Numune	Kopma Gerilmesi (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
	p	p*	p	p*
PPSC-0.5	0.2586	0.2616	0.0000	0.0000
PPSC-1	0.0132	0.0140	0.0028	0.0030
PPSC-1.5	0.0035	0.0036	0.0004	0.0004
PPSC-2	0.0942	0.0961	0.0110	0.0120
PPSC-3	0.0007	0.0010	0.0007	0.0007
PPSC-5	0.4566	0.4566	0.0003	0.0004

p: eşit varyansta olasılık, p : eşit olmayan varyansta olasılık*

5.2.4 PPOC ve PPSC monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri

PPOC ve PPSC monofilamentlerin izotermal DMA sonuçları Çizelge 5.12 ve Çizelge 5.13'te sunulmuştur. PPOC Kontrol monofilamentin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modül, 6144 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. %0,2 OC1000 organokil ilavesinin yapının elastik deformasyon bölgesindeki tekrarlı yüklere karşı dayanımını arttırdığı, % 0,5 OC1000 organokil ilavesinin ise elastik modülde %13 seviyesinde bir düşüşe neden olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.12). PPOC-0.2 monofilamentte tan delta değerindeki düşüş de göz önüne alındığında, % 0,2 seviyesinde OC1000 organokil katkısı ile PP matrisin tekrarlı yükler karşısında elastikliğini koruyabilme kabiliyeti geliştirilmiştir.

Çizelge 5.12 : PPOC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları

Ölçülen Parametre	PPOC Kontrol	PPOC-0.2	PPOC-0.5
Maksimum elastik modül (MPa)	6144	6343	5365
Karşılık gelen uzama (%)	0.527	0.420	0.393
Karşılık gelen tan delta	0.0396	0.0375	0.0402
Monofilament çapı (mm)	0.123	0.111	0.133
E'_{maks} [PPOC numune] / E'_{maks} [PPOC Kontrol]	1.00	1.03	0.87
λ [PPOC numune] / λ [PPOC Kontrol]	1.00	0.96	0.80

Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E''/E'); λ = Young modülü

Çekme dayanım testinde sabit hızda uzama karşısında yapının gösterdiği Young modülü ile tekrarlı yüklere karşı gösterdiği elastik modül değeri, % 0,2 OC1000 organokil katkısında önemli bir değişime uğramamakta, %0,5 OC1000 organokil katkısında ise sırasıyla % 20 ve %13 düşüş göstermektedir (Çizelge 5.12). İzotermal DMA sonuçlarının, Young modülü ile aynı yönde değişim gösterdiği belirlenmiştir.

PPSC Kontrol monofilamentinin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modül ise 6447 MPa olarak belirlenmiştir (Çizelge 5.13). Elastik modül değerlerinin, organokil oranı ile düzenli bir ilişkisi tespit edilememiştir. Ancak PPSC-2 numunesi haricinde tüm ticari organokil katkılı monofilamentlerin elastik modül değerlerinin iyileştirildiği görülmektedir. % 1.5 ticari organokil ilavesiyle kontrol grubuna kıyasla % 12 iyileşme sağlanmıştır. PPSC monofilamentlerin tan delta değerleri incelendiğinde, tüm nanokompozit monofilamentlerde kontrol grubuna göre düşüş olduğu görülmektedir. Bu durum, tekrarlı yükler karşısında kayıp modülün azaltıldığı ve elastik toparlanma özelliğinin geliştirdiğini göstermektedir.

Çizelge 5.13 : PPSC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.

Ölçülen Parametre	PPSC Kontrol	PPSC- 0.5	PPSC- 1	PPSC- 1.5	PPSC- 2	PPSC- 3	PPSC- 5
Maksimum elastik modül (MPa)	6447	6761	6498	7239	6308	6615	6802
Karşılık gelen uzama (%)	0.477	0.478	0.490	0.399	0.466	0.405	0.485
Karşılık gelen tan delta	0.0417	0.0381	0.0398	0.0375	0.0391	0.0395	0.0414
Numune Çapı (mm)	0.1085	0.1105	0.1160	0.1050	0.1195	0.1160	0.1060
E'_{max} [PPSC numune]/ E'_{max} [PPSC Kontrol]	1.00	1.05	1.01	1.12	0.98	1.03	1.06
λ [PPSC numune]/ λ [PPSC Kontrol]	1.00	0.98	1.01	1.03	1.12	1.17	1.06

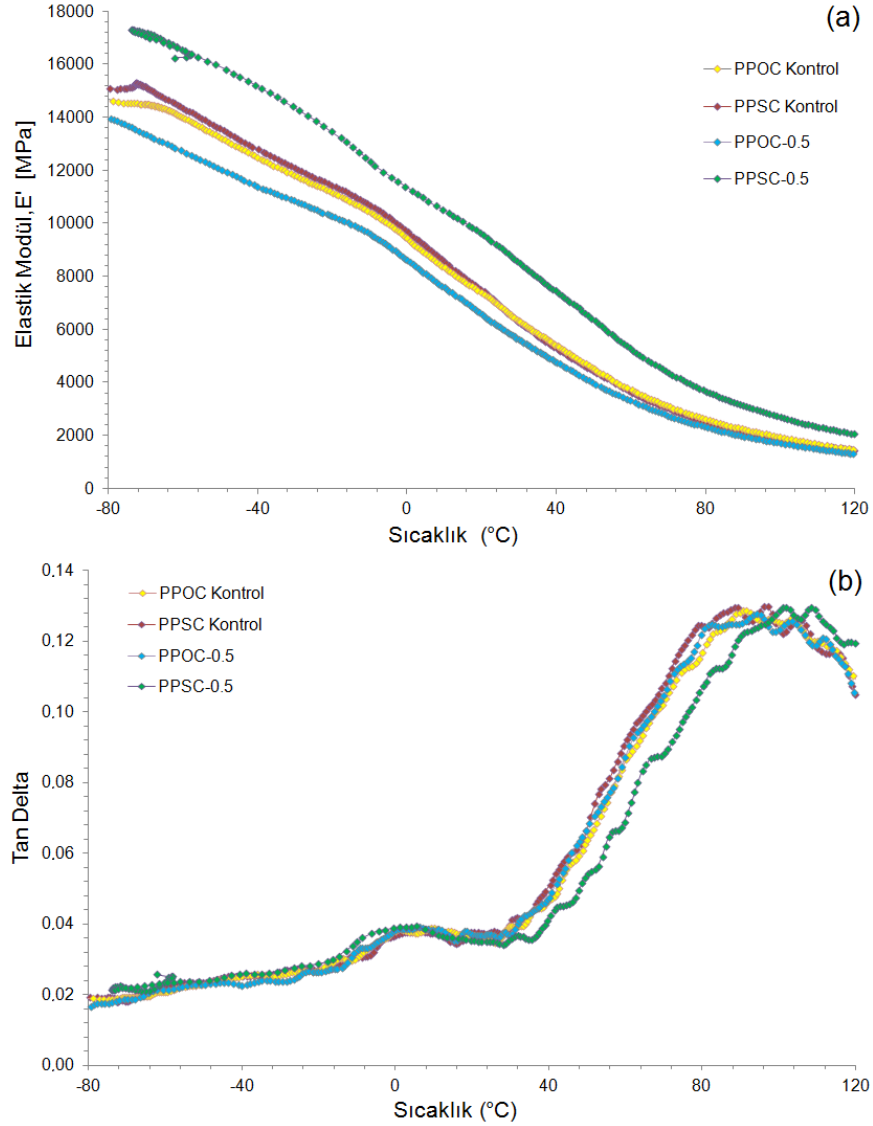
Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E''/E'); λ = Young modülü

Çekme dayanım testinde sabit hızda uzama karşısında yapının gösterdiği Young modülü % 3 organokil ilavesine kadar düzenli şekilde artış göstermekle beraber % 5 organokil ilavesinde bir miktar düşüşe geçmektedir. Ancak % 5 organokil içeren nanokompozit monofilamentte dahi hem elastik modülde, hem de Young modülünde % 6'lık bir iyileşme sağlanmıştır.

5.2.5 PPOC ve PPSC monofilamentlerin termomekanik özellikleri

PPOC ve PPSC organokil katkılı nanokompozit monofilamentlerin viskoelastik özellikleri -80°C ile +120°C sıcaklık aralığında DMA analizi ile tespit edilmiştir. İki

ayrı kontrol grubu ve aynı oranda (% 0,5) OC1000 ve ticari organokil içeren monofilamentlerin elastik modül ve $\tan \delta$ değerlerinin belirlenen sıcaklık aralığındaki değişimi, Şekil 5.16'da görülmektedir. Tüm numuneler için tipik fazlar ve geçiş sıcaklıkları benzerdir. Nanokil ilavesi polipropilen matrisin geçiş sıcaklıklarını büyük oranda etkilememiştir.



Şekil 5.16 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.

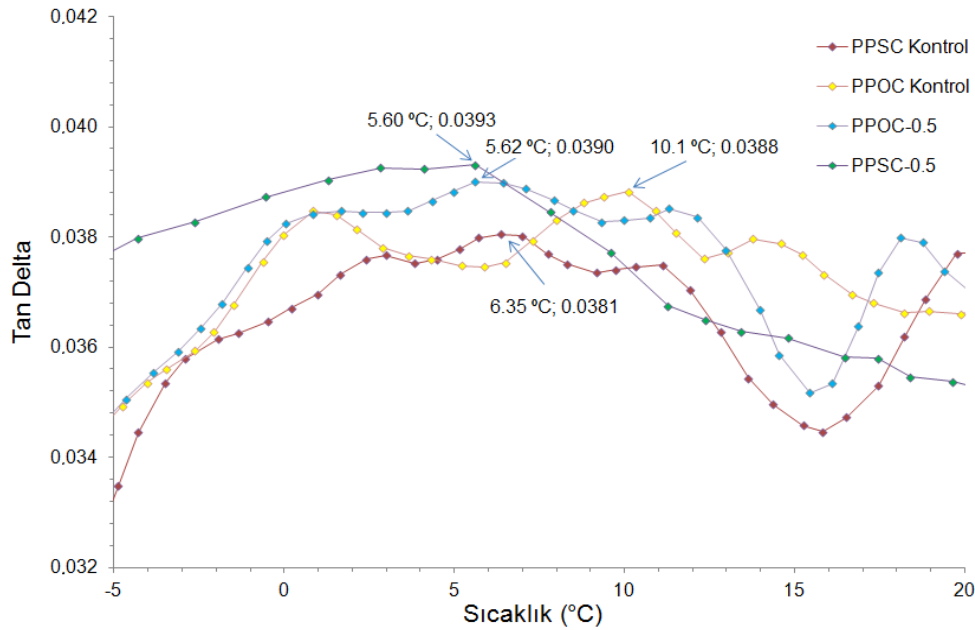
Dayanım ve izotermal DMA sonuçlarına uyumlu olarak eksfoliye olmuş ticari organokil katkılı PPSC-0.5 numunesinin elastik modülü tüm sıcaklık aralığı için PPSC Kontrol numunesine göre iyileştirilmiştir. PPOC-0.5 numunesinde ise yapının belirtilen sıcaklık aralığında elastik modülünün azaldığı görülmektedir (Çizelge 5.14). PPSC-0.5 monofilamentinde, etkin takviyelendirme sağlandığı elastik

modülün geliştirilmesinde de anlaşılmaktadır.

Çizelge 5.14 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin termomekanik gerilme test sonuçları.

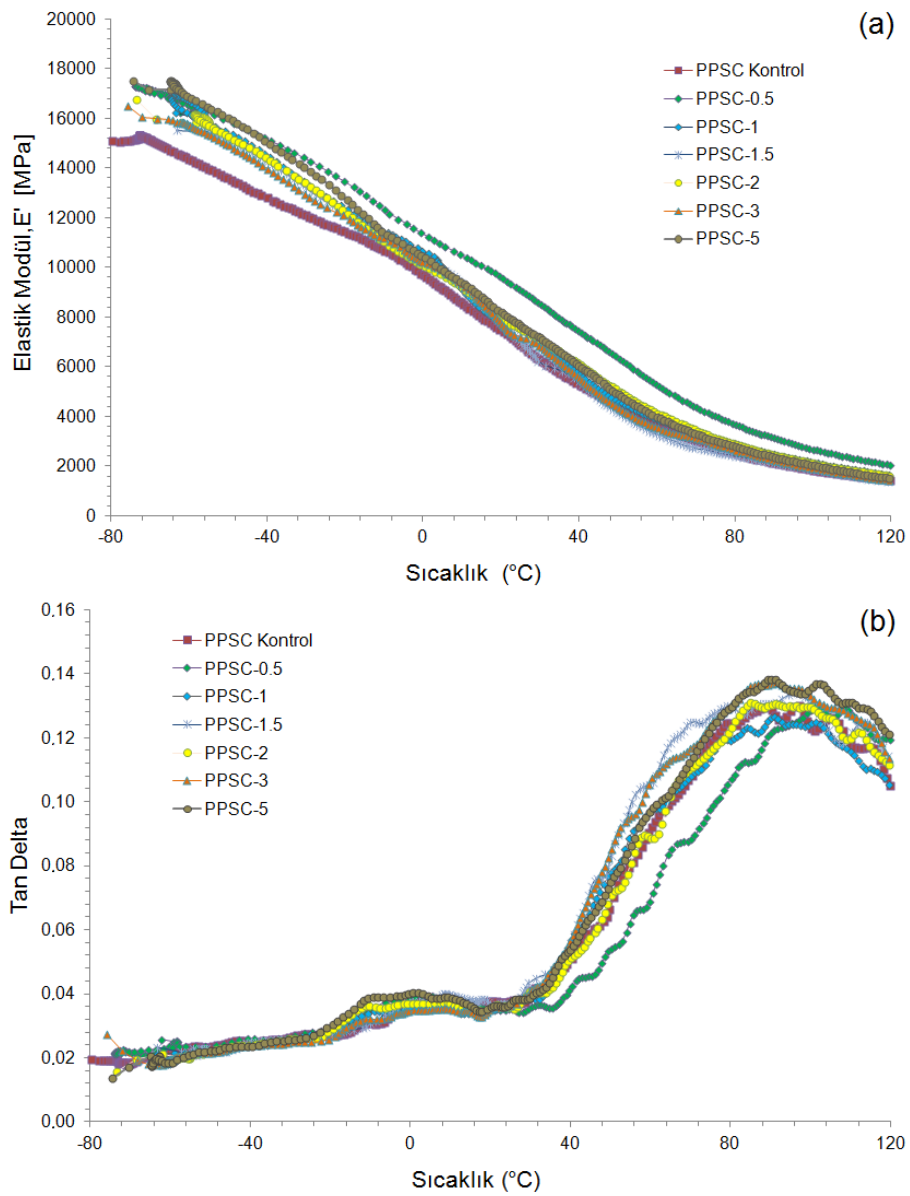
Sıcaklık (°C)	Ölçülen Değer	PPOC Kontrol	PPOC-0.5	PPSC Kontrol	PPSC-0.5
- 40	Elastik modül (MPa) tan delta	12450 0.0252	11387 0.0226	12784 0.0251	15219 0.0259
0	Elastik modül (MPa) tan delta	9400 0.0383	8615 0.0382	9667 0.0365	11395 0.0387
40	Elastik modül (MPa) tan delta	5400 0.0465	4750 0.0472	5260 0.0511	7453 0.0409
80	Elastik modül (MPa) tan delta	2620 0.1168	2300 0.1225	2507 0.1243	3660 0.1072

Organokil katkılı nanokompozit monofilamentler, tan δ grafiğinde 2 temel tepe nokta vermektedir (Şekil 5.16). 5-10°C aralığında görülen ilk pikler; PP polimer matrisin büyük moleküler zincirlerinin amorf bölgelerde hareketlenmeye başladığı camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ulaşmasından kaynaklanmaktadır [145]. 100 °C civarında oluşan pikler ise PP yapısındaki kristalin bölgeler (α -faz) ile ilişkilidir [163]. Camsı geçiş sıcaklıklarının organokil katkısı ile düştüğü gözlenmektedir. PPOC kontrol numunesinde T_g , 10,1°C iken % 0,5 OC1000 ilavesiyle, 5,6 °C'ye düştüğü, PPSC kontrol numunesinde T_g , 6,4 °C iken, % 0.5 ticari organokil ilavesiyle 5,6 °C'ye düştüğü belirlenmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 : PPOC ve PPSC monofilamentlerin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin kıyaslanması.

PPSC nanokompozit monofilamentlerin, elastik modül ve $\tan \delta$ değerlerinin belirtilen sıcaklık aralığındaki değişimi, Şekil 5.18’de görülmektedir. Tüm numuneler için tipik fazlar ve geçiş sıcaklıkları PPSC Kontrol numunesi ile benzerdir. Tüm PPSC nanokompozit monofilamentlerin elastik modülünün, nanokompozit yapının esnek hale geçtiği 40°C sıcaklığa kadar, kontrol numunesine göre geliştirildiği belirlenmiştir. Bu sonuç, yapıda homojen dağılan organokil tabakalarının yüksek özgül yüzey alanı sayesinde, polimer-kil arayüzeyinde daha iyi bir gerilme transferi sağladığını göstermektedir [145]. Bazı sıcaklık değerlerinde ölçülen elastik modül ve tan delta değerleri Çizelge 5.15’te sunulmuştur.



Şekil 5.18 : PPSC monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.

Çizelge 5.15 : PPSC monofilamentlerin termomekanik gerilme test sonuçları.

Sıcaklık (°C)	Ölçülen Değer	PPSC Kontrol	PPSC- 0.5	PPSC- 1	PPSC- 1.5	PPSC- 2	PPSC- 3	PPSC- 5
- 40	Elastik modül (MPa)	12784	15219	14563	14236	14417	13949	14959
	tan delta	0.0251	0.0259	0.0243	0.0248	0.0240	0.0240	0.0237
0	Elastik modül (MPa)	9667	11395	10661	10219	10026	10217	10368
	tan delta	0.0365	0.0387	0.0356	0.0374	0.0371	0.0347	0.0404
40	Elastik modül (MPa)	5260	7453	5697	5421	6070	5553	6043
	tan delta	0.0511	0.0409	0.0569	0.0556	0.0514	0.0564	0.0337
80	Elastik modül (MPa)	2507	3660	2901	2412	2868	2625	2766
	tan delta	0.1243	0.1072	0.1192	0.1297	0.1232	0.1302	0.1296

5.3 Gümüş Nanotanecik Katkılı Polipropilen (PPAg) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler

5.3.1 PPAg monofilamentlerin ısı özellikleri

5.3.1.1 PPAg monofilamentlerin DSC analizi

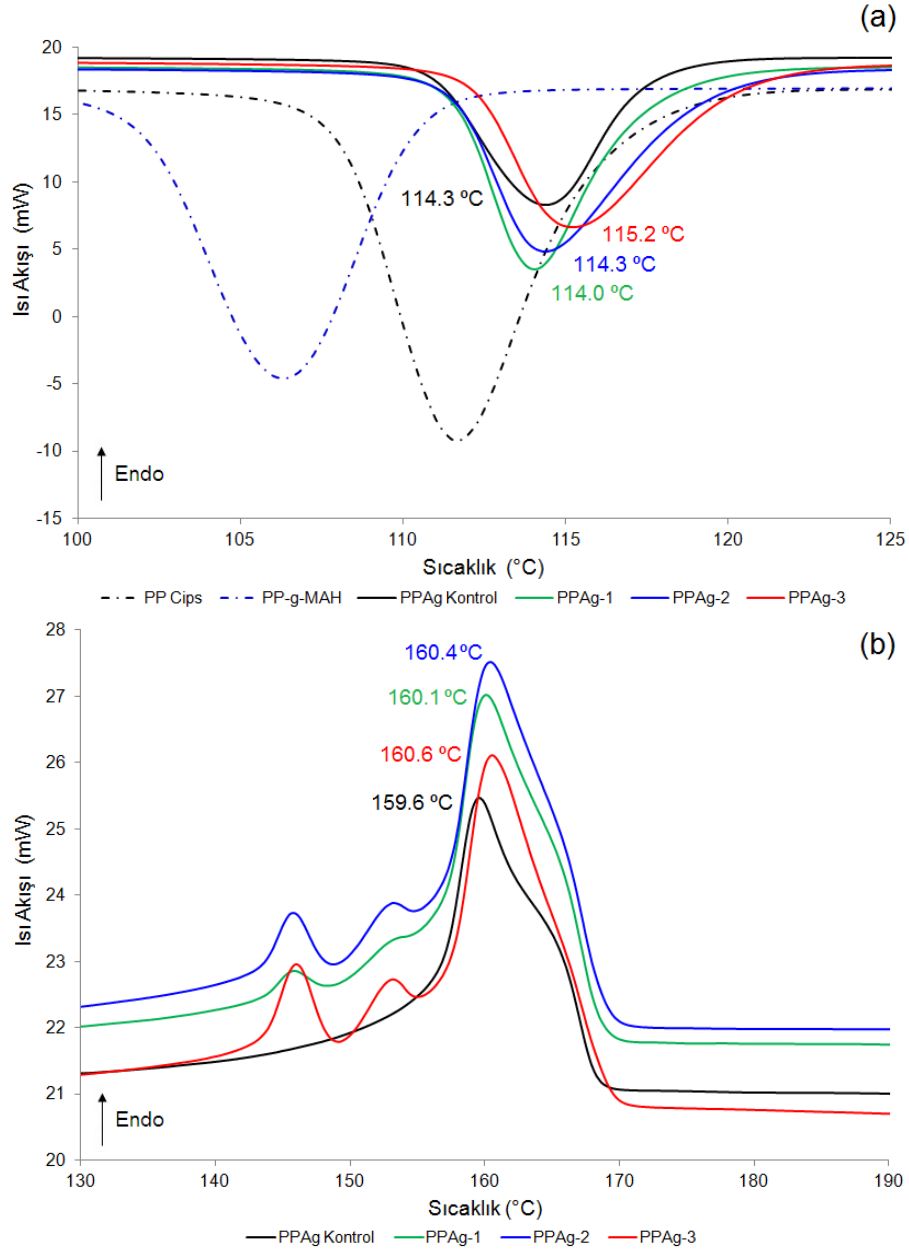
PPAg nanokompozit monofilamentlerin üretiminde kullanılan saf PP cips, PP-g-MAH ile tüm numunelerin DSC analizinden elde edilen, kristalizasyon ve erime eğrileri Şekil 5.19’da görülmektedir. Önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.16’da verilmiştir. Kristalite oranı Eşitlik 5.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.16 : PPAg monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.

Numune	T _c (°C)	T _{onset} (°C)	ΔH _c (J.g ⁻¹)	X _c (%)	T _g (°C)	ΔH _m (J.g ⁻¹)	T _m (°C)
PP cips	111.7	116.2	91.2	43.6	-14.0	82.7	161.1
PP-g-MAH	106.3	110.5	58.2	32.2	-14.4	58.2	154.7
PPAg Kontrol	114.3	117.5	88.7	42.5	-10.3	80.3	159.6
PPAg-1	114.0	117.5	90.0	43.5	-9.9	81.6	160.1
PPAg-2	114.3	119.4	91.3	44.6	-6.5	83.4	160.4
PPAg-3	115.2	120.4	87.2	43.0	-11.2	80.3	160.6

Nanogümüş tanecik katkılı monofilamentlerin kristalizasyon sıcaklıklarının (T_c) gümüş ilavesiyle değişmediği belirlenmiştir (Çizelge 5.16). Sadece PPAg-3 numunesinde 1,1 °C artış sağlanmıştır. Kristalite oranı (X_c), tüm nanogümüş tanecik katkılı monofilamentlerde kontrol grubuna göre % 0,5 – 2,1 oranında artış

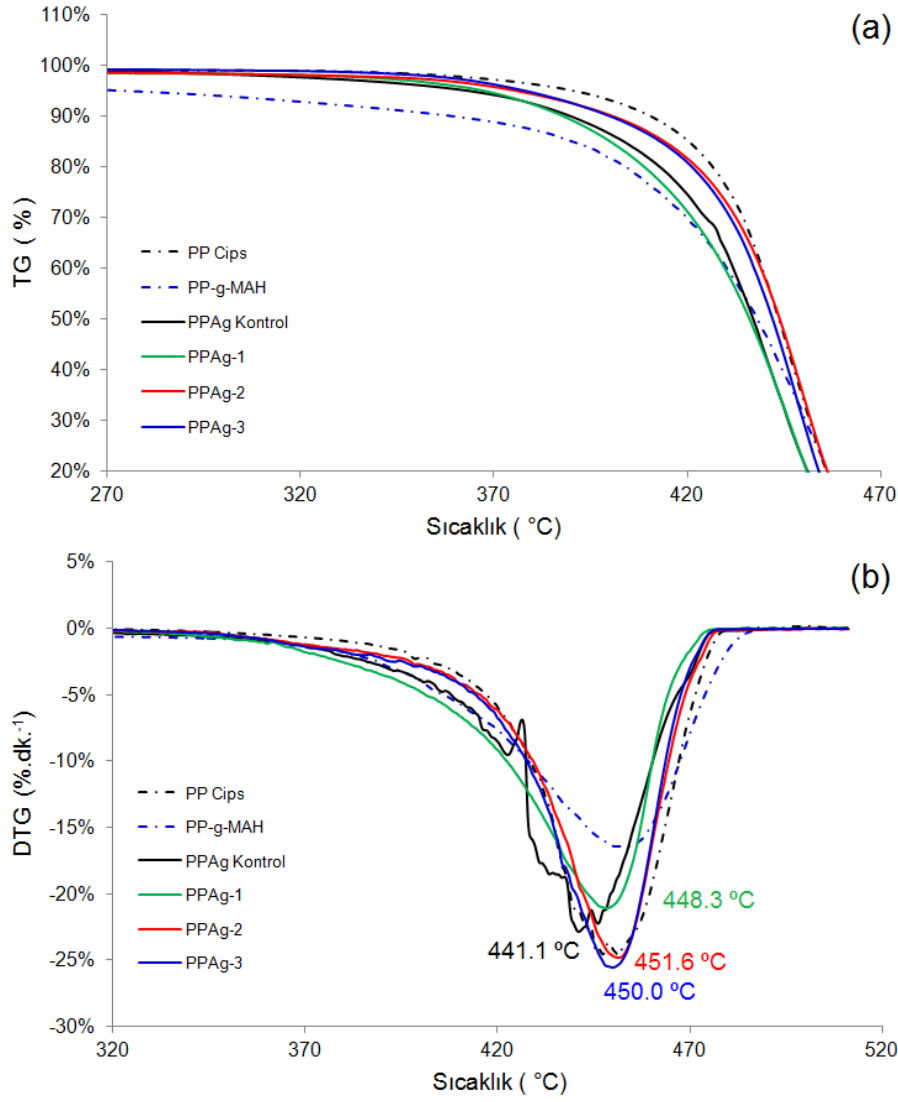
göstermiştir. Erime sıcaklıklarında da 1 °C'ye varan iyileşme gözlemlenmiştir (Şekil 5.18). Yapının genel karakterinin önemli bir değişime uğramadığı ama ısı özelliklerinin bir miktar geliştirildiği belirlenmiştir.



Şekil 5.19 : PPAg monofilamentlerin: (a) kristalizasyon ve (b) erime eğrileri.

5.3.1.2 PPAg monofilamentlerin TG analizi

PPAg monofilamentlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 5.20’de görülmektedir. Bazı önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.17’de sunulmuştur. Tüm PPAg monofilamentlerde kütle kaybı 370 °C’de hız kazanmaya başlamaktadır.



Şekil 5.20 : PPAg monofilamentlerin: (a) TG ve (b) DTG grafikleri.

Çizelge 5.17 : PPAg monofilamentlerin TG sonuçları.

Numune	10% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	50% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	Maks. bozunma hızı sıcaklığı (°C)
PPAg Kontrol	390.0	437.1	441.1
PPAg-1	388.1	436.2	448.3
PPAg-2	401.0	443.9	451.6
PPAg-3	400.3	442.1	450.0

PPAg kontrol monofilamentin %50 kütle kaybı sıcaklık değeri 437,1 °C olarak tespit edilmiştir. Gümüş nanotanecek katkısında %50 kütle kaybı sıcaklık değerlerinde 6,8 °C'ye varan iyileşme gözlenmiştir. Maksimum bozunma hızı sıcaklıklarının gümüş ilavesiyle PPAg Kontrol monofilamentine kıyasla 7,2 – 10,5 °C arttığı belirlenmiştir (Çizelge 5.17).

