

POLİAMİD 6/GRAFEN NANOTABAKALI (PA6/GNP) KOMPOZİTLERİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Ferda MİNDİVAN (ORCID ID: 0000-0002-6046-2456)*

Biyoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Bilecik, Türkiye

Geliş / Received: 13.10.2017
Kabul / Accepted: 16.11.2017

ÖZ

Bu çalışmada, Poliamid 6/Grafen Nanotabakalı (PA6/GNP) kompozitlerin yapısal ve termo-mekanik özelliklerine dolgu maddesi olarak kullanılan nanotabakalı grafen partiküllerinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla çift vidalı ekstrüzyon cihazı ile eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak PA6/GNP kompozitleri hazırlanmıştır. Kompozitler enjeksiyonlu kalıplama yöntemi kullanılarak test numunesi haline getirilmiştir. XRD ve DSC analiz sonuçları γ kristal fazının kompozitlerde baskın olduğunu göstermiştir. GNP katkılı PA6 kompozitlerin katkısız PA6' ya göre termal olarak daha kararlı oldukları TGA analiz sonuçları ile belirlenmiştir. Kompozitlerin yeni ve baskın kristal yapıları sayesinde termo-mekanik özelliklerinin iyileştiği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Grafen Nanotabakalı Partikül (GNP), Poliamid 6 (PA6), Vicat Yumuşama Sıcaklığı, Isıl Bozunma Sıcaklığı (HDT), Eğme Modülü

CHARACTERIZATION OF THERMO-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 6/GRAPHENE NANOPATES (PA6/GNP) COMPOSITES

ABSTRACT

In this study, the effect of Graphene Nanoplates (GNP) as filler on the structure and thermo-mechanical properties of the Polyamide 6/Graphene Nanoplates (PA6/GNP) composites was investigated. For this purpose, PA6/GNP composites were prepared through a melt mixing method with twin screw extruder. These composites were formed into test samples using the injection molding method. γ phase crystal form in the PA6/GNP composites was shown to be dominated by XRD and DSC results. TGA analysis results indicated that the GNP filled PA6 composites were more thermally stable than the unfilled PA6. As a result, thermo-mechanical properties of PA6/GNP composites improved due to the new and dominant crystal structural form.

Keywords: Graphene Nanoplates (GNP), Polyamide 6 (PA6), Vicat Softening Temperature, Heat Distortion Temperature (HDT), Flexural Modulus

1. GİRİŞ

Bal peteği şeklindeki altıgen örgülü ve iki boyutlu kristal yapıda olan grafen düşük maliyeti, üretimindeki kolaylıklar, mükemmel mekanik ve elektrik özellikleri sayesinde kompozit uygulamalarında dolgu elemanı olarak dikkatleri üzerine toplamıştır [1]. Grafen kimyasal olarak çok reaktif olmadığından kararlı bir malzeme olup, aynı zamanda iyi bir iletkenidir. Bu olumlu özelliklere rağmen grafen, polimer matrikste mükemmel bir

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 535 309 40 28; e-mail/e-posta: ferda.mindivan@bilecik.edu.tr

F. MİNDİVAN

dağılım sergileyemediğinden kompozitlerde faz ayrımı oluşturma ve geri dönüşümsüz bir şekilde toplanma eğilimi göstermektedir. Ayrıca endüstriyel uygulamalar için dolgu elemanını oldukça fazla üretmek gerekmektedir. Bu sebeplerden dolayı grafenden seri olarak homojen kompozit üretmek güçleşmektedir [2-3].

Son yıllarda grafitten sentezlenen grafen türevi dolgu maddeleri polimer matrisli kompozitlerde sıkça kullanılmaktadır. Grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (RGO), modifiye grafen oksit gibi grafen türevlerinin gerek polimerlerle uyumu gerekse matrisle mükemmel dağılımları sayesinde istenilen özellikler kompozitlere kazandırılmaktadır. Birçok araştırmacı, PA6/GO ve PA6/RGO kompozitler üzerine yaptıkları çalışmalarda kompozitlerin mükemmel fiziksel, termal ve mekanik özellikler sergilediklerini rapor etmişlerdir [4-6]. Ancak grafen türevlerinin sentezi için oldukça zararlı kimyasallar kullanılmaktadır. Örneğin; GO sentezi için sülfirik asit (H₂SO₄), potasyum permanganat (KMnO₄), hidrojen peroksit (H₂O₂), RGO sentezinde ise yaygın olarak hidrazin hidrat kullanılmaktadır. Hidrazin hidrat oldukça toksik, tehlikeli ve kararsız bir maddedir. Özellikle polimerlerin π - π sistemlerine oldukça zarar veren güçlü bir indirgeyicidir [7]. Bu nedenle bu çalışmada hiçbir kimyasal ile ek bir işlem uygulanmayan grafen nanotabakalı partiküller (GNP) dolgu maddesi olarak tercih edilmiştir.

