

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazal YILMAZ

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

AĞUSTOS 2019

BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hazal YILMAZ
(161080904)**

Lif ve Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU

AĞUSTOS 2019

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 161080904 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Hazal YILMAZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT ÜRETİMİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Ömer Yunus GÜMÜŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Şebnem Düzyer GEBİZLİ
Bursa Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 5 Ağustos 2019

FBE Müdürü : **Doç. Dr. Murat ERTAŞ**
Bursa Teknik Üniversitesi /...../.....

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı Soyadı: Hazal YILMAZ

İmzası:

X X X X X



Çok değerli aileme,

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında grafen takviyeli polimer kompozitlerin üretilmesi hedeflenmiştir. Tez çalışması boyunca değerli bilgilerini, vaktini ve desteğini hiçbir zaman esirgememiş, kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer tez danışmanı hocam; Doç. Dr. Ayşe BEDELOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimimin başından itibaren her zaman desteğini hissettiğim, her türlü yardıma koşan, bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen Arş. Gör. Yasin ALTIN'a teşekkür ederim. Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman manevi desteklerini üzerimde hissettiğim Arş. Gör. Fatmanur PARIN'a, doktora öğrencisi Ayşe SEZER HİÇYILMAZ'a teşekkür ederim. Bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan, hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bana daima güvenen ve her zaman yanımda olan kıymetli aileme, her zaman sorunlarımla yakından ilgilenen, desteğini, bilgisini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen çok değerli Mehmet DOĞAN'a, hayatımın her evresinde bana destek olan, fikirlerine daima ihtiyaç duyduğum değerli dostlarım Müge Naz BACAK'a, Gizem TAYLAN'a ve Azize Gül AYDOĞDU'ya minnet duygularımı sunarım.

Ağustos 2019

Hazal YILMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	viii
SEMBOLLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Polimer Matris Kompozitler.....	2
1.1.1 Termoplastik kompozitler	4
1.1.2 Termoset kompozitler	6
1.2 Grafen ve Türevleri	11
1.2.1 Grafen-hazırlama	14
1.2.1.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yaklaşımı.....	14
1.2.1.2 Exfoliasyon metodu	14
1.2.1.3 Epitaksiyel büyüme.....	14
1.2.1.4 Yaş-kimya yaklaşımı.....	14
1.3 Grafen Takviyeli Polimer Matris Kompozitler	15
1.3.1 Grafen takviyeli polimer nano-kompozitler.....	16
1.3.1.1 Çözelti karıştırma	16
1.3.1.2 Eriyik karıştırma.....	17
1.3.1.3 In-situ polimerizasyon.....	17
1.4 Literatür Araştırması	18
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	28
2.1 Malzeme	28
2.2 Yöntem	28
2.2.1 Grafen oksit (GO)'in sentezlenmesi	28
2.2.2 GO/PVA nanokompozit filmlerin hazırlanması	29
2.2.3 rGO/PVA nanokompozit filmlerin hazırlanması	30
2.2.4 Grafen/epoksi nanokompozit filmlerin hazırlanması.....	31
2.3 Karakterizasyon.....	32
2.3.1 FT-IR analizleri.....	32
2.3.2 Elektriksel iletkenlik ölçümleri	32
2.3.3 Termogravimetrik analizler.....	32
2.3.4 Mekanik testler.....	33
2.3.5 Spektrofotometrik analizler.....	33
2.3.6 Morfolojik analizler	33
3. BULGULAR.....	34

3.1 FT-IR Analizleri	34
3.2 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	36
3.3 Termogravimetrik Analizler	40
3.4 Mekanik Testler.....	41
3.5 Spektrofotometrik Analizler.....	47
3.6 Morfolojik Analizler	50
4. SONUÇLAR	52
KAYNAKLAR	54
ÖZGEÇMİŞ.....	62



KISALTMALAR

AA	: Askorbik Asit
BMI	: Bizmalemid
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
CNT	: Karbon Nanotüp
DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamid
EG	: Genleşmiş Grafit
Ep	: Epoksi
FGS	: Fonksiyonelleşmiş Grafen Tabakası
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GNP	: Grafen Nano Levha
GO	: Grafen Oksit
HFP	: Heksafloropropilen
HI	: Hidriyodik Asit
HMAM	: Poli [(N-hidroksimetil) akrilamid)
LDH	: Katmanlı Çift Hidroksit
MWCNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
PDMS	: Polidimetilsiloksan
PE	: Polyester
PET	: Polietilen Teraftalat
Ph	: Fenolik
PI	: Poliimid
PMMA	: Polimetil metakrilat
PS	: Polistiren
PSS	: Poli(sodyum-4-stiren sülfonat)
PVA	: Polivinil alkol
PVDF	: Poli(viniliden florür)
rGO	: İndirgenmiş Grafen Oksit
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SWCNT	: Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
TGA	: Termogravimetrik Analiz
T_m	: Erime Sıcaklığı
TPU	: Termoplastik Poliüretan
TS	: Gerilme Mukavemeti

SEMBOLLER

CH₂	: Metilen
CO₂	: Karbon dioksit
HCl	: Hidroklorik Asit
H₂O₂	: Hidrojen Peroksit
H₂SO₄	: Sülfürik Asit
H₃PO₄	: Fosforik Asit
K_{1c}	: Kırılma Tokluğu
KMnO₄	: Potasyum Permanganat
Na₂S₂O₄	: Sodyum Ditiyonit
NaOH	: Sodyum Hidroksit
Si	: Silisyum
ρ_s	: Yüzey Direnci
ρ_v	: Hacim Direnci
σ	: Çekme Mukavemeti
E	: Young Modülü

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Kompozitlerin Avantajları/Dezavantajları [3, 4].....	2
Çizelge 1.2: Bazı Termoplastik Matrislerin Özellikleri [18].....	4
Çizelge 1.3: Polivinil alkolün Genel Kimyasal Kimliği ve Fiziksel Özellikleri [24]..	5
Çizelge 1.4: Bazı Termoset Matrislerin Özellikleri [36].	7
Çizelge 1.5: Kullanılan Bazı Termoset Matris Kompozitlerin Özellikleri [39].	7
Çizelge 1.6: Termoplastik ve Termoset Kompozitlerin Karşılaştırılması [40].	8
Çizelge 1.7: Bazı Termoset Malzemelerin Uygulama Alanları [42].	8
Çizelge 1.8: Epoksi Reçinelerin Özellikleri [47].....	9
Çizelge 1.9: Epoksilerin Avantajları/Dezavantajları [49, 50].	9
Çizelge 1.10: Epoksiler için Sentetik Yöntemlerin Ana Hatları [51].	10
Çizelge 1.11: Polimer Nanokompozitlerin Avantajları ve Dezavantajları [80].	16
Çizelge 2.1: GO/PVA Çözeltilisinin İçerdiği GO ve Kullanılan Askorbik Asit Miktarı.	30
Çizelge 3.1: Elektriksel İletkenlik Testinde GO ve rGO'nun Elde Edilen Hacimsel Direnç Değerleri ($\Omega \cdot \text{cm}$).	36
Çizelge 3.2: Elektriksel İletkenlik Testinde Elde Edilen GO ve rGO'nun Yüzeysel Direnç Değerleri ($\Omega/\square$).	37
Çizelge 3.3: Grafen Takviyeli Epoksilerin Hacimsel ($\Omega \cdot \text{cm}$) ve Yüzeysel Direnç Değerleri ($\Omega/\square$).	38
Çizelge 3.4: GO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme (MPa) ve Standart Sapma Değerleri.....	41
Çizelge 3.5: rGO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme (MPa) ve Standart Sapma Değerleri.....	42
Çizelge 3.6: Grafen Takviyeli Epoksilerin Maksimum Gerilme (MPa) ve Standart Sapma Değerleri.....	43
Çizelge 3.7: GO/PVA, rGO/PVA ve Grafen-Epoksi Kompozitlerin Elastisite Modülü Değerleri.....	44

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Kompoziti Oluşturan Bileşenler [1].	1
Şekil 1.2: Kompozitlerin Matrislerine Göre Sınıflandırılması [6].	2
Şekil 1.3: Polimer Bazlı Kompozitlerin Sınıflandırılması.	3
Şekil 1.4: Polimer Matris Kompozitlerin Üretim Yöntemleri.	3
Şekil 1.5: Termoplastiklerin Şematik Yapısı [15].	4
Şekil 1.6: A. Vinil Alkolün Yapısı; B. Polivinil Asetatın Hidrolizi ile sentezlenen PVA [22].	5
Şekil 1.7: Çapraz Bağlanma Sonrası Termoset Malzeme Gösterimi [15].	6
Şekil 1.8: Epoksi Reçinelerin Kullanım Alanları: (a) Kaplama Boyası, (b) Yapıştırıcı, (c) Elektronik Malzemeler ve (d) Havacılık Endüstrisi [52].	11
Şekil 1.9: Altıgen Halkalara Sıkıca Bağlanmış sp^2 Hibritli Karbon Atomlarını Gösteren Grafitin Katmanlı Yapısı [54].	11
Şekil 1.10: Grafen ve Grafen Oksidin Kimyasal Yapısı [57].	12
Şekil 1.11: Soyulmuş Nano-levhacıkların Bir Polimer Matris Filme Katılmasıyla Oluşturulan "Dolambaçlı Yol" Çizimi [63].	13
Şekil 1.12: Termoplastik Poliüretan (TPU)/Grafen Kompozit Hazırlama Yollarının Şeması [63].	18
Şekil 1.13: Kendinden Montajlı Asimetrik İletken Kompozit Film İçin Sistemik Gösterim (a) DMF'de Grafen oksit/PVDF-HFP Dağılımı, (b) Teflon Petrikap Üzerine Döküm GO/PVDF-HFP Dağılımı, (c) İndirgenmiş rGO/PVDF-HFP Kompozit İnce Film ve (d) Kompozit Filmin Kesit Görünüşü [93].	19
Şekil 1.14: (a) PVDF, GO ve PVDF/GO Hibrit Jellerinin Görüntüleri (b) Filmleri [97].	20
Şekil 1.15: (a) İlk Adım ve (b) İkinci Adım İle Hazırlanan Ağırlıkça %1 Grafen/PVA Nanokompozit Filmlerin Fotoğrafları [109].	24
Şekil 1.16: GO/PVA ve PVA/rGO Filmlerinin Görüntüsü [111].	25
Şekil 2.1: GO/PVA Nanokompozit Çözeltilerinin Görüntüleri.	30
Şekil 2.2: GO/PVA Nanokompozit Filmlerin Görüntüleri.	30
Şekil 2.3: rGO/PVA Nanokompozit Çözeltilerinin Görüntüleri.	31
Şekil 2.4: rGO/PVA Nanokompozit Filmlerin Görüntüleri.	31
Şekil 2.5: Grafen/Epoksi Nanokompozitlerin Görüntüleri.	32
Şekil 3.1: GO/PVA Kompozitlerin FT-IR Analizleri.	34
Şekil 3.2: rGO/PVA Kompozitlerin FT-IR Analizleri.	34
Şekil 3.3: %1'lik GO/PVA ve %1'lik rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın FT-IR Analizleri.	35
Şekil 3.4: Grafen Takviyeli Epoksilerin FT-IR Analizleri.	35
Şekil 3.5: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız Epoksinin FT-IR Analizleri.	35
Şekil 3.6: GO ve rGO'un Hacimsel Direnç Grafiği ($\Omega \cdot \text{cm}$).	36
Şekil 3.7: GO ve rGO'un Yüzeysel Direnç Grafiği ($\Omega/\square$).	37

Şekil 3.8: %1'lik GO/PVA ve %1'lik rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Hacimsel Direnç Grafiği.	38
Şekil 3.9: %1'lik GO/PVA ve rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Yüzeysel Direnç Grafiği.	38
Şekil 3.10: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Hacimsel Direnç Grafiği.....	39
Şekil 3.11: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Yüzeysel Direnç Grafiği.....	39
Şekil 3.12: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Hacimsel ve Yüzeysel Direnç Grafiği.	39
Şekil 3.13: Katkısız PVA ve %1 GO, rGO/ PVA Kompozitlerin TGA Analizleri..	40
Şekil 3.14: Katkısız Epoksi ve %1 Grafen-Epoksi Kompozitlerin TGA Analizleri.	41
Şekil 3.15: GO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme Grafiği.	42
Şekil 3.16: rGO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme Grafiği.....	42
Şekil 3.17: %1'lik GO/PVA ve rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Maksimum Gerilme Grafiği.....	43
Şekil 3.18: Grafen Takviyeli Epoksilerin Maksimum Gerilme Grafiği.	44
Şekil 3.19: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Maksimum Gerilme Grafiği.	44
Şekil 3.20: GO/PVA Kompozitlerin Elastisite Modülü Grafiği.	45
Şekil 3.21: rGO/PVA Kompozitlerin Elastisite Modülü Grafiği.	45
Şekil 3.22: %1'lik GO/PVA ve rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Elastisite Modülü Grafiği.	46
Şekil 3.23: Grafen Takviyeli Epoksilerin Elastisite Modülü Grafiği.	46
Şekil 3.24: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Elastisite Modülü Grafiği.	47
Şekil 3.25: GO/PVA Kompozitlerin Absorbans Spektrumları.....	47
Şekil 3.26: rGO/PVA Kompozitlerin Absorbans Spektrumları.	48
Şekil 3.27: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Absorbans Spektrumları.	48
Şekil 3.28: GO/PVA Kompozitlerin UV-Geçirgenlik Spektrumları.....	49
Şekil 3.29: rGO/PVA Kompozitlerin UV-Geçirgenlik Spektrumları.....	49
Şekil 3.30: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin UV-Geçirgenlik Spektrumları.	50
Şekil 3.31: (a) Katkısız Epoksi (b) %1 Grafen Katkılı Epoksi (c) Katkısız PVA (d) %1 GO/PVA (e) %1 rGO/PVA'nın SEM Görüntüleri.....	51

GRAFEN TAKVİYELİ POLİMER KOMPOZİT ÜRETİMİ

ÖZET

Bu tez çalışması kapsamında, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren polivinil alkol (PVA) nanokompozit filmler ve grafen içeren epoksi nanokompozitler üretilmiştir. Önce, grafen oksit, geliştirilmiş Hummers metodu ile üretilmiş ve ardından ağırlıkça %0,05, %0,1, %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında ağırlıkça %5'lik PVA ile karıştırılarak GO/PVA çözeltisi elde edilmiştir. Ardından, elde edilen GO/PVA çözeltisi film haline getirilmiştir. rGO/PVA nanokompozitler ise, hazırlanmış olan GO/PVA çözeltisinin askorbik asit ile indirgenmesi ile elde edilmiştir. Grafen/epoksi nanokompozitleri de ağırlıkça %0,05, %0,1, %0,25, %0,5 ve %1 oranlarında grafenin, epoksiye ilave edilip homojen bir dağılımın elde edilmesinin ardından, sertleştiricinin katılarak kürlenmesi ile elde edilmiştir. Üretilen bütün nanokompozit filmlerin özellikleri, fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termogravimetrik analiz (TGA), mekanik test, taramalı elektron mikroskobu (SEM), UV-VIS-NIR spektrofotometre ve elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılarak incelenmiştir. Elektriksel özellikler açısından değerlendirildiğinde, %1 oranında GO ve rGO katkısı, PVA filmlerin hacimsel direncinde sırasıyla %36 ve %45'lik; yüzeyel direncinde ise %24,5 ve %34,9'lük azalmaya neden olmuştur. %1 oranında grafen katkısı ise, epoksi filmlerin hacimsel direnç değerinde %28,2 ve yüzeyel direncinde %9,7'lik bir azalmaya sebep olmuştur. Mekanik özellikler açısından, grafen/epoksi nanokompozitlerin maksimum gerilme değeri, %1'lik grafen katkısında, saf epoksiye göre %33,84 oranında artarak ~20 MPa olarak elde edilmiştir. Ortalama elastisite modülü değeri, %6,5'lik bir artışla, 1061 MPa'dan 1130 MPa' a çıkmıştır. GO ve rGO takviyeli PVA nanokompozitlerin maksimum gerilme değerleri, %1'lik grafen katkısında, saf PVA filme göre, sırasıyla %20 ve %38 oranında artarak ~59 MPa ve ~68 MPa olarak elde edilmiştir. Ortalama elastisite modülü değeri, sırasıyla %37'lik ve %65' lik bir artışla, 2561 MPa'dan 3515 MPa'a ve 4219 MPa' a çıkmıştır. Analiz ve testler sonucunda, GO ve rGO'in PVA ve grafenin epoksiye ilave edilmesi ile, nanokompozit filmlerin elektriksel iletkenliğinin, elastisite modülünün, maksimum gerilme değerlerinin, ışık absorpsiyonunun arttığı ve termal özelliklerinin iyileştiği gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Epoksi, grafen, grafen oksit, nanokompozit, polivinil alkol, film

GRAPHENE REINFORCED POLYMER MATRIX COMPOSITES

PRODUCTION

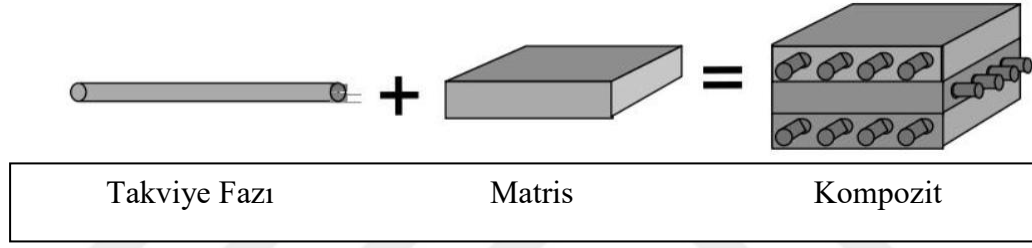
SUMMARY

In this thesis, polyvinyl alcohol (PVA) nanocomposite films containing graphene oxide (GO) and reduced graphene (rGO) and epoxy nanocomposites containing graphene were produced. First, graphene oxide was produced by the developed Hummers method and then mixed with 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.25 wt%, 0.5 wt% and 1.0 wt% of 5 wt% PVA to obtain GO/PVA solution. Then, obtained GO/PVA solution was filmed. rGO/PVA nanocomposites were obtained by reducing the prepared GO/PVA solution with ascorbic acid (AA). Graphene/epoxy nanocomposites were obtained by adding 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.25 wt%, 0.5 wt% and 1 wt% of graphene to the epoxy after obtaining a homogenous dispersion and curing by adding the hardener. The properties of all nanocomposite films were examined by fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), mechanical test, scanning electron microscope (SEM), UV-VIS-NIR spectrophotometer and chemical conductivity measurements. When electrical properties are evaluated, addition of 1 wt% GO and rGO resulted 36% and 45%, decrease in the volumetric resistance of PVA films as well as surface resistance decreased 24.5% and 34.9%, respectively. 1 wt% graphene addition resulted in a 28.2% reduction in the volume resistance value of epoxy films and a 9.7% reduction in surface resistance. In terms of mechanical properties, the maximum tensile value of graphene/epoxy nanocomposites was obtained as ~ 20 MPa with an increase of 33.84% in comparison to pure epoxy in 1% graphene additive. The average modulus of elasticity increased from 1061 MPa to 1130 MPa with an increase of 6.5%. The maximum tensile strength of GO and rGO reinforced PVA nanocomposites was increased by 20% and 38% in the 1% graphene admixture compared to pure PVA film to ~ 59 MPa and ~ 68 MPa. The average modulus of elasticity increased from 2561 MPa to 3515 MPa and 4219 MPa with an increase of 37% and 65%, respectively. As a result of analysis and tests, it was observed that the electrical conductivity, modulus of elasticity, maximum tensile, thermal properties and UV-absorption values of nanocomposite films increased by adding GO and rGO to PVA and graphene epoxy.

Keywords: Epoxy, graphene, graphene oxide, nanocomposite, polyvinyl alcohol, film

1. GİRİŞ

Günümüzde, insanların ihtiyaçları doğrultusunda yeni malzemelere olan ilgi giderek artmaktadır. Kullanım yerine bağlı olarak seçilen malzemelerin bu ihtiyaçlar doğrultusunda bazı dayanım değerleri arttırılabilmektedir. Fakat, birden fazla özellik istendiği takdirde, malzemede bu özellikler aynı anda sağlanamamaktadır. Kompozit malzemeler, ara yüzde birbirine sıkıca bağlanmış iki veya daha fazla farklı malzemelerden oluşan ve birbiri içerisinde karışmayan yapısal malzemelere denilmektedir (Şekil 1.1) [1, 2].



Şekil 1.1: Kompoziti Oluşturan Bileşenler [1].

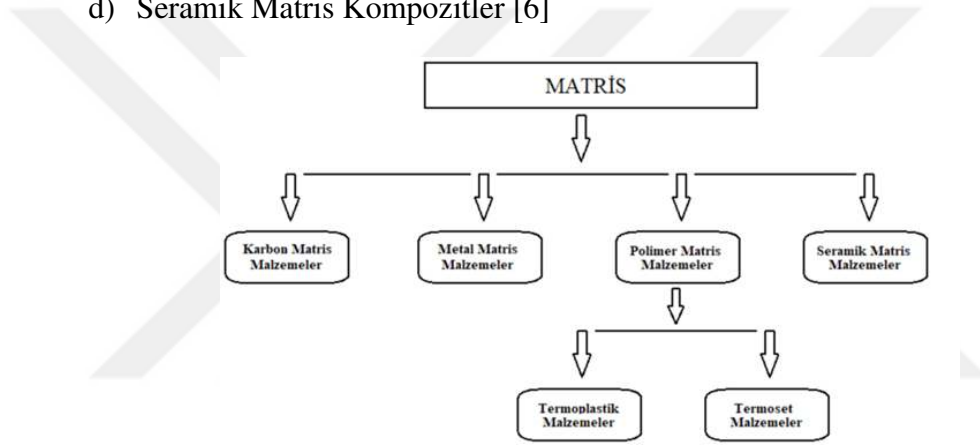
Kompozit malzemeler, sahip oldukları iki bileşenin en iyi özelliklerini ya da bu iki bileşenin sahip olmadığı özellikleri sergileyebilmektedir. İstenilen uygulama alanlarına göre hazırlanabilen bu kompozit malzemeler, hammadde ve üretim maliyeti, enine özelliklerin zayıf olabilmesi, yeniden kullanımın zor olabilmesi gibi bazı problemlere sahip olmasına rağmen mukavemet, sertlik, korozyon direnci, aşınma mukavemeti, yorulma ömrü, ısıl izolasyonu, ısıl iletkenlik, ağırlık gibi malzemelerin birçok özelliklerini geliştirebilmektedirler (Çizelge 1.1) [3, 4]. Bu özelliklerinden dolayı kompozit malzemeler, birçok uygulama alanında her geçen gün daha fazla tercih edilmektedir. Elektrikli araçlar, askeri uçaklar, sivil uçaklar, uzay uygulamaları, otomotiv uygulamaları, lap-top bilgisayarlar, cep telefonu yer istasyonları, tenis raketleri, kayaklar, sörf tahtaları ve tekneler gibi birçok ticari ve havacılık uygulamaları, kompozitlerin sıklıkla kullanıldığı uygulamalar arasındadır [5].

Çizelge 1.1: Kompozitlerin Avantajları/Dezavantajları [3, 4].

Avantajları	Dezavantajları
Yüksek mukavemet ve sertlik	Hammadde ve üretim maliyeti
Daha uzun ömür (korozyon yok)	Enine özellikler zayıf olabilmekte
Az parça sayısından dolayı düşük maliyet	Matris zayıf, düşük tokluk
Doğal sönümlenme	Yeniden kullanım ve imha etmek zor olabilmekte
Artan (veya azalan) ısı ve elektriksel iletkenlik	Ekleme yapmak zor
Yedekli yük yolu (fiber-fiber)	Analiz zor

Şekil 1.2'de de gösterildiği gibi kompozit malzemeler matris türlerine göre 4 farklı şekilde sınıflandırılır:

- Karbon Matris Kompozitler
- Metal Matris Kompozitler
- Polimer Matris Kompozitler
- Seramik Matris Kompozitler [6]



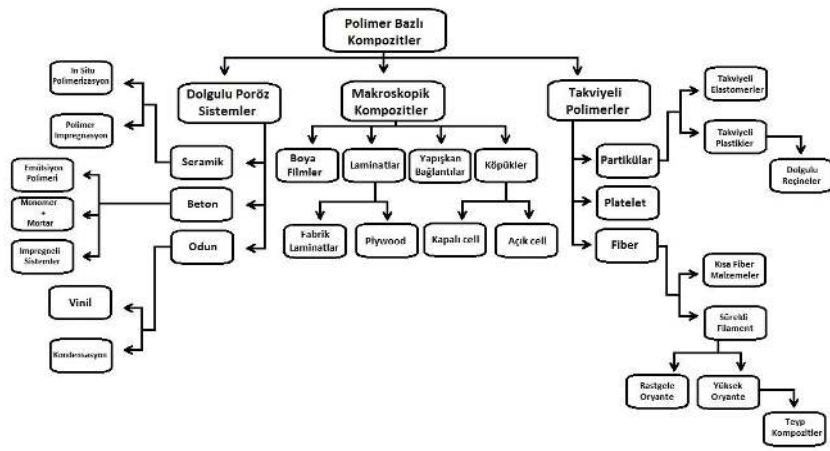
Şekil 1.2: Kompozitlerin Matrislerine Göre Sınıflandırılması [6].