5.3.2 PPAg monofilamentlerin SEM analizi

Polipropilen matris içerisinde gümüş nanotaneceklerin konumlanması, % 3 gümüş içeren numunenin (PPAg-3) SEM analizi yapılarak incelenmiştir. Nanokompozit yapıda, gümüş taneciklerin 470 nm, 550 nm ve daha küçük tanecikler halinde matris içerisinde konumlandığı görülmektedir (Şekil 5.21). Gümüş nanotaneceklerin dağılımının oldukça homojen olduğu gözlemlenmiştir.

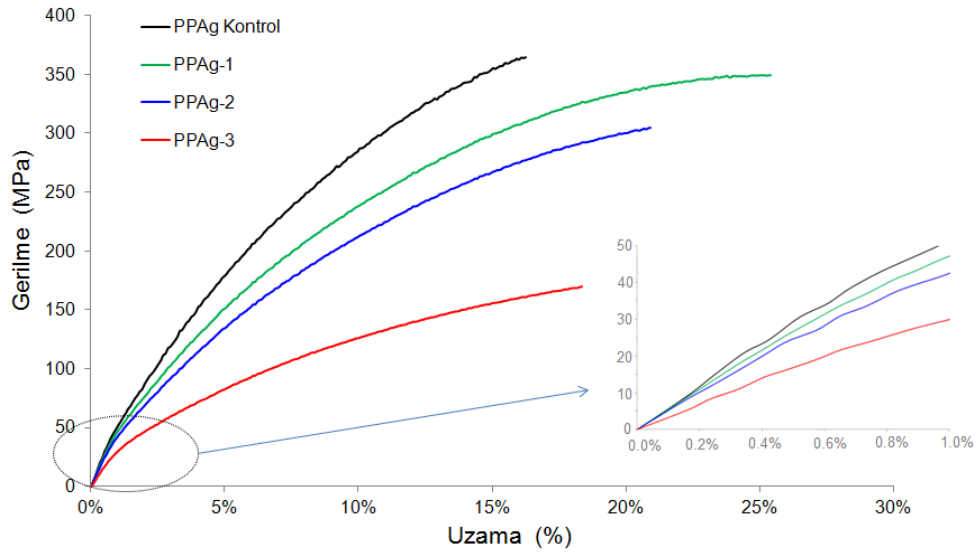


Şekil 5.21 : PPAg-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x5000).

5.3.3 PPAg monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri

PPAg monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri Şekil 5.22’de görülmektedir. Kopma gerilmesi, kopma uzaması, tenasite, Young modülü ve lineer yoğunluk değerleri Çizelge 5.18’de görülmektedir.

PPAg nanokompozit monofilamentlerin; düşük gerilmelerin olduğu elastik bölgedeki Young modülü ve uzama değerlerinin, gümüş nanotanecek oranı ile azaldığı görülmektedir (Çizelge 5.18) . % 1, %2 ve %3 Ag katkılı nanokompozit monofilamentlerde; Young modülünde düşüşler ise sırasıyla % 4, % 5,2 ve % 32,3 seviyesinde gerçekleşmiştir.



Şekil 5.22 : PPAg monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.

Çizelge 5.18 : PPAg monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.

Numune	Tex No. (ort.)	Çap (mm)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Tenasitesi (cN/tex)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü λ (MPa)	Hook Bölgesi Uzama Oranı (%)
PPAg Kontrol	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.51	-	397	21.3	-
	Min.	-	-	2.57	-	297	13.4	-
	$\bar{x}$	7.9	0.105	3.23	40.9	357	17.6	1.003
	%CV	-	-	16.7	-	9.4	14.8	-
PPAg -1	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.66	-	374	28.6	-
	Min.	-	-	3.59	-	288	20.3	-
	$\bar{x}$	11.0	0.126	4.24	38.7	340	25.2	0.732
	%CV	-	-	7.7	-	7.7	10.3	-
PPAg -2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	5.33	-	346	28.7	-
	Min.	-	-	4.08	-	265	21.3	-
	$\bar{x}$	13.5	0.140	4.61	34.2	298	24.6	0.732
	%CV	-	-	9.4	-	8.4	8.5	-
PPAg -3	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.51	-	220	35.2	-
	Min.	-	-	3.09	-	144	11.5	-
	$\bar{x}$	19.1	0.165	3.67	19.2	173	18.3	0.731
	%CV	-	-	13.7	-	15.6	49.2	-

$\bar{x}$: ortalama değer; %CV : % varyasyon katsayısı; *n*: gözlem sayısı

PPAg Kontrol grubunun kopma gerilmesi 357 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. PPAg monofilamentlerin kopma gerilmesi, artan gümüş oranı ile düşmektedir (Şekil 5.22). % 1, %2 ve %3 Ag katkılı nanokompozit monofilamentlerde; kopma

gerilmeleri, PPAg kontrol monofilamentine kıyasla, sırasıyla % 4,8, % 16,6 ve % 51,6 seviyesinde düşüş göstermektedir. PPAg-3 monofilamentin mekanik özelliklerdeki ani düşüş, gümüş nanotanecekler ayrı birer faz olarak yapıda konumlanması, gümüş nanotanecek – matris arayüzey etkileşiminin iyi olmaması ile açıklanabilir. Aktif uçların bulunmadığı, boy/çap oranının yüksek olmadığı nanotanecek yapıları nanokompozitlerde beklenen bir durumdur. Buna rağmen %2 gümüş nanoparçacık katkısına kadar kopma gerilmesi kabul edilebilir seviyelerde kalmıştır.

Kopma uzaması değerlerine bakıldığında, % 1 ve % 2 gümüş nanotanecek katkısında kontrol grubunun kopma uzaması değerlerinin iyileştirildiği görülmektedir. Bu durum, %2 seviyesine kadar gümüş nanotaneceklerinin dağılımının iyi olduğunu göstermektedir. PPAg-3 numunesinde ise uzama değerlerinin çok düzensiz olduğu, % CV değeri 15,6 seviyesinde olduğundan anlaşılmaktadır.

PPAg nanokompozit monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamaları, PPAg kontrol grubu ortalama değerleri ile eşit varyans ve eşit olmayan varyans şartları altında karşılaştırıldığında, PPAg-1 monofilamentin kopma gerilmesi ortalamaları ile kontrol grubu ortalaması arasında % 95 güven aralığında, $p > 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. %1 gümüş nanotanecek katkısı kopma gerilmesini değiştirmemiştir. PPAg-2 ve PPAg-3 numuneleri kopma gerilmesi ortalamaları ile kontrol grubu ortalaması arasında ise % 95 güven aralığında, $p < 0,05$ olduğundan, kopma gerilmelerindeki düşüşün anlamlı olduğu belirlenmiştir. PPAg-1 ve PPAg-2 monofilamentlerin kopma uzama ortalamaları ile kontrol grubu kopma uzama ortalaması arasında % 95 güven aralığında, $p < 0,05$ olduğundan kopma uzamalarındaki artışın anlamlı olduğu, PPAg-3'te ise farkın anlamlı olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 5.19).

Çizelge 5.19 : PPAg monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.

Numune	Kopma Gerilmesi (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
	p	p*	p	p*
PPAg-1	0.2246	0.2255	0.0000	0.0000
PPAg-2	0.0003	0.0004	0.0000	0.0000
PPAg-3	0.0000	0.0000	0.8157	0.8176

p: eşit varyansta olasılık, p: eşit olmayan varyansta olasılık*

5.3.4 PPAg monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri

PPAg monofilamentlerin izotermal DMA sonuçları Çizelge 5.20’de sunulmuştur. Sonuçlar; malzemenin elastik modülünün, gümüş nanotanecek oranı ile azaldığını göstermiştir. Tan delta değerleri de kademeli olarak yükselmektedir. Elastik modüldeki düşüş ve tan delta değerlerindeki artışlar yapının elastik toparlanma özelliğini önemli ölçüde kaybettiğini göstermektedir. Young modülündeki düşüşler ise % 2 gümüş katkısına kadar kabul edilebilir seviyede kalmıştır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında elastik uzama bölgesinde gerçekleşen tekrarlı yüklere karşı gümüş nanotanecek-matris arayüzeyinde ayrılmanın oluştuğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 5.20 : PPAg monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.

Ölçülen Parametre	PPAg Kontrol	PPAg-1	PPAg-2	PPAg-3
Maksimum elastik modül (MPa)	6447	5369	4599	3395
Karşılık gelen uzama (%)	0.477	0.383	0.421	0.742
Karşılık gelen tan delta	0.0417	0.0438	0.0452	0.0611
Numune Çapı (mm)	0.1085	0.125	0.137	0.209
E'_{max} [PPAg numune]/ E'_{max} [PPAg Kontrol]	1.00	0.83	0.71	0.53
λ [PPAg numune]/ λ [PPAg Kontrol]	1.00	0.97	0.96	0,68

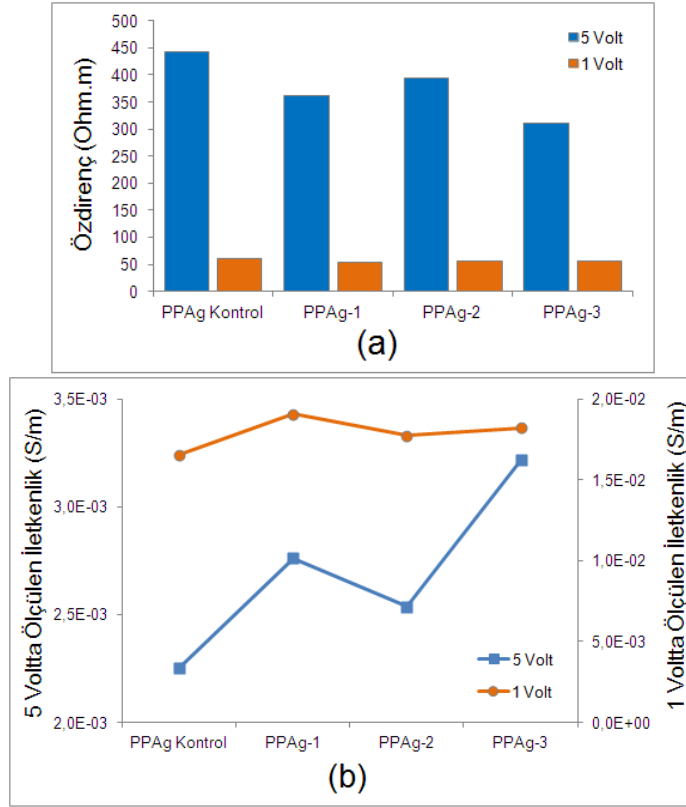
Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E'/E''); λ = Young modülü

5.3.5 PPAg monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri

PPAg monofilamentlerin elektriksel direnç ölçümleri, 5V ve 1V gerilim altında devreye seri olarak bağlanan monofilamentlerin uçları arasındaki potansiyel farkı (Volt) ve akımı (Amper) ölçmek ve buna bağlı olarak Ohm Yasası gereğince (Eşitlik 5.2) direnç hesabı yapılması esasına dayanmaktadır. Elde edilen direnç değerlerinden, Eşitlik 5.3 yardımıyla elektriksel öz direnç (ρ , Ohm.cm) ve Eşitlik 5.4 yardımıyla elektriksel iletkenlik (S.cm⁻¹) değerleri elde edilmiştir. Ölçümlerde lif çapı ve uzunluğunun sonuçlar üzerinde etkin olmaması için ortalama çap ve tek bir lif uzunluğu (2,5 cm) üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 5.21’de sunulmuştur.

Ölçüm sonuçları uygulanan gerilime bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Devreye 5 Volt gerilim uygulandığında PPAg monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin $2,25 \times 10^{-3}$ - $3,22 \times 10^{-3}$ S.m⁻¹ aralığında olduğu belirlenmiştir. Ölçümler 1 Volt gerilim altında tekrarlandığında, PPAg monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin

$1,66 \times 10^{-2} - 1,91 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.21). Gümüş nanotanecek katkılı monofilamentlerde, iletkenliğin PPAg kontrol grubuna göre bir miktar geliştirildiği Şekil 5.23'te görülmektedir. Perkolasyon gerçekleşmeye de yapının öz direnci düşürülmüş, iletkenliği nispeten iyileştirilmiştir.



Şekil 5.23 : PPAg monofilamentlerin: (a) öz direnç ve (b) iletkenlik sonuçları.

Çizelge 5.21 : PPAg monofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları.

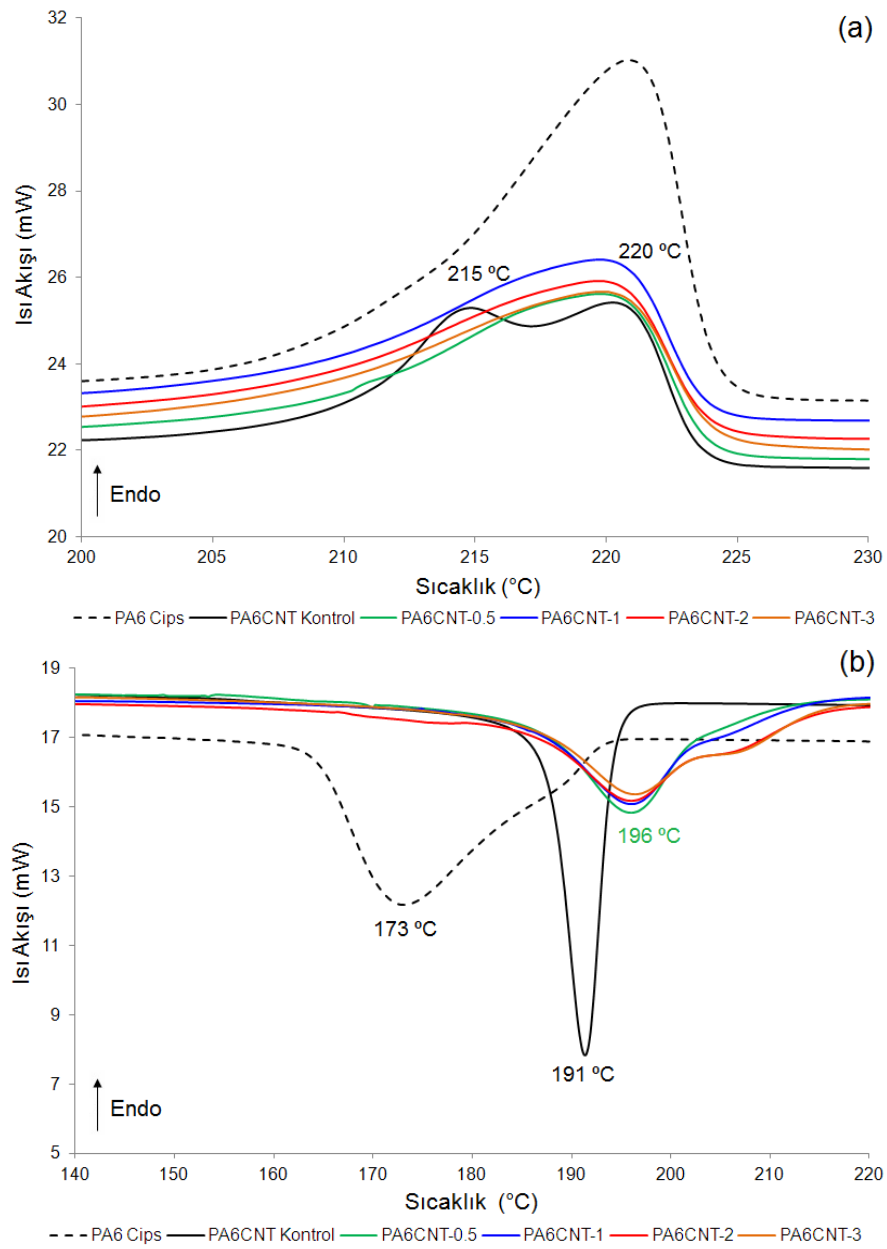
Numune	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)
PPAg Kontrol	0.0177	5.0002	15.5	42552	2.35×10^{-5}	2.25×10^{-3}	0.0160	1.0210	12.5	6534	1.53×10^{-4}	1.66×10^{-2}
		5.0047	10.5	46839	2.13×10^{-5}			1.0194	13.7	5932	1.69×10^{-4}	
		5.0032	11.2	43775	2.28×10^{-5}			1.0009	14.2	5634	1.77×10^{-4}	
PPAg-1		5.0101	14.2	34655	2.89×10^{-5}	2.76×10^{-3}		1.0087	15.0	5371	1.86×10^{-4}	1.91×10^{-2}
		5.0055	13.7	35821	2.79×10^{-5}			1.0078	15.4	5229	1.91×10^{-4}	
		5.0057	12.9	38143	2.62×10^{-5}			1.0107	15.8	5125	1.95×10^{-4}	
PPAg-2		5.0041	12.0	40910	2.44×10^{-5}	2.54×10^{-3}		1.0015	15.2	5289	1.89×10^{-4}	1.77×10^{-2}
		5.0015	13.2	37317	2.68×10^{-5}			1.0004	13.6	5879	1.70×10^{-4}	
		5.0035	12.3	40063	2.50×10^{-5}			1.0021	14.0	5738	1.74×10^{-4}	
PPAg-3		5.0066	15.7	31271	3.20×10^{-5}	3.22×10^{-3}		1.0042	15.4	5209	1.92×10^{-4}	1.82×10^{-2}
		5.0052	15.7	31224	3.20×10^{-5}			1.0031	13.9	5775	1.73×10^{-4}	
		5.0040	16.0	30714	3.26×10^{-5}			1.0047	14.7	5468	1.83×10^{-4}	

5.4 Karbon Nanotüp Katkılı Poliamid 6 (PA6CNT) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler

5.4.1 PA6CNT monofilamentlerin ısı özellikleri

5.4.1.1 PA6CNT monofilamentlerin DSC analizi

PA6CNT nanokompozit monofilamentlerin üretiminde kullanılan PA6 cips ile tüm numunelerin DSC analizinden elde edilen kristalizasyon ve erime eğrileri Şekil 5.24'te görülmektedir.



Şekil 5.24 : PA6CNT monofilamentlerin: (a) erime ve (b) kristalizasyon eğrileri.

Önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.22’de verilmiştir. % 100 kristalin PA6’nın entalpi değeri (ΔH^0_c), teorik olarak 190.8 J.g^{-1} ’dır [87]. PA6CNT monofilamentlerin kristalite oranları Eşitlik 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.22 : PA6CNT monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.

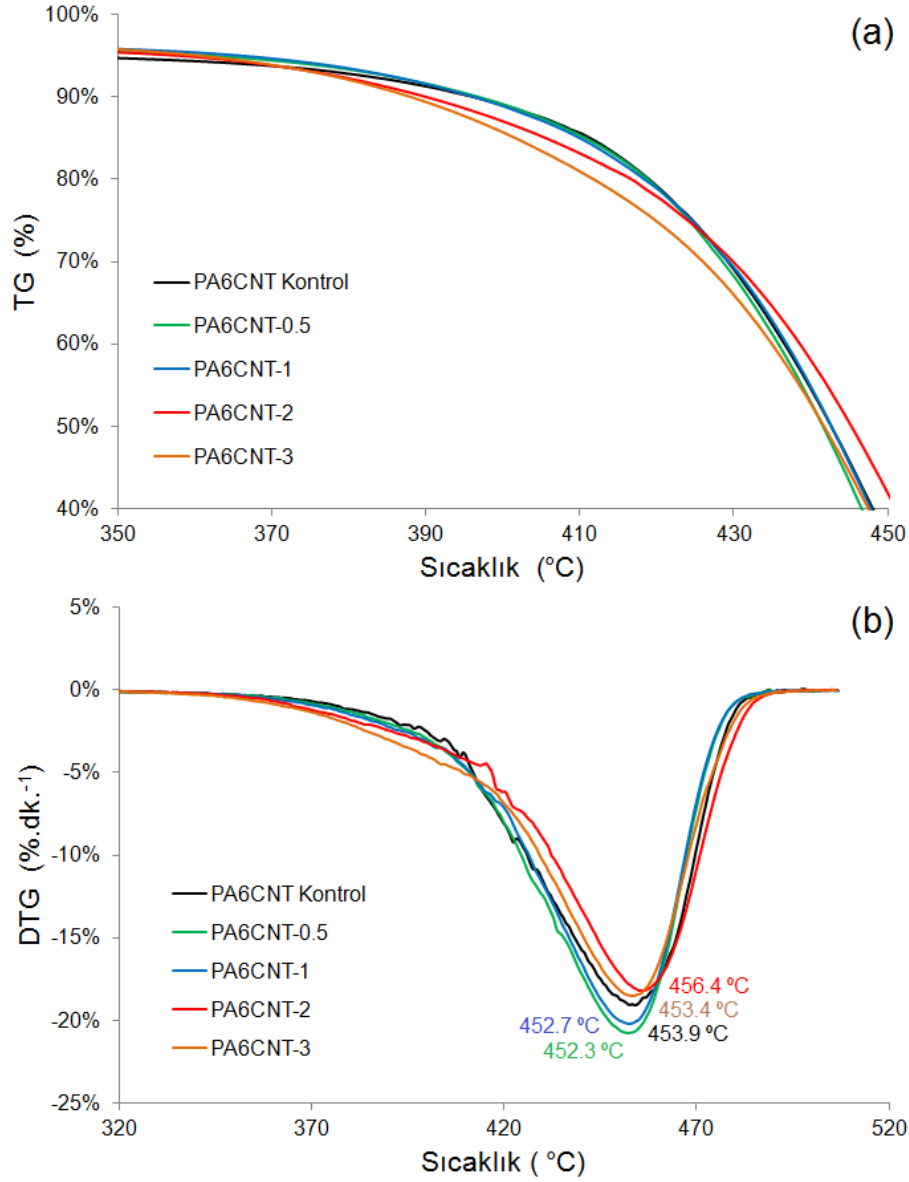
Numune	T_c (°C)	T_{onset} (°C)	ΔH_c (J.g^{-1})	X_c (%)	T_g (°C)	ΔH_m (J.g^{-1})	T_m (°C)
PA6 Cips	172.9	193.2	58.4	30.6	50.8	50.7	220.8
PA6CNT Kontrol	191.4	194.2	56.5	29.6	53.9	56.5	220.3
PA6CNT-0.5	196.1	204.1	54.6	28.8	55.0	62.7	219.8
PA6CNT-1	196.1	205.1	57.2	30.3	55.2	58.4	219.7
PA6CNT-2	196.1	206.9	61.8	33.1	52.2	62.7	219.6
PA6CNT-3	196.4	208.7	60.5	32.7	54.1	63.6	219.8

Poliamid 6 polimeri multi kristalin yapıdadır ve temel olarak α , γ ve yarı kararlı β formda kristallenir [145,154]. DSC erime eğrisinde 2 ayrı erime piki gözlenmektedir (Şekil 5.24). 215°C ’deki pik γ kristalin forma, 220°C ’deki pik ise α kristalin forma karşılık gelmektedir. MWCNT ilavesiyle 215°C ’deki pik kaybolmakta, sadece 220°C ’deki pik gözlenmektedir. Bu sonuç, MWCNT katkının yapıda α kristalin form oluşumunu desteklediğini göstermektedir. Erime sıcaklığı değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir (Çizelge 5.22).

PA6CNT monofilamentlerin kristalizasyon davranışı incelendiğinde, tüm PA6CNT numunelerinin tek egzotermik pik gösterdiği ve kristalizasyon sıcaklığının 191°C ’den, MWCNT ilavesiyle 196°C ’ye yükseldiği görülmektedir. Bunun yanı sıra kristalizasyon oranının da PA6CNT-0.5 numunesi haricinde, tüm PA6CNT nanokompozit monofilamentlerde kontrol numunesine kıyasla % 0,7 - 3,5 oranında arttığı belirlenmiştir. Bu durum, MWCNT’lerin yapıda nükleasyon etkisi oluşturduğunu göstermektedir [154,155]. Bu sayede kristalizasyon prosesi kolaylaşmakta, nanokompozit yapı soğurken, daha yüksek sıcaklıklarda kristalizasyon başlamaktadır.

5.4.1.2 PA6CNT monofilamentlerin TG analizi

PA6CNT monofilamentlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 5.25’te görülmektedir. Bazı önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.23’te sunulmuştur.



Şekil 5.25 : PA6CNT monofilamentlerin: (a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk⁻¹) grafiği.

Çizelge 5.23 : PA6CNT monofilamentlerin TG sonuçları.

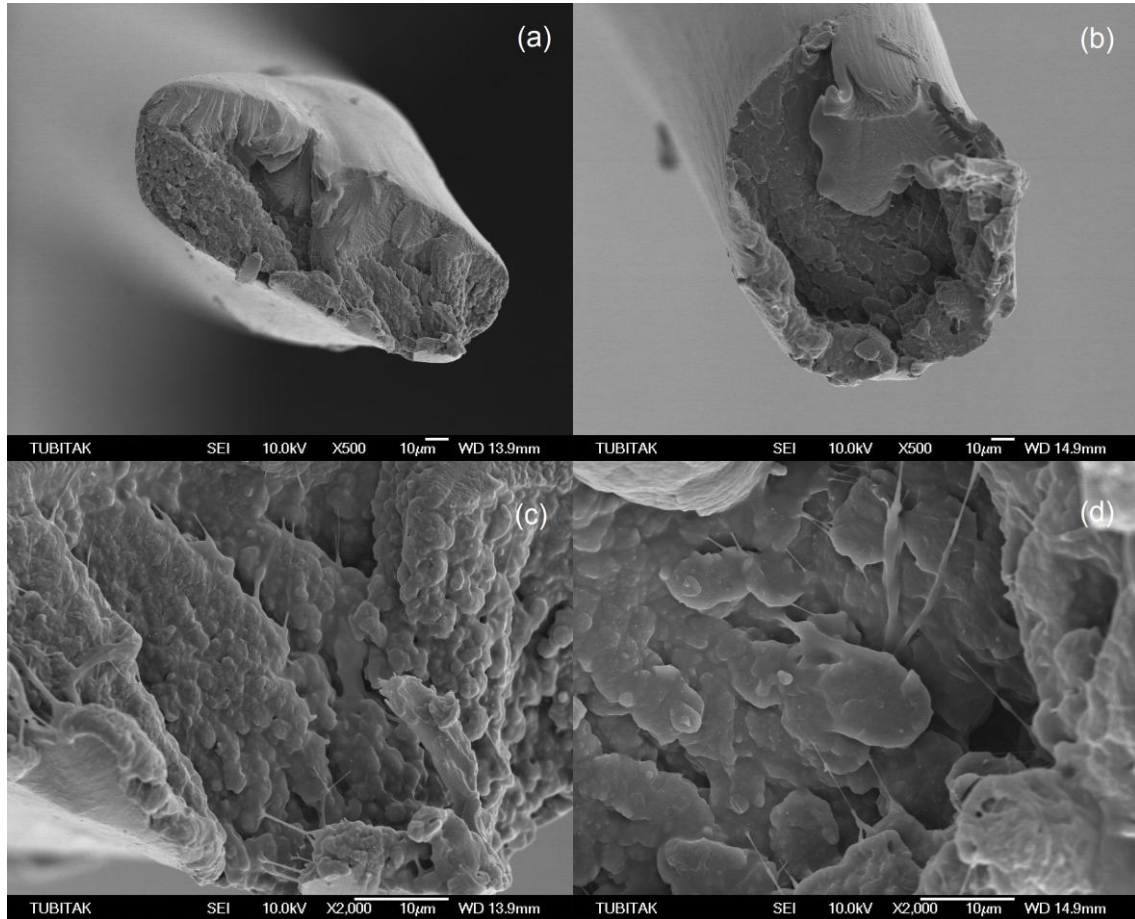
Numune	10% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	50% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	Maks. bozunma hızı sıcaklığı (°C)
PA6CNT Kontrol	396	443	454
PA6CNT-0.5	397	442	452
PA6CNT-1	396	443	453
PA6CNT-2	390	445	456
PA6CNT-3	388	442	453

Yapısal kararlılık için oldukça önemli bir gösterge olarak kabul edilen % 50 kütle kaybı değerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Maksimum bozunma hızının

gerçekleştiği sıcaklık değerlerinde de kayda değer bir değişiklik söz konusu değildir. Tüm numunelerin DTG eğrileri 452-456 °C sıcaklık aralığında maksimuma ulaşmaktadır (Şekil 5.24). Literatürde de poliamid 6 matrislerde MWCNT'nin ısı kararlılığına önemli bir katkısı olmadığı yönünde sonuçlar bulunmaktadır [155].

