

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMOPLASTİK ELASTOMER ESASLI KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İdil KURUAĞAÇ

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2017

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERMOPLASTİK ELASTOMER ESASLI KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İdil KURUAĞAÇ
(155101001)**

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI

HAZİRAN 2017

YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 155101001 numaralı Yüksek Lisans öğrencisi **İdil KURUAĞAÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**TERMOPLASTİK ELASTOMER ESASLI KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI
Yalova Üniversitesi



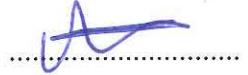
Jüri Üyeleri : Yrd. Doç. Dr. H. Aylin KARAHAN TOPRAKÇI
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi



Yrd. Doç. Dr. Nurhan ONAR
Pamukkale Üniversitesi



Teslim Tarihi : 25 Mayıs 2017
Savunma Tarihi : 22 Haziran 2017





Aileme,



ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tez çalışması, Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında gerçekleştirilmiştir.

Öncelikle çalışmamın her aşamasında beni bilgilendiren ve yaptığım çalışmanın bu seviyeye gelmesinde büyük emeği olan danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice Aylın KARAHAN TOPRAKÇI'ya, çalışma süresince her türlü desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Eren AYDEMİR ve Anıl KARTAL'a ve aynı laboratuvarı paylaştığım ekip arkadaşlarıma,

Yüksek lisans tez çalışmama katkılarından dolayı Yalova Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YÜBİTAM)'a ve

Jüri üyelerim sayın Nurhan ONAR ve Mithat ÇELEBİ hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili babam Mustafa KURUAĞAÇ, annem Semra KURUAĞAÇ ve son olarak değerli dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma **115E016** nolu TUBİTAK projesi tarafından desteklenmiştir.

Temmuz 2017

İdil KURUAĞAÇ
(Polimer Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	i
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
2. TEORİK BİLGİ.....	3
2.1 Termoplastik Elastomerler	3
2.1.1 Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması	3
2.1.2 Termoplastik elastomerlerin mekanik özellikleri	11
2.1.3 Termoplastik elastomerlerin elektriksel özellikleri.....	13
2.1.4 Termoplastik elastomerlerin işlenmesi	14
2.2 Karbon Esaslı Dolgu Maddeleri ve Özellikleri	20
2.2.1 Grafit yapısı ve özellikleri.....	25
2.2.2 Grafen yapısı ve özellikleri	39
2.2.3 GO/iGO sentezi	44
2.3 İletken Polimer Kompozitler	53
2.3.1 Polimerlerin elektriksel özellikleri	53
2.3.1.1 İletken polimerler	53
2.3.1.2 İletken polimer kompozitler	54
2.3.2 İletken polimer kompozitlerde iletkenliği etkileyen faktörler	54
2.3.2.1 Dolgu özellikleri	54
2.3.2.2 Matris özellikleri	56
2.3.2.3 Proses parametreleri	57
2.3.2.4 Diğer faktörler	58
3. GRAFİT VE GRAFEN İÇEREN İLETKEN KOMPOZİTLER	61
3.1 Grafit ve Türevlerini İçeren İletken Polimer Kompozitler.....	61
3.1.1 Grafit içeren termoplastik esaslı iletken kompozitler	61
3.1.2 Grafit içeren termoset esaslı iletken kompozitler	62
3.1.3 Grafit içeren elastomer esaslı iletken kompozitler.....	63
3.1.4 Grafit içeren termoplastik elastomer esaslı iletken kompozitler.....	64
3.2 Grafen ve Türevlerini İçeren İletken Polimer Kompozitler	66
3.2.1 Grafen içeren termoplastik esaslı iletken kompozitler.....	66
3.2.2 Grafen içeren termoset esaslı iletken kompozitler	68
3.2.3 Grafen içeren elastomer esaslı iletken kompozitler	68
3.2.4 Grafen içeren termoplastik elastomer esaslı iletken kompozitler	70
4. MATERYAL ve METOD	73