1.1 Polimer Matris Kompozitler

Hafif yapılarına duyulan ihtiyaçtan dolayı, polimer matris kompozitlerin geliştirilmesi ve uygulanmasında son 15 yılda önemli bir büyüme sağlanmıştır [7]. Polimer matrisli kompozitler, matris olarak bir polimer reçinenin ve takviye ortamı olarak bir fiberin kullanılarak oluşturulduğu kompozitlerdir. Burada, sentetik fiber olarak genellikle cam, Kevlar, karbon ve aramid kullanılırken, matris olarak, epoksi, vinil ester ve doymamış polyester tercih edilir [8, 9]. Burada kullanılan hızla tükenmekte olan petrol rezervlerine bağlı olan reçineler, biyolojik olarak çözünmeyen malzemelerdir [9].

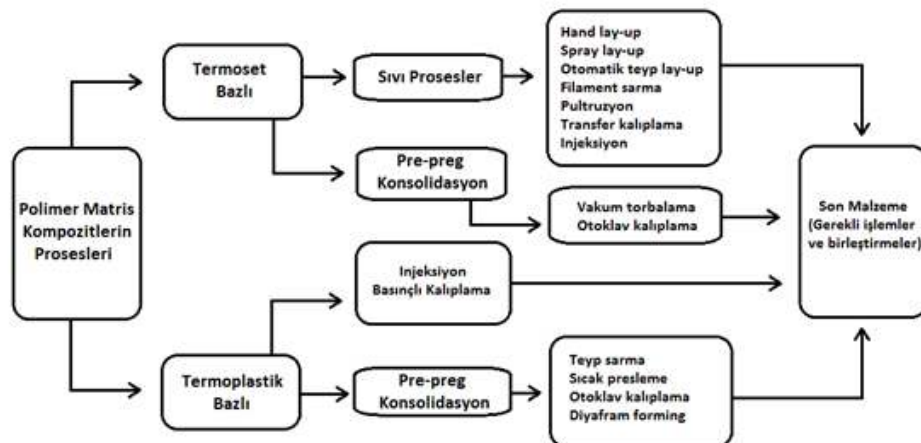
Polimer matris kompozitlerinin mekanik performansı temel olarak, fiberin mukavemeti ve modülüne, reçinenin mukavemeti ve kimyasal kararlılığına ve reçine ile fiber arasındaki bağın arayüz boyunca transfer gerilmesindeki etkinliğine bağlıdır

[10]. Polimer matris kompozitler, korozyona karşı direnç, yüksek spesifik mukavemet ve sertlik, karmaşık şekilli ürünlerin net şekle yakın üretimi gibi birçok özelliklere sahiptirler [11]. Bu özelliklerine bağlı olarak da polimer matrisli kompozitler, kolay montaj edilebilmekte ve düşük maliyetinden dolayı diğer matris türlerine göre daha çok tercih edilmektedir [12]. Polimer kompozitlerin, havacılık elemanları, denizcilik, otomobil ve endüstriyel ve otomobil gibi birçok farklı uygulama alanı bulunmaktadır [13]. Bu birçok uygulama alanlarına sahip polimer matris kompozitler, dolgu poröz sistemler, makroskopik kompozitler ve takviyeli polimerler olarak sınıflandırılırlar (Şekil 1.3).



Şekil 1.3: Polimer Bazlı Kompozitlerin Sınıflandırılması.

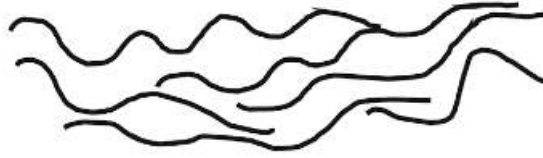
Şekil 1.4'de gösterildiği gibi polimer matris kompozitlerin, üretim yöntemleri termoset bazlı ve termoplastik bazlı olmasına göre değişiklik göstermektedir.



Şekil 1.4: Polimer Matris Kompozitlerin Üretim Yöntemleri.

1.1.1 Termoplastik kompozitler

1990 yılında, termoplastik kompozitler, polimer matrisli kompozitler için toplam pazarların yaklaşık %3'ünü temsil ediyordu [14]. O zamandan itibaren her geçen gün kullanımı artan termoplastik malzemeler, rastgele paketlenmiş ve karışık doğrusal zincirler olarak tanımlanabilir (Şekil 1.5) [15].



Şekil 1.5: Termoplastiklerin Şematik Yapısı [15].

Hareket kabiliyetleri, moleküler ağırlık, yinelenen birimin doğası, moleküler arası kuvvetlerin varlığına bağlı olan termoplastik kompozitler, termoset kompozitlere göre, darbelere karşı daha dayanıklı olmakla beraber, neredeyse sınırsız raf ömrüne sahiptir ve üretimleri için sadece ısı ve basınç gerekmektedir [16]. Ayrıca, çelik, alüminyum ve termoset malzemelere kıyasla, yüksek spesifik mukavemeti, iyi sönümleme kapasitesi, korozyon direnci, yüksek tokluğu, şekillendirme kolaylığı ve geri dönüşüm imkanları nedeniyle bu uygulamalar için çok dikkat çekicidir [17]. Bazı termoplastik malzemelerin özellikleri Çizelge 1.2'de listelenmiştir [18].

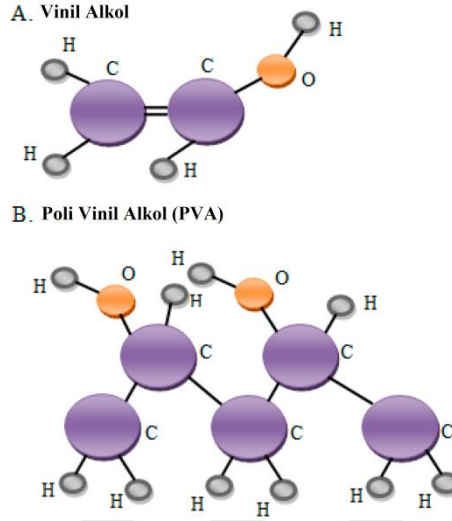
Çizelge 1.2: Bazı Termoplastik Matrislerin Özellikleri [18].

Polimer	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\text{g/cc})$	$\sigma(\text{MPa})$	$E(\text{GPa})$
Polipropilen	-20	162	0,91	31	1,50
Nylon 12	42	177	1,02	55	1,24
Poli(butilenteraftalat)	40	223	1,32	52	2,50
Poli(etilenteraftalat)	80	257	1,38	70	3,10
Polietereterketon	143	338	1,36	95	3,85

Termoplastik matris kompozitler, toplu taşıma, otomotiv ve askeri yapılar gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [17]. Bu uygulamaların dışında, uçaklarda erişim panelleri ve kapılar, motor kaportaları, hareketli kanat yüzeyleri gibi birçok uygulamada da kullanılmaktadır [19].

1930'lardan beri termoplastik bir polimer olan polivinil alkoller (PVA), reçine, vernik, cerrahi iplik ve gıdayla temas eden uygulamalar da dahil olmak üzere çok çeşitli endüstriyel, ticari, tıbbi ve gıda uygulamalarında her geçen gün artan bir kullanımı bulunmaktadır [20]. Polivinil alkoller (PVA), sentetik suda çözünür, yarı

kristalin, toksik olmayan, saydam olduğundan dolayı dünyada üretimi popüler olan bir malzemedir [21].



Şekil 1.6: A. Vinil Alkolün Yapısı; B. Polivinil Asetatın Hidrolizi ile sentezlenen PVA [22].

Şekil 1.6'da da görüldüğü gibi polivinil alkoller, polivinil asetatın hidrolizi ile üretilirler ve sağlam, dayanıklı, yüksek kristalinite yapısına sahip malzemelerdir [22] [23]. Burada kullanılan polimer içeriği, elde edilen malzemenin fiziksel durumunu etkilemektedir; düşük polimer içeriği, akışkanın matris içinde serbestçe hareket edebilmesinden dolayı yumuşak bir malzemeyle sonuçlanırken, yüksek polimer içeriğinde ise malzeme daha sert ve dayanıklı olmaktadır [22]. Polivinil alkolün genel kimyasal kimliği ve fiziksel özellikleri Çizelge 1.3'de listelenmiştir [24].

Çizelge 1.3: Polivinil alkolün Genel Kimyasal Kimliği ve Fiziksel Özellikleri [24].

Cas. No	9002-89-5
Molekül Ağırlığı	30,000-200,000
Yapısal Formülü	$(-CH_2CHOH-)_n(-CH_2CHOCOCH_3-)_m$
Deneyisel Formülü	$(C_2H_4O)_n(C_4H_6O_2)_m$
Fiziksel Görünümü	Kokusuz, beyaz renkli granül toz
Özgül Ağırlığı	1.19-1.31
Çözünürlük	Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, esterler, ketonlar ve yağlarda çözünmez; suda çözünür

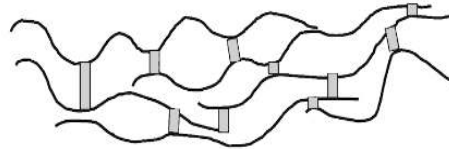
Polivinil alkoller ayrıca, iyi gerilme mukavemeti (TS), esneklik ve bariyer özellikleri gösterirler [25]. Çok yüksek dielektrik dayanımına ($> 1000kV/mm$) sahip olmakla birlikte, iyi şarj depolama kapasitesine ve elektriksel ve optik özelliklere sahip olan potansiyel malzemelerdir [26]. Bu özelliklerinin yanında, polivinil alkoller (PVA), biyoyumumluluk, yüksek hidrofobiklik, mükemmel mekanik dayanım, ısı kararlılık

özelliklerine sahip olduklarından dolayı, biyomedikal polimerler olarak düşünülmektedir [27]. Polivinil alkoller, lake, reçineler, cerrahi iplikler ve gıda ile temas halinde olan gıda ambalaj malzemelerinin üretimi gibi birçok endüstriyel, ticari, tıbbi, doku mühendisliği ve gıda sektörlerinde tercih edilmektedirler [22].

Polivinil alkollerin bu uygulama alanlarından ambalaj filmleri, gıda endüstrisinde önemli bir faktördür [28]. Petrol kaynaklı polimerler bu ambalaj sektöründe, yüksek spesifik mukavemeti ve dayanıklılığı, işleme kolaylığı ve düşük maliyeti nedeniyle sıklıkla tercih edilen malzemelerdir [29]. PVA filmleri, suda çözünür olduğu için zararlı bir çözücü kullanılmadan oluşturulabilir ve bu nedenle sağlıklı ve çevre dostu malzemelerdir. Elde edilen filmler, yırtılmaya karşı dirençli, yüksek derecede berrak ve parlaktır [30]. Bariyer özelliklerine sahip diğer polimerik filmlerle karşılaştırılan PVA'nın, daha iyi bir esnekliğe, şeffaflığa, tokluğa ve düşük maliyete sahip olduğu görülmektedir [31]. Üstün kimyasal stabilitesi sayesinde farklı sentetik ve doğal polimerlerle harmanlanarak kullanılan PVA'ler, iyi film oluşturma özelliğine sahip, suda çözünen ve toksik olmayan malzemeler olduklarından dolayı, kontrollü ilaç dağıtım sistemleri, polimerlerin geri dönüşümü, film oluşumu ve ambalajlama gibi birçok uygulamada tercih edilmektedirler [32].

1.1.2 Termoset kompozitler

Termoset kompozitlerin, kolay işlenmeleri, heterojen malzemelere iyi afinitesi, önemli miktarda çözücü ve sürünme direnci nedeniyle çok çeşitli mühendislik uygulamalarında her geçen gün artan bir kullanımı bulunmaktadır [33]. Termoset kompozit olarak genellikle epoksi, polyester, fenolik ve poliimid reçineler tercih edilmektedir [34]. Termoset kompozitler, termoplastik kompozitlerden bazı kimyasal özellikleri bakımından birbirinden ayrılmaktadır. Termoplastik kompozitler, kürlenmeye ihtiyaç duymayan "doğrusal" polimerler olarak tanımlanırken, termoset kompozitler "çapraz bağlanabilir" polimerler olarak tanımlanır (Şekil 1.7) [15].



Şekil 1.7: Çapraz Bağlanma Sonrası Termoset Malzeme Gösterimi [15].

Termoplastik kompozitler, raf ömrünü sınırlayan bir çözelti içermedikçe sonsuz raf ömrüne sahiptirler. Fakat termoset kompozitlerde, soğutmalı depolama gerekmektedir [35]. Ayrıca termoset kompozitler, kırılğan, çözücülere duyarlı ve polimerlerin kimyasal olarak reaktif olmaları ile ilgili çeşitli performans eksikliklerine sahiptir [16]. Bazı termoplastik malzemelerin özellikleri Çizelge 1.4'de listelenmiştir [36].

Çizelge 1.4: Bazı Termoset Matrislerin Özellikleri [36].

Polimer	Sembol	Kristallik	Camsı Geçiş Sıcaklığı, T _g , °C	Maksimum Kullanım Sıcaklığı
Polyester	PE	Yok	80-100	50
Epoksi	Ep	Yok	120-180	150
Fenolik	Ph	Yok	130-180	200
Bizmalemid	BMI	Yok	180-200	220
Poliimid	PI	Yok	300-330	280

Termoset kompozitler, geleneksel olarak geri dönüşümü olmayan malzemelerdir. Çünkü bu polimerler erimez ve çözülebilir malzemeler değildir. Bu nedenle başka şekillerde yeniden şekillendirilmeleri mümkün değildir [37]. Bu kompozitlerin mekanik özellikleri, kütleme işlemine bağlıdır ve kürlenme reaksiyonunun yüksek ekzotermik niteliği, termoset kompozitlerin üretim işlemindeki önemli parametrelerden biridir [38]. Termoset matris kompozitlerinde yaygın olarak kullanılan bazı polimerlerin özellikleri Çizelge 1.5'de listelenmiştir [39].

Çizelge 1.5: Kullanılan Bazı Termoset Matris Kompozitlerin Özellikleri [39].

Polimer	Özellikleri
Polyesterler	Proses esnekliği nedeniyle nispeten ucuzdur. Sürekli ve süreksiz kompozitler için kullanılır.
Vinil Esterler	Polyestere benzer, fakat daha tok ve daha iyi nem dayanımına sahiptir.
Epoksiler	Birincil sürekli fiber kompozitler için yüksek performanslı matris sistemleri. 250-275 °F sıcaklığına kadar kullanılabilir. Polyester ve vinil esterlerden daha iyi yüksek-sıcaklık performansına sahiptir.
Bismalemidler	Epoksiye benzeyen bir işleme ile 250-350 °F sıcaklık aralığında kullanılan yüksek sıcaklıklı reçine matrisleri
Siyanat Esterler	Epoksiye benzeyen bir işleme ile 250-350 °F sıcaklık aralığında kullanılan yüksek sıcaklıklı reçine matrisleri.
Poliimidler	550-600 °F sıcaklıkta kullanılan çok yüksek sıcaklık reçine sistemleri. Hava taşıtları için yaygın olarak kullanılır. Prosesi zordur.
Fenolikler	Duman ve yangın direnci iyi olan yüksek sıcaklıklı reçine sistemleri. Hava taşıtları için yaygın olarak kullanılır. Prosesi zordur.

Termoset ve termoplastik kompozitlerin avantajları ve dezavantajları Çizelge 1.6'da listelenmiştir [40].

Çizelge 1.6: Termoplastik ve Termoset Kompozitlerin Karşılaştırılması [40].

	Avantajları	Dezavantajları
Termoset	Düşük reçine viskozitesi İyi fiber ıslanması Polimerizasyon sonrası mükemmel termal kararlılık Kimyasal direnç	Kırılgan Geri dönüşümsüz Biçimlendirilemez
Termoplastik	Geri dönüştürülebilir Kaynak işlemi ve çözücü bağlama ile onarımı kolay Biçimlendirilebilir Tok Proses takibi kolay Çapraz bağlanma olmadığı için proses döngüleri kısa Prosesten önce iyi kurutulursa gaz ve su salınımı yapmaz	Sıvı halde uygulanabilir az malzeme bulunmaktadır. İşlemek için erime noktasının üzerinde ısıtılması gerekir. Sünme ve gevşeme davranışları termosetlerin sünme ve gevşeme davranışları kadar iyi değildir. Zayıf eriyik akış

Termoset kompozitler biyomedikal uygulamalar gibi biyolojik olarak parçalanabilen kemik dolgu malzemeleri olarak spesifik uygulamalarda yeni fırsatlar sunmaktadır [41]. Biyomedikal uygulamalarının dışında, termoset malzemelerinin çeşidine göre mobilya, otomotiv, boru izolasyonu, sandviç paneller gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır (Çizelge 1.7) [42].

Çizelge 1.7: Bazı Termoset Malzemelerin Uygulama Alanları [42].

Termoset Malzemeler	Uygulama Alanları
	Köpük uygulamalarında; mobilya, otomotiv ve taşıma, ısı yalıtımı ve ses geçirmezlik gibi yapı ve inşaat mühendisliği uygulamaları, ambalaj, çarpma ve titreşim sönümleme gibi endüstriyel uygulamalar, gemi inşaatı
Poliüretan ve Poliürea;	RIM uygulamalarında; çamurluk, açılır tavan, çamurluk eteği gibi otomotiv ve taşıma uygulamaları, yapı ve inşaat uygulamaları, ambalaj, endüstri uygulamaları, kürek, tekne iç elemanları gibi gemi inşaat uygulamaları,
	Elastomer uygulamalarında; amortisörler için yağ-gaz ayırma membranları, hidropnomatik süspansiyonlar gibi otomotiv ve taşımacılık uygulamaları, kar temizleme aracı için bıçak ve kazıyıcıları gibi yapı ve inşaat mühendisliği uygulamaları, telefon kablo yalıtımı gibi elektrik ve elektronik uygulamaları
Doymamış Polyesterler;	Minibüslerin üst kısmı, kamyonların motor kaputu, ön çamurluğu, motor kapakları gibi otomotiv uygulamaları, benzin istasyonlarının çatıları, betonarme elemanlarının kalıpları, kapı ve pencere profilleri, paneller gibi yapı ve inşaat mühendisliği uygulamaları, yüzme havuzu, kuru havuz kapağı, rüzgar sörfü gibi gemi inşaatı, su sporları uygulamaları, elektronik uygulamalar,
Epoksi Reçineler;	Nükleer veya termik santraller için su boruları, sondaj kuleleri için yangından korunma ağırları, tanklar için iç kaplama, roketler için kriyojenik tanklar, santrifüj kolları, sivil uçaklar için transmisyon mili, havacılık hizmetleri, helikopter bıçaklarının kaplaması, bobinlerin çok bileşenli kalıplanması, güneş panel çerçeveleri, kapasitör ve diğer bileşen kaplamaları, spor araba gövdeleri, dış yapıda sandviç panelleri, conta, makine çerçevesi gibi aletler
Poliimidler;	Akustik panel sertleştiricileri, boru izolasyonu, fotokopi makinelerinin parçaları, jeneratör bobin gövdeleri, elektrik duyuları, bobin çerçeveleri, prizler, vakum pompaları için contalar ve balatalar

Termoset reçinelerden biri olan epoksi reçineler, mükemmel mekanik özellikleri, düşük maliyeti, kolay işlenmesi, birçok alt tabakaya yapışması ve iyi kimyasal direnci gibi özellikleri sayesinde, geniş bir uygulama alanına sahip termoset matrisler olarak kullanılmaktadır [43].

Epoksi reçineler, düşük çekme oranı, iyi kimyasal direnci ve yüksek elektrik yalıtımı, iyi fizikokimyasal, dielektrik ve yaşlanma özellikleri gibi birçok özelliğe sahiptirler [44, 45].

Çapraz bağlı ağ yapılarından dolayı düşük nem emme, yüksek modül ve yüksek sıcaklık performansları özelliklerine sahip olan epoksi reçineler, istenmeyen bir kırılma özelliği göstermektedirler [46]. Çizelge 1.8'de epoksi reçinelerin bazı özellikleri gösterilmektedir [47].

Çizelge 1.8: Epoksi Reçinelerin Özellikleri [47].

Özellikleri	Değerlendirme
25°C'deki Viskozitesi μ (cP)	12000-13000
Yoğunluk ρ (g.cm ⁻³)	1.16
Isıl Bozulma Sıcaklığı HDT (°C)	50
Elastisite Modülü E (GPa)	5,0
Eğilme Mukavemeti (MPa)	60
Çekme Mukavemeti (MPa)	73
Maksimum Uzama (%)	4

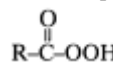
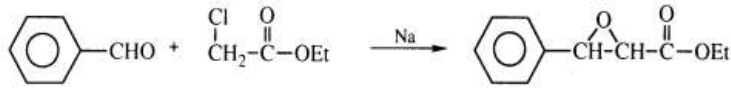
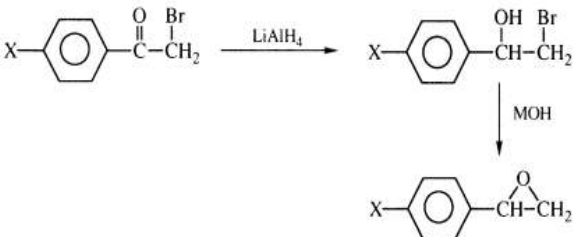
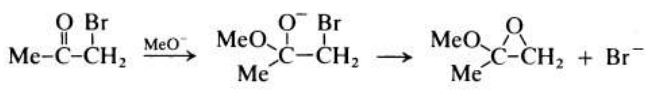
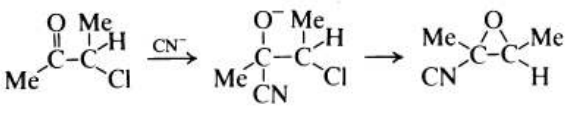
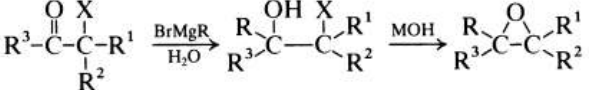
Yapıştırıcı, kaplama, laminasyon, kapsülleme, elektronik/elektrik yalıtımı ve kompozit uygulamalar gibi birçok alanda yüksek performanslı bir malzeme olarak kullanılan epoksi reçineler, bu alanlarda malzemelere bazı avantajlar ve dezavantajlar sağlamaktadır (Çizelge 1.9) [48-50].

Çizelge 1.9: Epoksilerin Avantajları/Dezavantajları [49, 50].

Avantajları	Dezavantajları
Yüksek mekanik direnç	Daha pahalı
Uzun çalışma sürelerine uygun	Kritik karıştırma
Yüksek kimyasal ve su direnci	Nispeten küçük elastikiyet
Düşük çekme oranı ile oda sıcaklığında kirlenme	Darbe mukavemeti
Caminkine benzer kırılma indeksi	
Çok yüksek polarite	

Çizelge 1.10: Epoksiler için Sentetik Yöntemlerin Ana Hatları [51].

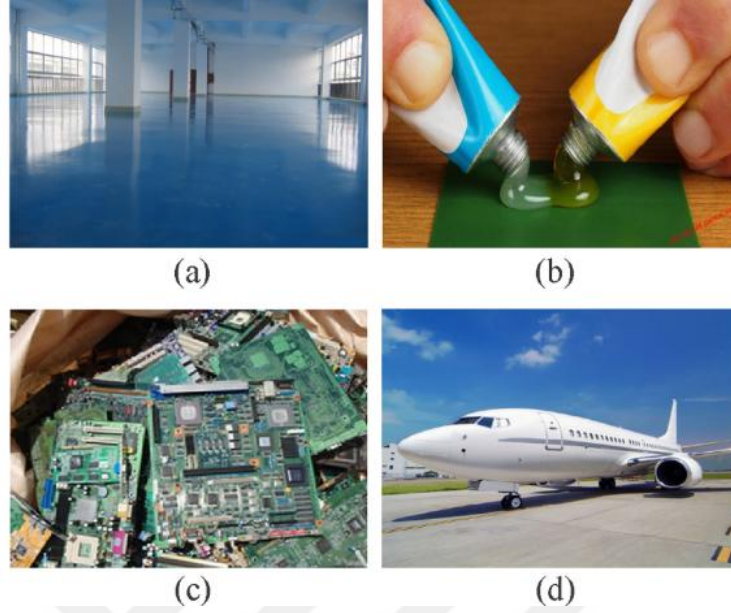
Sentetik Yöntemler
1. Alkenlerin Oksidasyonu:

a Doğrudan Oksidasyon; O ₂ /kataliz, Ag/100-500°C
b İnorganik Oksitleyici; örneğin kromik asit/ permanganat
c Organik Peroksit; peroksi asitler, 
d Hidrojen Peroksit; H ₂ O ₂
2. Halohidrin'den: Alken ve sonra siklohidrohalojenasyona hipohalous ilavesi
3. α-Halokarbonil Bileşiklerinden
a Darzen'in Yoğunlaşması

b İndirgeme: Lityum Alüminyum Nitrit

c Alkoksit iyonu ilavesi, ardından halka kapanması

d Siyanür İyonu İlavesi

e Grignard Reaktifi


Çizelge 1.10'da da gösterildiği gibi epoksi reçinelerinin üretimi için birçok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemlerden, bir halohidrinin hidroksil bileşikler ile reaksiyona sokulması ve doymamış bileşiklerin bir perasit ile oksidasyonu en önemli üretim yollarındandır [51].