5.4.2 PA6CNT monofilamentlerin SEM analizi

MWCNT'lerin PA6 matris içerisinde dağılımını tespit etmek için SEM analizi yapılmıştır. Şekil 5.26'da, % 0.5 ve % 2 MWCNT içeren poliamid 6 monofilamentlerin koparılmış kesit görüntüleri görülmektedir. MWCNT'lerin mekanik olarak birbirinden ayrılarak, agrega oluşturmadan, homojen yapıda nanokompozit oluşturulduğu gözlenmiştir. Polimer – nanotüp etkileşiminin iyi olduğu, yapıda zayıf arayüzey etkileşimi oluşmadığı belirlenmiştir.

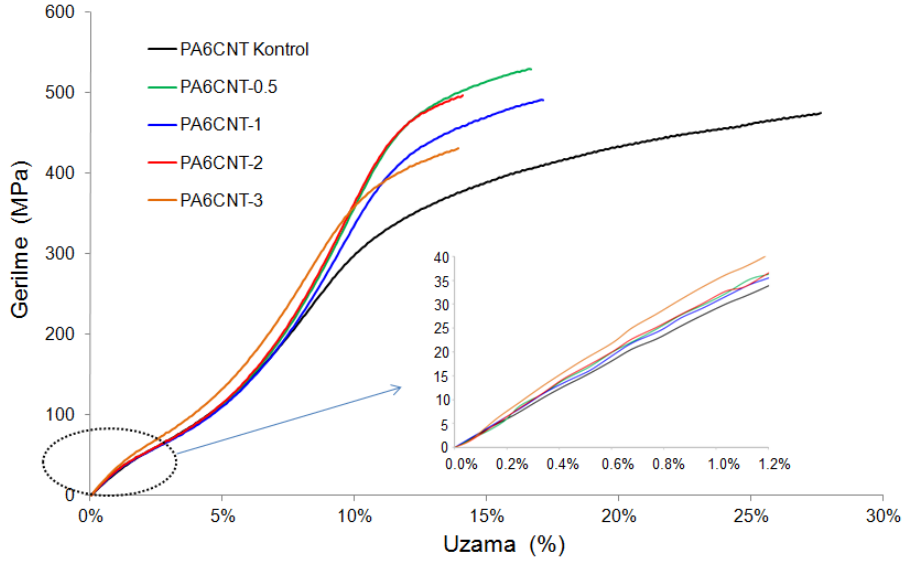


Şekil 5.26 : PA6CNT-0.5 (a,c) ve PA6CNT-2 (b,d) monofilamentlerinin koparılmış kesit görüntüsü (x500 ve x2000).

5.4.3 PA6CNT monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri

PA6CNT monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri Şekil 5.27’de görülmektedir. MWCNT ilavesi gerilme-uzama karakterini belirgin şekilde değiştirmemiştir. Kopma gerilmesi, kopma uzaması, tenasite, Young modülü ve lineer yoğunluk değerleri Çizelge 5.24’te görülmektedir.

CNT takviyesinin Young modülünü iyileştirdiği literatürde belirtilmektedir [156,157]. PA6CNT monofilamentlerin Young Modülü ve elastik bölge uzama değerlerine bakıldığında; PA6 kontrol numunesinin Young modülünün 2609 seviyelerinde olduğu ve MWCNT ilavesi ile düzenli artış gösterdiği belirlenmiştir. Elastik uzama bölgesinde düşük yükler altında matris-MWCNT arayüzeyinde bir ayrışma olmadığı ve takviyelendirmenin etkili olduğu görülmektedir. % 0,5 ve % 1 MWCNT katkılı PA6 monofilamentte elastik bölge uzama oranının özellikle %0.5 ve %1 MWCNT katkılı monofilamentlerde geliştirildiği, diğer numunelerde de kontrol grubuna benzer elastik bölge uzamaları elde edildiği görülmektedir. CNT takviyesiyle hem elastik uzama bölgesinin hem de Young Modülünün iyileştirilmesi sağlanabilmiştir.



Şekil 5.27 : PA6CNT monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.

PA6CNT kontrol grubunun kopma gerilmesi 475 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. Özellikle % 0,5 MWCNT katkılı PA6 monofilamentte etkili bir takviyelendirme sağlandığı belirlenmiştir. % 0,5 MWCNT katkılı PA6 monofilamentin kopma gerilmesi PA6 Kontrol monofilamentine göre % 11,2 oranında artış göstermiştir. %1 ve %2 oranında MWCNT içeren monofilamentlerde de kontrol grubuna göre

sırasıyla %2,3 ve %4,9 artış sağlamıştır. %3 MWCNT katkısında ise kopma gerilmesinin %9,5 civarında düştüğü tespit edilmiştir (Çizelge 5.24). Yüksek oranda CNT içeren matrislerde homojen dispersiyon sağlamak oldukça güçtür. Bu nedenle CNT agrega oluşturma riski fazladır [155]. PA6CNT-3 monofilamentinde gözlemlenen düşüşün sebebi bununla açıklanabilir. Lif ekstrüzyonu esnasında PA6CNT-3 monofilamentine maksimum 1:5 oranında çekim uygulanabilmesinden de nanokompozit eriyiğin katılaşma esnasında çekim kuvvetlerine karşı koyamadığı anlaşılmaktadır. Tenasite değerlerinde de kopma gerilmesi ile uyumlu bir değişim söz konusudur. PA6CNT-3 manofilament haricinde tüm nanokompozit yapıları monofilamentlerde, tenasitenin kontrol numunesine göre iyileştirildiği belirlenmiştir.

Çizelge 5.24 : PA6CNT monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.

Numune		Tex No. (ort.)	Çap (mm)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Tenasitesi (cN/tex)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü λ (MPa)	Hook Bölgesi Uzama Oranı (%)
PA6CNT Kontrol	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	10.05	-	532	33.66	-	-
	Min.	-	-	7.60	-	403	18.62	-	-
	$\bar{x}$	20.3	0.155	8.96	44.05	475	24.57	2609	1.104
	%CV	-	-	9.66	-	9.66	22.17	-	-
PA6CNT-0.5	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	7.37	-	573	19.31	-	-
	Min.	-	-	6.21	-	482	12.40	-	-
	$\bar{x}$	13.9	0.128	6.80	48.93	528	16.40	3117	1.124
	%CV	-	-	5.82	-	5.82	11.45	-	-
PA6CNT-1	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	7.06	-	545	22.46	-	-
	Min.	-	-	5.87	-	435	12.49	-	-
	$\bar{x}$	14.3	0.130	6.44	45.10	486	17.17	3151	1.128
	%CV	-	-	6.22	-	7.64	19.37	-	-
PA6CNT-2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	6.94	-	531	15.91	-	-
	Min.	-	-	5.76	-	441	11.62	-	-
	$\bar{x}$	14.3	0.129	6.44	45.05	493	13.98	3365	1.074
	%CV	-	-	5.98	-	5.98	9.56	-	-
PA6CNT-3	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	8.39	-	488	15.48	-	-
	Min.	-	-	6.43	-	374	10.50	-	-
	$\bar{x}$	18.9	0.148	7.29	38.54	424	13.60	3490	1.068
	%CV	-	-	7.37	-	7.37	13.68	-	-

$\bar{x}$: ortalama değer; %CV : % varyasyon katsayısı; *n*: gözlem sayısı

Kopma uzama değerleri incelendiğinde MWCNT katkılı monofilamentlerin kopma uzamalarının, PA6CNT kontrol monofilamente kıyasla önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir. Mekanik özellikler açısından genel bir değerlendirme yapıldığında, % 0,5 MWCNT katkısı ile PA6 matriste; kopma gerilmesi, kopma tenasitesi, kopma uzaması açısından etkili bir takviyelendirmenin elde edildiği görülmektedir.

PA6CNT nanokompozit monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamalarının, PA6CNT kontrol grubu ortalama değerleri ile eşit varyans ve eşit olmayan varyans şartları altında karşılaştırıldığında, PA6CNT-1 ve PA6CNT-2 monofilamentlerin kopma gerilmesi ortalamaları ile kontrol grubu ortalamaları arasında % 95 güven aralığında, $p > 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olmadığı belirlenmiştir. PA6CNT-0.5 ve PA6CNT-3 numuneleri kopma gerilmesi ortalamaları ile kontrol grubu ortalaması arasında ise % 95 güven aralığında, $p < 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir. % 0,5 CNT katkısı ile efektif bir takviyelendirme yapıldığı, % 1 ve %2 CNT katkısında kontrol grubuna kıyasla önemli bir değişim olmadığı, % 3 CNT katkısında ise nanokompozit monofilamentin kopma gerilmesinin düşüş eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Tüm PA6CNT monofilamentlerin kopma uzama ortalamaları ile kontrol grubu kopma uzama ortalaması arasında % 95 güven aralığında, $p < 0,05$ olduğundan kopma uzamalarındaki düşüşün anlamlı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.25).

Çizelge 5.25 : PA6CNT monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.

Numune	Kopma Gerilmesi (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
	p	p*	p	p*
PA6CNT-0.5	0.0069	0.0078	0.0003	0.0009
PA6CNT-1	0.5606	0.5610	0.0018	0.0023
PA6CNT-2	0.3175	0.3198	0.0000	0.0001
PA6CNT-3	0.0096	0.0105	0.0000	0.0001

p: eşit varyansta olasılık, p: eşit olmayan varyansta olasılık*

5.4.4 PA6CNT monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri

PA6CNT monofilamentlerin izotermal DMA sonuçları Çizelge 5.26’da sunulmuştur. PA6 Kontrol monofilamentinin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modül, 2354 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. % 0,5 , % 1 ve %2 CNT ilavesiyle maksimum elastik modül değeri, kontrol grubuna göre sırasıyla % 23, %26 ve % 42

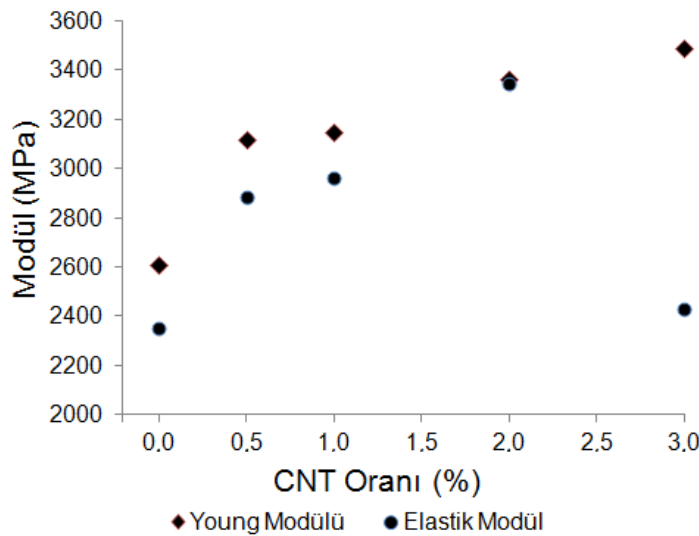
oranlarında artış göstermektedir (Çizelge 5.26). %3 CNT katkılı monofilament ise kontrol grubuna göre %3 daha yüksek elastik modül değerine sahiptir.

Çizelge 5.26 : PA6CNT monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.

	PA6CNT Kontrol	PA6CNT -0.5	PA6CNT -1	PA6CNT -2	PA6CNT -3
Maksimum elastik modül (MPa)	2354	2887	2963	3344	2431
Karşılık gelen uzama (%)	0.767	0.737	0.805	0.614	0.681
Karşılık gelen tan delta	0.0935	0.0901	0.0938	0.0849	0.0907
Numune Çapı (mm)	0.147	0.129	0.128	0.124	0.166
$E'_{\max}$ [PA6CNT numune]/ $E'_{\max}$ [PA6CNT Kontrol]	1.00	1.23	1.26	1.42	1.03
λ [PA6CNT numune]/ λ [PA6CNT Kontrol]	1.00	1.19	1.21	1.29	1.34

Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E''/E'); λ = Young modülü

Elastik modül değerleri; tüm CNT katkılı PA6 monofilament numunelerde poliamid matris içerisinde takviyelendirme etkisini ortaya çıkaracak matris-CNT arayüzey etkileşiminin sağlandığını ve düşük uzama bölgesinde tekrarlı yükler karşısında elastikliğini koruyabilme kabiliyeti geliştirildiğini göstermektedir. İzotermal DMA testinden çıkan elastik modül değeri ile çekme dayanım testinden elde edilen Young modülü değerleri karşılaştırıldığında; %2 CNT katkılı monofilament dahil olmak üzere her iki modül de artan CNT oranı ile artış göstermektedir. %3 CNT katkılı monofilamentte Young modülünde artış devam ederken, tekrarlı yüklere karşı yapının gösterdiği elastik modülde düşüş gözlenmektedir (Şekil 5.28).

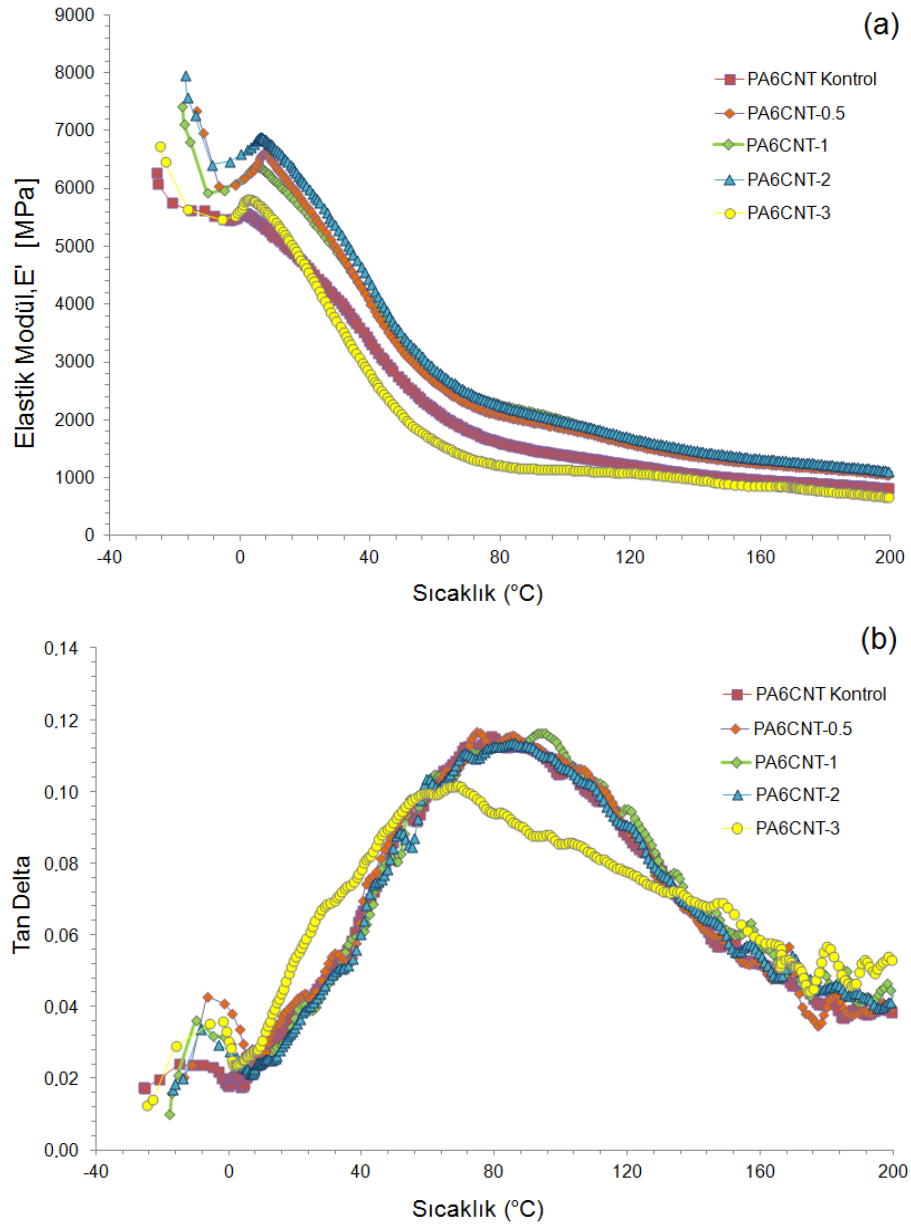


Şekil 5.28 : PA6CNT monofilamentlerin elastik modül ve Young modülü değerlerinin MWCNT oranına bağlı olarak değişimi.

Tan delta değerlerinin tüm numunelerde kadar 0,09 seviyesinde gerçekleşmiştir. CNT katkılı nanokompozit monofilamentler, gelişen elastik modüle ilave olarak elastik toparlanma özelliğini de korumaktadır.

5.4.5 PA6CNT monofilamentlerin termomekanik özellikleri

PA6CNT nanokompozit monofilamentlerin viskoelastik özellikleri, -25 °C ile +200 °C sıcaklık aralığında DMA analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 5.29). Tüm numuneler -25 °C’de camsı haldedir.



Şekil 5.29 : PA6CNT monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.

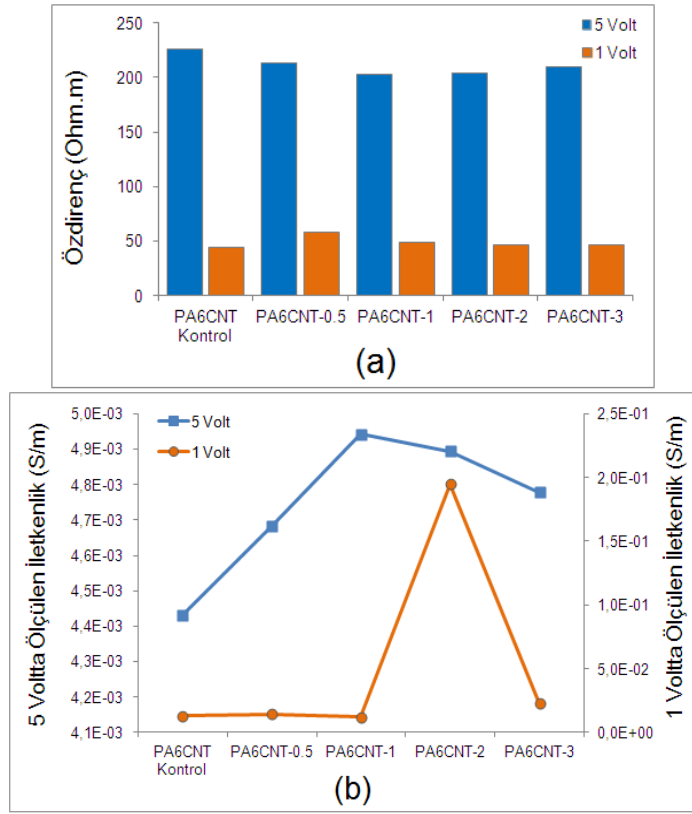
PA6CNT monofilamentlerin elastik modül değerleri incelendiğinde, PA6CNT-3 monofilament haricindeki monofilamentlerde tüm sıcaklık aralıklarında kontrol numunesine göre iyileşme tespit edilmiştir. Bu değişim DSC sonuçlarından da gözlemlenen, α kristalin form oluşumu ile izah edilebilir. Tan delta değerleri ise kontrol numunesi ile benzer seviyelerde olduğu belirlenmiştir.

PA6CNT-3 haricindeki tüm numunelerde, yapının elastik modülünün iyileşmesinin yanısıra tan delta değerinin de korunması, PA6CNT nanokompozit yapıların elastik toparlanma özelliğinin geliştirildiğini göstermektedir.

5.4.6 PA6CNT monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri

PA6CNT monofilamentlerin elektriksel direnç ölçümleri, 5V ve 1V gerilim altında devreye seri olarak bağlanan monofilamentlerin uçları arasındaki potansiyel farkı (Volt) ve akımı (Amper) ölçmek ve buna bağlı olarak Ohm Yasası gereğince (Eşitlik 5.2) direnç hesabı yapılması esasına dayanmaktadır. Elde edilen direnç değerlerinden, Eşitlik 5.3 yardımıyla elektriksel öz direnç (ρ , Ohm.cm) ve Eşitlik 5.4 yardımıyla elektriksel iletkenlik ($S.cm^{-1}$) değerleri elde edilmiştir. Ölçümlerde lif çapı ve uzunluğunun sonuçlar üzerinde etkin olmaması için ortalama çap ve tek bir lif uzunluğu (2,5 cm) üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 5.27’de sunulmuştur.

Ölçüm sonuçları uygulanan gerilime bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Devreye 5 Volt gerilim uygulandığında PA6CNT monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin $4,43 \times 10^{-3} - 4,94 \times 10^{-3} S.m^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Ölçümler 1 Volt gerilim altında tekrarlandığında, PPAg monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin $1,73 \times 10^{-2} - 2,24 \times 10^{-2} S.m^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.27). Sonuçlar numunelerde perkolasyonun gerçekleşmediğini ve bu nedenle iletkenliğin etkin olarak artmadığı tespit edilmiştir (Şekil 5.30).



Şekil 5.30 : PA6CNT monofilamentlerin: (a) özdirenç ve (b) iletkenlik sonuçları.

Çizelge 5.27 : PA6CNT monofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları.

Numune	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)
PA6CNT Kontrol	0.0142	5.0082	14.2	22383	4.47×10^{-5}	4.43×10^{-3}	0.0143	1.0008	15.3	4214	2.25×10^{-4}	2.24×10^{-2}
		5.0041	13.5	23572	4.24×10^{-5}			1.0005	14.9	4308	2.20×10^{-4}	
		4.9987	14.6	21744	4.60×10^{-5}			1.0010	15.2	4229	2.29×10^{-4}	
5.0012		14.8	21372	4.68×10^{-5}	1.0002	13.5		4745	2.11×10^{-4}	1.73×10^{-2}		
5.0016		14.6	21760	4.60×10^{-5}	1.0014	9.27		6939	1.44×10^{-4}			
5.0032		15.2	20914	4.78×10^{-5}	1.0054	11.4		5686	1.76×10^{-4}			
4.9965		16.2	19600	5.10×10^{-5}	1.0007	13.3		4845	2.06×10^{-4}	2.07×10^{-2}		
5.0009		15.3	20736	4.82×10^{-5}	1.0026	13.1		4901	2.04×10^{-4}			
4.9985		15.6	20375	4.91×10^{-5}	1.0059	13.7		4727	2.12×10^{-4}			
5.0025		15.5	20505	4.88×10^{-5}	1.0048	14.1		4593	2.18×10^{-4}	2.16×10^{-2}		
5.0015		15.4	20641	4.84×10^{-5}	1.0071	14.2		4562	2.19×10^{-4}			
5.0011		15.7	20152	4.96×10^{-5}	1.0076	13.7		4730	2.11×10^{-4}			
PA6CNT -3		5.0001	15.3	20699	4.83×10^{-5}	1.0035		13.3	4842	2.07×10^{-4}	2.15×10^{-2}	
		5.0034	14.9	21222	4.71×10^{-5}	1.0020		13.6	4732	2.11×10^{-4}		
		5.0063	15.2	20862	4.79×10^{-5}	1.0057		14.7	4386	2.28×10^{-4}		

5.5 OC1000 ve Ticari Organokil Katkılı Poliamid 6 (PA6OC ve PA6SC) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler

5.5.1 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin ısı özellikleri

5.5.1.1 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin DSC analizi

PA6OC ve PA6SC nanokompozit monofilamentlerin üretiminde kullanılan saf PA6 cips ile tüm numunelerin DSC analizinden elde edilen kristalizasyon ve erime eğrileri Şekil 5.31’de görülmektedir. Önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.28’de verilmiştir. Kristalite oranı Eşitlik 5.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

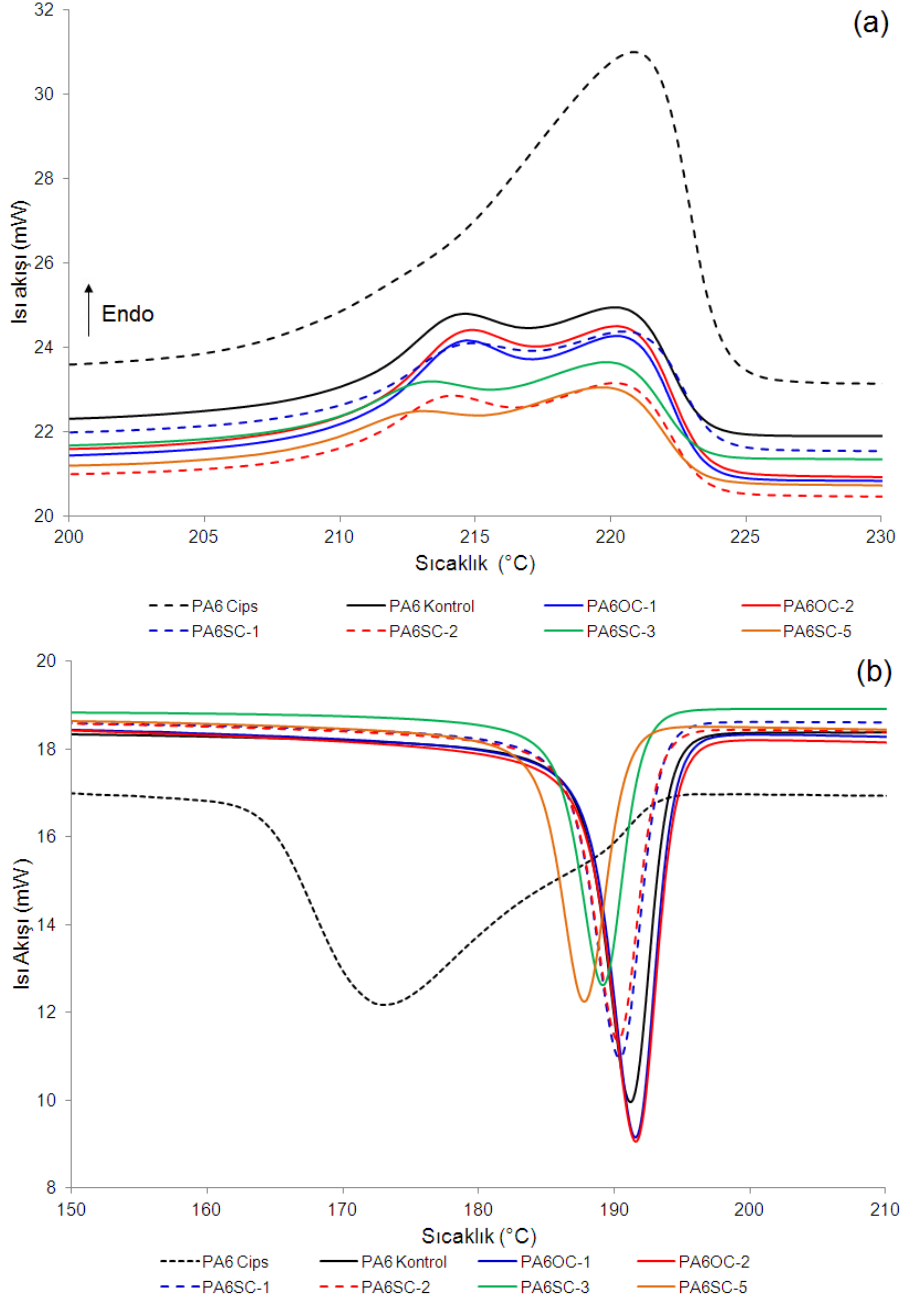
Poliamid 6 polimeri multi kristalin yapıdadır ve temel olarak α , γ ve yarı kararlı β formda kristallenir [145,154]. DSC erime eğrisinde 2 ayrı erime piki gözlenmektedir. 215 °C’deki pik γ kristalin forma, 220 °C’deki pik ise α kristalin forma karşılık gelmektedir. Her iki tür organokil ilavesinde de yapının erime karakteri değişmemiştir. Organokil katkısı, polimer yapıda oluşan kristalin formu etkilememiştir. PA6 Kontrol numunesi ve diğer PA6OC ve PA6SC nanokompozit monofilamentlerde ilk erime piki 215 °C’de, ikinci erime piki ise 220 °C’de gözlemlenmiştir (Şekil 5.31). Benzer bulgular bazı araştırmacıların çalışmalarında da tespit edilmiştir [145,158].

