



Estimation of dielectric parameters of LDPE/PANI composite films depending on temperature and PANI additive concentration by GRNN

Mehmet Kılıç^{1*}, Önder Eyecioğlu², Zeynep Güven Özdemir¹, Ümit Alkan³

¹Department of Physics, Yıldız Technical University, Istanbul, 34220, Turkey

²Department of Civil Engineering, Nişantaşı University, Istanbul, 34398, Turkey

³Department of Computer Engineering, İstanbul Gelişim University, İstanbul, 34215, Turkey

Highlights:

- GRNN model for the estimation of dielectric parameters of LDPE/PANI composites was investigated.
- Dielectric parameters depending on temperature and PANI additive were estimated with the accuracy varying between 93% and 99%.
- GRNN model can suggest optimum PANI additive level and working temperature for LDPE/PANI composites.

Keywords:

- Generalized regression neural networks
- Dielectric spectroscopy
- Polyethylene
- Polyaniline

Article Info:

Research Article

Received: 09.05.2018

Accepted: 03.12.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.422448

Correspondence:

Author: Mehmet Kılıç

e-mail:

mekilic@yildiz.edu.tr

phone: +90 212 383 43 03

Graphical/Tabular Abstract

Since estimate made with generalized regression neural networks (GRNN) provide both time and cost savings, application of GRNN to many disciplines including geotechnical engineering, stock market forecasts, weather predictions, etc. become very important in recent years. Particularly, the widespread use of GRNN in the field of physics and materials science will provide a significant advantage in time-consuming and costly processes.

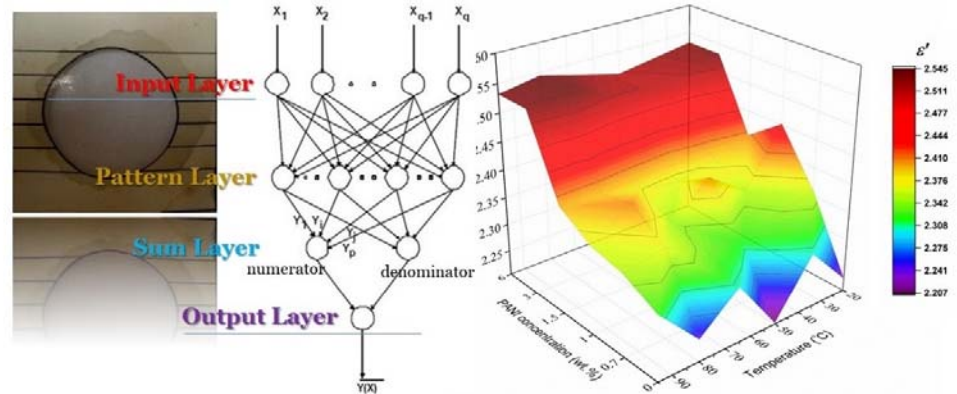


Figure A. The application of GRNN method in prediction of static dielectric constant.

Purpose: This work is devoted to investigate the accuracy of estimation of dielectric parameters of polymer/polymer composite dielectric materials by GRNN.

Theory and Methods:

Low Density Polyethylene/Polyaniline (LDPE/PANI) films with the PANI contribution of 0.7 wt.%, 1 wt.% and 3 wt.% were produced by using hot press molding technique. The dielectric parameters (ϵ' and ϵ'') of the LDPE/PANI films were determined for 20 °C, 50 °C and, 80 °C by dielectric spectroscopy measurements realized by an impedance analyzer between 100 Hz – 6.75 MHz frequency interval. The generalized regression neural networks (GRNN) method was applied to estimate the dielectric parameters of both experimentally prepared LDPE/PANI films for different temperatures (35 °C, 65 °C and 95 °C) and experimentally unproduced LDPE/PANI films consisting of PANI in the wt.% of 1.5 and 6 for the temperature interval of 20-95 °C.

Results:

As a result of comparison of experimental data and GRNN results, it was determined that GRNN is a reliable method for estimating dielectric parameters.

Conclusion:

It was concluded that the optimum PANI additive level for and the optimum working temperature for LDPE films can be determined for various technological applications without any experimental production by using GRNN model.



DYPE/PANI kompozit filmlerin sıcaklığa ve PANI katkı konsantrasyonuna bağlı olarak dielektrik parametrelerinin GRSA ile tahmini

Mehmet Kılıç^{1*}, Önder Eyecioğlu², Zeynep Güven Özdemir¹, Ümit Alkan³

¹Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, İstanbul, 34220, Türkiye, mekilic@yildiz.edu.tr,

²Nişantaşı Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34398, Türkiye,

³İstanbul Gelişim Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Bilgisayar Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 34215, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- DYPE/PANI kompozitlerin dielektrik parametrelerinin tahmininde GRSA modelinin uygunluğu araştırılmıştır
- Sıcaklığa ve PANI katkısına bağlı olarak dielektrik parametreler %93-%99 arasında değişen doğrulukla tahmin edilmiştir
- GRSA modelinin DYPE/PANI kompozitler için optimum PANI katkı düzeyi ve çalışma sıcaklığı önerilebileceği gösterilmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 09.05.2018

Kabul: 03.12.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.422448

Anahtar Kelimeler:

Genelleştirilmiş regresyon
sinir ağı,
dielektrik spektroskopisi,
polietilen,
polianilin

ÖZET

Bu çalışmada, düşük yoğunluklu polietilenin (DYPE) kompleks dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenlerinin (ϵ' ve ϵ'') hem polianilin (PANI) katkısına hem de sıcaklığa bağlı değişimlerinin, geliştirilmiş regresyon sinir ağları (GRSA) metoduyla yüksek doğrulukla tahmin edilebileceği gösterilmiştir. Bunun için öncelikle, saf DYPE ve kütlece % 0,7, %1 ve %3 PANI katkılı DYPE/PANI kompozitler hazırlanmış ve ilgili numunelerin 20°C, 50°C ve 80°C'de ϵ' ve ϵ'' bileşenlerinin frekansa bağlı değişimleri dielektrik spektroskopisi yöntemiyle deneysel olarak belirlenmiştir. Ardından, dielektrik parametrelerin tahmin değerlerine karşılık gerçek değerlerine göre çizilen grafikler yardımıyla, GRSA modelinin ilgili parametrelerin tayinindeki başarı performansı $R_{\epsilon'} = 0,9998$ ve $R_{\epsilon''} = 0,9365$ olarak tespit edilmiştir. Bu noktadan hareketle, GRSA modeli önce mevcut numunelerin 35°C, 65°C ve 95°C sıcaklıklarda frekansa bağlı olarak ϵ' ve ϵ'' bileşenlerinin değişimini tahmin etmekte kullanılmıştır. Ardından, deneysel olarak hiç üretilmemiş iki farklı kompozit için (%1,5 ve %6 PANI katkılı DYPE) 20°C, 35°C, 50°C, 65°C, 80°C ve 95°C'de ϵ' ve ϵ'' bileşenlerinin frekansa bağlı değişimleri GRSA metodu ile önerilmiştir. Böylece, deneysel olarak üretilmeyen bu numunelerin sıcaklığa ve frekansa bağlı dielektrik parametreleri belirlenmiştir.