Yüksek ısı iletkenliği ve elastisite modülü, optik geçirgenliği ve geniş yüzey alanı gibi önemli özellikleriyle bilinen GNP' ler üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda ivme kazanmıştır [8-9]. Benzer şekilde GNP' lerin şekilleri ve özellikleri polimer matrisin mekanik, tribolojik ve diğer özelliklerini geliştirdiği de ayrıca rapor edilmiştir [10-13]. Poliamid-6 termoplastik polimerler içerisinde mekanik ve fiziksel özellikleri açısından tercih edilmektedir. Ancak termal özelliklerinin geliştirilmesi gerekmektedir [14].

Grafen türevleri ile üretilen Poliamid kompozitlerin termal, mekanik ve diğer özelliklerinin iyileştirildiğini gösteren birçok çalışma literatürde mevcuttur [5-6,15-17] fakat GNP dolgululu PA6 matrisli kompozitler üzerine sınırlı sayıda çalışma vardır [18].

Bu çalışmanın amacı, çift vidalı ekstrüzyon cihazı ile eriyik harmanlama yöntemi kullanılarak üretilen PA6/GNP kompozitlerin termo-mekanik özelliklerine GNP dolgu içeriğinin etkisini araştırmaktır.

2. MATERYAL VE METOT

Nanotabakalı grafen (GRAFEN-IGP2) (Grafen Chemical Industries, Ankara, Turkey)'den temin edilmiştir. GNP' ler 5-8 nm kalınlığında grafen tabakalarının kısa istiflerinden oluşmaktadır. Birbiri üzerine istiflenmiş buruşuk bir kâğıda benzeyen nanotabakaların SEM görüntüsü Şekil 1'de verilmiştir. PA6 ise Eurotec Mühendislik Plastiklerinden (Eurotec Mühendislik Plastikleri San. ve Tic. A.Ş., Tekirdağ, Türkiye) satın alınmıştır. PA6 ve GNP 90°C'de 24 saat vakum fırında nemden arındırıldıktan sonra eriyik harmanlama yöntemi ile 100 d/dk'lık bir vida hızında, aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüzyon cihazı (Thermo PRISM TSE-16-TC, L/D=24) kullanılarak üretilmiştir. PA6/GNP kompozitlerinin GNP içeriği ağırlıkça %1-4 arasında değişmektedir (Tablo 1). Kompozit karışımı bir laboratuvar ölçekli enjeksiyon kalıplama makinesi (Daca Instruments, Santa Barbara, Amerika Birleşik Devletleri) kullanılarak, 200°C'lik bir kovan sıcaklığında ve 30°C'lik kalıp sıcaklığında kalıplanmıştır [19].

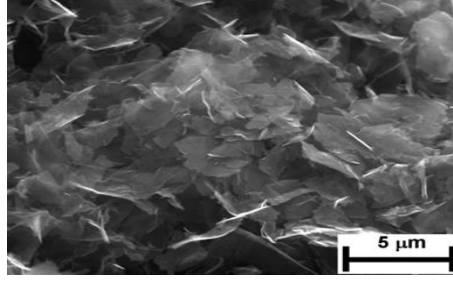
X-ışınları difraksiyon (XRD) çalışmaları CuK α (λ :1,5404) radyasyon kaynaklı PAN analytical Empyrean marka cihaz (Malvern Instruments Ltd., Malvern, United Kingdom) ile yapılmıştır. Ölçüm değerleri $2\theta=10^\circ-50^\circ$ tarama aralığında ve 2°/dk'lık tarama hızında elde edilmiştir. Kompozitlerin termal davranışı Setaram marka, Labsys Evo model simültane termal analiz cihazı (Setaram Instrumentation, Caluire, France) ile incelenmiştir. Termal analizler 20°C/dk ısıtma hızı ile azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir. PA6 ve PA6/GNP kompozitlerin çekme testi ISO 527 standardına uygun olarak 5 mm/s hızla yapılmıştır. Çekme mukavemeti ve % kopma uzama sonuçları çekme testinden elde edilmiştir. ISO 178:2001 standartlarında 10 mm/s hızla gerçekleştirilen Zwick Roell Z010 eğme testi cihazı (Zwick Roell, Ulm, Almanya) ile eğme modülü değerleri elde edilmiştir. Vicat Yumuşama Sıcaklığı Testi, ISO 306 standardına uygun olarak 50 N yük altında yapılmış ve sonuçlar °C cinsinden tespit edilmiştir. Isı ile Bozunma Sıcaklığı (HDT) Testi ISO 75A standardına uygun olarak yapılmış ve sonuçlar °C cinsinden tespit edilmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

PA6 ve PA6/GNP kompozitlerin XRD paterni Şekil 2'de verilmiştir. Kristal yapıya sahip polimerlerden üretilen kompozitlerin performansına kristalizasyonun önemli etkileri olduğu bilinmektedir [17]. PA6 genellikle monoklinik (α) ve yalancı altigen (γ) olarak adlandırılan iki tip kararlı kristal yapıya sahiptir. α kristal fazı PA6 moleküllerinin anti paralel zincirler üzerinde hidrojen bağı yapması ile γ kristal fazı ise paralel zincirler üzerinde PA6 moleküllerinin hidrojen bağı yapmaları ile oluşmaktadır [20]. Şekil 2'den görüldüğü gibi PA6 her iki kristal

