



# Grafen Oksit ve Deniz Kabuğu Takviyeli Polivinil Klorür Hibrit Kompozitlerin Karakterizasyonu

Meryem Göktaş<sup>1\*</sup>, Ferda Mindivan<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bilecik Şeyh Edebali University Vocational School Gülümbe Campus, Bilecik (ORCID: 0000-0003-1583-8300), [meryem.goktas@bilecik.edu.tr](mailto:meryem.goktas@bilecik.edu.tr)

<sup>2</sup> Bilecik Şeyh Edebali University Department of Bioengineering Gülümbe Campus Bilecik (ORCID: 0000-0002-6046-2456) [ferda.mindivan@bilecik.edu.tr](mailto:ferda.mindivan@bilecik.edu.tr)

(İlk Geliş Tarihi 19 Ağustos 2020 ve Kabul Tarihi 4 Kasım 2020)

(DOI: 10.31590/ejosat.782828)

**ATIF/REFERENCE:** Göktaş, M. & Mindivan, F. (2020). Grafen Oksit ve Deniz Kabuğu Takviyeli Polivinil Klorür Hibrit Kompozitlerin Karakterizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (20), 685-692.

## Öz

Bu çalışmada hem grafen oksit (GO)'in üstün özelliklerinden yararlanmak hem de deniz kabuğunun geri dönüşümünü sağlamak için polivinil klorür (PVC) hibrit kompozitlerin üretilmesi ve yapısal özelliklerinin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla ağırlıkça (ağ.) % 5, 10, 15 ve 20 öğütülmüş deniz kabuğu tozları (DK) ve ağ. % 0,1 dolgu GO içeren hibrit kompozitler, koloidal karıştırma yöntemi ile üretilmiştir. DK'nın XRF analizinde en yüksek oksit içeriğinin ağ. % 98,53 oranıyla CaO olduğu belirlenmiştir. XRD analizinde düşük DK içeriğinde (ağ. %5-%10) hibrit kompozitlerin, tabakalar arası mesafe, kristal boyut ve mikro gerilme değerleri PVC-GO kompoziti ile benzer sonuçlar göstermiştir. Yüksek DK içerikli (ağ. % 15 ve % 20) hibrit kompozitlerin XRD paternleri, kalsit ve aragonit faz piklerinin dışında grafen pikinin gözlenmediğini göstermiştir. Sonuç olarak, yüksek DK içeriği, grafenin PVC matrisinde başarıyla eksfoliyeye olmasına sebep olmuştur. %20 DK içeriğinde, DK ve GO'nun çekirdeklenme merkezleri olarak davranması, PVC-GO/DK%20 hibrit kompozitinin en yüksek kristal boyut değerine ve en düşük mikro gerilme değerine sahip olmasına neden olmuştur. FTIR analiz sonuçları, hibrit kompozitlerde baskın kristal formunun aragonit olduğunu doğrulamıştır. SEM ve EDX analizleri, DK ve GO'nun PVC polimer matrisinde homojen dağılımlarını ve hibrit kompozitlerin pürüzsüz yüzey görüntülerini sunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** PVC, Hibrit kompozit, Grafen oksit, Deniz kabuğu, Karakterizasyon.

## Characterization of Graphene Oxide and Sea Shell Reinforced Polyvinyl Chloride Hybrid Composites

### Abstract

In this study, it was aimed to produce polyvinyl chloride (PVC) hybrid composites in order to utility from the excellent properties of graphene oxide (GO) and to recycle sea shell and to characterize their structural properties. For this purpose, the hybrid composites containing 5, 10, 15 and 20 wt.% of milled sea shell powders (DK) and 0.1 wt.% of GO filled were fabricated by colloidal blending method. In the XRF analysis of DK, it was determined that the highest oxide content was calcium oxide (CaO) 98.53 wt.%. According to XRD analysis, hybrid composites with low DK content (5 wt.%-10 wt.%) showed similar results with interlayer distance, crystallite size and micro strain values of PVC-GO composite. XRD patterns of the hybrid composites with high DK content (15 wt.% and 20 wt.%) showed that graphene peak was not observed except calcite and aragonite phase peaks. As a result, the high DK content caused to exfoliate of graphene in the PVC matrix successfully. DK and GO acted as nucleation centers at 20 wt.% DK content and therefore PVC-GO/DK20% hybrid composite had the highest crystal size and the lowest micro-stress values. FTIR analysis results confirmed that aragonite was the dominant crystal form in the hybrid composites. SEM and EDX analyzes had presented homogeneous distributions of DK and GO in PVC polymer matrix and smooth surface images of hybrid composites.

**Keywords:** PVC, Hybrid composite, Graphene oxide, Sea shell, Characterization.

\* Sorumlu Yazar: [meryem.goktas@bilecik.edu.tr](mailto:meryem.goktas@bilecik.edu.tr)

## 1. Giriş

Hibrit kompozit malzemeler; malzeme bilimi teknolojisinin tüm alanlarında, üretim teknikleri ve teorik araştırmalarda büyük ilgi görmektedir. Takviye ve dolgu malzemelerinin ilavesi ile üretilen polimer matrisli hibrit kompozitlerin özelliklerinin belirlenmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir [1].