Çizelge 5.28 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.

Numune	T _c (°C)	T _{onset} (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	X _c (%)	T _g (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	T _m (°C)
PA6 Cips	172.9	193.2	58.4	30.6	50.8	50.7	220.8
PA6 Kontrol	191.2	194.1	58.9	30.9	53.2	54.0	220.2
PA6OC-1	191.6	194.4	56.4	29.8	54.8	52.7	220.2
PA6OC-2	191.5	194.6	58.4	31.3	53.6	60.3	220.3
PA6SC-1	190.4	193.3	56.2	29.8	53.9	53.3	220.5
PA6SC-2	190.2	193.1	56.1	30.0	53.7	55.7	220.1
PA6SC-3	189.1	192.1	53.9	29.1	56.2	50.5	219.8
PA6SC-5	187.8	191.0	53.6	29.6	52.4	55.5	219.6

PA6OC ve PA6SC nanokompozit monofilamentleri kristalite oranı (X_c) değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Kristalizasyon eğrisi pik değerleri incelendiğinde PA6 kontrol numunesinin kristalizasyon sıcaklığının OC1000 organokil ilavesi ile bir miktar artış gösterdiği görülmektedir (Çizelge 5.28). Bu da OC1000’in yapıda

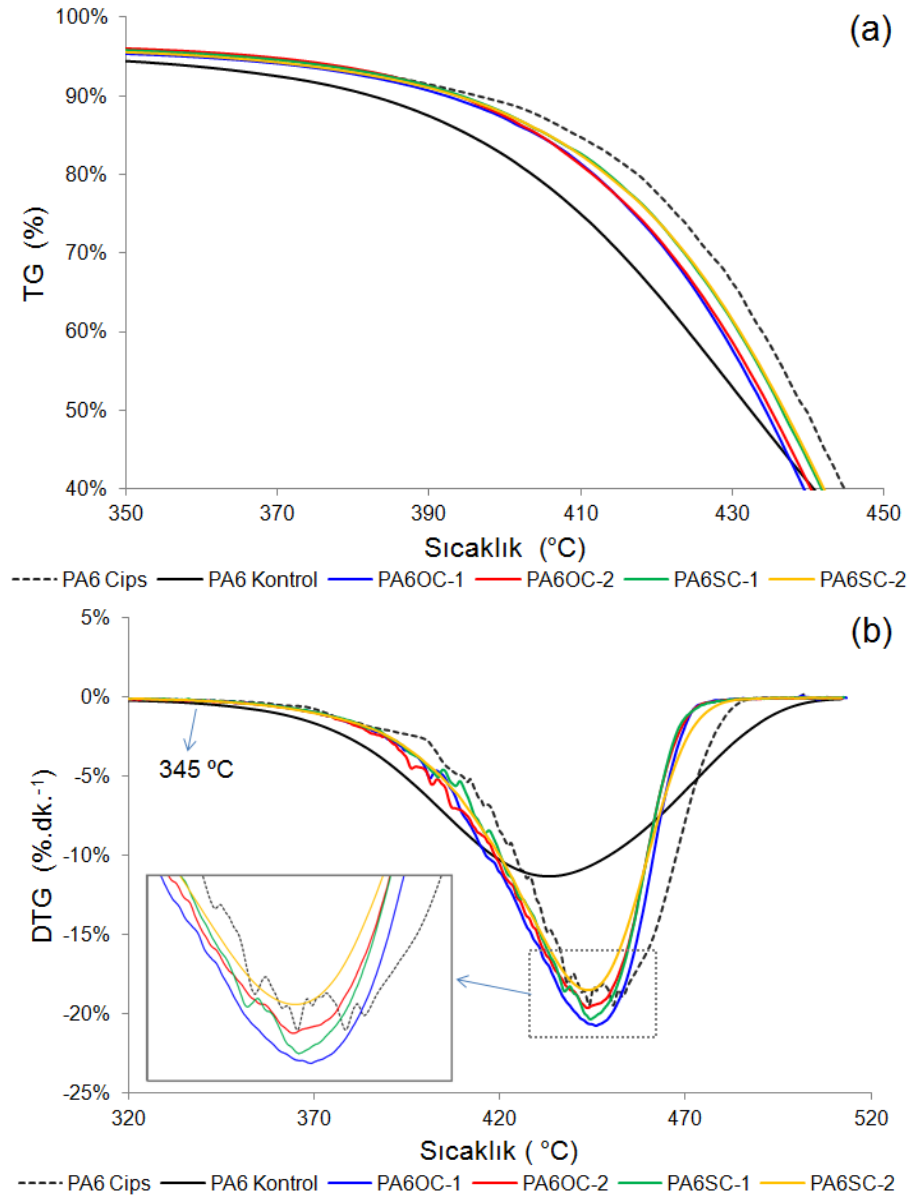
nükleasyon ajanı olarak davrandığını göstermektedir. Ticari kil içeren PA6SC nanokompozit monofilamentlerde ise kristalizasyon sıcaklıklarında bir miktar düşüş belirlenmiştir.



Şekil 5.31 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin: (a) erime ve (b) kristalizasyon eğrileri.

5.5.1.2 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin TG analizi

OC1000 ve ticari organokil katkılı PA6 nanokompozit monofilamentlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 5.32’de görülmektedir. Bazı önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.29’da sunulmuştur.



Şekil 5.32 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin:
(a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk⁻¹) grafiği.

Poliamid 6 matrisine organokil takviyesi erime ve kristalizasyon sıcaklıkları üzerinde sınırlı etkisi olmuştur ancak, literatürde de belirtildiği gibi, organokil katkısıyla PA6 matrisin ısıl kararlılık özellikleri geliştirilmiştir [144,145,159]. Yapısal kararlılık için oldukça önemli bir gösterge olarak kabul edilen % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değeri, PA6 Kontrol monofilamentte 432,3 °C olarak belirlenmiştir. %2 OC1000 katkısıyla bu değer 435,1 °C'ye, % 2 NC40 organokil katkısında ise 436,9 °C'ye çıkmaktadır. Isıl kararlılığın %3 NC40 ilavesine kadar iyileştirildiği, % 5 organokil ilavesinde ise bir miktar düşüş gözlemlendiği belirlenmiştir (Çizelge 5.29). Bu

durum yüksek orandaki organokil nedeniyle bazı agrega yapıların oluşmasıyla açıklanabilir [160].

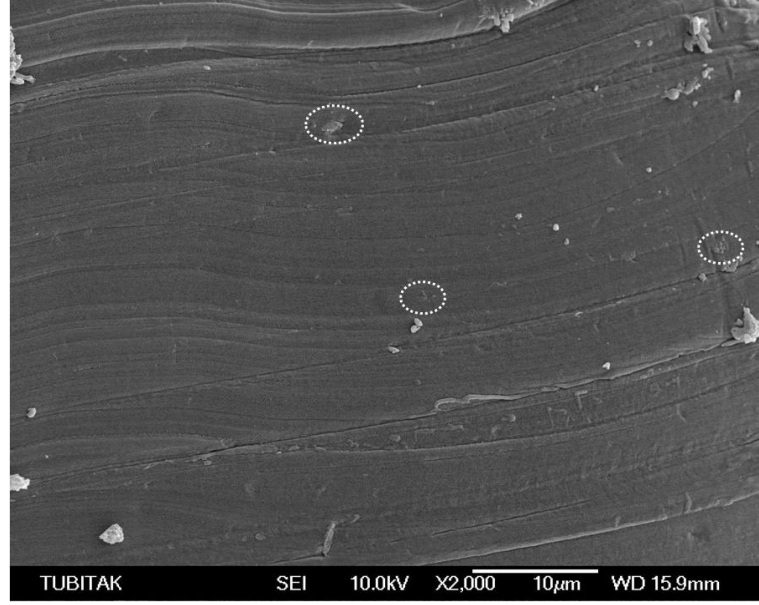
Çizelge 5.29 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin TG sonuçları

Numune	10% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	50% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	Maks. bozunma hızı sıcaklığı (°C)
PA6 Cips	396.5	439.8	450.5
PA6 Kontrol	382.3	432.3	432.6
PA6OC-1	392.3	434.4	445.9
PA6OC-2	393.9	435.1	443.6
PA6SC-0.5	392.5	436.2	445.7
PA6SC-1	394.3	436.6	444.3
PA6SC-2	393.8	436.9	443.7
PA6SC-3	394.8	437.9	445.1
PA6SC-5	390.6	433.4	441.6

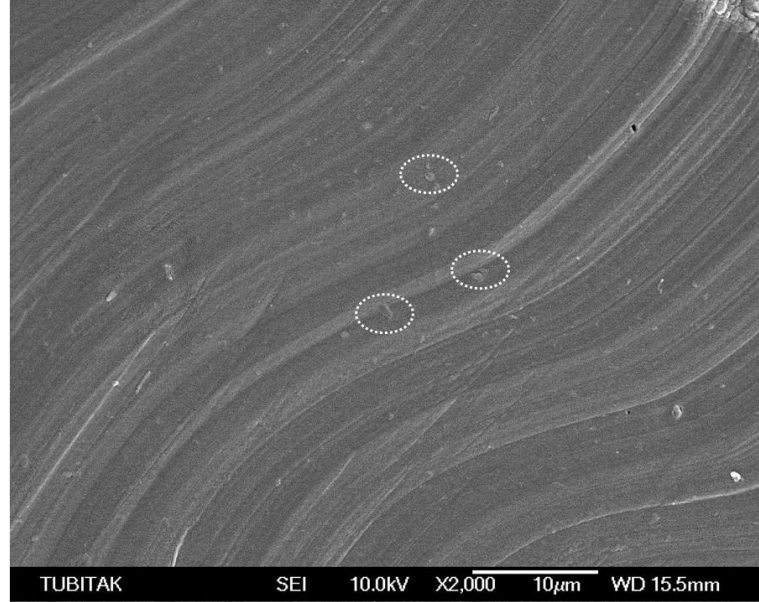
Maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık değerlerinde ise OC1000 katkısıyla 13,3 °C'ye kadar, NC40 organokil katkısında ise 13,1 °C'ye varan artışlar sağlanmıştır. Literatürde, PA6 matrisin ısı kararlılığındaki 5 - 6 °C'lik iyileştirmeler göz önüne alındığında [159], OC1000 ve NC40 organokilin, yapının ısı kararlılığını önemli ölçüde geliştirdiği anlaşılmaktadır. Isıl kararlılıktaki bu artış; eksfoliye halde nanokil takviyesi ile dekompozisyon esnasında oluşan uçucu ürünlerin nanokompozit içerisine difüzyonunun önlenmesi ile açıklanabilir [145].

5.5.2 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin SEM analizi

PPOC-2 monofilamentinin SEM kesit görüntüsü, OC1000 organokil taneciklerinin yapıda homojen dağıldığı ve matris-organokil etkileşiminin iyi olduğunu göstermektedir. 1,25 µm ve daha küçük kil agregaları gözlenmiştir (Şekil 5.33). Yapıda görülen homojen dağılım ısı kararlılık sonuçları ile de uyumludur. PA6SC-3 monofilamente ait SEM görüntüsü yapıda polimer-organokil etkileşiminin oldukça iyi olduğunu ortaya koymaktadır. Matris ve organokil fazlarının arayüzeyinde herhangi bir boşluk oluşmadığı görülmektedir (Şekil 5.34). Bunların yanı sıra, 0,96µm ve daha küçük boyutta agrega oluşumları da gözlemlenmiştir.



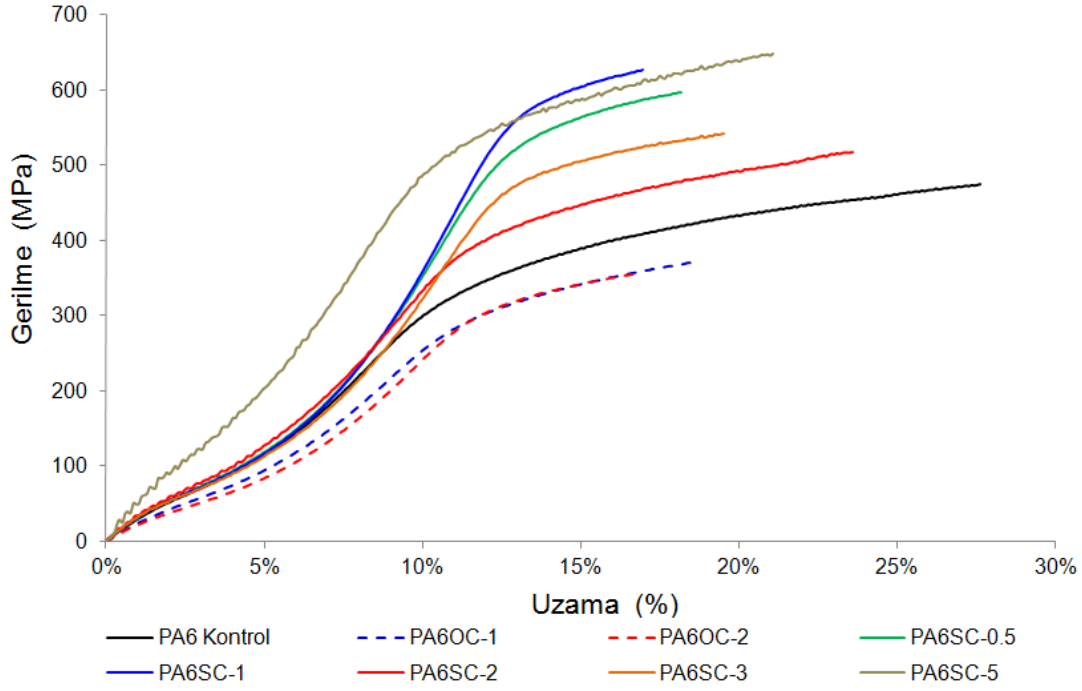
Şekil 5.33 : PA6OC-2 monofilamentin kesit görüntüsü (x2000).



Şekil 5.34 : PA6SC-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x2000).

5.5.3 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri

PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri Şekil 5.35'te görülmektedir. Kopma gerilmesi, kopma uzaması, tenasite, Young modülü ve lineer yoğunluk değerleri Çizelge 5.30'da görülmektedir. PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin PA6 Kontrol monofilamentin karakteristik uzama eğrisini takip ettiği, %5 organokil içeren numunede ise elastik bölge davranışının önemli ölçüde değiştiği gözlenmiştir. Literatürde de benzer sonuçlar görülmektedir. [161].



Şekil 5.35 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.

PA6OC ve PA6SC nanokompozit monofilamentlerin Young modülü ve elastik bölge uzama değerlerine bakıldığında, PA6 Kontrol grubunda 2609 MPa seviyesinde gerçekleşen Young modülünün, PA6OC monofilamentlerde 2200 MPa seviyelerine düştüğü, PA6NC monofilamentlerden 1:6 çekim uygulanan PA6SC-0.5 ve PA6SC-1 numunelerde sırasıyla 3037 ve 3226 MPa'a, 1:8 çekim uygulanan PA6SC-2, PA6SC-3 ve PA6SC-5 numunelerinde ise sırasıyla 3109, 3168 ve 4372 MPa'a çıkarılmıştır. Elastik bölge uzama değerlerinin ise tüm numunelerde kontrol grubuna kıyasla geliştirildiği gözlemlenmiştir (Çizelge 5.30).

PA6 Kontrol grubunun kopma gerilmesi 475 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. % 1 OC1000 ve % 2 OC1000 takviyesinde sırasıyla 371 ve 362 MPa seviyelerine düşmektedir. SEM görüntülerinde de tespit edilen küçük agrega oluşumu ve NC40 organokil gruba göre daha zayıf görülen matris-kil etkileşiminin bu düşüşe neden olduğu söylenebilir. PPSC monofilamentler ise iki grup halinde incelenmelidir. %1 kil takviyesine kadar 1:6 çekim oranı uygulanabilmıştır. PPSC-2, PPSC-3 ve PPSC-5 numunelerine ise 1:8 çekim uygulanabilmıştır.

Çizelge 5.30 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.

Numune		Tex No. (ort.)	Çap (mm)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Tenasitesi (cN/tex)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü λ (MPa)	Hook Bölgesi Uzama Oranı (%)
PA6 Kontrol	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	10.05	-	532	33.66	-	-
	Min.	-	-	7.60	-	403	18.62	-	-
	$\bar{x}$	20.3	0.155	8.96	44.05	475	24.57	2609	1.104
	%CV	-	-	9.66	-	9.66	22.17	-	-
PA6OC-1	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	7.14	-	399	23.60	-	-
	Min.	-	-	5.58	-	311	15.29	-	-
	$\bar{x}$	20.2	0.151	6.53	32.39	371	18.70	2199	1.648
	%CV	-	-	9.16	-	8.70	14.40	-	-
PA6OC-2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	6.20	-	417	18.36	-	-
	Min.	-	-	5.26	-	323	12.40	-	-
	$\bar{x}$	19.2	0.144	5.68	29.66	362	15.89	2235	1.473
	%CV	-	-	4.78	-	8.58	13.01	-	-
PA6SC-0.5	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	7.72	-	649	22.10	-	-
	Min.	-	-	6.26	-	527	15.12	-	-
	$\bar{x}$	14.1	0.123	7.03	49.77	589	18.38	3037	1.481
	%CV	-	-	6.30	-	6.66	11.94	-	-
PA6SC-1	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	8.70	-	676	18.51	-	-
	Min.	-	-	7.33	-	562	14.40	-	-
	$\bar{x}$	15.2	0.128	8.13	53.54	622	16.92	3226	1.471
	%CV	-	-	5.31	-	6.49	6.84	-	-
PA6SC-2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	3.62	-	570	28.57	-	-
	Min.	-	-	3.01	-	473	17.35	-	-
	$\bar{x}$	8.3	0.090	3.26	39.14	513	23.10	3109	1.734
	%CV	-	-	6.28	-	6.28	18.68	-	-
PA6SC-3	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	4.17	-	614	23.60	-	-
	Min.	-	-	3.35	-	457	14.41	-	-
	$\bar{x}$	8.7	0.093	3.69	42.30	534	18.80	3168	1.208
	%CV	-	-	7.80	-	9.02	14.79	-	-
PA6SC-5	<i>n</i>	5	5	10	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	2.19	-	750	31.13	-	-
	Min.	-	-	1.62	-	555	17.04	-	-
	$\bar{x}$	5.9	0.061	1.88	31.61	644	22.25	4372	1.648
	%CV	-	-	10.19	-	10.19	22.19	-	-

$\bar{x}$: ortalama değer; %CV : % varyasyon katsayısı; *n*: gözlem sayısı

Bu iki grup ayrı ayrı incelendiğinde; 1:6 çekim uygulanabilen PA6SC-0.5 ve PA6SC-1 numunelerinde sırasıyla 589 MPa ve 622 MPa kopma gerilmesi tespit edilmiştir. % 1 NC40 organokil ilavesiyle % 31 seviyesinde bir iyileştirme sağlanmıştır. Kopma gerilmesi % CV değerlerinin de PA6 Kontrol grubundan daha düşük seviyede oluşu, oldukça homojen bir nanokompozit yapı elde edildiğini göstermektedir. 1:8 çekim uygulanan PA6SC-2, PA6SC-3, ve PA6SC-5 numunelerinde ise PA6 Kontrol grubuna kıyasla sırasıyla % 8, % 12 ve % 36 iyileştirme sağlanmıştır. % CV değerleri de PA6 Kontrol numunesine benzer seviyelerde gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar % 5 organokil takviyesinde dahi oldukça başarılı takviyelendirme sağlandığı belirlenmiştir. Wu ve arkadaşları, MMT katkılı PA6 nanokompozit yapılarda % 4,3 MMT oranına kadar çekme dayanımının arttığını bunun üzerindeki kil içeriklerinde interkalasyon/eksfoliasyon ve dispersiyonun iyi olmaması nedeniyle düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir [162]. Diğer bir çalışmada, % 3 organokil katkısına kadar çekme dayanımının geliştirildiği belirlenmiştir [161]. Literatürdeki bu bilgiler göz önüne alındığında; bu çalışmada daha efektif bir dağılım sağlandığı ve % 5 organokil katkısı dahil başarılı nanokompozit monofilamentler elde edildiği açıktır. Kopma uzaması değerlerinde ise organokil ilavesiyle genel bir düşüş gözlenmektedir.

PA6OC nanokompozit monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamalarının, PA6 kontrol grubu ortalama değerleri ile eşit varyans ve eşit olmayan varyans şartları altında karşılaştırıldığında, tüm PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin kopma gerilmesi ortalamaları ile kontrol grubu ortalamaları arasında % 95 güven aralığında, $p < 0,05$ olduğundan anlamlı bir fark olduğu belirlenmiştir. OC1000 organokil katkısı ile kopma gerilmelerinde gözlenen düşüş ve NC40 organokil katkısı ile kopma gerilmelerinde gözlenen artış anlamlıdır. Monofilamentlerin kopma uzama ortalamaları ile kontrol grubu kopma uzama ortalaması arasında % 95 güven aralığında, PA6SC-2 ve PA6SC-5 monofilamentlerde kontrol grubuna kıyasla farklılığın anlamlı olmadığı, diğer numunelerde ise kopma uzama değerindeki düşüşün anlamlı olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 5.31).

Çizelge 5.31 : PA6POC ve PA6SC monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.

Numune	Kopma Gerilmesi (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
	p	p*	p	p*
PA6OC-1	0.0000	0.0000	0.0068	0.0091
PA6OC-2	0.0000	0.0000	0.0002	0.0006
PA6SC-0.5	0.0000	0.0000	0.0037	0.0061
PA6SC-1	0.0000	0.0000	0.0004	0.0015
PA6SC-2	0.0460	0.0477	0.5114	0.5119
PA6SC-3	0.0116	0.0116	0.0079	0.0102
PA6SC-5	0.0000	0.0000	0.3318	0.3319

p: eşit varyansta olasılık, p : eşit olmayan varyansta olasılık*

5.5.4 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri

PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin izotermal DMA sonuçları Çizelge 5.32 ve Çizelge 5.33'te sunulmuştur. PA6 Kontrol monofilamentin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modül, 2354 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. %1 OC1000 organokil katkılı PA6OC-1 numunesinin elastik deformasyon bölgesindeki tekrarlı yüklere karşı dayanımının PA6 Kontrol monofilamenti ile aynı seviyede olduğu, % 2 OC1000 katkısında ise % 10 oranında bir düşüş gösterdiği belirlenmiştir (Çizelge 5.32). PA6OC monofilamentlerde tan delta değerinde değişim gözlenmemiştir. Bu durum OC1000 organokil katkısı ile PA6 matrisin tekrarlı yükler karşısında elastikliğini koruyabilme kabiliyetinin korunduğunu göstermektedir.

PA6OC monofilamentlerde, sabit artan bir yükleme karşısında yapının gösterdiği Young modülünde %14-16 seviyesinde düşüş gözlenirken, yapının tekrarlı yüklere karşı gösterdiği elastik modül değerindeki düşüş %10 seviyesinde kalmaktadır.

Çizelge 5.32 : PA6OC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.

Ölçülen Parametre	PA6 Kontrol	PA6OC-1	PA6OC-2
Maksimum elastik modül (MPa)	2354	2318	2115
Karşılık gelen uzama (%)	0.767	0.582	0.460
Karşılık gelen tan delta	0.0935	0.0974	0.0971
Numune Çapı (mm)	0.147	0.155	0.148
E'_{max} [PA6OC numune] / E'_{max} [PA6OC Kontrol]	1.00	0.98	0.90
λ [PA6OC numune] / λ [PA6OC Kontrol]	1.00	0.84	0.86

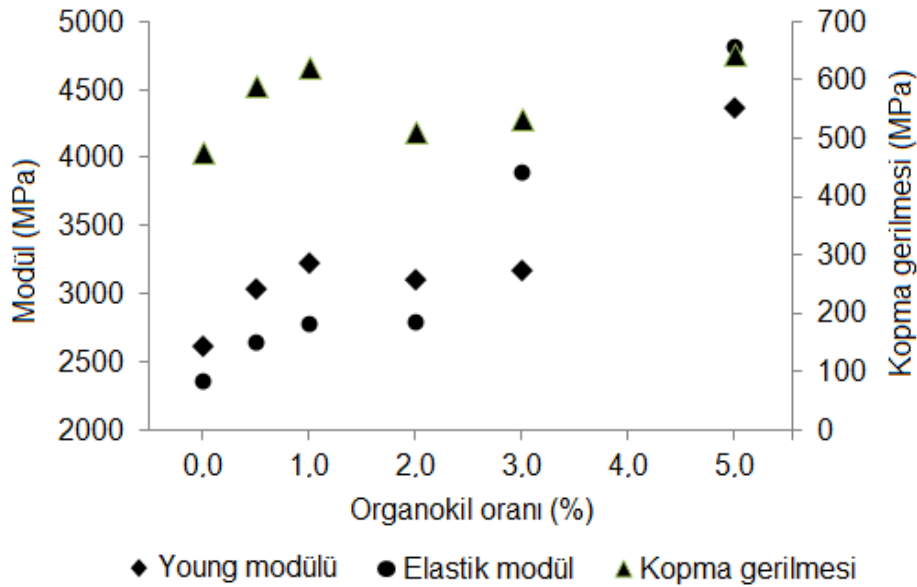
Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E'/E''); λ = Young modülü

PA6SC monofilamentlerin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modül değerlerinin, organokil oranı ile arttığı belirlenmiştir. % 5 organokil içeren PPSC-5 numunesinde en yüksek elastik modül, 4814 MPa olarak gerçekleşmiştir. PPSC Kontrol numunesine kıyasla % 100'den fazla bir artış söz konusudur (Çizelge 5.33). Young modülü ile elastik modül arasında oldukça uyumlu bir durum söz konusudur. Yapının tekrarlı yüklere karşı düşük uzama bölgesindeki davranışı ile çekme dayanımı testinde elastik bölgesindeki davranışı benzerdir (Şekil 5.35).

Çizelge 5.33 : PA6SC monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.

