

Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit ve Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit-Aramid Kompozitlerinin Hazırlanması

Bahar MERYEMOĞLU^{1*}, Oktay ERBATUR²

ÖZET: Bu çalışmada işlenebilirliği kolay olan polietilene (PE) dolgu materyali olarak indirgenmiş grafen oksit (iGO) ve Aramid/iGO eklenmiştir. Polimerin % 0.1'ini içerecek şekilde kompozit materyaller eriyik harmanlama metodu ile termokinetik mikser ve sıcak-soğuk izostatik pres ile hazırlanmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekanik çekme testleri incelenmiştir. Çok düşük oranlarda (% 0.1) nano katkı maddeleri içeren bu katı kompozit maddelerin konvansiyonel plastik işlemlerinde rahatlıkla kullanılabilirlikleri gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Grafen, aramid, kompozit, polimer

Preparation of Polyethylene-Reduced Graphene Oxide and Polyethylene-Reduced Graphene Oxide-Aramid Composites

ABSTRACT: In this study, reduced graphene oxide and aramid/ reduced graphene oxide were used a filler in polyethylene which is easy to process. Composite materials containing 0.1% of polymer were prepared by melt blending method using thermokinetic mixer and hot-cold isostatic press. Mechanical tensile analysis of the composites were examined. The results showed that these solid composites containing very low amounts (0.1%) of nano additives can be used easily in conventional plastic processing.

Keywords: Graphene, aramid, composite, polymer

¹ Bahar MERYEMOĞLU (Orcid ID: 0000-0002-4785-5917), Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Adana, Türkiye,

² Oktay ERBATUR (Orcid ID: 0000-0002-4787-3517), NanoKarbon-İleri Malzemeler Ltd. Sti, Adana, Türkiye

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: Bahar MERYEMOĞLU, e-mail: meryemoglubahar@gmail.com

Bu çalışma Kosgeb destekli Nanokarbon-İleri Malzemeler Ltd. Şti şirketinde yürütülmüş olup, Evren Erikli'nin Yüksek Lisans tezinin bir bölümüdür.

GİRİŞ

Atomik ince iki boyutlu karbon levhaları olan grafen, istisnai mikromekanik ve elektron taşınım özellikleri nedeniyle büyük ilgi konusu olarak ortaya çıkmıştır. Yüksek oranlarda eksfolie (pul pul ayrılmış) edilmiş karbon katmanlarının polimerlere çok küçük miktarlarda yüklenmesi ile birlikte polimerlerin mekanik ve elektriksel özellikleri son derece değişebilmektedir (Stankovich ve ark., 2006; Ramanathan ve ark., 2008; Kim ve Macosko, 2008; Kim ve Macosko, 2009). Grafen yaygın olarak grafitin derişik sülfürik asit çözeltisi içinde potasyum permanganat, potasyum dikromat vb. benzeri kuvvetli yükseltgenlerle ayrılmasından elde edilmektedir (Jang ve Zhamu, 2008). Bu konuda en etkili yaklaşım, grafitin grafen oksite (GO) kimyasal olarak ayrılmasına dayanmaktadır (Hummers ve Offeman, 1958). Bu materyal bol oksijenli, hidroksil, epoksit, karbonil ve karboksilik fonksiyonel gruplar içeren grafen türevli tabakalardan oluşmaktadır (Kotov, 2006). GO levha yüzeyindeki yüksek oksijen işlevselliğinin yoğunluğu, grafen oksiti yüksek oranda hidrofilik hale getirir ve böylelikle çok kararlı sulu dispersiyonlar elde edilebilir (Hummers ve Offeman, 1985; Niyogi ve ark., 2006). Bununla birlikte, sulu dispersiyonlar birçok uygulamada sınırlı ilgi alanına girmektedir. Bu sınırlama özellikle çoğu polimer yalnızca organik çözücülerde çözüldüğünden polimer bazlı nanokompozitlerin hazırlanmasında geçerli olmaktadır. Aslında, yapılan son zamanlardaki çalışmalarda grafenlerin organik çözücüler içindeki dağılımına artan bir ilgi vardır (Liang ve ark., 2009; Villar-Rodil ve ark., 2009).

Farklı mekanik özelliklere ve fiziksel yapılaraya sahip iki veya daha fazla nano yapı malzemesinin kombinasyonu, üstün fiziksel ve mekanik özelliklere sahip bir nanokompozit elde etmek için çeşitli polimer matrislerinde kullanılmak üzere çeşitli çalışmalarda kullanılmaya başlanmıştır. Li ve arkadaşları daha yüksek elektriksel iletkenliğe ve önemli ölçüde artırılmış yarı-statik kırılma tokluğuna sahip bir nanokompozit elde etmek için, epoksi matrisindeki hibrid karbon nanotüpleri (CNT) ve grafit nanoplateleri (GnP'ler) hazırlamıştır (Li ve ark., 2008). Nanokompozitlerin eldesinde kullanılan yöntemlerden biri olan çözeltide harmanlama yönteminin endüstride çok fazla uygulaması olmamasına rağmen, laboratuvar ölçekli çalışmalarda bu yöntemden sıkça yararlanılmaktadır. Bu metotla nanokompozit eldesinde ilk olarak polimer uygun bir çözücü içinde tamamen çözülür, ardından modifiye materyal ilave edilir. Çözücü içinde şişen dolgu materyal tabakalarının arasındaki mesafe açılır ve polimer zincirlerinin tabakalar arasına girişi gerçekleşir. Sistemdeki çözücü moleküllerinin dışarı çıkması ve boşalan yerlere polimer zincirlerinin yerleşmesi ile nanokompozit elde edilmektedir (Shah, 2000). Çözücü moleküllerinin tamamen dışarı çıkmasından sonra sistem çözücüyü uzaklaştırmak için ısıtılır. Bu yöntem genellikle polivinil asetat (PVA) (Strawhecker ve Manias, 2000) polietilen tereftalat (PET) (Jeon ve ark., 1998), polietilen oksit (PEO) (Choi ve ark., 2001) gibi polimerler ile hazırlanan polimer-kil nanokompozitlerin eldesinde kullanılmaktadır. Polimerlerin çözelti ortamında dolgu materyali ile karıştırılmaları ve dolgu materyal tabakalarının polimer içinde dağılımı için termodinamik açıdan en uygun proses olmasına karşın, yüksek miktarlarda organik çözücü kullanımının çevresel problem teşkil etmesi ve ekonomik açıdan engelleyici olması metodun kullanımını sınırlayan etkenlerdendir. Son üründe uzaklaştırılmadan kalan çok az miktarlardaki çözücü, polimer ile dolgu materyal ara yüzey etkileşiminde zayıflatıcı etki göstermektedir (Shah, 2000). 1992'de Aranda ve Ruiz-Hitzky, çözeltide harmanlama metodunu kullanarak PEO (polietilen oksit)/montmorillonit nanokompozitleri hazırlamışlardır (Aranda ve Ruiz-Hitzky, 1992).