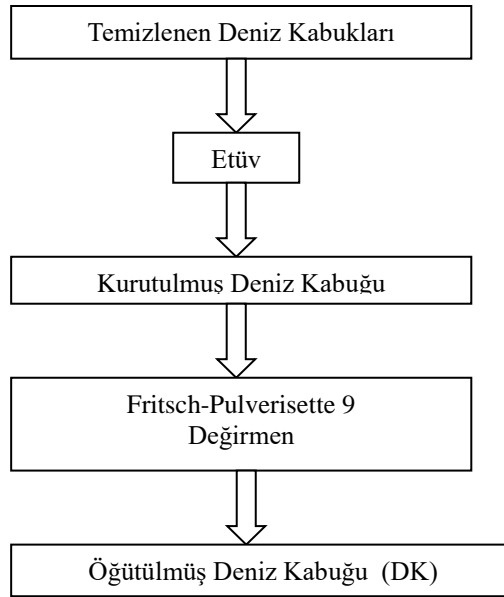
Polivinil klorür (PVC) matrisli hibrit kompozitler, dikkat çeken hibrit biyokompozit malzemeler arasındadır [2-4]. PVC hibrit kompozitlerini üretmek için buğday kabuğu, buğday samanı, pirinç kabuğu vb. [5], takviye malzemeleri olarak kullanılmıştır. Bunlar arasında pirinç lifleri potansiyel takviyelerden biri olarak kabul edilmiştir [6]. Kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ), düşük maliyetli inorganik bir takviye malzemesidir. Literatürde PVC matrisinde  $\text{CaCO}_3$ 'ün takviye malzemesi olarak kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmıştır. Bu çalışmada yüksek oranda  $\text{CaCO}_3$  içeren öğütülmüş deniz kabuğu tozları (DK) takviye malzemesi olarak seçilmiştir. Deniz kabuğu %1-5 oranında çevreye ve insan sağlığına zararlı gazlar içeren organik maddelerden oluşmaktadır. Bu yüzden hem deniz kabuğunun zararlı etkilerini gidermek hem de geri dönüşümünü sağlamak için  $\text{CaCO}_3$  kaynağı olarak bu çalışmada DK kullanılmıştır. Son yıllarda grafen ve türevlerinin, üstün özelliklerinin (termal iletkenlik, üstün mekanik ve elektronik özellikler, büyük yüzey alanı) yanı sıra ucuz bir dolgu maddesi olarak kompozit

malzemelerde kullanımı dikkat çekmektedir [7, 8]. Doğada bol miktarda bulunan grafit, Hummers yöntemi ile GO sentezinde kullanılmaktadır [8]. GO, oksitlenmiş bir grafen tabakası olup, epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil içeren oksijenli fonksiyonel gruplara sahiptir [9]. Grafen türevleri içerisinde özellikle GO, kolay sentezi, geniş yüzey alanı ve antibakteriyel özellikleri nedeniyle kompozit uygulamaları için yaygın olarak kullanılan bir dolgu maddesidir. Bu çalışmada ise; yüksek oranda  $\text{CaCO}_3$  içeren DK takviye malzemesi olarak, GO ise dolgu malzemesi olarak seçilip PVC hibrit-kompozitleri koloidal karıştırma yöntemiyle üretilmiş ve yapısal özellikleri değişen ağ. % DK oranlarında incelenmiştir. Tüm hibrit kompozitlerin yapısal karakterizasyonu yalnızca GO içeren PVC/GO kompozitinin özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Yöntem ve Karakterizasyon

Bu çalışmada kullanılan deniz kabuğu örnekleri Bulgaristan/Varna Karadeniz kıyısından toplanıp, yıkanmıştır. Öğütülmeden önce 36 saat boyunca  $70^\circ\text{C}$ 'de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan deniz kabuğu örnekleri elekli (Fritsch, Analysette 3) Fritsch- Pulverisette 9, GmbH marka değirmen de öğütülüp elde edilen DK temiz bir kaptaki saklanmıştır. Deniz kabuklarından DK eldesi için izlenen yol ise Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. DK Eldesi.

GO, Hummers yöntemi ile grafit tozundan sentezlenmiştir [9]. Grafit (1 g) 69 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile muamele edilmiş ve karışım bir buz banyosunda yaklaşık 30 dakika karıştırılmıştır. Grafitin çözelti içinde homojen dağılmasından sonra çözeltiye  $\text{KMnO}_4$  (8 g) yavaş yavaş ilave edilmiş ve elde edilen karışım 15 dakika daha karıştırılmıştır. Daha sonra karışım buz banyosundan çıkarılmış ve bir gece boyunca  $35^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Daha sonra karışıma yavaşça 70 mL saf su ilave edilerek çözelti 2 saat kuvvetli karıştırılmıştır. 12 mL % 30  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edildikten sonra karışımın rengi altın sarısına dönüşmüştür. Karışım birkaç kez %3'lük  $\text{HCl}$  ve DI su ile yıkanarak süzülümüştür ve  $65^\circ\text{C}$ 'de etüvde 12 saat süreyle kurutulmuştur.

DK takviyeli PVC-GO hibrit kompozitleri koloidal karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. 10 g PVC  $60-70^\circ\text{C}$ 'de tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözülmüştür. Ağ. %0,1 GO içeren hibrit kompozitleri hazırlamak için ayrı bir kaptaki 25 ml THF içerisinde GO sonike edilmiştir. Daha sonra ayrı ayrı THF içerisinde PVC çözeltisi ve dağıtılan GO kolloid çözeltisi birbirleri ile karıştırılmıştır. Farklı ağ. % DK tozları PVC-GO karışımına ilave edilip, önce ultrasonik banyoda 30 dakika bekletilip, daha sonra manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Tüm karışım, THF buharlaşana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya devam edilmiştir. Homojen hibrit-kompozit karışımlar, cam petri kabına dökülüp, hibrit-kompozitlerin elde edilmesi için etüv de  $60-70^\circ\text{C}$ 'de

kurutulmuştur. Tüm hibrit kompozitlerin karşılaştırıldığı PVC/GO kompoziti de yukarıda izah edilen koloidal karıştırma

yöntemi ile üretilmiştir. Hazırlanan GO dolgu ve DK takviye ağ oranları ve hibrit-kompozit kodları Tablo 1' de verilmiştir.