Epoksi reçineler, kolay işlenebilme, yüksek emniyet, mükemmel çözücü ve kimyasal direnç, tokluk, sertleşme, düşük büzülme, mekanik ve korozyon direnci ve birçok

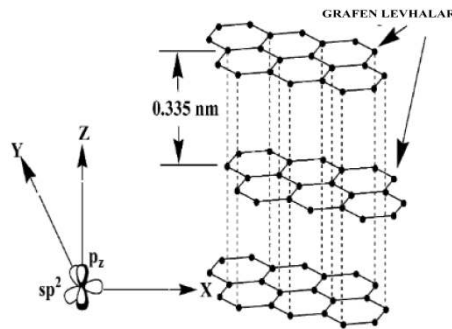
yüzeye mükemmel yapışma gibi istisnai özellikleri nedeniyle ağır işe uygun korozyon önleyici kaplamalar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır (Şekil 1.8) [52].



Şekil 1.8: Epoksi Reçinelerin Kullanım Alanları: (a) Kaplama Boyası, (b) Yapıştırıcı, (c) Elektronik Malzemeler ve (d) Havacılık Endüstrisi [52].

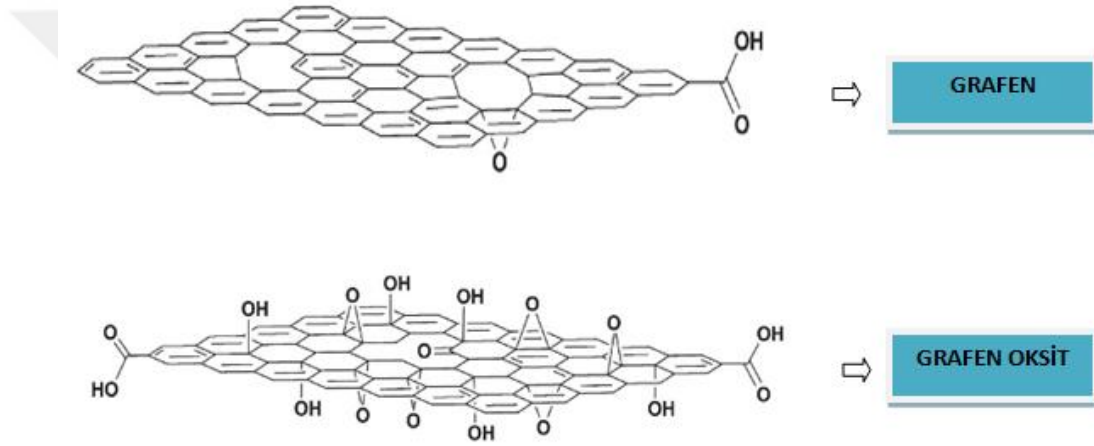
1.2 Grafen ve Türevleri

Grafen, iki boyutlu altıgen kafes şeklinde düzenlenmiş, benzersiz özellikler sunan bir karbon allotropudur (Şekil 1.9) [53, 54]. 2004 yılında deneysel olarak keşfedildiğinden beri, benzeri görülmemiş fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip grafen, günümüzde en heyecan verici malzemelerden biri haline gelmiştir. Kolay sentez edilmeleri ve yüksek verime sahip olmaları gibi birçok mükemmel özelliklerinin olması nedeniyle, geniş çaplı uygulamalarda kullanılabilirliği artmaktadır [55].



Şekil 1.9: Altıgen Halkalara Sıkıca Bağlanmış sp^2 Hibritli Karbon Atomlarını Gösteren Grafitin Katmanlı Yapısı [54].

Grafen oksit (GO) ise, düşük maliyetli, büyük ölçekli grafen bazlı malzeme üretme potansiyeli sunan bir öncü olarak 150 yıl önce ortaya çıkmıştır [56]. Grafen oksit, bazal düzlemlerinde ve kenarlarında epoksiler, alkoller ve karboksilik asitler gibi çeşitli oksijen fonksiyonel grupları içeren kovalent olarak bağlı karbon atomlarından oluşan iki boyutlu (2D), van der Waals etkileşimlerini önemli ölçüde değiştirebilen ve organik polimerlerle uyumlu olabilen bir tabakadan oluşmaktadır (Şekil 1.10) [57, 58]. Bu gruplar GO'ı güçlü bir hidrofilik hale getirir ve su içinde dağılır [59]. Fakat, GO'ler toz şeklindedir ve daha az mekanik kararlılığa sahiptir. Bu malzemeleri kullanarak ana malzemenin özelliklerini geliştirmek için polimerik malzemeler takviye edilmelidir [60].



Şekil 1.10: Grafen ve Grafen Oksidin Kimyasal Yapısı [57].

Polimer matrislerin içerisine çok az miktarda grafen ilavesiyle,

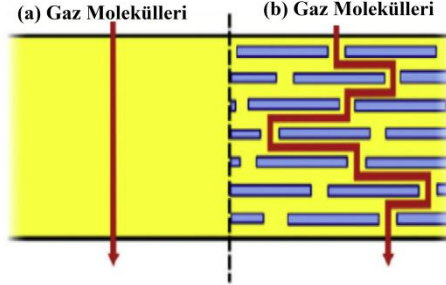
- Sertlik
- Gerilme mukavemeti
- Elastisite Modülü
- Sürtünme
- Aşınma

gibi arttırılmış özelliklere sahip kompozitler elde edilmesi sağlanmaktadır [53].

Grafen kompozitlerinin başarılı bir şekilde geliştirilmesi ve performanslarının iyileştirilmesi için kilit noktalardan biri, nano-dolgu maddelerinin bir polimer matrisinde iyi dağılmasıdır [55]. Nano malzemeler, yüksek mekanik, elektriksel,

manyetik ve termal özellikleri nedeniyle kompozitlerde ideal dolgular olarak kabul edilmektedir. Bu nano malzemeler arasında, karbon nanotüpler (CNTs), mükemmel mekanik ve fiziksel özelliklerinden dolayı, kompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için en umut verici takviye malzemelerden biridir. Fakat, karbon nanotüplerin yüksek maliyeti nedeniyle grafen, mukavemeti, hafifliği ve Young modülü (~1 TPA) nedeniyle alternatiflerden biri olarak önerilmiştir. Grafen ve karbon nanotüp takviyeli kompozitlerin bu özelliklerinden dolayı, birçok araştırmacı tarafından ilgi odağı haline gelmiştir [61].

Polimerler, işlevselliği, hafifliği, işleme kolaylığı ve düşük maliyeti gibi nedenlerden dolayı, son on yılda ambalaj uygulamalarında, metal, seramik ve kağıt gibi geleneksel malzemelerin yerini almıştır [62]. Fakat, polimerlerin bariyer özellikleri, performansları üzerinde kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle ambalaj filmlerinde, polimerlerin bariyer özelliklerini geliştirmek amacıyla, kil, grafen gibi geçirgen olmayan malzemeler kullanılmaktadır. Böylece, gaz moleküllerinin, kompozit filminden geçmek için daha dolambaçlı yol izlemesi gerekir ve böylece geçirgenlikte azalma meydana gelir (Şekil 1.11) [63].



Şekil 1.11: Soyulmuş Nano-levhacıkların Bir Polimer Matris Filme Katılmasıyla Oluşturulan "Dolambaçlı Yol" Çizimi [63].

Grafenler, polimer matris kompozitlerinde üstün fiziksel, mekanik, tribolojik, termal ve elektrokimyasal ve sürtünme özellikleri elde etmek için geliştirilmiş malzemelerdir. Grafen takviyeli kompozitlerde, grafenin hacim kesrindeki artış ile Young modülü ve kayma modülünde önemli bir artış gözlenmiştir [61].

Polivinil alkol, poli (laktik asit), PVA/PAMPS gibi birçok farklı polimere ilave edilebilen grafenlerin, sağlamış olduğu bu birçok avantajların yanında, grafen-polimer kompozitlerinin karşılaştığı zorluklar şunlardır:

- Grafenin polimer içindeki homojen dağılımı,
- Grafen ile polimer arasındaki ara yüzey etkileşimi [53, 61]

Grafenin, polimer matris kompozitlerinde kullanımı sırasındaki bu zorlukların üstesinden gelinmesi ile, istenilen yüksek performanslı malzemeler elde edilebilmekte ve çok çeşitli uygulamalar için alternatif olarak kullanılabilir.

1.2.1 Grafen-hazırlama

1.2.1.1 Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yaklaşımı

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yönteminde, grafen oksit üretimi ve indirgenmesi metoduyla elde edilen grafen katmanları üretmek mümkündür. Bu CVD yönteminde, buhar fazında , nikel, paladyum, iridyum ve bakır gibi geçiş metalleri üzerinde karbon atomları biriktirilir ve ardından ayırıcı ajan ile yüzeyden alınarak gerçekleştirilir. Bu yaklaşım diğer yaklaşımlara göre cihaz ve ekipmanlardan dolayı daha maliyetlidir [64].

1.2.1.2 Exfoliasyon metodu

Grafitin parçalanmasında kullanılan en kolay tekniklerden biridir. Grafit, selo banttan yararlanılarak susbstrat üzerinde grafen tabakalarına dönüştürülür. Elde edilen grafen, iyi elektriksel ve yardımcı kalite gösterir [65].

1.2.1.3 Epitaksiyel büyüme

Epitaksiyel büyüme yaklaşımı, grafen hazırlama yöntemlerinin arasından, büyük boyutlu ve tek alanlı grafenlerin üretiminin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesini sağlamaktadır [66]. Grafen katmanları, çok yüksek vakumda, istisnai olarak yükseltilmiş bir sıcaklıkta (~ 2000K), SiC substratından termal olarak ayrılarak Si atomunun süblimleşmesiyle elde edilmektedir [65, 67].

1.2.1.4 Yaş-kimya yaklaşımı

Yaş kimya dağılımının ve grafitin ayrılmasının, grafenin toplu üretimi için oldukça çekici bir yöntem olması beklenmektedir [68]. Yaş kimya yaklaşımı, parçacık büyümesinin ve birkaç nanometreye kadar olan malzemelerin gözenek yapı parametrelerinin kontrolünü sağlamaktadır [69]. Sülfürik asit ve nitrik aşındırıcılarda oksidatif işlemle grafit, grafit okside dönüştürüldükten sonra, ultrason veya biye işlemine başlayarak, arttırılmış sıcaklıklarda hızla dağılır ve dökülmesi sulu ortamda, öncekinin hidrofobikliği ile gerçekleşir. Soyulmuş grafit oksit tabakalarının hidrazin

ile indirgenmesinin sağlanması, hidrofobikliğine dayandırılan grafen çökmesine neden olur [65].

1.3 Grafen Takviyeli Polimer Matris Kompozitler

1960'larda, polimer esaslı kompozitler, malzemeler için yeni bir yaklaşım olarak kabul edilmiştir [70]. Bu polimer esaslı kompozitlerin özellikleri grafen gibi farklı takviye malzemeleri kullanılarak geliştirilebilmektedir. Bir bal peteği ağında düzenlenen tek bir karbon atomu tabakası olan grafen, yüksek en-boy oranına, dikkat çekici mekanik, elektriksel ve termal özelliklere, esnekliğe, yüksek verimliliğe sahip malzemelerdir [71]. Bu özelliklerinden dolayı, epoksi, polistiren, polipropilen, polivinil alkol, poli (laktik asit), PVA/PAMPS, polietilen tereftalat, polianilin, naylon ve polimetilmetakrilat gibi birçok polimer matrisine çeşitli uygulama alanları için dahil edilmektedir [61, 72]. Bilindiği üzere, yüksek performanslı grafen takviyeli kompozitler üretebilmek için, atomik olarak ince karbon tabakalarının matrise ince bir şekilde dağılması gerekmektedir [73]. Grafenlerin, polimer veya seramik matrislerinde homojen şekilde dağıtılmasıyla, kompozitlerin özelliklerinde kayda değer gelişmeler ortaya çıkmaktadır [74]. Böylece, üretilen grafen takviyeli polimer kompozitlerde, iyi mekanik özellikler, elektoreolojik özellikler ve bariyer özelliği gibi özellikler elde edilmektedir [75].

Grafen üzerine yapılan deney sonuçları, Young modülünün (~ 1000 GPa), kırılma mukavemetinin (~ 125 GPa), elastisite modülünün (~ 0.25 TPa), ısı iletkenliğinin ($\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), yük taşıyıcılarının hareketliliğinin ($\sim 200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), özgül yüzey alanının (hesaplanan değer, $\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) kuantum Hall etkisi gibi etkileyici taşıma olaylarının son derece yüksek değerlerini göstermektedir. Grafenin bu özellikleri, Grafenin bu özellikleri,

- Güneş pilleri ve hidrojen depolama
- Sensörler
- Piller
- Süper-kapasitörler
- Nano kompozitler

gibi birçok uygulama alanında tercih edilen bir takviye malzemesi olmasına sebep olmuştur [55]. Bu kullanımlarının dışında grafen takviyeli polimer matris kompozitler üstün mekanik ve tribolojik özelliklere sahip olduklarından dolayı, biyomedikal uygulamalarda, kendinden yağlamalı makine bileşenleri gibi fonksiyonel uygulamalarda, esnek elektroniklerde kullanılmaktadırlar [53].

1.3.1 Grafen takviyeli polimer nano-kompozitler

Günümüzde teknoloji gelişmeleri, esas olarak nano parçacıklara dayanmaktadır ve iki boyutlu grafen tabakaları, mekanik özellikleri ve yüksek yüzey alanı nedeniyle bilimsel bir ilgi konusu haline gelmiştir [76]. Geleneksel kompozitlerin aksine, polimer nano kompozitler, 100 nanometreden daha küçük bir boyuta sahip dolgular tarafından oluşturulan malzemelerdir [77]. Daha düşük nano dolgu içerikli polimer nano kompozitler, düşük yüklerde güçlü, dayanıklı, çok işlevli malzemeler elde etmeyi amaçlamaktadırlar [70, 78]. Polimer nano kompozitlerde, iyi özelliklerin elde edilmesinde en önemli adımlardan biri, nano dolgu maddelerinin iyi dağılmasıdır. İyi dağılmış bir polimer nano kompozit, komşu polimer zincirlerini ve buna bağlı olarak matrisin tüm özelliklerini etkileyebilecek güçlendirilmiş bir yüzey alanı sağlamakta ve böylece nanokompozitin özelliklerinde birçok iyileşmeye neden olmaktadır (Çizelge 1.11) [79, 80].

Çizelge 1.11: Polimer Nanokompozitlerin Avantajları ve Dezavantajları [80].

Avantajları	Dezavantajları
Üstün mekanik özellikler(modül ve kuvvet)	Tekdüze olmayan dağılım
Yapısal ve termal kararlılık	Yüksek viskozite
Gürültü sönümleyicilik	Yığılma oluşumu
Korozyon direnci	
Düşük akışkan geçirgenliği	
Seramik/metalik malzemelerden daha düşük yoğunluk	
Üretim kolaylığı	

Çoğu grafen takviyeli polimer nano-kompozitleri, üç strateji kullanılarak geliştirilmiştir (Şekil 1.12) [63].

1.3.1.1 Çözelti karıştırma

Çözelti karıştırma işlemi, hazırlanması için özel bir ekipman gerektirmediğinden ve büyük ölçekli üretimler için uygun olduğundan dolayı en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir [81]. Kullanılan polimer, su, aseton, DMF (dikloroformamid), kloroform, DCM (diklorometan) ve toluen gibi yaygın sulu ve organik çözücüler gibi

çözücüler içinde çözünerek polimer bazlı kompozitler üretilir [82]. Çözelti karıştırma yönteminde, hazırlanan malzeme, ısıtma ve mekanik veya ultrasonik karıştırma ile uygun bir bileşimde birleştirilir. Ardından çözücü buharlaştırılarak veya çökeltilerek ayırma işlemi yapılır ve kompozit malzeme elde edilir [83].

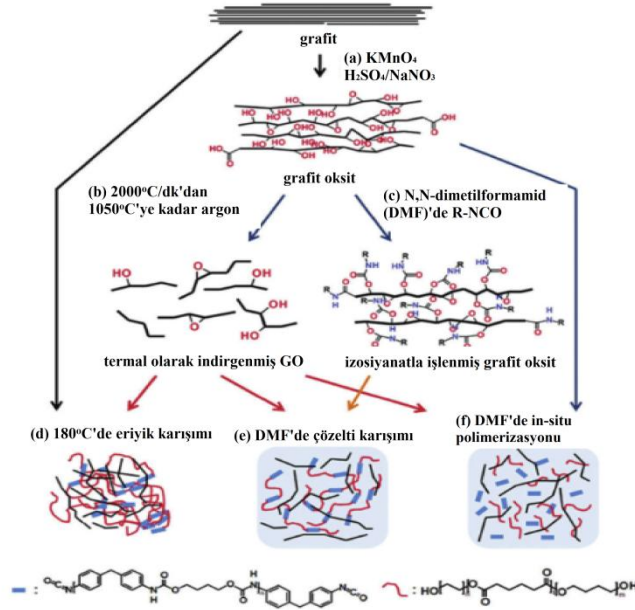
1.3.1.2 Eriyik karıştırma

Eriyik karıştırma işlemi, termoplastik polimer nano kompozitlerin hazırlanması için yüksek sıcaklık ve yüksek kesme kuvvetleri kullanılarak gerçekleştirilir [84]. Enjeksiyon ve ekstrüzyon kalıplama gibi geleneksel yöntemler ile grafen veya türevlerinin, erimiş halde polimer matrisine karıştırıldığı bu yöntemde, çözücü gerekmez ve kolay şekillendirilebilme, yüksek verimlilik gibi avantajlar bulunmaktadır [85]. Yapılan değerlendirmeler, eriyik karıştırmasında, sızıntı eşiğinin in situ polimerizasyon ve çözelti karıştırma yöntemlerine kıyasla daha yüksek seviyelerde tutulduğunu göstermektedir [54].

1.3.1.3 In-situ polimerizasyon

In situ polimerizasyon tekniği, yani, monomerlerin nanodolgu varlığında polimerizasyonu, önceden soyulma aşaması olmayan bir polimer matrisinde homojen olarak dağılmış grafen bazlı kompozitlerin hazırlanmasında kullanılan yaygın bir yöntemdir [63]. Genel olarak, grafen ve türevleri, organik moleküller veya fonksiyonel SEG ve fotoaktif malzemelerin çözünür öncüleri (örneğin, metal tuzları) uygun bir çözücü içinde karıştırılır [86]. Uygun bir başlatıcı eklenir ve polimerizasyon ısı ya da radyasyonla başlatılır. Bu yöntemle polistiren (PS)/grafen, polimetilmetakrilat (PMMA)/genleşmiş grafit (EG), polietilen tereftalat (PET)/katmanlı çift hidroksit (LDH) gibi çok sayıda polimer nano kompozit hazırlanmaktadır [87].

Grafen takviyeli polimer nano-kompozitler, sahip oldukları özellikleri sayesinde, esnek şeffaf elektronik, dokunmatik ekran, havacılık alanı, güneş panelleri, bataryalar, biyosensörler gibi birçok uygulamalarda tercih edilmektedir [63]. Bu uygulamalarına ek olarak, elektrokimyasal uygulamalar, lityum iyon piller, sensörler, güneş pilleri, su arıtma, süper kapasitörler, ilaç dağıtımı ve doku mühendisliği gibi uygulamalarda kullanımı artmakta ve birçok araştırmacı tarafından her geçen gün ilgi görmektedir [88].



Şekil 1.12: Termoplastik Poliüretan (TPU)/Grafen Kompozit Hazırlama Yollarının Şeması [63].

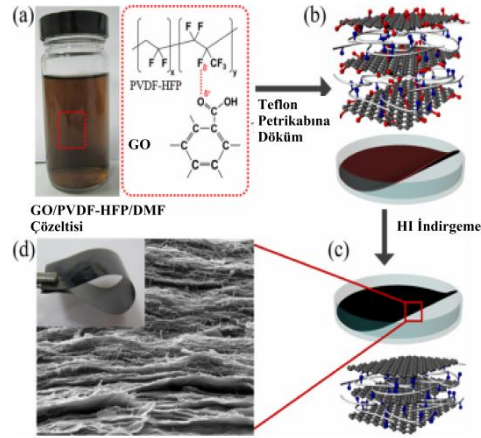
1.4 Literatür Araştırması

İki boyutlu, altıgen kafes şeklinde düzenlenmiş, karbon allotropu olan grafen, benzeri görülmemiş fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanında kolay sentez edilebilme ve yüksek verime sahip olma gibi özelliklerinden dolayı, günümüzde birçok araştırmacının ilgi odağı haline gelmiştir. Literatürde bugüne kadar bildirilen sonuçlar, grafen veya grafen oksit polimer kompozitlerinin, geliştirilmiş mukavemet ve sürtünme özellikleri sunan ümit verici malzemeler olduğunu göstermektedir. Grafen bazlı polimer kompozitleri üstün mekanik ve elektriksel özelliklere sahip olmasına rağmen, grafen tabakalarının arasındaki uyumsuzluktan dolayı, bu mekanik ve elektriksel özelliklerinin bir arada sağlanması güçleşmektedir. Polimer ve grafen arasındaki uyumluluğu arttırmak amacıyla Peng Wang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, kompozitlerin %2,45 voltta 60 S/m'lik ultra yüksek elektrik iletkenliği sergilediği sonucuna varılmıştır. Bu şekilde gerçekleştirilen basit bir yöntem ile grafen-polimer kompozitlerin mekanik, elektriksel, fiziksel özelliklerinin gelişimine katkıda bulunulabileceğine inanılmaktadır [89].

Ayrıca grafen, üstün tribolojik özelliklere, olağanüstü elektrokimyasal ve termal özelliklere de sahiptir. Kil içeren polimer kompozitler ile karşılaştırıldığında grafen içeren polimer kompozitlerin, iyi gaz bariyer özelliklerinin yanında, mekanik mukavemetinin, elektrik iletkenliğinin ve termal özelliğinin de geliştiği

gözlemlenmektedir [90]. Örneğin, grafen, geniş teorik özgül yüzey alanına ($2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), iyi optik saydamlığa ($\sim 97,7\%$), yüksek Young modülüne ($\sim 1\text{TPa}$) ve mükemmel iletkenliğe ($3000\text{-}5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) sahip malzemelerdir [87]. Compton ve arkadaşları, düşük konsantrasyondaki grafen nano levhaların bariyer özelliklerinin, kil nano levhalara göre $\sim 25\text{-}130$ kat daha iyi olduğunu rapor etmişlerdir [91].

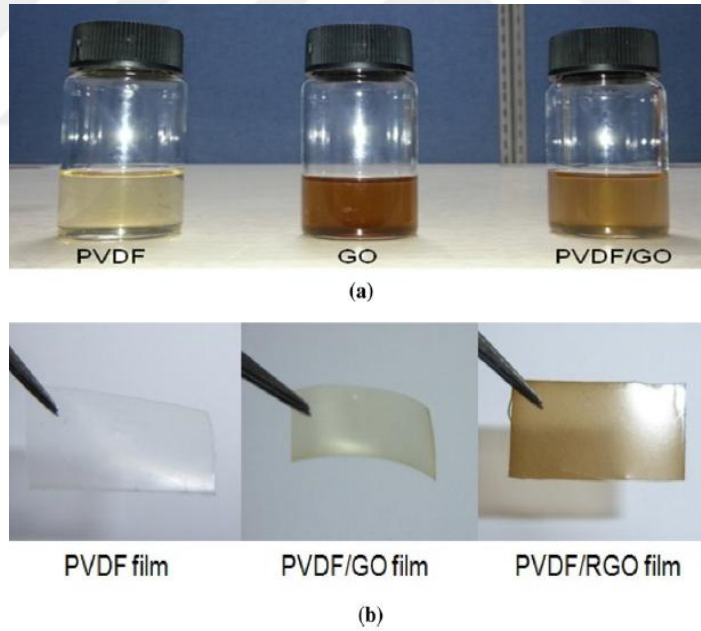
Alwarappan ve arkadaşları ise [92], elektrot malzemeleri olarak kimyasal olarak sentezlenmiş grafen nano tabakaları kullanmışlar ve elektrokimyasal özellikleri sistematik olarak tanımlamışlardır. Yapılan bu çalışmada, dört noktalı bir prob tekniğini kullanarak grafen nano tabakanın elektrik iletkenliğini 64mScm^{-1} olarak bulmuşlar ve sonuçları tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNT) sonuçlarıyla karşılaştırdıklarında yaklaşık 60 kat daha yüksek olduğu sonucuna varmışlardır. Pradip Kumar ve arkadaşları yaptıkları bir başka çalışmada, grafen oksit (GO)/poli(viniliden-heksafloropropilen (PVDF/HFP) kullanarak kendinden hizalanmış asimetrik, elektriksel olarak iletken kompozit ince filmleri incelemişlerdir. Bu çalışmada, GO/PVDF-HFP/DMF çözeltisini, teflon petrikabı üzerine dökmüşler ve ardından hidriyodik asit (HI) kullanarak indirgeme yapmış ve rGO/PVDF-HFP kompozit ince filmi elde etmişlerdir (Şekil 1.13) [93].