Polimer matrisli kompozitler için takviye olarak kullanılan grafen ve türevleri birçok önemli uygulamada büyük bir atılım göstermiştir. Geçen birkaç yıl içerisinde, araştırmacılar CNT-bazlı polimer kompozitlere benzer olarak grafit oksit ve grafen bazlı polimer kompozitler için başarılı adımlar atmışlardır. 2 boyutlu grafen daha iyi elektriksel, termal ve mekanik özelliklere sahip olmasının yanısıra diğer CNT karbon fiberleri ve aramid (kevlar) gibi destek materyallerinden daha geniş bir yüzey alanına sahiptir. Grafenin katkısı kompozitlere ve elektronik alan, uzay, otomotiv ve yeşil enerji uygulamalarına çok iyi özellikler sunabilir. Son zamanlardaki grafen ve indirgenmiş grafit oksitin toplu sentezindeki ilerlemeler çeşitli polimer matrisleri içerisinde bu benzersiz materyali karıştırmaya olan ilgiyi artırmıştır. Grafen-PVA (polivinil alkol) (Jiang ve ark., 2010), GO-PVA (Liang ve ark., 2009), grafen-PVC (polivinil klorür) (Vadukumpully ve ark., 2011), PVA-GO tabaka tabaka yükleme (Zhao ve ark.,

2010), ve PVDF (poliviniliden florür)-termal indirgenmiş grafen (Ansari ve ark., 2009) gibi çeşitli polimer kompozitler hazırlanmıştır.

Bu çalışmada, son yıllarda hızla gelişen nanoteknolojinin önemli bir alt dalını oluşturan nanokompozit malzemelerin plastik ve ambalaj sektörüne katkıda bulunacağı düşünülen uygulamaları incelenmiştir. Yaygın kullanım alanına sahip poliefin grubu polimerlerinden polietilen (PE), iGO (indirgenmiş grafen oksit), Aramid/iGO materyalleri kullanımı ile polimer-iGO, polimer-Aramid/iGO nanokompozitler elde edilmiştir. Eriyik harmanlama metodu ile hazırlanan ürünlerin yapısal özellikleri incelenmiştir. Öncelikle grafitten çıkış yaparak grafen oksit ve grafen ürünlerinin gerek teknolojik, gerekse ticari bağlamda en uygun elde edilme yöntemlerinin saptanması, takiben bu nano karbon maddelerin polimer ile kompozit oluşturmaları ve nihayetinde bu değerli kompozitlerin az miktarda katkı maddesi olarak kullanılmaları ile çeşitli polimerlerin başta sağlamlık olmak üzere bazı fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır.

MATERYAL VE YÖNTEM

Grafen Oksitlerin Hazırlanması ve İndirgenmesi

Grafen oksitler daha önce yapılan çalışmalarda açıklanan yöntem izlenerek grafitten yola çıkılarak hazırlanmıştır (Hummers ve Offeman, 1985). Çalışmada elde edilen grafen oksitin indirgenmesinde hem kimyasal indirgenme (hidrazin ile), hem de ısı indirgeme yöntemleri kullanılmıştır (950°C'de, 5 dk).

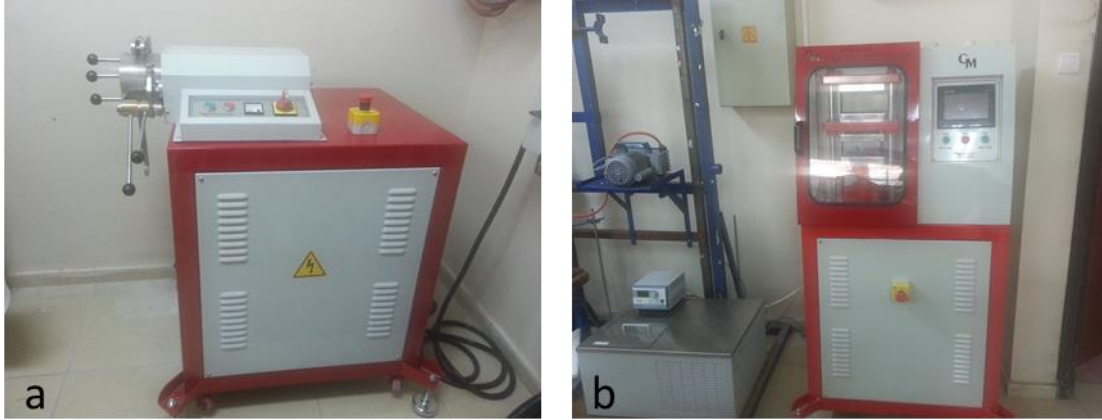
Aramid Dispersiyonu

Bu çalışmada Japon Teijin firmasının ürettiği Twaron® 5010 kodlu talaş lifleri kullanılmıştır. Aramid lifleri Yang ve ark. larının geliştirdikleri bir yöntemle KOH varlığında dimetilsülfoksit (DMSO) içinde oda sıcaklığında uzun süreli (3 gün) karıştırma sonucu parlak kırmızı renkte nanofiber çözeltisi haline dönüştürülmüştür (Yang ve ark., 2011).

Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit ve Polietilen-İndirgenmiş Grafen Oksit-Aramid Kompozitlerinin Hazırlanması

PETKİM'den temin ettiğimiz yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kompozit oluşturma çalışmalarında kullanılmıştır. Polietilen ksilen çözücüsü içinde çözündürülmüştür. DMSO içerisinde disperse olmuş GO ve iGO çözeltisi ultrasonik titreşim eşliğinde shearmixer ile karıştırılan PE çözeltisine eklenmiştir. Belirli bir süre çözeltiler karıştırıldıktan sonra karışım kendi hacminin 2 katı kadar olan metanol:su (1:1) içine dökülerek kompozitin çökmesi sağlanmıştır. Çöken kompozit süzülerek metanol ile yıkanıp, vakumda 70-80 °C da kurutulmuştur. Polietilen-iGO ve Polietilen-Aramid-iGO nanokompozitler eriyik harmanlama metoduna göre hazırlanmıştır. Bu amaçla çalışmada kullanılan mikser ve press Şekil 1'de gösterilmektedir.