POLİAMİD 6 / GRAFEN NANOTABAKALI (PA6/GNP) KOMPOZİTLERİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

yapıyı ihtiva ettiğini gösteren difraksiyon piklerine sahiptir. α kristal fazı $2\theta=20,4^\circ$ 'de γ kristal fazı ise $2\theta=21,8^\circ$ 'de difraksiyon pikleri sergilemektedir. Ancak PA6 için α kristal fazının yapıda daha baskın olduğu Şekil 2'den açıkça görülmektedir.



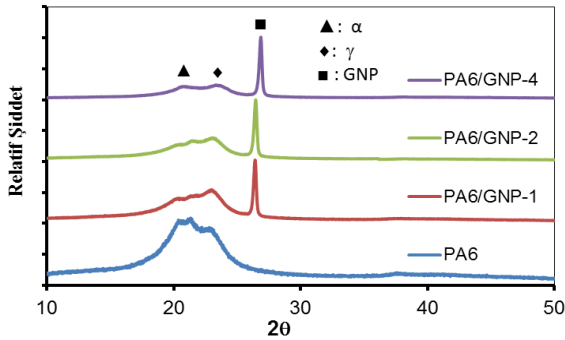
Şekil 1. GNP'lerin SEM görüntüsü

Tablo 1. Kullanılan katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlerdeki GNP içeriği ve kodları

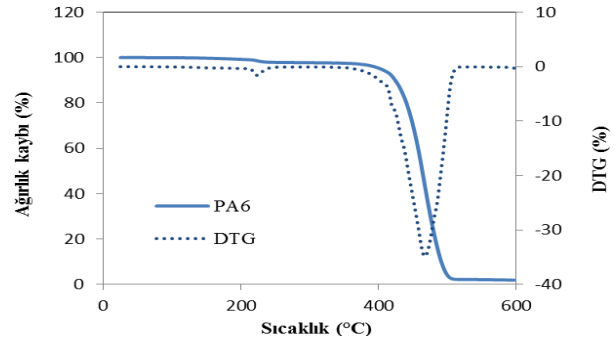
Örnekler	GNP İçeriği (Ağırlıkça %)	Sembol
Poliamid 6	0	PA6
PA6+ Ağırlıkça %1 GNP	1	PA6/GNP-1
PA6 + Ağırlıkça %2 GNP	2	PA6/GNP-2
PA6+ Ağırlıkça %4 GNP	4	PA6/GNP-4

Kompozitlerin XRD paternlerinde ise $2\theta=20,1^\circ$ 'de α fazı, $2\theta=22,1^\circ$ 'de ise γ fazı kristal yapılarına ve $2\theta=26^\circ$ 'de grafitin karakteristik kristal yapısını gösteren pikler tespit edilmiştir. Grafit pikinin görülmesi grafit tabakaları arasında güçlü fiziksel etkileşimler olmasına atfedilmiştir [18, 21]. PA6/GNP kompozitler ile katkısız PA6'nın XRD paternleri karşılaştırıldığında tüm kompozitlerde γ kristal faz yapıyı sergileyen difraksiyon piklerinin şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum PA6'da baskın olan α kristal fazının yerine, γ kristal fazının kompozit yapısında daha baskın hale geldiğini göstermiştir. Sonuç olarak GNP ilavesi kompozitlerde PA6'nın kristal yapısını değiştirmiştir. Literatürde çeşitli GNP türevlerinin dolgu elemanı olarak kullanıldığı çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir [6, 16].

Katkısız PA6, PA6/GNP-1, PA6/GNP-2 ve PA6/GNP-4 kompozitlerin TG-DTG (derivatif termogravimetri) eğrileri sırasıyla Şekil 3, Şekil 4, Şekil 5 ve Şekil 6'da verilmiştir. Yine katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlerin DTG eğrisindeki maksimum pik sıcaklıkları (T_p), ağırlık kayıpları ve kalan kül miktarlarındaki değişimler Tablo 2'de verilmiştir. Şekil 3'ten görüldüğü gibi katkısız PA6 196-229°C ve 357-510°C sıcaklıkları arasında kütle kaybına uğramakta ve bu kütle kayıpları 216°C ve 464°C'de DTG pikleri ile daha açık görülmektedir (Tablo 2). 216°C dolaylarında termik bozunma ile PA6'dan düşük mol kütleli bileşikler ayrılmaya başlamakta daha sonra sıcaklığın artmasıyla 464°C civarında bozunma hızı maksimum değerini almaktadır. PA6'nın 464°C'de ki ana bozunma basamağından sonra ise aromatik ve orta çapraz bağlı ürünlerin bozunma sürecinin az kalıntı bırakarak yavaşça gerçekleştiği bilinmektedir [22].



