



TİCARİ KALSİT VE MİDYE TOZU TAKVİYELİ PA6.6 KOMPOZİTLERİN SÜRDÜRÜLEBİLİR PERFORMANS DEĞERLENDİRMESİ

Elif ULUTAŞ^{1*}, Münir TAŞDEMİR¹

¹Marmara Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, İstanbul, Türkiye

Anahtar Kelimeler	Öz
<i>Polyamid 6.6, Kalsit, Midye Tozu, Mekanik Özellikler, Morfolojik Analiz.</i>	Polimer kompozitlerin mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyetlerini azaltmak amacıyla dolgu malzemeleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Mineral ve biyogenik dolgu maddelerinin polimer matris içindeki dağılımı, kompozitin mukavemeti ve tokluğu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu çalışmada, %35 cam elyaf takviyeli Polyamid 6.6 (PA6.6) içerisine ayrı ayrı ticari kalsit ve midye tozu ilave edilerek, bu katkıların mekanik ve morfolojik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Matris içerisine ağırlıkça %10, %20 ve %30 oranlarında kalsit veya midye tozu eklenerek, her katkı için üçer olmak üzere toplam altı farklı kompozit grup ve bir referans numunesiyle birlikte yedi grup oluşturulmuştur. Karışımlar ekstrüzyon yöntemiyle hazırlanmış ve enjeksiyon kalıplama ile numuneler üretilmiştir. Sonuçlar, her iki dolgu malzemesinin elastiklik modülünü artırırken, çekme mukavemeti ve kopma uzaması değerlerinde düşüşe neden olduğunu göstermektedir. Çekme mukavemetinde maksimum oranda midye tozu ilavesiyle %15 azalma; maksimum oranda kalsit ilavesiyle %25 azalma ise gözlemlenmiştir. Eğilme testlerinde de benzer bir eğilim gözlemlenmiş; eğilme modülünde artış sağlanırken, eğilme mukavemeti ve deformasyon yeteneğinde azalma tespit edilmiştir. Ayrıca, ticari kalsit ve midye tozu ilavesi sertlik değerlerinde artış sağlarken, Izod çentikli darbe mukavemetinde belirgin bir düşüş meydana gelmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, PA6.6 matrisi içinde dolgu malzemelerinin dağılımını incelemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma, polimer kompozitlerinin mekanik özelliklerini modifiye etmeye yönelik dolgu malzemelerinin etkilerini ortaya koyarak, malzeme tasarımına yönelik potansiyel uygulamalara katkı sunmaktadır.

SUSTAINABLE PERFORMANCE EVALUATION OF PA6.6 COMPOSITES REINFORCED WITH COMMERCIAL CALCITE AND MUSSEL POWDER

Keywords	Abstract
<i>Polyamide 6.6, Calcite, Mussel Shell Powder, Mechanical Properties, Morphological Analysis.</i>	Filler materials are widely used to enhance the mechanical properties and reduce the cost of polymer composites. The dispersion of mineral and biogenic fillers within the polymer matrix has a significant influence on the strength and toughness of the composite. In this study, the effects of separately added commercial calcite and mussel shell powder on the mechanical and morphological properties of 35% glass fiber-reinforced Polyamide 6.6 (PA6.6) were investigated. The matrix was modified by adding 10 wt%, 20 wt%, and 30 wt% of either calcite or mussel shell powder, resulting in a total of six different composite groups, along with a reference sample, for a total of seven groups. The mixtures were prepared using the extrusion process and injection molding to produce test specimens. The results demonstrated that both fillers enhanced the elastic modulus while causing a decline in tensile strength and elongation at break. A decrease of 15% in tensile strength was observed with the maximum addition of shellfish powder, while a decrease of 25% was observed with the maximum addition of calcite. A similar trend was observed in flexural tests, where a reduction in flexural strength and deformation capacity accompanied an increase in flexural modulus. Additionally, the incorporation of commercial calcite and mussel shell powder led to an increase in hardness but resulted in a notable decrease in Izod notched impact strength. Scanning electron microscopy (SEM) analyses were conducted to examine the dispersion of the fillers within the PA6.6 matrix. This study provides valuable insights into the effects of filler materials on the mechanical performance of polymer composites, offering potential applications in material design and optimization.

* İlgili yazar / Corresponding author: elif.ulutas@marmara.edu.tr, +90-535-025-0125

Alıntı / Cite

Ulutaş, E., Taşdemir, M., (2025). Ticari Kalsit ve Midye Tozu Takviyeli PA6.6 Kompozitlerin Sürdürülebilir Performans Değerlendirmesi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 13(3), 843-855.

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

E. Ulutaş, 0000-0001-7753-8878
M. Taşdemir, 0000-0001-8635-7251

Makale Süreci / Article Process

Başvuru Tarihi / Submission Date	23.03.2025
Revizyon Tarihi / Revision Date	10.06.2025
Kabul Tarihi / Accepted Date	14.06.2025
Yayın Tarihi / Published Date	30.09.2025

SUSTAINABLE PERFORMANCE EVALUATION OF PA6.6 COMPOSITES REINFORCED WITH COMMERCIAL CALCITE AND MUSSEL POWDER

Elif ULUTAŞ[†], Münir TAŞDEMİR¹

¹Marmara University, Faculty of Technology, Department of Metallurgical and Materials Engineering, İstanbul, Türkiye

Highlights

- Mussel powder and calcite increase stiffness but reduce tensile strength and elongation.
- Calcite enhances rigidity but lowers impact resistance more than mussel powder.
- SEM shows CaCO₃-rich layers in mussel-filled and voids in calcite-filled composites.

Purpose and Scope

This study investigates the effects of biogenic (mussel shell powder) and mineral (commercial calcite) fillers on the mechanical and morphological properties of 35% glass fiber-reinforced PA6.6 composites. The aim is to enhance rigidity while optimizing mechanical performance and cost-effectiveness by incorporating environmentally friendly and sustainable filler materials.

Design/methodology/approach

The composites were prepared using an extrusion and injection molding process, incorporating 10%, 20%, and 30% filler ratios. Mechanical properties, including tensile, flexural, hardness, and impact resistance, were evaluated. Additionally, scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze filler dispersion and interfacial interactions within the polymer matrix.

Findings

Both fillers increased the elastic modulus and hardness while reducing tensile strength and elongation at break. Mussel shell powder exhibited better compatibility with the polymer matrix than calcite, leading to less reduction in tensile properties. SEM analysis revealed agglomeration and microcrack formation in mussel shell-filled composites, whereas calcite-filled samples showed voids and heterogeneous filler dispersion.

Research limitations/implications

The study primarily focused on mechanical and morphological properties; thermal and rheological analyses were not included. Further research should explore the long-term durability and environmental stability of these composites, as well as their behavior under dynamic loading conditions.

Practical implications

The findings suggest that mussel shell powder can serve as an alternative sustainable filler for polymer composites, offering potential applications in cost-effective and eco-friendly engineering materials. Optimization of filler content and dispersion techniques could further enhance performance.

Originality

This study presents a comparative evaluation of mussel shell powder and commercial calcite as fillers in glass fiber-reinforced PA6.6, highlighting their distinct effects on mechanical performance. The insights gained provide valuable knowledge for industries seeking to develop sustainable, high-performance polymer composites.

[†] Corresponding author: elif.ulutas@marmara.edu.tr, +90-535-025-0125

1. Giriş (Introduction)

Günümüzde sanayi dünyası, çevresel etkilerin minimize edilmesi ve kaynakların daha verimli kullanılması adına önemli bir dönüşüm süreci içerisinde. Bu bağlamda, polimer kompozitler, yüksek performans ve dayanıklılık özellikleri sunarken, çevre dostu alternatif malzemeler arayışı da giderek artmaktadır. PA6.6 gibi mühendislik plastikleri, yüksek mekanik ve termal özellikleriyle geniş uygulama alanlarına sahiptir. Ancak bu malzemelerin çevresel sürdürülebilirlik açısından daha verimli hale gelmesi için, geleneksel takviye malzemeleri yerine daha ekonomik ve çevre dostu alternatiflerin kullanılması önemli bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır (Kocaman vd., 2018; Torun, 2021). Kompozit malzemeler, farklı özelliklere sahip iki veya daha fazla malzemenin bir araya gelerek hem bireysel bileşenlerin üstün özelliklerini hem de yeni ve geliştirilmiş fonksiyonlar sunan malzemelerdir. Bu kompozitlerin matris ve takviye malzemelerinden oluşan yapıları, malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerini belirleyen en önemli faktörlerdir. Matris malzeme, takviye malzemesini belirli bir formda tutarak, onu çevresel etkilerden ve mekanik hasarlardan korur. Takviye malzemesi ise, genellikle malzemenin mukavemet, sertlik ve diğer mekanik özelliklerini arttırmaya yöneliktir. Bu yapıların geliştirilmesindeki temel hedeflerden biri, doğal ve biyolojik olarak parçalanabilen malzemelerin kullanılmasıyla çevresel etkilerin azaltılmasıdır (Verma vd., 2012; Aguele vd., 2014).