Ölçülen Parametre	PA6 Kontrol	PA6SC -0.5	PA6SC -1	PA6SC -2	PA6SC -3	PA6SC -5
Maksimum elastik modül (MPa)	2354	2645	2775	2793	3895	4814
Karşılık gelen uzama (%)	0.767	0.483	0.772	0.567	0.434	0.345
Karşılık gelen tan delta	0.0935	0.0897	0.0925	0.0985	0.0907	0.0834
Numune Çapı (mm)	0.147	0.132	0.131	0.094	0.066	0.060
E'_{max} [PA6SC numune]/ E'_{max} [PA6SC Kontrol]	1.00	1.12	1.18	1.19	1.65	2.05
λ [PA6SC numune]/ λ [PA6SC Kontrol]	1.00	1.16	1.24	1.19	1.21	1.68

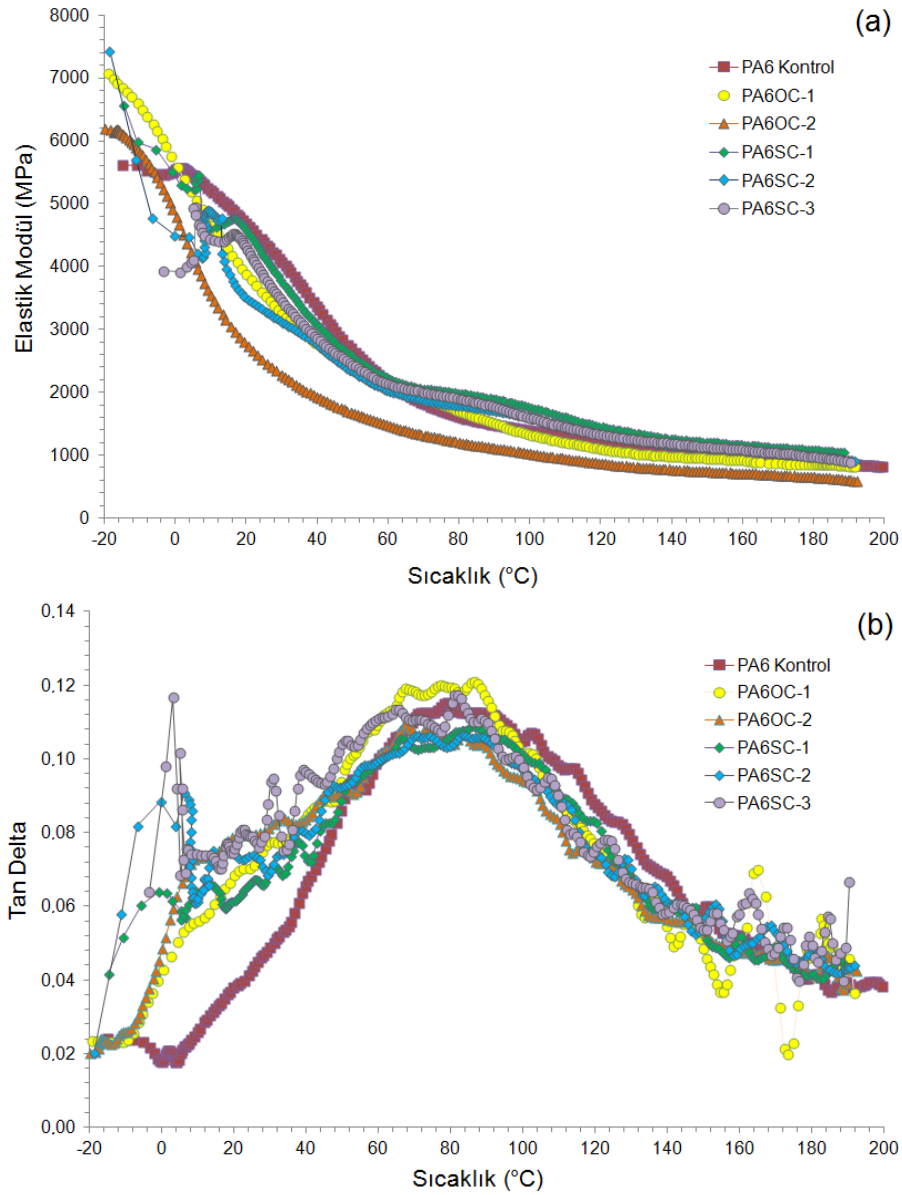
Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E''/E'); λ = Young modülü



Şekil 5.36 : PA6SC monofilamentlerin Young modülü, elastik modül ve kopma gerilmesi değerlerinin organokil oranına bağlı olarak değişimi.

5.5.5 PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin termomekanik özellikleri

PA6OC ve PA6SC nanokompozit monofilamentlerin viskoelastik özellikleri, -20 °C ile +200 °C sıcaklık aralığında DMA analizi ile tespit edilmiştir. PA6 Kontrol grubu ve aynı oranda OC1000 ve ticari organokil içeren monofilamentlerin elastik modül ve tan δ değerlerinin belirlenen sıcaklık aralığındaki değişimi, Şekil 5.37’de görülmektedir.



Şekil 5.37 : PA6OC ve PA6SC monofilamentlerin DMA termomekanik gerilme test sonuçları: (a) elastik modül, (b) tan delta.

OC1000 katkılı PA6 monofilamentinde, tüm sıcaklık aralıklarında organokil katkısının yapının tekrarlı yüklere karşı dayanımına katkısı olmadığı, %1 OC1000 katkısında önemli bir farklılaşmanın ortaya çıkmadığı, % 2 OC1000 katkısında ise önemli kayıplar yaşandığı görülmektedir. Bu sonuçların izotermal DMA sonuçları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir.

NC40 ticari organokil katkılı monofilamentlerde ise 60 °C'ye kadar, PA6 Kontrol grubuna kıyasla iyileştirme sağlanamadığı, 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise, kontrol grubuna kıyasla nanokompozit monofilamentlerin daha yüksek elastik modül değerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. DSC analizinde tüm nanokompozitlerin camsı geçiş sıcaklık değerlerinin 53,6 – 56,2 °C aralığında tespit edildiği gözönüne alındığında; PA6 polimer matrisin büyük moleküler zincirlerinin amorf bölgelerde hareketlenmeye başladığı camsı geçiş sıcaklığına (T_g) ulaşmasından sonra organokil yapının, PA6 matriste etkili bir takviyelendirme oluşturduğu anlaşılmaktadır.

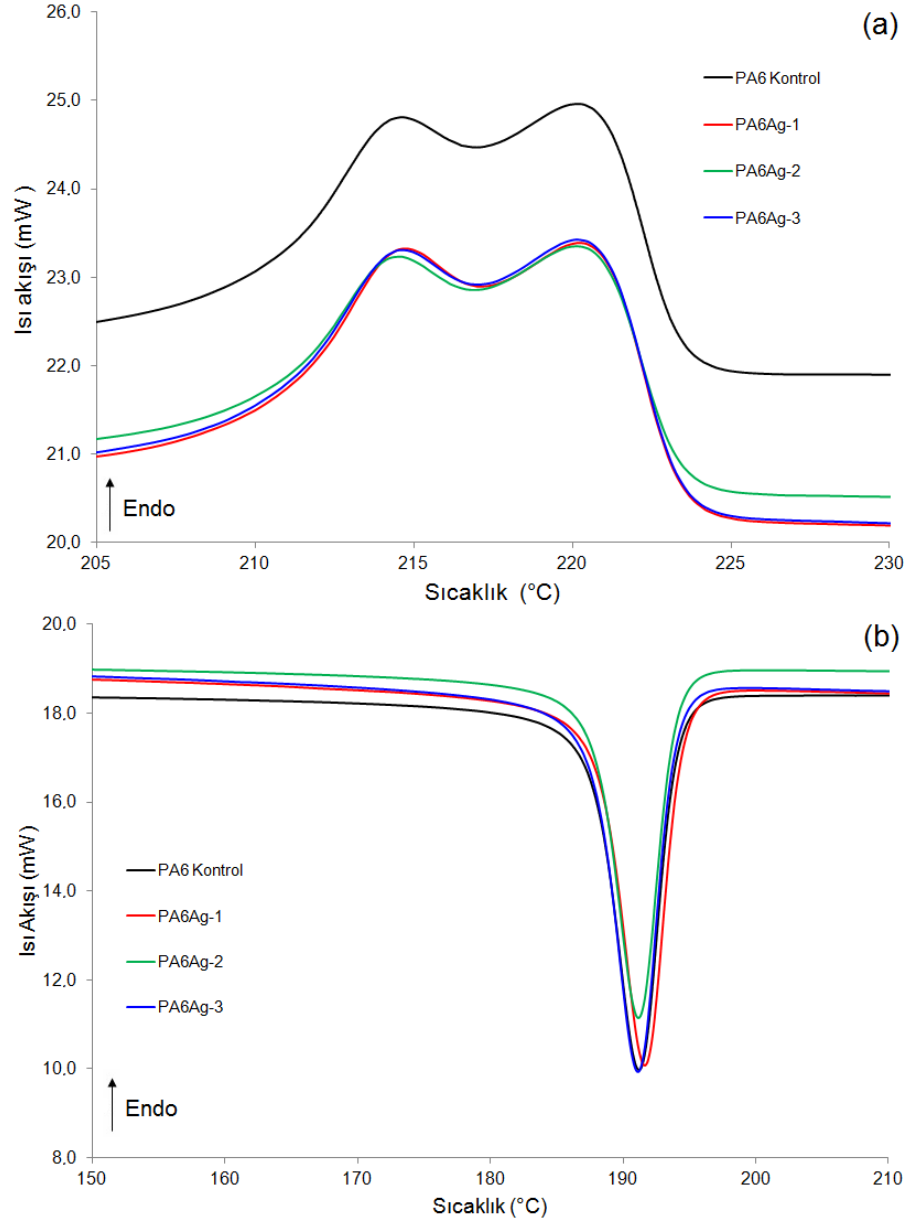
5.6 Gümüş Nanotanecik Katkılı Poliamid 6 (PA6Ag) Nanokompozit Yapılı Monofilamentler

5.6.1 PA6Ag monofilamentlerin ısı özellikleri

5.6.1.1 PA6Ag monofilamentlerin DSC analizi

PA6Ag nanokompozit monofilamentlerin üretiminde kullanılan saf PA6 cips ile tüm numunelerin DSC analizinden elde edilen kristalizasyon ve erime eğrileri Şekil 5.38'de görülmektedir. Önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.34'te sunulmuştur. Kristalite oranı Eşitlik 5.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

DSC erime eğrilerinde 2 ayrı erime piki gözlenmektedir. 215 °C'deki pik γ kristalin forma, 220 °C'deki pik ise α kristalin forma karşılık gelmektedir. Nanogümüş tanecik ilavesi yapının erime karakterini ve oluşan kristalin form yapıları değiştirmemektedir. PA6Ag nanokompozit monofilamentlerin kristalite oranı (X_c) değerlerinde kontrol grubuna kıyasla % 0.5 - % 3,3 arasında bir düşüş söz konusu olmakla beraber nanogümüş oranı değişimiyle orantılı bir ilişki gözlemlenmemiştir (Çizelge 5.34). Kristalizasyon eğrisi pik değerleri incelendiğinde PA6 Kontrol numunesinin kristalizasyon sıcaklığının da kontrol grubu ile benzer olduğu açıktır.



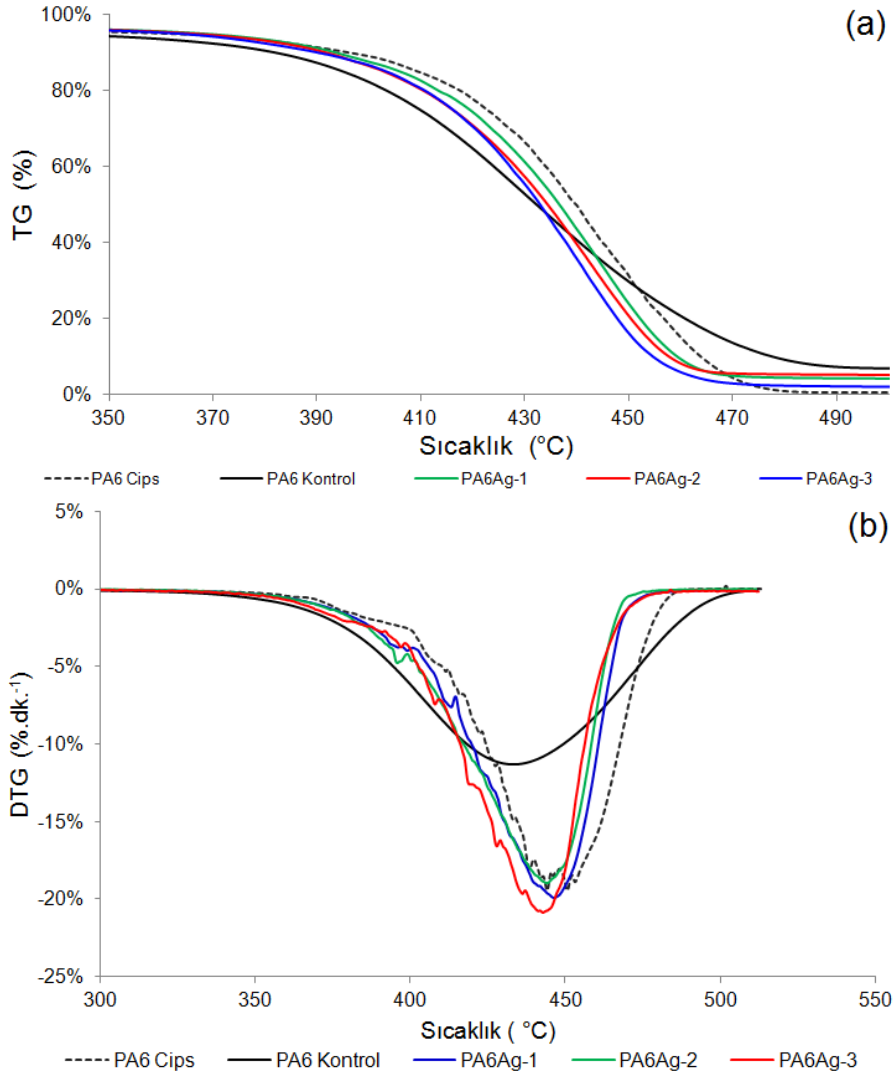
Şekil 5.38 : PA6Ag monofilamentlerin: (a) erime ve (b) kristalizasyon eğrileri.

Çizelge 5.34 : PA6Ag monofilamentlerin kristalizasyon entalpileri ve karakteristik sıcaklıkları.

Numune	T_c (°C)	T_{onset} (°C)	ΔH_c (J.g ⁻¹)	X_c (%)	T_g (°C)	ΔH_m (J.g ⁻¹)	T_m (°C)
PA6 Cips	172.9	193.2	58.4	30.6	50.8	50.7	220.8
PA6 Kontrol	191.2	194.1	58.9	30.9	53.2	54.0	220.2
PA6Ag-1	191.7	194.5	55.6	29.4	52.3	55.1	220.3
PA6Ag-2	191.1	194.0	51.7	27.6	52.4	48.2	220.1
PA6Ag-3	191.2	194.0	53.9	29.1	54.4	52.5	220.1

5.6.1.2 PA6Ag monofilamentlerin TG analizi

PA6Ag monofilamentlerin TG ve DTG eğrileri Şekil 5.39’da görülmektedir. Bazı önemli sıcaklık değerleri Çizelge 5.35’te sunulmuştur.



Şekil 5.39 : PA6Ag nanokompozit monofilamentlerin:
(a) TG (%) ve (b) DTG (%.dk⁻¹) grafiği.

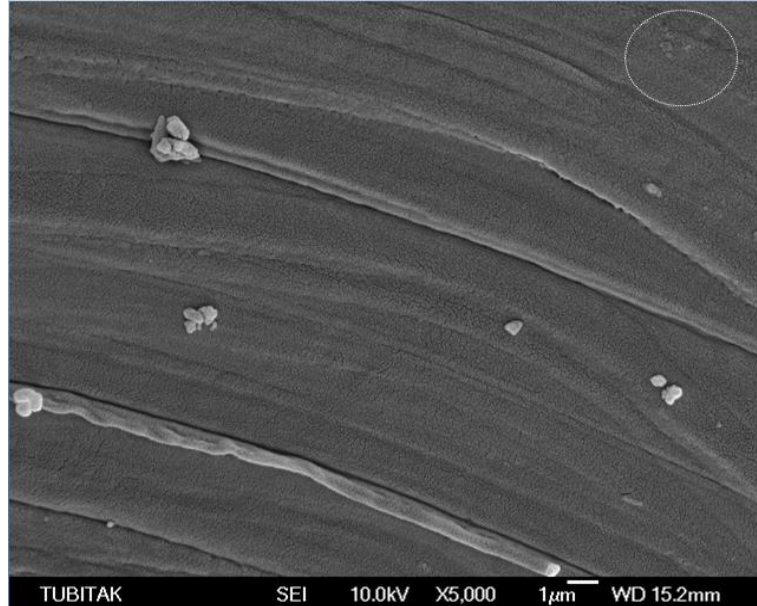
Yapısal kararlılık için oldukça önemli bir gösterge olarak kabul edilen % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değeri, PA6 Kontrol monofilamentte 432,3 °C olarak belirlenmiştir. %1, %2 ve %3 nanogümüş katkısında bu değer, sırasıyla 436,6 °C, 434,3 °C ve 432.9 °C olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5.35). Tüm gümüş katkılı nanokompozit monofilamentlerin ısıl kararlılığının kontrol numunesine kıyasla geliştirildiği görülmektedir. Maksimum bozunma hızının gözlemlendiği sıcaklık değerlerinde de 14 °C’ye varan iyileştirme sağlandığı belirlenmiştir.

Çizelge 5.35 : PA6Ag monofilamentlerin TG sonuçları.

Numune	10% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	50% kütle kaybındaki sıcaklık (°C)	Maks. bozunma hızı sıcaklığı (°C)
PA6 Cips	396.5	439.8	450.5
PA6 Kontrol	382.3	432.3	432.6
PA6Ag-1	393.8	436.6	446.5
PA6Ag-2	391.9	434.3	443.6
PA6Ag-3	390.5	432.9	442.7

5.6.2 PA6Ag monofilamentlerin SEM analizi

Poliamid 6 matris içerisinde gümüş nanotaneciklerin konumlanması, % 3 gümüş içeren numunenin SEM analizi yapılarak incelenmiştir. PA6Ag-3 nanokompozit monofilamentlerde, gümüş taneciklerin 470 nm ve daha küçük agregalar halinde matris içerisinde konumlandığı görülmektedir (Şekil 5.40). Gümüş nanotanecik-poliamid 6 matris arayüzey etkileşiminin iyi olduğu görülmektedir. PA6Ag-3 monofilamentte dahi mekanik özelliklerde ani bir düşüşün gözlenmeyişi bu iyi etkileşimle açıklanabilir.

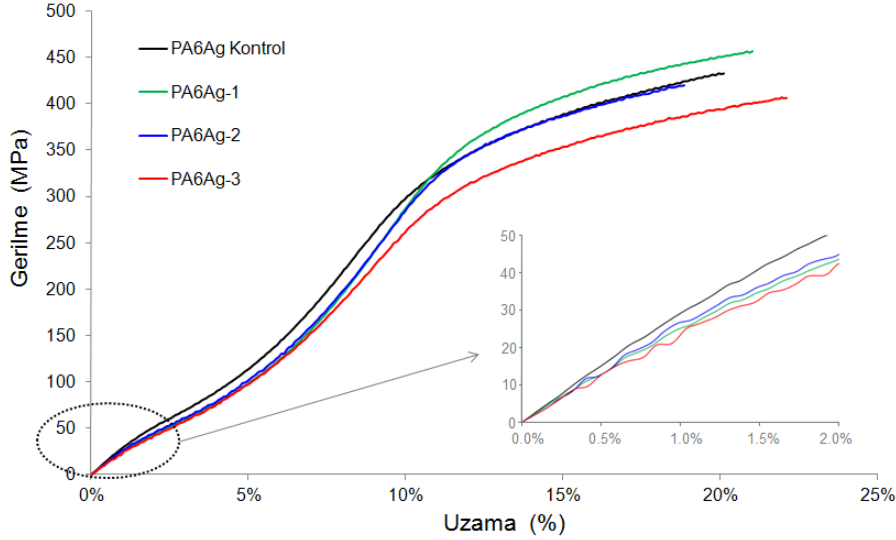


Şekil 5.40 : PA6Ag-3 monofilamentin kesit görüntüsü (x5000).

5.6.3 PA6Ag monofilamentlerin çekme dayanımı özellikleri

PA6Ag monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri Şekil 5.41’de görülmektedir. Kopma gerilmesi, kopma uzaması, tenasite, Young modülü ve lineer

yoğunluk değerleri Çizelge 5.36’da görülmektedir. Gümüş nanotanecek ilavesi gerilme-uzama karakterini belirgin şekilde değiştirmemiştir.



Şekil 5.41 : PA6Ag monofilamentlerin tipik gerilme-uzama oranı eğrileri.

PA6Ag monofilamentlerin Young Modülü ve elastik bölge uzama değerlerine bakıldığında; PA6 kontrol numunesinin Young modülünün 2609 seviyelerinde olduğu, PA6Ag-1 ve PA6Ag-2 monofilamentlerinde sırasıyla 2377 ve 2439 MPa seviyesinde gerçekleştiği görülmüştür. PA6Ag-3 numunesinde ise 2154 MPa’ya düştüğü belirlenmiştir. Kontrol grubunda % 1,1 seviyesinde olduğu belirlenen elastik bölge uzama oranlarının ise gümüş nanotanecek katkısı ile % 1,8’lere ulaştığı belirlenmiştir.

PA6 Kontrol grubunun kopma gerilmesi 475 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. Gümüş nanotanecek katkısı ile yapının dayanım özelliklerinin düştüğü gözlemlenmiştir. PA6Ag-1, PA6Ag-2 ve PA6Ag-3 monofilamentlerinin kopma gerilmelerindeki düşüşler sırasıyla % 4, % 10,5 ve % 16,3 seviyesinde gerçekleşmiştir. PA6Ag-1 ve PA6Ag-2 monofilamentlerinde, kopma gerilmesi ve ait % CV değerlerinin de PA6 Kontrol grubundan daha düşük seviyede oluşu, oldukça homojen bir nanokompozit yapı elde edildiğini göstermektedir. Young modülünün de gümüş nanotanecek ilavesiyle düştüğü gözlenmiştir.

Çizelge 5.36 : PA6Ag monofilamentlerin çekme dayanım testi sonuçları.

Numune	Tex No. (ort.)	Çap (mm)	Kopma Kuvveti (N)	Kopma Tenasitesi (cN/tex)	Kopma Gerilmesi (MPa)	Kopma Uzaması (%)	Young Modülü λ (MPa)	Hook Bölgesi Uzama Oranı (%)
PA6 Kontrol	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	10.05	-	532	33.66	-
	Min.	-	-	7.60	-	403	18.62	-
	$\bar{x}$	20.3	0.155	8.96	44.05	475	24.57	2609
	%CV	-	-	9.66	-	9.66	22.17	-
PA6Ag-1	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	7.31	-	503	25.41	-
	Min.	-	-	5.96	-	410	18.60	-
	$\bar{x}$	17.0	0.136	6.63	38.89	456	20.97	2377
	%CV	-	-	6.99	-	6.99	10.75	-
PA6Ag-2	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	3.87	-	474	24.08	-
	Min.	-	-	3.04	-	372	13.78	-
	$\bar{x}$	10.4	0.102	3.43	32.86	425	17.20	2439
	%CV	-	-	7.31	-	7.82	18.11	-
PA6Ag-3	<i>n</i>	5	5	10	10	10	5	5
	Maks.	-	-	3.79	-	455	27.89	-
	Min.	-	-	2.67	-	321	14.52	-
	$\bar{x}$	10.3	0.103	3.31	32.10	397	23.01	2154
	%CV	-	-	12.26	-	12.26	18.23	-

$\bar{x}$: ortalama değer; %CV : % varyasyon katsayısı; *n*: gözlem sayısı

PA6Ag nanokompozit monofilamentlerin, kopma gerilmesi ve kopma uzaması ortalamalarının, PA6 kontrol grubu ortalama değerleri ile eşit varyans ve eşit olmayan varyans şartları altında karşılaştırıldığında; PA6Ag-2 ve PA6Ag-3 monofilamentlerin kopma gerilmesi ortalamaları ile kontrol grubu ortalamaları arasında % 95 güven aralığında, $p < 0,05$ olduğundan, kopma gerilmelerindeki düşüş anlamlıdır. %1 gümüş nanotanecek katkısında kopma gerilmesi açısından kontrol grubundan bir farklılaşma görülmemektedir. Monofilamentlerin kopma uzama ortalamaları ile kontrol grubu kopma uzama ortalaması arasında % 95 güven aralığında, sadece PA6Ag-2 monofilamentinde kontrol grubuna kıyasla farklılığın anlamlı olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.37).

Çizelge 5.37 : PA6Ag monofilamentlerin kopma gerilmesi ve kopma uzaması sonuçlarının t-testi olasılık değerleri.

Numune	Kopma Gerilmesi (MPa)		Kopma Uzaması (%)	
	p	p*	p	p*
PA6Ag-1	0.3020	0.3037	0.0690	0.0771
PA6Ag-2	0.0118	0.0126	0.0016	0.0022
PA6Ag-3	0.0018	0.0018	0.4816	0.4822

p: eşit varyansta olasılık, p: eşit olmayan varyansta olasılık*

5.6.4 PA6Ag monofilamentlerin izotermal DMA ölçümleri

PA6Ag monofilamentlerin izotermal DMA sonuçları Çizelge 5.38’de sunulmuştur. PA6 Kontrol monofilamentin tekrarlı yüklere karşı gösterdiği maksimum elastik modül 2354 MPa seviyesinde gerçekleşmiştir. Gümüş nanotanecik katkılı tüm nanokompozit monofilamentlerin elastik modülünün kontrol grubuna göre % 3 – 5 arasında iyileştirildiği belirlenmiştir (Çizelge 5.38). Gümüş nanotanecik takviyesiyle, tan delta değerlerinin 0,093 seviyesinden 0.097 seviyelerine gelmesi yapının elastik toparlanma özelliğinin çok az da olsa olumsuz etkilendiği görülmektedir. Tan delta değerlerinde çok önemli olmayan bir miktardaki artışa rağmen, nanokompozit yapıların düşük uzama bölgesinde tekrarlı yükler karşısında elastikliğini koruyabildiği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.38 : PA6Ag monofilamentlerin izotermal DMA analiz sonuçları.

Ölçülen Parametre	PA6 Kontrol	PA6Ag -1	PA6Ag -2	PA6Ag -3
Maksimum elastik modül (MPa)	2354	2428	2477	2437
Karşılık gelen uzama (%)	0.767	0.786	0.476	0.427
Karşılık gelen tan delta	0.0935	0.0978	0.0956	0.0969
Numune Çapı (mm)	0.147	0.149	0.107	0.097
E'_{max} [PA6Ag numune]/ E'_{max} [PA6Ag Kontrol]	1.00	1.03	1.05	1.04
λ [PA6Ag numune]/ λ [PA6Ag Kontrol]	1.00	0.91	0.93	0.83

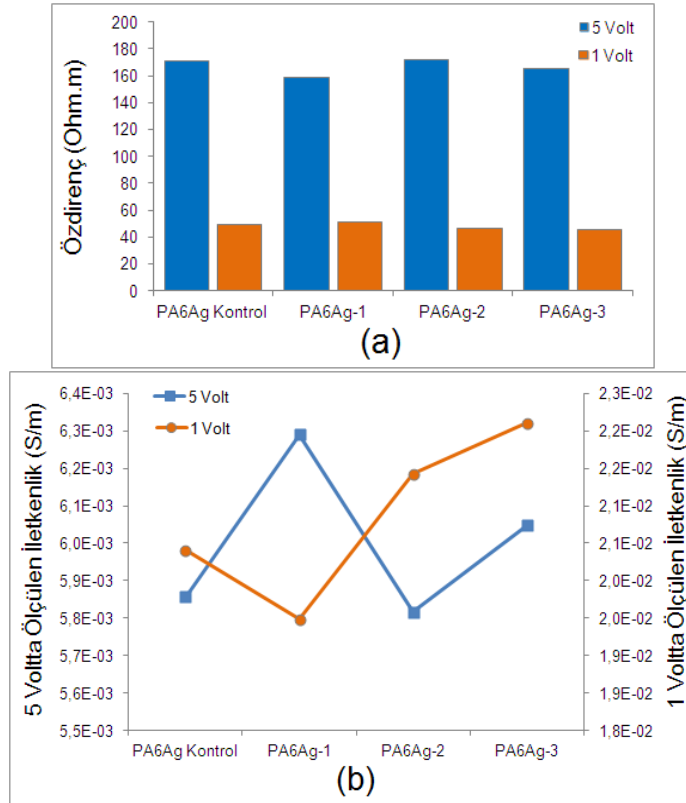
Elastik modül -E'; Kayıp modül -E''; tan delta (E'/E''); λ = Young modülü

5.6.5 PA6Ag monofilamentlerin elektriksel direnç ve iletkenlik ölçümleri

PA6Ag monofilamentlerin elektriksel direnç ölçümleri, 5V ve 1V gerilim altında devreye seri olarak bağlanan monofilamentlerin uçları arasındaki potansiyel farkı (Volt) ve akımı (Amper) ölçmek ve buna bağlı olarak Ohm Yasası gereğince (Eşitlik 5.2) direnç hesabı yapılması esasına dayanmaktadır. Elde edilen direnç

değerlerinden, Eşitlik 5.3 yardımıyla elektriksel öz direç (ρ , Ohm.cm) ve Eşitlik 5.4 yardımıyla elektriksel iletkenlik ($S.cm^{-1}$) değerleri elde edilmiştir. Ölçümlerde lif çapı ve uzunluğunun sonuçlar üzerinde etkin olmaması için ortalama çap ve tek bir lif uzunluğu (2,5 cm) üzerinden hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları Çizelge 5.39’da sunulmuştur.