Tablo1. GO Dolgu ve DK Takviye Ağ. Oranları ve Hibrit-Kompozit Kodları

Hibrit-kompozit kodları	GO içeriği (Ağ. %)	DK içeriği (Ağ. %)
PVC-GO	0,1	-
PVC-GO/ DK%5	0,1	5,0
PVC-GO/ DK%10	0,1	10,0
PVC-GO/ DK%15	0,1	15,0
PVC-GO/DK%20	0,1	20,0

### 3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

DK kimyasal bileşimi, X-ışını floresans spektroskopisi (XRF) (Panalitik-Axios) ile belirlenmiştir. Üretilen hibrit-kompozitlerin kristal yapısı ve PVC matrisinde dolgu ve takviye malzemelerinin dağılımları X-ışını difraksiyonu (XRD) ile analiz edilmiştir. Tüm XRD analizleri,  $2\theta = 5-55^\circ$  aralığında Cu  $K\alpha$  lı bir PAN analitik marka difraktometre kullanılarak elde edilmiştir. Hibrit-kompozitlerin yapısında bulunan dolgu ve takviye malzemelerinin polimer matriks ile etkileşimini belirlemek için yapılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi için Spectrum 100, Perkin Elmer marka cihaz kullanılarak  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında analizler gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin yüzey özelliklerini gözlemek ve dolgu-takviye malzemelerinin matrikste dağılımını incelemek için Zeiss Supra 40 VP marka taramalı

taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve bu mikroskoba bağlı Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX) hibrit-kompozitlerin elementel haritalama analizleri için kullanılmıştır.

#### 3.1. XRF Analizi

DK örneklerinin XRF analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. Çalışmada kullanılan DK örneklerinin XRF analizlerine bakıldığında, ağ. % 98,53 CaO ve % 0,573 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, % 0,447 K<sub>2</sub>O, % 0,139 MgO ve % 0,111 SiO<sub>2</sub> içeriğine sahip olduğu görülmüştür (Tablo 2). Geri kalan ağ. % değerleri ise diğer oksitlerin oluşturduğu saptanmıştır. Fombuena ve ark. [10] ve Moustafa ve ark. [11], deniz kabuğunun yüksek miktarda CaCO<sub>3</sub>' dan oluştuğunu rapor etmişlerdir. Tablo 2'de verilen XRF analiz sonuçlarında ki % CaO içeriği, CaCO<sub>3</sub> bazlı DK numunelerinin hibrit-kompozit uygulamaları için uygun bir takviye malzemesi olduğunu göstermiştir.

Tablo 2. DK Numunelerinin Bileşimi (% Oksit)

Oksit	Ağ. %
CaO	98,531
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,573
K <sub>2</sub> O	0,447
MgO	0,139
SiO <sub>2</sub>	0,111
Cl	0,010
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,066
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,049
SrO	0,043
SO <sub>3</sub>	0,018
NiO	0,011

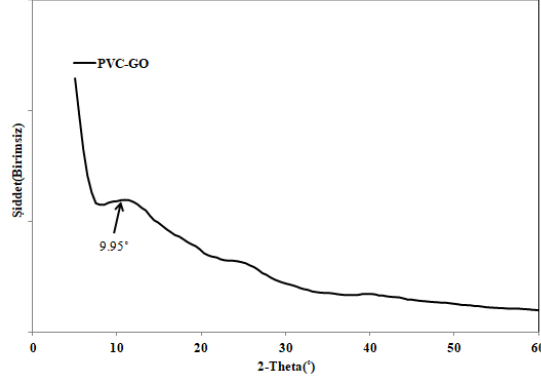
#### 3.2. XRD Analizi

PVC-GO kompozitinin ve PVC-GO/DK hibrit kompozitlerinin kristal yapıları XRD analizi ile belirlenmiştir (Şekil 2 ve 3). Şekil 2'de PVC-GO kompoziti XRD paterninden anlaşılacağı gibi amorf bir yapı sergilemiştir. Ancak  $2\theta = 9.95^\circ$ 'de GO'ya ait zayıf bir pik gözlenmiştir. Şekil 3'de hibrit kompozitlerin XRD paternlerinden elde edilen pikler DK'nın aragonit ve kalsit fazlarını temsil etmektedirler. XRD paterninde

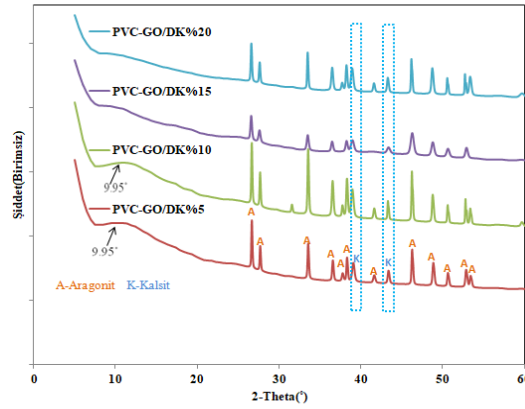
görülen en şiddetli piklerin  $2\theta = 26.60^\circ$ ,  $33.60^\circ$  ve  $46.31^\circ$ 'deki CaCO<sub>3</sub>'a ait aragonit yapısıyla ilişkili olduğu bilinmektedir [12-15]. Şekil 3'deki  $2\theta = 26.60^\circ$ ,  $27.78^\circ$ ,  $33.60^\circ$ ,  $36.60^\circ$ ,  $37.94^\circ$ ,  $38.38^\circ$ ,  $41.76^\circ$ ,  $46.31^\circ$ ,  $48.97^\circ$ ,  $50.79^\circ$ ,  $53.00^\circ$ , ve  $53.57^\circ$ 'de tepe noktaları sırasıyla DK'nın aragonit fazına,  $39.19^\circ$  ve  $43.45^\circ$ 'deki pikler ise DK'nın kalsit fazına karşılık gelmektedir [16-18]. Şekil 3'de görüldüğü gibi yapının büyük çoğunluğunun aragonit fazına ait olduğu belirlenmiştir. Bu fazın miktarı bu çalışma için oldukça önemlidir, çünkü aragonit CaCO<sub>3</sub> mineralinin diğer