Estimation of dielectric parameters of LDPE/PANI composite films depending on temperature and PANI additive concentration by GRNN

H I G H L I G H T S

- GRNN model for the estimation of dielectric parameters of LDPE/PANI composites was investigated
- Dielectric parameters depending on temperature and PANI additive were estimated with the accuracy varying between 93% and 99%
- GRNN model can suggest optimum PANI additive level and working temperature for LDPE/PANI composites

Article Info

Research Article

Received: 09.05.2018

Accepted: 03.12.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.422448

Keywords:

Generalized regression
neural networks,
dielektrik spektroskopisi,
polyethylene,
polianiline

ABSTRACT

In this study, it has been shown that the variation of the real and imaginary components of the complex dielectric function of low density polyethylene (LDPE) with both the polyaniline (PANI) additive and temperature can be predicted with high accuracy by generalized regression neural networks (GRNN) method. First of all, pure LDPE and 0.7 wt.%, 1 wt.% and 3 wt.% PANI doped LDPE/PANI composites were prepared and the variations of ϵ' and ϵ'' components of the samples with frequency were determined at 20°C, 50°C and 80°C by dielectric spectroscopy. Then, with the help of the actual values versus predicted values of the dielectric parameters graphics, the success performance of the GRNN model for determining the related parameters was determined as $R_{\epsilon'} = 0.9998$ and $R_{\epsilon''} = 0.9365$. From this point, the GRNN model was first used to estimate the variation of the ϵ' and ϵ'' components with respect to frequency at 35°C, 65°C and 95°C for the existing samples. Then, the variations of the ϵ' and ϵ'' components with frequency of the two composites (1.5 % and 6 % PANI doped LDPE), which were not produced experimentally, were proposed at 35°C, 50°C, 65°C, 80°C and 95°C by GRNN model. Thus, the dielectric parameters depending on the temperature and frequency for these samples, which have not been produced experimentally, were determined.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: zguven@yildiz.edu.tr, onder.eyecioğlu@nisantasi.edu.tr, ualkan@gelisim.edu.tr /

Tel: +90 212 383 43 03

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Elektriksel iletkenlik açısından yalıtkan olan polietilen (PE), gerek düşük maliyeti ve üretim kolaylığı, gerekse de yüksek ısı ve elektrik yalıtımı kabiliyetleri ile birlikte, kuvvetli mekanik ve optik özellikleri nedeniyle dünyada en fazla miktarda üretilen ve yaygın olarak kullanılan polimerdir. Tüm dünyada üretilen polimerlerin yaklaşık %64'üne karşılık gelen PE, kimyasallara karşı da yüksek dirence sahip olması nedeniyle, endüstrinin pek çok alanında yaygın kullanıma sahiptir [1-3]. PE polimeri yapı sektöründen tarımsal filmlere, biyomedikal ürünlerden atık saklama ve ambalaj malzemelerine kadar geniş bir kullanım alanına sahiptir [4-8]. Son yıllarda ise, elektrik yalıtım malzemeleri olarak polimerlerin kullanımı hızla artmaktadır. Özellikle yalıtım malzemesi olarak, elektrik iletim kablolarında polietilen kullanılmaktadır. Son dönemde, PE, polipropilen (PP) vb. polimerlerin elektriksel özelliklerini incelemeye ve kullanım alanına uygun şekilde onların elektriksel yalıtım özelliklerini geliştirmeye yönelik teorik ve deneysel çalışmalar büyük bir ivme kazanmıştır. Özellikle son otuz yılda akademik ve ARGE çalışmaları, saf polimerlere farklı dolgu malzemesi katkısı yapılarak elektrik, mekanik ve ısıl performanslarının iyileştirilmesi ve kullanım amacına uygun modifiye kompozitler üretimine yönelmiştir [9-13]. Bu bakımdan iletken bir polimer olan PANI, polistiren (PS), polietilen (PE), polipropilen (PP) gibi termoplastik polimerler için dikkat çekici bir dolgu malzemesidir. PANI, düşük maliyeti, hafif, esnek ve kolay işlenebilir olması gibi üretim avantajlarının yansın, ayarlanabilir elektriksel ve elektrokimyasal özellikleri, çevresel koşullar altındaki kararlılığı, korozyona dayanımı ile teknolojik uygulamalarda kullanım açısından ön plana çıkmaktadır [14, 15]. PANI, polimer esaslı kompozitlerin mekanik, elektriksel ve termal özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [16-18]. Polimer/PANI karışımları ise yaygın olarak elektronik aygıt ve bileşenlerinde, kaplamalarda ve yapı sektöründe kullanım potansiyeline sahiptir [19].

Çok geniş bir kullanım alanı olan bu tip saf ve katkılı termoplastik polimerlerin elektriksel özelliklerinin farklı koşullar (farklı katkı polimerleri, katkı miktarları, sıcaklık vb.) altında nasıl bir değişim gösterdiğinin bilinmesi oldukça önemlidir. Amaca yönelik malzeme üretimi; numune hazırlanması, hazırlanan numunenin kullanım koşulları altındaki testi, test sonuçlarına göre numunenin yeniden tasarımı gibi zaman alıcı ve maliyeti yüksek süreçleri içermektedir. Bunun yerine, malzeme ve deneysel koşulların parametrelerini kullanarak oluşturulacak bir model yardımıyla nümerik hesap, benzetim veya benzer malzeme ve ölçüm sonuçlarından yola çıkılarak yapılacak tahmin metodu ile hiç üretilmemiş malzemeler için herhangi bir işletme koşulları altındaki olası güvenilir sonuçlar elde edilebilir. Böylece zaman ve maliyet açısından büyük kazançlar sağlanacaktır. Bu açıdan yapay sinir ağları (YSA) güvenilir sonuç eldesi için başvurulabilecek modellerin başında gelmektedir. Bilindiği üzere, insan beynini veya biyolojik sinir sistemini taklit ederek çalışan YSA, bir eğitim setinden çözümü öğrenerek (örnek; bir deneysel çalışmanın

başlangıç parametreleri ve sonuç değerleri), herhangi bir durum için olası sonuçları veren güncel bir tahmin metodudur [20]. YSA, ele alınan problemin matematiksel veya fiziksel ilişkilerinin açık bir formülasyonuna ihtiyaç duymadan, verideki kalıpları ve ilişkileri tespit ederek herhangi bir programlama yapmaksızın deneyim (eğitim) yoluyla olası sonuçların tahminini yapar. YSA'nın, bir model hakkında önceden bilgi sahibi olmaksızın doğrusal olmayan karmaşık sistemleri modelleme esneklikleri ve yetenekleri, YSA'ya geniş bir uygulanabilirlik kazandırmaktadır. Bu nedenlerle son yıllarda YSA, kütle spektrumlarının simülasyonu, iyon etkileşim kromatografisi, yalıtkan malzemelerin dielektrik parametrelerinin belirlenmesi, nano teknoloji, nükleer manyetik rezonans spektrumlarının simülasyonu, elektronik uygulamalar, biyo-konsantrasyon faktörünün tahmini, reaksiyon hızındaki çözücü etkisi gibi çok çeşitli fiziksel ve kimyasal problemler için kullanılmıştır [21-24]. Bunların yanı sıra, YSA'nın tipta tümör tespiti konusunda yaygın uygulamaları olduğu bilinmektedir [25, 26]. Son yıllarda katı ve sıvı malzeme ile bileşiklerin dielektrik parametrelerinin belirlenmesinde YSA yönteminin kullanımı yaygınlaşmaktadır [27-29]. Örneğin; Yu vd. [30], YSA ile 92 farklı polimer numune için elektriksel kayıp tanjantı tahmini yapmışlar ve sonuçları deneysel verilerle kıyaslamışlardır. YSA sonuçlarının deney sonuçlarıyla yüksek oranda uyumlu ($R_{\text{eğitim}} = 0,939$ ve $R_{\text{test}} = 0,902$) olduğunu rapor etmişlerdir. Benzer şekilde, İnal vd. [31] tarafından yürütülen başka bir çalışmada polyelester malzemelerin sıcaklık ve frekans parametrelerine bağlı olarak dielektrik sabiti ve kayıp faktörü gibi dielektrik parametrelerinin belirlenmesinde YSA metodu kullanılmıştır.