Şekil 2. PA6 ve PA6/GNP kompozitlere ait XRD paternleri



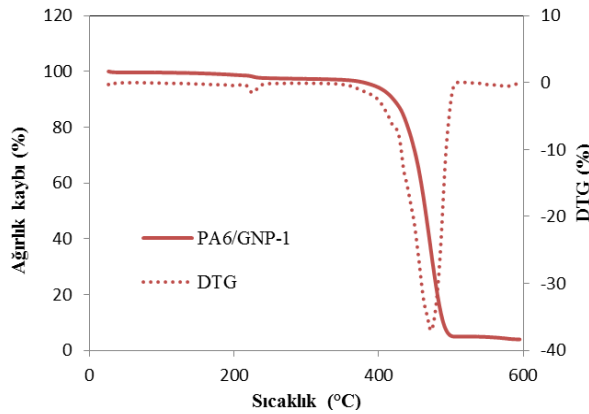
Şekil 3. Katkısız PA6'ya ait TGA- DTG eğrisi

Tablo 2. Katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlerin TGA-DTG eğrilerinden elde edilen termal bozunma sıcaklık değerleri (T_p), ağırlık kayıpları ve kalan kül miktarları

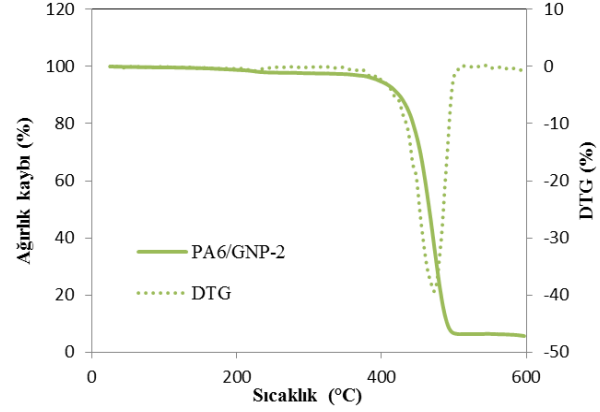
Örnekler	T_p	Ağırlık kaybı (%)	Kalan Kül Miktarı (%)
PA6	464	95,5	4,5
PA6/GNP-1	489	93,6	6,4
PA6/GNP-2	467	92,4	7,6
PA6/GNP-4	466	90,1	9,9

Ağırlıkça %1 GNP içeren PA6/GNP-1 kompozitine ait TGA-DTG eğrisi Şekil 4'te verilmiştir. PA6/GNP-1 kompozit için iki farklı sıcaklıkta (250°C ve 489°C) termal bozunma ile gerçekleşen ağırlık kayıpları Şekil 4'den açıkça görülmektedir. 250°C'de görülen ilk ağırlık kaybı reaksiyona girmeyen monomer ve hafif uçucu oligomerlerin yapıdan ayrılmasına atfedilmektedir [22-23].

Ağırlıkça %2 GNP içeren PA6/GNP-2 kompozitine ait TGA-DTG eğrisinde 209°C ve 467°C'de termal bozunmayla gerçekleşen ağırlık kayıpları Şekil 5'te verilmiştir. 209°C'de gerçekleşen ağırlık kaybı, reaksiyona girmeyen monomer ve hafif uçucu oligomerlerin yapıdan ayrılmasından kaynaklanmaktadır. Ağırlıkça %1 GNP içeren kompozitte ilk ağırlık kaybı 250°C'de (Şekil 4), ağırlıkça %2 GNP içeren kompozitte ise 209°C'de gerçekleşmiştir (Şekil 5). Bu sonuçlar göz önüne alındığında GNP içeriği arttıkça reaksiyona girmeyen monomer ve hafif uçucu oligomerlerin yapıdan ayrılma sıcaklıklarının azaldığı görülmüştür. Katkısız PA6 ile PA6/GNP-1 ve PA6/GNP-2 kompozitlerin en büyük kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık değerleri ve % ağırlık kaybı değerleri karşılaştırıldığında (Tablo 2) PA6/GNP-1 kompozitin daha yüksek sıcaklıkta bozunduğu gözlenmektedir. Yani termal kararlılığın en yüksek olduğu, PA6/GNP-1 ve PA6/GNP-2 kompozitlerin katkısız PA6'ya göre sırasıyla yaklaşık %2 ve %3,5 oranında daha az kütle kaybına uğradığı görülmektedir. Bu durum doğal olarak kalan kül miktarında da artışa neden olmuştur. Kalan kül miktarının artışı GNP' in bu yüzdelerde uçucu bozunma ürünlerinin difüzyonlarını engellediği [23] ve polimerin korunarak daha yavaş bozunduğunu göstermiştir [6].



