



Makale / Research Paper

Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Azime SUBAŞI¹, Merve ZURNACI², Aliye KAHYAOĞLU³, Elif DEMİR⁴

¹ Düzce Üniversitesi, Gümüşova Meslek Yüksekokulu, Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü, 81620, Düzce, TÜRKİYE,

² Düzce Üniversitesi, Kompozit Malzeme Teknolojileri, 81620, Düzce, TÜRKİYE

³ Düzce Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak., Fizik Böl., 81620, Düzce, TÜRKİYE

⁴ Düzce Üniversitesi, Kompozit Malzeme Teknolojileri, 81620, Düzce, TÜRKİYE

azimesubasi@duzce.edu.tr

Received/Geliş: 11.07.2017

Revised/Düzeltilme: 10.08.2017

Accepted/Kabul: 21.08.2017

Özet: Kompozit malzemeler, üstün özellikleri nedeniyle birçok endüstri alanında geleneksel malzemelerin yerlerini almışlardır. Polimer matrisli kompozit malzemeler ise üstün mekanik özelliklerinden dolayı kullanımı her geçen gün artmaktadır. Bu çalışma kapsamında polimer matrisli bir kompozit olan polyester matris içerisine grafen, grafen oksit ve grafit gibi nano materyaller katılması sonucunda elde edilen nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Literatürde bu alanda yapılan çalışmalar belirli bir sistematik içerisinde incelenmiş ve grafen ve türevlerinin polyester matrisli kompozitler üzerine olan etkileri ortaya konmuştur. Gerçekleştirilen literatür araştırmaları neticesinde ağırlıkça %0,05-%3 aralığında grafen, grafen oksit ve grafit gibi nano materyal kullanılan polyester matrisli kompozitlerde mekanik ve termal özelliklerde önemli ölçüde iyileşmeler sağlandığı görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Nanokompozit, Polyester, Grafen, Grafen oksit

Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Polyester/Graphene Composites

Abstract: Composite materials have taken the place of conventional materials in many industries due to their superior properties. Polymer matrix composite materials are commonly used due to high mechanical properties. In this study, the changes in the mechanical and thermal properties of nanocomposites resulting from the incorporation of nanomaterials such as graphene, graphite oxide and graphite into polyester matrix, which is a polymer matrix composite, have been investigated. Studies in this field have been investigated in a certain systematic way and the effects of graphene and its derivatives on polyester matrix composites have been revealed in the literature. As a result of the literature survey, it has been observed that the mechanical and thermal properties of polyester matrix composites using nanomaterials such as graphene, graphite oxide and graphite are between 0,05% and 3% by weight have improved substantially.

Keywords: Nanocomposite, Polyester, Graphene, Graphene oxide.

Bu makaleye atıf yapmak için

Subasi, A., Zurnaci, M., Kahyaoğlu, A., Demir, E. "Polyester/Grafen Kompozitlerin Mekanik ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi" El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi 2017, 4(3); 472-481.

How to cite this article

Subasi, A., Zurnaci, M., Kahyaoğlu, A., Demir, E., "Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Polyester/Graphene Composites" El-Cezerî Journal of Science and Engineering, 2017, 4(3); 472-481.

1. Giriş

Son yıllarda, bilimsel araştırmalar nanoteknoloji ve nanomalzemeler üzerinde yoğunlaşmış vaziyettedir. Farklı iki veya daha fazla malzemeyi istenen özellikleri sağlayacak şekilde belirli şartlar ve oranlarda fiziksel olarak, makro yapıda bir araya getirilerek elde edilen malzemeye, kompozit malzeme denir. Kompozit malzemeler, üstün özellikleri nedeniyle birçok endüstri alanında geleneksel malzemelerin yerlerini almışlardır. Kompozit malzemelerde çekirdek olarak kullanılan bir fiber malzeme bulunmakta ve bu malzemenin çevresinde hacimsel olarak çoğunluğu oluşturan bir matris malzeme bulunmaktadır[1]. Yeni bir kompozit malzeme üretimi için, kompozit malzemeyi oluşturacak malzemelerin gerekli teorik bilgileri elde edilir ve bu malzemelerin birbirleri ile edineceği uyumluluk araştırılır. Bu işlemlerden sonra istenilen özelliklere en uygun şekilde cevap verebilecek üretim şekli seçilir. Bu işlemler, bazen daha üstün özellikli ürünlerin ortaya çıkmasına neden olurken, bazen de, önceki malzemedan daha alt seviyede bir ürün ortaya koyabilmektedir. Polimerik kompozit malzemelerin mekanik özelliklerini iyileştirmek için yapılan bazı işlemler aşağıdaki gibi sıralanabilir; [1,2]

- ✓ Takviye elemanı oryantasyonunu yeniden optimize etmek,
- ✓ Tabaka sayısını yeniden optimize etmek,
- ✓ Yeniden matris ya da takviye elemanı seçiminde bulunmak,
- ✓ İplik/matris ara yüzeyinde, her iki malzemeye de uyumlu bir dolgu malzemesi kullanmak,
- ✓ İplik/matris ara yüzey dayanımını arttırmak için elyaf malzemeye yüzey işlemi uygulayarak mekanik tutunmayı ve ıslanabilirliği arttırmak,
- ✓ Elyaf/matris malzemeleri arasında kimyasal bağ oluşturmak amacıyla elyaf malzeme yüzeyine nanoparçacık aşılama,
- ✓ Matris malzemesi içine nanoparçacık ilave ederek reçine mukavemetini ve iplik/matris ara yüzey bağını iyileştirmek.

Son işlem literatürde kısaca “matris modifikasyonu” olarak geçmektedir. Matris modifikasyonu kapsamında, son yıllarda, grafen ve türevleri olarak yüzeyi fonksiyonize edilmiş grafen nano yapılar, birçok farklı araştırma konusu içinde kendilerine yer bulmuşlardır. Bu tip modifikasyonlar sonrasında, matris yapının tekil kullanımında (nanoparçacık/matris) ortaya çıkan yeni kompozit malzeme nanokompozit olarak adlandırılmaktadır[1].