Bu çalışmada, saf DYPE (düşük yoğunluklu polietilen) ve PANI katkılı (kütlece %0,7; %0,1; %3,0 oranlarında) DYPE kompozit filmlerin dielektrik spektroskopisi tekniği ile frekansa bağlı kompleks dielektrik fonksiyonlarının gerçek ve sanal bileşenleri 20°C, 50°C ve 80°C'deki sıcaklıklarında deneysel olarak belirlenmiştir. İlgili deneysel sonuçlar kullanılarak %1,5 ve %6 PANI katkılı kompozitlerin 20°C - 95°C sıcaklık aralığındaki ve diğer üretilmiş filmlerin 35°C, 65°C ve 95°C'deki sıcaklıklardaki dielektrik parametrelerinin tahmini YSA metodu ile yapılmıştır.

2. DENEYSEL VE TEORİK METOTLAR (EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS)

2.1 Malzemeler ve Numunelerin Hazırlanışı (Materials and Preparation of The Samples)

Bu çalışmada 105°C erime sıcaklığına ve 0,919 g/cm³ yoğunluğa sahip DYPE polimeri ana matris polimeri olarak, erime sıcaklığı 330°C'den büyük olan ve 1,36 g/mL yoğunluğuna sahip PANI polimeri ise katkı yapılan polimer olarak kullanılmıştır. DYPE ve PANI polimerleri sırasıyla Petkim Petrokimya Holding A.Ş. (Ürün no: I22-19T) ve Sigma-Aldrich (Ürün no: 556459) firmalarından temin edilmiştir.

Önce granül halindeki DYPE polimeri mekanik öğütücü yardımıyla toz haline getirilmiştir. Ardından, DYPE polimerine kütlece % 0,7 ; %1 ve %3 oranlarında, yine toz halindeki PANI polimeri mekanik olarak katılmış ve her bir karışım mekanik öğütücüde karıştırılarak, homojen toz karışımları elde edilmiştir. Hazırlanan bu karışımlar, çapı 2,4 cm olan dairesel kalıpların içine yerleştirilerek 20 dakika boyunca 135°C sıcaklıkta ısı işleme maruz bırakılmıştır. Bu ısı işleme takiben, kalıp içinde eriyik haline gelen her bir karışım, aynı sıcaklıkta 15 MPa basınca ayarlanan hidrolik preste yaklaşık 10 dakika bekletilmiştir. Preste bekletilen numuneler presten çıkarılır çıkarılmaz, hemen soğuk su içine konularak aniden soğutulmuştur. Böylelikle, 65–96 µm aralığında değişen kalınlıklara sahip saf DYPE ve DYPE/PANI kompozit film numuneler elde edilmiştir.

2.2. Temel Dielektrik Parametreler ve Empedans Analizör ile Gerçekleştirilen Deneysel Ölçümler

(Fundamental Dielectric Parameters and Experimental Measurements Performed with Impedance Analyzer)

Bu çalışmada, empedans spektroskopisi yardımıyla, ilgili numunelerin alternatif akıma (a.c.) verdiği yanıt, frekansa bağlı olarak kompleks dielektrik fonksiyonunun (ϵ^*) gerçek ve sanal bileşenleri (ϵ' ve ϵ'') bağlamında belirlenmiştir. Bilindiği üzere, kompleks dielektrik fonksiyon, $i = \sqrt{-1}$ olmak üzere

$$\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (1)$$

eşitliği ile tanımlıdır. Dielektrik fonksiyonun gerçek kısmı malzemenin enerji depolamayabilme kabiliyetini temsil ederken; sanal bileşeni genellikle malzeme içindeki polarizasyondan kaynaklanan enerji kaybına karşılık gelmektedir.

Bu çalışmada hazırlanan tüm filmler için HP 4194A Empedans Analizör sistemi yardımıyla frekansa bağlı dielektrik parametre ölçümleri 20°C, 50°C ve 80°C sıcaklıklarında ve 100 Hz – 6,75 MHz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Veriler ölçüm esnasında bilgisayara kaydedilmiştir. Ölçümler için yüzey alanı 3,14 cm² olan dairesel altın elektrotlar kullanılmıştır. Tüm dielektrik ölçümler için genel hata %2,5 civarında iken; rms genliği yaklaşık 500 mV olarak seçilmiştir.

2.3. Genelleştirilmiş Regresyon Sinir Ağı (GRSA)

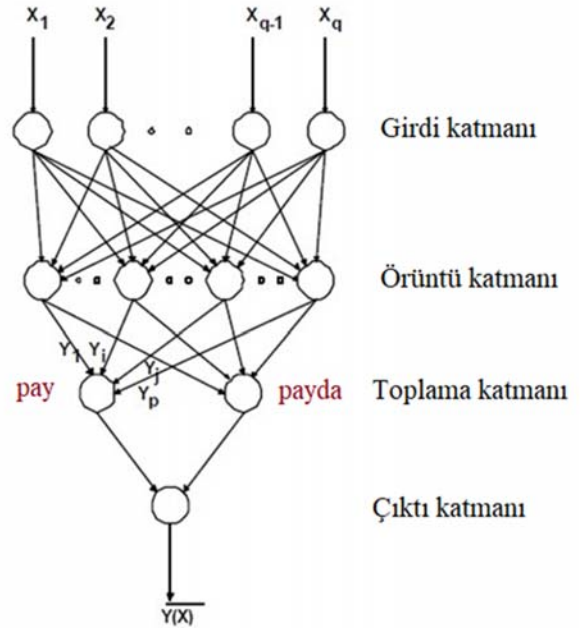
(Generalized Regression Neural Networks (GRNN))

Yapay sinir ağları (YSA) ve Genelleştirilmiş Regresyon Sinir Ağları (GRSA) gibi yapay zekâ (YZ) teknikleri, çok sayıda girdi parametreleri ve bunlara bağlı olarak üretilen çıktıları arasındaki lineer olmayan ilişkiler tahmin etmekte kullanılabilir yararlı matematiksel araçlardır.

GRSA tekniği, 1991 yılında Specht tarafından [32] önerilmiş olan, olasılıksal sinir ağları modellerine dayanan paralel yapıya sahip bir yöntemdir. GRSA, sürekli değişkenlerin lineer veya lineer olmayan ilişkilerinin tahmininde

kullanılabilir güçlü bir tek geçişli öğrenme algoritmasıdır. GRSA, olasılıksal tabanlı bir sinir ağları tekniği olmasından dolayı, daha az sayıda girdi örnekleme seti ile değişkenler arasındaki ilişkiyi tanımlayan fonksiyonları genelleştirebilmektedir. GRSA'nın son derece paralel bir yapıya sahip olması ve tek geçişli bir öğrenme algoritması olmasından dolayı, iteratif bir görev yapısına ihtiyaçları yoktur. Bundan dolayı, yöntemin öğrenme süreci hızlıdır [33]. Bu avantajları nedeni ile GRSA, uygulamada bağımlı ya da bağımsız değişkenlerin, lineer veya lineer olmayan ilişkilerini tahmin için kullanılabilir etkili ve pratik bir yöntemdir.

GRSA blok diyagramı Şekil 1'de verilmiştir. GRSA ağ yapısı, girdi katmanı, örüntü katmanı toplama ve çıktı katmanı olmak üzere dört temel katmana sahiptir. Girdi katmanı, ölçülmüş olan ölçeklenmiş girdi değişkenlerini, ikinci katman olan örüntü katmanında bulunan nöronlara dağıtan katmandır. Örüntü katmanı, üstel tanımlı aktivasyon fonksiyonunun bulunduğu ve Öklidyen mesafenin hesaplandığı katmandır. Bu katmandaki aktivasyon fonksiyonu, girdi örneklerini, lineer olmayan fonksiyonlara dönüştürür. Toplama katmanı iki bölüme oluşur. Bu bölümler; gözlemlenen çıktı değerleri ile aktivasyon fonksiyonlarının çarpımlarının toplamını içeren pay (numerator) ve aktivasyon fonksiyonlarının toplamını içeren payda (denominator) bölümleridir. Toplama katmanında, tahmin edilen çıktı değeri, ağırlık ile çarpılan model katmanı düğümlerinin çıkış değerlerinin toplanmasıyla hesaplanır. Toplama katmanında, model tabakasının düğümlerinin çıktı değerleri ağırlıklar ile çarpılır ve nihayet öngörülen çıktı değerinin hesaplanması için toplanır.