Son yıllarda, çevresel sürdürülebilirlik, üretim maliyetlerini düşürme ve doğal kaynakların verimli kullanımı amacıyla, sentetik elyafların yerine ekolojik doğal dolgu maddelerinin kullanımı önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir (Thakur ve Thakur, 2014; Kaştan, 2016). Doğal malzemeler, yenilenebilir, geri dönüştürülebilir ve biyolojik olarak parçalanabilir yapıları ile çevre dostu alternatifler sunmaktadır. Bununla birlikte, bu malzemelerin polimer matrislerine eklenmesi, sadece çevresel sürdürülebilirliği artırmakla kalmaz, aynı zamanda malzemenin mekanik performansını da iyileştirebilir. Örneğin, kalsit ve midye tozu gibi doğal dolgu maddeleri, düşük maliyetleri, kolay temin edilmeleri ve çevresel etkilerinin minimum düzeyde olmasıyla dikkat çekmektedir. Bu tür dolgu maddeleri, organik bileşikler içermeleri ve biyolojik olarak yenilenebilmeleri nedeniyle, geleneksel sentetik dolgu maddelerinin yerini alabilecek potansiyele sahiptir (Bodros ve Baley, 2008; Sui vd., 2009; Ajith vd., 2019). Diğer taraftan, poliamid 6.6 gibi mühendislik plastiklerinin fiziksel ve mekanik özelliklerinin artırılması amacıyla yapılan çalışmalar, bu malzemelerin uygulama alanlarını genişletmektedir. PA6.6'nın yüksek termal kararlılığı, kimyasal dayanıklılığı ve mekanik özellikleri, otomotiv, havacılık ve inşaat gibi endüstrilerdeki yoğun talebi açıklamaktadır. Ancak, bu malzemelerin tek başlarına sunabildikleri performans, genellikle belirli bir takviye malzemesi eklenerek daha da geliştirilebilir. Bununla birlikte, geleneksel sentetik takviye malzemeleri (cam, karbon vb.) yüksek maliyetleri ve çevresel etkileri nedeniyle, biyolojik kaynaklı dolgu maddelerine olan ilgi her geçen gün artmaktadır (Altun vd., 2017; Ayrılmış vd., 2017; Adeni vd., 2019; Beylergil vd., 2019).



Şekil 1. Doğal takviyelerle polimer kompozitlerin sürdürülebilirlik ve uygulama alanları (Sustainability and application areas of polymer composites with natural fillers)

Çevresel sürdürülebilirlik ve endüstriyel verimlilik gibi iki ana faktör, günümüzde materyal bilimi ve mühendisliği alanında yapılan yenilikçi araştırmalara yön vermektedir. Bu bağlamda, atıkların geri dönüştürülmesi ve doğal kaynakların verimli kullanılması, malzeme tasarımının temel ilkelerinden biri haline gelmiştir. Tarım ve endüstri atıkları, özellikle biyolojik dolgu maddeleri olarak kompozit malzemelerde kullanılmaya başlanmıştır. Bu atıkların polimerik malzemelere entegre edilmesi hem atıkların değerlendirildiği hem de daha dayanıklı, sürdürülebilir malzemelerin üretildiği bir süreç oluşturur (Väisänen vd., 2016; Kolak ve Oltulu, 2021). Bu çalışmada, ticari olarak temin edilen %35 cam elyaf takviyeli PA6.6 matrisi kullanılmıştır. Dolgu malzemeleri olarak ise, yüksek kalsiyum karbonat (CaCO_3) içeriğine sahip ticari kalsit ile yerel kaynaklardan temin edilen midye tozu tercih edilmiştir. Kalsit, sanayide yaygın şekilde kullanılan kristalin yapıya sahip bir karbonat mineralidir. Jeolojik süreçler sonucunda, özellikle çökeltme, diyajenez ve metamorfizma gibi etkenlerle doğal olarak oluşur; bu nedenle doğada başlıca kireçtaşı, mermer ve tebeşir gibi karbonatlı kayaçların ana bileşeni olarak bulunur. Ayrıca, kontrollü

koşullarda laboratuvar ortamında veya endüstriyel süreçlerle sentetik olarak da üretilmektedir (Yurdakul, 2011; Xie vd., 2020). Midye tozunun kimyasal içeriği ağırlıklı olarak kalsiyum karbonattan oluşmakla birlikte, organik ve inorganik safsızlıklar da içermektedir (Cangiotti vd., 2022; İsmail vd., 2022). Kalsit ve midye tozu gibi doğal dolgu maddelerinin PA6.6 kompozitlerinde kullanımı, sadece çevre dostu olmanın ötesinde, işlevsel malzemelerin üretimi açısından da avantajları birleştirilerek daha güçlü, hafif, ekonomik ve çevre dostu malzemelerin geliştirilmesine katkı sağlamaktadır. Bu çalışma, bu yeni malzeme sistemlerinin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik potansiyeli keşfetmeyi amaçlamaktadır.

2. Malzeme ve Metot (Materials and Methods)

2.1. Kullanılan Malzemeler (Materials)

Bu çalışmada, cam elyaf takviyeli PA 6.6, ticari mikronize kalsit ve midye bazlı dolgu malzemeleri kullanılmıştır. Polimer matris olarak, Ensinger Plastics'in TECAMID 66 GF 35 kodlu PA 6.6 ürünü tercih edilmiştir. Bu ürün, enjeksiyon kalıplama işlemine uygun olup; elastik modülü 5500 MPa, çekme mukavemeti 103 MPa, uzama değeri %11, eğilme mukavemeti 150 MPa, eğilme modülü 5100 MPa ve Shore sertlik değeri 84 Shore D olarak belirlenmiştir. Ticari mikronize kalsit, Esen Mikronize A.Ş. (Tuzla/İstanbul)'den temin edilmiş olup, beyaz renkli, Mohs sertlik skalasına göre sertliği 3 ve özgül ağırlığı 2,71 g/cm³ değerlerindedir. Çalışmada, dolgu malzemesi olarak kullanılan midyeler ise Kadıköy/İstanbul'daki midyecilerden temin edilmiştir.

2.2. Numunelerin Hazırlanması (Preparation of Samples)

Bu çalışmada, cam elyaf takviyeli PA 6.6 matrisine midye ve kalsit ilavesiyle üretilen kompozitlerin hazırlanması için belirli aşamalar takip edilmiştir. İlk olarak, midyeler temin edildikten sonra saflaştırma amacıyla kurutulmuş ve ardından mekanik öğütme işlemi uygulanarak toz haline getirilmiştir. Elde edilen tozun tanecik boyutu dağılımı, elek analizi yöntemi kullanılarak belirlenmiş olup, sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. Bu çalışmada, taneciklerin büyük bir kısmı midye tozu için 180-90 µm kalsit için 63-53 µm aralığında yer almakta olup, bu dağılım malzeme içerisinde doğal bir heterojenlik sağlamaktadır. Partikül boyutu dağılımı, polimer kompozitlerin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Daha ince tanecikler, polimer matrisi ile daha iyi bir ara yüzey etkileşimi sağlayarak mukavemet, sertlik ve mekanik performansın iyileşmesine katkıda bulunurken, aşırı büyük tanecikler homojen olmayan bir yapı oluşturarak mekanik dayanımın azalmasına neden olabilmektedir. Ancak bu çalışmada, öğütme sonrası elde edilen tüm tanecikler herhangi bir fraksiyonlama yapılmaksızın kullanılmış, dolayısıyla doğal bir boyut dağılımı tercih edilmiştir. Bu yaklaşım, atık malzemelerin endüstriyel olarak geri kazanımında karşılaşılan gerçek koşulları yansıtmayı amaçlamaktadır.

Tablo 1. Midye ve kalsit taneciklerinin boyutu dağılımı (Particle size distribution of mussel shell and calcite)

Midye Tozu	Midye (%)	Kalsit (%)
1mm>...>180µm	2	1
180µm>...>90µm	46,5	4
90µm>...>63µm	26	32
63µm>...>53µm	20	44
53µm>...>45µm	5,5	19

Poliamid esaslı polimerler higroskopik yapıda olduklarından, üretim sürecinde nem içeriğini minimize etmek amacıyla tüm bileşenler ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu doğrultuda, polimer matris ve dolgu malzemeleri, Elektro.mag M1071P model kurutma fırınında 105 °C sıcaklıkta 6 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutma işlemi, özellikle poliamid matrisin işlenebilirliğini artırmak ve nem kaynaklı olası proses hatalarını önlemek için kritik bir adımdır.

Daha sonra, kompoziti oluşturan bileşenler, Tablo 2'de belirtilen oranlarda tartılarak V-Tipi kuru karıştırıcıda 15 dk boyunca homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi, dolgu malzemelerinin polimer matris içerisinde homojen dağılmasını sağlayarak mekanik ve fiziksel özelliklerin iyileştirilmesine katkıda bulunur. Karıştırılan bileşenler, çift vidalı ekstrüderde eriyik halde işlenerek granül formunda kompozitler elde edilmiştir. Ekstrüzyon işlemi sırasında, vida dönüş hızı 70 dev/dk olarak ayarlanmış, sistem çalışma basıncı 60-70 bar aralığında tutulmuş ve vida-kovan sıcaklıkları 250-270 °C arasında belirlenmiştir. Elde edilen kompozit granüller, malzeme stabilitesini sağlamak ve proste optimum işlenebilirliği elde etmek için tekrar 105 °C'de 6 saat boyunca kurutulmuştur. Hazırlanan kurutulmuş granüller, enjeksiyon kalıplama yöntemiyle test numunelerine dönüştürülmüştür. Enjeksiyon işlemi Yonca Makine marka enjeksiyon kalıplama makinesinde gerçekleştirilmiş olup, çalışma sıcaklıkları 250-270 °C arasında tutulmuştur. Enjeksiyon işlemi sırasında, sistemde uygulanan basınç

700-800 bar olarak belirlenmiş, kalıp içindeki bekleme süresi ise 15 sn olarak uygulanmıştır. Bu aşamalar sonucunda, cam elyaf takviyeli PA 6.6 matrisine midye ve kalsit ilavesiyle üretilen kompozitler, test ve karakterizasyon süreçleri için hazırlanmıştır.