Grafen karbon atomunun bal peteği formunda bulunan iki boyutlu malzemedir. 2010 Nobel Fizik Ödülü, kurşun kalem içindeki grafitin tabakalarını sadece yapışkan bir bant kullanarak (Scotch band yöntemi) tek tabaka grafen elde etmeleri üzerine Manchester üniversitesinden Andre Geim ve Konstantin Novoselov’a verildi. Elde edilen grafen tabakalar yalnızca birkaç atom kalınlığında olmasına karşın çevre koşulları altında kararlı ve yüksek nitelik göstermiştir [3,4]. Grafit, grafen tabakalarının üst üste gelerek aralarında zayıf Van der Waals bağıyla bağlanmasıyla oluşur. Grafiti sürtünce bu zayıf bağlar kırılır ve kağıda yayılan grafen ve grafit tabakalar yazı izlerini oluşturur. Grafen elementel karbonun allotroplarından (karbon nano tüp, fulleren, elmas) biridir ve karbon atomlarının iki boyutta düzlemsel tek tabakalı düzenlenmiş halidir. 0,142 nm karbon-karbon bağ uzunluğuna sahiptir [3,5]. Grafen yapısı çelikten 6 kat hafif olup, yoğunluğu ise 6 kat düşük olmasına rağmen çelikten 6 kat sert fakat 13 kat daha fazla esneme yeteneğine sahiptir. Silikon teknolojisine göre mobilitesi en az 10 kat daha yüksek olan grafen, çok elastik, çok kararlı yapısıyla karbon temelli pek çok alanda yepyeni bir çığır açmaktadır [3,6]. Grafen oda sıcaklığında yüksek elektron mobilitesi ($250,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), ısı iletkenliği ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) ve 1 TPa Young modülü özellikleri bulunmaktadır[6,7]. Grafenin özelliklerinin kontrolü, grafen tabanlı sistemlerin oluşturulmasında çok büyük katkılar sağlayabilir. Hala tam olarak anlaşılmasına rağmen grafenin, yapılan ve yapılacak olan çalışmalarla daha etkili bir yere sahip olacağı düşünülmektedir. Ayrıca plastik yapılarına %1 oranında grafen karıştırılarak elektriği iyi iletilebilir, %0.1 oranında karıştırılarak ısıya dayanıklı hale gelebilir. Bu özellik ince, elastik ve hafif yeni dayanıklı malzemeler üretilmesine yardımcı olabilir. 2004 yılında grafenin keşfinden sonra, grafen üretme üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar doğrultusunda grafen sentezleme tekniklerini 5 ana yöntem altında toplanabilir. Bu teknikler[3]:

1. Mekanik ayrılma yöntemi
2. Çözelti temelli grafen oksitinin indirgenmesi
3. Seçilmiş çözeltiler içinde grafenin ultrasonik işleme ayrılması
4. Epitaksiyel büyütme
5. Kimyasal buhar biriktirme

şeklinde sıralanabilir. Elde edilmek istenen özelliklere göre sentez yöntemi seçilmelidir. Grafen ve türevleri, mükemmel özelliklerinden dolayı kompozitlerde dolgu maddeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polimer-grafen kompozitlerinin özellikleri, dolgu dağılımı, dolgu ve matris bağlama, dolgu maddesinin matrise oranı ve grafen dolgu maddesi ve polimer matrisinin kalitesine bağlıdır. Bu faktörler, üretim süreçleri ve yöntemleri ile değiştirilebilir. Diğer dolgu malzemelerine kıyasla grafenin avantajı, grafenin çok yüksek boy oranına bağlı olarak çok düşük sızdırma eşiğindeki kompozitlerin özelliklerinde büyük değişikliklere izin vermesidir [8]. Grafen / polimer kompozitlere birçok örnek gösterilebilir. Grafen / epoksi kompozitler, Poli(vinil alkol)PVA/ grafen nanokompozitler, Poliüretan (PU) / grafen kompozitler, Grafen / selüloz kompozitler, Grafen / polianilin (PANI) kompozitler, Poli (viniliden florür) (PVDF) / grafen kompozitler, Grafen / Polietilen tereftalat (PET) nanokompozitleri, Polikarbonat (PC) / grafen nanokompozitleri, Polikarbonat (PC) / grafen nanokompozitleri, Poli (amido amin) (PAMAM) / grafen kompozitler, Polistiren (PS) / grafen nanokompozitleri ve bu araştırma konusu olan Polyester /grafen kompozitleri örnek verilebilir [9]. Polyester reçine (PE), ısıyla sertleşen (termoset) bir polimerdir. Polyesterler, özellikle cam elyaf takviyeli matris malzemeleri olarak sıklıkla kullanılırlar. Yüksek kararlılığa ve düşük nem emilimine sahip olduğundan ekonomik ve kimyasal olarak dayanıklı bir malzemedir [10,11]. Doymamış polyester reçinesi (UPR), yüksek boyutsal kararlılığı, işlenebilirliği, düşük nem soğurması ve iyi kimyasal direnç nedeniyle en yaygın kullanılan ısıyla sertleşen polimerlerden biridir. Bu özelliklerinin sonucunda UPR, kaplamalar, boru hatları, inşaat, nakliye, otomotiv, denizcilik ve havacılık gibi uygulamalarda kullanılır. Bununla birlikte, bu polimerler düşük sertlik, gerilme mukavemeti ve termal kararlılığa sahiptir, bu da birçok alanda uygulamalarını sınırlamaktadır. Kil, katmanlı silikatlar, karbon siyahı, , karbon nanotüpleri, grafit, genişletilmiş grafit ve grafen oksit gibi farklı dolgu maddelerinin ilavesi polyesterlerin özelliklerini geliştirmek için kullanılmaktadır. Bunların arasında grafit, genişletilmiş grafit ve grafen oksit gibi grafen bazlı dolgu maddeleri önemli ölçüde dikkat çekmiştir. Foy ve Lindt [12] doymamış polyester reçinesinde dolgu maddesi olarak grafiti, kompozitlerin elektriksel özelliklerinde gelişmeyi araştırmak için kullandılar. Izbicka ve Bledzki [13] ve Aneli ve ark. [14] ayrıca elektriksel özellikleri değerlendirmek için UPR / grafit kompozitleri üretmiştir. Grafenin, polimer matrislere dahil edilmesi için yaygın olarak kullanılan üç ana yöntem vardır. Bunlar; yerinde polimerizasyon, erime interkalasyonu ve çözelti karıştırma [2].