polimorfları (kalsit ve vaterit) arasında en biyo-uyumlu özelliklere sahip olan faz olarak bilinmektedir [19]. Ayrıca ağ. %5 ve %10 DK ilave edilmiş hibrit-kompozitlerin XRD paterninde grafene ait  $2\theta = 9.95^\circ$ 'de geniş ve zayıf karakteristik pikler görülmektedir. Ancak ağ. % 15 ve %20 DK ilave edilmiş hibrit-kompozitlerin XRD paternlerine bakıldığında kalsit ve aragonit piklerinin dışında grafene ait herhangi bir pik

gözlenmemiştir. Bu durum yüksek DK ilavelerinde, grafenin PVC matrisinde başarılı şekilde eksfoliye olduğunu göstermiştir. Bir başka deyişle; GO'nun sahip olduğu karboksil (COOH), karbonil (-C = O), epoksi (C-O-C) ve hidroksil (-OH) gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar, GO hidrasyonunu geliştirmiş ve polimer matrisinde eksfoliasyona sebep olmuştur [20, 21].



Şekil 2. PVC-GO Kompozitin XRD Paterni.



Şekil 3. PVC-GO/DK Hibrit-Kompozitlerin XRD Paternleri.

Farklı ağ.% DK içeriğine sahip hibrit-kompozitlerin tabakalar arası mesafe, kristal boyut ve mikro gerilme değerleri Tablo 3'te verilmiştir. Tablo 3 incelendiğinde tabakalar arası mesafe değerleri PVC-GO kompozit ve PVC-GO/DK hibrit-kompozitlerinde benzer sonuçlar vermiştir. Kompozitlerin kristal boyut değerleri kıyaslandığında PVC-GO, PVC-GO/DK%5, PVC-GO/DK%10 kompozitlerinin kristal boyut değerleri (Å) aynı iken, PVC-GO kompoziti ile karşılaştırıldığında, PVC-GO/DK%15 hibrit kompozitinde % 43.63 azalma, PVC-GO/DK%20 hibrit kompozitinde ise %25.85 artış görülmüştür. Bu artış ve azalma aşağıdaki Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır [22, 23].

$$Hc(\%) = 100 \times [I(\text{karışım}) - I(\text{kontrol karışımı})] / I(\text{kontrol karışımı}) \quad \text{Eşitlik (1)}$$

Burada Hc, kristal bileşiminin % artışı veya azalma değerlerini vermektedir. I (karışım) ve I (kontrol karışımı) spesifik kristal fazına uygun kontrol karışımı yoğunluklarını temsil etmektedir.

PVC-GO ve düşük içerikte DK içeren (%5-%10) hibrit kompozitlerin mikro gerilme değerleri benzer sonuçlar vermiştir. PVC-GO/DK%15 hibrit-kompoziti en düşük, PVC-GO/DK%20 hibrit kompoziti ise en yüksek mikro gerilme değerine sahip olmuştur. Tüm bu sonuçlar düşük miktarda DK ilavesinin yapıda önemli bir değişim yaratmadığını, yüksek DK ilavesinin ise hem GO'nun dağılımında hem de yapının kristal boyut ve mikro gerilme değerlerinde etkili olduğunu göstermiştir. En düşük kristal boyut değerine sahip olan PVC-GO/DK%15 hibrit kompozitinde %15 DK ilavesinin polimer zincirlerini bağlayarak zincir düzeninde bir bozulma etkisi yaratarak mikro gerilme değerlerinde de artışa neden olmuştur. %20 DK içeriğinde, DK ve GO, çekirdeklenme merkezleri olarak davrandığı düşünüldüğünden, PVC-GO/DK%20 hibrit kompoziti en yüksek kristal boyut değerine ve en düşük mikro gerilme değerine sahip olmuştur. Amangah ve ark.[24] yapmış oldukları çalışmalarda benzer sonuçlar bulmuşlardır. Grafen/polisülfid polimer nanokompozitlerin özellikleri üzerine grafen nanoplatelets etkisini araştırdıkları çalışmada XRD analizi ile nanokompozitlerin kristallığı üzerine dolgu maddesinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen nanokompozitlerin kristal boyut değerinin, ağ. % 0,7'ye kadar grafen ilavesinde arttığı sonucuna

varılmıştır. Bununla birlikte, daha fazla GO ilavesinde nanoplateletlerin polimer matriksin yüzeyine bağlanmasının

yanında, kristalleşme işlemi sırasında zincir yapısında yeniden yapılanmaya neden olduğu sonucuna varılmıştır [24].