Ölçüm sonuçları uygulanan gerilime bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Devreye 5 Volt gerilim uygulandığında PA6Ag monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin $5,82 \times 10^{-3} - 6,29 \times 10^{-3} S.m^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir. Ölçümler 1 Volt gerilim altında tekrarlandığında, PPAg monofilamentlerin iletkenlik değerlerinin $1,95 \times 10^{-2} - 2,21 \times 10^{-2} S.m^{-1}$ aralığında olduğu belirlenmiştir (Çizelge 5.39). Sonuçlar numunelerde perkolasyonun gerçekleşmediğini ve bu nedenle iletkenliğin etkin olarak artmadığı tespit edilmiştir (Şekil 5.42).



Şekil 5.42 : PA6Ag monofilamentlerin: (a) öz direnç ve (b) iletkenlik sonuçları.

Çizelge 5.39 : PA6Ag monofilamentlerin direnç ve iletkenlik ölçüm sonuçları.

Numune	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)	Ortalama Çap (cm)	Lif Uçları Arasındaki Gerilim Farkı (Volt)	Akım (nA)	Özdirenç (Ohm.cm)	İletkenlik (S/cm)	Ortalama İletkenlik (S/m)
PA6Ag Kontrol	0.0124	5.0082	14.2	16938	5.90×10^{-5}	5.86×10^{-3}	0.0135	1.0008	11.3	5084	1.97×10^{-4}	2.04×10^{-2}
		5.0041	13.5	17837	5.61×10^{-5}			1.0005	11.5	4967	2.01×10^{-4}	
		4.9987	14.6	16454	6.08×10^{-5}			1.0010	12.3	4652	2.15×10^{-4}	
PA6Ag - 1		5.0017	15.1	15853	6.31×10^{-5}	6.29×10^{-3}		1.0095	10.8	5345	1.87×10^{-4}	1.95×10^{-2}
		4.9996	15.5	15436	6.48×10^{-5}			1.0052	11.8	4866	2.06×10^{-4}	
		4.9888	14.6	16404	6.10×10^{-5}			1.0031	11.1	5188	1.93×10^{-4}	
PA6Ag - 2		5.0037	14.4	16671	6.00×10^{-5}	5.82×10^{-3}		1.0017	11.6	4954	2.02×10^{-4}	2.14×10^{-2}
		5.0034	13.9	17259	5.79×10^{-5}			1.0011	13.0	4413	2.27×10^{-4}	
		5.0011	13.6	17646	5.67×10^{-5}			1.0017	12.4	4637	2.16×10^{-4}	
PA6Ag - 3		5.0001	14.2	16925	5.91×10^{-5}	6.05×10^{-3}		1.0040	12.7	4537	2.20×10^{-4}	2.21×10^{-2}
		5.0007	14.6	16427	6.09×10^{-5}			1.0088	13.0	4438	2.25×10^{-4}	
		5.0046	14.8	16253	6.15×10^{-5}			1.0061	12.5	4596	2.18×10^{-4}	

5.7 Nanogümüş Kaplanmış Cam Elyaf Dikişli Kumaşların Elektriksel İletkenlik ve Elektromanyetik Kalkanlama Ölçümleri

Tollens' reaksiyonu kullanılarak gümüş nanotanecik sentezi ile kaplama yapılan cam elyaf kumaşların ön ve arka yüzeylerinde gümüş nano kaplamanın olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle her iki yüzeyin de iletkenlik ve elektromanyetik kalkanlama ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ön ve arka yüzeylerde ölçülen iletkenlik değerleri, yüzeyde indirgenen gümüş nanotanecik miktarı ve buna bağlı olarak hesaplanan yüzeyde indirgenen gümüş nano kaplama kalınlığı (kumaş numunesinin 14 cm çapında düzgün bir daire olduğu varsayılarak) Çizelge 5.40 ve 5.41'de sunulmuştur.

İletkenlik ölçümleri; 300 g.m⁻²'lik kumaşlarda ön yüzey ile arka yüzey arasında önemli bir iletkenlik farkı olmadığını, 450 g.m⁻²'lik kumaşlarda ise önemli bir fark olduğunu göstermiştir. 300 g.m⁻²'lik kumaşların ön yüzeylerde 0.21 x 10⁻² – 79,5 x 10⁻² S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik değerleri elde edilirken, arka yüzeylerde 1,01 x 10⁻² – 15.14 x 10⁻² S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik elde edilmiştir. 450 g.m⁻²'lik kumaşların ön yüzeylerde 0,71 - 2,92 S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik değerleri elde edilirken, arka yüzeylerde 0.22 x 10⁻² - 7.97 x 10⁻² S.cm⁻¹ aralığında iletkenlik elde edilmiştir.

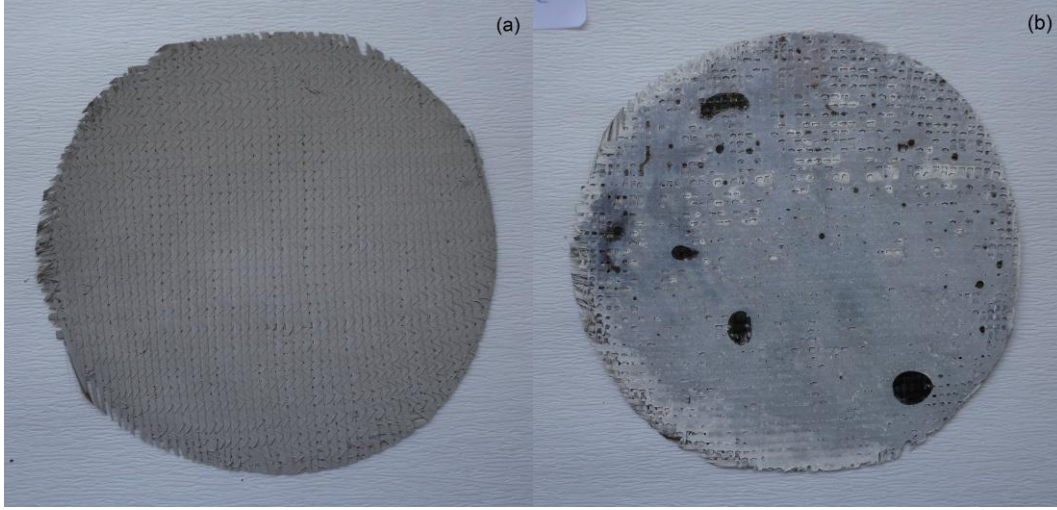
450 g.m⁻²'lik kumaşların boşluklarının daha az olması ve daha dolgun bir yapıda olması nanogümüş tanecikler adına düzgün bir depolanma yüzeyi oluşturmaktadır. Bu nedenle 450 g.m⁻²'lik kumaşlarda, 300 g.m⁻²'lik kumaşlara kıyasla daha düzgün nanogümüş kaplama yüzeyi oluşturulmuştur. Şekil 5.43 ve Şekil 5.44'te sırasıyla en iyi ve en kötü iletkenlik elde edilen yüzeylerin görüntüsü sunulmuştur.

Çizelge 5.40 : Nanogümüş kaplanmış 300 g.m⁻²'lik cam elyaf kumaşların iletkenlik ölçümleri.

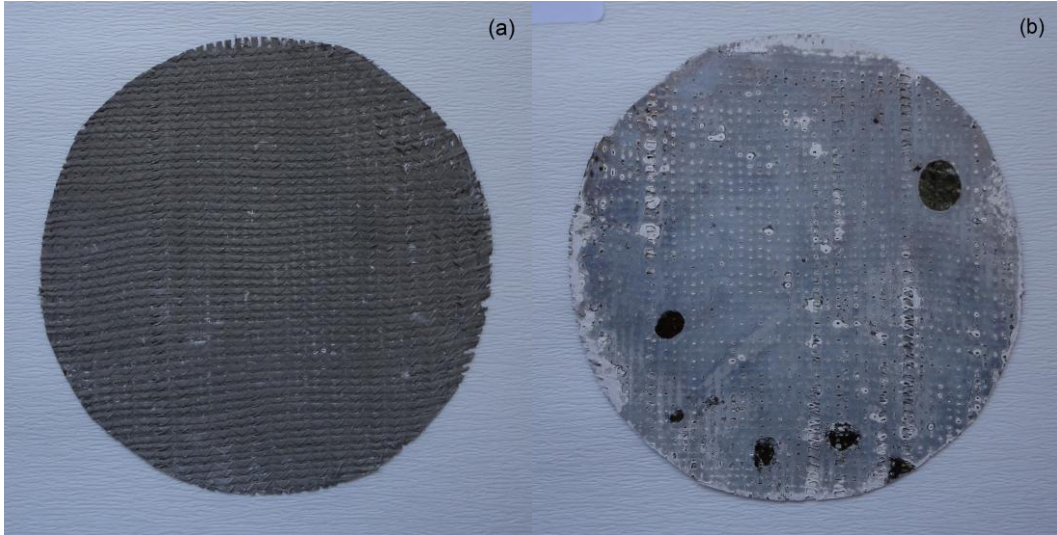
Numune	Yüzeye Aplike Edilen Kaplama Miktarı (g)	Hesaplanan Kaplama Kalınlığı (cm)		Ön Yüzey		Arka Yüzey	
				Direnç (Ω.cm)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)	Direnç (Ω.cm)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)
1	G3 Kont.	0.00	0.00	>	-	>	-
2	G351	4.73	29.27 x 10 ⁻⁴	Maks.	183.08		190.45
				Min.	40.73		8.40
				Ort.	96.22	1.04 x 10⁻²	74.92
				% CV	57.5		91.2
3	G352	4.80	29.68 x 10 ⁻⁴	Maks.	100.43		68.14
				Min.	9.14		15.15
				Ort.	54.37	1.84 x 10⁻²	36.90
				% CV	60.4		67.0
4	G353	4.79	29.62 x 10 ⁻⁴	Maks.	1.46		183.3
				Min.	1.19		47.9
				Ort.	1.30	77.00 x 10⁻²	99.45
				% CV	9.8		65.3
5	G361	5.70	35.25 x 10 ⁻⁴	Maks.	1.30		30.4
				Min.	1.21		14.5
				Ort.	1.26	79.50 x 10⁻²	23.61
				% CV	3.1		29.2
6	G362	5.71	35.33 x 10 ⁻⁴	Maks.	1.32		59.42
				Min.	1.24		40.29
				Ort.	1.28	77.95 x 10⁻²	50.29
				% CV	2.8		15.4
7	G363	5.63	34.81 x 10 ⁻⁴	Maks.	1.35		26.76
				Min.	1.19		18.65
				Ort.	1.27	78.84 x 10⁻²	23.66
				% CV	4.9		13.7
8	G371	6.90	42.71 x 10 ⁻⁴	Maks.	23.79		61.31
				Min.	8.43		9.86
				Ort.	13.74	7.27 x 10⁻²	30.58
				% CV	44.9		61.9
9	G372	6.39	39.53 x 10 ⁻⁴	Maks.	4.67		35.74
				Min.	1.89		17.60
				Ort.	3.35	29.81 x 10⁻²	26.32
				% CV	34.3		25.7
10	G373	6.82	42.19 x 10 ⁻⁴	Maks.	661.34		12.94
				Min.	307.15		2.89
				Ort.	467.5	0.21 x 10⁻²	6.60
				% CV	37.0		57.1

Çizelge 5.41 : Nanogümüş kaplanmış 450 g.m⁻²'lik cam elyaf kumaşların iletkenlik ölçümleri.

Numune	Yüzeye Aplike Edilen Kaplama Miktarı (σ)	Hesaplanan Kaplama Kalınlığı (cm)	Ön Yüzey		Arka Yüzey			
			Direnç (Ω.cm)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)	Direnç (Ω.cm)	İletkenlik (S.cm ⁻¹)		
1	G4	0.00	0.00	>1GOhm	-	>1GOhm	-	
2	G451	4.19	25.91 x 10 ⁻⁴	Maks.	0.69	1424.68	0.22 x 10 ⁻²	
				Min.	0.42	171.81		
				Ort.	0.56	1.77		462.99
				% CV	17.6	116.6		
3	G452	6.37	39.39 x 10 ⁻⁴	Maks.	0.63	45.18	3.43 x 10 ⁻²	
				Min.	0.36	9.59		
				Ort.	0.46	2.17		29.13
				% CV	24.2	52.0		
4	G453	6.39	39.50 x 10 ⁻⁴	Maks.	0.70	103.89	2.00 x 10 ⁻²	
				Min.	0.36	23.44		
				Ort.	0.48	2.07		50.05
				% CV	29.5	62.0		
5	G461	7.51	46.46 x 10 ⁻⁴	Maks.	0.41	23.10	1.58 x 10 ⁻²	
				Min.	0.36	4.33		
				Ort.	0.38	2.65		8.63
				% CV	5.1	93.9		
6	G462	7.38	45.67 x 10 ⁻⁴	Maks.	0.35	27.40	6.78 x 10 ⁻²	
				Min.	0.33	6.87		
				Ort.	0.34	2.92		14.74
				% CV	3.2	55.3		
7	G463	6.40	39.59 x 10 ⁻⁴	Maks.	0.46	64.21	3.78 x 10 ⁻²	
				Min.	0.35	3.36		
				Ort.	0.40	2.52		26.45
				% CV	11.8	93.4		
8	G471	4.50	27.83 x 10 ⁻⁴	Maks.	0.86	24.86	6.78 x 10 ⁻²	
				Min.	0.66	5.83		
				Ort.	0.76	1.32		14.75
				% CV	11.5	53.2		
9	G472	3.82	23.61 x 10 ⁻⁴	Maks.	1.78	36.73	5.05 x 10 ⁻²	
				Min.	1.04	4.10		
				Ort.	1.40	0.71		19.78
				% CV	19.5	74.2		
10	G473	6.02	37.24x 10 ⁻⁴	Maks.	0.56	25.67	7.97 x 10 ⁻²	
				Min.	0.47	6.56		
				Ort.	0.50	2.00		12.54
				% CV	8.3	61.0		

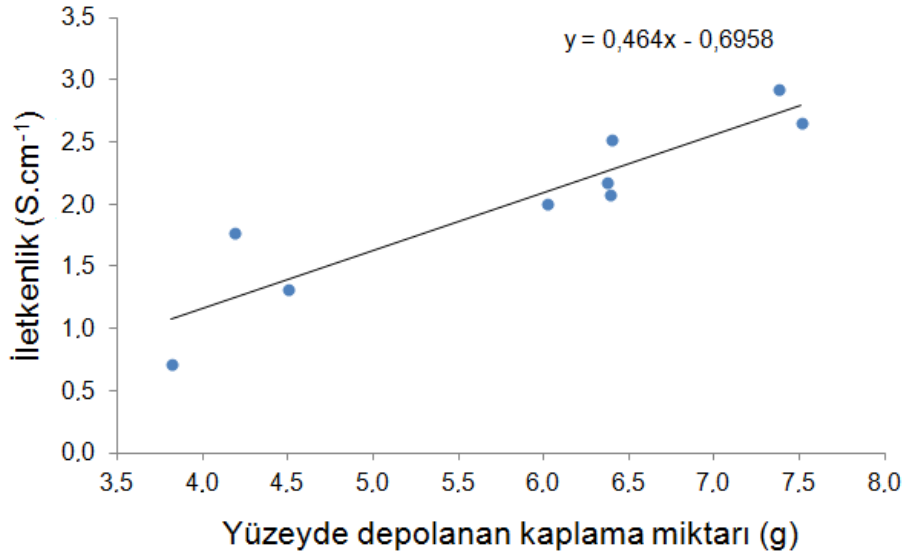


Şekil 5.43 : İyi iletkenlik elde edilen G462 numunesinin görüntüsü: (a) ön yüzey, (b) arka yüzey.



Şekil 5.44 : Zayıf iletkenlik elde edilen G373 numunesinin görüntüsü: (a) ön yüzey, (b) arka yüzey.

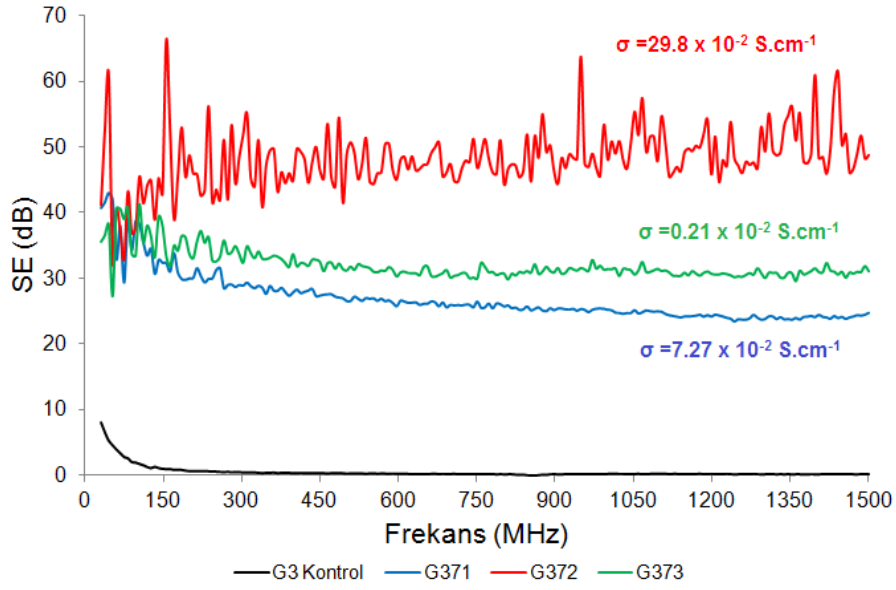
Her iki gramajdaki yüzeylerde en iyi iletkenlik sonuçları 60 mL AgNO_3 kullanılan numunelerde elde edilmiştir. Gümüş nanotaneceklerin ön yüzeyde arka yüzeye oranla oldukça yoğun depolandığı iletkenlik sonuçlarından anlaşılan 450 g.m^{-2} 'lik cam elyaf kumaşlarda, yüzeyde depolanan nanogümüş tanecik miktarı ile elektriksel iletkenlik arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmektedir (Şekil 5.45).



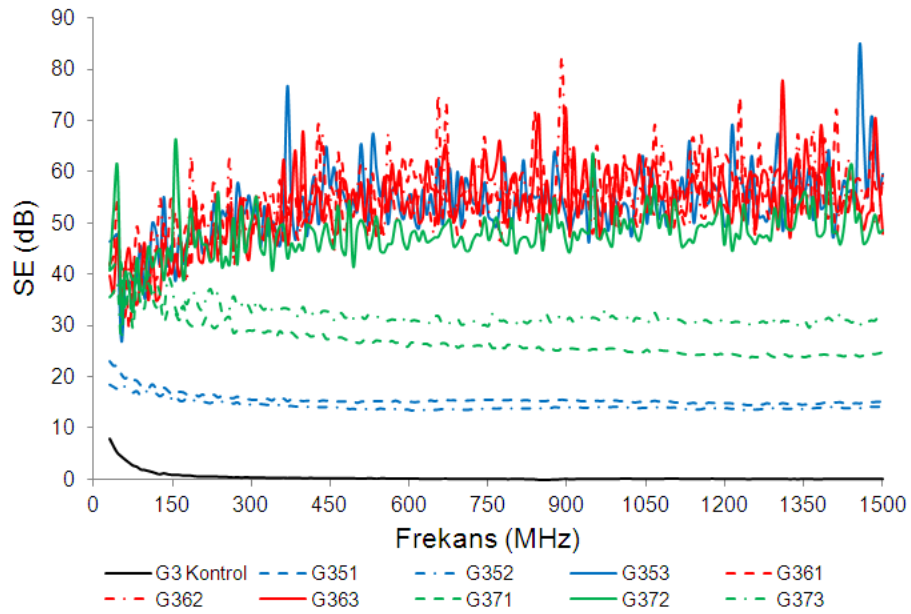
Şekil 5.45 : 450 g.m⁻²'lik nanogümüş kaplanmış numunelerde kaplama miktarı – iletkenlik ilişkisi.

300 g.m⁻²'lik kumaşlarda bu ilişki kurulamamaktadır, zira birbirine yakın ön ve arka yüzey iletkenlik değerleri, oluşan nanogümüş taneciklerinin her iki yüzeye de tutunduğunu bu nedenle yüksek iletkenlik seviyelerinin oluşmadığını göstermektedir (Çizelge 5.40).

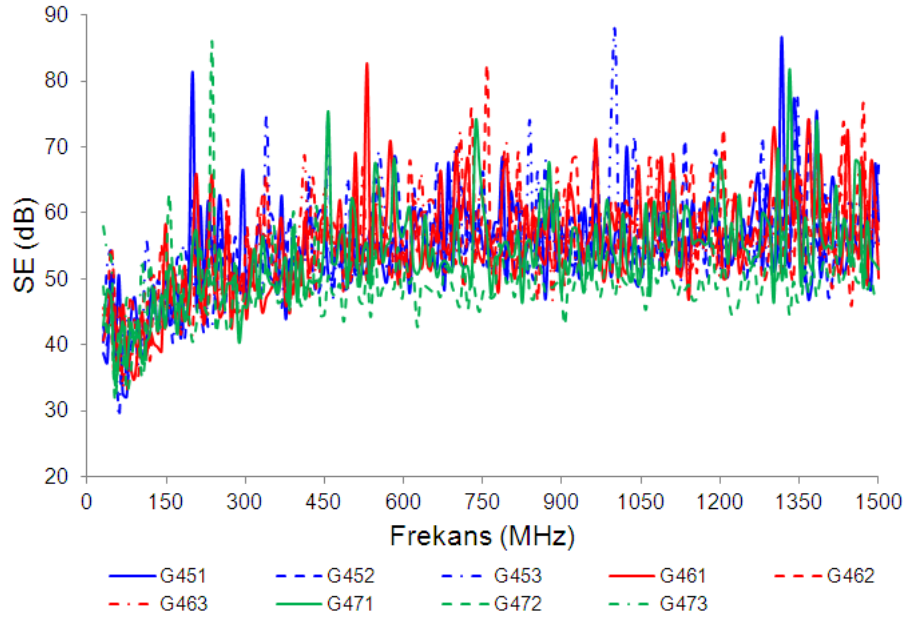
Elde edilen, gümüş nanotanecik kaplı elektriksel iletken cam elyaf tekstil yüzeylerinin 30 MHz- 1500 MHz aralığında ASTM D-4935 standartına göre yapılan kalkanlama etkinliği ölçümlerinde, yüzeylerin 30MHz - 300MHz frekans aralığında bir geçiş gösterdiği ve ardından 300 MHz – 1500 MHz frekans aralığında belirli seviyeler arasında salınım yaptığını göstermektedir (Şekil 5.46). İletkenliği yüksek olan yüzeylerde artan frekans ile kalkanlama etkinliği artmakta iken, iletkenliği düşük yüzeylerde artan frekansta kalkanlama etkinliği azalmaktadır. Bu nedenle sonuçlar bu iki ayrı frekans aralıkları için tartışılmıştır. Şekil 5.47 ve Şekil 5.48'de sırasıyla 300 g.m⁻² ve 450 g.m⁻², lik gümüş nanoyüzey kaplanmış numunelerin ön yüzeylerinin kalkanlama etkinliği ölçüm sonuçları sunulmuştur. Çizelge 5.42 ve Çizelge 5.43'te bahsi geçen frekans aralıklarındaki ön ve arka yüzeylere ait minimum, maksimum ve ortalama kalkanlama etkinliği değerleri verilmiştir.



Şekil 5.46 : Gümüş nanotanecek kaplanmış cam elyaf yüzeylerin kalkanlama etkinliği-frekans ilişkisi.



Şekil 5.47 : Gümüş nanotanecek kaplanmış 300 g.m⁻²'lik numunelerin 30 MHz - 1500 MHz aralığında kalkanlama etkinliği değerleri.

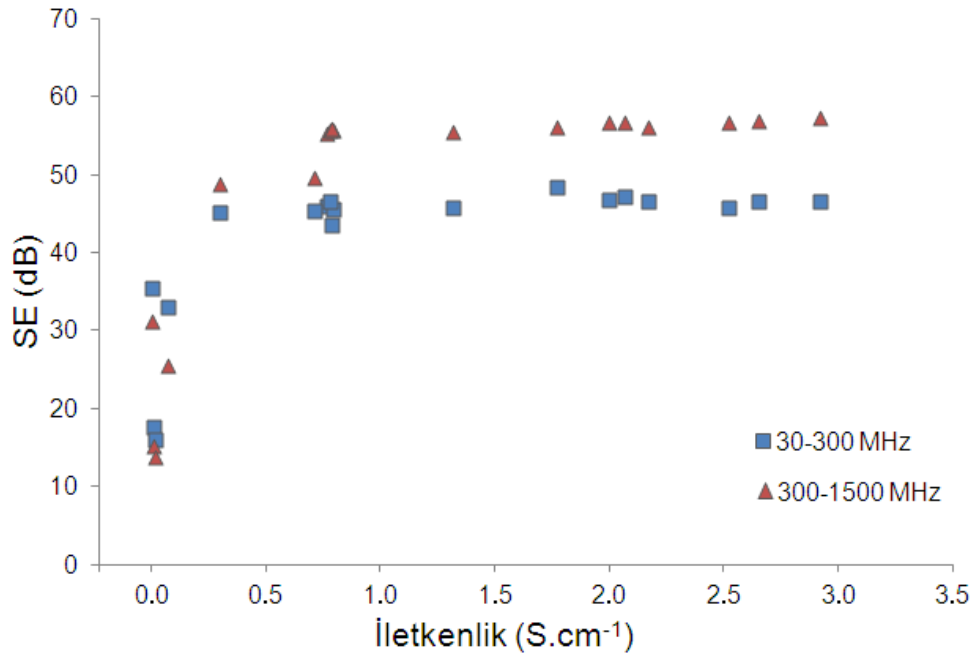


Şekil 5.48 : Gümüş nanotanecik kaplanmış 450 g.m^{-2} 'lik numunelerin 30 MHz-1500 MHz aralığında kalkanlama etkinliği değerleri.

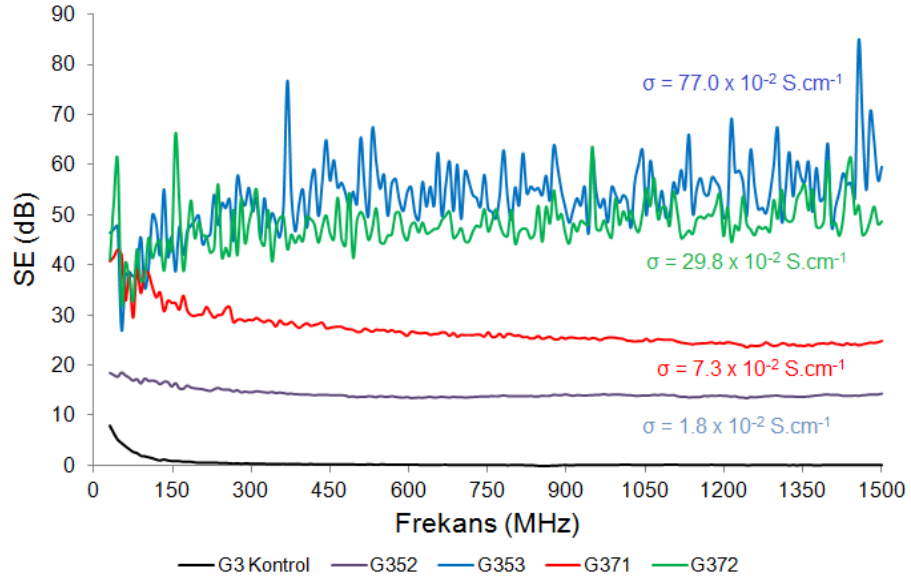
Çizelge 5.42 : Nanogümüş kaplanmış cam elyaf kumaşların ön yüzeylerinin kalkanlama etkinliği ölçüm sonuçları.