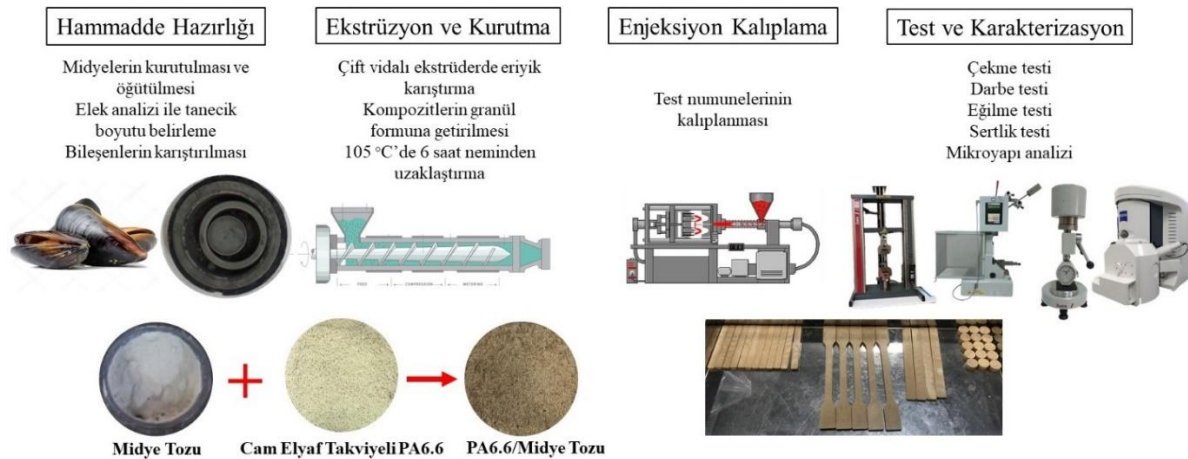
Tablo 2. Polimer kompozitlerin karışım oranları (ağırlıkça %) (Mixture ratios of polymer composites (by weight %))

Gruplar	PA 6.6 (%35 cam elyaf)	Midye tozu	Ticari kalsit
1	100	-	-
2	90	10	-
3	80	20	-
4	70	30	-
5	90	-	10
6	80	-	20
7	70	-	30

2.3. Test Yöntemleri (Testing Methods)

Kompozit numunelerin mekanik ve mikro yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli testler uygulanmıştır. Tüm testler, ilgili ASTM standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiş olup, ölçüm hatalarını minimize etmek ve güvenilir sonuçlar elde etmek amacıyla her test birden fazla numune üzerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen verilerin ortalaması alınmıştır.

Numunelerin çekme özellikleri ASTM D638 standardına uygun olarak belirlenmiştir. Testler, Zwick Z010 çekme test cihazı kullanılarak 50 mm/dk çapraz kafa hızı ve 6 adet numune ile gerçekleştirilmiştir. Bu test ile malzemelerin elastiklik modülü, kopma uzaması ve çekme mukavemeti gibi temel mekanik özellikleri değerlendirilmiştir. Kompozit malzemelerin darbe dayanımını belirlemek için ASTM D256 standardına uygun olarak çentikli Izod darbe testleri uygulanmıştır. Testler, oda sıcaklığında Zwick marka darbe test cihazında ve 6 adet numune ile gerçekleştirilmiştir. Darbe testi, malzemenin sünek-kırılgan geçiş davranışını anlamak ve darbe dayanımını karşılaştırmalı olarak değerlendirmek amacıyla yapılmıştır. Kompozit malzemelerin yüzey sertliği, ASTM D2240 standardına uygun olarak Shore D durometresi kullanılarak ölçülmüştür. Testler, Zwick marka cihaz ile gerçekleştirilmiş olup, malzemenin yüzey özelliklerini daha doğru bir şekilde değerlendirebilmek için numunelerin farklı bölgelerinden 8 ayrı ölçüm alınmıştır. Malzemelerin eğilme özelliklerini belirlemek amacıyla ASTM D730 standardına uygun olarak üç nokta eğme testleri gerçekleştirilmiştir. Testler, Zwick Z010 eğme test cihazı kullanılarak 3 mm/dk eğilme hızı ve 3 adet numune ile yapılmıştır. Bu test ile eğilme mukavemeti ve eğilme modülü gibi parametreler elde edilmiştir. Darbe testi sonrası kompozit numunelerin mikro yapısal karakterizasyonu, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler, Zeiss EVO MA 10 marka SEM cihazında 10 kV ivme gerilimi kullanılarak yapılmıştır. Elektron iletkenliğinin artırılması ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilmesi için numune yüzeyleri ince bir altın/paladyum alaşımı tabakası ile kaplanmıştır. SEM incelemeleri, dolgu partiküllerinin matris içindeki dağılımını, ara yüzey etkileşimlerini ve olası mikro yapısal kusurları gözlemlemek amacıyla yapılmıştır.



Şekil 2. PA6.6/kalsit-midye polimer kompozitlerin üretim akış şeması (Production flowchart of PA6.6/calcite-mussel shell powder polymer composites)

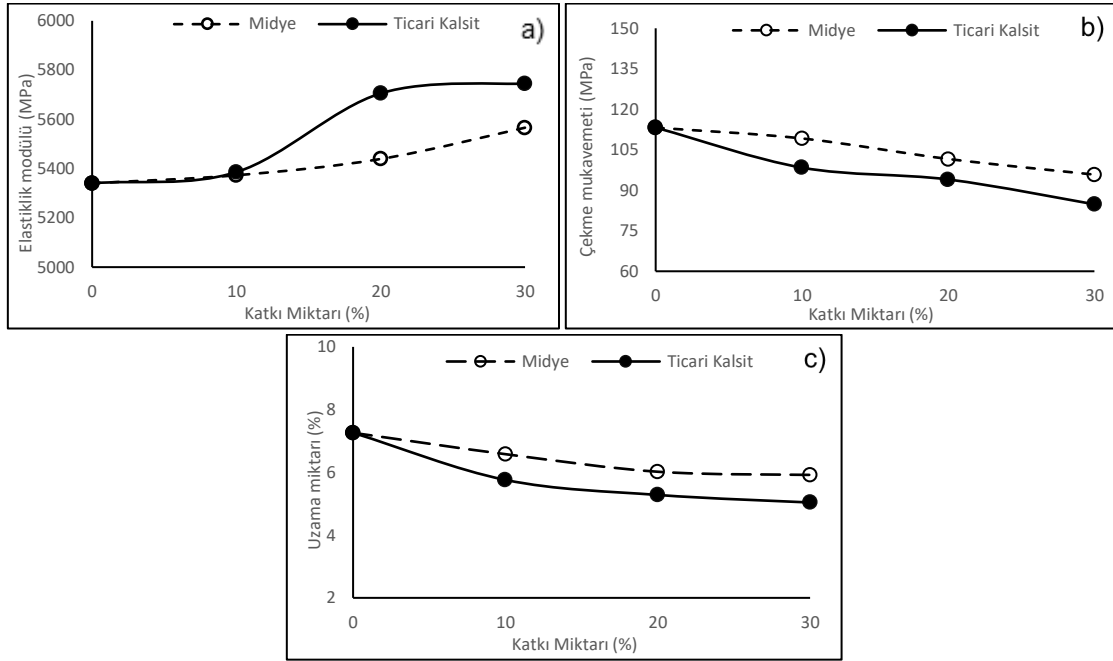
3. Deneyisel Sonuçlar (Experimental Results)

Şekil 3'te sunulan çekme testi sonuçları, %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6 matrisine farklı oranlarda midye tozu ve kalsit ilavesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 3a'da verilen elastiklik modülüne ait grafik incelendiğinde, her iki dolgu malzemesinin de elastiklik modülünde belirli bir artış sağladığı, ancak bu etkinin katkı oranına ve dolgu türüne bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Elastiklik modülü sonuçları incelendiğinde, referans grup olan %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6'nın elastiklik modülü 5340 MPa olarak ölçülmüştür. Midye tozu ilavesinin elastiklik modülü üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, %10 midye tozu içeren grupta bu değer 5373 MPa'a, %20 midye tozu içeren grupta 5439 MPa'a, %30 midye tozu içeren grupta ise 5566 MPa'a yükselmiştir. Bu artış, midye tozunun dolgu malzemesi olarak matrise entegre olmasıyla elastiklik modülünü artırıcı bir etki yarattığını göstermektedir. Benzer şekilde, kalsit katkılı gruplarda da elastiklik modülünde artış gözlenmiştir. %10 kalsit içeren grupta elastiklik modülü 5386 MPa'a yükselirken, %20 kalsit içeren grupta bu değer 5705 MPa'a ulaşmıştır. %30 kalsit içeren grup ise en yüksek elastiklik modülüne sahip olup 5745 MPa olarak ölçülmüştür. Kalsit ilavesinin elastiklik modülüne olan etkisi midye tozuna kıyasla daha belirgin olup, özellikle %20 ve %30 katkı oranlarında önemli bir mekanik iyileşme sağladığı görülmektedir. Elastiklik modülü, bir malzemenin gerilme altında gösterdiği rijitlik derecesini belirleyen önemli bir parametredir ve genellikle sertlik gibi mekanik özelliklerle ilişkilidir. Bu doğrultuda, elastiklik modülündeki artış, malzemenin sertliğinde de bir yükseliş meydana getirebilir. Ancak, bu ilişkinin kesinliği, malzemenin mikro yapısı, dolgu partiküllerinin dağılımı ve matris ile ara yüzey etkileşimleri gibi faktörlerden etkilenmektedir (Fu vd., 2008; Onuoha vd., 2017). Çalışmada, midye tozu ve kalsit ilavesiyle elastiklik modülünde gözlenen artışın, dolgu partiküllerinin polimer matris içerisinde oluşturduğu yapısal değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Midye tozu ve kalsit, inorganik yapıları sayesinde matrise entegre olarak malzemenin rijitliğini artırabilir. Ayrıca elastiklik modülündeki artışın sertlik ile ilişkili olduğu literatürde de belirtilmiştir (Ulutaş, 2025). Bu bağlamda, çalışma kapsamında yapılan sertlik testlerinde gözlenen artış, elastiklik modülündeki yükseliş ile uyumlu bir eğilim göstermiştir.