Polyester/Grafen kompozit üzerine literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Bu derleme çalışmasında ise, farklı tekniklerle hazırlanan Polyester/Grafen kompozitlerin mekanik ve termal özellikleri incelenecektir.

2. Poliester/Grafen Kompozit Malzemelerin Hazırlanması

Bora ve ark.[15] grafen oksit takviyeli polyester kompozit mekanik özellikleri ile ilgili yaptıkları çalışmada; polyester (PE), sertleştirici metil etil keton peroksit (MEKP) ve grafit toz ticari olarak satın alınmış, PE ve MEKP herhangi bir işleme tabi tutulmazken, grafen oksit(GO) Hummers yöntemi[16] ile grafitten elde edilmiştir. GO eldesi esnasında, $KMnO_4$ ve H_2SO_4 oksitleyici ajan olarak kullanılmış, saflaştırma için ürün %5 lik HCl ve daha sonra damıtılmış su ile defalarca yıkanmıştır. Son aşamada ürün bir saatlik ultrasonik karıştırma işlemi uygulanarak pul pul hale getirilmiş ve GO elde edilmiştir. PE/GO nanokompozitlerin hazırlanma için, bir miktar GO tetrahidrofuran çözücüsünde 1 saat ultrasonik karıştırıcıda çözüldükten sonra çözeltinin üzerine PE ilave edilmiş 30 dk boyunca karıştırılmıştır. Karışımın tamamen kabarcıklardan arınması için 20 dk boyunca vakumda tutulmuş peşine % 4 lük sertleştirici karışma eklenmiştir. Sonrasında karışım teflon plakalar üzerine dökülmüş bir gece boyunca vakum altında kurutulup sonrasında $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ de tavlanylup çalışmaya hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan örneklerin bileşenleri tablo 1’de verilmiştir.

Tablo1: Hazırlanan PE/GO örneklerin bileşenleri [15]

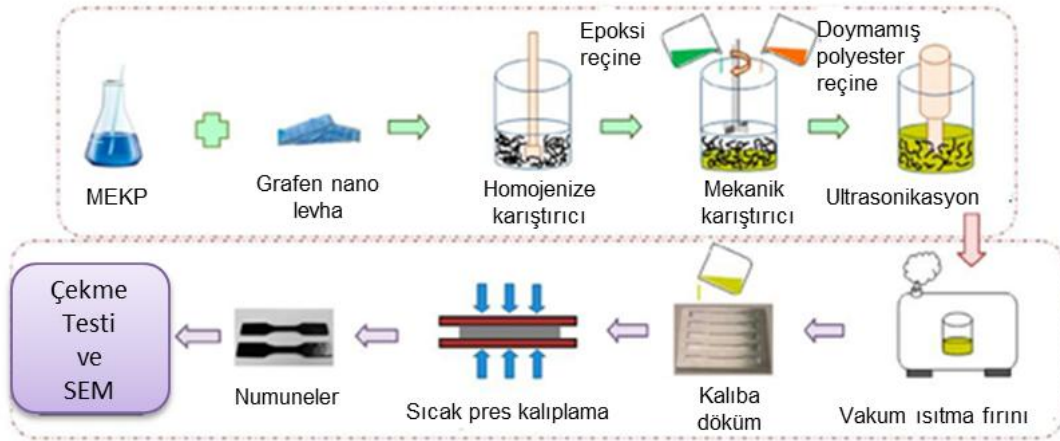
Örnek	PE (ağırlıkça, g)	MEKP (ağırlıkça, %)	GO (ağırlıkça, %)
PE	3	4	0
PEGO1	3	4	1
PEGO2	3	4	2
PEGO3	3	4	3

Bastiurea ve ark.[8] ise yaptıkları çalışmada, grafen oksitli polyester ve grafitli polyesterden oluşan iki tip kompozit malzeme üzerinde çalışmıştır. Grafit ve PE ticari olarak satın alınmış ve grafen, Staudenmaier

metodunun bir versiyonu olarak kimyasal reaksiyonlarla grafitten elde edilmiştir. Grafen oksit elde işlemi: 5 gr grafit üzerine 200 mL %70 lik perklorik asit eklenmiş, 20 dk boyunca manyetik karıştırıcıda(1500 rpm) homojenize edilmiş ardından karışıma potasyum permanganat katılmadan önce buz banyosunda soğutulmuştur. Ekleme reaksiyonu, oldukça ekzotermiktir. Bu yüzden permanganat her bir aşamasında 5 mg olmak üzere 4 aşamada eklenmiştir. Reaksiyon sürecinde sıcaklık 25°C'den 35°C'ye çıkmıştır. Sıcaklığı 35°C'nin altında tutmak için, tüm karışıma buz banyosu uygulanarak, soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat süren reaksiyondan sonra karışıma 10 adımda 1 ml, %30 hidrojen peroksit eklenmiştir.