Şekil 1. Genelleştirilmiş regresyon sinir ağları (GRSA)'nın blok diyagramı
(The block diagram of generalized regression neural networks (GRNN))

Çıktı değerlerini $\hat{Y}(X)$ tahmin eden tahmin edici (estimator) fonksiyon;

$$\hat{Y}(X) = \frac{\sum_{i=1}^n Y^i \exp\left(-\frac{D^2}{2\sigma^2}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(-\frac{D^2}{2\sigma^2}\right)} \quad (2)$$

ifadesi ile verilmektedir. Bu ifadede, D^2 , skalar Öklidyen mesafesi, girdi vektörleri (X) ile n adet eğitim (training) vektörleri (X^i) arasındaki farkın ölçüsü olarak tanımlanır.

$$D^2 = (X - X^i)^T (X - X^i) \quad (3)$$

Y^i , çıkış örneğidir ve σ , Gauss fonksiyonu formundaki aktivasyon fonksiyonunun $\left(\exp\left(-\frac{D^2}{2\sigma^2}\right)\right)$ çekirdek

genişliğidir. Bu yöntemde bilinmeyen tek parametre σ parametresidir. Eğitim prosedürü içerisinde, σ parametresinin optimum değeri hatayı minimum yapacak şekilde bulunur. Tüm girdi seti, eğitim seti ve test seti olarak ikiye ayrılır. Çalışmada girdi setinin %20'si rastgele şekilde test veri seti olarak ayrılmıştır.

Çalışmada, uygulanan ağ modelinin tahmini doğruluk performansı ve hata hesabı, belirleme katsayısı (R) ve kare ortalama karekök hata ($RMSE$) değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. R ve $RMSE$ formülleri sırasıyla Eş. 4 ve Eş. 5'de tanımlandığı gibidir:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)(x_i - \bar{x}_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y}_i)^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_i)^2}} \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum \frac{(y_i - x_i)^2}{x_i}} \quad (5)$$

Eş. 4 ve Eş. 5'de yer alan y_i ve x_i sırasıyla tahmin edilen ve gerçek değerleri temsil eder. Çıktı katmanı ise toplama katmanındaki pay (numerator) bölümünün payda (denominator) bölümüne oranı ile sonuç çıktısı üreten tek bir sinir ağı içermektedir.

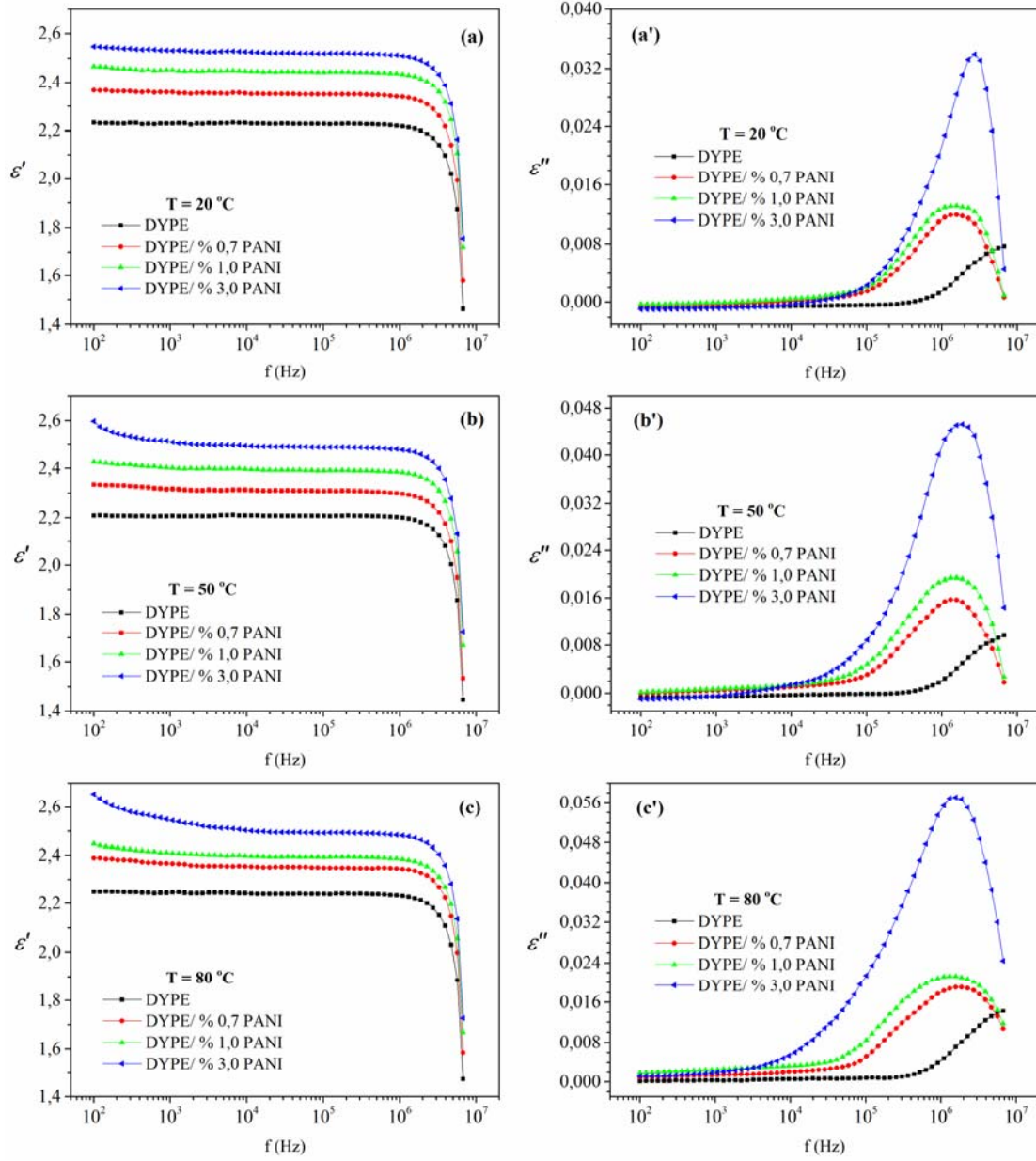
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Empedans analizör ile yapılan deney sonuçlarına göre, saf DYPE ve kütlece farklı yüzdelere PANI katkısı içeren numunelerin, kompleks dielektrik fonksiyonlarının gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri 20°C, 50°C ve 80°C sıcaklıklarında Şekil 2'deki gibidir. Şekil 2(a)'dan da