Şekil 1.13: Kendinden Montajlı Asimetrik İletken Kompozit Film İçin Sistematik Gösterim (a) DMF'de Grafen oksit/PVDF-HFP Dağılımı, (b) Teflon Petrikap Üzerine Döküm GO/PVDF-HFP Dağılımı, (c) İndirgenmiş rGO/PVDF-HFP Kompozit İnce Film ve (d) Kompozit Filmin Kesit Görünüşü [93].

Bu çalışmanın sonucunda, kompozit filmin üst yüzey direncinin, alt yüzey direncinden 4 kat fazla olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Bu çalışma yüksek performanslı EMI koruyucu radyasyon için hizalanmış asimetrik kompozit ince film üretmede önemli olduğu ortaya çıkmıştır [93].

Grafen polivinil alkol, poli (laktik asit), PVA/PAMPS gibi birçok polimere ilave edilebilmektedir [61]. Pinto ve arkadaşlarının yapmış olduğu grafen ve grafen oksit nano levha içeren poli (laktik asit) nano kompozit ince filmlerine göre, çekme mukavemetinin ve Young modülünün, plastikleştirici katılmamış filmlere göre sırasıyla %85 ve %15 arttığı gözlemlenmiştir [94]. Barry Brennan ve arkadaşları yaptıkları bir başka çalışmada ise, iletken grafen-polimer kompozit filmleri üretmişler ve bu çalışmanın sonucunda, filmlerin tabaka direncinin, kullanılan grafenin özelliklerinden etkilendiğini saptamışlardır [95]. Fang ve arkadaşları ise, polistiren nano kompozitlerine ağırlıkça %0,9 grafen nano levha ekleyerek, çekme mukavemeti ve Young modülünde sırasıyla %70 ve %57 oranında bir artış olduğu sonucuna varmışlardır [96]. Md Aatur ve arkadaşları ise [97], PVDF/grafen nanokompozitler kullanan esnek enerji toplayıcıların gelişimini ele almışlardır. Poliviniliden florür/grafen oksit (PVDF/GO) çözeltisinin basit şekilde dökümü ile elde edilen nanokompozit filmler, Şekil 1.14'de görüldüğü gibi PVDF/rGO filmlere, in situ polimerizasyon tekniği ile indirgenerek elde edilmiştir.



Şekil 1.14: (a) PVDF, GO ve PVDF/GO Hibrit Jellerinin Görüntüleri (b) Filmleri [97].

Nanokompozit filmlerin ferroelektrik davranışı ve dielektrik sabiti, saf PVDF'e kıyasla, ağırlıkça %0,1 oranında GO dahil edilmesi ile belirgin bir artış göstermiştir. Ayrıca, PVDF/rGO film bazlı enerji toplama cihazı, PVDF ve PVDF/GO filmleri ile

karşılaştırıldığında daha yüksek enerji üretmekte ve 704 k Ω 'luk bir yük direncine karşı maksimum 36 nW'lık bir güç tüketmektedir.

Bimal P. Singh ve arkadaşları [98] da, esnek, şeffaf ve iletken kompozit filmlerin in-situ polimerizasyonu aracılığıyla, polimer [poli(N-hidroksimetil)akrilamid] (HMAM) konakçılarında moleküler düzeyde ayrı grafen nano levha dispersiyonunu hazırlamışlardır. Bu çalışmada, deiyonize sudaki bireysel GO tabakalarının kolloidal dağılımları, 10 ml'lik gruplar halinde yaklaşık 30 dakika boyunca ultrasonikasyon (model:70 W ve 42 kHz, ultrasonik temizleme banyosu, ABD) yardımıyla hazırlanmıştır. Diğer yandan, HMAM (monomer) ve MBAM (çapraz bağlayıcı) çözeltisi, 28:1 mol oranında hazırlandı ve TEMED (katalizör) ilave edildi. Ardından, GO tabakalarının kolloidal süspansiyonları, TEMED(katalizör) ilave edilen çözelti içerisine ilave edilmiş ve rulo öğütme kullanılarak uygun homojenleştirme yapılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra, serbest radikal başlatıcı olarak APS (10 ml suda 0,13 M) eklenmiş ve ardından elde edilen karışımın polimerizasyonu yapıldıktan sonra film elde edilmiştir. Burada, ağırlıkça %0 ve %0,08 arasında grafen oksit(GO) kullanılması ile elde edilen kompozit filmlerin, tekdüze, esnek ve kararlı bir malzeme olduğunu saptamışlardır.

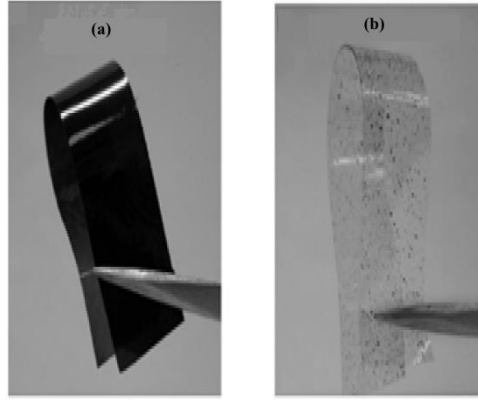
Çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNTs) yanı sıra bir poli (dimetilsiloksan) (PDMS) matrisi içinde grafen nano levhaları (GNPs) manyetik olarak hizalamak için bir yöntem geliştirilmiştir. Bin Li ve arkadaşları tarafından 2017 yılında yayınlanan makalede bildirilen bu çalışmada, manyetik olarak hizalanmış MWCNTs/GNPs polimer kompozitlerinin termal iletkenlikte yüksek anizotropiye sahip olduğunu göstermiştir. 10.0 T-işlemine tabi tutulmuş PDMS kompozitlerinin hizalanmış yönünde termal iletkenlik ağırlıkça %3 GNP içeriğiyle, sırasıyla saf PDMS ve manyetik olmayan şekilde muamele edilmiş GNP/PDMS kompozitleriyle karşılaştırıldığında %174 ve %49'luk artışlar gösterdiği sonucuna varılmıştır [99].

Son zamanlarda, grafen ve grafen oksidin (GO), polivinil alkol (PVA), poli (3-hidroksibutirat), etilen-vinil asetat kopolimeri, poli (3-laktik asit), polipropilen ve yüksek yoğunluklu polietilen gibi çeşitli polimerlerin kristalleşmesi üzerindeki etkileri araştırılmaktadır [100]. Yüksek sıcaklıkta suda çözünür bir polimer olduğundan dolayı filmler, fiberler veya hidrojeller şeklinde yaygın olarak kullanılan yarı kristalin bir polimer olan polivinil alkol (PVA), GO veya grafen ile hazırlanarak mekanik özelliklerinde iyileşme gözlemlenmektedir [101]. Birçok araştırmacı grafen

ve grafen oksiti PVA'ya dahil etmişler ve özelliklerindeki etkilerini detaylı olarak incelemişlerdir. Bu araştırmalar ışığında, grafenin nano tabakaları ve polimer matrisi arasındaki arayüz etkileşimini arttırdığını, dispersiyonu iyileştirdiğini ve son ürün performansını geliştirdiğini açıkça ortaya koymuşlardır [102]. Jiang ve arkadaşları [103], grafen/PVA nano kompozitlerine grafenin eklenmesi ile mekanik özelliklerinde ve termal kararlılıklarında, saf polimer ile karşılaştırıldığında çok daha iyi sonuçlar elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada, grafen oksit hazırlanmış ve grafene indirgenmiştir. Ardından grafen/PVA nano kompozitleri, basit bir çözelti karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Grafen PVA içinde iyi dağılmış ve tekrar istiflenmesi başarılı bir şekilde önlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, nanokompozitlerin mekanik özellikleri ve ısı kararlılığı iyileşmiş ve ağırlıkça %3,25 grafen yüklemesi ile gerilme mukavemeti 23 MPa'dan 49,5 MPa'ya yükselmiştir. Xiaodong ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir başka çalışmada [104], kovalent olmayan şekilde fonksiyonelleştirilmiş indirgenmiş grafen oksit (rGO) takviyeli polivinil alkol (PVA) nanokompozitler, çözelti karışımı ile hazırlanmıştır ve grafenin birikmesi, yüzey modifiye edici ajan poli(sodyum-4-stiren sülfonat)(PSS) kullanılarak önlenmiştir. Çalışmada, ağırlıkça %0,1 rGO ilavesi ile, modülde %55'lik bir maksimum artış ve ağırlıkça %0,3 rGO ilavesi ile, gerilme mukavemetinde %48'lik bir artış sağlandığı sonucuna varmışlardır. Ayrıca, Tantis ve arkadaşlarının yapmış olduğu diğer çalışmada [105], kimyasal olarak türetilmiş grafen/polivinil alkol(PVA) nano kompozitleri, çözelti işleme ve basınçla kalıplama kombinasyonu ile üretilmiş ve grafitik yüzey üzerindeki kimyasal fonksiyonellik parçacık toplanmasını önleyerek polimer matrisi ile uyumluluğu sağlamıştır. Yapılan termogravimetrik analiz sonucunda, ağırlıkça %1'in üzerinde yükleme ile kompozitlerde gelişmiş termal kararlılık sağlandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, dielektrik spektroskopik ölçümleri de, elektrik geçirgenliğinin grafen oksit/PVA sistemi için grafen/polimer/PVA'nınki ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğunu göstermiştir ve bu, kopolimer varlığından dolayı grafit ve PVA arasında yalıtkan bir kaplama oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Bir diğer çalışma olan Zulhelmi ve arkadaşlarının yapmış olduğu PVA/grafen filmde, grafen oranı ağırlıkça %0, %0,05, %0,75, %0,1 ve %0,15 arasında değişmiştir. Bu çalışma sonucunda, grafen varlığının, çekme gerilimi ve elastisite modülünün, orijinal değerden yaklaşık olarak sırasıyla, %72-200 ve %19-187 oranında iyileştirdiğini tespit etmişlerdir [106]. Jiajie ve arkadaşlarının yapmış olduğu grafen takviyeli PVA nano kompozit

çalışmasında [107], nanodolgular, grafen ve matris PVA arasında verimli bir yük transferi sağlamış ve moleköl düzeyinde dağılım gösteren grafen bazlı nanokompozitin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Yapılan bu çalışma sonucunda, %0,7 grafen oksit ilavesi ile, çekme mukavemetinde %72'lik ve Young modülünde %62'lik bir artış gözlenmiş ve bu deneysel olarak belirlenmiş Young modülünün, teorik simölasyon ile mükemmel uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Yapılan benzer çalışmada, Jingchao ve arkadaşları [108], grafen oksit ve grafeni PVA sulu çözeltisine dahil ederek, grafen takviyeli polivinil alkol (PVA) kompozit filmlerin elde edilmesiyle ilgili bir yaklaşım sunmuşlardır. Bu çalışma sonucunda elde edilen grafen/PVA nanokompozitlerin %0,5 grafen içeriğinde gerilme mukavemetinde % 212 ve kopma uzamasında %34 artış gözlenmiş ve grafen/PVA kompozitlerinin su emme oranının %105,2'den %48,8'e düştüğü ve bariyer özelliklerinin açıkça geliştiğı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlara ek olarak, temas açısı ölçümleri de, nanokompozitlerin, yüksek hidrofilik ($\theta < 90^\circ$) saf PVA'nın aksine hidrofobik ($\theta > 90^\circ$) olduğunu göstermiştir.

Bir başka çalışma da Xiaoming ve arkadaşlarının yapmış olduğu [109], film formunda tabakalı hizalanmış polivinil alkol/grafen nanokompozitlerin, basit bir çözelti işlemi ile polimer matrisindeki grafit oksidin indirgenerek elde edildiğı çalışmasıdır. Bu çalışmada, GO 10 ml suda (1 mg/ml) homojen bir dağılım sağlanması için 45 dakika boyunca ultrasonla işlenmiş ve ardından PVA tozu, 90°C 'de saf su içinde çözülmüştür. Daha sonra, GO sulu çözeltisi, PVA çözeltisine ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 15 dakika sonikleştirilmiştir ve homojen bir GO/PVA çözeltisi elde etmek amacıyla karıştırılmıştır. Ardından, GO'n indirgenmesi PVA/GO çözeltisine hidrazin ilave edilerek ve 24 saat boyunca 100°C 'de manyetik karıştırma altında tutularak gerçekleştirilmiştir. Burada kullanılan grafen oksit içeriğı ağırlıkça %0,5, 1, 2 ve 3,5 şeklinde belirlenmiştir ve buraya kadar olan ki kısım ilk adım olarak isimlendirilmiştir. Ardından, karşılaştırma yapabilmek için, GO ilk önce hidrazin ile indirgenerek grafen elde edilmiş ve bu da ikinci adım olarak isimlendirilmiştir. Grafen elde edildikten sonra, 3 saat boyunca PVA sulu çözeltisine ilave edilmiş ve sonikleştirilmiştir. İlk adımda tarif edilene benzer şekilde muamele edilmiştir (Şekil 1.15).



Şekil 1.15: (a) İlk Adım ve (b) İkinci Adım İle Hazırlanan Ağırlıkça %1 Grafen/PVA Nanokompozit Filmlerin Fotoğrafları [109].

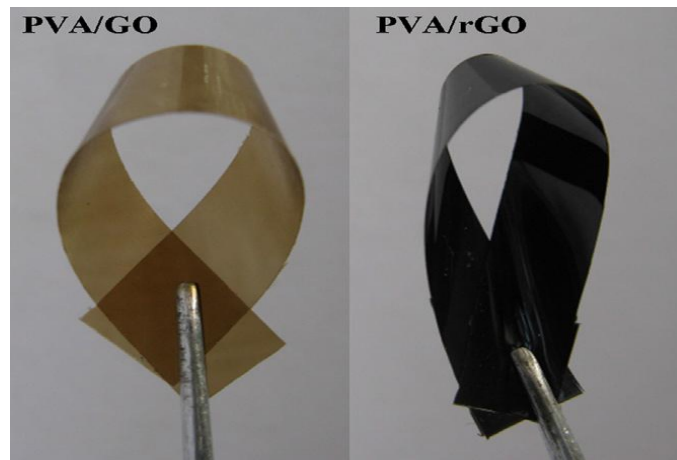
Bu çalışma sonucunda, PVA'ya grafenin ilave edilmesiyle, PVA'nın kristallliği önemli ölçüde azalmasına rağmen, elde edilen grafen/PVA nanokompozit filmin güçlü ve sünek olduğu sonucuna varılmıştır. Ağırlıkça %3,5 grafen/PVA nanokompozitin modülünün ve çekme geriliminin, saf PVA'ninkinden sırasıyla %16 ve %32 daha yüksek olduğu rapor edilmiş ve camsı geçiş sıcaklığı ve termal kararlılığının da belli bir dereceye kadar iyileştiği saptanmıştır. Bu çalışma ışığında, nanokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerindeki etkinin, esas olarak PVA matrisinde homojen dağılımı ve hizalanmasına ve her iki bileşen arasındaki etkileşimlere bağlı olduğu sonucuna varılmış ve bu çalışma sonucunda grafenin, polimer/grafen nanokompozitler için büyük ölçekli potansiyel uygulamalarda, etkili bir şekilde kullanılabileceği saptanmıştır.

Jian-He ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir başka benzer çalışmada [110], grafen oksit (GO)/polivinil alkol (PVA) kompozitler hazırlandı ve iyiden iyiye tanımlandı. Bu çalışmada, ağırlıkça %3 oranında hazırlanan süspansiyon çözeltisindeki grafen oksit (GO) tabakaları, bir ultrasonikte mikron-altı ölçekli boyutta kesilmiş ve 2 saatlik bir süre içerisinde her 10 dakikalık işlem için 5 dakikalık aralıklarla çalıştırılmıştır. Ağırlıkça %8 hazırlanan PVA çözeltisine GO süspansiyonları kademeli olarak ilave edilmiştir. Kompozit filmlerde kullanılan grafen oksit içeriği, ağırlık olarak %4, 6, 8, 10, 12 ve 14 idi. Karışımlar oda sıcaklığında 6 saat karıştırılmış (600 rpm) ve hiçbir grafen oksit toplanması gözlenmemiştir. Mikron-altı GO/PVA kompozit ince filmleri, çözücü döküm işlemi ile üretilmiştir. Sulu süspansiyon filmleri, 24 saat boyunca 60°C'deki bir fırında kurutulmuştur. GO/PVA filmleri, 60°C'de 2 saat boyunca indirgeme ajanının sulu çözeltisine (15 mg/ml

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ve 50 mg/ml NaOH) daldırılmıştır. Filmlerin rengi sarı-kahverengiden siyaha değişmiş ve elde edilen rGO/PVA filmleri, indirgeyici ajanları uzaklaştırmak için saf suda yıkanmıştır. Ardından, kullanmadan önce 6 saat boyunca 60°C 'de vakumda kurutulmuştur.

Bu çalışma sonucunda, kompozitin elektrik iletkenliği rGO içeriğinin artması ile arttığı gözlemlenmiş ve rGO/PVA filminin iletkenliği, rGO içeriği ağırlıkça %4'den ağırlıkça %14'e yükselirken, $6.04 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ 'den 5.92 Sm^{-1} 'e yükseldiği sonucuna varılmıştır.

Tiannan ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir başka çalışmada ise [111], farklı miktarlarda dolgu maddesi içeren PVA/Grafen oksit (GO) nanokompozitleri hazırlanmıştır. Grafen oksit (GO), 20 ml su içerisinde çözündürülmüş ve 15 dakika oda sıcaklığında ultrasonikleştirilmiştir. PVA (1 g), 1 saat boyunca 98°C 'de saf su (10 ml) içinde çözündürülmüştür. GO çözeltisi, PVA çözeltisine kademeli olarak eklenmiş ve ardından 98°C 'de 30 dakika karıştırılmıştır. 1 saat sonunda, grafen oksitin çökelmediği ve homojen bir karışım elde edildiği gözlemlenmiştir. Homojen PVA/GO çözeltisi, bir alüminyum kabın içine dökülmüş ve 60°C 'de 15 saat tutularak film elde edilmiştir. Bu film, indirgeme işleminden önce alt katmandan sıyrılmıştır. GO'ın grafene indirgenmesi, 2 g NaOH ve 0,5g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 'ün 50 ml saf su içinde çözündürülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Ardından PVA/GO filmi, tamamen indirgenmiş PVA/rGO kompozitleri elde etmek amacıyla 1 saat boyunca 60°C 'deki indirgeyici ajan çözeltisine daldırılmıştır. İndirgeme işleminden sonra, filmin rengi sarı-kahverengiden siyaha dönmüştür (Şekil 1.16).



Şekil 1.16: GO/PVA ve PVA/rGO Filmlerinin Görüntüsü [111].

Hazırlanan PVA/rGO filmleri, indirgeyici ajanların kalıntılarının gitmesi için saf suyla durulanmıştır. PVA/rGO filmler, bir tıraş bıçağı kullanılarak 60x10 mm büyüklüğünde numunelere kesilmiştir ve mekanik testten önce kalan nemi daha fazla gidermek için vakum altında 5 saat 50°C'de tutulmuştur. Daha sonra saf PVA, aynı şekilde üretilmiş ve referans malzemesi olarak kullanılmıştır.

Bu çalışma sonucunda, ağırlıkça %0,7'lik bir rGO ilavesiyle, çekme mukavemetinde ve uzamada sırasıyla, %40'luk ve %70'lik bir artış gözlenmiştir. Ayrıca, elde edilen en yüksek iletkenlik, ağırlıkça %3 rGO içeren kompozitler için 8.9×10^{-3} S/m olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara ek olarak, rGO'nun, hidrofobik yapısından dolayı PVA matrisinin temas açısını yaklaşık 10° arttırabildiği sonucuna varılmıştır.

Termoset polimer sınıfına giren epoksi polimerleri, üstün mekanik özellikleri, yüksek yapışma mukavemeti, iyi ısı direnci ve yüksek elektrik direnci nedeniyle matris olarak veya yapıştırıcı olarak kompozitlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [52, 112]. Long-Cheng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada [72], grafenin dağılımının grafen/epoksi kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada, grafen tabakaları, termal indirgeme yoluyla grafit oksitten (GO) ayrılmış ve elde edilen rGO tabakalarının farklı dağılımları hazırlanmıştır. Yüksek oranda dağılmış olan RGO'lu kompozitlerin, hem gerilme hem de eğilme modüllerinde önemli farklılıklar olmamasına rağmen, zayıf oranda dağılmış rGO'lu kompozitlere göre daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve mukavemet gösterdiği sonucuna varılmıştır. Özellikle, T_g , epoksi içine ağırlıkça %0,2 rGO ilavesiyle yaklaşık 11°C artmış olduğu gözlemlenmiştir. Beklendiği üzere, yüksek oranda dağılmış olan rGO, zayıf oranda dağılmış olan rGO'ya göre 1 veya 2 kat daha yüksek elektriksel iletkenlik üretmiş olduğu ve zayıf ve yüksek oranda dağılmış olan rGO, ağırlık olarak %0,2 yükleme ile, yarı-statik kırılma tokluğunda (K_{ic}) kürlenmiş epoksi termosetlerin sırasıyla yaklaşık olarak %24 ve %52 oranında iyileşmesine neden olduğu sonucuna varılmıştır. M. Martin ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir diğer epoksi grafen nanokompozit çalışmasında [113], geliştirilmiş mekanik özelliklere sahip ve katyonik fotopolimerizasyon ile kürlenmiş, fonksiyonelleştirilmiş grafen tabakaları (FGS) ile epoksi kaplamaları hazırlanmıştır. Bu çalışmada, kürlenmiş kaplamalara grafen ilavesi ile, dinamik-mekanik özellikleri ve yüzey sertliğindeki değişimleri incelenmiştir. TEM ve FESEM analizleri ile grafenlerin matris ile iyi bir dağılım gerçekleştiği gözlemlenen epoksi

kompozitlerinde, ağırlıkça %1,5 grafen eklendiğinde T_g sıcaklığında yaklaşık 40°C'lik bir artış elde edildiği sonucuna varılmıştır. K rlenmiş filmlerin yüzey sertliğinde belirgin bir artışa neden olduğu saptanmış ve bu sonuçlar doğrultusunda olağanüstü mekanik davranışı olan gelişmiş UV ile kürlenmiş epoksi filmleri elde etme olasılığının olduğu vurgulanmıştır.

Yan-Jun ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir başka grafen epoksi kompozit çalışmasında [114], farklı dağılım seviyesi ve arayüzey kalitesi ile yüzey aktif madde işlemlerinden etkilenen kompozitlerin termal ve mekanik özellikleri incelenmiştir.

 yonik olmayan yüzey aktif madde kullanarak grafen tabakalarının yüzey işlemlerinin, grafen epoksi reçinesini ile uyumluluğunu ve ıslanabilirliğini arttırmada etkili olduğu gösterilmiştir. Saf grafenler, reçinenin sertleşmesi sırasında yeniden yığılma eğilimi gösterirken, yüzey aktif madde moleküllerinin eklenmiş olan grafenlerin, polimer zincirleriyle sarılarak tekrar yığılmasını etkin bir şekilde önlemiştir. Ayrıca, grafen/epoksi kompozitlerin termal kararlılığı, saf epoksininki ile karşılaştırıldığında biraz daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır.

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1 Malzeme

Çalışma kapsamında üretilcek grafen oksit üretimi için grafit tozu (Fischer Chemicals, İngiltere), sülfürik asit (%98, Merck, Almanya), fosforik asit (%85, Sigma-Aldrich, İsviçre), potasyum permanganat (Sigma-Aldrich, ABD), hidrojen peroksit (%35, Sigma-Aldrich, Almanya), hidroklorik asit (%37, Fischer Chemicals, Fransa), metil alkol (ISOLAB, Fransa) ve etil alkol (ISOLAB, Almanya) kullanılmıştır. Grafen oksidin grafene indirgenmesi amacıyla askorbik asit (Sigma, ABD) kullanılmıştır.