Elde edilen süspansiyon 18.000 rpm'de santrifüj edilerek temiz faz ayrılmıştır. Süspansiyon 5 aşamada 150 ml damıtılmış su ile yıkanıp, 6,5 pH değerine ulaşılmıştır. Solüsyon, toplam hacim 500 ml'sinde 2 defalık saf etanol kullanarak yıkanıp sonra santrifüj edilmiştir. Elde edilen tortu, ince bir film olarak kristalleştirici bir kap içerisine yerleştirilip 8 saat, 105°C'de bir fırın içerisinde kurutulmuştur. Sırasıyla polyester-grafit (G) ve polyester-grafen (GO) elde edilmek için G ve GO'in reçine içindeki miktarları belirlenmiştir. Sonuçta toplamda 100 gr olacak şekilde deney için belirlenen konsantrasyonlara göre, G ve GO'nun uygun miktarda sırasıyla terazide ölçülüp karışım içerisinde yerleştirilmiştir. 30 dk lık bir kuru öğütme safhası gerçekleştirilip, 1-2 g polyester eklenmiş ve 30 dk bir ıslak öğütme safhası takip edilmiştir. Yıkama prosedüründen geçirilen örnekler, 1 saat manyetik karıştırıcıda (1500 rpm) karıştırılmış, sonrasında 5 dk 2 aşamalı sonifikasyon ile parçacıkların matris içerisinde dağılması sağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığını 50°C'de kontrol altında tutmak için karışım bir banyoda soğutulup, reaksiyon kütlesi 1-2 torluk vakum altında 1 dakika gazlardan arındırılmıştır. Bundan sonra sürekli karıştırma altında katalizör (%2 PMEK) eklenip, diğer bir dakikalık, mekanik homojenleştirme işlemi yapıp, reaksiyon karışımı kauçuk kalıp içerisine dökülmüştür. Jelleşme zamanı 17 dakikadır ve bir saat sonra nanokompozit kalıptan çıkarılıp 4 saat 60°C de reaksiyonu tamamlamak için fırına yerleştirilmiştir.

Le ve Huang [17] yaptıkları çalışmada grafen nanolevhalarla(GNP) güçlendirilmiş hibrit polimer nanokompozitler üretmiştir. Kompozitlerin üretiminde Şekil 1'de verilen numune üretim süreci izlenmiştir. Kalıplar, kalıp ayırıcı ile kaplandıktan sonra hazırlanan karışım kalıba dökülmüştür. Kalıba dökülmüş numuneler oda sıcaklığında 24 saat 0.8 MPa basınç altında tutulmuştur. Daha sonra kür prosesini tamamlamak ve sıcaklık yüzünden kalan gerilimi yok etmek için deney numuneleri 3 saat 90°C'de kür edilmiştir.



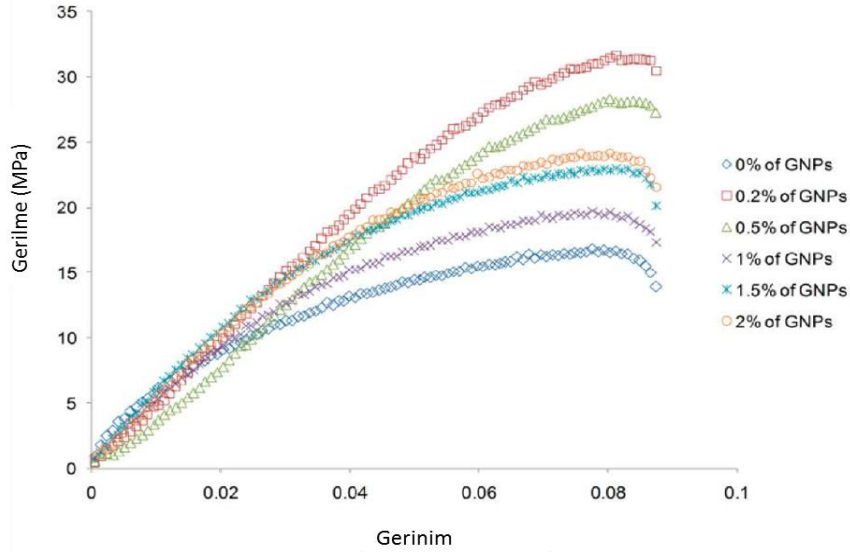
Şekil 1: GNP ile güçlendirilmiş hibrit polimer nanokompozit hazırlanma şeması (Preparation diagram of hybrid polymer nanocomposite reinforced with GNP) [17]

3. Polyester/Grafen Kompozit Malzemelerin Özelliklerinin İncelenmesi

3.1. Mekanik Özellikler

Le ve Huang [17] grafen nanolevhalarla (GNP) güçlendirilmiş epoksi-polyester matrisli nanokompozitlerde termal ve mekanik özellikleri araştırmıştır. Epoksi-polyester matris içerisine GNP %0,2, %0,5, %1, %1,5 ve %2 oranlarında katılmıştır. Örnekler üzerinde gerçekleştirilen çekme dayanımı deneyi sonucunda %0,2 oranında GNP takviyeli kompozitin 31,75 MPa ile en yüksek çekme mukavemetine sahip olduğu, saf