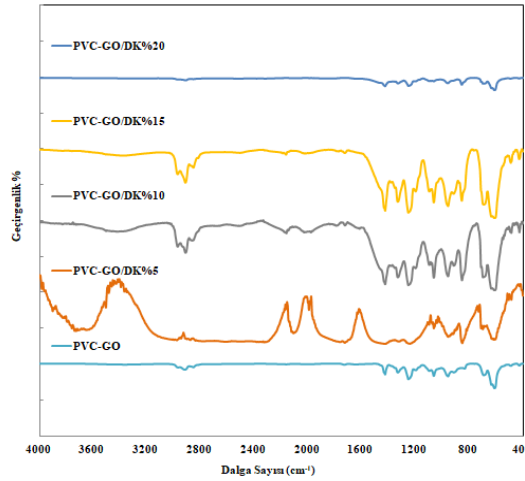
Tablo 3. PVC-GO Kompozit ve PVC-GO/DK Hibrit-Kompozitlerin  $2\theta = \sim 33.55^\circ$ 'de Hesaplanan Ortalama Tabakalar Arası Mesafe (Å), Kristal Boyut (Å) ve Mikro Gerilme (%) Değerleri

Hibrit-Kompozit Kodları	Tabakalar Arası Mesafe (Å)	Kristal Boyut (Å)	Mikro Gerilme (%)
PVC-GO	2,67019	669,3700	0,199870
PVC-GO/ DK%5	2,67019	669,3838	0,199452
PVC-GO/ DK%10	2,67047	669,3777	0,199474
PVC-GO/ DK%15	2,67515	377,3495	0,354465
PVC-GO/DK%20	2,67486	842,4129	0,158762

### 3.2. FTIR Analizi

PVC-GO kompozitinin ve PVC-GO/DK hibrit kompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4'de verilmiştir. Şekil 4'de PVC-GO kompozitler için 2911-2859, 1426, 1252, 956 ve 834  $\text{cm}^{-1}$ 'deki dalga sayısına sahip pikler sırasıyla C – H gerilme ve titreşim,  $\text{CH}_2$  gerilme, CH-sallanma, trans sallama CH ve C-Cl gerilme pikine atfedilmiştir [25]. Hibrit-kompozitlerin FTIR spektrumlarında, PVC-GO/DK%5 hibrit kompozitinde 3680  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pik OH gruplarının gerilme titreşimine atfedilmiştir [26]. DK içeriği arttıkça pik şiddeti giderek azalmış %20 DK içeriğinde tamamen kaybolmuştur. Bu durum artan DK içeriğinin polimer matrisi ile etkileşimden

kaynaklanmıştır. %20 DK içeren hibrit kompozit hariç tüm hibrit-kompozitler için, karakteristik C = O (Amid) gerilme titreşim piki 1726  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir [27]. Bu sonuç en yüksek DK içeriğinin amid grubu gerilme titreşimini ciddi oranda etkilediğini göstermiştir. Tüm hibrit kompozitlerde 1425  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik karbonat iyonunun asimetric gerilme titreşimini göstermiştir [28]. Ayrıca, 1097, 853 ve 698  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler, sırasıyla simetric karbonat gerilme titreşimine, aragonitin dış ve iç düzlem bükülme titreşim piklerine karşılık gelmiştir [29, 30]. Sonuç olarak, FTIR analiziyle kalsiyum karbonatın aragonit fazının baskın olduğu anlaşılmıştır.