Şekil 3b'de verilen çekme mukavemeti sonuçlarına göre, referans malzeme olan %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6'nın çekme mukavemeti 113 MPa olarak ölçülmüştür. Midye tozu içeren gruplarda, dolgu oranının artmasıyla birlikte çekme mukavemetinde belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. PA 6.6'ya %10 midye tozu eklenmesiyle çekme mukavemeti 109 MPa'a düşerken, %20 ve %30 midye tozu ilavelerinde bu değer sırasıyla 102 MPa ve 96 MPa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde, kalsit ilavesi de çekme mukavemetini düşürmüş olup, %10, %20 ve %30 kalsit içeren grupların çekme mukavemeti sırasıyla 98 MPa, 94 MPa ve 85 MPa olarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler, midye tozu içeren kompozitlerin çekme mukavemetinin kalsit içeren kompozitlere kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum, midye tozunun kompozit yapı içinde matrisle daha iyi bir ara yüzey etkileşimi sağladığını ve mekanik performansı daha az olumsuz etkilediğini düşündürmektedir. Öte yandan, kalsit içeren gruplarda dolgu oranının artışıyla birlikte çekme mukavemetindeki düşüşün daha belirgin olması, kalsitin polimer matrisle daha zayıf bir bağlanma oluşturabileceğini ya da gevrek yapı özellikleri nedeniyle gerilme altında daha erken kırılmaya sebep olabileceğini göstermektedir. Ayrıca saf polimerlerde bulunan kristallerin genellikle malzemenin sünekliğini ve sertliğini artırdığı bilinmektedir. Ancak, dolgu malzemesi ilavesi polimerin kristallliğini azaltabilir ve bu durum polimerin mekanik özelliklerinde değişimlere neden olabilir. Özellikle yüksek dolgu yüklemeleri, kompozit yapı içerisinde dolgu parçacıkları arasındaki mesafenin azalmasına yol açmaktadır. Bu süreç, sertleşmiş bileşiklerin oluşmasına neden olmakta ve böylece malzemenin çekme yükü taşıma mekanizmasını değiştirmektedir. Akma noktasına kadar gerilim esas olarak sert dolgu parçacıkları tarafından taşınırken, bu noktadan sonra gerilme, polimer zincirlerine ve mikro yapıda oluşan boşluklara (crazing bölgeleri) aktarılmaktadır. Malzemenin gerilme altında bütünlüğünün zayıflaması sonucunda, çekme mukavemetinde azalma görülmektedir (Kundu vd., 2004; Yadav vd., 2023). Şahin ve arkadaşlarının çalışmasında, midye kabuğu takviyesinin çekme dayanımını başlangıçta artırdığı, ancak oran arttıkça dayanımın azaldığı belirtilmiştir. Bu durum, sert parçacıkların polimer matrisindeki moleküler hareketliliği kısıtlaması ve parçacık-polimer ara yüzeyindeki güçlü etkileşimlerin malzemenin deformasyona karşı direncini artırmasıyla açıklanmaktadır. Ancak, belirli bir takviye oranının aşılmasıyla birlikte parçacıkların homojen dağılımı bozulmakta ve aglomerasyon meydana gelmektedir. Bu aglomerasyon, parçacıkların birbirine yapışarak daha büyük yapılar oluşturmaya ve böylece gerilme yoğunluğunun artmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak, ara yüzey etkileşimlerinin azalması ve yerel gerilme yoğunluğunun artması, çekme dayanımında düşüşe yol açmaktadır (Şahin vd., 2022).

Şekil 3c'de sunulan kopma uzaması sonuçları, %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6 matrisine farklı oranlarda midye tozu ve kalsit ilavesinin mekanik özellikler üzerindeki etkisini göstermektedir. Grafik incelendiğinde, her iki dolgu malzemesinin de kopma uzamasında belirli bir azalma sağladığı, ancak bu etkinin katkı oranına ve dolgu türüne bağlı olarak değiştiği gözlemlenmiştir. Kopma uzaması sonuçları incelendiğinde, referans grup olan %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6'nın kopma uzaması %7,3 olarak ölçülmüştür. Midye tozu ilavesinin kopma uzaması üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, %10 midye tozu içeren grupta bu değer %6,6, %20 midye tozu içeren grupta %6, %30 midye tozu içeren grupta ise %5,9 düşmüştür. Bu azalma, midye tozunun dolgu malzemesi olarak matrise entegre

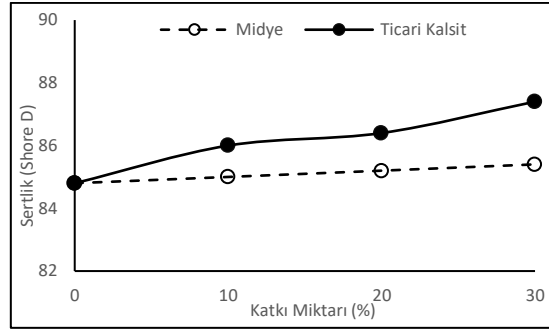
olmasıyla malzemenin esnekliğinin kısıtlandığını ve kopma uzamasının azaldığını göstermektedir. Benzer şekilde, kalsit katkılı gruplarda da kopma uzamasında belirgin bir azalma gözlenmiştir. %10 kalsit içeren grupta kopma uzaması %5,6 düşerken, %20 kalsit içeren grupta bu değer %5,3, %30 kalsit içeren grupta ise %5,1 gerilemiştir. Kalsit ilavesinin kopma uzamasına olan etkisi midye tozuna kıyasla daha belirgin olup, özellikle %20 ve %30 katkı oranlarında kopma uzamasının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Bu durum, kalsitin sert ve rijit yapısının malzemenin esnekliğini daha fazla sınırladığını ve dolayısıyla kopma uzamasını daha fazla kısıtladığını göstermektedir. Kopma uzaması, bir malzemenin deformasyon kabiliyetini ve esnekliğini belirleyen önemli bir parametredir. Bu doğrultuda, kopma uzamasındaki azalma, malzemenin rijitliğinde artışa işaret edebilir. Ancak, kopma uzamasındaki azalma, elastiklik modülündeki artışla tutarlı sonuçlar sergilemiş ve dolgu malzemelerinin malzeme rijitliğini artırdığı görülmüştür. Bu durum, dolgu partiküllerinin matris içinde hareketi kısıtlaması ve deformasyon kapasitesini azaltmasıyla açıklanabilir. Özellikle kalsit içeren gruplarda daha belirgin olan bu azalma, kalsitin midye tozuna kıyasla daha sert ve rijit bir yapı sergilemesiyle ilişkilendirilmektedir (Owuamanam ve Cree, 2020).



Şekil 3. PA 6.6/kalsit-midye tozu polimer kompozitlerin çekme testi sonuçları (Tensile test results of PA6.6/calcite-mussel shell powder polymer composites)