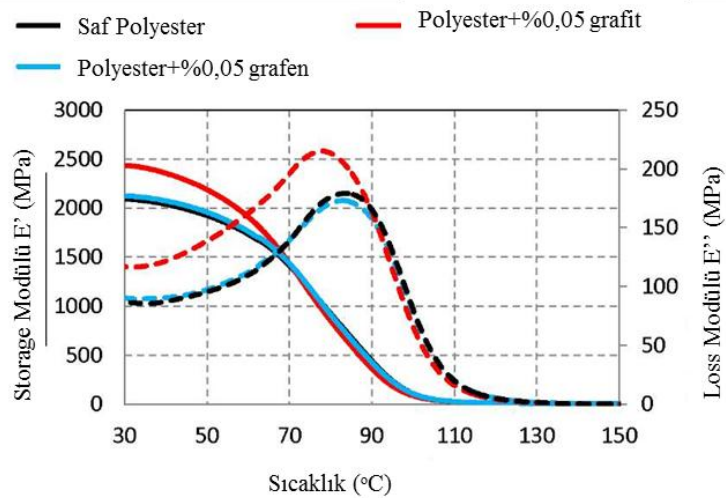
reçineden oluşan karışımın 17 MPa çekme dayanımına sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2). %0,2 lik bir oranda katılan GNP kompozitler, saf reçineye göre %86 oranında dayanım artışı sağlamıştır. Örnekler üzerinde yapılan Dinamik mekanik analiz sonuçlarına göre ise %1 oranında GNP ile güçlendirilmiş epoksi/polyester nanokompozit saf epoksi/polyester numuneler ile kıyaslandığında en yüksek storage modülüne sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 2: Çekme dayanımına ait gerilme-birim deformasyon grafiği [17]

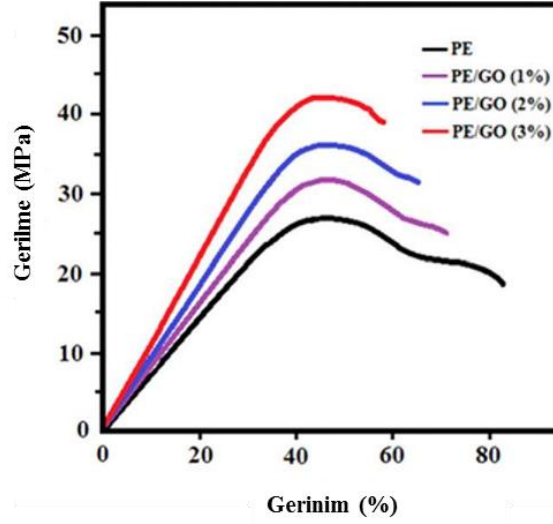
Bastiurea ve arkadaşlarının [8] yaptığı çalışmada; grafen oksit ve grafitli polyester kompozitlerin mekanik özellikleri araştırılmıştır. Grafen ve grafit oksit katkıları ağırlıkça %0.05, %0.10, %0.15 olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda doymamış polyester reçinesi içerisine eklenerek elde edilen numuneleri üzerinde dinamik mekanik analiz (DMA) gerçekleştirilmiştir. Dinamik mekanik analiz (DMA), tekrarlı bir şekilde küçük deformasyonların bir örnek üzerinde uygulanması yoluyla yapılan bir tekniktir. Bu deney, sıcaklık ve deformasyon frekansları altında malzemenin gösterdiği tepkiyi belirler. DMA analizi 25-250°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiş ve Storage modül, Loss modül ve Damping Faktör değerleri hesaplanmıştır.

Grafite takviyeli kompozitlerin 65°C'ye kadar storage modülü arttırdığı, buna karşın grafen oksit miktarı ile storage modül arasında güçlü bir ilişki olmadığı, hem grafen oksit hemde grafit takviyeli kompozitlerde loss modülü değerlerinin 80°C'ye kadar saf polyestere göre daha yüksek değerler aldığı, grafen takviyeli kompozitlerde ise 110°C'ye kadar saf polyestere göre daha yüksek damping faktör değerlerine sahip olduğu görülmüştür (Şekil 3).



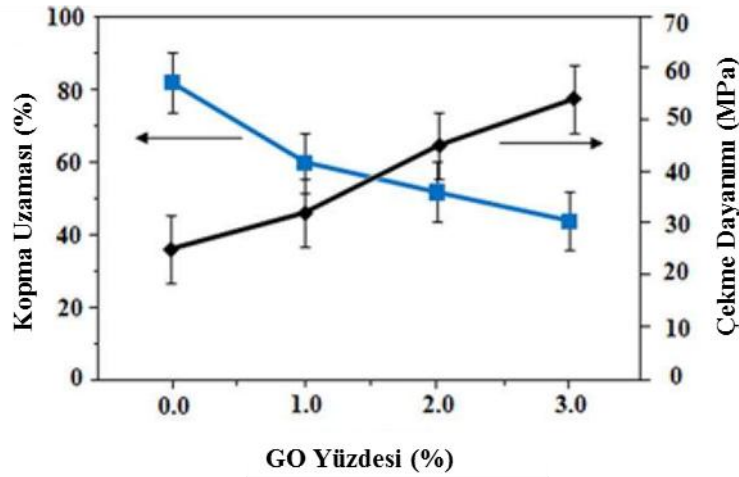
Şekil 3: Grafen oksit ve grafit takviyeli polyester kompozitlere ait DMA analiz sonuçları (DMA analysis result of polyester composite with graphene and graphene oxide) [8]

Bora ve ark.[15] polyester reçine içerisinde ağırlıkça %1, %2 ve %3 oranlarında grafen oksit ilave etmiş ve elde edilen kompozit filmler çekme deneyine tabi tutulmuştur (Şekil 4). Polyester kompozit içerisindeki grafen oksit miktarındaki artışla doğru orantılı olarak çekme dayanımı değerlerinin de arttığı, %3 GO katkılı kompozitin 54 MPa ile en yüksek çekme dayanımına sahip olduğu, Saf polyesterin çekme dayanımının ise 25 MPa olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4: Çekme deneyine ait gerilme-gerinim eğrisi (Stress–strain curves for tensile strength tests)[15]

GO miktarı arttıkça çekme mukavemeti artmakta fakat kopma uzaması değerlerinin ise ters orantılı bir şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 5). Buda GO miktarı arttıkça kompozitin daha gevrek, kırılğan bir hale dönüştüğünün göstergesidir. Ayrıca Young Modülü ile ilgili yaptıkları analizde GO katkısının %3 olduğu kompozit için young modülü 1.7GPa'a çıktığı ve bunun saf polyesterle kıyaslandığında %41 lik bir artışa karşılık geldiğini bulmuşlardır [15].