Nanokompozitlerin hazırlanmasında öncelikle formülasyonu gerçekleştirilen malzemeler (iGO ve Aramid/iGO materyalleri polimerin % 0.1'i olacak şekilde karıştırılmıştır. Şekil 1a'da gösterilen termokinetik mikser içerisine aynı anda doldurulur. Burada yüksek devirde hızla karıştırılarak hamur kıvamında ürün elde edilir. Sıcak preste metal tabakalar arasına konulan ürün 90 °C'de ilk olarak 10 dakika basınçsız ön ısınmaya tabii tutulmuş, ardından yine aynı sıcaklıkta önce 5 sn 40 bar, ardından tekrar 5 sn 75 bar ve son olarak 5 dakika 115 bar basınçta sıkıştırılmıştır. Presleme sonunda plakalar hızlı su soğutmasıyla (yaklaşık 20 °C) soğuk press işlemine 85 barda 180 sn tabi tutulmuştur. Elde edilen kompozitlerin mekanik çekme testleri ODTÜ MERLAB'daki Zwick/Roell Z250 test cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Termokinetik mikser (a) ve Isıtmalı-soğutmalı pres (b)

Karakterizasyon

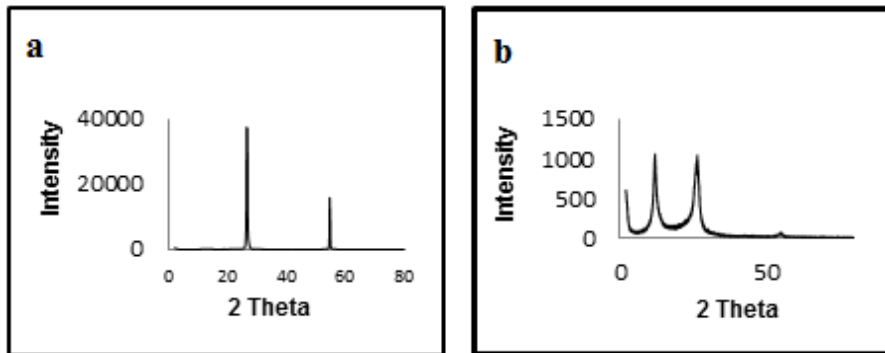
Grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit ve kompozitlerin karakterizasyonları XRD, SEM, FT-IR ve raman analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Bazı örneklerin FT-IR analizi Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR Spektrometre ile $650-4000\text{ cm}^{-1}$ tarama aralığında ATR (attenuated total reflectance) tekniği ile yapılmıştır. Raman analizleri Sabancı Üniversitesinde Renishaw InVia Reflex marka Raman mikroskopi sistemi ile 514 nm 'de argon iyon lazer ile $100-3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında yaptırılmıştır. XRD ve SEM analizleri ise İnönü Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Grafen Oksit ve İndirgenmiş Grafen Oksit Eldesi

Potasyum permanganat oksidasyon ajanı olarak kullanılırken modifiye Hummer's metodu uygulanmıştır ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KMnO}_4$). Oksidasyon işlemi 24 saat süreli olarak yapılmış, 24 saat sonunda elde edilen ürün filtrelenerek nötralize edilmiş ve vakum altında 100°C de bir gece boyunca kurutulmuştur. Grafitin potasyum permanganat ile oksidasyonu sonucunda meydana gelen değişiklikler XRD analizleri yapılarak incelenmiştir (Şekil 2).

Literatürde yer alan bilgilere göre orijinal grafit örneğinin XRD spektrumunda $2\theta = \sim 26.5^\circ$ (002) ve $2\theta = \sim 54.5^\circ$ (004) düzlemlerine ait keskin pikler gösterdiği bilinmektedir (Şekil 2a). Bu da grafit materyalinin yüksek kristalitesi olduğunu gösterir. Potasyum permanganat kullanılarak yapılan oksidasyon işleminde grafitin büyük bir kısmının oksitlendiği gözlenmiştir. $2\theta = 10.9^\circ$ (001) düzlemindeki difraksiyon piki potasyum permanganat ile oksidasyon sonucunda açıkça gözlenmiştir. Grafitin oksidasyonuna ait yapılan çalışmalar sonucunda potasyum permanganat oksidasyon ajanının diğer oksidasyon ajanlarına göre daha etkin olduğu gözlenmiştir (Erikli, 2014).

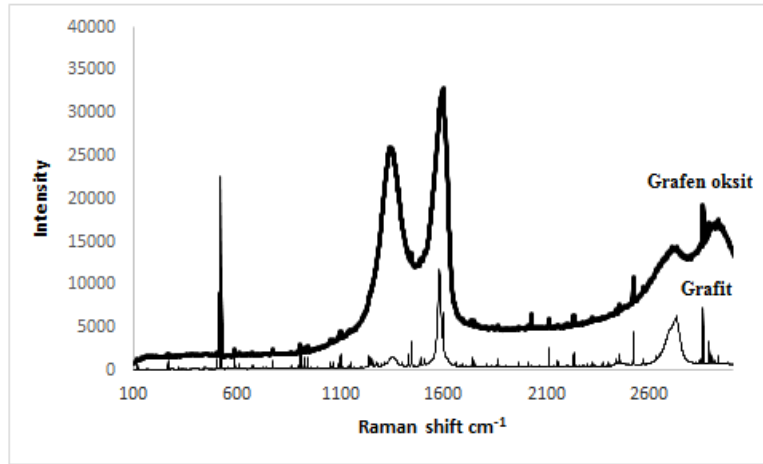


Şekil 2. XRD spektrumları (a) grafit ve (b) grafen oksit

Raman spektroskopisi kimyasal işlemlerden sonra materyallerin kristal yapısındaki değişiklikleri ve grafen tabakalarının sayısını belirlemede kullanılan hızlı ve kesin bir tekniktir (Graf ve ark., 2007). Ayrıca raman spektroskopisi yaygın olarak tek, çift ve 5'ten daha az tabakalı grafenler arasındaki farkları ayırt etmede kullanılmaktadır (He ve ark., 2008). Grafitin raman spektrumunda 4 tane belirleyici pik bulunmaktadır:

- 1580 cm^{-1} (G bandı)
- 3248 cm^{-1} (G') (yaygın değildir)
- 1360 cm^{-1} (D)
- 2700 cm^{-1} (D'/2D)