4.1 Kullanılan Kimyasallar.....	73
4.2 Yöntemler.....	74
4.2.1 İndirgenmiş grafen oksit sentezi.....	74
4.2.2 Kompozitlerin hazırlanması.....	76
4.3 Karakterizasyon.....	78
4.3.1 Eriyik akış indeksinin belirlenmesi.....	78
4.3.2 Taramalı elektron mikroskobu analizi.....	78
4.3.3 Geçirimli elektron mikroskobu analizi.....	79
4.3.4 Elektriksel karakterizasyon.....	79
5. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	81
5.1 İndirgenmiş Grafen Oksit Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	81
5.2 Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	83
5.2.1 SEBS-1 polimeri içeren kompozitler.....	83
5.2.1.1 SEBS-1 ve grafit içeren kompozitler.....	83
5.2.1.2 SEBS-1 ve indirgenmiş grafen oksit içeren kompozitler.....	85
5.2.2 SEBS-2 polimeri içeren kompozitler.....	89
5.2.2.1 SEBS-2 ve grafit içeren kompozitler.....	89
5.2.2.2 SEBS-2 ve indirgenmiş grafen oksit içeren kompozitler.....	90
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	97
6.1 Sonuç.....	97
6.2 Öneriler.....	98
KAYNAKLAR.....	99
ÖZGEÇMİŞ.....	103

KISALTMALAR

T_g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T_m	: Erime Sıcaklığı
BBKNT	: Buhar Birikimli Karbon Nanotüp
COPE	: Kopoliesterler
ÇDKNT	: Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
EMI SE	: Elektromanyetik Kalkanlama Verimliliği
FGS	: Fonksiyonelleştirilmiş Grafen Levha
GAB	: Grafit Arakatmanlı Bileşimler
GG	: Genleşmiş Grafit
GN	: Grafit Nanolevha
GNP	: Grafen Nanoplatelet
IIG	: Isıl İndirgenmiş Grafen
IIGO	: Isıl İşleme İndirgenmiş Grafen Oksit
İG	: İşlenmemiş Grafit
İPK	: İletken Polimer Kompozitler
iPP	: İzotaktik Polipropilen
KBÇ	: Kimyasal Buhar Çökeltimi
KMEG	: Kimyasal Olarak Modifiye Edilmiş Grafen
KNT	: Karbon Nanotüp
KS	: Karbon Siyahı
NanoG	: Grafit Nanolevha
ÖİP	: Öz İletken Polimerler
PA6	: Poliamid 6
PC	: Polikarbonat
PMMA	: Poli(metil metakrilat)
PVDF	: Poliviniliden Florür
SAN	: Poli (stiren-ko-akrilonitril)
SBK	: Stiren Blok Kopolimerler
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuğu
SBS	: Stiren Bütadien Stiren
SEBS	: Stiren-Etilen-Bütillen-Stiren
SEBS-MA	: Maleinlenmiş SEBS
SIS	: Stiren İzopren Stiren
SiC	: Silisyum Karbür
SR	: Silikon Kauçuk
TPE	: Termoplastik Elastomer
TPU	: Termoplastik Poliüretanlar
YYPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Bazı TPE'lerin Tg ve Tm değerleri.....	13
Çizelge 2.2 : Birkaç TPE'nin ekstrüzyon proses sıcaklıkları	15
Çizelge 2.3 : SEBS polimeri için verilen enjeksiyon prosesine ait işleme sıcaklıkları.	16
Çizelge 2.4 : Karbon kronolojisi.....	22
Çizelge 2.5 : Sentetik ürünlerin üretilme prosesleri.	24
Çizelge 2.6 : Karbon esaslı malzemelerin özellikleri.	25
Çizelge 2.7 : Doğal grafitin dünya genelinde üretimi.	27
Çizelge 2.8 : Grafitin fiziksel özellikleri.	34
Çizelge 2.9 : Grafitin ısı özellikleri	35
Çizelge 2.10 : Grafitin kimyasal direnç özellikleri	37
Çizelge 2.11 : Proseslerin avantaj ve dezavantajları.	42
Çizelge 4.1 : SEBS matrislerinin genel özellikleri.	73
Çizelge 4.2 : Grafen oksit üretimi sırasında kullanılan kimyasallar.....	73
Çizelge 4.3 : iGO üretimi sırasında kullanılan cihazlar.....	74
Çizelge 4.4 : Kompozit üretimi sırasında kullanılan cihazlar.....	77
Çizelge 4.5 : Kompozit filmlerin üretim koşulları.	77
Çizelge 5.1 : Grafit konsantrasyonuna bağlı olarak kompozitlerin hacimsel özdirençleri.....	84
Çizelge 5.2 : Farklı konsantrasyondaki iGO dolgu maddelerinin elektriksel iletkenliğe olan etkisi	86
Çizelge 5.3 : Farklı konsantrasyonlardaki dolgu maddelerinin elektriksel iletkenliğe olan etkisi.	91
Çizelge 5.4 : Literatürde yer alan kompozitlerin özdirenç değerleri.....	95