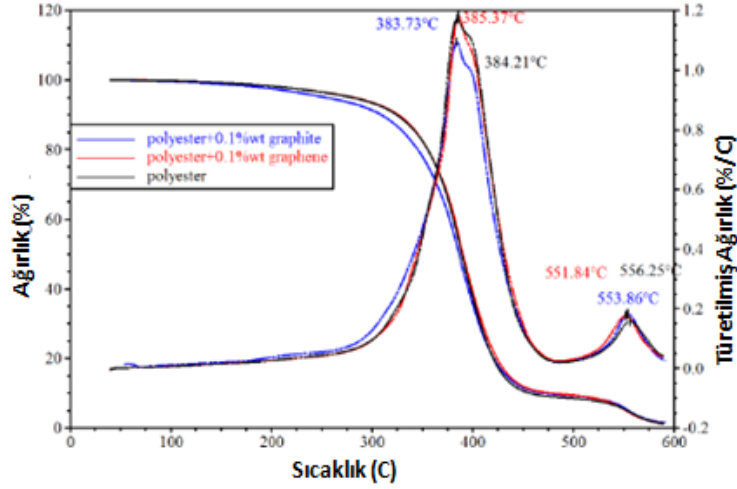


Şekil 5: Grafen oksit miktarına bağlı olarak kompozitlerin mekanik özellikleri (Mechanical properties of PE/GO nanocomposites with various GO loadings) [15]

3.2. Termal Özellikler (Thermal Properties)

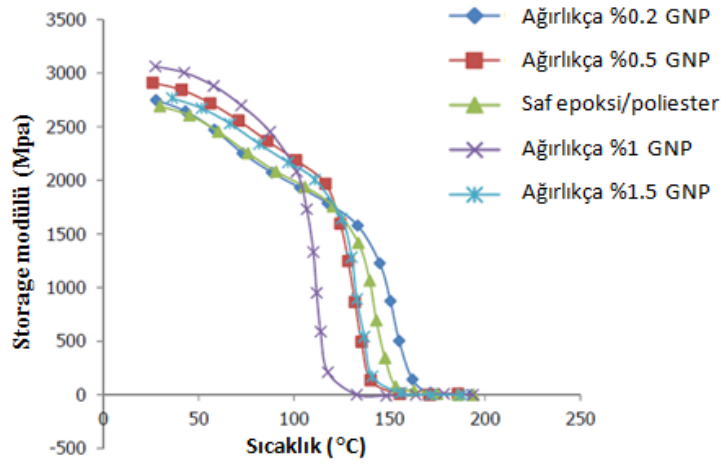
Bastiurea ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; grafen oksit ve grafenle karıştırılmış polyester kompozitleri üzerine odaklanmıştır. Isıtma süreçlerinde kompozitin kütle kaybı üzerinde katkıların etkisini bulmak için TGA metodu uygulanmıştır. Einstein eşitliğini kullanarak, saklama modülü ve sönümlenme faktörünün deneysel ve teorik değerleri kıyaslanmıştır. Termal stabilite ve kütle kaybı TGA testler yoluyla araştırılmıştır. Yapılan çalışmaların sonucunda; %0,1 grafitli polyester kompozit için kütle kaybı sıcaklık

307°C olduğunda belirginleşir ve sıcaklık 385°C'ye ulaştığında kütle kaybı %50 olmuştur. 600°C de %1,5'lik bir tortuya sahip olmuştur (Şekil 6). Saf polyester için kütle kaybı vurgulandığında ki sıcaklık 320°C ve kütle kaybı 388°C için %50'ye ulaşır, 600°C %1,5'lik bir tortuya sahip olmuştur[8].



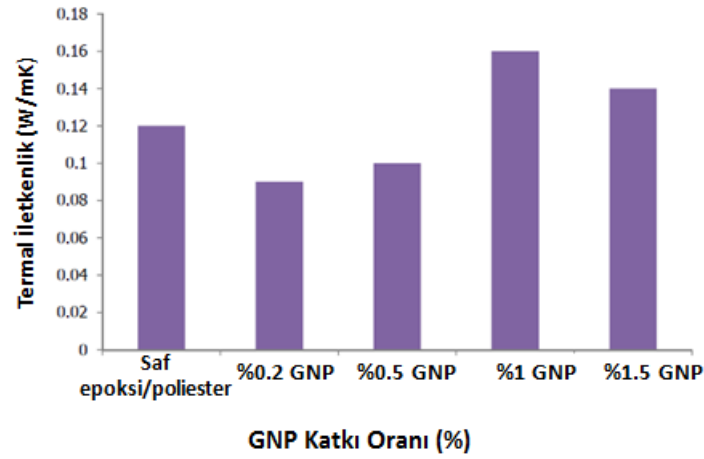
Şekil 6: Grafen ve grafitli polyester kompozit için TGA ve DTG diyagramları (TGA and DTG diagrams for polymer composite with graphene and graphite)[8]

Le ve Huang'ın yaptığı çalışmanın amacı epoksi/polyester hibrit kompozitin termal ve mekanik özellikleri üzerine grafen nanolevhaların etkisini karakterize etmektir. Bu amaçla yapılan çalışmada; termal analiz GNP ağırlık yüzdesine bakılmaksızın nanokompozit numunelerin termal kararlılığını doğrulamak için uygulanmıştır. Şekil 7'te verilen grafik, GNP (Grafen-nanoplate) dolgunun farklı ağırlık yüzdeliklerine ait storage modül ve sıcaklık arasındaki ilişkinin DMA sonuçlarını göstermektedir. GNP dolgunun %0.2' den %1'e artışı yüzünden, storage modül artma eğilimindedir. GNP içeriği %1'i aştığında, storage modül önemli ölçüde azalma eğilimindedir. Epoksi polyester nanokompozitin 30°C deki Storage modülü 3100 MPa'a kadar bir artış göstermiştir[17].