Filmlerin üretilmesi amacıyla polivinil alkol (%95,5-96,5, Acros Organics, Belçika), distile su, grafen tozu (Grafen Kimyasal Endüstrisi, Türkiye), epoksi reçine (Şeffaf Epoksi) ve sertleştirici (Şeffaf Epoksi) kullanılmıştır.

2.2 Yöntem

2.2.1 Grafen oksit (GO)'in sentezlenmesi

Grafit tozundan grafen elde edilmesi iki adımda gerçekleştirilmiştir: İlk olarak grafen oksit (GO) üretilmiş [115] ve ikinci adımda elde edilen grafen oksit (GO) askorbik asit yardımıyla indirgenmiştir [116].

Grafen oksit üretimi geliştirilmiş Hummers metodu [115] ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için bir beherde ise 360 ml sülfürik asit ve 39,9 ml fosforik asit karışımı (9:1) hazırlanmıştır. Hazırlanan asit karışımı erlen yağ banyosuna konulmuş ve 3 gram grafit tozu ile 18 gram KMnO_4 yavaş bir şekilde asit karışımına ilave edilmiştir. Yaklaşık 30 dk bekledikten sonra yağ banyosu 50°C 'ye ayarlanmış ve 12 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon bittiğinde oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Ardından elde edilen kahverengi homojen asit karışımı ortaya çıkan egzotermik reaksiyonun ısınısını sönmölemek amacıyla 150 ml buz bulunan bir kova içine dökölmüş ve üzerine 3 ml %30'luk H_2O_2 ilave edilerek beklenmiştir. Daha sonra karışım, santrifüj

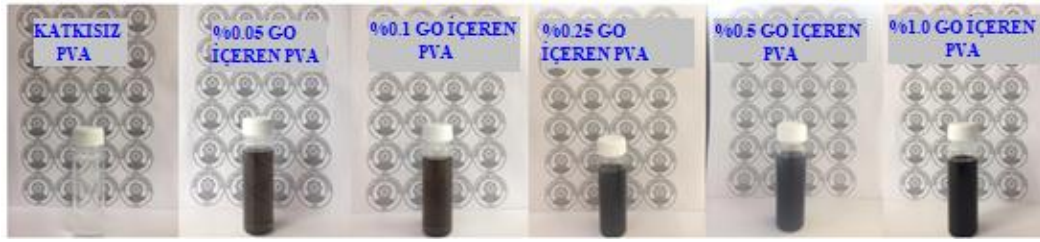
tüplerine konulmuş ve 15 dk 9000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Santrifüjde katıdan ayrılan sıvı asit karışımı asit şişelerine dökülmüş ve kalan katı atık 40ml etanol ile 15 dk 9000 rpm'de tekrar santrifüjlenmiştir. Ardından bu işlem %30 HCl ile tekrarlandıktan sonra su ile yıkama işlemine geçilmiştir. Yaklaşık 25 kez saf su ile yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. pH değeri kontrol edilen karışımın nötr pH'a ulaştığı görülünce işlem sonlandırılmış ve GO petri kabına konularak çeker ocakta kurutulmuştur.

2.2.2 GO/PVA nanokompozit filmlerin hazırlanması

Geliştirilmiş Hummers metodu [115] ile üretilen GO'dan 0,08 gr tartılmış ve üzerine 40 ml su ilave edilmiştir. Ardından 30 dakika ultrasonik homojenizatör (Bandelin/SONOPULS HD3200) cihazına konularak homojen şekilde dağılması sağlanmış ve 2 mg/ml konsantrasyonda GO çözeltisi elde edilmiştir.

İlk olarak hazırlanacak olan 80 gr çözeltideki, %5'lik PVA miktarı hesaplanmıştır. Hesaplanan PVA miktarına bağlı olarak GO/PVA nanokompozit filmler, PVA'nın ağırlıkça % 0, % 0,05, % 0,1, % 0,25, % 0,5 ve %1,0 olacak şekilde hazırlanmıştır. Hazırlanan GO çözeltisinden bu belirlenen oranlarda malzeme santrifüj tüpüne alınmış ve bu çözelti 40 ml'ye tamamlanmıştır. Ardından bu 40 ml'lik çözelti 30 dakika ultrasonik homojenizatörde sonike edilmiştir. Homojen olarak dağılan bu çözelti bir behere dökülmüş ve 36 ml su eklenip tekrar 30 dakika ultrasonik homojenizatörde sonike edilmiştir. Son olarak, elde edilen 76 ml GO çözeltisi kapalı bir kaba alınıp 4 gr PVA ilave edilmiş ve yağ banyosu 90°C olacak şekilde ayarlanarak 1 gün karıştırılmış ve PVA'nın homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır.

Elde edilen GO/PVA çözeltisi yağ banyosundan alınmış ve homojen dağılımının gerçekleştiği gözlemlenmiştir. GO/PVA çözeltisi bir behere dökülmüş ve içinde karışmanın sebep olduğu baloncukları gidermek amacıyla tekrardan 30 dakika ultrasonik homojenizatörde sonike edilmiştir. Sonikasyon işleminden sonra çözeltinin bulunduğu beher parafilm ile kapatılarak tozlanmanın önüne geçilmiş ve 2 saat boyunca ultrasonik banyoya (Bandelin RK512H) konularak çözelti içindeki baloncukların tamamen yok edilmesi sağlanmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: GO/PVA Nanokompozit Çözeltilerinin Görüntüleri.

Bu işlemlerin ardından Şekil 2.2'de görüldüğü gibi, GO/PVA çözeltisinden bir şırınga yardımıyla 7 ml alınarak petri kabına dökülmüş ve 2,5 saat 75°C'deki etüvde kuruması sağlanmıştır. Son olarak bir falçata yardımıyla petri kabından filmler çıkarılmıştır. Üretilen GO/PVA nanokompozit filmlerin ortalama inceliği mikrometre (Asimeto Dijital mikrometre) ile 0,033 mm olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.2: GO/PVA Nanokompozit Filmlerin Görüntüleri.

2.2.3 rGO/PVA nanokompozit filmlerin hazırlanması

Yukarıda 2.2.2.'de tarif edildiği şekilde hazırlanan GO/PVA nanokompozit çözeltilerinin indirgenme işleminde askorbik asit kullanılmıştır [116]. Hazırlanan nanokompozit çözeltisi yağ banyosundan alındıktan sonra içine GO miktarının 3,5 katı kadar askorbik asit ilave edilmiştir (Çizelge 2.1). Ardından kapalı kap ışıksız bir ortamda olması için alüminyum folyo ile sarılmıştır. Yağ banyosu 60°C'ye ısıtıldıktan sonra, karışımın 6 saat boyunca ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karışması sağlanmıştır.

Çizelge 2.1: GO/PVA Çözeltisinin İçerdiği GO ve Kullanılan Askorbik Asit Miktarı.

Numune (% Katkı)	İçerdiği GO miktarı (mg)	Kullanılan Askorbik Asit (AA) Miktarı (mg)
%0	-	-
%0,05	2	7
%0,1	4	14
%0,25	10	35
%0,5	20	70
%1	40	140

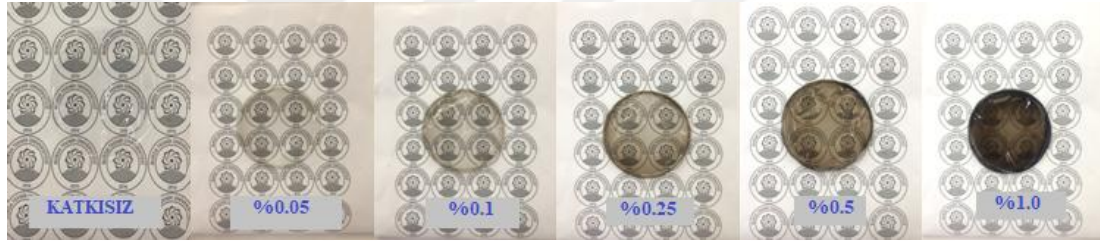
İndirgeme işleminin ardından elde edilen rGO/PVA nanokompozit çözeltileri, 30 dk ultrasonik homojenizatörde sonike edilmiştir. Homojen bir çözelti elde edildikten

sonra ultrasonik banyoya 2 saat konulmuş ve oluşan baloncukların giderilmesi sağlanmıştır (Şekil 2.3).



Şekil 2.3: rGO/PVA Nanokompozit Çözeltilerinin Görüntüleri.

Elde edilen rGO/PVA çözeltisinden, bir şırınga yardımıyla 7 ml alınarak petri kabına dökülmüş ve 2,5 saat 75°C'deki etüvde kuruması sağlanmıştır. Son olarak bir falçata yardımıyla petri kabından filmler çıkarılmıştır (Şekil 2.4). Üretilen rGO/PVA nanokompozit filmlerin ortalama inceliği mikrometre ile 0,035 mm olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.4: rGO/PVA Nanokompozit Filmlerin Görüntüleri.

2.2.4 Grafen/epoksi nanokompozit filmlerin hazırlanması

Grafen/epoksi nanokompozitlerin hazırlanmasında, grafen tozu kullanılmıştır. 36 gram (epoksi+sertleştirici) hazırlanan çözeltideki, ağırlıkça %0, 0,05, 0,1, 0,25, 0,5 ve %1 olarak tartılan grafen tozu ilk olarak epoksiye dahil edilmiştir. Ardından 1,5 saat ultrasonik homojenizatöre konularak homojen bir karışım sağlanmıştır. Grafenin epoksidede dağılımı sağlandıktan sonra sertleştiricisi ilave edilmiştir. Bu çözeltideki epoksi ve sertleştirici oranı 2:1 seçilmiştir. Sertleştiricisi ilave edilen santrifüj tüpündeki grafen/epoksi nanokompozit çözeltisi iyice çalkalandıktan sonra, 5 dk ultrasonik banyoya konularak baloncukların giderilmesi sağlanmıştır. Ardından alüminyum kabında 5 gr olarak tartılmış ve yüzeydeki oluşan baloncuklar şırınga iğnesi yardımıyla patlatılmıştır. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında 1 gün bekletilerek kurlenmesi sağlanmıştır (Şekil 2.5). Üretilen Grafen/Epoksi nanokompozit filmlerin ortalama inceliği mikrometre ile 0,69 mm olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.5: Grafen/Epoksi Nanokompozitlerin Görüntüleri.

2.3 Karakterizasyon

2.3.1 FT-IR analizleri

Tez çalışması kapsamında katkısız PVA, GO/PVA nanokompozit filmlerde ve rGO/PVA nanokompozit filmlerde, ayrıca, katkısız epoksi ve grafen/epoksi nanokompozitlerde Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan NICOLET - IS50 FT-IR spektrofotometre ile FT-IR analizleri yapılmıştır. FT-IR analizleri, 400 cm^{-1} ile 4000 cm^{-1} frekans arasında absorbans değerleri ölçülerek gerçekleştirilmiştir.

2.3.2 Elektriksel iletkenlik ölçümleri

Tez çalışması kapsamında üretilen PVA ve epoksi nanokompozitlerde, Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Keithley 6517B-E cihazına entegre Keithkey 8009 test aparatı ile hacimsel ve yüzeysel direnç ölçümleri (20 mA, 20 V) 4 prob tekniğine göre yapılmıştır. Hacimsel ve yüzeysel direncin hesaplanmasında aşağıdaki formüller kullanılmıştır:

$$\rho_s = \frac{53,4 \text{ V}}{I} \Omega \quad (2.1)$$

$$\rho_v = \rho_s \times t(\text{cm}) \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v} \quad (2.3)$$

Burada, yüzey direnci (ρ_s), nanokompozit numunesinin yüzeyine bir voltaj uygulayarak, ortaya çıkan akımı ölçerek ve yukarıdaki Denklemi (2.1) uygulayarak hesaplanır. ρ_s , nanokompozit numunesinin yüzey direncidir, V uygulanan gerilimdir ve I, Elektrometreden okunan akımdır. Hacim direnci (ρ_v), belirli bir akım, enine kesitsel bir alandan akarken, belirli bir mesafede ayrılan elektrotlar arasındaki potansiyel bir farkın kaydedilmesiyle ölçülmüştür. Burada, t nanokompozit

numunesinin kalınlığı (cm) ve σ nanokompozit numunesinin iletkenliğidir. Hacim direnci (ρ_v) ve iletkenlik yukarıda verilen Denklemlerle (2.2) ve (2.3) hesaplanmaktadır [117].

2.3.3 Termogravimetrik analizler

Tez çalışması kapsamında üretilen kompozitlerin termal analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında bulunan TGA (Perkin-Elmer STA 6000) cihazında gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik tayin için katkısız epoksi, katkısız PVA, %1'lik GO/PVA, %1'lik rGO/PVA ve %1'lik grafen/epoksi numuneleri test edilmiştir. Bu numuneler, 5-10 mg arasında kesilmiştir. Test, 30°C-600 °C arasında 5°C/dak ısıtma hızı ile N₂ atmosferinde; 600°C-900°C arasında O₂ atmosferinde ve son adımda 900°C'de 10 dakika bekleme şeklinde gerçekleştirilmiştir.

2.3.4 Mekanik testler

Tez çalışması kapsamında üretilen kompozitlerin mekanik özellikleri, Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan SHIMADZU-AGS-X mekanik test cihazı ile incelenmiştir. Numuneler 1 cm genişliğinde ve 6 cm boyunda olacak şekilde kesilmiş ve çeneler arası mesafe 4 cm olacak şekilde tutturulmuştur. Hazırlanan her bir numuneden 10'ar test, 5 mm/dk çekme hızında uygulanmıştır.

2.3.5 Spektrofotometrik analizler

Tez çalışması kapsamında katkılı film ve katkılı epoksi numunelerinin optik özellikleri Bursa Teknik Üniversitesi Lif ve Polimer Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu UV-3600 UV-VIS-NIR spektrofotometre ile incelenmiştir. Spektrofotometrik analizler, 200 nm ile 800 nm arasında 5 nm'lik adımlarla absorbans değerinin ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

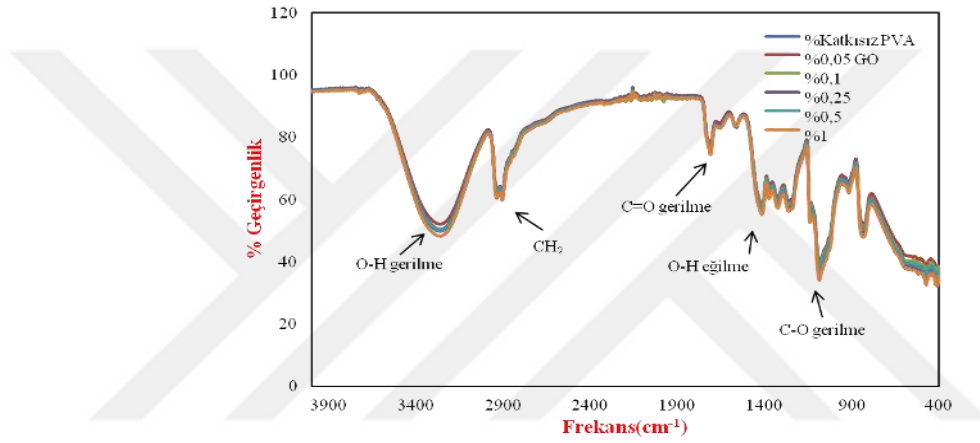
2.3.6 Morfolojik analizler

Tez çalışması kapsamında üretilen katkılı film ve katkılı epoksi numunelerin morfolojik özellik analizleri Bursa Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan Carl Zeiss/Gemini 300 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

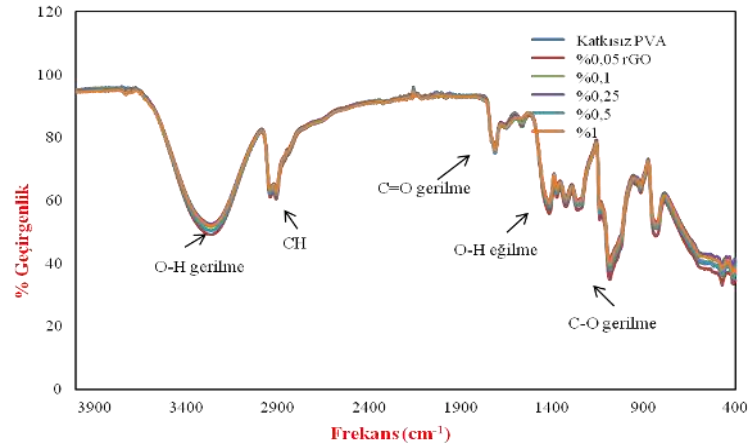
3. BULGULAR

3.1 FT-IR Analizleri

GO ve rGO takviyeli PVA kompozitlerin FT-IR spektrumları Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



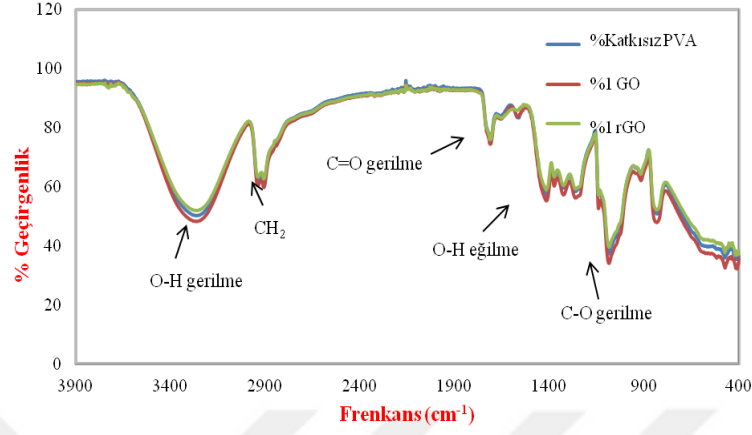
Şekil 3.1: GO/PVA Kompozitlerin FT-IR Analizleri.



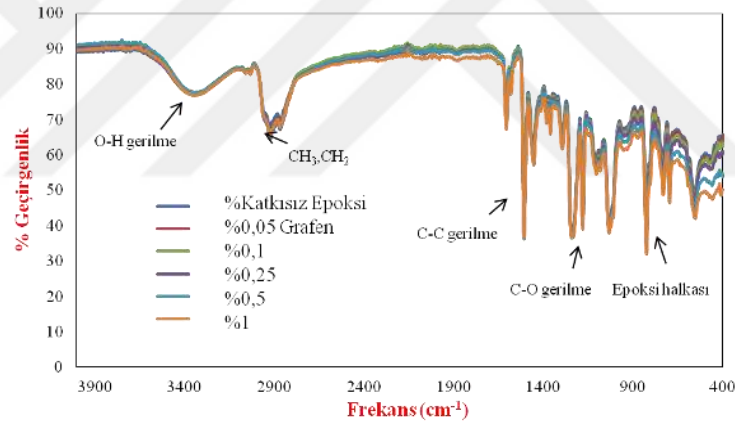
Şekil 3.2: rGO/PVA Kompozitlerin FT-IR Analizleri.

Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de görülen, PVA'nın IR spektrumunda, GO sırasıyla 3443 cm^{-1} (O-H), 1620 cm^{-1} (benzen karboksil) ve epoksi 1089 cm^{-1} (epoksi grup)'de üç karakteristik tepe sergilemektedir. PVA ise, $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ (O-H gerilme), 2840

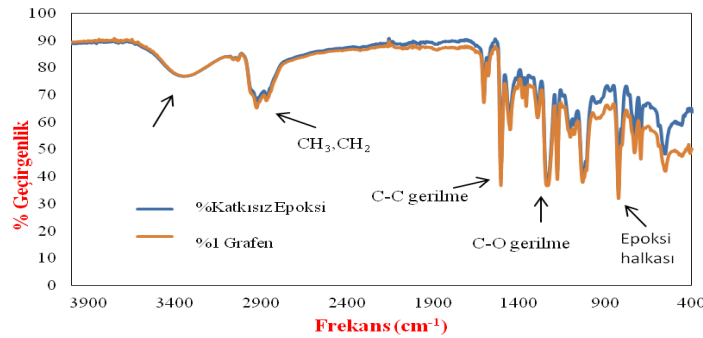
cm^{-1} (C-H), 1660 cm^{-1} (C=O gerilme), 1750 cm^{-1} (O-H eğilme) pikleri gösterir [118, 119]. Bu pikler %1'lik en yüksek rGO ve GO oranında bile, PVA ile benzer olduğu için gözle görülür bir fark elde edilememiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: %1'lik GO/PVA ve %1'lik rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın FT-IR Analizleri.



Şekil 3.4: Grafen Takviyeli Epoksilerin FT-IR Analizleri.



Şekil 3.5: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız Epoksinin FT-IR Analizleri.

Grafen-epoksi nanokompozitlerine ait FT-IR analiz sonuçları ise Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Epoksi gruplarında, 3445 cm^{-1} (O-H gerilmesi), 2972 ve 2870 cm^{-1} (CH_3 ve CH_2), 915 cm^{-1} (epoksi grup) [120]. Grafen yapısının epoksi ile iç içe geçmiş olduğu göz önüne alındığında %1'lik en yüksek oranda bile katkısız epoksi ile bir farklılık gözlenmemiştir (Şekil 3.5).

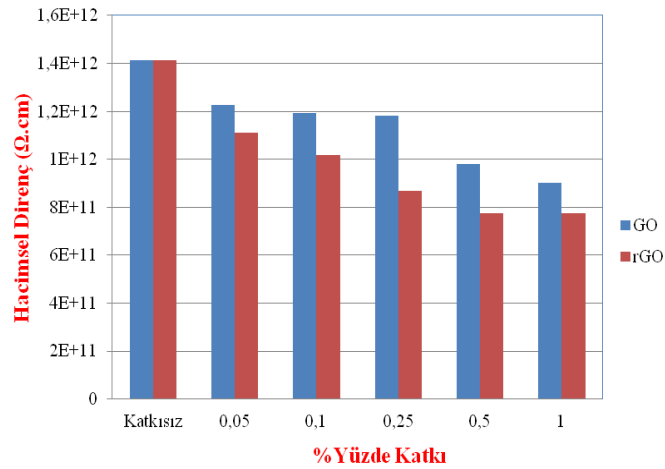
3.2 Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Çalışma kapsamında hazırlanan GO/PVA, rGO/PVA ve grafen/Epoksi nanokompozitlerin elektriksel iletkenlik değerleri, içerisinde bulunan grafen oksit ve grafen miktarlarına göre incelenmiştir. Her bir numune için 3'er test gerçekleştirilmiştir.

Yapılan testler sonucunda GO/PVA ve rGO/PVA hacimsel ve yüzeysel değerlerinin ortalamaları tabloda verilmiştir (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2).

Çizelge 3.1: Elektriksel İletkenlik Testinde GO ve rGO'nun Elde Edilen Hacimsel Direnç Değerleri ($\Omega\cdot\text{cm}$).

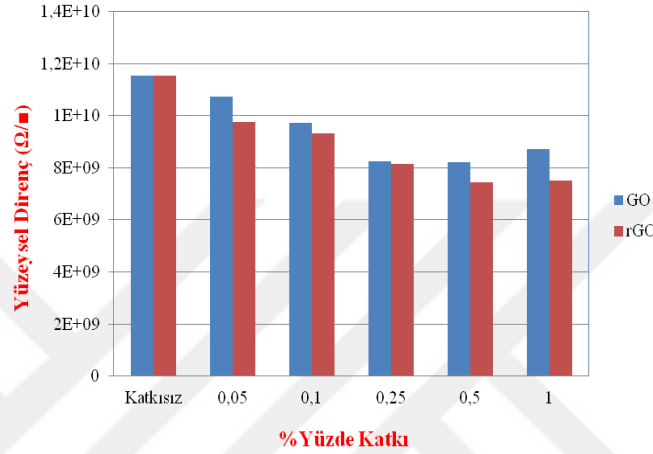
Numune (%Katki)	Ortalama		Standart Sapma	
	GO	rGO	GO	rGO
%0	$1,411 \cdot 10^{12}$	$1,411 \cdot 10^{12}$	$1,483 \cdot 10^{11}$	$1,483 \cdot 10^{11}$
%0,05	$1,225 \cdot 10^{12}$	$1,112 \cdot 10^{12}$	$1,566 \cdot 10^{11}$	$7,848 \cdot 10^{10}$
%0,1	$1,191 \cdot 10^{12}$	$1,018 \cdot 10^{12}$	$2,193 \cdot 10^{11}$	$5,444 \cdot 10^{10}$
%0,25	$1,182 \cdot 10^{12}$	$8,682 \cdot 10^{11}$	$1,365 \cdot 10^{11}$	$9,348 \cdot 10^{10}$
%0,5	$9,790 \cdot 10^{11}$	$7,756 \cdot 10^{11}$	$2,134 \cdot 10^{11}$	$2,134 \cdot 10^{10}$
%1	$9,024 \cdot 10^{11}$	$7,733 \cdot 10^{11}$	$6,004 \cdot 10^{10}$	$6,627 \cdot 10^{10}$



Şekil 3.6: GO ve rGO'un Hacimsel Direnç Grafiği ($\Omega\cdot\text{cm}$).