Numune	30 – 300 MHz			300 – 1500 MHz		
	Maks. SE (dB)	Min. SE (dB)	Ortalama SE (dB)	Maks. SE (dB)	Min. SE (dB)	Ortalama SE (dB)
G3 Kontrol	8.0	0.3	1.5	0.3	0.0	0.1
G351	23.0	15.6	17.6	15.9	14.5	15.2
G352	18.5	14.5	16.0	14.8	13.4	13.9
G353	57.5	26.9	46.1	84.8	45.2	55.3
G361	56.6	29.3	45.6	74.6	45.6	55.7
G362	63.2	31.9	46.7	82.5	44.1	55.7
G363	55.4	34.1	43.6	77.8	45.6	55.9
G371	43.0	28.5	33.0	29.4	23.5	25.6
G372	66.3	32.4	45.3	63.7	40.8	48.8
G373	41.3	27.2	35.5	34.8	29.5	31.2
G4 Kontrol	8.5	0.3	1.6	0.3	0.0	0.1
G451	81.4	32.0	48.5	86.7	44.0	56.2
G452	61.8	34.3	46.7	74.0	47.3	56.2
G453	59.0	29.1	47.2	87.3	45.5	56.8
G461	65.9	34.8	46.6	82.6	44.9	56.9
G462	62.1	34.5	46.7	82.5	44.8	57.3
G463	58.4	32.9	45.8	72.3	47.1	56.7
G471	57.1	34.0	45.8	81.7	45.9	55.6
G472	86.1	31.6	45.5	61.1	42.7	49.6
G473	57.9	36.2	46.9	76.2	44.8	56.8

Ön yüzeylerde elde edilen kalkanlama etkinlik değerleri, 450 g.m^{-2} gramajdaki kaplanmış tüm numuneler için 30-300MHz frekans aralığında ortalama 45,5-48,5 dB aralığında gerçekleşirken, 300 MHz – 1,5 GHz frekans aralığında ortalama 49,6 – 57,3 dB aralığında gerçekleşmiştir. Kalkanlama etkinliği değerleri, 300 g.m^{-2} gramajdaki kumaşlarda bazı düzensizlikler göstermektedir. Gümüş nanotanecek kaplanmış yüzeylerde, artan iletkenlik değeri ile kalkanlama etkinliğinin de arttığı, ancak $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ iletkenlik seviyesinden sonra önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.49). $1,8 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ - $77,0 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ yüzey iletkenlik aralığında, yüzey iletkenliği ile kalkanlama etkinliği arasındaki ilişki Şekil 5.50’de görülmektedir.

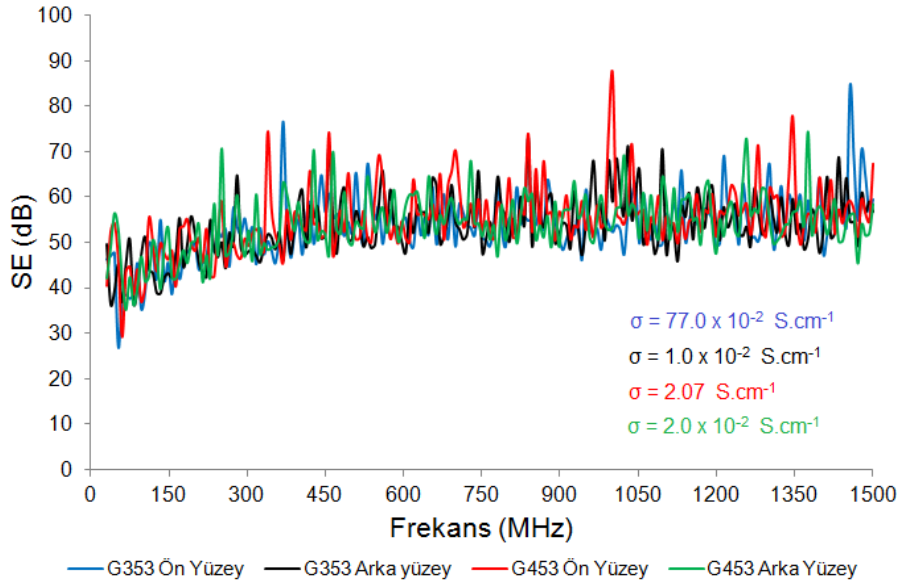


Şekil 5.49 : Artan yüzey iletkenliği ile kalkanlama etkinlik değeri değişimi.



Şekil 5.50 : $1,8 \times 10^{-2}$ - $77,0 \times 10^{-2}$ yüzey iletkenliğinde, kalkanlama etkinlik değeri değişimi.

Arka yüzeylerin kalkanlama etkinlik değerlerinin de ön yüzeye benzer değerler gösterdiği görülmektedir (Çizelge 5.43). Çok farklı ön ve arka yüzey iletkenliğine sahip iki numune için durum kıyaslandığında, kalkanlamada her iki yüzeyin de etkin rol üstlendiği anlaşılmaktadır (Şekil 5.51). Bu durum elektromanyetik dalganın yapı içerisinde diğer yüzeye ulaştığında tekrar etkili bir yansıma mekanizması ile kalkanlamaya katkı sağladığını ortaya koymaktadır.



Şekil 5.51 : İletkenlikleri farklı ön ve arka yüzeylerin kalkanlama etkinlik değeri kıyaslaması.

Çizelge 5.43 : Nanogümüş kaplanmış cam elyaf kumaşların arka yüzeylerinin kalkanlama etkinliği ölçüm sonuçları.

Numune	30 – 300 MHz			300 – 1500 MHz		
	Maks. SE (dB)	Min. SE (dB)	Ortalama SE (dB)	Maks. SE (dB)	Min. SE (dB)	Ortalama SE (dB)
G3 Kontrol	7.7	0.3	1.5	0.3	0.0	0.1
G351	33.6	15.7	19.5	15.8	14.3	15.0
G352	15.8	13.4	14.4	14.1	12.9	13.5
G353	64.7	36.4	46.4	73.0	45.6	55.2
G361	59.6	32.4	46.8	70.2	40.3	56.1
G362	65.9	32.4	45.9	73.6	44.8	55.7
G363	64.2	37.0	45.8	79.1	44.9	56.0
G371	40.2	27.6	30.5	30.1	23.8	25.9
G372	74.5	28.0	46.3	66.5	43.2	50.0
G373	39.5	30.2	33.1	32.8	30.0	31.5
G4 Kontrol	8.0	0.3	1.5	0.3	0.0	0.1
G451	65.4	31.2	45.8	77.7	43.1	56.0
G452	77.7	30.9	46.6	80.3	44.9	56.9
G453	70.7	35.1	47.6	74.5	45.4	55.6
G461	64.2	37.5	46.6	87.8	46.2	56.8
G462	60.8	34.2	46.9	84.8	44.0	56.8
G463	60.5	29.0	44.8	77.1	47.2	57.2
G471	58.0	30.9	45.9	76.6	41.2	55.2
G472	62.1	30.3	45.9	73.8	41.5	50.3
G473	63.2	33.7	48.0	75.0	42.7	56.3

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Gelişen teknoloji ile birlikte; tekstil endüstrisi, elektriksel iletken, elektromanyetik kalkan, anti-statik tekstil uygulamaları, yüksek dayanımlı teknik tekstiller gibi yeni ürün ve uygulama alanları için araştırma yapmaktadır. Elektriksel iletken tekstil uygulamaları çoğunlukla yüzey kaplama ve terbiye prosesleri ile elde edilen ve sınırlı sayıda yıkamaya karşı kendini koruyabilen uygulamalardır. Bu tez çalışmasında, bir teknik tekstil uygulaması esnasında; tekstil ürününün kullanım şartları altında kalıcı elektriksel iletkenlik ve dayanımın sağlanması adına karbon nanotüp ve gümüş nanotanecik takviyeli monofilament üretimi gerçekleştirilmiş, seri üretim için bir referans oluşturma adına üretim koşulları laboratuvar şartlarında optimize edilmiştir. Ayrıca, PP ve PA6 esaslı tekstil liflerinin dayanım, boyanabilirlik, gaz geçirgenliği özelliklerinin geliştirilmesi adına organokil katkılı monofilament üretimi ve üretim şartlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiştir.

CNT katkılı PP monofilamentlerin homojen nanokompozit yapı oluşturduğu, %8 gibi yüksek nanotüp içeriklerinde elektriksel iletkenlik için perkolasyonun sağlandığı, anti-statik tekstil uygulamaları için kullanılabilir seviyede bir iletkenlik elde edildiği görülmüştür. CNT'lerin yapıda birer nükleasyon ajanı olarak davrandığı ve kristalizasyonu geliştirdiği, ısıl kararlılığın da CNT katkısı ile arttığı belirlenmiştir. PP matrisin düşük uzama bölgesindeki Young modülü ile tekrarlı yüklere karşı dayanımının arttırıldığı, kopma gerilmesinin ise bir miktar düşüşle beraber anti-statik tekstil uygulamalarında kullanımı için yeterli seviyede olduğu gözlemlenmiştir.

CNT katkılı PA6 monofilamentlerin de homojen nanokompozit yapı oluşturduğu, CNT'lerin yapıda birer nükleasyon ajanı olarak davrandığı, kristalizasyon esnasında oluşan kristal yapı formunu etkilediği ve toplam kristalin bölge oranının da artmasını sağladığı belirlenmiştir. CNT katkısının ısıl kararlılık özellikleri üzerinde önemli bir etkisi bulunmamaktadır. PA6 matrisin düşük uzama bölgesindeki Young modülü ile tekrarlı yüklere karşı dayanımının % 3 CNT katkısına kadar arttığı, % 3 CNT katkısında ise düşüşlerin başladığı belirlenmiştir. En iyi kopma gerilmesi; % 0,5 CNT takviyesinde elde edilmiştir. Kontrol grubuna kıyasla % 11,2 oranında

iyileştirme sağlanmıştır. CNT katkılı PA6 monofilamentlerin termomekanik özellikleri de % 3 CNT katkısına kadar iyileşmektedir.

Çevreci bir yaklaşımla organofilik modifikasyonu gerçekleştirilen nanokil (OC1000) ve piyasadan temin edilen PP matris ile uyumlu ticari organokil (NC24) ile takviyelendirilen PP monofilamentlerde; OC1000 katkısında, düşük uzama bölgesinde tekrarlı yüklere karşı dayanımının % 0.2 organokil katkısı ile arttırıldığı, organokilin yapıda homojen olarak dağıldığı ancak tamamen eksfoliye olamamasından dolayı beklenen mekanik ve ısı kararlılık özelliklerinin iyileştirilemediği tespit edilmiştir. NC24 organokil katkılı PP monofilamentlerde ise %5 organokil takviyesi dahil PP matrisin dayanım özelliklerinin saf PP'ne göre iyileştirildiği tespit edilmiştir. En iyi kopma gerilmesi değerin %3 organokil takviyesinde elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, % 2 organokil katkısına kadar yapının %50 kütle kaybı sıcaklığı ve maksimum bozunma hızı sıcaklıklarında, sırasıyla 16 °C ve 13 °C'ye varan artış sağlanmıştır. NC24 organokil katkısının PP matrisin güç tutuşurluk özelliğini de geliştireceği açıktır. NC24 organokil PP matris içerisinde küçük agregalar oluşturmakla beraber matris-organokil arayüzey etkileşiminin oldukça iyi olduğu görülmüştür. %3 ve % 5 gibi yüksek oranda organokil katkılı PP filamentlerde sabit uzamada yükleme ve dinamik yüklemeye karşı dayanımın iyileştirilmesi; lif boyanması esnasında gereken dayanım, gaz geçirgenliği düşük yüzeyler gibi tekstil uygulamaları için oldukça önemli bir sonuçtur.

OC1000 ve piyasadan temin edilen PA6 matrisle uyumlu ticari organokil (NC40) ile takviyelendirilen PA6 monofilamentlerde; organokilin, yapının kristalizasyon ve erime mekanizmasında önemli bir etkisinin olmadığı, ısı kararlılığı ise 5 – 6 °C iyileştirdiği görülmüştür. Her iki tür organokil katkısında da dağılımın ve matris – organokil etkileşiminin iyi olduğunu göstermektedir. NC40 organokil katkılı PA6 monofilamentlerde tüm numunelerde kopma dayanım özelliklerinin geliştirildiği, %5 organokil takviyesinde % 36 iyileştirme sağlandığı belirlenmiştir. Organokil oranı ile tekrarlı yüklere karşı dayanım orantılı olarak artmakta, % 5 organokil takviyesinde artış, % 105 seviyelerine ulaşmaktadır.

Gümüş nanotanecik katkılı PP monofilamentlerde; gümüş nanotaneciklerin yapının kristalizasyon ve erime sıcaklıklarında nispi iyileşme sağladığı, ısı kararlılığın ise 6,8 °C'ye kadar iyileştirildiği belirlenmiştir. Kopma gerilmesi değerlerinin gümüş

nanotanecik oranı ile düzenli olarak düştüğü görülmüştür. Aktif uçların olmadığı gümüş nanotanecik katkılı nanokompozit yapı için beklenen bir durum olmakla beraber, % 2 gümüş katkılı monofilament dahil teknik tekstil uygulamaları için kabul edilebilir seviyede gerçekleşmiştir. % 3 nanogümüş tanecik katkısında perkolasyon sağlanamadığı tespit edilmiştir. Gümüş nanotanecik katkılı PA6 monofilamentlerde ise nanogümüş taneciklerin ısı özelliklere önemli bir etkisi olmadığı, düşük uzama bölgesinde tekrarlı yüklere karşı dayanımın kontrol grubuna kıyasla bir miktar iyileştiği belirlenmiştir.

CNT ve gümüş nanotanecik katkılı nanokompozit monofilamentlerle elde edilemeyen iletkenlik seviyelerine ulaşabilmek için elektrosuz kaplama yöntemiyle cam elyaf kumaşlar üzerinde gümüş nanotanecik oluşturulmuştur. Elektromanyetik kalkanlama amacıyla üretilen kumaşlardan, 450 g.m^{-2} 'lik kumaşlarda yüzeyin daha dolgun ve pürüzsüz olmasından dolayı daha düzgün bir nanogümüş depolanma yüzeyi ve buna bağlı olarak da daha iyi elektriksel iletkenlik ve elektromanyetik kalkanlama elde edildiği gözlemlenmiştir. $0,3 \text{ S.cm}^{-1}$ ve daha iyi yüzey iletkenlik değerleri elde edilen yüzeylerde kalkanlama etkinliğinin 300 MHz-1500 MHz frekans aralığında, 50 dB ve üzerinde seviyelere ulaştığı belirlenmiştir. En iyi sonuçlar, 60 mL AgNO_3 çözeltisi kullanılarak 450 g.m^{-2} 'lik kumaşlarda elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar: yüksek oranda CNT içeren monofilamentlerin elektrostatik boşalma amaçlı teknik tekstil ürünlerinde, organokil içeren PP monofilamentlerin ise boyanabilirliğin iyileştirilmesini istediğimiz lif uygulamalarında kullanılabileceğini ortaya koymuştur. PP ve PA6 monofilamentlerin; organokil katkısıyla dayanım ve ısı özelliklerinin de geliştirildiği göz önüne alındığında, performans ve ısı kararlılığın gerekli olduğu teknik tekstil uygulamalarında kullanılabileceği açıktır. Ayrıca, bu sonuçlara dayanarak düşük gaz geçirgenliğine sahip yüksek dayanımlı polimer-kil film yapılarının da başarılı olacağı öngörülmektedir. Gümüş nanokaplama yapılmış yüzeylerde, %15 SWCNT içeren nanokompozit yapılardan daha iyi bir kalkanlama etkinliği elde edildiği ve sivil uygulamalar için 20dB kalkanlama etkinliğinin yeterli olduğu düşünüldüğünde, 50 dB üzerinde kalkanlama etkinliği elde edilen nanogümüş kaplanmış cam elyaf yüzeylerin, askeri elektromanyetik kalkanlama uygulamalardaki ihtiyaçları karşılayacağı düşünülmektedir.

Bu tez çalışmasının bir sonraki evresi olarak gelecekte yapılması düşünülen veya yapılabilecek çalışmalar aşağıda belirtilmiştir:

- Yüksek oranda nanogümüş tanecik veya karbon nanotüp içeren dış polimerik tabaka ile, dayanım, elastikiyet gibi mekanik özellikleri iyileştirecek bir öz polimer kullanılarak elektriksel iletkenliği elde edilen seviyelerden daha yüksek bikomponent lif üretimi gerçekleştirilebilir.
- Polipropilen ile yapılan çalışmalar özellikle, kil – polimer etkileşimini daha efektif hale getirmek için uyumlaştırıcı, kil ve polimer bileşenlerinin biraraya getirilmesinde farklı yöntemler denenebilir.
- Daha yüksek frekans aralıklarında elektromanyetik kalkanlama etkinliği ölçümüne olanak tanıyan gelişmiş yöntemlerle, yüksek frekans kalkanlamaya yönelik çalışma geliştirilebilir.
- Aynı yüzey üzerinde elektrosuz kaplama işlemini tekrarlamak suretiyle çok katlı nanokaplama yüzeyin elektromanyetik kalkanlama üzerindeki etkisi incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Sawhney, A.P.S., Condon, B., Singh, K.V., Pang, S.S., Li, G., and Hui, D., 2008. Modern Applications of Nanotechnology in Textiles, *Textile Research Journal*, Vol.78 (8), 731–739.
- [2] Cao, M.S., Song, W.L., Hou, Z.L., Wen, B., and Yuan, J., 2010. The effects of temperature and frequency on the dielectric properties, electromagnetic interference shielding and microwave-absorption of short carbon fiber/silica composites, *CARBON*, 48, 788 – 796.
- [3] Chang, H., Yeh, Y.M., and Huang K.D., 2010. Electromagnetic Shielding by Composite Films Prepared with Carbon Fiber, Ni Nanoparticles, and Multi-Walled Carbon Nanotubes in Polyurethane, *Materials Transactions*, Vol. 51 (6), 1145-1149.
- [4] Nam, I.W., Lee, H.K., and Jang, J.H., 2011. Electromagnetic interference shielding/absorbing characteristics of CNT-embedded epoxy composites, *Composites Part A:Appl. Sci. And Manufacturing*, Vol.42 (9), 1110–1118.
- [5] Sonehara, M., Noguchi, S., Kurashina, T., Sato, T., Yamasawa, K., and Miura, Y., 2009. Development of an Electromagnetic Wave Shielding Textile by Electroless Ni-Based Alloy Plating, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol.45 (10), 4173-4175.
- [6] Im, J.S., Kim, J.G., Lee, S.H., and Lee, Y.S., 2010. Effective electromagnetic interference shielding by electrospun carbon fibers involving $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{BaTiO}_3/\text{MWCNT}$ additives, *Materials Chemistry and Physics* Vol.124(1), 434–438.
- [7] Li, N., Huang, Y., Du, F., He, X., Lin, X., Gao, H., Ma, Y., Li, F., Chen, Y. and Eklund, P.C., 2006. Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites, *Nano Letters*, Vol.6 (6), 1141-1145.
- [8] Panhuis, M., Wu, J., Ashraf, S.A., and Wallace, G.G., 2007. Conducting textiles from single-walled carbon nanotubes, *Synthetic Metals*, Vol.157 (8-9), May 2007, Pages 358-362
- [9] Xu, H., Anlage, S.M., Hu, L., and Gruner, G., 2007. Microwave shielding of transparent and conducting singlewalled carbon nanotube films, *Applied Physics Letters*, Vol. 90 (18), 183119.
- [10] Li, P., Shan, Y., Yin, X., and Deng, J., 2010. Carbon Nanotube Coatings and Their EMI Shielding Effectiveness, *Conference on Precision Electromagnetic Measurements*, June 13-18, Daejeon, Korea.

- [11] **Im, J.S., Kim, J.G., Lee, S.H., Lee, Y.S.,** 2010. Enhanced adhesion and dispersion of carbon nanotube in PANI/PEO electrospun fibers for shielding effectiveness of electromagnetic interference, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol. 364 (1-3), 151–157.
- [12] **Qian, D., Dickey, E., Andrews, R., and Rantell, T.,** 2000. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.76 (20), 2868–2870.
- [13] **Bourbigot, S., Devaux, E., Flambard, X.,** 2002. Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.75, 397–402.
- [14] **Devaux, E., Rochery, M., Bourbigot, S.,** 2002. Polyurethane/Clay and Polyurethane/POSS Nanocomposites as Flame Retarded Coating for Polyester and Cotton Fabrics, *Fire Mater.*, Vol.26, 149–154.
- [15] **Solarski, S., Ferreira, M., Devaux, E., Fontaine, G., Bachelet, P., Bourbigot, S., Delobel, R., Coszach, P., Murariu, M., Ferreira, A.S., Alexandre, M., Degee, P., Dubois P.,** 2008. Designing Polylactide/Clay Nanocomposites for Textile Applications: Effect of Processing Conditions, Spinning, and Characterization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.109, 841–851.
- [16] **Cho, J.W., Logsdon, J., Omachinski, S., Qian, G., Lan, T., Womer, T.W., and Smith, W.S.,** 2002. Nanocomposites: A Single Screw Mixing Study of Nanoclay-filled Polypropylene, *The Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers Inc.*
- [17] **Hasegawa, N., Kawasumi, M., Kato, M., Usuki, A., and Okada, A.,** 1998. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene – Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride-Modified Polypropylene Oligomer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.67(1), 87–92.
- [18] **LeBaron, P.C., Wang, Z., and Pinnavaia, T.J.,** 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an Overview, *Applied Clay Science*, Vol.15 (1-2), 11–29.
- [19] **Kloppel, A., Kriegseis, W., Meyer, B.K., Scharmann, A., Daube, C., Stollenwerk, J., and Trube J.,** 2000. Dependence of the electrical and optical behavior of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties, *Thin Solid Films*, Vol. 365 (1), 139–146.
- [20] **Wang, H., Wang, J., Hong, J., Wei, Q., Gao, W., and Zhu, Z.,** 2007. Preparation and characterization of silver nanocomposite textile, *J. Coat. Technol. Res.*, Vol.4 (1), 101–106.
- [21] **Dastjerdi, R., and Montazera, M.,** 2010. A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: Focus on anti-microbial properties, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol.79 (1), 5–18.
- [22] **Agarwall, B.D., and Broutman, L.J.,** 1980. *Analysis and Performance of Fiber Composites*, John Wiley & Sons, New York, 355s.
- [23] **Berthelot, J.M.,** 1999. *Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis*, Springer – Verlag, New York.

- [24] **Solyman, L., Walsh, D.**, 1998. *Electrical Properties of Materials*, Oxford University Press, New York.
- [25] **Salem, D.R.**, 2000. *Structure Formation in Polymeric Fibers*, Hanser Publishers, Munich.
- [26] **Cadek, M., Coleman, J.N., Barron, V., Hedicke, K., and Blau, W.J.**, 2002. Morphological and mechanical properties of carbon-nanotube-reinforced semicrystalline and amorphous polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 5123.
- [27] **Bal, S., and Samal, S.S.**, 2007. Carbon nanotube reinforced polymer composites—A state of the art, *Bull. Mater. Sci.*, Vol.30(4), pp. 379–386.
- [28] **Fereidoon, A., Ghorbanzadeh, M., Saedodin, A., and Saedodin, S.**, 2008. Thermal and Structural Behaviors of Polypropylene Nanocomposites Reinforced with Single-Walled Carbon Nanotubes by Melt Processing Method, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol.48(1), 196–211.
- [29] **Gibson, R.F.**, 2010. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures, *Composite Structures*, Vol.92(12), 2793–2810.
- [30] **Chawla, K.K.**, 1998. *Composite Materials: Science and Engineering*, 2nd ed., Springer – Verlag, New York.
- [31] **Bakshi, S. R., Lahiri, D., and Agarwal, A.**, 2010. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – a review, *International Materials Reviews*, 2010, Vol:55, No:1, 41-64
- [32] **Garg, R. K., Singh, K.K., Sachdeva, A., Sharma, V.S., Ojha, K., and Singh, S.**, 2010. Review of research work in sinking EDM and WEDM on metal matrix composite materials, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, Vol.50, 611–624.
- [33] **Ajayan, P.M., Schadler, L.S., and Braun, P.V.**, 2003. *Nanocomposite Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim
- [34] **Mittal, V.**, 2010. *Optimisation of Nanocomposite Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH & KGaA, Weinheim.
- [35] **Utracki, L.A., and Kamal, M.R.** 2002. Clay Containing Polymeric Nanocomposites, *The Arabian Journal for Science and Engineering*, Vol.27 (1C), 43-67.
- [36] **Url-1**<<http://www.bccresearch.com>> alındığı tarih 10.02.2011.
- [37] **Gowri, S., Almeida, L., Amorim, T., Carneiro, N., Souto, A.P. and Esteves, M.F.**, 2010. Polymer Nanocomposites for Multifunctional Finishing of Textiles – a Review, *Textile Research Journal*, Vol.80(13), 1290–1306.

- [38] **Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., and Gorga, R.E.,** 2006. Review article: Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An overview, *Journal of Composite Materials*, Vol. 40 (17), 1511-1575.
- [39] **Zeng, Q.H., Wang, D.Z., Yu, A.B., and Lu, G.Q.,** 2002. Synthesis of polymer–montmorillonite nanocomposites by *in situ* intercalative polymerization, *Nanotechnology*, Vol.13 (5), 549–553.
- [40] **Sanchez, C., Livage, J., Henry, M., and Babonneau, F.,** 1988. Chemical modification of alkoxide precursors, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol.100, 65-76.
- [41] **Url-2**<<https://www.llnl.gov>> alındığı tarih 26.09.2011.
- [42] **Arunvisut, S., Phummanee, S., and Somwangthanaroj, A.,** 2007. Effect of Clay on Mechanical and Gas Barrier Properties of Blown Film LDPE/Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.106, 2210-2217.
- [43] **Hotta, S.; Paul, D.R.,** 2004. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays, *Polymer*, Vol.45 (22), 7639-7654.
- [44] **Logakis, E., Pandis, C., Peoglos, V., Pissis, P., Pionteck, J., Pötschke, P., Micusik, M., and Omastova, M.,** 2009. Electrical/dielectric properties and conduction mechanism in melt processed polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites, *Polymer*, Vol.50 (21), 5103–5111.
- [45] **Ziabicki, A.,** 1976. *Fundamentals of Fibre Formation; The Science of Fibre Spinning and Drawing*, John Wiley & Sons, Great Britain.
- [46] **Ugbolue, S.C.O.,** 2009. *Polyolefin fibres: Industrial and medical applications*, Woodhead Publishing Limited, USA.
- [47] **White, F.M.,** 2003. *Fluid Mechanics*, 5th ed., McGraw-Hill, New York.
- [48] **Fourne, F.,** 1999. *Synthetic fibers : machines and equipment, manufacture, properties: handbook for plant engineering, machine design, and operation*, Hanser/Gardner Publications, Munich.
- [49] **Ziabicki A., and Kawai H. (eds.),** 1988. *High Speed Fiber Spinning*, John Wiley & Sons, New York.
- [50] **Dayioğlu, H., and Karakaş, H.,** 2007. *Elyaf Bilgisi*, Ajans Plaza Tanıtım ve İletişim Hiz.Ltd.Şti., İstanbul
- [51] **McIntyre, J.E.,** 2005. *Synthetic fibres: nylon, polyester, acrylic, polyolefin*, Woodhead Publishing Limited, England.
- [52] **Sperling, L.H.,** 2006. *Introduction to physical polymer science*, John Wiley & Sons, New Jersey.
- [53] **Eichhorn, S.J., Hearle J.W.S., Jaffe, M., and Kikutani, T.,** 2009. *Handbook of textile fibre structure, Volume 1: Fundamentals and manufactured polymer fibers*, Woodhead Publishing Limited, England.
- [54] **Herman, M., Gaylord, N., and Bikales, N.,** 1969. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc. USA.