Şekil 4. PA6/GNP-1 kompozite ait TGA-DTG eğrisi



Şekil 5. PA6/GNP-2 kompozite ait TGA- DTG eğrisi

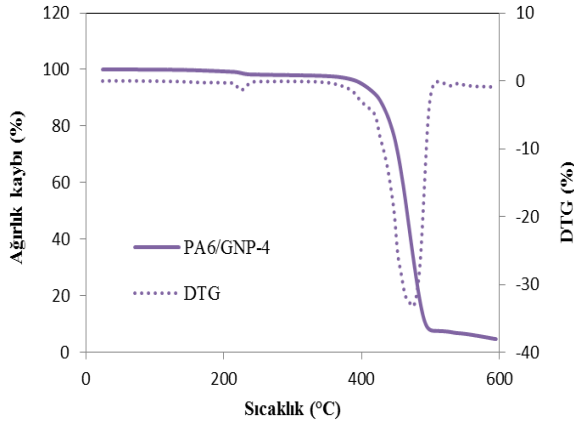
Ağırlıkça %4 GNP içeren PA6/GNP-4 kompozitine ait TGA-DTG eğrisi Şekil 6'da verilmiştir. PA6/GNP-4 kompozit için 218°C ve 466°C'de dikkate değer ağırlık kayıplarının olduğu görülmektedir. PA6/GNP-2 ve PA6/GNP-4 kompozitlerinin sırasıyla 467°C ve 466°C'de en büyük ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık değerlerinin yakın oluşu her iki kompozit için termal kararlılıklarının da benzer olduğu sonucunu ortaya çıkarmıştır. Kalan kül miktarının artışı ise artan GNP içeriğinin uçucu bozunma ürünlerinin difüzyonunu engellemesine atfedilmektedir [23].

Tablo 2'den katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlerinin en büyük ağırlık kaybının yaşandığı T_p sıcaklıklarına bakıldığında, GNP içeriği arttıkça bu sıcaklıklarda genel bir azalma eğilimi gözlenmiştir. Bu durum GNP içeriği arttıkça kararlı hale geçme sıcaklıklarının azaldığını göstermektedir. Kompozitler içerisinde en yüksek bozunma sıcaklığı ağırlıkça %1 GNP içeren kompozitte görüldüğü için PA6/GNP-1 kompozitinin en yüksek termal kararlılığa sahip olduğu belirlenmiştir.

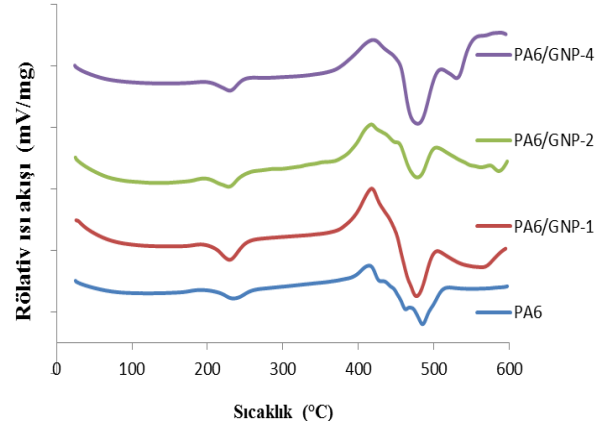
Katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlere ait DSC eğrileri Şekil 7'de, erime sıcaklık değerleri ise Tablo 3'te verilmiştir. Şekil 7'den görüldüğü gibi PA6'nın DSC eğrisinde ilki 225°C'de polimerin erimesine karşılık gelen,

POLİAMİD 6 / GRAFEN NANOTABAKALI (PA6/GNP) KOMPOZİTLERİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

ikincisi 447°C'de polimerin daha büyük bozunmasına karşılık gelen iki endoterm görülmektedir. Başka bir çalışmada poliamide ait yakın sıcaklıklarda benzer endoterm rapor edilmiştir [23].



Şekil 6. PA6/GNP-4 kompozite ait TGA-DTG eğrisi



Şekil 7. Katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlere ait DSC eğrisi

Tablo 3'ten de görüldüğü gibi katkısız PA6'ya göre PA6/GNP kompozitlerin erime sıcaklık değerleri azalmaktadır. Bu durum kompozitlerde PA kristallerinin kusursuz bir dizilimde olmadığını ve/veya PA6'nın kristal yapısında değişiklikler olduğunu göstermektedir [24]. Oneill ve ark. [6] PA6/GO ve PA6/RGO kompozitleri üzerine yaptıkları çalışmada, PA6/GO kompozitlerin erime piklerinin saf PA6'nın erime sıcaklığına göre 6°C azaldığını belirleyip, bu bulguyu GNP'lerin PA6 zincir ilerlemesini engellediği şeklinde yorumlamışlardır. Bu çalışmada da artan GNP içeriği ile sıcaklığın daha da azaldığı tespit edilmiştir. PA6/GNP-1 ve PA6/GNP-2 kompozitlerde ise katkısız PA6 ile hemen hemen yakın sıcaklıklarda iki erime piki ve 410°C'de kristalizasyonu gösteren ekzoterm gözlenmiştir. Bu kristallenme her iki kompozitte de ikinci erime endoterminden hemen önce gözlenmiştir. Bu durum kristalizasyonun veya yeniden kristalizasyon olaylarının erime ile yer değiştirdiğinin yani her iki kompozitte kristal çekirdeklenmesinin erime olayından önce gerçekleştiğini göstermektedir [25]. Bu durum ağırlıkça %1 ve %2 oranlarında GNP ilavesinin kristalizasyon ve/veya yeniden kristalizasyon olayının gerçekleşmesine yol açabileceğini düşündürmüştür.