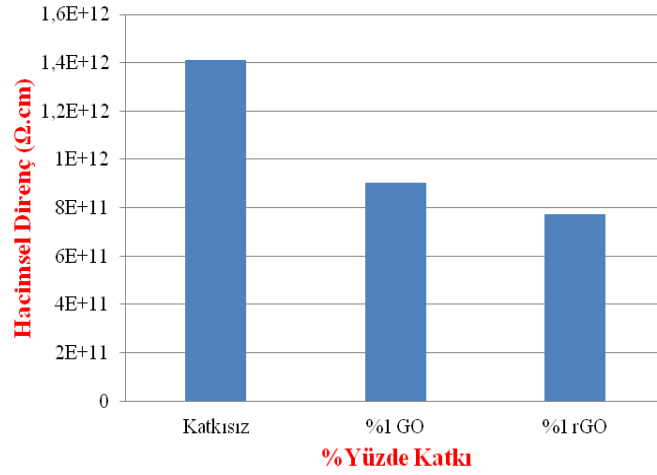
Çizelge 3.2: Elektriksel İletkenlik Testinde Elde Edilen GO ve rGO'nun Yüzeysel Direnç Değerleri ($\Omega/\blacksquare$).

Numune (%Katkı)	Ortalama		Standart Sapma	
	GO	rGO	GO	rGO
%0	$1,152.10^{10}$	$1,152.10^{10}$	$2,084.10^9$	$2,084.10^9$
%0,05	$1,071.10^{10}$	$9,745.10^9$	$1,222.10^{10}$	$3,482.10^7$
%0,1	$9,728.10^9$	$9,310.10^9$	$6,887.10^8$	$2,836.10^7$
%0,25	$8,253.10^9$	$8,156.10^9$	$3,759.10^7$	$4,074.10^8$
%0,5	$8,218.10^9$	$7,453.10^9$	$3,068.10^7$	$6,761.10^9$
%1	$8,699.10^9$	$7,500.10^9$	$6,323.10^7$	$1,334.10^8$

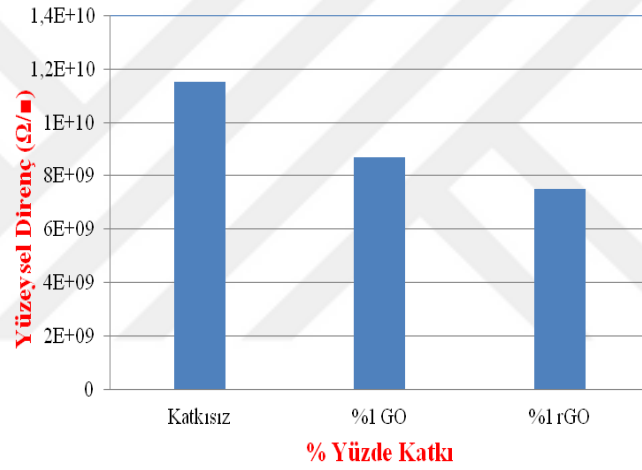


Şekil 3.7: GO ve rGO'un Yüzeysel Direnç Grafiği ($\Omega/\blacksquare$).

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7'de görülen GO ve rGO/PVA filmlerinin katkısız PVA ile hacimsel ve yüzeysel direnç değerleri karşılaştırılmıştır. Katkısız PVA'nın hacimsel direnci $1,411.10^{12} \Omega.cm$ olarak hesaplanmıştır. İçerisine belli oranlarda katılan GO ve rGO ile elde edilen PVA nanokompozitlerinin hacimsel direncinin katılan GO ve rGO miktarlarına bağlı olarak değişimleri gözlemlenmiştir. İletkenliği daha düşük olan GO ve iletken olan rGO'nun PVA'nın hacimsel ve yüzeysel direncini belli oranlarda azalttığı sonucuna varılmış ve üretilen nanokompozit filmler daha iletken malzemeler haline gelmiştir. Filmlerin içerisine katılan ağırlıkça %1GO/PVA ve %1rGO/PVA filmlerin hacimsel ve yüzeysel direncindeki değişimin, ağırlıkça %0,05, %0,1, %0,25, %0,5 GO ve rGO/PVA'lara göre gözle görülür şekilde fazla olduğu Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da gözlemlenmiştir. %1 oranında GO ve rGO katkılı filmlerin, katkısız PVA filmlerin hacimsel direncinde sırasıyla %36 ve %45'lik; yüzeysel direncinde ise %24,5 ve %34,9'lük azalmaya sebep olduğu görülmüştür. İletken rGO katkısı, beklendiği gibi direnç değerlerinde daha fazla bir azalmaya (%9) sebep olmuştur.



Şekil 3.8: %1'lik GO/PVA ve %1'lik rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Hacimsel Direnç Grafiği.

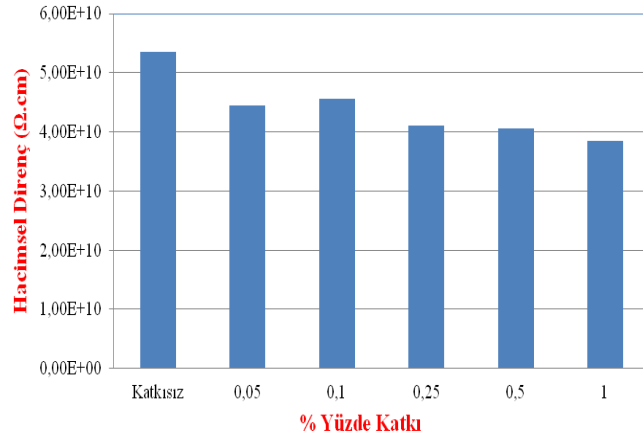


Şekil 3.9: %1'lik GO/PVA ve rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın YüzeySEL Direnç Grafiği.

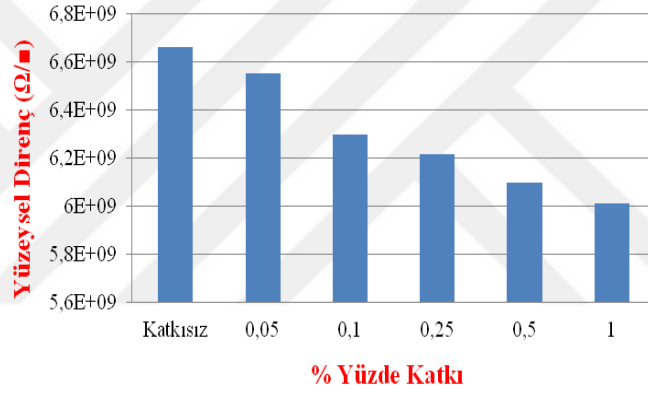
Grafen takviyeli epoksi kompozitlerin hacimsel ve yüzeySEL dirençleri Çizelge 3.3'de gösterilmiş ve Şekil 3.10 ve Şekil 3.11'de belirtilmiştir.

Çizelge 3.3: Grafen Takviyeli Epoksilerin Hacimsel (Ω.cm) ve YüzeySEL Direnç Değerleri (Ω/■).

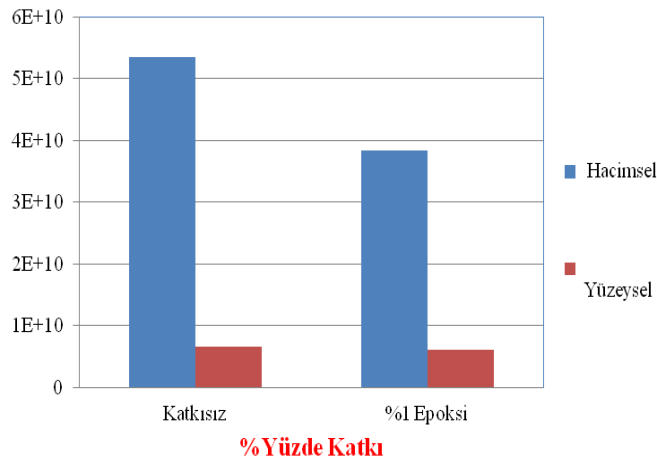
Numune (%Katkı)	Hacimsel direnç (Ω.cm)	Standart Sapma	YüzeySEL Direnç (Ω/■)	Standart Sapma
%0	5,348.10 ¹⁰	2,628. 10 ⁹	6,660. 10 ⁹	8,147. 10 ⁷
%0,05	4,438.10 ¹⁰	2,548. 10 ⁹	6,551. 10 ⁹	1,586. 10 ⁸
%0,1	4,566.10 ¹⁰	2,225. 10 ⁹	6,298. 10 ⁹	6,649. 10 ⁷
%0,25	4,104.10 ¹⁰	1,691. 10 ⁹	6,215. 10 ⁹	1,950. 10 ⁷
%0,5	4,059.10 ¹⁰	3,337. 10 ⁹	6,097. 10 ⁹	5,168. 10 ⁷
%1	3,839.10 ¹⁰	1,118. 10 ⁹	6,012. 10 ⁹	3,597. 10 ⁷



Şekil 3.10: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Hacimsel Direnç Grafiği.



Şekil 3.11: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Yüzeysel Direnç Grafiği.

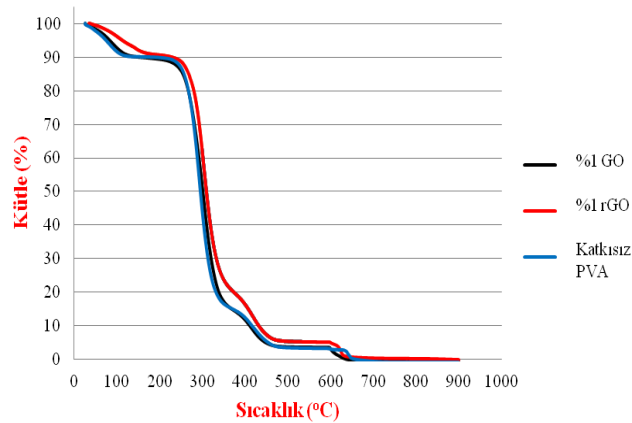


Şekil 3.12: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Hacimsel ve Yüzeysel Direnç Grafiği.

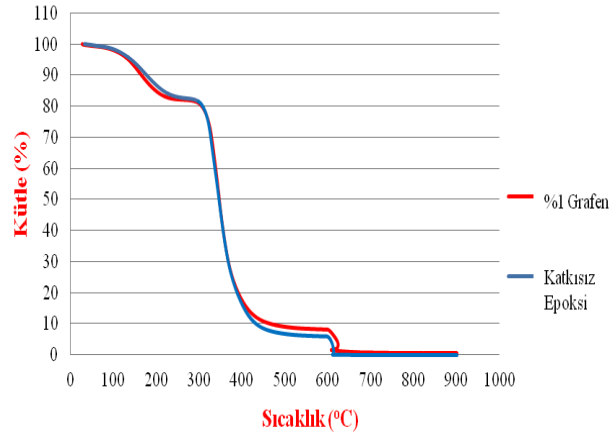
Grafen ilavesi, üretilen epoksilerin hacimsel ve yüzeysel direnç değerleri incelendiğinde, katkısız epoksiye göre bir azalma meydana getirmiştir. Hacimsel direnç değerinde %28,2'lik bir azalmaya neden olmuşken yüzeysel dirençte bu azalma %9,7 civarında olmuştur (Şekil 3.12). Viskozitesi yüksek olan epoksi içerisinde, grafenin zor dağıtılması sebebiyle, grafen epoksi içerisinde yer yer topaklanmıştır (aglomerasyon). Bu nedenle, PVA nanokompozitlerle karşılaştırıldığında, yüzeysel direnç değerlerinin epoksi nanokompozitlerde daha az oranda düşmüş olduğu gözlenmiştir.

3.3 Termogravimetrik Analizler

Katkısız PVA ve %1 oranındaki GO/PVA ve %1 oranındaki rGO/PVA kompozitlerin TGA analizleri Şekil 3.13'de verilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerde 3 adımlı bozunma davranışı görülmüştür. 30°C ile 150°C arasındaki %10'luk bir ağırlık kaybı, yapıda hapsolmuş su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Katkısız PVA ve %1 GO yaklaşık olarak 260°C'de bozunmaya başlarken %1 rGO/ PVA nanokompozit film 300°C'de bozunmaya başlamıştır. Bu durum, %1 rGO katkısının, PVA nanokompozit filmlerin bozunma sıcaklığını arttırıcı bir etki gösterdiğini kanıtlamıştır. Ayrıca, ilk bozunma adımında %1 GO/PVA ve katkısız PVA'da, %75'lik bir kütle kaybı görülürken, %1 rGO/PVA'de % 70'lik bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu durum, rGO katkısının, PVA nanokompozit filmlerin bozunmasını yavaşlattığını göstermektedir [121].



Şekil 3.13: Katkısız PVA ve %1 GO, rGO/ PVA Kompozitlerin TGA Analizleri.



Şekil 3.14: Katkısız Epoksi ve %1 Grafen-Epoksi Kompozitlerin TGA Analizleri.

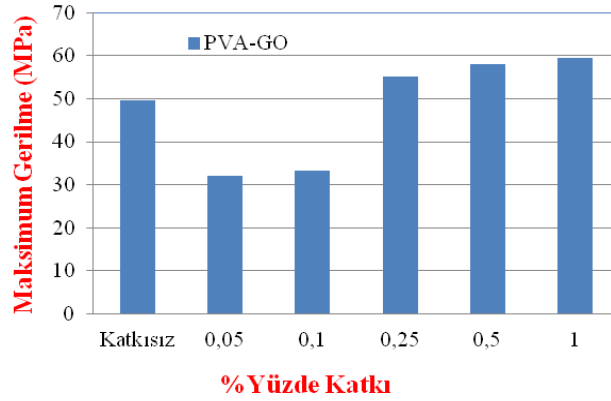
Katkısız epoksi ve %1 grafen-epoksi nanokompozitlerin TGA analizleri Şekil 3.14'de verilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerde 2 adımlı bozunma davranışı görülmüştür. 30°C ile 200°C arasındaki %15'lik bir ağırlık kaybı, yapıda hapsolmuş su moleküllerinin buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Katkısız epoksi ve %1 grafen-epoksi yaklaşık olarak 350°C'de bozunmaya başlamıştır. Ayrıca, ilk bozunma adımında katkısız epoksidede, %70'lik bir kütle kaybı görülürken, %1 grafen-epoksidede % 67'lik bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle farkı, epoksi nanokompozit filmlerin içerisinde grafenin varlığına dayanmakta ve nanokompozit filmlerin bozunmasını yavaşlattığını göstermektedir [122].

3.4 Mekanik Testler

Yöntem kısmındaki gibi hazırlanan her bir konsantrasyondaki GO/PVA filmlerin çekme testi sonucundaki maksimum gerilme değerleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.4: GO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme (MPa) ve Standart Sapma Değerleri.

Numune(%Katkı)	Maksimum Gerilme (MPa)	Standart sapma
%0	49,56	10,39
%0,05	32,09	3,88
%0,1	33,36	2,74
%0,25	55,08	11,66
%0,5	57,95	7,42
%1	59,54	10,16



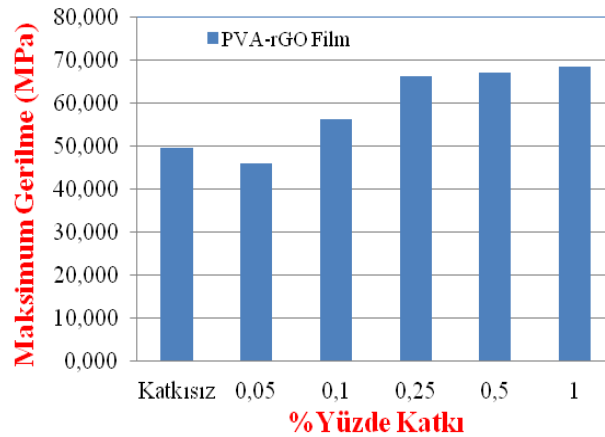
Şekil 3.15: GO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme Grafiği.

GO'ler, gerilme mukavemeti ve elastisite modülü yüksek malzemelerdir. Şekil 3.15'de görüldüğü gibi, ağırlıkça %0,05 GO ilavesi ile maksimum gerilme değeri, katkısız PVA ile karşılaştırıldığında ilk olarak belli bir miktarda azalmıştır. Ardından arttırılan GO miktarına bağlı olarak kademeli olarak gerilme değeri artmaya başlamış ve ağırlıkça %1 oranındaki GO takviyesinde %20'lik bir artışa ulaşmıştır.

Çizelge 3.5'de rGO/PVA kompozitlerin maksimum gerilme değerleri gösterilmiştir.

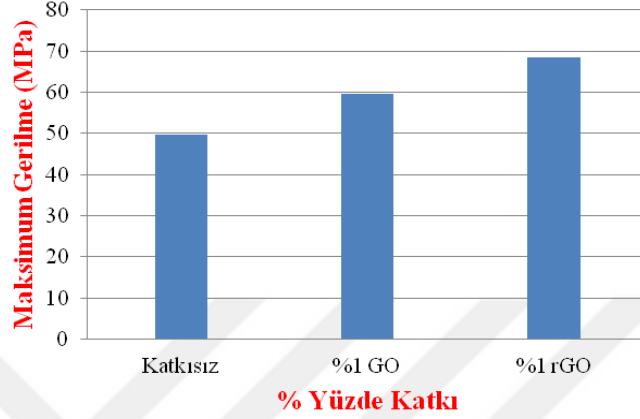
Çizelge 3.5: rGO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme (MPa) ve Standart Sapma Değerleri.

Numune(%Katkı)	Maksimum Gerilme (MPa)	Standart sapma
%0	49,56	10,39
%0,05	45,85	8,47
%0,1	56,22	11,80
%0,25	66,34	9,56
%0,5	67,13	5,12
%1	68,43	3,69



Şekil 3.16: rGO/PVA Kompozitlerin Maksimum Gerilme Grafiği.

Şekil 3.16'de çizilen grafikte görüldüğü üzere rGO/PVA kompozitlerin maksimum gerilmesinde, katkısız PVA ile karşılaştırıldığında istenilen şekilde artmanın (maksimum %38) sağlandığı saptanmıştır. Elde edilen kompozit filmler, 1 kN yük ve 5 mm/dk çekme hızında çok daha fazla gerilme göstermiş ve bu arttırılan rGO miktarına bağlı olarak sürekli bir artış sağlamıştır.



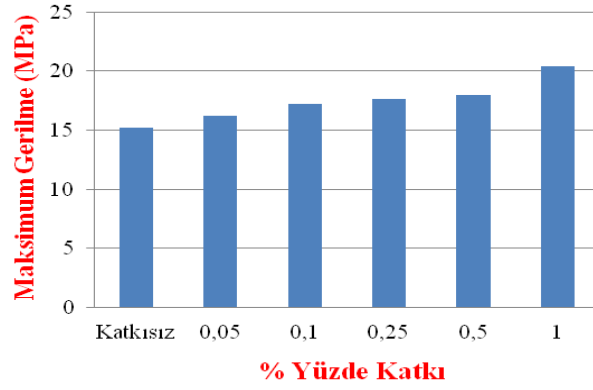
Şekil 3.17: %1'lik GO/PVA ve rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Maksimum Gerilme Grafiği.

GO kompozit filmlerin maksimum gerilmesi (%20'lik artışla) rGO kompozit filmlerinki (%38'lik bir artışla) ile karşılaştırıldığında, katkısız PVA'ya göre, beklendiği gibi, çok daha fazla artış göstermiştir (Şekil 3.17). rGO, GO'e göre maksimum gerilme fonksiyonel yapısından dolayı çok daha yüksek bir malzemedir [123]. Bu da elde edilen filmlerin gerilme özelliklerini daha fazla arttırmasına neden olmuştur. Çizelge 3.6'da grafen takviyeli epoksi kompozitlerin maksimum gerilme değerleri verilmiştir.

Çizelge 3.6: Grafen Takviyeli Epoksilerin Maksimum Gerilme (MPa) ve Standart Sapma Değerleri.

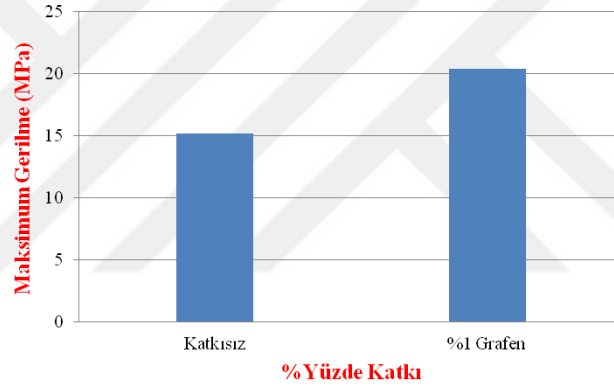
Numune(%Katkı)	Maksimum Gerilme (MPa)	Standart sapma
%0	15,23	3,18
%0,05	16,23	4,11
%0,1	17,24	1,35
%0,25	17,65	3,92
%0,5	17,94	2,57
%1	20,38	1,81

Şekil 3.18'de görüldüğü gibi, grafen takviyesi ile katkısız epoksilerin gerilme mukavemetleri, dahil edilen oranlara bağlı olarak kademeli bir şekilde artmış ve %1'de maksimum değerine ulaşmıştır.



Şekil 3.18: Grafen Takviyeli Epoksilerin Maksimum Gerilme Grafiği.

Epoksiye dahil edilen grafenin ise, homojen bir şekilde dağılımı zor olmasına rağmen, %1 oranında grafen katkılı kompozitlerin gerilme mukavemeti, katkısız epoksi ile karşılaştırıldığında %33'lük bir artış sağlandığı gözlenmiştir (Şekil 3.19).

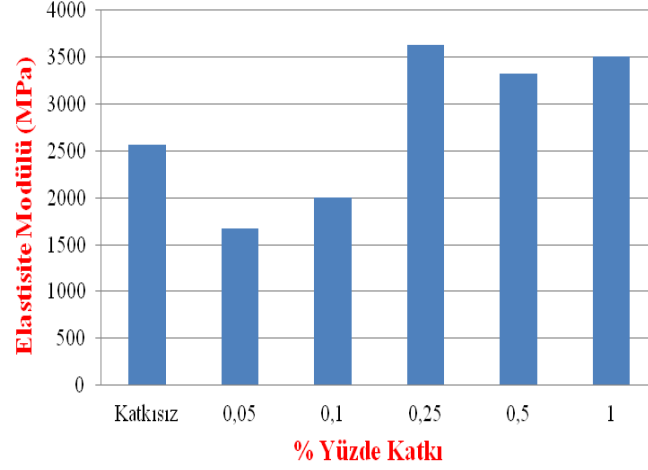


Şekil 3.19: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Maksimum Gerilme Grafiği.

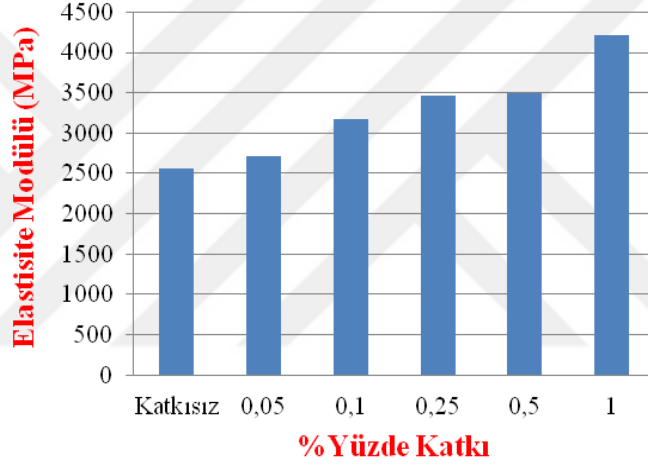
GO/PVA, rGO/PVA ve grafen/epoksi kompozitlerin elastisite modülü (Young modülü) (MPa) değerleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7: GO/PVA, rGO/PVA ve Grafen-Epoksi Kompozitlerin Elastisite Modülü Değerleri.

Numune(%Katkı)	Ortalama Elastisite Modülü (MPa)			Standart Sapma		
	GO	rGO	Epoksi	GO	rGO	Epoksi
%0	2561,71	2561,71	1061,12	321,56	321,56	95,82
%0,05	1668,45	2717,95	1050,86	480,36	633,02	194,26
%0,1	2000,40	3172,30	1087,03	330,16	854,24	91,98
%0,25	3631,38	3462,91	1129,57	312,92	343,01	171,79
%0,5	3326,27	3489,77	1130,25	994,10	388,63	224,43
%1	3515,72	4219,61	1119,34	670,81	341,99	14,30



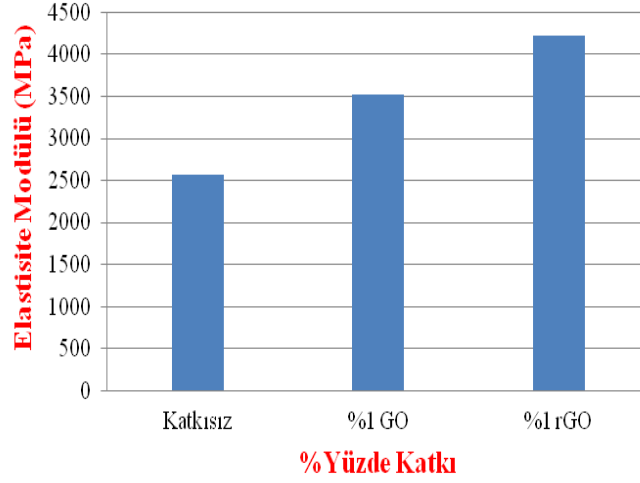
Şekil 3.20: GO/PVA Kompozitlerin Elastisite Modülü Grafiği.