- [55] **Ziabicki, A.**, 1988. The Mechanisms of Neck Like Deformation in High-Speed Melt Spinning II. Effects of Crystallisation, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol.30 (2-3), 157-168.
- [56] **Shimizu, J., Okui, N., and Kikutani, T.**, 1985. *High Speed Fiber Spinning-Science and Engineering Aspects*, Ziabicki A. And Kawai H., eds., John Wiley & Sons, New York.
- [57] **ISO 11357-7 International Standart**, 2002. *Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC)-Part 7: Determination of crystallization kinetics*.
- [58] **Cook, J.G.**, 2005. *Handbook of Textile Fibres Vol. II – Man-Made Fibres*, Woodhead Publishing Limited, England.
- [59] **Demir, A.**, 2006. *Sentetik Filament İplik Üretim ve Tekstüre Teknolojileri*, Şan Ofset, İstanbul.
- [60] **Giannelis, E.P.**, 1996. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.*, Vol.8(1), 29–35.
- [61] **Winey, K.I., Du F., Haggenueller, R., and Kashiwagi T.**, 2007. *Flame retardant nanocomposite*, US Patent 7265175.
- [62] **Iijima S.**, 1991. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* , Vol.354, 56-58.
- [63] **Mittal, V.**, 2010. *Polymer Nanotube Nanocomposites*, Scrivener Publishing LLC., U.S.A.
- [64] **King, B.V.**, 2007. *Nanotechnology- Research Advances*, Nova Science Publishers, Inc., New York.
- [65] **Chen, J., Hamon, M.A., Hu, H., Chen, Y., Rao, A.M, Eklund, P.C, and Haddon R.C.**, 1998. Solution properties of single-walled carbon nanotubes, *Science*, 282, 95–98.
- [66] **Dai, H.**, 2002. Carbon Nanotubes: Synthesis, Integration, and Properties, *Acc. Chem. Res.*, Vol.35(12), 1035-1044.
- [67] **Datsyuk, V., Kalyva, M., Papagelis, K., Parthenios, J., Tasis, D., Siokou, A., Kallitsis, I., and Galiotis C.**, 2008. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *CARBON* , Vol.46, 833 –840.
- [68] **Popov, V.N.**, 2004. Carbon nanotubes: properties and application, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol.43 (3), 61–102.
- [69] **Gogotsi, Y.**, 2006. *Nanotubes and Nanofibers*, Taylor & Francis Group, LLC, Pennsylvania, USA.
- [70] **Monthieux, M., Serp, P., Flahaut, E., Razafinimanana, M., Laurent, C., Peigney, A., Bacsa, W., and Broto, J.M.**, 2010. *Introduction to Carbon Nanotubes*, “*Springer handbook of nanotechnology*” Third revised and extended Edition, B. Bhushan (ed.), Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 47-118.

- [71] **Kim, H.M., Kim, K., Lee, C.Y., Joo, J., Cho, S.J., Yoon, H.S., Pejakovic, D.A., Yo, J.W. and Epstein, A.J.**, 2004. Electrical conductivity and electromagnetic interference shielding of multiwalled carbon nanotube composites containing Fe catalyst, *Applied Physics Letters*, Vol.84 (4), 589-591.
- [72] **Jou, W.S.**, 2004. A Novel Structure of Woven Continuous-Carbon Fiber Composites with High Electromagnetic Shielding, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 33 (3), 162-170.
- [73] **Jou, W.S., Cheng, H.Z., and Hsu, C.F.**, 2007. The electromagnetic shielding effectiveness of carbon nanotubes polymer composites, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 434-435, 641–645.
- [74] **Schadler, L.S, Giannaris, S.C., and Ajayan P. M.**, 1998. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.73, 3842-3844.
- [75] **Lau, K.T. and Hui, D.**, 2002. The Revolutionary Creation of New Advanced Materials - Carbon Nanotube Composites, *Composites Part B: Engineering*, Vol.33 (4), 263-277.
- [76] **Yuen, S.M., Ma, C.C., Chiang, C.L., and Teng, C.C.**, 2008. Morphology and Properties of Aminosilane Grafted MWCNT/Polyimide Nanocomposites, *Journal of Nanomaterials*, Vol.2008, 1-15.
- [77] **Sung, Y.T., Han, M.S., Song, K.H., Jung, J.W., Lee, H.S., Kum, C.K., Joo, J., and Kim, W.N.**, 2008. Rheological and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites, *Polymer*, Vol.47 (12), 4434–4439.
- [78] **Al-Saleh, M.H., and Sundararaj, U.**, 2009. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites, *Carbon*, Vol.47 (1), 2-22.
- [79] **Holtz, R.D., Kovacs, W.D.**, 1981. *An introduction to geotechnical engineering*. Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- [80] **Sarier, N., Önder, E.**, 2010. Organic modification of montmorillonite with low molecular weight polyethylene glycols and its use in polyurethane nanocomposite foams, *Thermochimica Acta*, Vol.510, 113-121.
- [81] **Ataefard, M., and Moradian, S.** 2011. Polypropylene/Organoclay Nanocomposites: Effects of Clay Content on Properties, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 50: 732–739.
- [82] **Olphen, H., and Fripiat, J.J.**, 1979. *Data Handbook for Clay Materials and other non-Metallic Minerals*, Oxford Pergamon Pres.
- [83] **Url-3**<<http://www.epa.gov/>> alındığı tarih 25.09.08.
- [84] **Fukushima, Y., and Inagaki, S.**, 1987. Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide, *J. Inclusion Phenom.* , Vol.5(4), 473–482.
- [85] **Url-4**<<http://www.maden.org.tr>> alındığı tarih 15.09.2011.

- [86] **Gopakumar, T.G., Lee, J.A., Kontopoulou, M., Parent, J.S.,** 2002. Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites, *Polymer*, Vol.43 (20), 5483–5491.
- [87] **Chow, W.S., Mohd Ishak, Z.A., Karger-Kocsis, J., Apostolov, A.A. and Ishiaku, U.S.,** 2003. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6 / polypropylene / organoclay nanocomposites, *Polymer*, Vol.44 (24), 7427-7440.
- [88] **Mun, M.K., Kim, J.C., and Chang, J.H.,** 2006. Preparation of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers incorporating a thermally stable organoclay, *Polymer Bulletin*, Vol.57 (5), 797–804 (2006).
- [89] **Borse, N.K., and Kamal, M.R.,** 2006. Melt Processing Effects on the Structure and Mechanical Properties of PA6/Clay Nanocomposites, *Polymer Engineering and Science*, 46(8), 1094/1103,.
- [90] **Roh, J.S., Chi, Y.S., and Kang, T.J., Nam, S.,** 2008. Electromagnetic Shielding Effectiveness of Multifunctional Metal Composite Fabrics, *Textile Research Journal*, Vol.78 (9), 825–835.
- [91] **Chatterton, P.A., Houlden, M.A.,** 1996. *EMC: Electromagnetic Theory to Practical Design*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [92] **Kraus, J.D., Carver, K.R.,** 1973: *Electromagnetics*, McGraw-Hill, Inc., Japan.
- [93] **Ramo, S., Whinnery, J.R., and Duzer, T.V.,** 1994. *Fields and Waves in Communication Electronics*, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A..
- [94] **İdemen, M.,** 2006. *Elektromagnetik Alan Teorisinin Temelleri*, İ.T.Ü. Vakfı Yayınları, İstanbul.
- [95] **Chung, D.D.L.,** 2000. Materials for Electromagnetic Interference Shielding, *J. Mater. Eng. Perform.*, Vol.9(3), 350–354.
- [96] **Klemperer, C.J., Denver, M.,** 2009. Composite electromagnetic interference shielding materials for aerospace applications, *Composite Structures*, Vol.91 (4), 467–472.
- [97] **Zaim, M.,** 2009. *Elektromanyetik Çevresel Etkiler Bilgi Notu V.1.0*, TEKİM Teknolojik ve Kurumsal İşbirliği Merkezi, Ankara
- [98] **Chen, H.C., Lee, K.C., Lin, J.H., and Koch, M.,**2007. Fabrication of conductive woven fabric and analysis of electromagnetic shielding via measurement and empirical equation, *Journal of Materials Processing Technology*, 184, 124–130.
- [99] **Gupta, A., Choudhary, V.,** 2011. Electromagnetic interference shielding behavior of poly(trimethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube composites, *Composites Science and Technology*, Vol.71 (13) 1563–1568.

- [100] **Chen, Y., Dung, N.D., Li, Y., Yip, M., Hsu, W., and Tai, N.,** 2011. Investigation of the electric conductivity and the electromagnetic interference shielding efficiency, of SWCNTs/GNS/PAni nanocomposites, *Diamond & Related Materials*, Vol.20 (8), 1183–1187.
- [101] **Celozzi, S., Araneo, A., and Lovat, G.,** 2008. *Electromagnetic Shielding*, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A..
- [102] **Colaneri, N.F., and Shacklette, L.W.,** 1992. EMI Shielding Measurements of Conductive Polymer Blends, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, Vol.41(2), 291-297.
- [103] **Chung, D.D.L.,** 2001. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon*, Vol.39, 279–285.
- [104] **Yang, S, Lozano, K., Lomeli, A., Foltz, H.D., and Jones, R.,** 2005. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites, *Compos Part A: Appl Sci Manuf.*, Vol.36 (5), 691–697.
- [105] **Motojima, S., Noda, Y., and Hoshiya, S.,** 2003. Electromagnetic wave absorption property of carbon microcoils in 12–110 GHz region, *Journal of Applied Physics*, Vol.94 (4), 2325-2330.
- [106] **Sudha, J.D., Sivakala, S., Prasanth, R., Reena, V.L., and Nair, P.R.,** 2009. Development of electromagnetic shielding materials from the conductive blends of polyaniline and polyaniline-clay nanocomposite-EVA: Preparation and properties, *Composites Science and Technology*, Vol.69 (3-4), 358–364.
- [107] **ASTM 4935–10,** *Standard Test Method for Measuring the Electromagnetic Shielding Effectiveness of Planar Materials.*
- [108] **Wieckowski, T.W., Janukiewicz, J.M.,** 2006. Methods for Evaluating the Shielding Effectiveness of Textiles, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, Vol.14 (5), 18-22.
- [109] **White, DRJ.,** 1980. *Electromagnetic shielding materials and performance.* Don White Consultants, Inc., USA.
- [110] **Henn, A.R., and Cribb, R.M.,** 1992. Modeling the Shielding Effectiveness of Metallized Fabrics, *EMC Europe International Symposium*, 17-21 August, California, U.S.A..
- [111] **Das, N.C., Khastgir, D., Chaki, T.K., and Chakraborty, A.,** 2000. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites, *Composites: Part A*, Vol.31(10), 1069–1081.
- [112] **Sevgi, L.,** 2009. Electromagnetic Screening and Shielding Effectiveness Modeling, *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, Vol.51 (1), 211-216.
- [113] **Duff, W.G.,** 1988. *Fundamental of electromagnetic compatibility*, vol. 1, Don White Consultants Inc.,

- [114] **Wei, Q., Yu, L., Wu, N., and Hong, S.,** 2008. Preparation and Characterization of Copper Nanocomposite Textiles, *Journal of Industrial Textiles*, Vol. 37 (3), 275-283.
- [115] **Kim, B., Koncar, V., Devaux, E., Dufour, C., and Viallier, P.,** 2004. Electrical and morphological properties of PP and PET conductive polymer fibers, *Synthetic Metals*, Vol.146 (2), 167-174.
- [116] **Hertleer, C., Tronquo, A., Rogier, H., and Langenhove, L.V.,** 2008. The Use of Textile Materials to Design Wearable Microstrip Patch Antennas, *Textile Research Journal*, Vol.78 (8), 651-658.
- [117] **Lochtman, R., Wagner, N., Kaczun, J., Pfister, J., Addamo, A.R., and Nörenberg, R.,** 2011. *Method for Producing Metallised Textile Surfaces using Electricity-Generating or Electricity-Consuming Elements*, US Patent 0062134 A1
- [118] **Akbarov, D., Baymuratov, B., Akbarov, R., Westbroek, P., Clerk, K.D., Kiekens, P.,** 2005. Optimizing Process Parameters in Polyacrylonitrile Production for Metallization with Nickel, *Textile Res. J.* 75(3), 197-202.
- [119] **Lee, C.Y., Lee, D.E., Jeong, C.K., Hong, Y.K., Shim, J.H., Joo, J., Kim, M.S., Lee, J.Y., Jeong, S.H., Byun, S.W., Zang, D.S., and Yang, H.G.,** 2002. Electromagnetic Interference Shielding by using Conductive Polypyrrole and Metal Compound Coated on Fabrics, *Poly. Adv. Technol.*, Vol.13 (8), 577-583.
- [120] **Rehnby, W., Gustafsson, M., Skrifvars, M.,** 2008. Coating of Textile Fabrics with Conductive Polymers for Smart Textile Applications, *Smart Textiles-Technology and Design Conference*, June 2-3, 100-103, Sweden
- [121] **Jiang, S.Q., Newton, E., Yuen, C.W.M. and Kan, C.W.,** 2006. Chemical Silver Plating on Cotton and Polyester Fabrics and its Application on Fabric Design, *Textile Research Journal*, Vol. 76 (1), 57-65.
- [122] **Yuen, C.W.M., Jiang, S.Q., Kan, C.W., and Tung, W.S.,** 2007. Influence of surface treatment on the electroless nickel plating of textile fabric, *Applied Surface Science*, Vol.253 (12), 5250-5257.
- [123] **Jiang, S.X., Guo, R.H.,** 2011. Electromagnetic shielding and corrosion resistance of electroless Ni-P/Cu-Ni multilayer plated polyester fabric, *Surface & Coatings Technology*, Vol.205 (17-18) 4274-4279.
- [124] **Lou, C.W.,** 2005. Process of Complex Core Spun Yarn Containing a Metal Wire, *Textile Res. J.* , Vol.75 (6), 466-473.
- [125] **Cheng, K.B., Cheng, T.W., Lee, K.C., Ueng, T.H., Hsing, W.H.,** 2003. Effects of yarn constitutions and fabric specifications on electrical properties of hybrid woven fabrics, *Composites: Part A*, 34, 971-978.
- [126] **Xu, Z., Huang, Y., Yang, Y., Shen, J., Tang, T., Huang, R.,** 2010. Dispersion of iron nano-particles on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiation, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.322 (20), 3084-3087.

- [127] **Hu, Y., Zhang, H., Li, F., Cheng, X., and Chen, T.,** 2010. Investigation into electrical conductivity and electromagnetic interference shielding effectiveness of silicone rubber filled with Ag-coated cenosphere particles, *Polymer Testing*, Vol.29 (5), 609-612.
- [128] **Qian, L., and Hinestroza, J.P.,** 2004. Application of Nanotechnology for high performance textiles, *Journal of Textile and Apparel, Technology and Management*, Vol.4 (1), 1-7.
- [129] **Abdi, M.M., Kassim, A.B., Mahmud, E., Yunus, W.M.M., and Talib Z.A.,** 2010. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of New Conducting Polymer Composite, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 71–75.
- [130] **Jalali, M., Dauterstedt, S., Michaud, A., and Wuthrich, R.,** 2011. Electromagnetic shielding of polymer–matrix composites with metallic nanoparticles, *Composites Part B: Engineering*, Vol.42 (6), 1420–1426.
- [131] **Url-5**<<http://www.borealisgroup.com>> alındığı tarih 10.08.2009.
- [132] **Url-6**<<http://www.dsm.com>> alındığı tarih 10.08.2009.
- [133] **Url-7**< <http://www.nanocyl.com>> alındığı tarih 10.08.2009.
- [134] **Url-8** <<http://www.nanocor.com>> alındığı tarih 11.09.08.
- [135] **Soukupova, J., Libor, K., Panacek, A., Nevecna, T., and Zboril, R.,** 2008. Comprehensive study on surfactant role on silver nanoparticles (NPs) prepared via modified Tollens process, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 111 (1), 77–81.
- [136] **Textor, T., Fouda, M.M.G., and Mahltig, B.,** 2010. Deposition of durable thin silver layers onto polyamides employing a heterogeneous Tollens' reaction, *Applied Surface Science*, Vol.256 (8), 2337–2342.
- [137] **Url-9**< <http://www.mt.com>> alındığı tarih 25.07.2011.
- [138] **Tjong, S.C., Bao, S.P., and Liang, G.D.,** 2005. Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites Toughened with SEBS-g-MA: Structure–Property Relationship, *Journal of Poly. Sci. Part B: Polymer Physics*, Vol.43 (21), 3112–3126.
- [139] **Varga, J.,** 1992. Supermolecular structure of isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science*, Vol.27 (10), 2557-2579.
- [140] **Varga, J., Kocsis, J.K.,** 1998. Rules of Supermolecular Structure Formation in Sheared Isotactic Polypropylene Melts, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol.34 (4), 657-670.
- [141] **Dweik, H., Al-Jabareen, A., Marom, G., Assouline, E.,** 2003. Thermal and Chemical Effects of Nucleating Agents on α , β , γ -Polymorphism of Isotactic Polypropylene, *International Journal of Polymeric Materials*, Vol.52 (7), 655–672.
- [142] **Zheng, W., Lu, X., Toh, C.L., Zheng, T.H., He, C.,** 2004. Effects of Clay on Polymorphism of Polypropylene in Polypropylene/Clay Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42 (10), 1810–1816.

- [143] **Mina, F., Haque, A., Bhuiyan, K.H., Gafur, A., Tamba, Y., and Asano, T.,** 2010. Structural, Mechanical and Thermal Studies of Double-Molded Isotactic Polypropylene Nanocomposites with Multiwalled Carbon Nanotubes, *J.Appl. Poly.Sci.*, Vol.118 (1), 312–319.
- [144] **Url-10**<<http://web.utk.edu/~mse/Textiles/Olefin%20fibers.htm>> alındığı tarih 10.09.2011.
- [145] **Mohanty, S., Nayak, S.K.,** 2007. Effect of Clay Exfoliation and Organic Modification on Morphological, Dynamic Mechanical, and Thermal Behavior of Melt-Compounded Polyamide-6 Nanocomposites, *Polymer Composites*, Vol.28 (2), 153-162.
- [146] **Guo, Z., Wei, S., Shedd, B., Scaffaro, R., Pereira, T., and Hahn, H.T.,** 2007. Particle surface engineering effect on the mechanical, optical and photoluminescent properties of ZnO/vinyl-ester resin nanocomposites, *J. Mater. Chem.*, Vol.17, 806-813.
- [147] **Hong, J.S., Namkung, H., Ahn, K.H., Lee, S.J., and Kim, C.,** 2006. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends, *Polymer*, Vol.47 (11), 3967-3975.
- [148] **Xu, W., Ge, M., He, P.,** 2002. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 40 (5), 408–414.
- [149] **Liu, X., Wua, Q.,** 2001. PP/clay nanocomposites prepared by grafting-melt intercalation, *Polymer*, Vol.42 (25), 10013-10019.
- [150] **Palza, H., Pedram, M.Y.,** 2010. Effect of the Hierarchical Structure in Poly(propylene)/Clay Composites on their Thermal Stability: From Single- to Multi-Step Degradation Processes, *Macromol. Mater. Eng.* Vol. 295 (1), 48–57.
- [151] **Smart, G., Kandola, B.K., Horrocks, A.R., Nazare, S., Marney D.,** 2008. Polypropylene fibers containing dispersed clays having improved fire performance. Part II: characterization of fibers and fabrics from PP–nanoclay blends, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol.19 (6), 658–670.
- [152] **Horrocks, A.R.; Kandola, B.; Padbury, S.,** 2003. The effect of functional nanoclays in enhancing the fire performance of fibre-forming polymers, *Journal of the Textile Institute*, Vol.94 (3), 46-66.
- [153] **Horrocks, A. R., Kandola, B.K., Smart, G., Zhang, S., Hull, T.R.,** 2007. Polypropylene fibers containing dispersed clays having improved fire performance. I. Effect of nanoclays on processing parameters and fiber properties, *J.of Applied Polymer Science*, Vol. 106 (3), 1707–1717.
- [154] **Logakis, E., Pandis, C., Peoglos, V., Pissis, P., Stergiou, C., Pionteck, J., Pötschke, P., Micusik, M., and Omastova, M.,** 2009. Structure–Property Relationships in Polyamide 6/Multi-Walled Carbon Nanotubes Nanocomposites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 47 (8), 764-774.

- [155] **Deng, H., Bilotti, E., Zhang, R., Wang, K., Zhang, Q., Peijs, T., Fu, Q.,** 2011. Improving Tensile Strength and Toughness of Melt Processed Polyamide 6/Multiwalled Carbon Nanotube Composites by In Situ Polymerization and Filler Surface Functionalization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120 (1), 133–140.
- [156] **Perrot, C., Piccione, P.M., Zakri, C., Gaillard, P., Poulin, P.,** 2009. Influence of the Spinning Conditions on the Structure and Properties of Polyamide 12/Carbon Nanotube Composite Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 114 (6), 3515–3523.
- [157] **Shen, Z., Bateman, S., Wu, D.Y., McMahon, P., Dell'Olio, M., Gotama, J.,** 2009. The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Vol. 69 (2), 239–244.
- [158] **Privalko, V.P., Kawai T., Lipalov, Y.S.,** 1979. Crystallization of filled nylon 6 III. Non-isothermal crystallization, *Colloid & Polymer Science*, Vol. 257 (10), 1042–1048.
- [159] **Jang, B.N., Wilkie C.A.,** 2005. The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites, *Polymer*, Vol. 46 (10), 3264–3274.
- [160] **Pramoda, K.P., Liu, T., Liu, Z., He, C., Sue, H.J.,** 2003. Thermal degradation behavior of polyamide 6/clay nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 81 (1), 47–56.
- [161] **Hwang, S., Liu, S., Hsu, P.P., Yeh, J., Yang, J., Chang, K., Chu, S.,** 2011. Effect of organoclay and preparation methods on the mechanical/thermal properties of microcellular injection molded polyamide 6-clay nanocomposites, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol.38 (9), 1219–1225.
- [162] **Wu, S., Jiang, D., Ouyang, X., Wu, F., Shen, J.,** 2004. The structure and properties of PA6/MMT nanocomposites prepared by melt compounding, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 44 (11), 2070–2074.
- [163] **Kawasumi, M., Hasegawa, N., Kato, M., Usuki, A., and Okada, A.,** 1997. Preparation and mechanical properties of Polypropylene–clay hybrids, *Macromol.*, Vol.30 (20), 6333–6338.
- [164] **Karian, H.G.,** 1999. *Handbook fo Polypropylene and Polypropylene Composites*, Marcel Dekker, Inc., U.S.A..

EKLER

EK A.1 : Üretilen nanokompozit yapılı monofilamentler

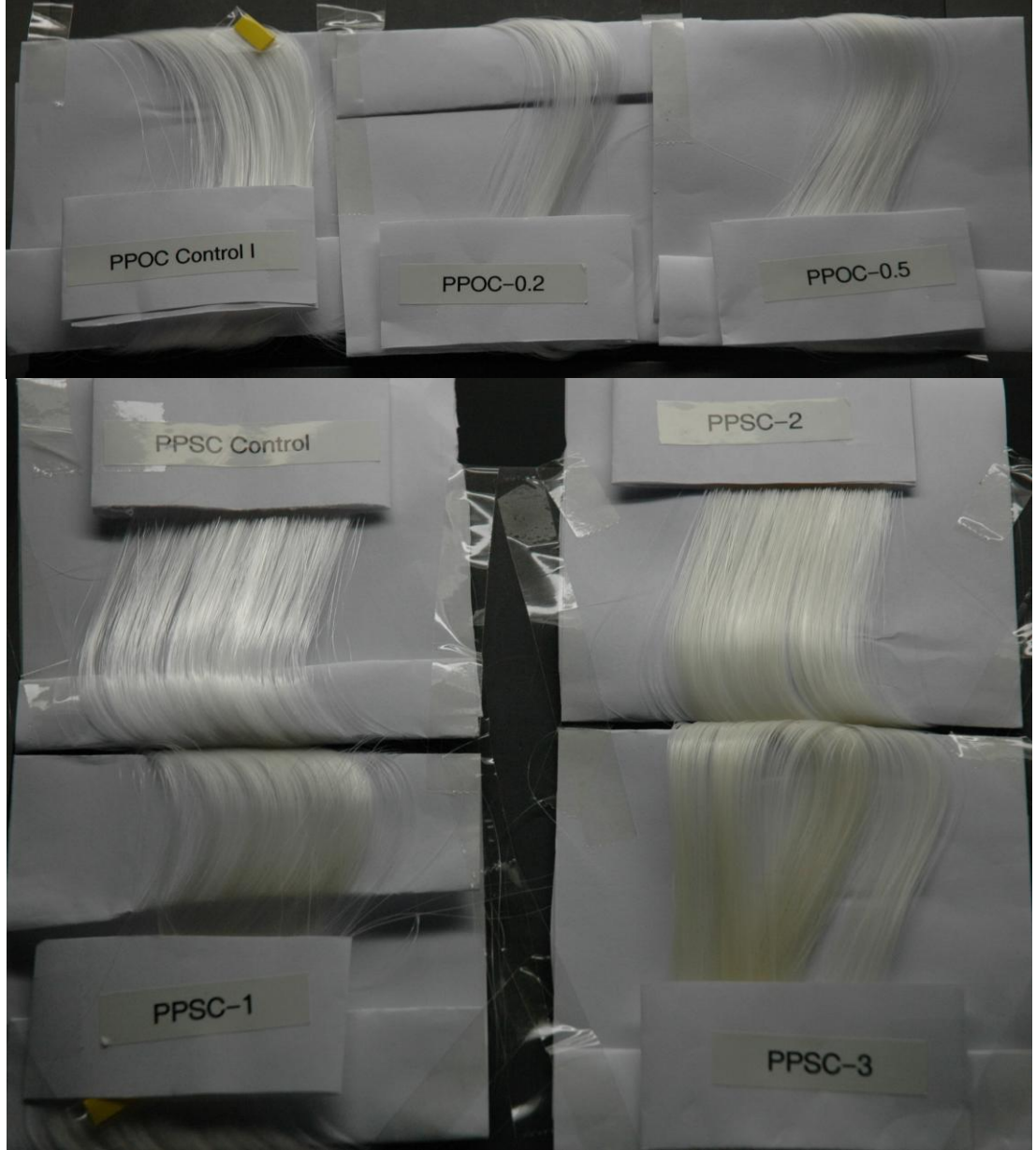
EK A.1



Şekil A.1 : Karbon nanotüp katkılı PP nanokompozit monofilamentler.



Şekil A.2 : Gümüş nanotanecek katkılı PP nanokompozit monofilamentler.



Şekil A.3 : Organokil katkılı PP nanokompozit monofilamentler.



Şekil A.4 : Karbon nanotüp katkılı PA6 nanokompozit monofilamentler.



Şekil A.5 : Gümüş nanotanecek katkılı PA6 nanokompozit monofilamentler.



Şekil A.6 : Organokil katkılı PA6 nanokompozit monofilamentler.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Mehmet Sabri ERSOY

Doğum Yeri ve Tarihi: Kahramanmaraş / 01.03.1980

Lisans Üniversitesi: Uludağ Üniversitesi

Yayın Listesi:

A.Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

- A1.** Sarier N., Onder E., **Ersoy M.S.**, 2010: The Modification of Na-montmorillonite by salts of fatty acids: An easy intercalation process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol.371 (1-3), p40-49.
- A2.** Onder E., Sarier N., **Ersoy M.S.**, 2012: The Manufacturing of Polyamide- and Polypropylene-Organoclay Nanocomposite Filaments and Their Suitability for Textile Applications, *Thermochimica Acta*, (Yayınlanmak üzere kabul edildi).

B.Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

- B1. Ersoy M.S.**, Onder E., Sarier N., 2008: Nanostructured Electrically Conductive Textiles with Electromagnetic Shielding Property, Smart Textiles – Technology and Design Conference, 02-04 June, Borås, Sweden.
- B2. Ersoy M.S.**, Onder E., 2009: Nanotechnology Applications in Electromagnetic Shielding with Textile Materials, *International Conference on Nanomaterials and Nanosystems*, 10-13 October, İstanbul, Turkey.
- B3. Ersoy M.S.**, Onder E., Sarier N., Skrifvars M., 2010: Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Carbon Nanotube Added Conductive Polypropylene Nanocomposite Fibers, *X. International Conference on Nanostructured Materials*, 13-17 September, Rome, Italy.
- B4.** Onder E., Sarier N., **Ersoy M.S.**, 2010: Electroless Plating of Textile Surfaces with Silver Nano Particles for Electromagnetic Shielding, *XII. International Textile and Apparel Symposium*, October 28-30, İzmir, Turkey.

B5. Onder E., Sarier N., **Ersoy M.S.**, 2011: Organoclay Applications in Polymer Nanocomposite Filament Production, *ICONTEX2011 International Congress of Innovative Textiles*, October 20-22, İstanbul, Turkey.

C.Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

C1. Ersoy M.S., Onder E., 2008: Shielding Textiles Against Electromagnetic Radiation, *International Nonwoven Technical Textiles Technology Magazine*, 1.çeyrek, Sayı:18, p52-61.

C2. Gemci R., **Ersoy M.S.**, 2010: Farklı Çözeltilerde Bekletilen Ameliyat İpliklerinin Düğüm Mukavemetlerinin İncelenmesi, *Electronic Journal of Textile Technologies*, Vol: 4 (1), p25-34.