Ayrıca polimorfik yapıda olan katkısız PA6'nın α fazı 222,5°C ile 225,5°C arasında erime piki verirken, γ fazı 215°C'de pik verdiği bilinmektedir [20]. DSC analiz sonuçlarına bakıldığında (Tablo 3) katkısız PA6'nın erime piki α fazına karşılık gelen 225°C'de, kompozitlerin erime sıcaklık değerleri ise γ fazının baskın olduğu 215°C'ye yakın sıcaklık değerlerinde görülmüştür. XRD sonuçları da katkısız PA6'da baskın olan fazın α , PA6/GNP kompozitlerin de ise γ fazının baskın olduğunu doğrulamıştır.

Tablo 3. Katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlere ait DSC eğrisinden elde edilen erime sıcaklık değerleri

Örnekler	Erime Sıcaklığı (°C)
PA6	225
PA6/GNP-1	219
PA6/GNP-2	217
PA6/GNP-4	214

GNP içeriğine bağlı olarak kompozitlerin vicat yumuşama sıcaklık değişimleri Tablo 4'te verilmiştir. DSC sonuçlarından elde edilemeyen camsı geçiş sıcaklıkları vicat yumuşama sıcaklığı değişimleri ile değerlendirilebilmektedir [26]. Ayrıca bir polimerin ısı direncini artırmanın üç yolu vardır: camsı geçiş sıcaklığının artması, kristalliğinin artması ve matrikse takviye ilave yapılmasıdır [27]. Tablo 4'ten görüldüğü gibi tüm kompozitlerin vicat yumuşama sıcaklık değerleri katkısız PA6'ya göre artmıştır. Bu durum GNP içeriğinin artması ile kompozitlerin camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı gibi düşünüldüğünde molekül zincirlerinin hareketlerinin kısıtlandığını göstermektedir. Aynı zamanda bu kısıtlama termal deformasyona karşı gösterilen direnç olarak da ifade edilmektedir [28].

F. MİNDİVAN

Bir polimerik malzemenin ısı bozulma sıcaklığı (HDT) uygulanan yüke karşı ısı direncinin bir göstergesidir. [29]. GNP içeriğine bağlı olarak kompozitlerin HDT değişimi de Tablo 4'te verilmiştir. Katkısız PA6'ya göre tüm kompozitlerin HDT değerleri artmıştır. Bu artış XRD ve DSC sonuçlarında görülen γ kristal fazının kompozitlerde baskın olması ile açıklanabilir. Çünkü γ kristal yapının HDT değerini artırdığı bilinmektedir [29]. Ayrıca HDT değerleri termoplastik polimerlerin pratik kullanım sıcaklığını göstermektedir ve analizleri polimerlerin yaygın olarak mekanik davranışlarıyla ilişkilidir [30]. Örneğin bir kompozitin HDT değeri ile eğme modülü birbiri ile doğru orantılıdır. Yüksek bir HDT değeri için bir polimerik malzemenin sıcaklık arttıkça rijitliğini koruması önemlidir. Tablo 4'ten görüldüğü gibi GNP içeriği arttıkça kompozitlerin eğme modülleri artmıştır. Çekme mukavemetlerinde önemli bir değişim gözlenmez iken, % kopma uzama değerleri azalmıştır. Bu sonuçlardan incelen kompozitlerde artan GNP içeriği ile rijitliğin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca PA6 matrikse GNP ilavesinin yapının anti paralel zincirleri üzerindeki hidrojen bağına zayıflatıldığı XRD ve DSC sonuçlarından kompozitlerde baskın fazın γ olması ile açıklanabilmektedir. Çünkü γ form kristal yapıda hidrojen bağı paralel zincirler üzerinde gerçekleşirken, α form kristal yapıda hidrojen bağı antiparalel zincirler üzerindedir [20]. γ form kristal yapıda hidrojen bağı mesafesi α form kristal yapıdan daha uzun olduğu için γ form kristal yapı zayıf hidrojen bağına sahiptir [31]. Hidrojen bağı yapıda zayıf olması yapının sünekliliğini azaltıp, rijitliğini artırmıştır. Sonuç olarak GNP ilavesi kristal yapıyı değiştirmiş, yeni kristal yapının termo-mekanik özelliklerini iyileştirmiştir.