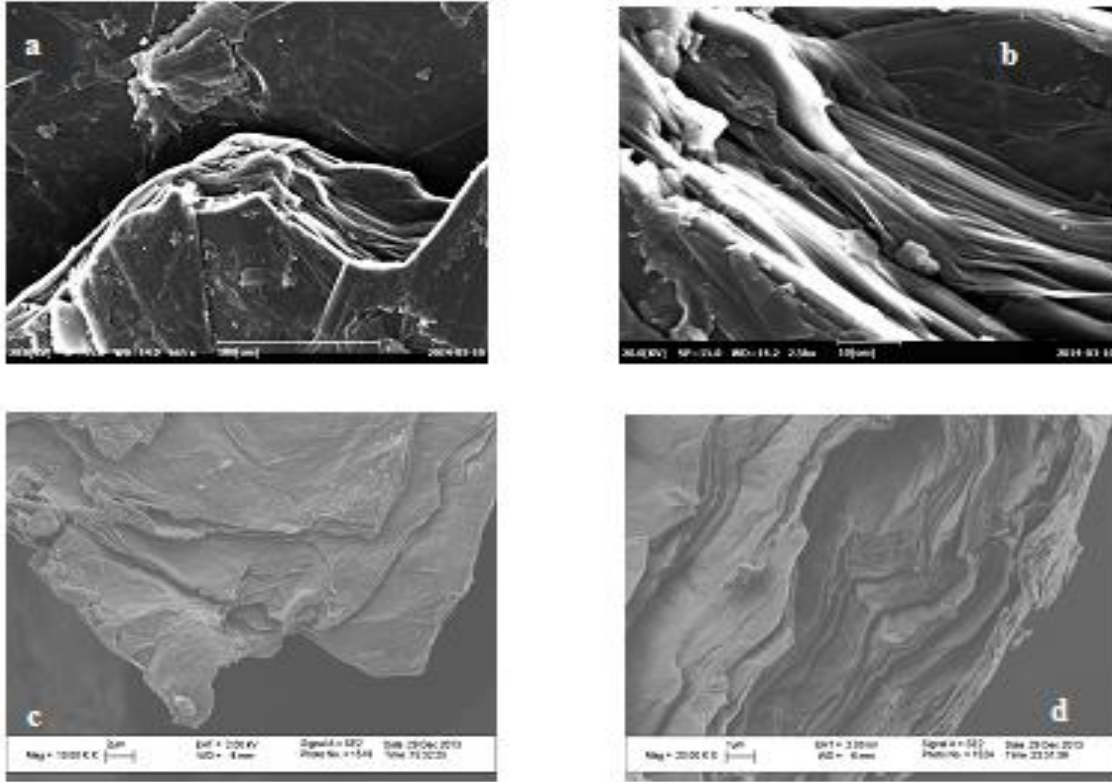
D bandının şiddeti (1360 cm^{-1}) grafit materyalinin bozukluk (disorder) miktarına bağlıdır ve pozisyonundaki kaymalar lazerle uyarılma enerjilerinin bir sonucudur (Graf ve ark., 2007). G bandı (1587 cm^{-1}) grafen tabakalarını (sheet) oluşturan sp^2 hibritlenmiş C atomlarının düzlemsel titreşimini içermektedir. Grafitik materyallerde C-C gerilmelerinden dolayı G bandı yüksektir ve bu tüm sp^2 karbon sistemlerinde çok yaygındır. Ayrıca G bandı grafenin tabaka sayısını belirlemede kullanılmaktadır.



Şekil 3. Grafit ve grafen oksite ait raman spektrumu

Grafen oksitin tipik raman spektrumu Şekil 3'te verilmiştir. Yaklaşık 1350 ve 1592 cm^{-1} civarında D ve G bandları açıkça gözlenmektedir. $I(D)/I(G)$ şiddet oranı ile grafitin grafene dönüşümündeki yapı değişiklikleri belirlenebilmektedir. Bu oranın kristal taneler veya "interdefect" mesafe boyutu ile ters orantılı olarak değiştiği bilinmekte ve ayrıca bu oranların kristal yapıdaki "defect"lerin miktarını tahmin etmede kullanıldığı bilinmektedir (Ferrari ve ark., 2000). $I(D)/I(G)$ arttıkça, "flake" kalınlığının azaldığı da belirtilmiştir. Spektrum incelendiğinde grafen oksitin $I(D)/I(G)$ şiddet oranının 1'in biraz üzerinde ve diğer çalışmalardakine benzer olduğu görülmüştür (Kudin ve ark., 2008; Mattevi ve ark., 2009; Marcono ve ark., 2010).

Potasyum permanganat oksidasyon ajanı kullanılarak gerçekleştirilen Hummers metodu sonucunda elde edilen grafen oksitin yüzeyi SEM analizi ile incelenmiştir. Orijinal grafitin SEM fotoğrafları sert, keskin ve sıkışık (compact) tabakalara sahip bir yapıda olduğunu göstermektedir. Oksidasyon sonrasında ise tabakaların genişlediği açıkça görülmektedir (Şekil 4). XRD gözlemlerine koşut olarak SEM sonuçları da kullanılan modifiye Hummer's yönteminin grafit tabakalarını etkin bir şekilde oksitleyerek genişlettiğini göstermektedir (Erikli, 2014).



Şekil 4. Grafit (a, b) ve grafen oksite (c, d) ait SEM görüntüleri

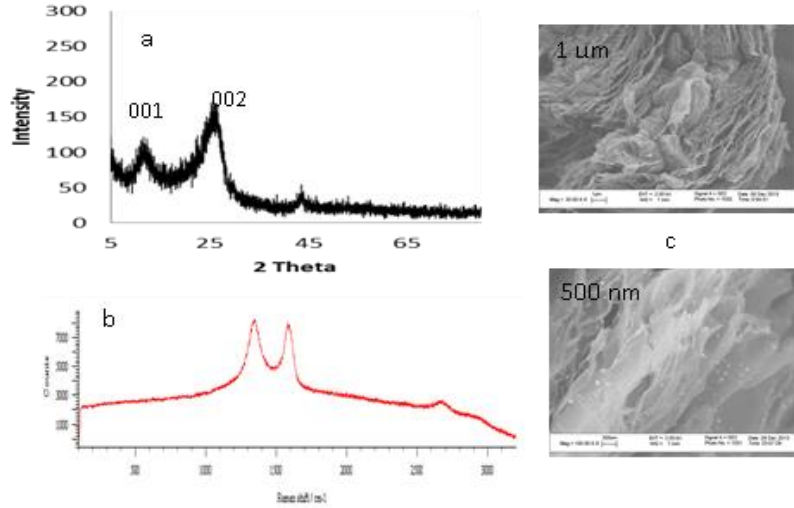
Grafen oksit tabakalı bir yapıdan oluşmaktadır ve bu tabakalar oksijenli grupları (hidroksil, epoksi, karbonil ve karboksil) içerir. Bu fonksiyonel gruplar tabakalar arasındaki π - π etkileşimlerini önemli derecede azaltarak hidrofilik bir yapının ortaya çıkmasına neden olurlar (Parades ve ark., 2008; Dreyer ve ark., 2010). Bu fonksiyonel gruplardaki oksijen atomu grafen tabakasında bağlı olduğu karbon atomlarının hibrid formlarını sp^2 den sp^3 'e dönüşmesine yol açar. Diğer bir deyişle oksijen atomlarının bağlı oldukları bölgelerde tabakaların düzlemsel yapıları bozulur (Parades ve ark., 2008; Dreyer ve ark., 2010) ve π - π elektronik konjugasyonunda bozukluklar ortaya çıkar. İndirgeme sırasında ise bu oksijenli grupların tabakalardan ayrılması sağlanırken, bağlı oldukları karbonlar da tekrar sp^2 formuna dönerek grafen yapısının onarılması gerçekleşmiş olur.