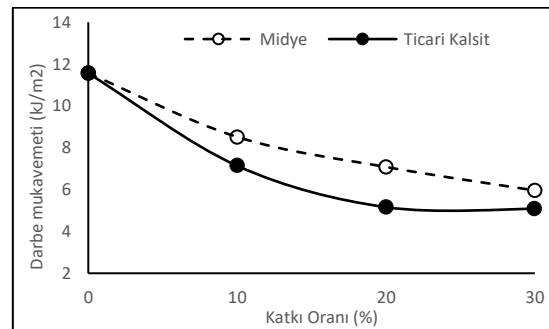
Şekil 4'te verilen sertlik sonuçlarına göre, farklı oranlarda midye tozu ve kalsit ilavesinin cam elyaf takviyeli PA 6.6'nın sertlik özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Referans olarak kullanılan grup 1 için ölçülen sertlik değeri 84,8 Shore D olarak belirlenmiştir. Midye tozu ilavesi yapılan gruplarda sertlik değerlerinde kademeli bir artış gözlemlenmiştir. %10 midye tozu içeren grup 2'de sertlik değeri 85 Shore D olarak ölçülürken, %20 midye tozu içeren grup 3'te 85,2 Shore D'ye, %30 midye tozu içeren grup 4'te ise 85,4 Shore D'ye yükselmiştir. Bu artış, midye tozunun kompozit matris içerisindeki takviye edici etkisine bağlı olarak sertlik değerlerinde belirgin bir iyileşme sağladığını göstermektedir. Ancak, midye tozu ilavesiyle elde edilen sertlik artışının sınırlı olduğu ve artış eğiliminin nispeten düşük olduğu dikkate alınmalıdır. Kalsit ilavesi yapılan gruplarda ise sertlik değerlerindeki artışın daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. %10 kalsit içeren grup 5'te sertlik 86,1 Shore D olarak ölçülmüş olup, %20 kalsit içeren grup 6'da bu değer 86,4 Shore D'ye, %30 kalsit içeren grup 7'de ise 87,4 Shore D'ye ulaşmıştır. Kalsit ilavesiyle elde edilen bu artış, kalsitin polimer matris içerisindeki sertleştirici etkisinin midye tozuna kıyasla daha belirgin olduğunu göstermektedir. Elde edilen sertlik sonuçları, elastiklik modülü bulgularıyla da tutarlılık göstermektedir. Daha önce belirlenen elastiklik modülü değerlerindeki artış eğilimi, sertlik sonuçlarında da gözlemlenmiştir. Bu durum hem midye tozu hem de kalsit ilavesinin kompozit yapının rijitliğini artırdığına ve dolayısıyla sertlik değerlerinde yükselmeye neden olduğuna işaret etmektedir. Özellikle kalsit katkısının sertlik üzerindeki daha belirgin etkisi, dolgu malzemesinin partikül yapısına atfedilebilir. Kalsitin daha küçük partikül boyutuna sahip olması, polimer matrisi içinde daha homojen bir dağılım sağlayarak sertliği artırmış olabilir. Küçük partiküller, polimer zincirleri arasındaki hareketliliği kısıtlayarak elastik deformasyonu azaltmış ve yük aktarımını daha etkin hale getirmiştir (Akaluzia vd., 2021). Fu vd. (2008) çalışmasında, farklı dolgu maddeleri kullanılarak partikül boyutunun polimer kompozitlerin sertlik ve mukavemet özellikleri üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmada, CaCO_3 içeren kompozitlerde daha küçük nanoparçacıkların, daha büyük nanoparçacıklara kıyasla daha yüksek Young modülü sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca, polimer matrisine sert inorganik dolgu maddelerinin eklenmesinin, dolgu malzemelerinin sertliğinin organik polimerlerden önemli

ölçüde yüksek olması nedeniyle kompozit modülünü artırdığı vurgulanmıştır. Kompozit malzemelerin sertliğinin ve modülünün, artan parçacık yüklemesi ile istikrarlı bir şekilde yükseldiği de ifade edilmiştir. Bu bulgular, çalışmamızda elde edilen sertlik testi sonuçları ile tutarlılık göstermektedir.



Şekil 4. PA 6.6/kalsit-midye tozu polimer kompozitlerin sertlik değerleri (Hardness values of PA6.6/calcite-mussel shell powder polymer composites)

Şekil 5'te sunulan darbe mukavemeti test sonuçları, farklı oranlarda midye tozu ve kalsit ilavesinin %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6'nın mekanik özellikleri üzerindeki etkisini ortaya koymaktadır. Kontrol grubu olarak değerlendirilen ve herhangi bir ek dolgu malzemesi içermeyen grup 1; 11,6 kJ/m² darbe mukavemeti göstermiştir. Bu değer, ilave edilen dolgu malzemelerinin varlığıyla azalma eğilimi sergilemektedir. Midye tozu içeren gruplar incelendiğinde, dolgu oranının artmasıyla darbe mukavemetinde belirgin bir düşüş gözlemlenmiştir. %10 midye tozu içeren grup 2; 8,5 kJ/m² darbe mukavemeti göstermiştir. %20 midye tozu içeren grup 3'te bu değer 7,1 kJ/m²'ye gerilerken, %30 midye tozu içeren grup 4 en düşük darbe mukavemetine sahip olup 5,9 kJ/m² olarak belirlenmiştir. Bu eğilim, midye tozu ilavesinin matris fazı içerisindeki bağlanma mekanizmasını değiştirdiğini ve cam elyaf takviyesinin sağladığı bütünlüklü yapıyı zayıflatmış olduğunu göstermektedir. Benzer şekilde, ticari kalsit içeren gruplarda da dolgu miktarının artışına paralel olarak darbe mukavemetinde azalma gözlenmiştir. %10 kalsit içeren grup 5; 7,1 kJ/m², %20 kalsit içeren grup 6; 5,2 kJ/m² ve %30 kalsit içeren grup 7 ise 5,1 kJ/m² darbe mukavemeti göstermiştir. Kalsit içeren grupların darbe dayanımı, midye tozu içeren gruplara kıyasla daha düşük seviyelere inmiştir. Bu durum, ticari kalsitin matris fazı ile etkileşimi ve yüzey özelliklerinin midye tozuna kıyasla farklı olmasından kaynaklanıyor olabilir. Genel olarak hem midye tozu hem de kalsit takviyesi matris içindeki dağılımı ve ara yüzey etkileşimleri ile ilişkilendirilebilir. Midye kabuğu, kalsite kıyasla daha gözenekli ve biyojenik bir yapıya sahip olup, az miktarda organik bileşenler ve mineraller içerebilir. Bu durum, polimer matrisiyle daha iyi ara yüzey etkileşimleri oluşturmaya ve mekanik özelliklere farklı şekilde etki etmesine neden olabilir (Badayman ve Kasapoğlu, 2006). Kalsit ile karşılaştırıldığında, midye tozu içeren grupların darbe mukavemetinin daha yüksek olması, midye tozunun matris ile daha uyumlu bir bağlanma sergilediğini düşündürmektedir. Polimer kompozitlerde dolgu malzemesi olarak midye tozu veya ticari kalsit ilavesiyle darbe mukavemetinin düşmesi, partikül boyut dağılımının heterojen olması ve aglomerasyon oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Heterojen partikül dağılımı, matriste homojen bir yük transferi sağlamayı zorlaştırarak yerel gerilme birikimlerine yol açabilir. Bu durum, malzemenin sünekliğini azaltarak darbe esnasında çatlak oluşumunu ve ilerlemesini hızlandırabilir (Ulutaş ve Taşdemir, 2024). Yüksek konsantrasyondaki takviye partiküllerinin polimer kompozitlerinde olumsuz etkilere yol açabileceği yapılan çalışmalarda vurgulanmıştır. Artan partikül oranı, kompozitlerde aglomerasyon eğilimlerini artırır. Agrege olmuş parçacıklar numunelerde çok sayıda kusur ve gerilim konsantrasyon merkezi üretilmesine neden olabilir ve bu durum nihai özelliklerin zayıflamasına yol açar. Ayrıca, takviye ve polimer matrisi arasındaki uyumsuzluklar, mekanik özelliklerin zayıflamasına ve kırılma seviyesinin artmasına yol açar. Yüksek dolgu oranları, zayıf ara yüzeylerin oluşmasına neden olur ve bu da kırılma mekanizmasını daha kırılma hale dönüştürür. Sonuç olarak, kompozit malzeme darbe enerjisini yeterince absorbe edemez (Zare, 2016).



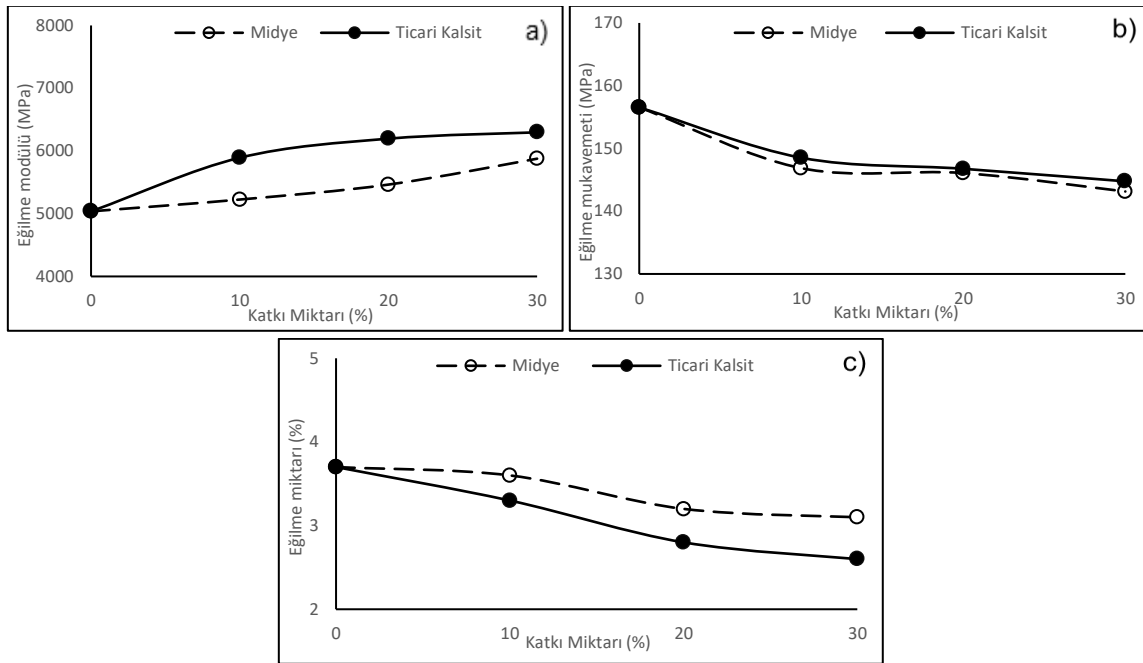
Şekil 5. PA 6.6/kalsit-midye tozu polimer kompozitlerin darbe mukavemeti değerleri (Impact strength values of PA6.6/calcite-mussel shell powder polymer composites)