Şekil 3.21: rGO/PVA Kompozitlerin Elastisite Modülü Grafiği.

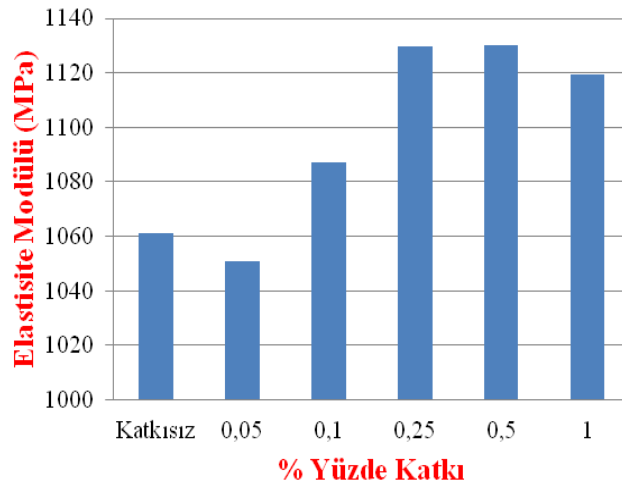
Şekil 3.20 ve Şekil 3.21'de görüldüğü gibi, katkısız numunenin elastisite modülü değeri (2561,71 MPa) eklenen farklı konsantrasyonlara göre değişiklik göstermiş ve kademeli olarak artmıştır. Eklenen az miktarda GO ilk önce elastisite modülünde bir miktar azalmaya yol açmıştır. Ardından eklenen GO miktarı arttırıldıkta, katkısız numuneye göre elastisite modülü değeri artmaya başlamış ve %1'lik oranda maksimuma (3515,72 MPa) ulaşmıştır.

rGO/PVA filmleri ise, GO ile aynı miktarlarda katılmasına rağmen, rGO'nun young modülünün (~ 1000 GPa) çok daha yüksek olmasına bağlı olarak, GO katkılarına göre daha çok yükselmiş ve eklenen %1'lik rGO'de, katkısız numune ile karşılaştırıldığında %64'lük bir artış (4219,61 MPa) gözlenmiştir (Şekil 3.22).



Şekil 3.22: %1'lik GO/PVA ve rGO/PVA Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Elastisite Modülü Grafiği.

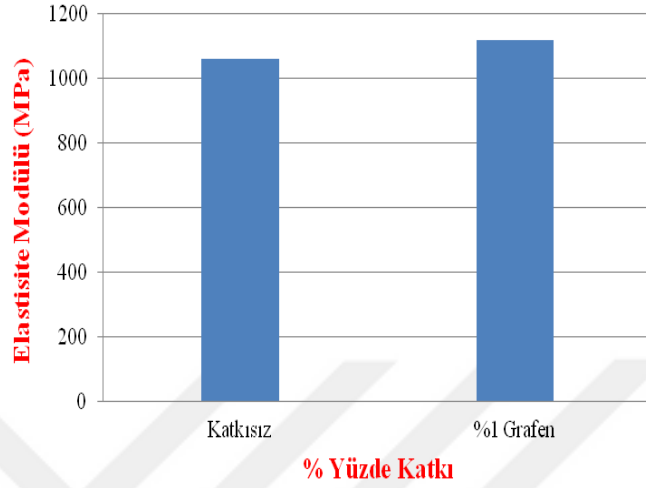
Şekil 3.23'de görüldüğü gibi epoksilere farklı oranlarda ilave edilen grafenin elastisite modülünü arttırdığı gözlemlenmiştir. İlk olarak ilave edilen ağırlıkça % 0,05 grafen, katkısız epoksiye (1061,12 MPa) göre elastisite modülü miktarını azaltmış, ardından arttırılan grafen miktarına bağlı olarak elastisite modülü belli bir miktarda artış göstermiştir. Ağırlıkça % 0,5 grafen ilavesinde (1130,25 MPa), elastisite modülü miktarı maksimuma ulaşmış ve ağırlıkça %1 grafen ilavesinde (1119,34 MPa), ağırlıkça % 0,5 grafen ilavesi ile karşılaştırıldığında bir miktar azalma meydana gelmiştir (Şekil 3.24).



Şekil 3.23: Grafen Takviyeli Epoksilerin Elastisite Modülü Grafiği.

Elastisite modülündeki maksimum artış, epoksi kompozitlerde (%7'lik artış) , PVA kompozit filmlerine (%64'lük) göre daha az olarak gerçekleşmiştir. Termoset bir

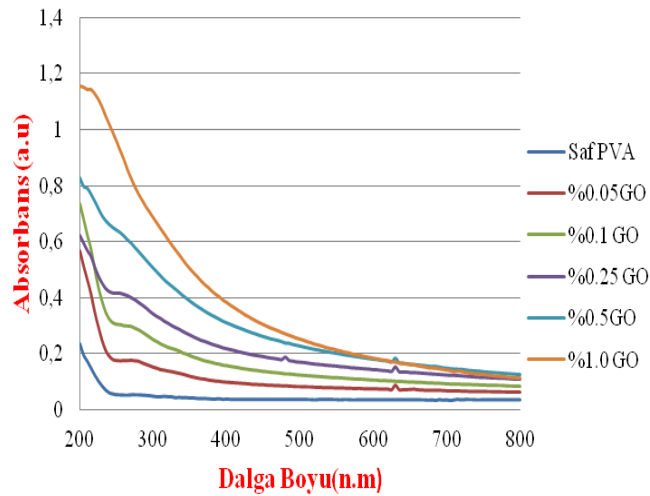
malzeme olan epoksi içerisinde grafeni dağıtmanın zor olması nedeniyle, epoksi kompozitin bazı yerlerinde yığılmalara neden olmuş ve buna bağlı olarak da PVA kompozitlerindeki gibi daha yüksek elastisite modülü artışı sonuçları elde edilemediği düşünülmektedir.



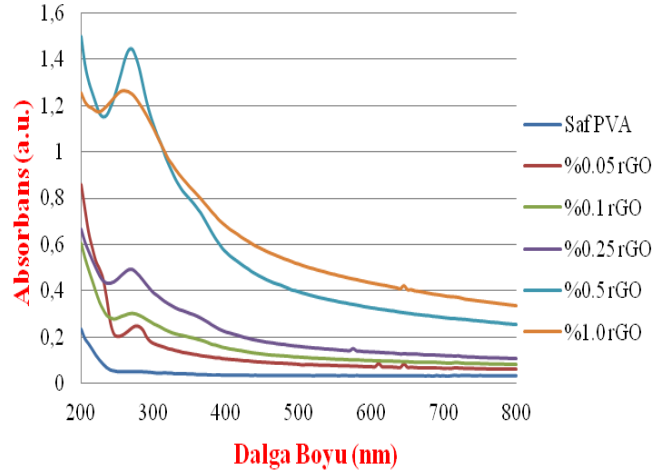
Şekil 3.24: %1'lik Grafen Takviyeli Kompozitler ile Katkısız PVA'nın Elastisite Modülü Grafiği.

3.5 Spektrofotometrik Analizler

Elde edilen numunelerin optik özelliklerinin tespiti, 200 nm ile 800 nm arasında 5 nm'lik adımlarla absorbans ve geçirgenlik değerlerinin ölçülmesi ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da GO ve rGO takviyeli filmlerin absorbans değerlerine ait grafik gösterilmektedir.

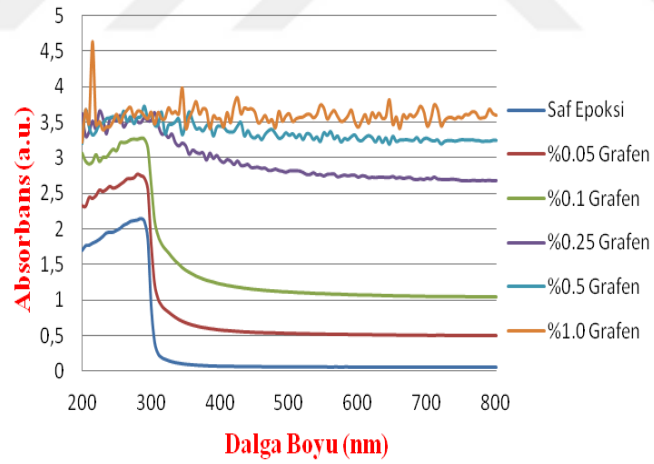


Şekil 3.25: GO/PVA Kompozitlerin Absorbans Spektrumları.



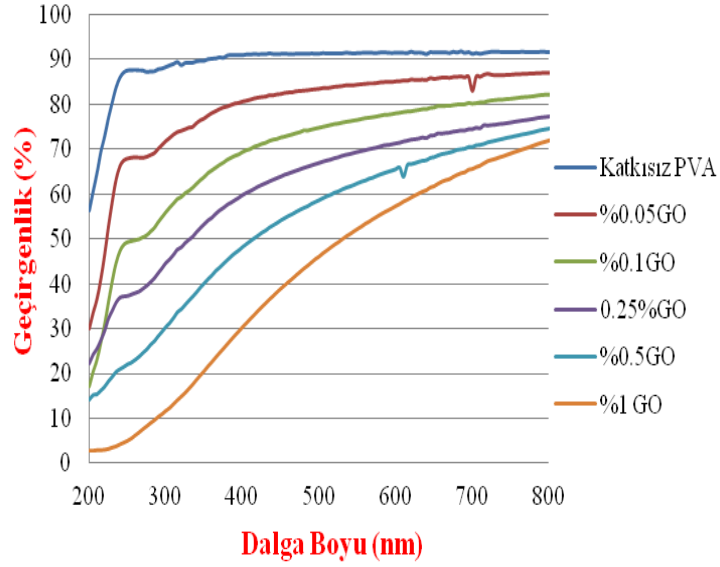
Şekil 3.26: rGO/PVA Kompozitlerin Absorbans Spektrumları.

GO/PVA ve rGO/PVA kompozitlerin 200 nm ile 800nm arasındaki absorbans spektrumları incelendiğinde, saf PVA ile benzer eğilimde spektrum verdiği gözlenmiştir. Saf PVA ile karşılaştırıldığında, GO/PVA ve rGO/PVA kompozitlerin absorbansı, içerisindeki katkı miktarı ile doğru orantılı olarak artmış ve %1 GO ve rGO içeren katkılı PVA'lerde maksimuma ulaşmıştır.

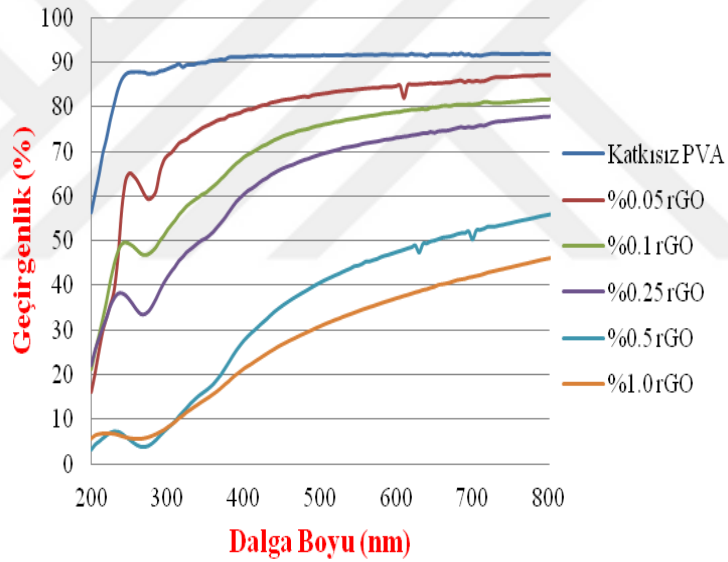


Şekil 3.27: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin Absorbans Spektrumları.

Şekil 3.27'de grafen takviyeli epoksi kompozitlerin absorbans spektrumları gösterilmiştir. Grafen takviyeli epoksi kompozitlerin 200 nm ile 800nm arasındaki absorbans spektrumları incelendiğinde, içerisindeki grafen miktarı arttıkça absorbans değeri, saf epoksi ile karşılaştırıldığında kademeli olarak artmış ve %1 grafen katkılı epoksizde maksimuma ulaşmıştır.



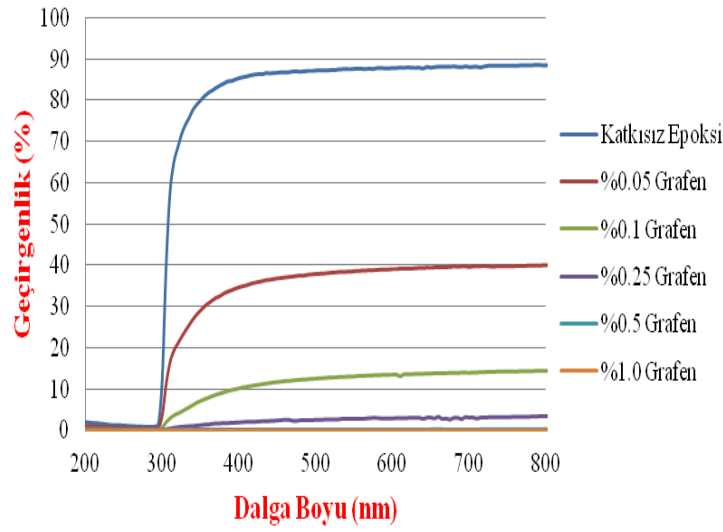
Şekil 3.28: GO/PVA Kompozitlerin UV-Geçirgenlik Spektrumları.



Şekil 3.29: rGO/PVA Kompozitlerin UV-Geçirgenlik Spektrumları.

Şekil 3.28 ve Şekil 3.29'da GO/PVA ve rGO/PVA kompozitlerin 200 nm ile 800 nm arasındaki UV-geçirgenlik spektrumları verilmiştir. UV-geçirgenlik değerleri, saf PVA ile karşılaştırıldığında, eklenen GO ve rGO miktarına bağlı olarak kademeli olarak azalmış ve %1 GO ve rGO içeren PVA'da bu değer en düşüğe ulaşmıştır.

Eklenen GO ve rGO, PVA filmin saydamlığını azaltmış ve malzemenin rengi, içerisindeki katkı miktarına bağlı olarak daha kahverengi-siyah arasında değişen bir renk haline gelmiştir. Bu da saf PVA'ya göre UV-geçirgenlik değerlerinde azalmaya neden olmuş ve malzeme daha opak bir hale gelmiştir.



Şekil 3.30: Grafen Takviyeli Epoksi Kompozitlerin UV-Geçirgenlik Spektrumları.

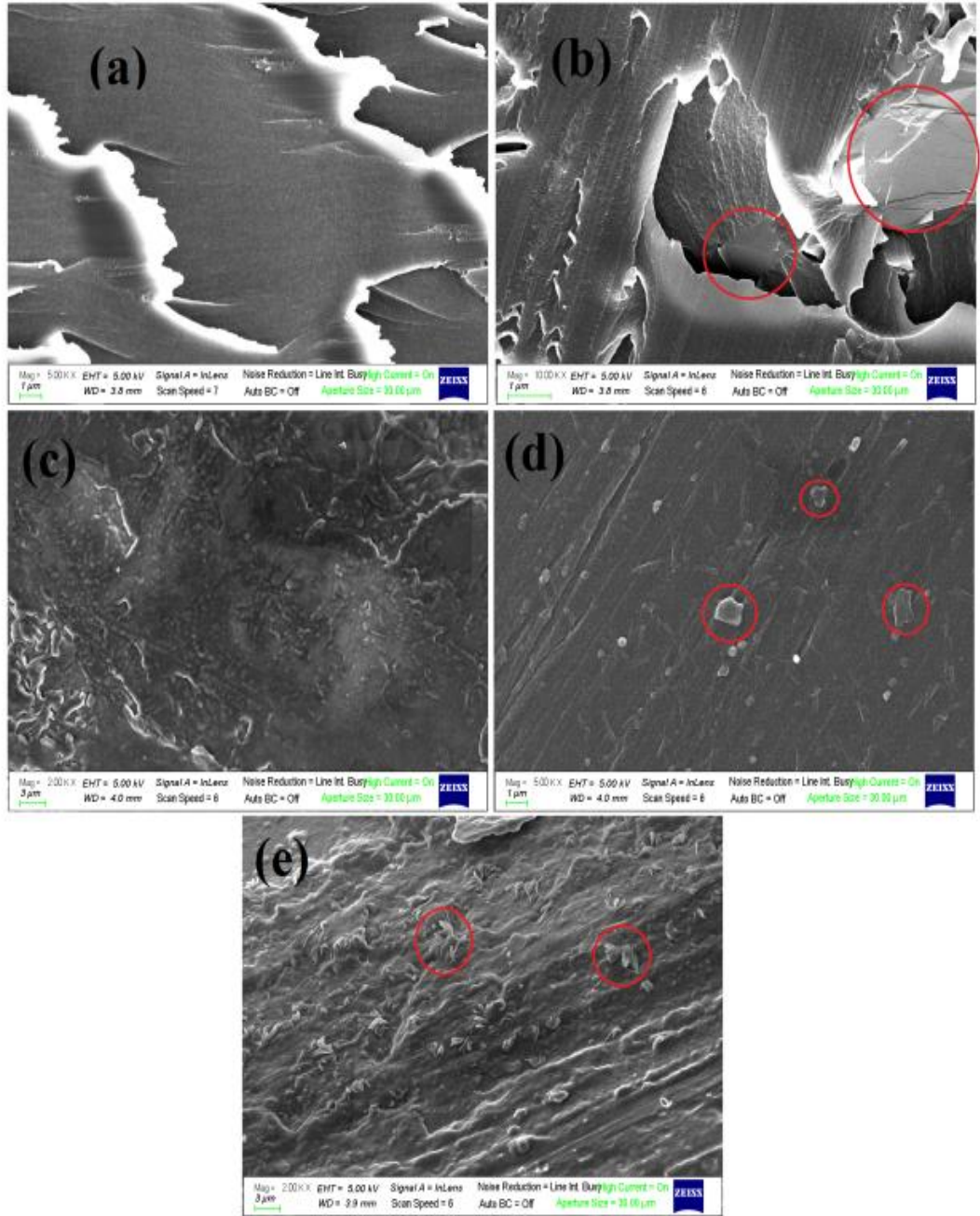
Şekil 3.30'da UV-spektrumları görülen grafen takviyeli epoksi kompozitler de incelendiğinde, benzer şekilde, içerisindeki grafen miktarının artmasına bağlı olarak UV-geçirgenlik değerinin saf epoksi ile karşılaştırıldığında kademeli olarak azaldığı ve %1 grafen içeren epoksida en düşüğe ulaştığı saptanmıştır.

3.6 Morfolojik Analizler

Elde edilen numunelerdeki GO, rGO ve grafen katkılarının tespiti taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır.

Şekil 3.31'de, katkısız epoksi ve katkısız PVA, %1 grafen katkılı epoksi, %1 GO/PVA ve %1 rGO/PVA kompozit filmlerinin SEM görüntüleri verilmiştir. %1 grafen katkılı epoksi, %1 GO/PVA ve %1 rGO/PVA'nın SEM görüntülerinde, katkısız epoksi ve katkısız PVA'nın SEM görüntüleri ile karşılaştırıldığında, grafen, GO ve rGO'nun varlığını gösteren bölgesel yapılar saptanmıştır. Nano incelikteki GO, rGO ve grafen parçacıklarının en ve boylarının birkaç mikrometre olduğu resimlerde görülmektedir.

SEM resimleri incelendiğinde, GO, rGO ve grafen nanoparçacıkları polimer içerisinde istenildiği şekilde büyük oranda homojen dağıldığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3.31:(a) Katkısız Epoksi (b) %1 Grafen Katkılı Epoksi (c) Katkısız PVA (d) %1 GO/PVA (e) %1 rGO/PVA'nın SEM Görüntüleri.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında, grafen oksit(GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) içeren polivinil alkol (PVA) filmler ve grafen içeren epoksi nanokompozitlerin iki aşamalı üretimi gerçekleştirilmiştir. Geliştirilmiş Hummers metodu ile elde edilen GO kullanılarak çözelti döküm yöntemi ile farklı katkı oranlarında GO/PVA nanokompozit filmleri elde edilmiştir. rGO ise, GO/PVA çözelti aşamasındayken askorbik asit katılarak 6 saat ışıksız bir ortamda 60°C'de karıştırılarak üretilmiştir. Bunlara ek olarak, Grafen/epoksi kompozitleri de grafen tozunun epoksiye eklenip 2 saat karıştırıldıktan sonra, sertleştiricisinin ilave edilip, alüminyum kaplarda 1 gün boyunca kürlenmesi ile elde edilmiştir.

Elde edilen GO/PVA, rGO/PVA ve grafen/epoksi nanokompozitlerin yapısal, termal, mekanik, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri, FT-IR, TGA, mekanik test, SEM görüntüleri, UV VIS spektrofotometresi ve elektriksel iletkenliği ölçümleri ile incelenmiştir.

GO ve rGO takviyeli PVA ve grafen katkılı epoksi nanokompozit filmlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, grafen, rGO ve GO'den kaynaklanan net bir absorpsiyon piki gözlenmemiştir. Elektriksel özellikler açısından değerlendirildiğinde, %1 oranında GO ve rGO katkısı, PVA filmlerin hacimsel direncinde sırasıyla %36 ve %45'lik; yüzeySEL direncinde ise %24,5 ve %34,9'lük; ayrıca, %1 oranında grafen katkısı, epoksi filmlerin hacimsel direnç değerinde %28,2 ve yüzeySEL direncinde %9,7'lik bir azalmaya sebep olmuştur.

Mekanik özellikler açısından incelendiğinde, grafen takviyeli epoksi nanokompozitlerin maksimum gerilme değeri, %1'lik grafen katkısında, saf epoksiye göre %33,84 oranında artarak ~20 MPa olarak elde edilmiştir. Ortalama elastisite modülü değeri, %6,5'lik bir artışla, 1061 MPa'dan 1130,25 MPa'a çıkmıştır. GO takviyeli PVA nanokompozitlerin maksimum gerilme değeri, %1'lik grafen katkısında, saf PVA filme göre %20 oranında artarak ~59 MPa olarak elde edilmiştir. Ortalama elastisite modülü değeri, %37'lik bir artışla, 2561 MPa'den 3515 MPa'ya

çıkılmıştır. rGO takviyeli PVA nanokompozitlerin maksimum gerilme değeri, %1'lik grafen katkısında, saf PVA filme göre %38 oranında artarak ~68 MPa olarak elde edilmiştir. Ortalama elastisite modülü değeri, %65'lik bir artışla, 2561 MPa'dan 4219 MPa'a çıkmıştır.

Grafen, GO ve rGO'in PVA ve epoksiye ilave edilmesi ile elde edilen nanokompozitlerin ışık geçirgenliği katkı oranının artması ile azalmıştır. Işık absorpsiyonu ise katkı oranının artmasıyla artmıştır.

Nanokompozitlerin termal analiz sonucuna göre, ilk bozunma adımında katkısız PVA ve epoksidede, daha fazla bir kütle kaybı görülürken, %1 katkılı rGO/PVA ve grafen-epoksidede daha düşük bir kütle kaybı meydana gelmiştir. Bu kütle kaybı farkı, PVA ve epoksi nanokompozit filmlerin içerisinde grafenin varlığına dayanmakta ve nanokompozit filmlerin bozunmasını yavaşlattığını göstermiştir.

SEM görüntüleri sonucuna göre, kompozit filmlerin içerisinde GO, rGO ve grafen görsel olarak yapıda tespit edilmiştir.