Çalışmada elde edilen grafen oksitin indirgenmesinde hem kimyasal indirgenme, hem de ısı indirgeme yöntemleri kullanılmıştır (Erikli, 2014). Literatürde ilgili çalışma sonuçları ısı indirgenme ile elde edilen indirgenmiş grafen oksitin polimerlerle kompozit oluşturmada kimyasal indirgenme ile elde edilen indirgenmiş grafen oksite kıyasla daha başarılı olduğu, diğer bir deyişle daha sağlam kompozitler oluşturduğunu gösterdiği için bu çalışmada da ısı indirgenme işlemi tercih edilmiştir. Grafen oksitin ısı indirgenmesi sonucu elde edilen indirgenmiş grafen oksite ait karakterizasyon çalışmalarında Raman Spektroskopisi ile SEM ve XRD analizlerinden yararlanılmıştır.

Isı indirgeme grafen oksit yüzeyindeki oksijenli grupların kaldırılması için iyi bilinen bir yöntemdir (McAllister ve ark. 2007; Go'mez-Navarro ve ark., 2007; Yang ve ark. 2009; Zhu ve ark., 2010). Bu yöntemde oksijenli gruplar yapıdan su, karbondioksit ve karbonmonoksit şeklinde ayrılırlar. İşlem 1000-1100°C de inert bir atmosferde belirli bir süre gerçekleştirilir (Schnepp ve ark., 2006).

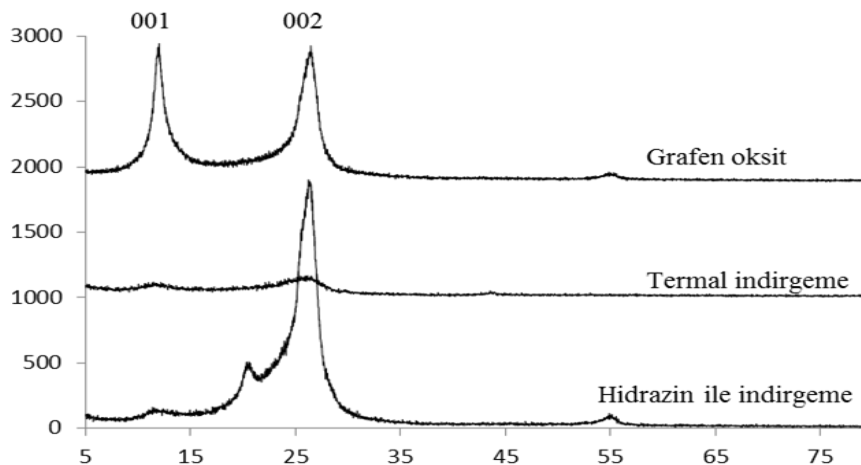
Isı olarak 950°C de 5 dk indirgenmiş grafen oksitin XRD spektrumu incelendiğinde $2\theta = \sim 11,0$ civarındaki pikin şiddetindeki azalış, kısmi bir indirgeme olduğunu göstermektedir (Şekil 2). SEM görüntüleri incelendiğinde indirgenmiş grafen oksit tabakaları arasındaki mesafelerin grafen oksite göre arttığı gözlenmiştir (Şekil 5c). İndirgenmiş grafen oksitteki buruşuk (wrinkled) görüntünün ısı indirgeme sırasındaki ani ısıtmanın bir sonucu olarak bazı grafen tabakalarında kırılma ve oluşan

radikallerin diğer tabakalarla değişik açılarda bağlanma olasılığında kaynaklandığı söylenebilir (Schniepp ve ark., 2006). Ayrıca genişleyen grafen tabakaları sonucu oluşan saydam görüntü açıkça gözlenmektedir (Şekil 5a -500nm). Raman spektrumuna bakıldığında I(D)/I(G) oranında grafen oksite göre indirgenme işleminden sonra bir artış gözlenmiştir (Şekil 5b). Bu gözlem, tabakalar arasındaki oksijenli fonksiyonel grupların ayrılması ve tabakaların büyük ölçüde sp^2 konjugasyonuna dönmesi sonucu birbirlerine yakınlaştıklarının bir ifadesidir.



Şekil 5. Isıl işleme indirgenmiş grafen oksite ait XRD spektrumu (a) Raman spektrumu (b) ve SEM görüntüleri (c)

Isıl indirgemenin yanı sıra hidrazin monohidratta indirgeme prosesinin kolaylığı ve grafen oksiti indirgemedeki gelişimine bağlı olarak indirgeme prosesinde kullanılmıştır (Stankovich ve ark., 2006; Stankovich ve ark., 2007; Si ve ark., 2008; Wang ve ark., 2008). Grafen oksitin indirgenme derecesi, kimyasal olarak indirgenen grafen oksit materyalinin fiziksel özelliklerini önemli bir şekilde etkiler ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Ayrıca grafitin partikül boyutu, grafen oksit hazırlanırken kullanılan metot, reaksiyon sıcaklığı, çözücüler vb. diğer faktörlerde indirgeme olayı üzerinde etkilidir. Karbon oksijen oranının ve indirgenmiş grafen oksitin elektriksel iletkenliğinin kullanılan kimyasal indirgeyicilere göre farklılık gösterdiği bilinmektedir (Stankovich ve ark., 2007; Park ve ark., 2008; Li ve ark., 2008; Park ve ark., 2009;). Hidrazin ile indirgeme sonucu elde edilen örneğin XRD spektrumu ısı (termal) indirgeme ile karşılaştırmalı olarak Şekil 6'da verilmiştir.

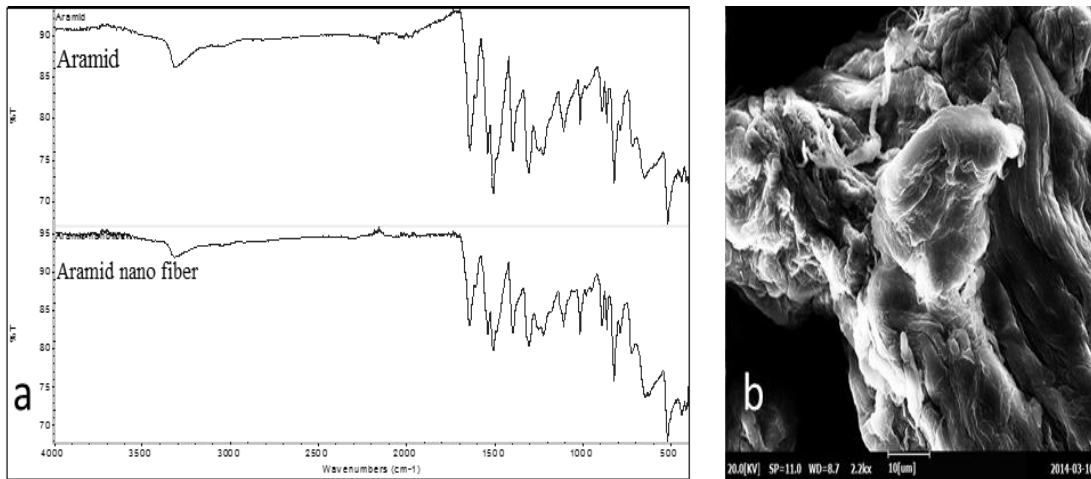


Şekil 6. Grafen oksit ve farklı yöntemlerle indirgenmiş grafen oksite ait XRD spektrumları