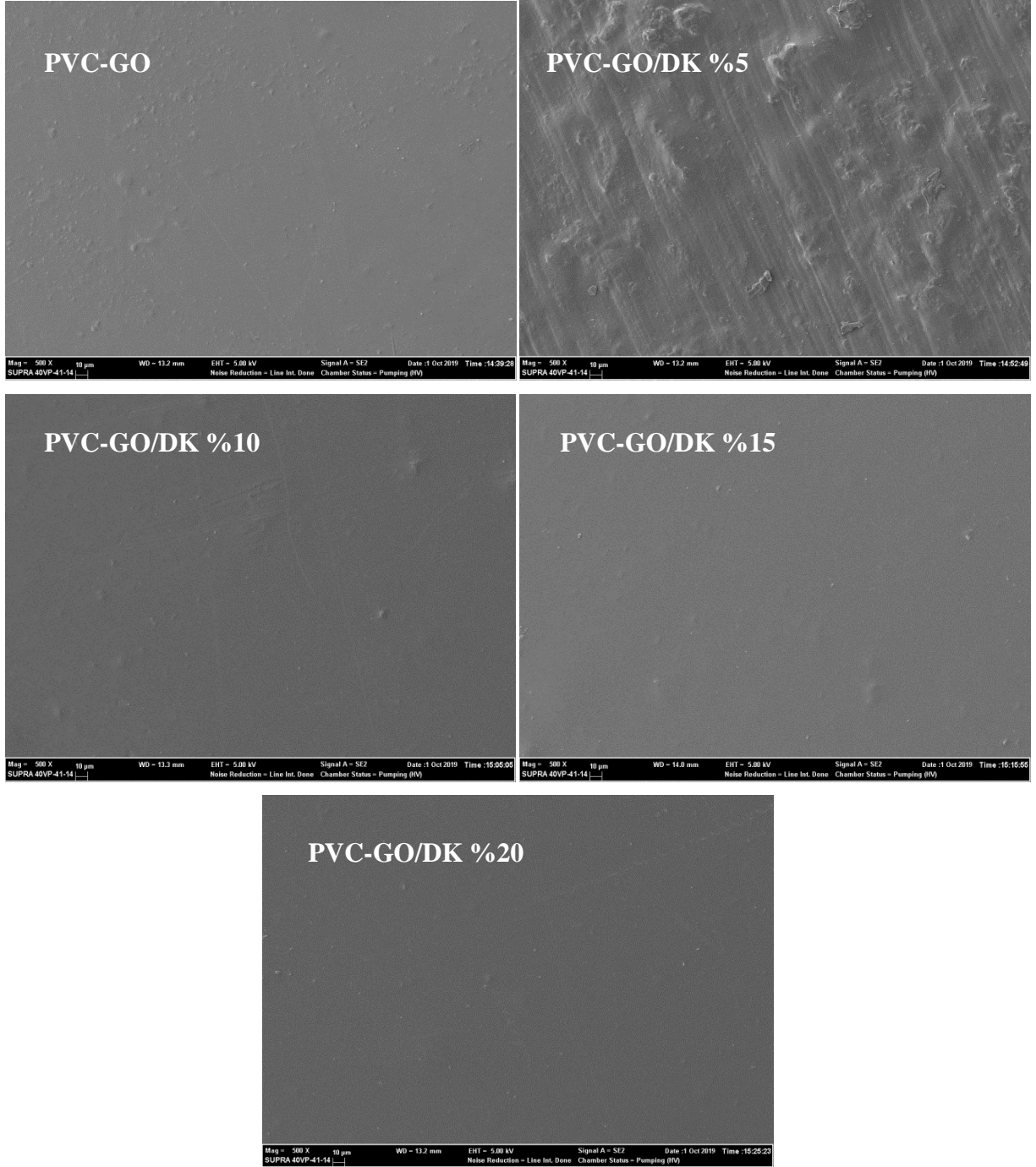


Şekil 4. PVC-GO kompoziti ve PVC-GO/DK Hibrit-Kompozitlerinin FTIR Spektrumları.

### 3.3. SEM ve EDX Analizi

Hazırlanan PVC-GO kompozitinin ve PVC-GO/DK hibrit-kompozitlerin SEM görüntüleri Şekil 5'te ve EDX elementel haritalama analizleri ise Şekil 6'da verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, PVC-GO kompozitinin yüzey morfolojisinin tamamen pürüzsüz olduğu görülmektedir (Şekil 5). Daha önce PVC/GO kompoziti üzerine yapılan bir çalışmada düşük miktarda GO (ağ. % 0,1) eklenerek elde edilen PVC kompozitin SEM görüntüsü, PVC ile GO arasında sağlanan uyum neticesinde pürüzsüz bir yüzey morfolojisini sunmuştur [25].

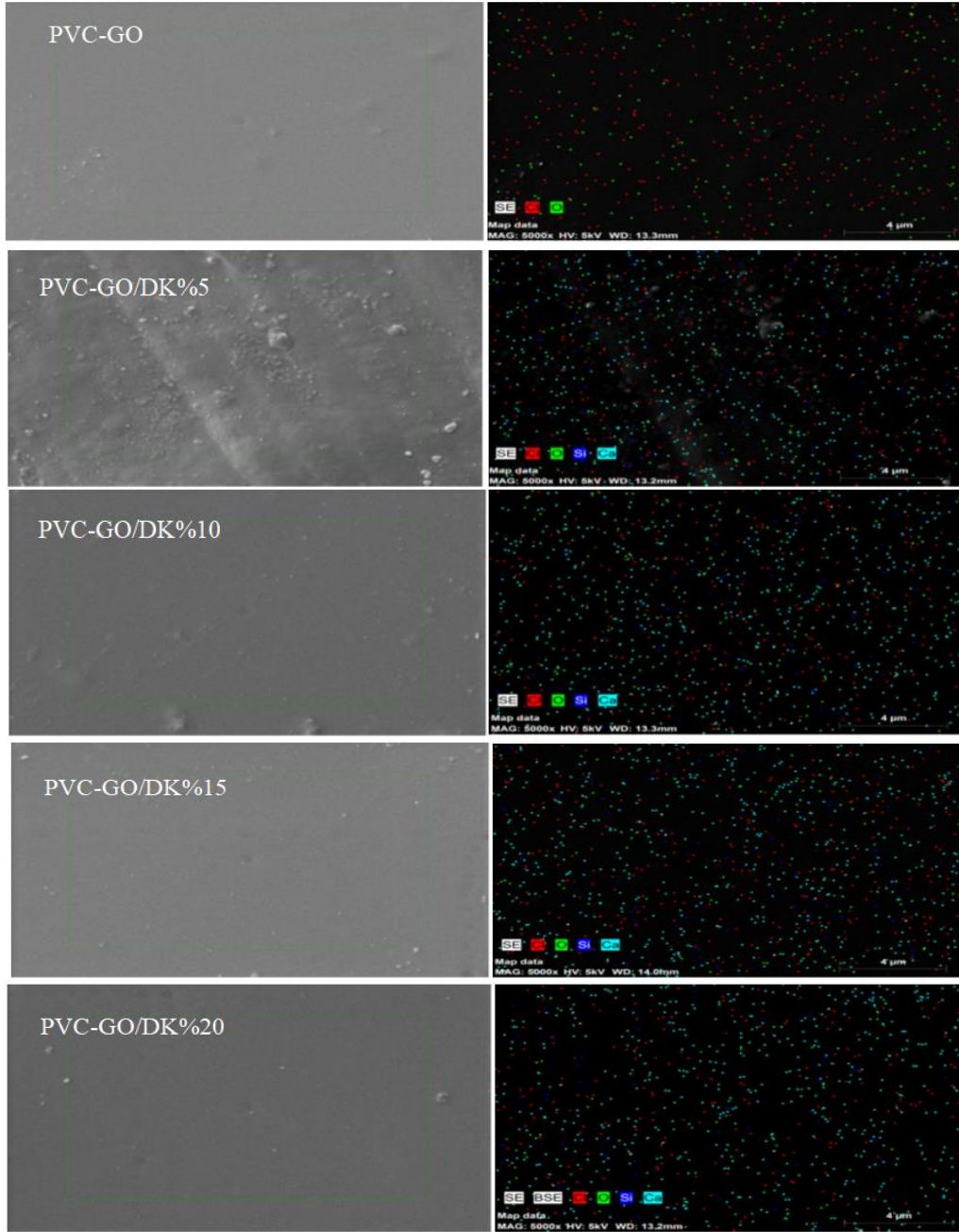
PVC-GO/DK%5 hibrit kompozitin Şekil 5'deki SEM görüntülerinden pürüzlü ve düzensiz bir yüzeye sahip olduğu, PVC-GO/DK%10 hibrit-kompozitin yüzeyinde ise çok sayıda küçük ve düzensiz DK parçacıklarının varlığı gözlemlenmiş ve bu hibrit-kompozitin yüzey dokusunun diğer kompozitlerle karşılaştırıldığında nispeten pürüzsüz olduğu görülmüştür. SEM görüntülerinden, PVC-GO/DK%15 ve PVC-GO/DK%20 hibrit-kompozitlerinin ise yüzey morfolojisinde belirgin farklılıklar gözlemlenmiştir. Bu kompozitlerin, küçük parçacıklar ile heterojen yüzey morfolojisine sahip olduğu SEM görüntülerinde görülebilmektedir (Şekil 5).