Şekil 6a'da verilen eğilme modülü sonuçlarına göre, cam elyaf takviyeli PA 6.6'ya ilave edilen midye tozu ve kalsit, malzemenin mekanik özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemiştir. Eğilme modülü, bir malzemenin elastikiyetini ve deformasyona karşı direnç gösterme yeteneğini ölçen önemli bir parametre olup, elde edilen veriler bu katkı maddelerinin etkilerini yansıtmaktadır. İlk olarak, %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6'nın eğilme modülü değeri 5037 MPa olarak ölçülmüştür. Midye tozu eklenen gruplarda ise eğilme modülünde sırasıyla artışlar gözlemlenmiştir. %10 midye tozu içeren grupta eğilme modülü 5225 MPa, %20 midye tozu içeren grupta 5464 MPa ve %30 midye tozu içeren grupta ise 5877 MPa olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, midye tozunun, doğal bir malzeme olarak, kompozit yapının mekanik dayanımını artırıcı bir etkisi olduğunu göstermektedir. Kalsit ilavesi de benzer şekilde malzemenin mekanik özelliklerini geliştirmiştir. %10 kalsit içeren grupta eğilme modülü 5891 MPa, %20 kalsit içeren grupta 6196 MPa ve %30 kalsit içeren grupta ise 6296 MPa olarak belirlenmiştir. Kalsit, ticari bir malzeme olmasına rağmen, midye tozundan daha yüksek bir eğilme modülü değeri elde edilmesine olanak sağlamıştır. Bu, kalsitin kompozit yapının mekanik özellikleri üzerinde daha güçlü bir etkisi olduğunu ve özellikle yüksek oranlarda ilave edildiğinde eğilme modülünde belirgin bir iyileşme sağladığını göstermektedir. Sonuç olarak, her iki katkı maddesi de PA 6.6'nın mekanik dayanımını artırmış, ancak kalsit ilavesi midye tozuna göre daha belirgin bir iyileşme sağlamıştır. Bu bulgular, her iki malzemenin özellikle de kalsitin, kompozit materyallerin mekanik özelliklerini geliştirmek için etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir. Ayrıca, çekme modülü sonuçları da eğilme modülü ile benzer bir eğilim göstermiştir, bu da her iki parametrenin katkı maddelerinin etkisiyle paralel bir şekilde geliştiğini doğrulamaktadır.

Eğilme mukavemeti, bir malzemenin kırılmadan önce dayanabileceği maksimum yükü gösteren önemli bir parametredir. Çalışmada, %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6'ya eklenen midye tozu ve kalsit katkılarının eğilme mukavemetine etkisi incelenmiştir. Şekil 6b'de verilen grafikte, grup 1 için eğilme mukavemeti 156 MPa olarak ölçülmüştür. Midye tozu ilavesiyle yapılan gruplarda ise eğilme mukavemeti sırasıyla grup 2; 147 MPa, grup 3; 146 MPa ve grup 4; 143 MPa olarak belirlenmiştir. Midye tozunun ilavesiyle eğilme mukavemetinde gözle görülür bir azalma olmasına rağmen, bu azalma istatistiksel olarak kayda değer bir fark yaratmamıştır. Kalsit ilavesiyle yapılan gruplarda ise grup 5; 148 MPa, grup 6; 147 MPa ve grup 7; 145 MPa değerlerine ulaşmıştır. Kalsit ve midye tozu içeren gruplar arasındaki eğilme mukavemeti değerleri birbirine oldukça yakın olup, her iki katkı maddesinin de benzer etkiler yarattığı gözlemlenmiştir.

Eğilme miktarı, malzemenin mekanik yük altındaki deformasyon kapasitesini belirleyen önemli bir parametredir. Şekil 6c'de, midye tozu ve ticari kalsit ilavesinin %35 cam elyaf takviyeli PA 6.6'nın eğilme miktarı üzerindeki etkisini gösteren grafik verilmiştir. Grup 1 (%35 cam elyaf takviyeli PA 6.6) için eğilme miktarı %3,7 olarak ölçülmüştür. Midye tozu katkılı kompozitlerde bu değer, grup 2 (%10 midye tozu) için %3,6, grup 3 (%20 midye tozu) için %3,2 ve grup 4 (%30 midye tozu) için %3,1 olarak belirlenmiştir. Midye tozu miktarındaki artışa bağlı olarak malzemenin eğilme deformasyon kapasitesinin kademeli olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, kalsit içeren gruplarda da deformasyon miktarında düşüş meydana gelmiştir. Grup 5 (%10 kalsit) %3,3, grup 6 (%20 kalsit) %2,8 ve grup 7 (%30 kalsit) %2,6 eğilme miktarına sahiptir. Kalsit takviyesi, midye tozu içeren gruplara kıyasla daha düşük deformasyona neden olmuştur. Elde edilen veriler, çekme testinde ölçülen deformasyon miktarını belirleyen % uzama değerleriyle benzer bir eğilim sergilemektedir. Kalsit ilavesinin malzemeye kazandırdığı sertlik ve yüksek elastiklik modülü, deformasyon miktarındaki azalmanın temel sebepleri arasında değerlendirilebilir.

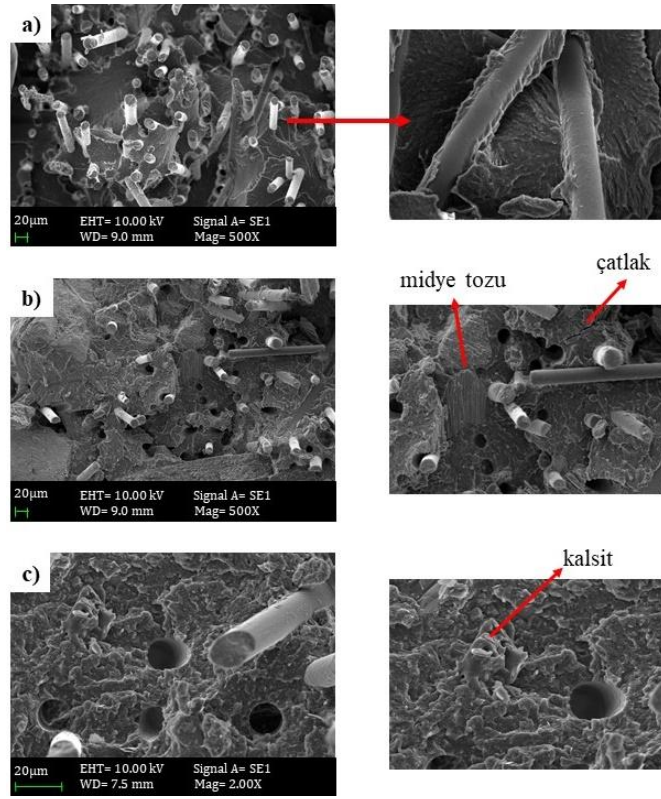
Betancout ve Cree çalışmasında, 63 µm ve 32 µm boyutlarındaki yumurta kabukları farklı oranlarda (5, 10 ve 20 ağırlıkça %) PLA matrisine eklenmiş ve elde edilen kompozitlerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Yumurta kabukları önce yıkanıp kurutulmuş, ardından bilyalı değirmende ince toz haline getirilmiş ve çift vidalı ekstrüder kullanılarak enjeksiyon kalıplama için granül hale getirilmiştir. Çalışmada farklı partikül boyutlarının etkisine odaklanılmış ve özellikle eğilme özellikleri üzerine detaylı analizler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, eğilme dayanımı %10 dolgu oranına kadar artış göstermiş, ancak daha yüksek dolgu oranlarında azalma gözlenmiştir. Öte yandan, eğilme modülünde dolgu oranıyla birlikte sürekli bir artış saptanmış ve %20 dolgu oranında yaklaşık %136'lık bir artış raporlanmıştır. Özellikle 32 µm boyutundaki yumurta kabuğu partikülleri kullanılan kompozitlerin hem eğilme dayanımı hem de eğilme modülü açısından daha üstün mekanik performans sergilediği belirtilmiştir. Yüksek dolgu oranlarında ve daha büyük partikül boyutlarında gözlenen mukavemet kayıpları ise, elektrostatik ve Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle oluşan partikül aglomerasyonuna bağlanmıştır. Ayrıca, çekme modülündeki artış, daha sert dolgu malzemesinin varlığına; eğilme modülündeki artış ise kompozitin deformasyona karşı direncinin artmasına atfedilmiştir (Betancourt ve Cree, 2017). Benzer şekilde, Ashok ve arkadaşlarının çalışmasında da ortalama 25 µm boyutundaki yumurta kabuğu tozları PLA matrisine %1-5 oranlarında eklenmiş ve %4'ün üzerindeki dolgu oranlarında mekanik özelliklerde düşüşler gözlenmiştir. Bu düşüşlerin, dolgu partikülleri arasında meydana gelen Van der Waals etkileşimlerinin neden olduğu aglomerasyon sonucu oluştuğu belirtilmiştir (Ashok vd., 2014).