Hidrazin ile indirgeme sonucu ana pik olarak $2\theta=25-26^\circ$ civarında bir pik gözlenmiştir. Tabakalar arası mesafe (d) yaklaşık olarak 0,337 nm değerinde bulunmuştur. Bu tabakalar arası mesafe grafen oksite göre daha küçüktür ve grafitin değerine daha yakındır. Grafen oksitin tabakalar arası mesafesinin daha geniş olmasının sebebi tabakalar arasındaki su molekülleri ve oksijenli grupların varlığındandır. Isıl indirgeme sonucu $2\theta=27^\circ$ civarındaki pik hidrazin ile indirgeme sonucu elde edilen piklere göre daha geniştir ve düşük bir şiddete sahiptir.

iGO, ANF, iGO-ANF ile Polietilen Polimeri Kullanarak Yeni Kompozit Malzemelerin Geliştirilmesi

Aramid mekanik mukavemet ve ısı dayanıklılık açısından çok yüksek değerlere sahip bir polimer olduğundan gerek sadece kendisi, gerekse diğer maddelerle kompozit oluşturarak bu özelliklerinden yararlanma amacı ile kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki amaç da aramidi nanofiber (ANF) haline getirdikten sonra yine mukavemet, ısı dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik açısından süper özelliklere sahip bir karbon materyali olan grafen oksit ile kompozit oluşturarak sinerjik bir birliktelikle ile daha yüksek mukavemet, ısı dayanıklılık ve elektriksel iletkenliğe sahip malzeme geliştirmektir. Geliştirilen bu kompozitlerin gerek kendi başlarına, gerekse başta çeşitli polimerler olmak üzere diğer maddelerle ikincil kompozit oluşturarak çok sayıda değişik nitelikte ürünlerin üretiminde kullanılması mümkün olabilecektir. Kullanılan aramid örneğinin ve bunun nano fiber çözeltisinin SEM görüntüleri Şekil 7b'de, FTIR spektrumları ise Şekil 7a'da görülmektedir. Aramid yapılarının nanofiber yapıya ayrıştıkları SEM mikrografında açık bir şekilde görülmektedir. Buna karşılık FT-IR spektrumlarında önemli bir farklılık gözlenmemektedir (Şekil 7a). Talaş halindeki aramidin ve bundan elde edilen nano fiberlerin (ANF) FTIR spektrumlarının aynı olması nano fiberlere ayrıştırma işleminin polimer zincir yapısında kimyasal anlamda bir değişikliğe yol açmadığının kanıtı olarak gösterilebilir. $3325-3330\text{ cm}^{-1}$ dolaylarındaki absorpsiyon ANF de daha düşük oluşu -N-H bağlarındaki hidrojenin KOH tarafından proton şeklinde koparılmasının bir göstergesidir. Ancak bu pikin belirli oranda varlığını ANF spektrumunda da sürdürmesi -N-H bağlarındaki hidrojenlerin tümünün proton şeklinde alınmadığını, ya da ANF çözeltisinin bekleme süresinde havadan nem kapması sonucu bir miktar -N-H 'ın tekrar oluştuğu şeklinde düşünülebilir.

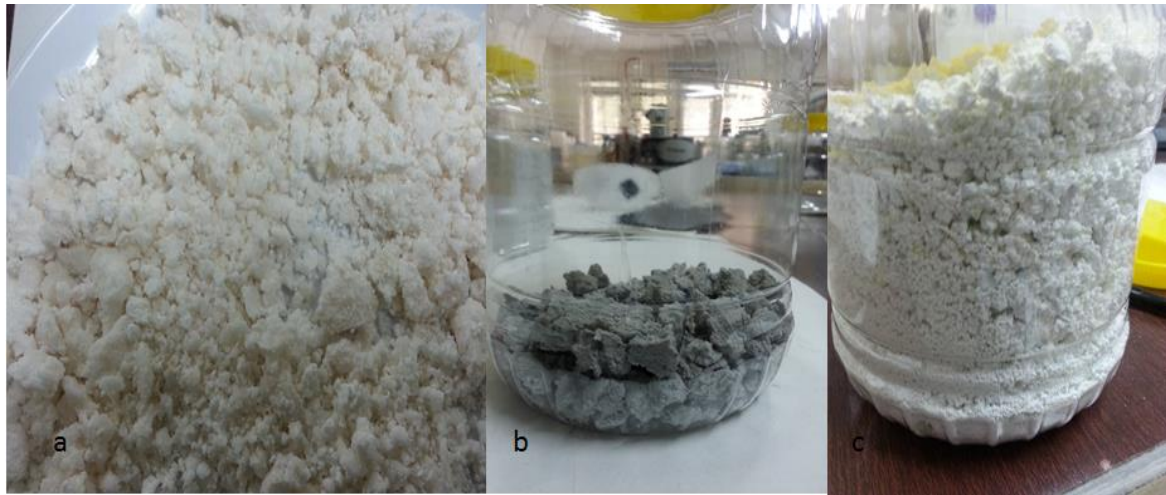


Şekil 7. Talaş aramide ve aramid nano fibere (ANF) ait FT-IR analizleri (a) Sem görüntüleri (b)

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksitin (iGO) diğer malzemelerle kompozit oluşturmada nano tabakaların birbirlerinden ayrılmış halde iken ana matris materyale, örneğin aramid nano fiberlere veya diğer polimerlerin yapısına dağılabilmesi en önemli faktördür. Bunun için GO veya iGO nun uygun bir çözgen içinde ultrasonik işleme ve olabildiğince seyreltik olarak dağıtılmaları (dispersion) ve ana matris polimerin de uygun bir çözgen içinde çözünmüş veya dağıtılmış (dispersion) olması, GO veya iGO karışımının ultrasonik işlem altında iken etkin bir şekilde karıştırılmakta olan ana matris çözeltisine katılması gerekmektedir. En ideal durum GO ve iGO'nun dağıtıldığı çözgenin