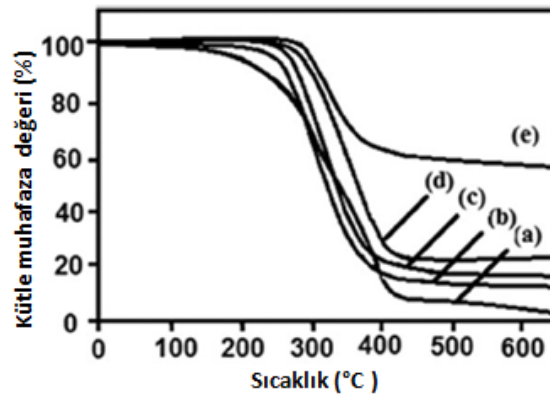
Şekil 7: GNP/epoksi/polyester nanokompozitlere ait storage modül ve sıcaklık grafiği (Storage modulus vs. temperature plots of GNP/epoxy/polyester nanocomposite) [17]

Şekil 8, farklı süreç koşulları tarafından hazırlanan epoksi ve onun nano kompozitlerinin termal iletkenliğini gösterir. GNP ağırlıkça oranı %0.2 ve %0.5 olan numunelerin iletkenliği sırasıyla %0.09 W/mK ve 0.104 W/mK olarak, matris ve güçlendirme malzemesi arasındaki yapışma azalması yüzünden katkısız epoksi/polyesterden daha düşük (0.12 W/mK) bulunmuştur. GNP nin ağırlıkça %1 olduğu numunenin termal iletkenliğinin GNP güçlendirmesiyle arttığı, artmanın diğer numunelerle kıyaslandığında önemli derecede olduğu gözlenmiştir. Termal iletkenliği artışı katkısız epoksi polyesterlerle kıyaslandığında %1 GNP için %33.3 olarak bulunmuştur.



Şekil 8: Nanokompozitlerin termal iletkenliği (Thermal conductivity of nanocomposites) [17]

Bora ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarında, kompozitin termal analizi, saf poliestere kıyasla, termal stabilite de önemli bir iyileşme göstermiştir. PE reçine, PE/GO kompozit ve GO için TGA eğrileri Tablo 2'de ve özetlenen bilgiler şekil 9'da gösterilmiştir. Ana bozulma sıcaklığında (260-285°C) ve kütle muhafaza değerinde (%15-25) önemli bir gelişme polyester matrise GO katılmasıyla elde edilmiştir[15].



Şekil 9: (a) PE reçinesi, (b) PEGO1, (c) PEGO2, (d) PEGO3 kompozitinin ve (e) GO'nun TGA eğrileri (TGA curves of (a) PE resin, (b) PEGO1, (c) PEGO2, (d) PEGO3 composites and (e) GO)[15].

Tablo 2: Hazırlanan örneklerin TGA verileri (TGA datas of samples) [15]

Numune partikülleri	Büyük bozunma sıcaklığı(T_d) °C	Kütle kaybı				600°C'de kütle muhafaza değeri (%)
		200°C	300°C	400°C	500°C	
PE reçine	245	8	30	80	90	5
PE/GO (1%)	260	6	35	80	82	15
PE/GO (2%)	270	5	25	75	80	20
PE/GO (3%)	285	3	15	65	70	25
GO	300	1	10	35	40	60

4. Sonuç ve Tartışma

Grafenin eşsiz mekanik özellikleri son yıllarda bilimsel dünyanın dikkatini çekmektedir. Üstün mekanik özelliklerinden dolayı grafen, polimer matrisli kompozitlerde kullanımına yönelik araştırmalar yapılmaktadır [8,15,17-19]. Grafenle karıştırılmış polimer, karbon nanotüple kıyaslandığında daha iyi mekanik ve termal karakteristiklere sahiptir [20-23]. Termoset bir polimer

olan polyester yüksek mekanik özellikleri nedeniyle kompozit üretiminde en yaygın kullanılan polimerlerdendir. Grafen, grafit veya grafen oksit takviyesi ile elde edilen polyester matrisli kompozitlerde sertlik, çekme dayanımı, darbe dayanımı gibi birçok mekanik özellikte iyileşme sağlanabilmektedir. Son yıllarda yapılan araştırmalarda grafenin mekanik ve diğer özelliklerinin iyileştirmek amacıyla polyester kompozitlerin içerisine %0,05-%3 aralığında farklı oranlarda katılmaktadır [8,15,17-21].

Çalışma kapsamında polimer matrisli bir kompozit olan polyester matris içerisine grafen, grafen oksit ve grafit gibi nano materyaller katılması sonucunda elde edilen nanokompozitlerin mekanik ve termal özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Gerçekleştirilen değerlendirmeler sonucunda;

- ✓ %0.02, %0.04 ve %0.08 oranlarında grafen oksit takviyeli polyester katılarak elde edilen nanokompozitlerde; %0.04 oranında GO levhalar takviye edilmiş olan kompozitin saf polyester reçinesine göre %55 oranında daha yüksek kırılma enerjisine, %5 oranında daha yüksek eğilme modülüne, %15 oranında ise daha düşük eğilme dayanımına sahip olduğu[18],
- ✓ %0,2 lik bir oranda katılan GNP kompozitler, saf reçineye göre %86 oranında dayanım artışı sağladığı [],
- ✓ Grafen takviyeli kompozitlerde hem grafen oksit hem de grafit takviyeli kompozitlerde loss modülü, storage modülü ve damping faktör değerlerinde iyileşmeler sağlandığı [17],
- ✓ Polyester kompozit içerisindeki grafen oksit miktarındaki artışla doğru orantılı olarak çekme dayanımı değerlerinin de arttığı,
- ✓ GO miktarı arttıkça çekme mukavemeti artmakta fakat kopma uzaması değerlerinin ise ters orantılı bir şekilde azaldığı, buda GO miktarı arttıkça kompozitin daha gevrek, kırılğan bir hale dönüştüğü,
- ✓ GO katkısının %3 olduğu kompozit için young modülü değerlerinin saf polyesterle kıyaslandığında %41'lik bir artış meydana geldiği,
- ✓ Polyester kompozitlerde kullanılan grafit miktarı arttıkça kompozitin termal bozulma sıcaklıklarının arttığı, daha küçük kütle kayıplarının meydana geldiği [8, 15],
- ✓ GNP takviye edilmiş kompozitlerde GNP miktarı arttıkça termal iletkenliğin de arttığı, görülmektedir.