Şekil 6. PA 6.6/kalsit-midye tozu polimer kompozitlerin eğilme testi sonuçları (Flexural test results of PA6.6/calcite-mussel shell powder polymer composites)

Şekil 7’de, maksimum yüklemelerde dolgu içeren polimer kompozitlere ait SEM görüntüleri sunulmaktadır. Şekil 7a’da verilen grup 1 numunesine (%35 cam elyaf takviyeli PA 6.6) ait SEM görüntüsünde, PA 6.6 matris yüzeyinde cam elyafların oluşturduğu dik yönde birkaç boşluk gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, cam elyafların yüzeyinde polimer kalıntıları mevcuttur. Bu durum, cam elyaf ile PA 6.6 matrisi arasındaki güçlü ara yüzey etkileşimini ve yüksek mekanik özelliklerin bu kuvvetli bağlanmadan kaynaklandığını göstermektedir (Kunishima vd., 2021). Şekil 7b ve 7c’de sırasıyla grup 4 (%30 midye tozu içeren kompozit) ve grup 7 (%30 ticari kalsit içeren kompozit) numunelerine ait SEM görüntüleri verilmiştir. Polimer kompozitler, dolgulara herhangi bir yüzey işlemi uygulanmadan, heterojen boyut dağılımına sahip dolgu parçacıkları içerecek şekilde üretilmiştir. Daha önce gerçekleştirilen elek analizi ile dolgu malzemelerinin parçacık boyut dağılımı belirlenmiş olup, SEM görüntülerinde de farklı büyüklüklerde dolgu parçacıklarının varlığı net bir şekilde gözlemlenmektedir. Şekil 7b’de, midye tozu içeren numunede aglomerasyondan kaynaklanan parçacık kümelenmeleri ve mikro çatlak oluşumu tespit edilmiştir. Midye tozu içeren kompozitlerde, SEM görüntüleri CaCO_3 açısından zengin prizmatik tabakaların varlığını göstermektedir. Ayrıca, yumuşakça kabuğu kaynaklı tozların (midye, istiridye, deniz tarağı kabukları) düzensiz şekilli ve çok açılı morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu tür morfolojilerin, matris içindeki dolgu dağılımını ve polimer-dolgu etkileşimini doğrudan etkileyebileceği düşünülmektedir (Gigante vd., 2020). Ticari kalsit içeren kompozitlere ait SEM görüntülerinde de heterojen dolgu dağılımı gözlemlenmiştir. Grup 1 ile karşılaştırıldığında, dolgu içeren kompozitlerde daha fazla lif boşluğu tespit edilmiştir. Bu durum, dolgu parçacıklarının cam elyaf ile polimer matrisi arasındaki ara yüzey yapışmasını azaltmasıyla ilişkilendirilebilir. Özellikle, dolgu parçacıklarının ara yüzeyde homojen bir şekilde dağılmaması ve cam elyaf-matris etkileşimini zayıflatması, bu boşlukların oluşumuna katkıda bulunmuş olabilir. Bununla birlikte, literatürde belirtildiği gibi, dolgu parçacıklarının polimer matrisi içinde yeterli yüzey enerjisine sahip olmaması, polimer-dolgu ara yüzeyinde gerilim birikimine ve mekanik özelliklerde düşüşe neden olabilmektedir (Shah vd., 2018; Xu vd., 2024).

Genel olarak, midye tozu ve ticari kalsit ilavesinin, cam elyaf ile polimer matrisi arasındaki etkileşimi belirli ölçüde azalttığı ve bunun sonucunda daha fazla ara yüzey boşluğu oluşumuna yol açtığı görülmüştür. Dolguların yüzey modifikasyonu veya daha kontrollü bir boyut dağılımı sağlanması, bu olumsuzlukları minimize edebilir ve polimer-dolgu ara yüzey uyumunu iyileştirebilir.



Şekil 7. PA 6.6/kalsit-midye tozu polimer kompozitlerin mikroyapı fotoğrafları (Microstructure images of PA6.6/calcite-mussel shell powder polymer composites)

5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Bu çalışmada, midye tozu ve ticari kalsit katkılı %35 cam elyaf içeren PA 6.6 kompozitlerinin mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Yapılan deneysel testler, kullanılan katkılarının kompozit malzemenin özellikleri üzerinde belirgin etkiler yarattığını ortaya koymuştur. Yapılan testler ve gözlemler doğrultusunda, her iki dolgu malzemesinin de elastiklik modülünde belirli bir artışa yol açtığı ancak bu etkinin dolgu oranı ve dolgu türüne bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir. Elastiklik modülündeki artış, malzemenin rijitliğinin arttığını ve dolayısıyla sertlik gibi mekanik özelliklerde de yükselme olduğunu göstermektedir. Midye tozu ve kalsit ilavesinin polimer matris içindeki yapısal değişimleri artırarak rijitliği yükselttiği, bununla birlikte midye tozunun kalsite göre daha uyumlu bir etkileşim sağladığı gözlemlenmiştir. Midye tozu içeren numunelerde sertlik artışı, elastiklik modülündeki yükselme ile uyumludur. Çekme testi sonuçlarına bakıldığında, her iki dolgu malzemesinin de kopma uzamasında belirgin bir azalma sağladığı ancak bu etkinin kalsit içeren numunelerde daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Kalsitin sert yapısı, malzemenin esnekliğini sınırlayarak kopma uzamasını azaltmıştır. Bu durum, elastiklik modülündeki artışla paralel bir şekilde rijitliğin artmasını gösterirken, dolgu malzemelerinin polimer matrisinin deformasyon kapasitesini kısıtlamasıyla açıklanabilir. Özellikle kalsit, midye tozuna kıyasla daha sert bir yapı sergileyerek kopma uzamasını daha fazla sınırlamaktadır. Ayrıca midye tozu içeren gruplarda dolgu oranı arttıkça çekme mukavemetinde belirgin bir azalma gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, midye tozunun kalsit içeren kompozitlere kıyasla daha yüksek çekme mukavemeti sağladığı görülmüştür. Bu durum, midye tozunun polimer matrisle daha iyi bir etkileşim oluşturduğunu ve dolayısıyla mekanik özelliklerde daha az olumsuz etkiye yol açtığını göstermektedir. Kalsit içeren numunelerde ise dolgu oranının artışıyla birlikte çekme mukavemetindeki düşüş daha belirgin olmuştur. Bu durum, kalsitin polimer matrisiyle daha zayıf bir etkileşim oluşturabileceğini veya daha gevrek bir yapıya sahip olduğunu düşündürmektedir. Sertlik testleri, elastiklik modülündeki artış ile paralel olarak her iki dolgu malzemesinin sertliği artırdığına işaret etmektedir. Özellikle kalsit, küçük partikül boyutları sayesinde polimer matrisinde daha homojen bir dağılım sağlayarak sertlik değerlerinde daha belirgin bir artış sağlamıştır. Kalsitin polimer zincirleri arasındaki hareketliliği kısıtlayarak elastik deformasyonu azalttığı ve yük aktarımını daha etkin hale getirdiği anlaşılmaktadır. Darbe mukavemeti testlerinde, dolgu malzemelerinin varlığı, kompozitlerin darbe mukavemetinde bir azalmaya yol açmıştır. Kalsit içeren grupların darbe mukavemeti midye tozu içeren gruplara göre daha düşük seviyelere gerilemiştir. Bu durum, ticari kalsitin matris fazı ile etkileşimi ve yüzey özelliklerinin midye tozuna kıyasla farklı olmasından kaynaklanıyor olabilir. Dolgu malzemesinin partikül boyutunun heterojenliği, aglomerasyon oluşumu ve yüzey etkileşimlerinin zayıf olması, darbe mukavemetinde düşüşe yol açmıştır. SEM analizleri, her iki dolgu malzemesinin polimer matrisi ile etkileşimlerinde önemli farklar ortaya koymuştur. Midye tozu içeren kompozitlerde aglomerasyon nedeniyle partikül kümelenmeleri ve mikro çatlak oluşumu gözlemlenmiş, ayrıca midye tozu içeren gruplarda CaCO_3

açısından zengin prizmatik tabakalar bulunmuştur. Ticari kalsit içeren kompozitlerde ise heterojen dolgu dağılımı ve daha fazla boşluk tespit edilmiştir. Bu, dolgu malzemelerinin homojen olmayan dağılımı ve yüzey etkileşimlerdeki zayıflamanın, mekanik özelliklerde zayıflamalara yol açtığını göstermektedir.