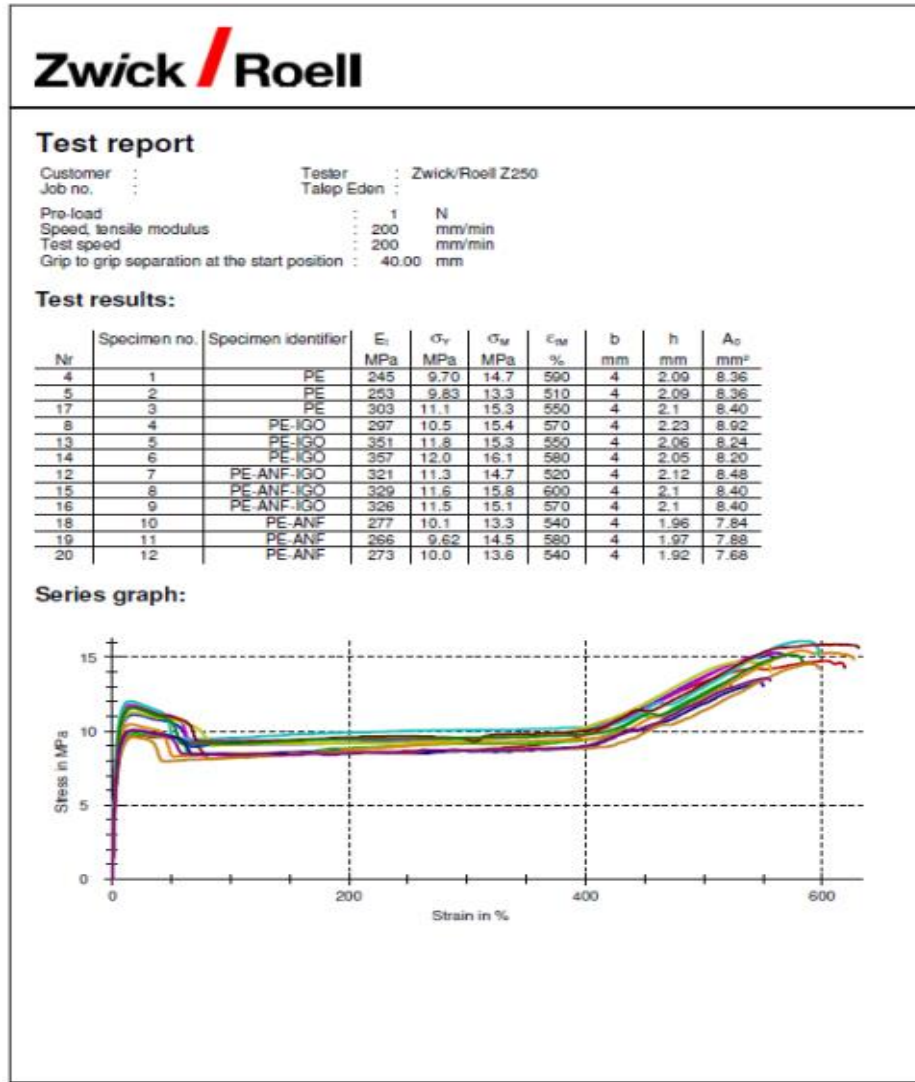
aynısının ana polimer matrisini de çözebilmesi durumudur. GO ve iGO için en uygun çözümler N-metilprolidon (NMP) ve dimetilformamid (DMF) dir. Ancak ne yazık ki bu çözümler bir çok polimer için uygun değildirler. Bu durumda GO veya iGO için DMF veya NMP kullanılırken, ana matris polimeri yeterince çözebilecek farklı bir çözümler kullanılacaktır. Bu durumda da iki çözelti birbirine karıştırılmaya başlandığı anda polimer tanecikleri katı halde oluşacak ve GO ya da iGO'nun arzu edilen şekilde nano tek tabaka ya da az sayıda tabaka şeklinde polimer yapısı içine dağılımı yeterince gerçekleşmeyecektir. GO ve iGO'nun ANF ile yapacağı kompozitler için ANF'nin dimetilsülfoksit (DMSO) içinde nano fiberlere ayrıştırılmış olması nedeniyle indirgenmiş grafen oksit (iGO) ve grafen oksit(GO)/iGO karışımı DMSO içinde ultrasonik uygulama eşliğinde dağıtılarak (dispersion) aramid fiber çözeltisi içine bir peristaltik pompa aracılığı ile ve aramid fiber çözeltisi bir "shear mixer" ile yüksek devirde karıştırılırken eklenmiştir.

Çalışmada çok iyi dispers edilip nano tabakalar ayrıştırılan GO ve iGO ile bunların ANF ile kompozitlerini ana matris polimere ağırlıkça çok düşük oranlarda katarak perkolasyon sınır değerlerine ulaşip ana matris polimerin mekanik, ısı ve elektriksel özelliklerini geliştirmek esas alınmıştır. PETKİM'den temin ettiğimiz yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) ile kompozit oluşturma çalışmalarında nano katkı maddeleri ile ana matris olan polietilen ksilen çözücüsü içinde, nano materyal ultrasonikasyon altında iken ve PE çözeltisi "shear mixer" ile yüksek devirde karıştırılırken nano materyalin PE çözeltisine eklenmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde nano materyalin ana matris polimer (HDPE) içine çoğunlukla tek tabakalı grafenler şeklinde dağılımının sağlanması hedeflenmiştir (Şekil 8). Ancak çözelti halinde karıştırmada nano materyal ile polimerin çözünebileceği en uygun çözümlerin karışması sırasında polimerin derhal katı tanecikler şeklinde oluşması, yine de beklenen ideal karışmayı engellemiştir. Polietilenin en fazla çözünebildiği çözümler ksilen iken, GO ve iGO için en iyi dispers olabilecekleri çözümler N-metil prolidon (NMP) ya da dimetilformamid (DMF), bunlara karşılık aramidin KOH ile etkileşip nano fiberlere ayrışabildiği çözümler de dimetilsülfoksit (DMSO) tir.



Şekil 8. PE kompozitleri, PE-Aramid (a), PE-iGO (b), PE-Aramid-iGO (c)

Bu kısım çalışmada kompozitler çekme testi için gerekli papyon tipli örnekler ODTÜ MERLAB'daki papyon şekli kesici kalıp içeren presle kesilerek hazırlanmışlardır. Şekil 9'da ana matris olarak kullanılan polietilene ağırlıkça % 0.1 oranında nano materyal eklenen kompozitlerin çekme test sonuçları görülüyor. İlgili grafiklerin çok sıkışık bir skalada bir arada verilmesi sonuçlar arasındaki farklılıkları izlemeyi güçleştiriyor. Ancak tabloda verilen nümerik değerlerden giderek bir kıyaslama yaparsak orijinal PE ye kıyasla PE-iGO kompozitinin yaklaşık % 40 lık bir elastik modulus, ya da diğer adı ile "tensile strength" artışı görülmektedir. Buna karşılı PE-ANF-iGO'da bu artış % 30 düzeylerindedir. PE-ANF de ise aynı artış % 10 dolaylarındadır.