Şekil 5. PVC-GO kompoziti ve PVC-GO/DK hibrit-kompozitlerinin SEM görüntüleri (500 X).

PVC matrisinde GO ve DK dağılımının ayrt edilmesi için EDX analizi tercih edilmiştir. Şekil 6'da EDX analizinde tüm hibrit-kompozitler için ana elementler (Cl, O, Ca ve Si) seçilmiştir. PVC-GO kompozitinin EDX sonuçlarına bakıldığında, büyük miktarda oksijen içeren fonksiyonel

gruplara sahip GO' nun belli bölgelerde toplanmadan PVC matrisinde homojen şekilde dağıldığı görülmektedir. Tüm PVC-GO/DK hibrit-kompozitlerin EDX haritalarına bakıldığında Cl, O, Ca ve Si elementlerinin dağılımının homojen olduğu görülmektedir.



Şekil 6. PVC-GO kompoziti ve PVC-GO/DK Hibrit-Kompozitlerinin EDX Elementel Haritalaması.

#### 4. Sonuç

Bu çalışmada PVC' nin matris olarak, GO'nun dolgu ve DK'nın takviye fazı olarak seçilerek koloidal karıştırma yöntemiyle hibrit kompozit üretimi yapılmıştır. DK'nın polimer matriste değişen ağ. % değerlerinin üretilen hibrit kompozitlerin yapısal özellikleri üzerine etkisi PVC/GO kompoziti ile karşılaştırılarak incelenmiştir. XRF analiz sonuçlarından DK'nın en yüksek kimyasal bileşiminin (% oksit) CaO olduğu belirlenmiştir. XRD analiz sonuçları ise GO dolgusu ve DK takviyesinin yüksek DK içeriğinde (%15-20) polimer matriste düşük DK içeriğine göre (%5-10) daha iyi etkileşim sağlayarak dolgu ve takviye fazlarının polimer matriste daha homojen dağıldığını göstermiştir. Ayrıca hibrit-kompozitlerin tabakalar

*e-ISSN: 2148-2683*

arası mesafe, kristal boyut ve mikro gerilme değerlerine bakıldığında düşük miktarda DK ilavesinin (%5-10) yapıda önemli bir değişim yaratmadığı, yüksek DK ilavesinin (%15-20) ise hem GO'nun dağılımında hem de yapının kristal boyut ve mikro gerilme değerlerinde etkili olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Ayrıca %20 DK içeriğinde, DK ve GO, çekirdeklenme merkezleri olarak davranıp, PVC-GO/DK%20 hibrit kompoziti en yüksek kristal boyut değerine ve en düşük mikro gerilme değerine sahip olmuştur. FTIR analiz sonuçları ise, DK örneğinde baskın kristal formunun aragonit olduğunu doğrulamıştır. Bununla birlikte SEM ve EDX analizleri, DK ve GO'nun polimer matriste homojen dağılımlarını ve pürüzsüz yüzey görüntülerini ortaya çıkarmıştır.

## 5. Teşekkür

Hazırlanan bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi tarafından desteklenen 2019-02.BŞEÜ.11-01 nolu Bilimsel araştırma projesinden türetilmiştir.