Tablo 4. Katkısız PA6 ve PA6/GNP kompozitlerin mekanik özellikleri

Örnekler	Çekme Mukavemeti (MPa)	% Kopma Uzama	Eğme Modülü (MPa)	Vicat Yumuşama Sıcaklığı (°C)	HDT (°C)
PA6	69	104,00	2580	192,90	57
PA6/GNP-1	75	18,00	2690	197,70	65
PA6/GNP-2	73	6,50	2970	198,40	76
PA6/GNP-4	71	5,10	3340	198,70	73

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada üretilen kompozitlerin yapısal ve termal karakterizasyonu sonucunda katkısız PA6'ya göre PA6/GNP kompozitlerinin kristal yapısının değiştiği belirlenmiştir. Tüm kompozitlerin % kopma uzaması değerleri katkısız PA6'ya göre azalırken eğme modülü değerleri ve HDT değerleri artmıştır. Bu sonuçlar GNP içeriğinin PA6 yapısının sünekliliğini azalttığı ve termo-mekanik özelliklerini olumlu yönde iyileştirdiği sonucunu ortaya çıkarmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2014-01.BİL.07-01).

KAYNAKLAR

- [1] SHAFIEE, M., RAMAZANI, S.A.A., "Optimization of UHMWPE/Graphene Nanocomposite Processing Using Ziegler-Natta Catalytic System via Response Surface Methodology", Polymer-Plastics Technology and Engineering, 53, 969–974, 2014.
- [2] LI, J., MIAO, D., YANG, R., QU, L., HARRINGTON, P., DE, B., "Synthesis of Poly(Sodium 4-Styrenesulfonate) Functionalized Graphene/Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) Nanocomposite and its Application in Electrochemical Oxidation of 2,4-Dichlorophenol", Electrochimica Acta, 125, 1–8, 2014.
- [3] KUILA, T., KHANRA, P., MISHRA, A. K., KIM, N. H., LEE, J. H., "Functionalized-Graphene/Ethylene Vinyl Acetate Co-Polymer Composites for Improved Mechanical and Thermal Properties", Polymer Testing, 31, 282–289, 2012.