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : TPV morfolojisi.....	3
Şekil 2.2 : TPV'ye ait SEM görüntüsü.....	4
Şekil 2.3 : Karbon siyahı içeren EPDM/PP karışımının ışık mikroskobu ile elde edilen görüntüsü.....	5
Şekil 2.4 : TPE'lerde bloklar arası mikrofaz ayrışması.....	7
Şekil 2.5 : TPE sınıflandırması şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.6 : PP/EPDM kauçuk kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.7 : Poliüretan esaslı TPE kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.8 : Poliester esaslı TPE kimyasal yapısı.....	8
Şekil 2.9 : Poliamid esaslı TPE kimyasal yapısı.....	9
Şekil 2.10 : Stiren blok kopolimerlerin kimyasal yapısı a) SBS b) SIS c) SEBS.....	10
Şekil 2.11 : SEBS yapısı.....	10
Şekil 2.12 : SEBS polimerine ait TEM görüntüsü.....	11
Şekil 2.13 : Modül bölgelerinin gösterimi.....	12
Şekil 2.14 : Ekstrüzyon prosesi.....	15
Şekil 2.15 : Enjeksiyon prosesi.....	16
Şekil 2.16 : Basınçla kalıplama prosesi.....	17
Şekil 2.17: Transfer kalıplama prosesi.....	18
Şekil 2.18 : Şişirerek kalıplama prosesi.....	18
Şekil 2.19 : Isı ile şekillendirme prosesi.....	19
Şekil 2.20 : Kalenderleme prosesi.....	19
Şekil 2.21 : Dökümden film elde etme prosesi.....	20
Şekil 2.22 : Film şişirme hattı.....	20
Şekil 2.23 : Tipik karbon nanomalzemelerin hibritleşme halleri.....	23
Şekil 2.24 : Grafit kristallerinin yapısı.....	27
Şekil 2.25 : İstiflenme sırasının bazal düzleme dik olması durumundaki yapı.....	28
Şekil 2.26 : Turbostatik grafitin yapısı.....	29
Şekil 2.27 : Grafitin sınıflandırılması.....	30
Şekil 2.28 : Grafitin kristallerinin 110 ve 112 yönlerindeki ısıl titreşimler genişlikleri.....	34
Şekil 2.29 : Grafitin tabakalaşmış 3 boyutlu (3D) yapısı.....	40
Şekil 2.30 : Grafitin kimyasal modifikasyonu.....	44
Şekil 2.31 : GO yapısı.....	48
Şekil 2.32 : Ara katmanlı bileşimler oluşum aşamaları.....	49
Şekil 2.33 : GG'nin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	49
Şekil 2.34 : Poliasetilen kimyasal yapısı.....	54
Şekil 3.1 : Dolgu maddesi konsantrasyonu (% wt) ile iletkenlik arasındaki ilişki....	61
Şekil 3.2 : GG konsantrasyonuna bağlı olarak öz iletkenlik değişimi.....	62
Şekil 3.3 : Toplam dolgu konsantrasyonuna bağlı öz iletkenlik değişimi.....	63
Şekil 3.4 : GG:KS oranı (50:0 ve 45:0) olan kompozitlerin SEM görüntüleri.....	63