görülebileceği üzere, oda sıcaklığında saf DYPE de dâhil olmak üzere (20°C) tüm numuneler 100 Hz-2 MHz frekans aralığında frekansla değişmeyen ϵ' değerlerine başka bir deyişle statik dielektrik sabitlerine sahiptirler. Ju ve arkadaşları da, saf DYPE'nin kompleks dielektrik fonksiyonunun gerçek bileşenin 1Hz-1MHz frekans aralığında değerinin değişmediğini rapor etmişlerdir [34]. Bununla birlikte, deney yapılan her sıcaklıkta PANI katkısının artışına bağlı olarak, saf DYPE'nin statik dielektrik sabiti artmıştır. Tablo 1'de f=1 kHz frekansında dielektrik sabitinin katkı ve sıcaklığa bağlı değişimi özetlenmiştir. Tablo 1'den de görüleceği üzere, statik dielektrik sabitinin sıcaklığa ve katkıya bağlı olarak lineer olmayan değişimi söz konusudur. Ayrıca, en yüksek dielektrik sabiti ise %3 PANI katkılı numunede 80°C'de kaydedilmiştir. Kompozit numunelerin kompleks dielektrik fonksiyonunun sanal bileşeninin frekansla değişimleri incelendiğinde, ortam sıcaklığı ne olursa olsun, Tablo 1'den de takip edilebileceği üzere, kompozitlerin maksimum bir dielektrik kayba (ϵ''_{\max}) sahip oldukları görülmektedir. Maksimum ϵ'' değerinin gözlemlendiği relaksasyon frekansının katkı ve sıcaklığa bağlı değişimleri ise Tablo 1'de özetlendiği gibidir. Saf DYPE için, frekans ölçüm aralığında bir relaksasyon tepesi tespit edilememekle birlikte, saf DYPE'ye ait $\epsilon''-f$ eğrisi empedans analizörün ölçüm aralığına denk gelmeyen daha yüksek bir frekansta gözlenebilir olası yüksek olan bir relaksasyon tepesini ima etmektedir.

Bu çalışmada, saf DYPE ve farklı PANI katkı yüzdeleri (%c) için DYPE/PANI filmlerinin, çeşitli sıcaklık (T) değerlerinde kompleks dielektrik fonksiyonun (ϵ' ve ϵ'') gerçek ve sanal bileşenlerin frekansa bağlı (f (Hz)) değişimleri GRSA modeli kullanılarak hesaplanmıştır. GRSA modelinin eğitim girdi seti, dielektrik spektroskopi tekniği ile deneysel olarak elde edilmiştir. GRSA ile yapılan tahminlerde, katkı (PANI) konsantrasyonu (c (%)), ölçüm sıcaklığı (T (°C)) ve ölçüm frekansına (f (Hz)), bağlı olarak değişen ϵ' ve ϵ'' bağımlı değişkenlerinden oluşan toplam 3720 adet veriden oluşan 744 adet girdi seti kullanılmıştır (Bakınız Tablo 2).

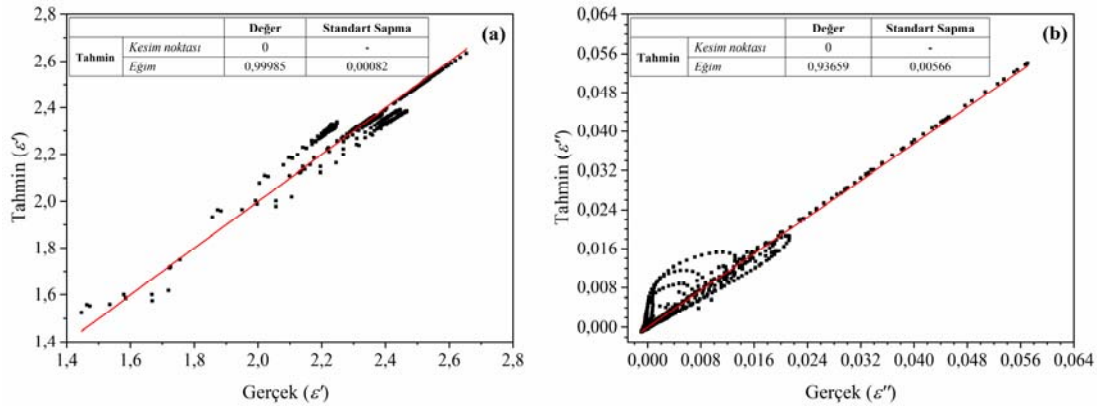
GRSA metodunun eğitimi sonrası, numunelerin dielektrik parametrelerinin frekansa bağılıkları, GRSA metoduyla elde edilmiştir. GRSA modelinin, kompleks dielektrik fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansa, sıcaklığa ve katkıya bağlı olarak tahminindeki başarısı, deneysel (gerçek) değerlerle ile GRSA metodundan elde edilen tahmin değerlerinin karşılaştırılması ile değerlendirilmiştir. ϵ' ve ϵ'' dielektrik parametreleri için GRSA metodunun başarı performansı sırasıyla Şekil 3 (a) ve (b)'deki gibidir. İlgili grafiklerde x-ekseni gerçek değeri ve y-ekseni ise GRSA metoduyla tahmin edilen dielektrik parametre değerlerini göstermektedir. GRSA modelinin ilgili dielektrik parametrelerin tahminindeki doğruluk performansı, belirleme katsayısı (R) ve kare ortalama karekök hata ($RMSE$) değerlerinin Eş. 3 ve Eş. 4 yardımı ile hesaplanmasıyla belirlenmiş olup, değerler Tablo 3'deki gibidir.



Şekil 2. Sıcaklığa ve katkı yüzdesine bağlı olarak ϵ' ve ϵ'' bileşenlerinin frekansla değişimleri
(The variations of ϵ' and ϵ'' components with frequency depending on the temperature and doping concentration)

Tablo 1. $f=1$ kHz 'de statik dielektrik sabitinin ve relaksasyon frekansının (f_r) sıcaklık ve katkı yüzdesiyle değişimleri
(The variations of static dielectric constant at $f=1$ kHz and relaxation frequency (f_r) with temperature and additive percentage)

Numune	Parametre	T=20°C	T=50°C	T=80°C
DYPE	ϵ'	2,228	2,207	2,245
	f_r (Hz)	-	-	-
DYPE/ %0,7 PANI	ϵ'	2,359	2,316	2,366
	f_r (Hz)	$1572,6 \times 10^3$	$1310,5 \times 10^3$	$1572,6 \times 10^3$
DYPE/ %1 PANI	ϵ'	2,452	2,402	2,408
	f_r (Hz)	$1572,6 \times 10^3$	$1310,5 \times 10^3$	$1310,5 \times 10^3$
DYPE/ %3 PANI	ϵ'	2,532	2,510	2,545
	f_r (Hz)	$2717,4 \times 10^3$	$1887,1 \times 10^3$	$1572,6 \times 10^3$



Şekil 3. GRSA modelinin tahmin başarı performansı (The estimation success performance of the GRNN model)

Tablo 2. GRSA eğitim girdi veri seti (GRNN training input data set)

Parametre	Aralık	Ortalama
c (%)	0; 0,7; 1,0; 3,0	1,175
f (Hz)	100–6,76×10 ⁶	6,543×10 ⁵
T (°C)	20; 50; 80	50
ε' (ω)	1,447–2,653	2,347
ε'' (ω)	0,0002–0,0244	0,0061

Tablo 3. GRSA hesaplamalarının belirleme katsayısı (R) ve kare ortalama karekök hata ($RMSE$) değerleri (Coefficient of determination (R) and root mean square error ($RMSE$) values of GRNN calculations)

Dielektrik Parametre	R	$RMSE$
ε'	0,9998	0,0042
ε''	0,9365	0,0017

Şekil 3 ve Tablo 3'deki değerler göz önüne alındığında, GRSA eğitim algoritmasının ε' ile ε'' parametrelerinin tahmini bakımından güvenilir olduğu anlaşılmıştır.