Sonuç olarak, genel mekanik performans ve dayanıklılık açısından, %20 midye tozu katkılı kompozit optimum dengeyi sağlayan en uygun seçenektir. Eğer rijitlik öncelikliyse, %20-30 kalsit katkılı kompozitler tercih edilebilir; ancak bu durumda çekme mukavemetindeki azalma göz önünde bulundurulmalıdır. Hem midye tozu hem de kalsit, elastiklik modülünü ve sertliği artırırken kopma uzaması ve çekme mukavemetini düşürmektedir. Bu nedenle, dolgu malzemelerinin uygun oranlarda, homojen bir boyut dağılımı ve yüzey etkileşimleri sağlanarak dağıtılması, mekanik özelliklerin daha da iyileştirilmesi için kritik öneme sahiptir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Adeniyi, A. G., Ighalo, J. O., Onifade, D. V. 2019. Banana and Plantain Fiber-Reinforced Polymer Composites. *Journal of Polymer Engineering*, 39(7), 597-611. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0085>
- Aguele, F. O., Madufor, C. I., Adekunle, K. F. 2014. Comparative Study of Physical Properties of Polymer Composites Reinforced with Uncarbonised and Carbonised Coir. *Open Journal of Polymer Chemistry*, 4(3), 73-82. <https://doi.org/10.4236/ojpcchem.2014.43009>
- Ajith S., Sivapragasam C., Arumugaprabu V., Bharathan M., Bharathan M., Deeliban C. 2019. Mechanical Properties of Fiber Reinforced Polymer Composites. *International Journal of Recent Technology and Engineering*, 8(4S2), 264-267. <https://doi.org/10.35940/ijrte.D1054.1284S219>
- Akaluzia, R. O., Edoziuno, F. O., Adediran, A. A., Odoni, B. U., Edibo, S., Olayanju, T. M. A. 2021. Evaluation of the effect of Reinforcement Particle Sizes on the Impact and Hardness Properties of Hardwood Charcoal Particulate-Polyester Resin Composites. *Materials Today: Proceedings*, 38, 570-577. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.980>
- Altun, M., Karteri, İ., Güneş, M. 2017. Grafen Katkılı Odun-Plastik Nanokompozitlerinin Elektromanyetik Özellikleri ve Elektromanyetik Kalkanlama Etkinliği Karşılaştırmalı Çalışması. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 20(1), 38-38. <https://doi.org/10.17780/ksujes.304082>
- Ashok, B., Naresh, S., Reddy, K.O., Madhukar, K., Cai, J., Zhang, L., Rajulu, A.V. 2014. Tensile and Thermal Properties of Poly (Lactic Acid)/Eggshell Powder Composite Films. *Int. J. Polym. Anal. Charact*, 19, 245-255.
- Ayrılmış, N., Taşdemir, M., Akbulut, T. 2017. Water Absorption and Mechanical Properties of PP/HIPS Hybrid Composites Filled with Wood Flour. *Polymer Composites*, 38(5), 863-869. <https://doi.org/10.1002/pc.23647>
- Badayman, M., Dinçel Kasapoğlu, E. 2006. Evaluation of Mussel Shell Properties and Powder. *Anadolu bil meslek yüksekokulu dergisi*, 18(68), 177-187. https://doi.org/10.17932/IAU.ABMYOD.2006.005/abmyod_v18i68003
- Betancourt, N., Cree, D. 2017. Investigation on the Properties of Brown Eggshell Powder Filled Poly (Lactic Acid) Composites. In *Proceedings of the 2017 Canadian International Conference on Composites (CANCOM)*, Ottawa, ON, Canada, 1-8.
- Beylergil, B., Tanoğlu, M., Aktaş, E. 2019. Poliamid 6/6 (PA 66) Mikrofiberler ile Toklaştırılmış Tabakalı Kompozitlerin Mod-I Delaminasyon Direncinin İstatiksel Analizi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(1), 429-435. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.517158>
- Bodros, E., Baley, C. 2008. Study of the Tensile Properties Of Stinging Nettle Fibres (*Urtica dioica*). *Materials Letters*, 62(14), 2143-2145. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.034>
- Boran Torun, S. 2021. Bazı Çevresel Atıkların ve Doğal Liflerin Kompozitlerde Kullanılabilirliği. *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 22(1), 126-133. <https://doi.org/10.17474/artvinofd.768285>
- Cangiotti, J., Scatto, M., Araya-Hermosilla, E., Micheletti, C., Crivellari, D., Balloni, A., Pucci, A., Benedetti, A. 2022. Valorization of Seashell Waste in Polypropylene Composites: An accessible solution to overcome marine landfilling. *European Polymer Journal*, 162, 110877.
- Fu, S.-Y., Feng, X.-Q., Lauke, B., Mai, Y.-W. 2008. Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites. *Composites Part B: Engineering*, 39(6), 933-961. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>
- Gigante, V., Cinelli, P., Righetti, M. C., Sandroni, M., Tognotti, L., Seggiani, M., Lazzeri, A. 2020. Evaluation of Mussel Shells Powder as Reinforcement for PLA-Based Biocomposites. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(15), 5364. <https://doi.org/10.3390/ijms21155364>
- Ismail, R., Cionita, T., Lai, Y. L., Fitriyana, D. F., Siregar, J. P., Bayuseno, A. P., Nugraha, F. W., Muhamadin, R. C., Irawan, A. P., Hadi, A. E. 2022. Characterization of PLA/PCL/Green Mussel Shells Hydroxyapatite (HA) Biocomposites Prepared by Chemical Blending Methods. *Materials*, 15(23), 8641.
- Kaştan A., Yalçın Y., Talaş Ş. 2016. Nano Katkıların Polimerlerin Sürtünme Katsayısına Etkisi. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16, 231-243.
- Kocaman, S., Ahmetli, G., Soğancıoğlu, M. 2018. Doğal Atık Malzemeler ve Biyoçarları ile Biyobozunur Özellikte Yeni Epoksi-bazlı Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 33(2), 261-272. <https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.510034>

- Kolak, M. N., Oltulu, M. 2021. Investigation of Thermal Conductivity Properties of Polymer Based Composites Containing Waste Materials. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 13(2), 310-320. <https://doi.org/10.29137/umagd.822265>
- Kundu, P. P., Biswas, J., Kim, H., Shim, S. E., Choe, S., Lee, D. S. 2004. Effect of calcite and calcite/zeolite hybrid fillers on LLDPE and PP composites. *Advances in Polymer Technology*, 23(3), 230-238. <https://doi.org/10.1002/adv.20013>
- Kunishima, T., Nagai, Y., Bouvard, G., Abry, J.-C., Fridrici, V., Kapsa, P. 2021. Comparison of the tribological properties of carbon/glass fiber reinforced PA66-based composites in contact with steel, with and without grease lubrication. *Wear*, 477, 203899. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203899>
- Onuoha, C., Onyemaobi, O. O., Anyakwo, C. N., Onuegbu, G. C. 2017. Effect of Filler Content and Particle Size on the Mechanical Properties of Corn Cob Powder Filled Recycled Polypropylene Composites. 3(4).
- Owuamanam, S., Cree, D. 2020. Progress of Bio-Calcium Carbonate Waste Eggshell and Seashell Fillers in Polymer Composites: A Review. *Journal of Composites Science*, 4(2). <https://doi.org/10.3390/jcs4020070>
- Shah, A. U. R., Prabhakar, M. N., Wang, H., Song, J. 2018. The Influence of Particle Size and Surface Treatment of Filler on the Properties of Oyster Shell Powder Filled Polypropylene Composites. *Polymer Composites*, 39(7), 2420-2430. <https://doi.org/10.1002/pc.24225>
- Sui, G., Fuqua, M. A., Ulven, C. A., Zhong, W. H. 2009. A Plant Fiber Reinforced Polymer Composite Prepared by a Twin-Screw Extruder. *Bioresource Technology*, 100(3), 1246-1251. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.065>
- Şahin, A. E., Çetin, B., Sinmazçelik, T. 2022. Effect of Mussel Shell Reinforcement on Mechanical and Tribological Behavior of Polyphenylene Sulfide Composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 35(9), 1279-1302. <https://doi.org/10.1177/0892705720930787>
- Thakur, V. K., Thakur, M. K. 2014. Processing and Characterization of Natural Cellulose Fibers/Thermoset Polymer Composites. *Carbohydrate Polymers*, 109, 102-117. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.039>
- Ulutaş, E. 2025. Poliamid-6/Grafen Nano Plaka (GnP) Kompozit Köpüklerin Mekanik, Termal Ve Morfolojik Özellikleri. Doktora. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Ulutaş, E., Taşdemir, M. 2024. Polipropilenin Mekanik Özelliklerine Muz ve Pirinç Kabuğu Tozlarının Etkilerinin İncelenmesi. *İğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 14(3), 1310-1319. <https://doi.org/10.21597/jist.1455636>
- Väisänen, T., Haapala, A., Lappalainen, R., Tomppo, L. 2016. Utilization of Agricultural and Forest Industry Waste and Residues in Natural Fiber-Polymer Composites: A Review. *Waste Management*, 54, 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.037>
- Verma, D., Gope, P. C., Maheshwari, M. K., Sharma, R. K. 2012. Bagasse Fiber Composites-A Review. *J. Mater. Environ. Sci*, 3(6), 1079-1092
- Xie D., Yao S., Cao J., Hu W., Qin Y. 2020. Origin of Calcite Cements and Their Impact on Reservoir Heterogeneity in the Triassic Yanchang Formation, Ordos Basin, China: A combined petrological and geochemical study, *Marine and Petroleum Geology*, 117. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104376>
- Xu, J., Mucalo, M. R., Pickering, K. L. 2024. Bioinspired Surface Modification of Mussel Shells and Their Application as a Biogenic Filler in Polypropylene Composites. *Composites Part C: Open Access*, 15, 100520. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2024.100520>
- Yadav, R., Singh, M., Shekhawat, D., Lee, S.-Y., Park, S.-J. 2023. The Role of Fillers to Enhance the Mechanical, Thermal, and Wear Characteristics of Polymer Composite Materials: A Review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 175, 107775. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107775>
- Yurdakul, K. 2011. Kalsiyum Karbonat Dolgulu Polietilen Filmlerinin Hazırlanması ve Geçirgenlik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zare, Y. 2016. Study of Nanoparticles Aggregation/Agglomeration in Polymer Particulate Nanocomposites by Mechanical Properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 84, 158-164. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.01.020>