Termoset bir malzeme olan epoksinin viskozitesinin yüksek olması nedeniyle grafen, epoksi içerisinde tamamen homojen şekilde karıştırılamamış, yer yer grafen yığılmaları meydana gelmiştir. Bundan dolayı, üretilen grafen/epoksi nanokompozitleri, GO/PVA ve rGO/PVA nanokompozitleri ile karşılaştırıldığında, katkıların, saf epoksidede daha az bir iyileşme sağladığı görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, grafen, GO ve rGO'in PVA ve epoksiye ilave edilmesi ile, nanokompozitlerin elastisite modülü ve maksimum gerilme özelliklerinin iyileştiği, ayrıca, elektriksel iletkenliğinin arttığı değerlendirilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Mrazova, M.** (2013). Advanced composite materials of the future in aerospace industry, *Incas bulletin*, 5 (3), 139-150.
- [2] **Hashin, Z.** (1983). Analysis of Composite-Materials - a Survey, *Journal of Applied Mechanics-Transactions of the Asme*, 50 (3), 481-505.
- [3] **Jones, R.M.** (2014). *Mechanics of composite materials*. Boca Raton, FL.: CRC press.
- [4] **Peters, S.T.** (2013). *Handbook of composites*. California, USA: Springer Science & Business Media.
- [5] **Zweben, C.** (1998). Advances in composite materials for thermal management in electronic packaging, *Jom*, 50 (6), 47-51.
- [6] **Singh, N., S. Rai, and S. Agarwal.** (2014). Polymer nanocomposites and Cr (VI) removal from water, *Nanosci. Technol*, 1, 1-10.
- [7] **Hiscock, D. and D. Bigg.** (1989). Long-fiber-reinforced thermoplastic matrix composites by slurry deposition, *Polymer composites*, 10 (3), 145-149.
- [8] **Leng, J. and A.K.-t. Lau.** (2010). *Multifunctional polymer nanocomposites*. Boca Raton, FL.: CRC press.
- [9] **Morye, S. and R. Wool.** (2005). Mechanical properties of glass/flax hybrid composites based on a novel modified soybean oil matrix material, *Polymer Composites*, 26 (4), 407-416.
- [10] **Plueddemann, E.P.** (2016). *Interfaces in Polymer Matrix Composites: Composite Materials*. London, UK.: Elsevier.
- [11] **Das, B., K.E. Prasad, U. Ramamurty, and C. Rao.** (2009). Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene, *Nanotechnology*, 20 (12), 125705-125709.
- [12] **Taj, S., M.A. Munawar, and S. Khan.** (2007). Natural fiber-reinforced polymer composites, *Proceedings-Pakistan Academy of Sciences*, 44 (2), 129-144.
- [13] **Hussain, F., M. Hojjati, M. Okamoto, and R.E. Gorga.** (2006). Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview, *Journal of composite materials*, 40 (17), 1511-1575.
- [14] **Cogswell, F.N.** (2013). *Thermoplastic aromatic polymer composites: a study of the structure, processing and properties of carbon fibre reinforced polyetheretherketone and related materials*. London, England: Elsevier.
- [15] **Biron, M.** (2007). *Thermoplastics and thermoplastic composites: technical information for plastics users*. Burlington, MA: Elsevier.
- [16] **Bigg, D., D. Hiscock, J. Preston, and E. Bradbury.** (1988). High performance thermoplastic matrix composites, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 1 (2), 146-160.
- [17] **Ning, H., S. Pillay, and U.K. Vaidya.** (2009). Design and development of thermoplastic composite roof door for mass transit bus, *Materials & Design*, 30 (4), 983-991.

- [18] **Bigg, D. and J. Preston.** (1989). Stamping of thermoplastic matrix composites, *Polymer Composites*, 10 (4), 261-268.
- [19] **Offringa, A.R.** (1996). Thermoplastic composites—rapid processing applications, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 27 (4), 329-336.
- [20] **DeMerlis, C. and D. Schoneker.** (2003). Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), *Food and chemical Toxicology*, 41 (3), 319-326.
- [21] **Liu, D., X. Sun, H. Tian, S. Maiti, and Z. Ma.** (2013). Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites, *Cellulose*, 20 (6), 2981-2989.
- [22] **Gaaz, T., A. Sulong, M. Akhtar, A. Kadhum, A. Mohamad, and A. Al-Amiery.** (2015). Properties and applications of polyvinyl alcohol, halloysite nanotubes and their nanocomposites, *Molecules*, 20 (12), 22833-22847.
- [23] **Othman, N., N.A. Azahari, and H. Ismail.** (2011). Thermal properties of polyvinyl alcohol (PVOH)/corn starch blend film, *Malaysian Polymer Journal*, 6 (6), 147-154.
- [24] **DeMerlis, C.C. and D.R. Schoneker.** (2003). Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), *Food and Chemical Toxicology*, 41 (3), 319-326.
- [25] **Srinivasa, P.C., M.N. Ramesh, K.R. Kumar, and R.N. Tharanathan.** (2003). Properties and sorption studies of chitosan-polyvinyl alcohol blend films, *Carbohydrate Polymers*, 53 (4), 431-438.
- [26] **Devi, C.U., A.K. Sharma, and V.V.R.N. Rao.** (2002). Electrical and optical properties of pure and silver nitrate-doped polyvinyl alcohol films, *Materials Letters*, 56 (3), 167-174.
- [27] **Karimi, A. and M. Navidbakhsh.** (2014). Mechanical properties of PVA material for tissue engineering applications, *Materials Technology*, 29 (2), 90-100.
- [28] **Kanatt, S.R., M.S. Rao, S.P. Chawla, and A. Sharma.** (2012). Active chitosan-polyvinyl alcohol films with natural extracts, *Food Hydrocolloids*, 29 (2), 290-297.
- [29] **Debiagi, F., R.K.T. Kobayashi, G. Nakazato, L.A. Panagio, and S. Mali.** (2014). Biodegradable active packaging based on cassava bagasse, polyvinyl alcohol and essential oils, *Industrial Crops and Products*, 52, 664-670.
- [30] **Lim, L.Y. and L.S.C. Wan.** (1994). The Effect of Plasticizers on the Properties of Polyvinyl-Alcohol Films, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 20 (6), 1007-1020.
- [31] **Wu, W.Q., H.F. Tian, and A.M. Xiang.** (2012). Influence of Polyol Plasticizers on the Properties of Polyvinyl Alcohol Films Fabricated by Melt Processing, *Journal of Polymers and the Environment*, 20 (1), 63-69.
- [32] **Tripathi, S., G.K. Mehrotra, and P.K. Dutta.** (2009). Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan-PVA film for food packaging applications, *International Journal of Biological Macromolecules*, 45 (4), 372-376.
- [33] **Pissis, P.** (2007). *Thermoset nanocomposites for engineering applications*. Shawbury, UK.: Smithers Rapra Publishing.
- [34] **Ku, H., H. Wang, N. Pattarachaiyakoo, and M. Trada.** (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites, *Composites Part B: Engineering*, 42 (4), 856-873.

- [35] **Chang, I. and J. Lees.** (1988). Recent development in thermoplastic composites: a review of matrix systems and processing methods, *Journal of thermoplastic composite materials*, 1 (3), 277-296.
- [36] **Harris, B.** (1999). *Engineering composite materials*. London, England: The Institute of Materials.
- [37] **Torres, A., I. De Marco, B. Caballero, M. Laresgoiti, J. Legarreta, M. Cabrero, A. Gonzalez, M. Chomon, and K. Gondra.** (2000). Recycling by pyrolysis of thermoset composites: characteristics of the liquid and gaseous fuels obtained, *Fuel*, 79 (8), 897-902.
- [38] **Yi, S., H.H. Hilton, and M.F. Ahmad.** (1997). A finite element approach for cure simulation of thermosetting matrix composites, *Computers & structures*, 64 (1-4), 383-388.
- [39] **Campbell, F.C.** (2010). *Structural composite materials*. USA: ASM international.
- [40] **Kabir, M., H. Wang, K. Lau, and F. Cardona.** (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B: Engineering*, 43 (7), 2883-2892.
- [41] **Raquez, J.-M., M. Deléglise, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak.** (2010). Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review, *Progress in polymer science*, 35 (4), 487-509.
- [42] **Biron, M.** (2013). *Thermosets and composites: material selection, applications, manufacturing and cost analysis*. Kidlington, UK.: Elsevier.
- [43] **Garg, P., B.P. Singh, G. Kumar, T. Gupta, I. Pandey, R. Seth, R. Tandon, and R.B. Mathur.** (2011). Effect of dispersion conditions on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes based epoxy resin composites, *Journal of Polymer Research*, 18 (6), 1397-1407.
- [44] **Yang, C.-C., F.-C. Chang, Y.-Z. Wang, C.-M. Chan, C.-L. Lin, and W.-Y. Chen.** (2007). Novel nanocomposite of epoxy resin by introduced reactive and nanoporous material, *Journal of Polymer Research*, 14 (6), 431-439.
- [45] **Chozhan, C.K., M. Alagar, R.J. Sharmila, and P. Gnanasundaram.** (2007). Thermo mechanical behaviour of unsaturated polyester toughened epoxy-clay hybrid nanocomposites, *Journal of Polymer Research*, 14 (4), 319-328.
- [46] **Chandrasekaran, S., N. Sato, F. Tolle, R. Mulhaupt, B. Fiedler, and K. Schulte.** (2014). Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 97, 90-99.
- [47] **dos Reis, J.M.L.** (2012). Effect of Temperature on the Mechanical Properties of Polymer Mortars, *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 15 (4), 645-649.
- [48] **Wang, X., Y. Hu, L. Song, W.Y. Xing, H.D.A. Lu, P. Lv, and G.X. Jie.** (2010). Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer, *Polymer*, 51 (11), 2435-2445.
- [49] **Karayannidou, E.G., D.S. Achilias, and I.D. Sideridou.** (2006). Cure kinetics of epoxy-amine resins used in the restoration of works of art from glass or ceramic, *European Polymer Journal*, 42 (12), 3311-3323.
- [50] **Rokicki, G. and C. Wojciechowski.** (1990). Epoxy-Resin Modified by Aliphatic Cyclic Carbonates, *Journal of Applied Polymer Science*, 41 (3-4), 647-659.
- [51] **Ellis, B.** (1993). *Chemistry and technology of epoxy resins*. Sheffield, UK.: Springer.

- [52] Jin, F.-L., X. Li, and S.-J. Park. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1-11.
- [53] Kasar, A.K., G. Xiong, and P.L. Menezes. (2018). Graphene-Reinforced Metal and Polymer Matrix Composites, *JOM*, 1-8.
- [54] Sengupta, R., M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A.K. Bhowmick. (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites, *Progress in polymer science*, 36 (5), 638-670.
- [55] Zhao, X., Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu. (2010). Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites, *Macromolecules*, 43 (5), 2357-2363.
- [56] Zhu, Y., S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, and R.S. Ruoff. (2010). Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Advanced materials*, 22 (35), 3906-3924.
- [57] Kuilla, T., S. Bhadra, D. Yao, N.H. Kim, S. Bose, and J.H. Lee. (2010). Recent advances in graphene based polymer composites, *Progress in polymer science*, 35 (11), 1350-1375.
- [58] Xu, Y., W. Hong, H. Bai, C. Li, and G. Shi. (2009). Strong and ductile poly (vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure, *Carbon*, 47 (15), 3538-3543.
- [59] Robinson, J.T., F.K. Perkins, E.S. Snow, Z. Wei, and P.E. Sheehan. (2008). Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano letters*, 8 (10), 3137-3140.
- [60] Mahendran, R., D. Sridharan, K. Santhakumar, and G. Gnanasekaran. (2016). Green route fabrication of graphene oxide reinforced polymer composites with enhanced mechanical properties, *Journal of Nanoscience*, 2016, 6410295-6410303.
- [61] Guo, Z., L. Song, C.G. Boay, Z. Li, Y. Li, and Z. Wang. (2018). A new multiscale numerical characterization of mechanical properties of graphene-reinforced polymer-matrix composites, *Composite Structures*, 199, 1-9.
- [62] Arora, A. and G. Padua. (2010). Nanocomposites in food packaging, *Journal of Food science*, 75 (1), 43-49.
- [63] Cui, Y., S. Kundalwal, and S. Kumar. (2016). Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites, *Carbon*, 98, 313-333.
- [64] BEDELOĞLU, A. and T. Mahmut. (2016). Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 16 (3), 544-554.
- [65] Sreenivasulu, B., B. Ramji, and M. Nagaral. (2018). A review on graphene reinforced polymer matrix composites, *Materials Today: Proceedings*, 5 (1), 2419-2428.
- [66] Yang, W., G. Chen, Z. Shi, C.-C. Liu, L. Zhang, G. Xie, M. Cheng, D. Wang, R. Yang, and D. Shi. (2013). Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride, *Nature materials*, 12 (9), 792-798.
- [67] Drabińska, A., K. Grodecki, W. Strupiński, R. Bożek, K. Korona, A. Wyszomolek, R. Stępniewski, and J. Baranowski. (2010). Growth kinetics of epitaxial graphene on SiC substrates, *Physical Review B*, 81 (24), 245410-245413.
- [68] Eigler, S. and A. Hirsch. (2014). Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists, *Angewandte Chemie International Edition*, 53 (30), 7720-7738.

- [69] Trusova, E.A., K.V. Vokhmintcev, and I.V. Zagainov. (2012). Wet-chemistry processing of powdery raw material for high-tech ceramics, *Nanoscale research letters*, 7 (1), 58-62.
- [70] Ramanathan, T., A. Abdala, S. Stankovich, D. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. Piner, D. Adamson, H. Schniepp, X. Chen, and R. Ruoff. (2008). Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nature nanotechnology*, 3 (6), 327-331.
- [71] Kuila, T., S. Bose, C.E. Hong, M.E. Uddin, P. Khanra, N.H. Kim, and J.H. Lee. (2011). Preparation of functionalized graphene/linear low density polyethylene composites by a solution mixing method, *Carbon*, 49 (3), 1033-1037.
- [72] Tang, L.-C., Y.-J. Wan, D. Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai. (2013). The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites, *Carbon*, 60, 16-27.
- [73] Gudarzi, M.M. and F. Sharif. (2011). Self assembly of graphene oxide at the liquid-liquid interface: A new route to the fabrication of graphene based composites, *Soft Matter*, 7 (7), 3432-3440.
- [74] Eda, G. and M. Chhowalla. (2009). Graphene-based composite thin films for electronics, *Nano Letters*, 9 (2), 814-818.
- [75] Chang, C.-H., T.-C. Huang, C.-W. Peng, T.-C. Yeh, H.-I. Lu, W.-I. Hung, C.-J. Weng, T.-I. Yang, and J.-M. Yeh. (2012). Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites, *Carbon*, 50 (14), 5044-5051.
- [76] Sadasivuni, K.K., D. Ponnammma, J. Kim, and S. Thomas. (2015). *Graphene-based polymer nanocomposites in electronics*. Wanknaghat, India: Springer.
- [77] Galpaya, D., M. Wang, M. Liu, N. Motta, E.R. Waclawik, and C. Yan. (2012). Recent advances in fabrication and characterization of graphene-polymer nanocomposites, *Graphene*, 1 (2), 30-49.
- [78] Potts, J.R., D.R. Dreyer, C.W. Bielawski, and R.S. Ruoff. (2011). Graphene-based polymer nanocomposites, *Polymer*, 52 (1), 5-25.
- [79] Verdejo, R., M.M. Bernal, L.J. Romasanta, and M.A. Lopez-Manchado. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry*, 21 (10), 3301-3310.
- [80] Abdullah, Z.W., Y. Dong, I.J. Davies, and S. Barbhuiya. (2017). PVA, PVA blends, and their nanocomposites for biodegradable packaging application, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56 (12), 1307-1344.
- [81] Huang, X., Z. Yin, S. Wu, X. Qi, Q. He, Q. Zhang, Q. Yan, F. Boey, and H. Zhang. (2011). Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications, *small*, 7 (14), 1876-1902.
- [82] Singh, V., D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, and S. Seal. (2011). Graphene based materials: past, present and future, *Progress in materials science*, 56 (8), 1178-1271.
- [83] Alver, E., A.Ü. Metin, and H. Çiftçi. (2014). Synthesis and characterization of chitosan/polyvinylpyrrolidone/zeolite composite by solution blending method, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24 (6), 1048-1054.
- [84] Moniruzzaman, M. and K.I. Winey. (2006). Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules*, 39 (16), 5194-5205.

- [85] Shen, B., W. Zhai, C. Chen, D. Lu, J. Wang, and W. Zheng. (2011). Melt blending in situ enhances the interaction between polystyrene and graphene through π - π stacking, *ACS applied materials & interfaces*, 3 (8), 3103-3109.
- [86] Zhang, N., M.-Q. Yang, S. Liu, Y. Sun, and Y.-J. Xu. (2015). Waltzing with the versatile platform of graphene to synthesize composite photocatalysts, *Chemical reviews*, 115 (18), 10307-10377.
- [87] Das, T.K. and S. Prusty. (2013). Graphene-based polymer composites and their applications, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52 (4), 319-331.
- [88] Mittal, G., V. Dhand, K.Y. Rhee, S.-J. Park, and W.R. Lee. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 11-25.
- [89] Wang, P., H. Chong, J. Zhang, and H. Lu. (2017). Constructing 3D graphene networks in polymer composites for significantly improved electrical and mechanical properties, *ACS applied materials & interfaces*, 9 (26), 22006-22017.
- [90] Yoo, B.M., H.J. Shin, H.W. Yoon, and H.B. Park. (2014). Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 131 (1), 39628-39650.
- [91] Compton, O.C., S. Kim, C. Pierre, J.M. Torkelson, and S.T. Nguyen. (2010). Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers, *Advanced materials*, 22 (42), 4759-4763.
- [92] Alwarappan, S., A. Erdem, C. Liu, and C.-Z. Li. (2009). Probing the electrochemical properties of graphene nanosheets for biosensing applications, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (20), 8853-8857.
- [93] Kumar, P., A. Kumar, K.Y. Cho, T.K. Das, and V. Sudarsan. (2017). An asymmetric electrically conducting self-aligned graphene/polymer composite thin film for efficient electromagnetic interference shielding, *AIP Advances*, 7 (1), 015103-015110.
- [94] Pinto, A.M., J. Cabral, D.A.P. Tanaka, A.M. Mendes, and F.D. Magalhães. (2013). Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly (lactic acid) films, *Polymer International*, 62 (1), 33-40.
- [95] Brennan, B., S.J. Spencer, N.A. Belsey, T. Faris, H. Cronin, S.R.P. Silva, T. Sainsbury, I.S. Gilmore, Z. Stoeva, and A.J. Pollard. (2017). Structural, chemical and electrical characterisation of conductive graphene-polymer composite films, *Applied Surface Science*, 403, 403-412.
- [96] Fang, M., K. Wang, H. Lu, Y. Yang, and S. Nutt. (2009). Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites, *Journal of Materials Chemistry*, 19 (38), 7098-7105.
- [97] Rahman, M.A., B.-C. Lee, D.-T. Phan, and G.-S. Chung. (2013). Fabrication and characterization of highly efficient flexible energy harvesters using PVDF-graphene nanocomposites, *Smart Materials and Structures*, 22 (8), 085017.
- [98] Singh, B.P., S. Nayak, K.K. Nanda, A. Singh, C. Takai, S. Takashi, and M. Fuji. (2018). Transparent, flexible, and conducting films based on graphene-polymer composites, *Polymer Composites*, 39 (1), 297-304.
- [99] Li, B., S. Dong, X. Wu, C. Wang, X. Wang, and J. Fang. (2017). Anisotropic thermal property of magnetically oriented carbon nanotube/graphene polymer composites, *Composites Science and Technology*, 147, 52-61.

- [100] Li, C., J. Vongsivut, X. She, Y. Li, F. She, and L. Kong. (2014). New insight into non-isothermal crystallization of PVA–graphene composites, *Physical chemistry chemical physics*, 16 (40), 22145-22158.
- [101] Zhang, C., S. Huang, W.W. Tjiu, W. Fan, and T. Liu. (2012). Facile preparation of water-dispersible graphene sheets stabilized by acid-treated multi-walled carbon nanotubes and their poly (vinyl alcohol) composites, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (6), 2427-2434.
- [102] Shao, L., J. Li, Y. Guang, Y. Zhang, H. Zhang, X. Che, and Y. Wang. (2016). PVA/polyethyleneimine-functionalized graphene composites with optimized properties, *Materials & Design*, 99, 235-242.
- [103] Jiang, L., X.P. Shen, J.L. Wu, and K.C. Shen. (2010). Preparation and characterization of graphene/poly (vinyl alcohol) nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 118 (1), 275-279.
- [104] Wang, X., X. Liu, H. Yuan, H. Liu, C. Liu, T. Li, C. Yan, X. Yan, C. Shen, and Z. Guo. (2018). Non-covalently functionalized graphene strengthened poly (vinyl alcohol), *Materials & Design*, 139, 372-379.
- [105] Tantis, I., G. Psarras, and D. Tasis. (2012). Functionalized graphene--poly (vinyl alcohol) nanocomposites: Physical and dielectric properties, *Express Polymer Letters*, 6 (4), 283-292.
- [106] Ismail, Z., A.H. Abdullah, A.S.Z. Abidin, and K. Yusoh. (2017). Application of graphene from exfoliation in kitchen mixer allows mechanical reinforcement of PVA/graphene film, *Applied Nanoscience*, 7 (6), 317-324.
- [107] Liang, J., Y. Huang, L. Zhang, Y. Wang, Y. Ma, T. Guo, and Y. Chen. (2009). Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites, *Advanced Functional Materials*, 19 (14), 2297-2302.
- [108] Wang, J., X. Wang, C. Xu, M. Zhang, and X. Shang. (2011). Preparation of graphene/poly (vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance, *Polymer International*, 60 (5), 816-822.
- [109] Yang, X., L. Li, S. Shang, and X.-m. Tao. (2010). Synthesis and characterization of layer-aligned poly (vinyl alcohol)/graphene nanocomposites, *Polymer*, 51 (15), 3431-3435.
- [110] Yang, J.-H. and Y.-D. Lee. (2012). Highly electrically conductive rGO/PVA composites with a network dispersive nanostructure, *Journal of materials chemistry*, 22 (17), 8512-8517.
- [111] Zhou, T., F. Chen, C. Tang, H. Bai, Q. Zhang, H. Deng, and Q. Fu. (2011). The preparation of high performance and conductive poly (vinyl alcohol)/graphene nanocomposite via reducing graphite oxide with sodium hydrosulfite, *Composites Science and Technology*, 71 (9), 1266-1270.
- [112] Chandrasekaran, S., N. Sato, F. Tölle, R. Mülhaupt, B. Fiedler, and K. Schulte. (2014). Fracture toughness and failure mechanism of graphene based epoxy composites, *Composites Science and Technology*, 97, 90-99.
- [113] Martin-Gallego, M., R. Verdejo, M. Lopez-Manchado, and M. Sangermano. (2011). Epoxy-graphene UV-cured nanocomposites, *Polymer*, 52 (21), 4664-4669.
- [114] Wan, Y.-J., L.-C. Tang, D. Yan, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai. (2013). Improved dispersion and interface in the graphene/epoxy composites via a facile surfactant-assisted process, *Composites science and technology*, 82, 60-68.

- [115] **Marcano, D.C., D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, and J.M. Tour.** (2010). Improved synthesis of graphene oxide, *ACS nano*, 4 (8), 4806-4814.
- [116] **Cobos, M. and M. Fernández.** (2018). Graphene Based Poly (Vinyl Alcohol) Nanocomposites Prepared by In Situ Green Reduction of Graphene Oxide by Ascorbic Acid: Influence of Graphene Content and Glycerol Plasticizer on Properties, *Nanomaterials*, 8 (12), 1013-1034.
- [117] **Cheng, K., T. Cheng, K. Lee, T. Ueng, and W. Hsing.** (2003). Effects of yarn constitutions and fabric specifications on electrical properties of hybrid woven fabrics, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34 (10), 971-978.
- [118] **Han, Z., J. Jin, Y. Wang, Z. Zhang, J. Gu, M. Ou, and X. Xu.** (2019). Encapsulating TiO₂ into Polyvinyl Alcohol Coated Polyacrylonitrile Composite Beads for the Effective Removal of Methylene Blue, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30 (2), 211-223.
- [119] **Qi, X., X. Yao, S. Deng, T. Zhou, and Q. Fu.** (2014). Water-induced shape memory effect of graphene oxide reinforced polyvinyl alcohol nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (7), 2240-2249.
- [120] **Cakić, S.M., I.S. Ristić, V.M. Jašo, R.Ž. Radičević, O.Z. Ilić, and J.K. Simendić.** (2012). Investigation of the curing kinetics of alkyd–melamine–epoxy resin system, *Progress in Organic Coatings*, 73 (4), 415-424.
- [121] **Wojtoniszak, M., X.C. Chen, R.J. Kalenczuk, A. Wajda, J. Lapczuk, M. Kurzawski, M. Drozdik, P.K. Chu, and E. Borowiak-Palen.** (2012). Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 89, 79-85.
- [122] **Teng, C.-C., C.-C.M. Ma, C.-H. Lu, S.-Y. Yang, S.-H. Lee, M.-C. Hsiao, M.-Y. Yen, K.-C. Chiou, and T.-M. Lee.** (2011). Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites, *Carbon*, 49 (15), 5107-5116.
- [123] **Yousefi, N., X. Lin, Q. Zheng, X. Shen, J.R. Pothnis, J. Jia, E. Zussman, and J.-K. Kim.** (2013). Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites, *Carbon*, 59, 406-417.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Hazal YILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.05.1992 - Bandırma
E-posta : hazall.yilmaz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2015, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği
- **Yüksek Lisans** : 2019, Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Polimer Mühendisliği Ana Bilim Dalı