Şekil 3.5 : SEBS (a), SEBS/G5 (b), SEBS/G10 (c), SEBS/G15 (d), SEBS-MA (e) SEBS-MA/G5 (f), SEBS-MA/G10 (g) and SEBS-MA/G15'in optik mikroskop görüntüleri	64
Şekil 3.6 : Kompozitlerin frekanslara bağlı olarak elektriksel özellikleri	65
Şekil 3.7 : Uzamanın öz iletkenliğe etkisi	66
Şekil 3.8 : Konsantrasyon oranına bağlı olarak iletkenlik değişimi	67
Şekil 3.9 : İGO miktarına bağlı olarak kompozitlerdeki öz direnç değişimi	68
Şekil 3.10 : Grafen konsantrasyonuna bağlı öz iletkenlik değişimi	68
Şekil 3.11 : GnP'nin elektriksel özelliklere etkisi	69
Şekil 3.12 : Katkı maddesi oranının öz dirençle ilişkisi	70
Şekil 3.13 : Dolgu maddesi hacimsel oranının yüzey direncine olan etkisi	71
Şekil 4.1 : iGO eldesi	74
Şekil 4.2 : iGO sentez metodu	76
Şekil 4.3 : Kompozit üretimi aşamaları	77
Şekil 4.4 : Kullanılan MFI test cihazı	78
Şekil 4.5 : Yüksek direnç cihazı ve test istasyonu	79
Şekil 5.1 : Grafite ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri	81
Şekil 5.2 : Grafite ait parçacık boyut dağılımı	82
Şekil 5.3 : iGO'ya ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri	82
Şekil 5.4 : iGO'ya ait TEM görüntüleri	83
Şekil 5.5 : Dolgu maddesi konsantrasyonunun grafit/SEBS-1 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi	84
Şekil 5.6 : %40 grafit içeren grafit/ SEBS-1 ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri	85
Şekil 5.7 : Dolgu maddesi konsantrasyonunun iGO/SEBS-1 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi	86
Şekil 5.8 : Grafit ve iGO'nun yüzey alanı/hacim oranının kompozitin içinde oluşturduğu iletken ağ yapısına olan etkisinin şematik olarak gösterimi	87
Şekil 5.9 : % 2 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-1 kompozit.	88
Şekil 5.10 : % 15 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-1 kompozit	88
Şekil 5.11 : % 25 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-1 kompozit	88
Şekil 5.12 : Dolgu madde konsantrasyonunun grafit/SEBS-2 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi	89
Şekil 5.13 : Polimer moleküler ağırlığın kompozit içinde oluşan iletken ağ yapısına olan etkisinin gösterilmesi	90
Şekil 5.14 : % 40 grafit içeren grafit/ SEBS-2 kompozitine ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri	90
Şekil 5.15 : Dolgu maddesi konsantrasyonunun iGO/SEBS-2 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi	92
Şekil 5.16 : % 2 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-2 kompozit	92
Şekil 5.17 : % 15 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-2 kompozit	93
Şekil 5.18 : % 25 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-2 kompozit	93

TERMOPLASTİK ELASTOMER ESASLI KOMPOZİTLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Son zamanlarda esnek polimerik malzemelerin elektriksel iletkenlikleri ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalardan en önemlilerinden birisi de yalıtkan karakterdeki polimerlere iletken katkı maddelerinin eklenmesiyle elektriksel olarak iletken esneme yeteneğine sahip kompozitlerin elde edilmesidir. Bu çalışmada kompozit matrisi olarak termoplastik ve kauçuğa ait özellikleri birarada taşıyan termoplastik elastomer (TPE) sınıfından olan SEBS (stiren-etilen-bütülen-stiren) kopolimeri kullanılmıştır. SEBS polimerinde etilen-bütülen blokları esneklik sağlarken; stiren blokları ikincil etkileşimler ile fiziksel çapraz bağlar oluşturmakta ve bunun sonucunda sert kısımlar olarak adlandırılan bölgeleri oluşturmaktadır.

Elektriksel olarak iletken kompozit yapılar elde etmek için SEBS polimerine grafit ve indirgenmiş grafen oksit gibi karbon esaslı dolgu maddeleri ilave edilmiştir. Çalışmada kullanılan grafit satın alınmış, indirgenmiş grafen oksit ise grafitten bir takım reaksiyonlar sonunda laboratuvarında elde edilmiştir. Bu amaçla proje kapsamında literatürde yaygın olarak kullanılan “Modifiye Hummers Metodu” kullanılmıştır.

Bu yöntemde büyük grafit partikülleri sırasıyla güçlü asit, yükseltgen madde, indirgen kimyasallar ile muamele edilerek süzölmüş ve ardından vakum etüvde kurutulmuştur. Elde edilen indirgenmiş grafen oksitin yapısı taramalı elektron mikroskobu ve geçirmeli elektron mikroskobuyla incelenmiştir.

Kompozitler üç adımda üretilmiştir. İlk adımda polimer çözgünde çözülmüştür. İkinci adımda dolgu maddeleri önce çözgen ile sonra da polimer çözeltisi ile yüksek kayma hızına sahip karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışımdan çözeltiden dökme yöntemine göre filmler elde edilmiştir. Çözgenin uzaklaştırılması sonunda elde edilen kompozit malzeme sıcak pres ile ısı ve basınçla kalıplama yöntemi göre homojen film formuna sokulmuştur. Üretilen kompozit filmlerin elektriksel ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve birbirleriyle kıyaslanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre, bir kompozitin elektriksel iletkenliği polimer ve dolgu maddesinin türünden etkilenmektedir.



INVESTIGATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC ELASTOMER BASED COMPOSITES

SUMMARY

Recently, a lot of research has been carried out about electrical conductivity of flexible polymeric materials. One of the most important research is to manufacture electrically conductive flexible composites by addition of conductive fillers into the electrically insulating polymers. In this study, styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) which is a member of thermoplastic elastomer (TPE) family was used as a composite matrix. In SEBS while flexibility is obtained by ethylene- butylene block; styrenes form physical crosslinks with secondary interactions and lead to formation of rigid regions.