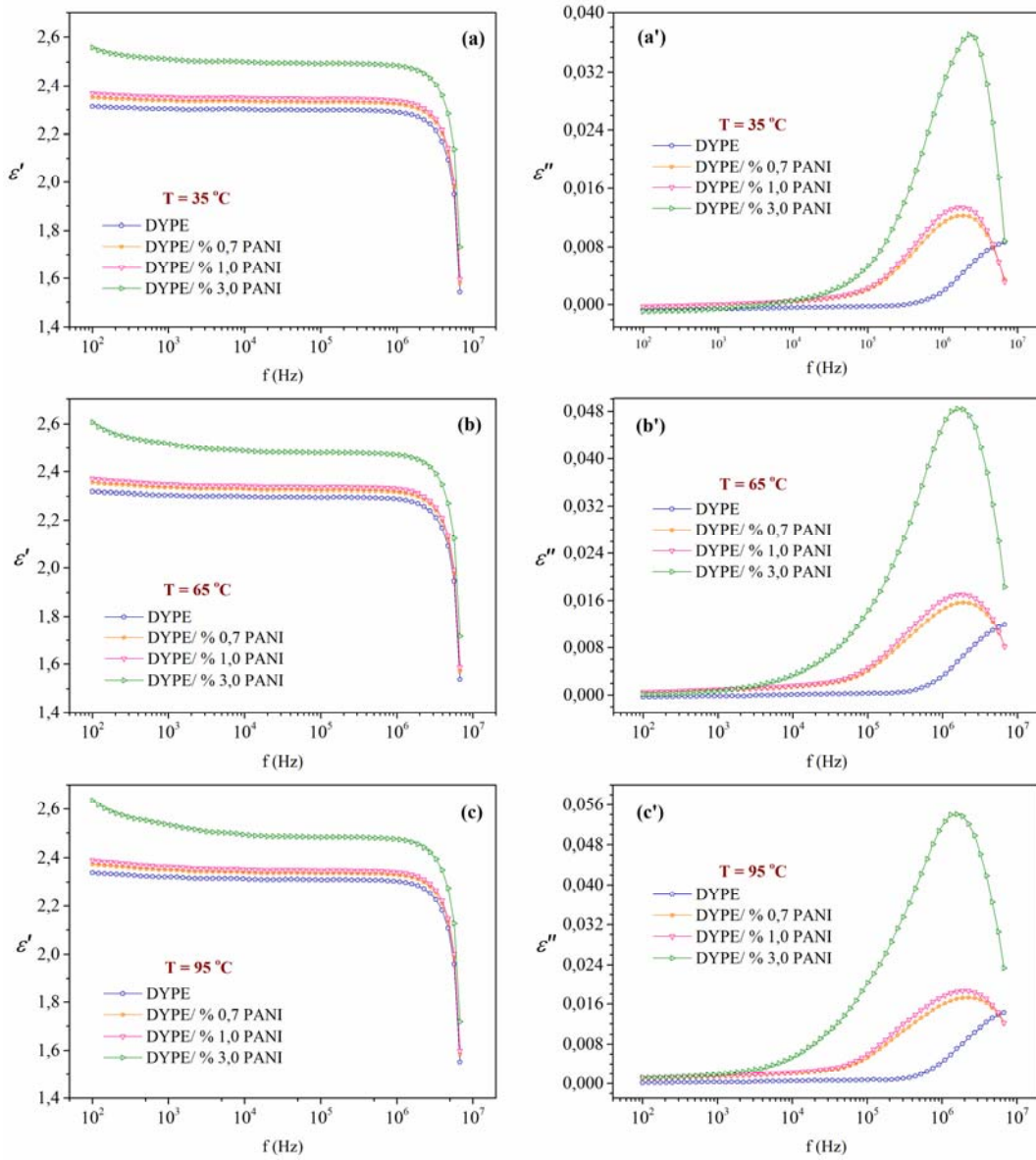
Bu bağlamda, GRSA modeli ilk olarak mevcut numunelerin deneysel olarak ölçülmemiş farklı sıcaklıklardaki (35°C, 65°C ve 95°C) ε' ile ε'' parametrelerinin tahmini için kullanılmıştır. 35°C ve 65°C sıcaklıkları, deneysel veriler açısından interpolasyon bölgesinde iken; 95°C ekstrapolasyon bölgesinden seçilen bir sıcaklığa karşılık gelmektedir. GRSA modeli ile yapılan tahminler sonucu elde edilen grafikler Şekil 4'deki gibidir.

Şekil 4'deki veriler yardımıyla statik dielektrik sabitinin ve relaksasyon frekansının sıcaklık ve katkıya bağlı değişimleri Tablo 4'de verildiği gibidir. Statik dielektrik sabiti Tablo 1'de olduğu gibi 1 kHz frekansında değerlendirilmiştir. Tablo 4'den görüleceği üzere, GRSA modeli sabit sıcaklıkta PANI katkı yüzdesi arttıkça, statik dielektrik sabitinin artmasını önermiştir. Bu öngörü, Tablo 1'de özetlenen deneysel sonuçlarla uyumludur. Benzer şekilde, GRSA modeli PANI katkı yüzdesinin yüksek olduğu numunelerde

sıcaklık arttıkça relaksasyon frekansının kayda değer miktarda değişmeyeceğini öngörmüştür.

Bu çalışmada ikinci olarak, GRSA modeli deneysel olarak hazırlanmamış iki kompozit için (DYPE/ %1,5 PANI ve DYPE/ %6 PANI), 20°C, 35°C, 50°C, 65°C, 80°C ve 95°C sıcaklıklarında, frekansa bağlı ε' ile ε'' parametrelerinin tahmini için kullanılmıştır. İkinci GRSA modeli uygulaması için seçilen %1,5 PANI katkısı, deneysel olarak denemmiş PANI katkı yüzdesleri arasında iken, %6 PANI katkısı yine ekstrapolasyon bölgesine denk gelen bir katkı yüzdesine karşılık gelmektedir. 20°C ile 95°C sıcaklık aralığında ilgili kompozitlerin kompleks dielektrik fonksiyonlarının gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri için, GRSA modelinin öngördüğü grafikler ise Şekil 5'deki gibidir.