POLİAMİD 6 / GRAFEN NANOTABAKALI (PA6/GNP) KOMPOZİTLERİN TERMO-MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

- [4] XU, Z., GAO, C., "In Situ Polymerization Approach to Graphene-Reinforced Nylon-6 Composites", *Macromolecules*, 43, 6716-6723, 2010.
- [5] DIXON, D., LEMONINE, P., HAMILTON, J., LUBARSKY, G., ARCHER, E., "Graphene Oxide–Polyamide 6 Nanocomposites Produced via in Situ Polymerization", *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28, 372-389, 2015.
- [6] O'NEILL, A., BAKIRTZIS, D., DIXON, D., "Polyamide 6/Graphene Composites: The Effect of in Situ Polymerization on the Structure and Properties of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide", *European Polymer Journal*, 59, 353-362, 2014.
- [7] LIU, Y., ZHANG, Y., MA, G., WANG, Z., LIU, K., LIU, H., "Ethylene Glycol Reduced Graphene Oxide/Polypyrrole Composite for Supercapacitor", *Electrochimica Acta*, 88, 519-525, 2013.
- [8] LAHIRI, D., DUA, R., ZHANG, C., SOCARRAZ-NOVOA, I. D., BHAT, A., RAMASWAMY, S., AGARWAL, A., "Graphene Nanoplatelet-Induced Strengthening of Ultra High Molecular Weight Polyethylene and Biocompatibility in Vitro", *Applied Materials & Interfaces*, 4, 2234–2241, 2012.
- [9] KUILLA, T., BHADRAB, S., YAO, D., KIM, N. H., BOSED, S., LEE, J. H., "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites", *Progress in Polymer Science*, 35, 1350–1375, 2010.
- [10] CHIENG, B.W., IBRAHIM, N.A., YUNUS, W.M.Z.W., HUSSEIN, M.Z., THEN, Y.Y., OO, Y.Y., "Effects of Graphene Nanoplatelets and Reduced Graphene Oxide on Poly(lactic acid) and Plasticized Poly(lactic acid): A Comparative Study", *Polymers*, 6, 2232-2246, 2014.
- [11] LAHIRI, D., HEC, F., THIESSE, M., DURYGIN, A., ZHANG, C., AGARWAL, A., "Nanotribological Behavior of Graphene Nanoplatelet Reinforced Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composites", *Tribology International*, 70, 165–169, 2014.
- [12] DU, J., ZHAO, L., ZENG, Y., ZHANG, L., LI, F., LIU, P., LIU, C., "Comparison of Electrical Properties Between Multi-Walled Carbon Nanotube and Graphene Nanosheet/High Density Polyethylene Composites with a Segregated Network Structure", *Carbon*, 49, 1094–1100, 2011.
- [13] HEEDER, N., YUSSUF, A., CHAKRABORTY, I., GODFRİN, M. P., HURT, R., TRIPATHI, A., BOSE, A., SHUKLA, A., "Fixed-Angle Rotary Shear as a New Method for Tailoring Electro-Mechanical Properties of Templated Graphene–Polymer Composites", *Composites Science and Technology*, 100, 70–75, 2014.
- [14] BAKIRTZIS, D., RAMANI, A., ZHANG, J., DELICHATSIOS, M.A., "Simplified Structure of the Condensed Phase of Fire Retarded PA6 Nanocomposites in TGA as Related Flammability", *Fire Safety Journal*, 69, 69–75, 2014.
- [15] ZHENG, D., TANG, G., ZHANG, H.-B., YU, Z.-Z., YAVARI, F., KORATKAR, N., LIM, S.H., LEE, M.W., "In Situ Thermal Reduction of Graphene Oxide for High Electrical Conductivity and Low Percolation Threshold in Polyamide 6 Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 72, 284–289, 2012.
- [16] GONG, L., YIN, B., LI, L.P., YANG, M.B., "Nylon-6/Graphene Composites Modified Through Polymeric Modification of Graphene", *Composites: Part B*, 73, 49–56, 2015.
- [17] DING, P., SU, S., SONG, N., TANG, S., LIU, Y., SHI, L., "Highly Thermal Conductive Composites with Polyamide-6 Covalently-Grafted Graphene by an in Situ Polymerization and Thermal Reduction Process", *Carbon*, 66, 576-584, 2014.
- [18] MAYORAL, B., HARKIN-JONES, E., KHANAM, P.N., ALMAADEED, M.A., OUEDERNI, M., HAMILTON A.R., SUN, D., "Melt Processing and Characterization of Polyamide 6/Graphene Nanoplatelet Composites", *RSC Advances*, 5, 52395–52409, 2015.
- [19] MINDIVAN, F., "Effect of Graphene Nanoplatelets (GNPs) on Tribological and Mechanical Behaviors of Polyamide 6 (PA6)", *Tribology in Industry*, 39, 277-282, 2017.
- [20] FARIAS-AGUILAR, J.C., RAMIREZ-MORENO, M.J., TÉLLEZ-JURADO, L., BALMORI-RAMIREZ, H., "Low Pressure and Low Temperature Synthesis of Polyamide-6 (PA6) Using Na0 as Catalyst", *Materials Letters*, 136, 388–392, 2014.
- [21] LIU, W., DO, I., FUKUSHIMA, H., DRZAL, L.T., "Influence of Processing on Morphology, Electrical Conductivity and Flexural Properties of Exfoliated Graphite Nanoplatelets–Polyamide Nanocomposites", *Carbon Letters*, 11, 279-284, 2010.
- [22] RATHI, S., DAHIYA, J.B., "Polyamide 66/Nanoclay Composites: Synthesis, Thermal and Flammability Properties", *Advanced Materials Letters*, 3, 381-387, 2012.
- [23] RATHI, S., DAHIYA, J.B., "Effect on Thermal Behaviour of Polyamide 66/Clay Nanocomposites with Inorganic Flame Retardant Additives", *Indian Journal of Chemistry*, 51A, 1677-1685, 2012.
- [24] ŚLUSARCZYK, C., BINIAŚ, W., FABIA, J., BINIAŚ, D., "DSC and Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy Studies of PA6/Montmorillonite Composite Fibres", *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, 15, 22-26, 2007.

F. MİNDİVAN

- [25] <https://www.ideals.illinois.edu/bitstream/handle/2142/9719/TR018.pdf?sequence=2> (erişim tarihi 18.12.2017)
- [26] BASTIDA, S., EGUIAZÁBAL, J.I., NAZÁBAL, J., "The Vicat Softening Temperature as a Method to Assess the Phase Behaviour of Amorphous Polymer Blends", *Polymer Testing*, 12, 233-242, 1993.
- [27] YU, T., REN, J., LI, S., YUAN, H., LI, Y., "Effect of Fiber Surface-Treatments on the Properties of Poly(Lactic Acid)/Ramie Composites", *Composites: Part A*, 41, 499–505, 2010.
- [28] RONGA, M.Z., ZHANGA, M.Q., ZHENGGA, Y.X., ZENGA, H.M., FRIEDRICH, K., "Improvement of Tensile Properties of Nano-SiO₂/PP Composites in Relation to Percolation Mechanism", *Polymer*, 42, 3301-3304, 2001.
- [29] XIE, S., ZHANG, S., WANG, F., LIU, H., YANG, M., "Influence of Annealing Treatment on the Heat Distortion Temperature of Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, 45, 1247-1253, 2005.
- [30] KIM, J.Y., KANG, S.W., KIM, S.H., "Thermotropic Liquid Crystal Polymer Reinforced Poly(butylene terephthalate) Composites to Improve Heat Distortion Temperature and Mechanical Properties", *Fibers and Polymers*, 7, 358-366, 2006.
- [31] HU, X., ZHAO, X., "Effects of Annealing (Solid and Melt) on the Time Evolution of Polymorphic Structure of PA6/Silicate Nanocomposites", *Polymer*, 45, 3819–3825, 2004.