In order to obtain conductive composite structures carbon based fillers, such as graphite and reduced graphene oxide were added into SEBS polymer. Graphite was bought; reduced graphene oxide was prepared from graphite in the laboratory as a result of some reactions. For this aim, “modified Hummers Method” was used. In this method, large graphite particles were exposed to strong acid – oxidizing agent – and reducing agent, respectively and filtered then dried in a vacuum oven. Morphology of reduced graphene oxide was investigated by scanning electron microscopy and transmission electron microscopy.

Composites were basically fabricated by three steps. In the first step, polymer was dissolved in the solvent. In the second step, fillers were mixed with the solvent that followed by addition of the polymer solution and further mixing by a high shear mixer. Films are formed by solution casting of the mixture. After evaporation of the solvent, homogeneous films were obtained by a hot press. Electrical and morphological properties of composites were investigated and composites were compared in terms of polymer and filler type.

According to results, electrical conductivity and morphology of a composite is affected by polymer and filler type.



1. GİRİŞ

Son zamanlarda yapılan çalışmalarda elektriksel açıdan yalıtkan olan polimerlere iletken dolgu maddeleri eklenerek üretilen kompozitlerin birçok farklı alanda kullanıldığı görülmektedir. Bir polimer çeşidi olan termoplastik elastomerler ise yapısında bulundurduğu hem sert hem de elastik bloklar sayesinde yüksek mekanik dayanım ve elastikiyet özelliklerini bir arada taşımaktadır. Yapılan çalışmada iletken dolgu maddesi olarak grafit ve indirgenmiş grafit; matris olarak da termoplastik elastomer sınıfından (stiren-etilen-bütülen-stiren) (SEBS) kullanılmıştır. Böylece iletken, esnek ve mekanik dayanımı yüksek bir kompozit elde edilmiştir.

1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, yüksek elastikiyetlik sergileyen termoplastik elastomerlere, iletken dolgu maddesi ilavesi ile iletken özelliğe sahip, esnek polimer kompozitlerin geliştirilmesi ve karakterize edilmesidir. Bu amaçla tez çalışmasında polimer matris olarak triblok kopolimer olan stiren-etilen-bütülen-stiren (SEBS) ve farklı oranlarda karbon esaslı dolgu maddesi olan grafit ve indirgenmiş grafen oksit (iGO) kullanılmıştır. Tez kapsamında üretilen iGO'nun morfolojik özellikleri, kompozitlerin ise elektriksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir.

2.TEORİK BİLGİ

2.1 Termoplastik Elastomerler

1960'lı yıllarda hayatımıza girmeye başlayan termoplastik elastomerler (TPE), hem kauçuk hem de termoplastiklerin özelliklerine sahip olan polimerlerdir. TPE'ler kauçuk gibi elastikiyet gösteren; termoplastikler gibi ısı ile işlenebilen polimerik malzemelerdir. Klasik bir TPE erime sıcaklığının altında kauçuk gibi elastiktir. Bu davranışın nedeni TPE'lerin sahip oldukları kimyasal yapı ve morfolojisidir. Bunun yanında TPE'ler yeniden işlenebilme özelliğine de sahiptir. Yeniden işlenebildiği için termoset kauçukların aksine defalarca kullanılabilir. Bu yüzden hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli avantajlar sağlamaktadır ve termoset kauçuklara kıyasla tüketim açısından endüstride daha yüksek bir büyüme hızına sahiptir (Drobny, 2007).

2.1.1 Termoplastik elastomerlerin sınıflandırılması:

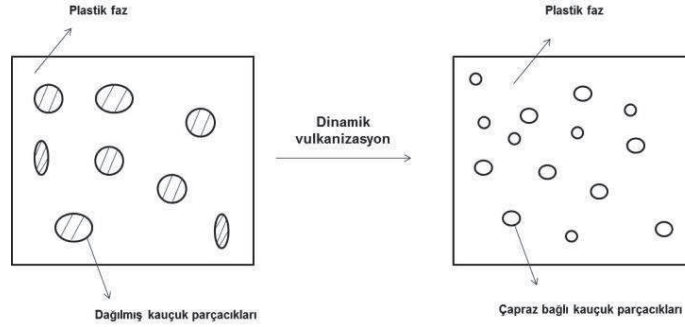
Üç temel TPE çeşidi bulunmaktadır:

- a) Termoplastik vulkanizeler olarak adlandırılan vulkanize kauçuk/plastik karışımları
- b) Kauçuk/plastik karışımları ve
- c) Blok kopolimerler

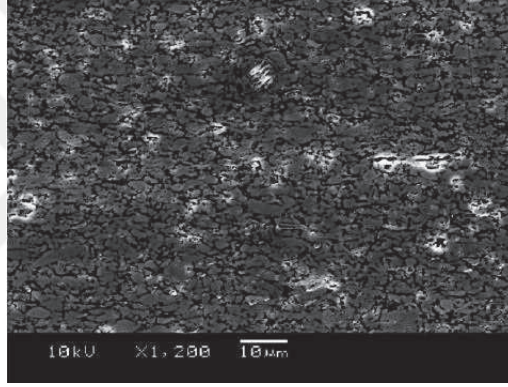
a) Vulkanize kauçuk/plastik karışımları:

Termoplastik vulkanizeler (TPV), ilk olarak Fisher tarafından gerçekleştirilen dinamik vulkanizasyon işlemi ile hazırlanmıştır fakat Fisher etilen propilen dien monomer (EPDM) kauçuk fazını tam kürleştirememiştir. Coran ve Patel, polipropilen (PP) kullanarak tam olarak kürleşmiş EPDM/PP TPV elde etmeyi başarmıştır. TPV, bir termoplastik ile tam olarak çapraz bağlanmış kauçuğun (örneğin vulkanize) karışımından oluşmaktadır. Burada termoplastik sürekli faz olup çapraz bağlı kauçuk onun içinde dağıtılmış fazdır. TPV eldesinde kullanılan dinamik vulkanizasyon yönteminde kauçuk, termoplastik faz ile karıştırma işlemi süresince çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmektedir. Kauçuk fazın çapraz bağlanma oranı hemen hemen % 100 olup bu yüzdelik değerin 95'in üzerinde olması gerekmektedir.

Böylece iyi bir akma direnci ve eski haline dönme (rezilyans) özellikleri gözlenmektedir. Vulkanizasyon işleminden ötürü TPV'lerin özellikleri termoset kauçuklara benzemektedir. Şekil 2.1'de TPV morfolojisi basitçe gösterilmektedir (Drobny, 2007).



Şekil 2.1 : TPV morfolojisi (Drobny, 2007).



Şekil 2.2 : TPV'ye ait SEM görüntüsü (Ellul ve diğ, 2004).

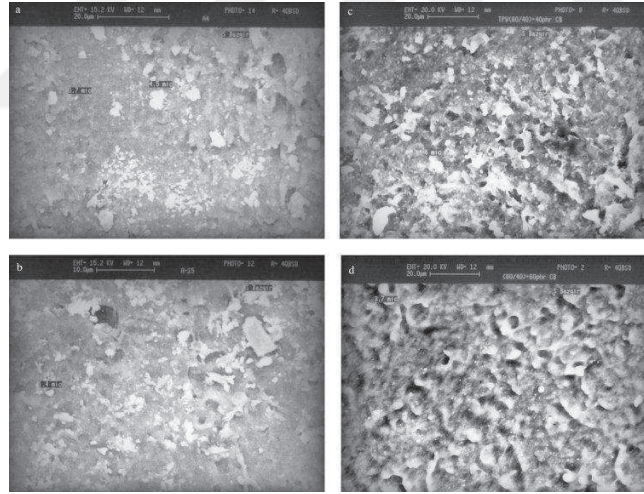
TPV esaslı ürünler ekstrüzyon veya enjeksiyonla kalıplama yöntemleriyle üretilmektedirler ve genellikle elastomerik eşyalar, polipropilen ve polietilen (PE) plastiklerde darbe mukavemeti artırıcı olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında otomotiv endüstrisinde hortum kaplamaları, contalar, bagaj ve pencere contaları, vibrasyon emiciler, ateşleme tertibatı bileşenlerinde; inşaat uygulamalarında tavan ve yer dekorasyonu, pencere profillerinde; elektrik- elektronik alanında ise; kablo izolasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Drobny, 2007).

b) Kauçuk/plastik karışımları:

Termoplastik elastomer eldesinde kullanılan ilk yöntemlerden biri de kauçuk ve termoplastik bir polimerin karıştırılmasıdır. Bu tür yapılarda termoplastik faz sürekli fazdır. Kauçuk ve polimer birbirleriyle uyumsuz olduğu için faz ayrılması meydana gelmektedir. En çok bilinen kauçuk/polimer karışımı, PP ile EPDM veya PP ile etilen-propilen kopolimer (EP) kauçuğu karışımı olup termoplastik olefin (TPO)

olarak adlandırılmaktadır. Bu polimerler uyumsuz oldukları için faz ayrışması birçok durumda kaçınılmazdır. Bu yüzden bazı TPO çeşitlerinde EPDM kauçuğu kısmen ya da az oranda çapraz bağ içermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta TPO'nun kauçuk faz morfolojisinin kolaylıkla ayarlanamamasıdır. Kauçuk faz tam olarak çapraz bağlanmadığı için yer yer yığılmalar, faz ayrışmaları gözlenmekte veya yüksek kayma hızında gerçekleşen proses sırasında parçalanmalar meydana gelmektedir. Kauçuk parçacıklarının şekli de değişime uğrayabilmektedir. Bu da TPO'ya kolayca akma ve işlenebilme özelliği sağlamaktadır. Enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyon ile pürüzsüz yüzeyli ürünler elde edilebilmektedir (Drobny, 2007).

Kauçuk/plastik karışımları (özellikle TPO'lar) düşük fiyatlı malzemelerdir. Sıcaklıkların çok yüksek olmadığı kullanım alanlarında rahatlıkla kullanılabilirler. Karışımların eldesinde kullanılan polimerler kendi aralarında uyumsuz ise hidrokarbon esaslı yağlar kullanılarak uyumlaştırma yapılabilmektedir. Şekil 2.3'te bir TPO çeşidine ait SEM görüntüsü verilmiştir (Shukla ve Mathur, 2000).



Şekil 2.3 : Karbon siyahı içeren EPDM/PP karışımının ışık mikroskobu ile elde edilen görüntüsü (Shukla ve Mathur, 2000).

c) Blok kopolimerler:

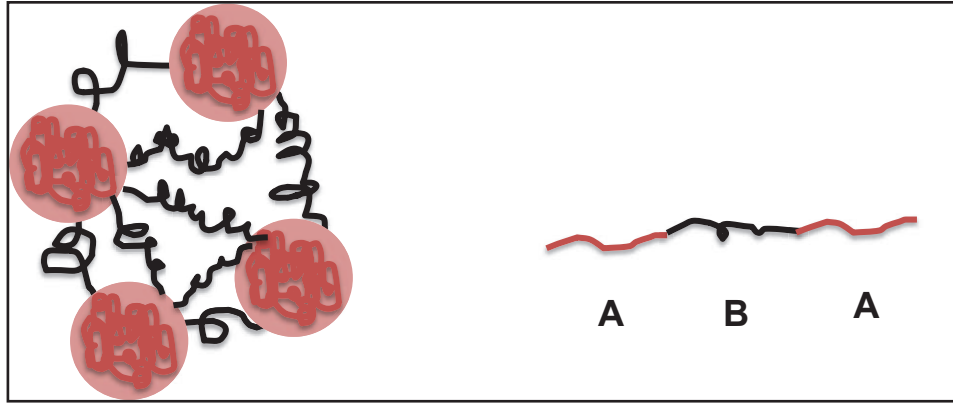
TPE'lerin bir diğer türü de blok kopolimer esaslı olanlardır. Üretilen ilk TPE'lerde kullanılan kopolimer molekülleri multi veya üçlü kopolimerik yapıya sahip idi. Bu yapıya sahip kopolimerin uç bloğu kristalleşmekte ve erime sıcaklığının altında kopolimer molekülleri birbirlerine bağlanmaktadır. Böylece çapraz bağlı bir ağ elde edilir. Kristalleşen bloklar arasında amorf ve oda sıcaklığında kauçuğumsu özellikler gösteren merkez blok bulunmaktadır. Bu kauçuğumsu blok kristalleşmez ve daha

yumuşak olan sürekli fazı oluşturur. Kauçuğumsu zincirler ve bunların oluşturduğu faz, kristalin alanlar sayesinde bir arada bulunmaktadır. Böylece kopolimer zincirlerinin kristalin kısımları bir nevi sabit, rijit merkezleri oluşturmaktadır. TPE kopolimer deforme olduğunda sert bölgeler özelliklerini büyük oranda korurken yumuşak kauçuğumsu bölgeler kolayca deforme olmaktadır. Bu alanlar çok fazla deformasyona maruz kalmadığı sürece malzeme eski özelliğine kolayca geri dönebilmektedir. Erime sıcaklığının üzerine çıktığında termoplastik bloklar akmaya başlamaktadır. Bu sayede erime sıcaklığında TPE'ler rahatlıkla işlenebilmektedir (Drobny, 2007).