Şekil 9. PE, PE-iGO, PE-ANF-iGO ve PE-ANF kompozitlerinin çekme test sonuçları

SONUÇ

Bu çalışma sonucunda grafen oksit (GO) asidik çözelti içinde ve takiben indirgeme ile grafitten tabakalar ayrıştırılarak elde edilmiştir. P-aramid talaşları nano fiberlere (ANF) ayrıştırılmıştır. iGO, ANF ve iGO-ANF kompozit çözeltileri oluşturulmuştur. iGO, ANF ve iGO-ANF kompozit çözeltileri kullanılarak ve polietilen (PE), ana matris polimer olarak kullanılmak üzere katı kompozit ürünler elde edilmiştir. Çok düşük oranlarda (% 0.1) nano katkı maddeleri içeren bu katı kompozit maddelerin konvansiyonel plastik işlemlerinde (ektrüzyon, vb) rahatlıkla kullanılabilecekleri gösterilmiştir. Laboratuvar ölçüsünde yapılan bu çalışma sonucunda ilgili konuya ilişkin yeterli kuramsal ve deneysel birikime sahip olunmuştur. Bundan sonraki çalışma olarak benzer kompozitler laboratuvar düzeyinden pilot düzeye taşınabilir ve çeşitli plastik üreticisi kuruluşlara kendi sistemlerinde deneme amaçlı kullanılabilecekleri miktarlarda değişik kompozit ürünleri elde edilebilir, masterbatch formunda çeşitli katkı ürünlerini ticari anlamda üretmeye başlanabilir.

TEŞEKKÜR

KOSGEB destekli Nanokarbon-İleri malzemeler Ltd.Şti şirketine ve FEF2012YL22 no'lu projeye destekleyen Çukurova Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- Ansari S, Giannelis EP, 2009. Functionalized graphene sheet-poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *J Polym Sci Part B - Polym Phys*, 47, 888.
- Aranda P, Ruiz-hitzky E, 1992, Poly(ethylene-oxide) / Silicate Intercalation Materials, *Chemical Materials*, 4;1395-1403.
- Choi H, KIM S, HYUN Y, JOHN M, 2001. Preparation and Rheological Characteristics of Solvent Cast Poly (ethylene-oxide)/Montmorillonite Nanocomposites, *Macromolecular Rapid Communication*, 22;320.
- Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS, 2010. The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev*, 39;228–240.
- Erikli E, 2014. Grafen oksit/aramid ve Grafen/aramid Kompozitlerinin Geliştirilmesi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi (Basılmış).
- Gómez-Navarro C, Weitz RT, Bittner AM, Scolari M, Mews A, Burghard M, Kern K, 2007. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano Lett*, 7;3499–3503.
- Graf D, Molitor F, Ensslin K, Stampfer C, Jungen A, Hierold C, Wirtz L, 2007. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Lett*, 7;238–42.
- He H, Klinowski J, Forster M, Lorf A, 1998. A new structural model for graphite oxide, *Chemical Physics Letters* 287; 53–56.
- Hummers WS ve Offeman RE, 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80;1339-1339.
- Jang BZ, Zhamu A, 2008. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *J Mater Sci*, 43;5092-101.
- Jeon H, JUNG H, LEE S, HUDSON S, 1998. Morphology of Polymer/Silicate Nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 41; 107-113.
- Jiang L, Shen XP, WU, J.L., SHEN, K.C., 2010. Preparation and characterization of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites, *J.Appl Polym Sci*, 118;275.
- Kim H, Macosko CW, 2008. Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites, *Macromolecules*, 41;3317–3327.
- Kim H, Macosko CW, 2009. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer*, 50;3797–3809.
- Kotov N, 2006. Materials science: Carbon sheet solutions. *Nature*, 442;254.
- Kudin KN, 2008. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Lett*. 8(1);36–41.
- Liang Y, Wu D, Feng X, Mullen K, 2009. Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. *Adv Mater*. 21;1679–1683.
- Li D, Müller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG, 2008. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol*, 3;101-106.
- Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM, 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8);4806–4814.
- Mattevi C, Eda G, Agnoli S, Miller S, Mkhoyan AK, Celik O, Mastrogianni D, Granozzi G, Garfunkel E, Chhowalla M, 2009. Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Adv. Funct. Mater*. 19;2577–2583.
- McAllister MJ, Li JL, Adamson DH., Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, X, O Herrera-Alonso M, Milius D L, Car R, Prud'homme RK, Aksay IA, 2007. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater*. 19;4396-4404.
- Niyogi S, Bekyarova E, Itkis ME, McWilliams JL, Hamon MA, Haddon RC, 2006. Solution properties of graphite and graphene. *J. Am. Chem. Soc.*, 128;7720.
- Paredes JI, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JM, 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir*, 24;10560–10564.

- Park S, An J, Piner RD, Jung I, Yang D, Velamakanni A, Nguyen ST, Ruoff RD, 2008. Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets. *Chem Mater*, 20; 6592–4.
- Park S, An J, Jung, I., Piner, RD, An SJ, Li X, Velamakanni A, Ruoff RD. 2009. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett*, 9(4);1593–7.
- Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD, Adamson DH, Schniepp HC, Chen X, Ruoff R. S.; Nguyen, S. T.; Aksay, I. A.; Prud'homme, R. K.; Brinson, L. C. 2008. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* 3; 327–331.
- Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, Prud'homme RK, Car R, Saville DA, Aksay IA, 2006. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*, 110;8535–9.
- Shah RK, 2006. Polymer Layered Silicate Nanocomposite by Melt Processing, Thesis Phd, The University of Texas, The Faculty of the Graduate School.
- Si Y, Samulski ET, 2008. Synthesis of water soluble graphene. *Nano Lett*, 8(6);1679–82.
- Stankovich S, Dikin DA, Dommett GH, Kohlhaas KM, Zimney EJ, Stach EA, Piner RD, Nguyen ST, Ruoff RS, 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442;282–6.
- Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S, Ruoff RS, 2007. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45;1558–65.
- Strawhecker K, Manias E, 2000, Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol) / Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites. *Chemical Materials*, 12; 2943-2949.
- Wang G, Yang J, Park J, Gou X, Wang B, Liu H, Yao J, 2008. 'Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets', *J. Phys. Chem. C*, 112;8192–8195.
- Vadukumpully S, Paul J, Mahanta N, Valiyaveetil S, 2011. Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability. *Carbon*, 49;198.
- Villar-Rodil S, Paredes JI, Martínez-Alonso A, Tascón MD, 2009. Preparation of Graphene Dispersion and Graphene–Polymer Composites in Organic Media. *J Mater Chem*. 19;3591–3593.
- Yang M, Cao K, Sui L, Qi Y, Zhu J, Waas A, Arruda EM, Kieffer J, Thouless MD, Kotov NA, 2011. Dispersions of aramid nanofibers: a new nanoscale building block, *ACS Nano*, 5;6945–6954.
- Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, Jung I, Field DA, Ventrice Jr CA, Ruoff RS, 2009. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy, *Carbon*, 47;145–152.
- Zhao X, Zhang QH, Hao YP, Li YZ, Fang Y, Chen DJ, 2010. Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly. *Macromolecules*, 43;9411.
- Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS, 2010. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *ACS Nano*, 4;1227–1233.