Grafen oksit ve grafit, polyester matrisle birlikte oluşturduğu farklı kimyasal bağları sayesinde, polyester kompozit üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Dolgu maddesi ve polimer matrisi arasındaki kimyasal etkileşim nedeniyle, grafenin matristeki homojen dağılımı artmış ve böylece toplam bileşik performansının da iyileştiği görülmüştür.

Grafenin yüksek mekanik, termal ve elektriksel özellikleri göz önünde bulundurulduğunda kompozit malzeme üretiminde kullanıldığında birçok özellikleri bakımından üstün özelliklere sahip kompozitlerin elde edilebileceği görülmektedir. Özellikle farklı formlarda sentezlenen grafenlerin (Grafen oksit, grafen nanolevha, tek tabakalı grafen levha, çok tabakalı grafen levha, grafit vb.gibi) nanokompozit üretiminde farklı polimer matrisler (Polyester, epoksi, vinilester vb.) içerisinde kullanılarak üstün özelliklere sahip nanokompozit eldesine yönelik araştırmalar yapılmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Grafen takviyeli nano kompozitler üstün mekanik ve termal özellikleri sayesinde endüstriyel uygulamalarda kullanımı için iyi bir potansiyel arz etmektedir.

Kaynaklar

- [1] Gharbani A., (2014). Karbon İplik Dolgulu Grafen/Epoksi Nanokompozitlerin Özellikleri, Y. L. Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir
- [2] Şahin Y.,2006, Kompozit Malzemelere Giriş, Seçkin Yayınları, Ankara.

- [3] Virendra Singh, Daeha Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal.,(2011). Graphene based materials: Past, Present, Future. *Progress in Materials Science* 56 1178-1271
- [4] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/
- [5] Slonczewski JC, Weiss PR., (1958). Band structure of graphite. *Phys Rev* 109:272.
- [6] Zhang Y.B., Tan Y.W., Stormer H., Kim P., (2005). Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 438, 201-204
- [7] Çetin H.,(2013). Grafen Temelli Gaz Sensörü Geliştirilmesi, Tubitak Raporu
- [8] M. Bastiurea, M.S. Rodeanu, D. Dima, M. Murarescu, G. Andrei, Dig. J. "Thermal and mechanical properties of polyester composites with graphene oxide and graphite." *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 10 (2015) - 521-533
- [9] Saleem H. , Edathil A. , Ncube T., Pokhrel J., Khoori S., Abraham A., Mittal V. 'Mechanical and Thermal Properties of Thermoset-Graphene Nanocomposites' [Review] *Macromol. Mater. Eng.* 2016, vol. 301, p. 231
- [10] Liu, K.; Chen, L.; Chen, Y.; Wu, J.; Zhang, W.; Chen. Preparation of polyester/reduced graphene oxide composites via in situ melt polycondensation and simultaneous thermo-reduction of graphene oxide. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 8612-8617
- [11] D. Li , M. B. Muller , S. Gilje , R. B. Kaner , G. G. Wallac , Processabla aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.* 2007 , 3 , 101
- [12] J. V. Foy and J. T. Lindt 'Electrical properties of exfoliated-graphite filled polyester based composites' *Polymer Composites.* 1987 , vol 8 (6) , pp 419-26 .
- [13] J. Izbicka , A. Bledzki , *Polymer Composites.* 1989 , 34 , 198 .
- [14] D. N. Aneli , G. P. Mkheidze , D. I. Gventsadze , L. M. Khananashvili , *Leningr. Dom Nauchno-Tekh* 1990 , 112 .
- [15] Bora, C., Gogoi, P., Baglari, S., Dolui, S.K. J. 'Preparation of polyester resin/graphene oxide nanocomposite with improved mechanical strength' *Appl. Polym. Sci.* 129, 3432-3438, 2013.
- [16] Topaç E., (2014). İyileştirilmiş Hummers metodu ile indirgenmiş grafen oksit sentezi, Y.L. Tezi, GTÜ
- [17] Le, M.-T.; Huang, S.-C. 'Thermal and Mechanical Behavior of Hybrid Polymer Nanocomposite Reinforced with Graphene Nanoplatelets.' *Materials* 2015, 8, 5526-5536
- [18] He, Siyao, et al. "Unsaturated polyester resin toughening with very low loadings of GO derivatives." *Polymer* 110 (2017): 149-157.
- [19] Kai, Weihua, et al. "Thermal and mechanical properties of a poly (ϵ -caprolactone)/graphite oxide composite." *Journal of Applied Polymer Science* 107.3 (2008): 1395-1400.
- [20] Yavari, F., et al. "Dramatic increase in fatigue life in hierarchical graphene composites." *ACS applied materials & interfaces* 2.10 (2010): 2738-2743.
- [21] Chandrasekaran, Swetha, et al. "Thermally reduced graphene oxide acting as a trap for multiwall carbon nanotubes in bi-filler epoxy composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 49 (2013): 51-57.
- [22] Rafiee, Mohammad A., et al. "Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content." *ACS nano* 3.12 (2009): 3884-3890.
- [23] Moniruzzaman, Mohammad, and Karen I. Winey. "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes." *Macromolecules* 39.16 (2006): 5194-5205.