## Kaynakça

- Kim, S., Hee Ku, S., Yoon Lim, S., Hong Kim, J. & Beum Park, C. (2011). Graphene–Biomaterial Hybrid Materials. *Adv. Mater.*, 23, 2009–2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201100010>.
- Bagherinia, M.A., Sheydaei, M. & Giah, M. (2017). Graphene oxide as a compatibilizer for polyvinyl chloride/rice straw composites. *J Polym Eng*, 37(7),661–70. DOI: <https://doi.org/10.1515/polyeng-2016-0249>.
- Croitoru, C., Spirchez, C., Cristea, D., Lunguleasa, A., Pop, M.A., Bedo, T., Roata, I.C. & Luca, M.A. (2018). Calcium carbonate and wood reinforced hybrid PVC composites. *J Appl Polym Sci*, 135(22), 46317. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.46317>.
- Pulngern, T., Padyenchean, C., Rosarpitak, V., Prapruit, W. & Sombatsompop, N. (2011). Flexural and creep strengthening for wood/PVC composite members using flat bar strips. *Mater Des*, 32(6), 3431–9. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.02.005>.
- Sundstøl, F. & Owen, E. (1984). *Straw and Other Fibrous By-products as Feed*. Elsevier Science Publishers B.V, Amsterdam/New York, 610pp.
- Yao, F., Wu, Q., Lei, Y. & Xu Y., (2008). Rice straw fiber-reinforced high-density polyethylene composite: Effect of fiber type and loading. *Ind Crops Prod*, 28(1), 63–72. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2008.01.007>.
- Mindivan, F. & M. Göktaş (2019). Preparation of new PVC composite using green reduced graphene oxide and its effects in thermal and mechanical properties. *Polymer Bulletin*, 2019, 1–21. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02831-x>.
- Hummers, W.S. & Offeman, R.E.(1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- Mindivan, F. (2017). Effect of various initial concentrations of CTAB on the noncovalent modified graphene oxide (MGNO) structure and thermal stability. *Materials Testing*, 59( 9), 729-734. DOI:10.3139/120.111063
- Fombuena, V. , Bernardi, L. , Fenollar, O. , Boronat, T. & Balart, R. (2014). Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes. *Materials and Design*, 57, 168–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.032>.
- Moustafa, H. Youssef, A.M. Duquesne, S. & Darwish, N.A. (2015). Characterization of Bio-Filler Derived From Seashell Wastes and its Effect on the Mechanical, Thermal, and Flame Retardant Properties of ABS Composites. *Polymer Composites*, 38, 2788–2797. DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.23878>.
- Sonawane, S.H, Shirsath, S.R., Khanna, P.K., Pawar, S., Mahajan, C.M. Paithankar, V., Shinde, V. & Kapadnis, C.V. (2008). An innovative method for effective micro-mixing of CO<sub>2</sub> gas during synthesis of nano-calcite crystal using sonochemical carbonization. *Chem. Eng. J.*, 143, 308–313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.030>.
- Donnelly, F.C., Purcell-Milton, F., Framont, V., Cleary, O., Dunne, P.W. & Gun'ko, Y.K. (2017). Synthesis of CaCO<sub>3</sub> nano- and micro-particles by dry ice carbonation. *Chem. Commun.*, 53, 6657–6660. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CC01420A>.
- Gunasekaran, S., Anbalagan, G. & Pandi S. (2006). Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *J. Raman Spectrosc.*, 37, 892–899. DOI: <https://doi.org/10.1002/jrs.1518>.
- Price, G., Mahon, M., Shannon, J. & Cooper, C. (2011). Composition of calcium carbonate polymorphs precipitated using ultrasound. *Cryst. Growth Des.*,11, 39–44. DOI: <https://doi.org/10.1021/cg901240n>.
- Ma, Y. & Feng, Q. (2011). Alginate hydrogel-mediated crystallization of calcium carbonate *J. Solid State Chem.*, 184, 1008–1015. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.03.008>.
- Martínez-García, C., González-Fonteboa, B., Martínez-Abella, F. & Carro-Lopez, D. (2017). Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete. *Constr. Build. Mater.*, 139, 570–583. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.091>.
- Boronat, C., Correcher, V., Virgos, M.D., & Garcia-Guinea, J. (2017). Ionising radiation effect on the luminescence emission of inorganic and biogenic calcium carbonates. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 401, 1–7. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.04.035>.
- Islam, K.N., Bin Abu Bakar, M.Z., Ali, M.E, Bin Hussein, M.Z., Noordin, M.M., Loqman, M.Y. Miah, G., Wahid, H. & Hashim, U. (2013). A novel method for the synthesis of calcium carbonate (aragonite) nanoparticles from cockle shells. *Powder Technology*, 235, 70–75. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.09.041>
- Romero, A., Lavin-Lopez, M.P., Sanchez Silva, L., Valverde, J.L. & Paton-Carrero, A. (2018). Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, 203, 284-292. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.013>
- Chowdhury, S. & Balasubramanian, R. (2014). Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 204, 35-56. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.005>
- Sharma, S. , Susan, D., Kothiyal, N.C. & Kaur, R. (2018). Graphene oxide prepared from mechanically milled graphite: effect on strength of novel fly-ash based cementitious matrix. *Constr. Build. Mater.*, 177, 10–22. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.051>.
- Lv, S., Ting, S., Liu, J., & Q., Zhou (2014). Use of graphene oxide nanosheets to regulate the microstructure of hardened cement paste to increase its strength and toughness. *Cryst. Eng. Comm.*, 16, 8508–8516. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4ce00684d>.
- Amangah, M. , Salami-Kalajahi, M. & Roghani-Mamaqani, H. (2018). Nanoconfinement effect of graphene on thermophysical properties and crystallinity of matrix-grafted graphene/crosslinked polysulfide polymer nanocomposites. *Diamond and Related Materials*, 83, 177–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.02.012>.
- Mindivan, F. (2015). The Synthesis, Thermal And Structural Characterization of Polyvinylchloride/Graphene Oxide (PVC/GO) Composites. *International Scientific Journal "Materials Science. Non-Equilibrium Phase Transformations"*, 3, 33-36.
- Lakshmana, B., Jayaraju, N., Lakshmi Prasad, T., Sreenivasulu, G., Nagalakshmi, K., Pramod Kumar, M., & Madakka, M. (2018). Data on Molluscan Shells in parts of Nellore Coast, southeast coast of India. *Data in Brief* , 16, 705–712. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dib.2017.11.081>.
- Islam, K.N., Bin Abu Bakar, M.Z., Ali, M.E., Bin Hussein, M. Z., Noordin, M.M., Loqman, M.Y., Miah, G., Wahid, H. & Hashim, U. (2013). A novel method for the synthesis of calcium carbonate (aragonite) nanoparticles from cockle shells. *Powder Technology*, 235, 70–75. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.09.041>.
- Huang, J., Liu, C., Xie, L., & Zhang, R. (2018). Amorphous calcium carbonate: A precursor phase for aragonite in shell disease of the pearl oyster. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 497, 102–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2018.02.031>.
- Zhou, G.-T., Yao, Q.-Z., Ni, J., & Jin, G. (2009). Formation of aragonite mesocrystals and implication for biomineralization. *American Mineralogist*, 94, 293–302. DOI: <https://doi.org/10.2138/am.2009.2957>.
- Hoque, M.E., Shehryar, M. & Islam, K.N.(2013). Processing and Characterization of Cockle Shell Calcium Carbonate (CaCO<sub>3</sub>) Bioceramic for Potential Application in Bone Tissue Engineering. *Journal of Material Sciences & Engineering*, 2, 1-5. DOI: [10.4172/2169-0022.1000132](https://doi.org/10.4172/2169-0022.1000132).