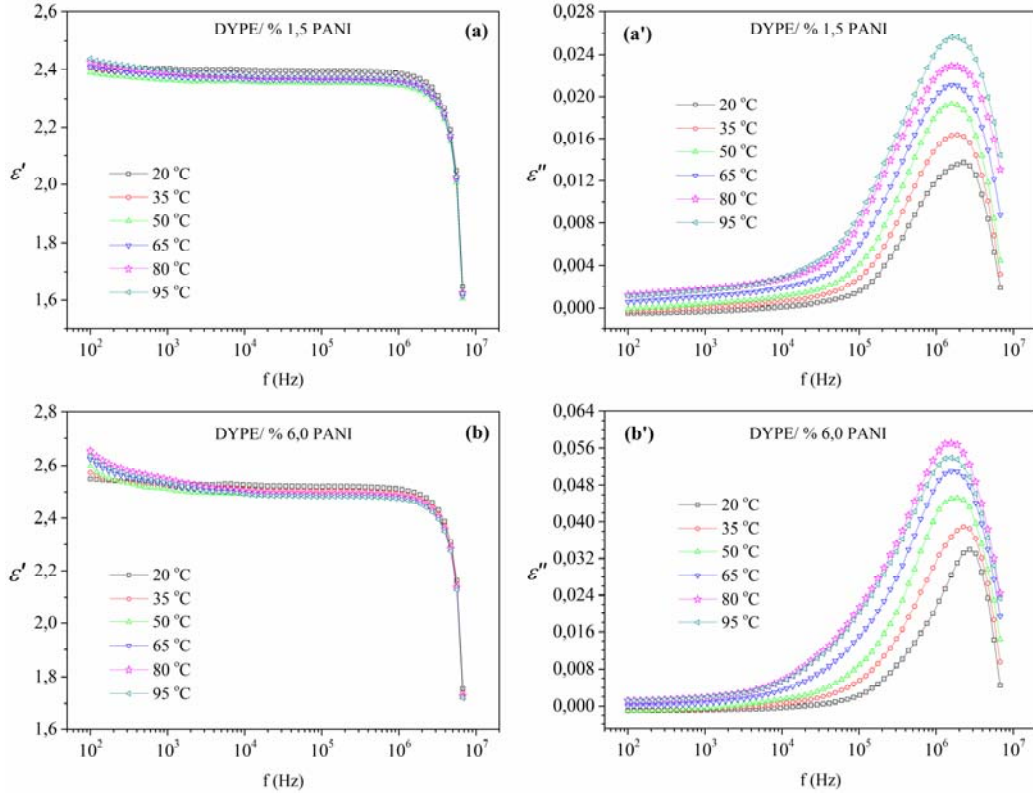
GRSA modeli ile DYPE/1,5%PANI ve DYPE/6%PANI kompozitler için sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak elde edilen veriler yardımıyla, Tablo 5'de yine seçilen sabit bir frekansta ($f=1$ kHz) statik dielektrik sabitinin ve relaksasyon frekansının sıcaklıkla ve katkıyla değişimleri özetlenmiştir. Tablo 5'den de görüleceği üzere, GRSA modeli sabit sıcaklıkta PANI katkı artışına bağlı olarak artan statik dielektrik sabitleri önererek, deneysel sonuçlarla uyumlu bir tahminde bulunmuştur. Bununla birlikte, sabit PANI katkısında sıcaklık arttıkça statik dielektrik sabiti için doğrusal olmayan bir değişim öngörülmüştür. GRSA modelinin bu öngürüsü de, yine deneysel verilerin özetlendiği Tablo 1'deki statik dielektrik sabitinin değişimi ile uygunluk içindedir. Hem deneysel hem de GRSA verileri kullanılarak, 1 kHz frekansında statik dielektrik sabitinin 20°C ile 95°C sıcaklık aralığında, %0'dan %6 'ya kadar değişen PANI katkı yüzdeslerinde değişimi Şekil 6'daki üç boyutlu grafikte gösterilmiştir. Şekil 6'dan da görüleceği üzere, ilgili nokta frekansta (spot frequency) en yüksek statik dielektrik sabiti %6 PANI katkılı DYPE kompozit için 80°C'de 2,545 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, Tablo 5'deki veriler relaksasyon frekansına açısından değerlendirilecek olunursa, GRSA modeli sıcaklık yükseldikçe ve PANI katkı düzeyi arttıkça f_r 'nin hemen hemen hiç değişmeyeceğini öngörmüştür. Bu tahmin yine Tablo 3 ve Tablo 4'deki verilerle uygunluk içindedir.



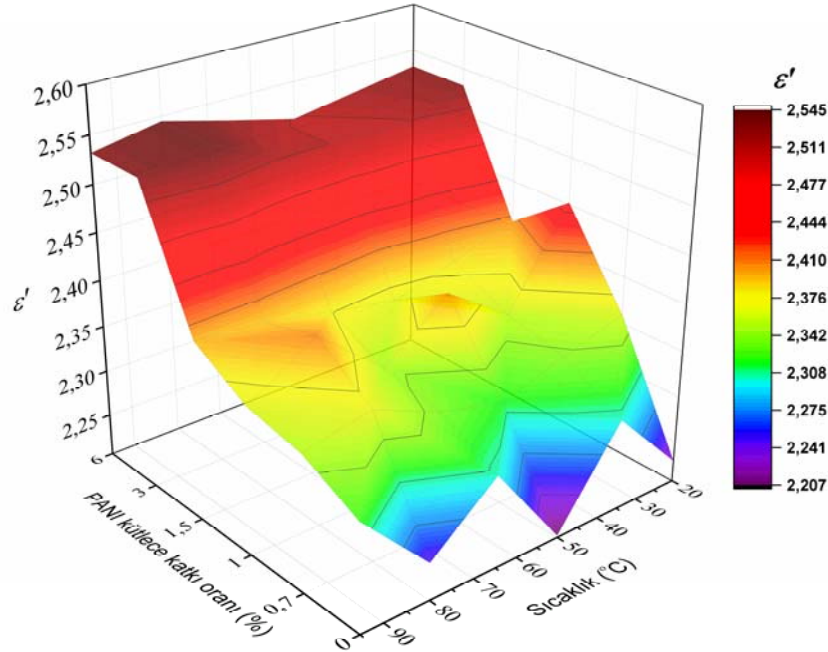
Şekil 4. GRSA metoduyla deneysel olarak ölçülmemiş farklı sıcaklıklarda (35°C, 65°C ve 95°C) PANI katkısına ve frekansa bağlı olarak ε' ve ε'' bileşenlerinin frekansla değişimleri
(The variations of ε' and ε'' components with frequency depending on PANI doping and temperature at different temperatures (35°C, 65°C ve 95°C) that were not measured experimentally by GRNN method)

Tablo 4. $f=1$ kHz 'de statik dielektrik sabitinin ve relaksasyon frekansının (f_r) sıcaklık ve katkıyla değişimleri
(The variations of static dielectric constant at $f=1$ kHz and relaxation frequency (f_r) with temperature and additive)

Numune	Parametre	T=35°C	T=65°C	T=95°C
DYPE	ε'	2,303	2,304	2,321
	f_r (Hz)	-	-	-
DYPE/ %0,7 PANI	ε'	2,339	2,335	2,351
	f_r (Hz)	$1887,1 \times 10^3$	$1887,1 \times 10^3$	$2264,5 \times 10^3$
DYPE/ %1 PANI	ε'	2,354	2,348	2,363
	f_r (Hz)	$1887,1 \times 10^3$	$1887,1 \times 10^3$	$1887,5 \times 10^3$
DYPE/ %3 PANI	ε'	2,510	2,515	2,532
	f_r (Hz)	$2264,5 \times 10^3$	$1572,6 \times 10^3$	$1572,6 \times 10^3$



Şekil 5. Deneysel olarak hazırlanmamış iki kompozit için (DYPE/1,5%PANI ve DYPE/6%PANI) GRSA modeliyle $T=20^{\circ}\text{C}$, 35°C , 50°C , 65°C , 80°C ve 95°C sıcaklıklarında frekansa bağlı olarak ϵ' ve ϵ'' bileşenlerinin değişimleri (The variations of ϵ' and ϵ'' components with frequency at $T=20^{\circ}\text{C}$, 35°C , 50°C , 65°C , 80°C ve 95°C temperatures for the two composites (DYPE/1,5%PANI and DYPE/6%PANI), which were not prepared experimentally, with GRNN method)



Şekil 6. Deneylerden ve GRSA modelinden elde edilen verilerle, sabit 1 kHz frekansta statik dielektrik sabitinin sıcaklık ve PANI katkı yüzdesiyle değişimi (The variations of static dielectric constant at $f=1$ kHz with temperature and PANI additive percentage with the data obtained by experiments and GRNN model)

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu makalede, DYPE polimeri ile DYPE/PANI polimer kompozitleri için, frekansa bağlı olarak kompleks dielektrik fonksiyonun gerçek ve sanal bileşenlerinin tayininde, farklı sıcaklık ve katkı düzeyleri için GRSA modeli ile yüksek doğrulukla tahminlerde bulunulabileceği gösterilmiştir. Bu incelemede saf DYPE ve kütlece % 0,7, %1 ve %3 PANI katkılanmış DYPE/PANI kompozit fimler deneysel olarak hazırlanmış ve empedans analizör ile yapılan ölçümler sonucu, 20°C, 50°C ve 80°C'de ϵ' ve ϵ'' bileşenlerinin frekansa bağlı değişimleri deneysel olarak belirlenmiştir. İlgili deneysel veriler, GRSA modelinde eğitim veri seti olarak kullanılmıştır. Bu aşamayı takiben, GRSA modeli hem mevcut numunelerin farklı sıcaklıklarda (35°C, 65°C ve 95°C) hem de deneysel olarak üretilmemiş %1,5 ve %6 PANI katkılı DYPE kompozitlerin 20-95°C aralığında tüm sıcaklıklardaki ϵ' ve ϵ'' bileşenlerinin frekansa bağlı değişimlerinin tahmininde kullanılmıştır. Elde edilen tüm veriler ışığında, hangi sabit frekansta hangi numunenin hangi sıcaklıkta en yüksek statik dielektrik sabitine sahip olabileceğini gösterir sonuçlar elde edilmiştir. Bu bakımdan, GRSA modeli yardımıyla, deneysel bir üretim yapmadan DYPE'nin dielektrik malzeme olarak kullanılabilmesi için çeşitli teknolojik uygulamalar için optimum PANI katkı düzeyinin ve buna uygun olarak optimum bir çalışma sıcaklığının belirlenebileceği gösterilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Moez A. A., Aly S.S., Elshaer Y.H., Effect of gamma radiation on low density polyethylene (LDPE) films: Optical, dielectric and FTIR studies, *Spectrochimica Acta Part A*, 93, 203–207, 2012.
- Nowak B., Pajak J., Drozd-Brakowicz M., Rymarz G., Microorganisms participating in the biodegradation of modified polyethylene films in different soils under laboratory conditions, *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 65 (6), 757–767, 2011.
- Nand A. V., Ray S., Travas-Sejdic J., Kilmartin P. A., Characterization of antioxidant low density polyethylene/polyaniline blends prepared via extrusion, *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2–3), 903–911, 2012.
- Devilliers C., Fayolle B., Laiarinandrasana L., Oberti S., Gaudichet-Maurin E., Kinetics of chlorine-induced polyethylene degradation in water pipes, *Polym. Degrad. Stab.*, 96 (7), 1361–1368, 2011.
- Causin V., Marega C., Carresi P., Schiavone S., Marigo A., A quantitative differentiation method for plastic bags by infrared spectroscopy, thickness measurement and differential scanning calorimetry for tracing the source of illegal drugs, *Forensic. Sci. Int.* 164 (2-3), 148–154, 2006.
- Shaber E. R., Vertical interpositional augmentation genioplasty with porous polyethylene, *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* 16 (6), 678–681, 1987.
- Lingaraj K., Morris H., Barlett J., Polyethylene thickness in unicompartmental knee arthroplasty, *18 (3)*, 165–167, 2011.
- Schwoppe A. D., Till D. E., Ehntholt D.J., Sidman K.R., Whelan R.H., Schwartz P.S., Reid R.C., Migration of BHT and Irganox 1010 from low-density polyethylene (LDPE) to foods and food-simulating liquids, *Food Chem. Toxicol.* 25 (4), 317–326, 1987.
- Murakami Y., Nemoto M., Okuzumi S., Masuda S., Nagao M., DC conduction and electrical breakdown of MgO/LDPE nanocomposite, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 15, 33–39, 2008.
- Huang R., Xu X., Lee S., Zhang Y., Kim B.-J., Wu Q., High Density Polyethylene Composites Reinforced with Hybrid Inorganic Fillers: Morphology, Mechanical and Thermal Expansion Performance, *Materials*, 6, 4122–4138, 2013.
- Hao W., Shuang J. C., and Jun Z., Surface treatment of LLDPE and LDPE blends by nitric acid, sulfuric acid & chromic acid etching, *Colloid Polymer Science*, 287, 541–548, 2009.
- Gaska K., Xu X., Gubanski S., Kádár R., Electrical, mechanical, and thermal properties of LDPE graphene nanoplatelets composites produced by means of melt extrusion process, *Polymers*, 9 (1), 11 (1–12), 2017.
- Sharma J., Chand N., Bapat M. N., Effect of cenosphere on dielectric properties of low density polyethylene, *Results Phys.*, 2, 26–33, 2012.
- Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., Lee, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*, 34, 783–810, 2009.
- Boeva Zh. A., Sergeev V. G., Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application, *Polymer Science Series C*, 56 (1), 144–153, 2014.
- Taipalus R., Harmia T., Friedrich K., Short Fibre Reinforced PP/PANI-Complex Blends and their Mechanical and Electrical Properties, *Applied Composite Materials*, 6, 167–175, 1999.
- Taipalus R., Harmia T., Friedrich K., Influence of PANI-Complex on the Mechanical and Electrical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polypropylene Composites. *Polymer Composites*, 21, 396–416, 2000.
- Schackletta, L.W., Han, C. C., Luly, M. H., 1993. Polyaniline Blends in Thermoplastics. *Synthetic Metals*, 55–57, 3532–3537.
- Abd Razak S. I., Abdul Rahman W. A. W., Hashim S., Yahya M.Y., 2013. Polyaniline and their Conductive Polymer Blends: A Short Review. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 9, 74–80.
- Eyecioglu O., Kilic M., Karabul Y., Alkan U., Icelli O., Artificial Neural Networks Study on Prediction of Dielectric Permittivity of Basalt/PANI Composites, *International Journal of Engineering Technologies*, 2 (2), 42–48, 2016.
- Habibi-Yangjeh A., Prediction dielectric constant of different ternary liquid mixtures at various temperatures and compositions using artificial neural networks,

- Physics and Chemistry of Liquids, 45 (4), 471–478, 2007.
22. Acı M., Avcı M., Acı Ç., Reducing simulation duration of carbon nanotube using support vector regression method, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 32 (3), 901–907, 2017.
 23. Kayabaşı A., Akdağlı A., Usage of ANN and ANFIS methods for computing resonant frequency of slot-loaded compact microstrip antennas, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 31 (1), 105–117, 2016.
 24. Selva P., Cherrier O., Budinger V., Lachaud F., Morlier J., Smart monitoring of aeronautical composites plates based on electromechanical impedance measurements and artificial neural networks, Engineering Structures, 56, 794–804, 2013.
 25. Takcı H., Diagnosis of breast cancer by the help of centroid based classifiers, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 31 (2), 323–330, 2016.
 26. Arı A., Hanbay D., Tumor detection in MR images of regional convolutional neural networks, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 34 (3), 1395–1408, 2019.
 27. Schweitzer R. C., Morris J. B., The development of a quantitative structure property relationship (QSPR) for the prediction of dielectric constants using neural networks. Analytica Chimica Acta, 384, 285–303, 1999.
 28. Habibi-Yangjeh A., Prediction dielectric constant of different ternary liquid mixtures at various temperatures and compositions using artificial neural networks, Physics and Chemistry of Liquids, 45 (4), 471–478, 2007.
 29. Guo D., Wang Y., Nan C., Li L., Xia J., Application of artificial neural network technique to the formulation design of dielectric ceramics, Sensors and Actuators A, 102, 93–98, 2002.
 30. Yu X., Yi B., Liu F., Wang X., Prediction of the dielectric dissipation factor tand of polymers with an ANN model based on the DFT calculation, Reactive & Functional Polymers, 68, 1557–1562, 2008.
 31. İnal M., Aras F., determination of dielectric properties of insulating materials using artificial neural networks Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University, 20 (4), 455–462, 2005.
 32. D. F. Specht, A general regression neural network, IEEE Trans. Neu. Net., 2, 568–576, 1991.
 33. Nagasawa S., Fujimori A., Masuko T., Iguchi M., Crystallization of polypropylene containing nucleators. Polymer, 46 (14), 5241–5250, 2005.
 34. Ju S., Chen M., Zhang H., Zhang Z., Dielectric properties of nanosilica/low-density polyethylene composites: The surface chemistry of nanoparticles and deep traps induced by nanoparticles, eXPRESS Polymer Letters, 8 (9), 682–691, 2014.