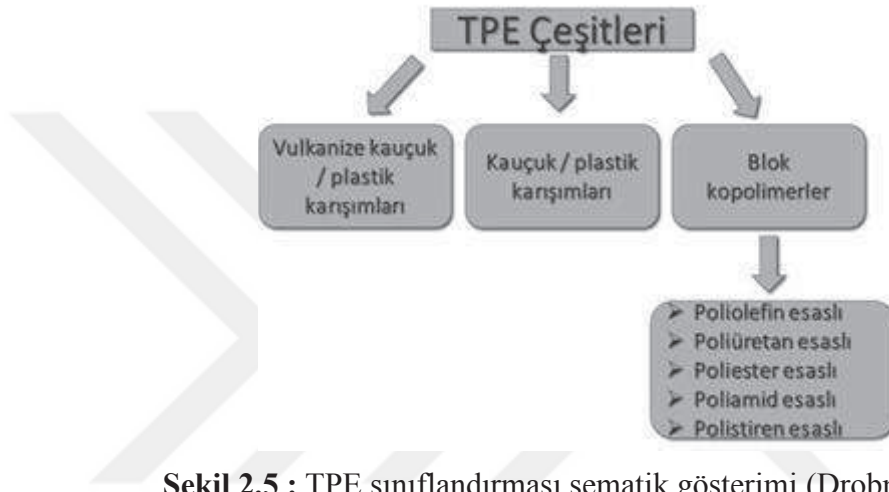
En basit şekliyle TPE malzemeleri X-Y-X blok kopolimer şeklinde gösterilmektedir. Burada X, oda koşullarında sert termoplastiği temsil etmekte olup yüksek sıcaklıklara çıktıkça yumuşamaya başlarken Y de elastomerik fazdır. X'e polistiren, polietilen, polipropilen Y'ye ise polidimetilsiloksan, polibütadien, poliizopren ve poli (etilen-propilen) örnek olarak verilebilir. Birçok polimer çifti farklı yüzey enerjilerine sahip olmalarından dolayı termodinamik açıdan birbirleriyle uyumsuzdur ve sıcaklık artırıldığında faz ayrılması gözlenmektedir. Bu yüzden TPE'ler belli sıcaklık değerinden sonra ısıya karşı direnç gösterememeye başlamaktadır (Drobny, 2007).

X-Y, Y-X-Y (X sert termoplastik; Y ise yumuşak elastomerik faz) gibi yapıya sahip kopolimerler termoplastik elastomer olarak adlandırılmaz. Çünkü TPE'ler belli sıcaklık değerlerinde kararlı yapıda olmalıdır ve elastomer bloğun uçları sert blok tarafından hapsedilmelidir. Bu yüzden Y-X-Y yapısı ile oluşturulan malzemeler vulkanize olmamış sentetik kauçuklar gibi çok zayıf mekanik özellikler göstermektedirler (Drobny, 2007).

TPE blok kopolimerin basit bir gösterimi Şekil 2.4'te verilmiştir. Birbiriyle uyumsuz olan termoplastik ve elastomer bloklar arasında mikro faz ayrılması gözlenmekte ve bu yüzden termoplastik zincirler, fiziksel çapraz bağlar oluşturup küre-misel şeklindeki sert kısımları oluşturmaktadır. Her elastomer zinciri amorf halde bu rijit termoplastik kümelerle birbirine bağlıdır, yani bu sert bloklar, orta elastomerik blok için adeta bir çapraz bağ görevi görmektedir. Tüm TPE blok kopolimerler bu davranışı göstermektedir. Blok kopolimerler sahip oldukları kimyasal yapıya göre farklı sınıflara ayrılmaktadır (Drobny, 2007).

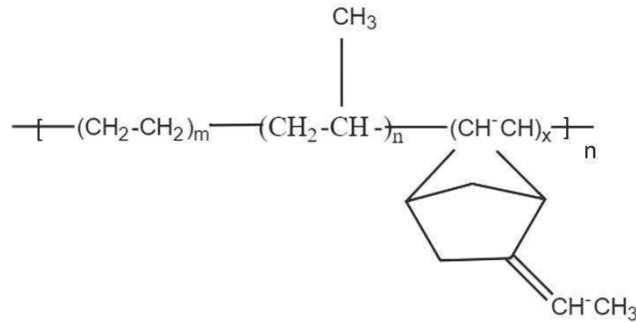


Şekil 2.4 : TPE'lerde bloklar arası mikrofaz ayrışması (Drobny, 2007).



Şekil 2.5 : TPE sınıflandırması şematik gösterimi (Drobny, 2007).

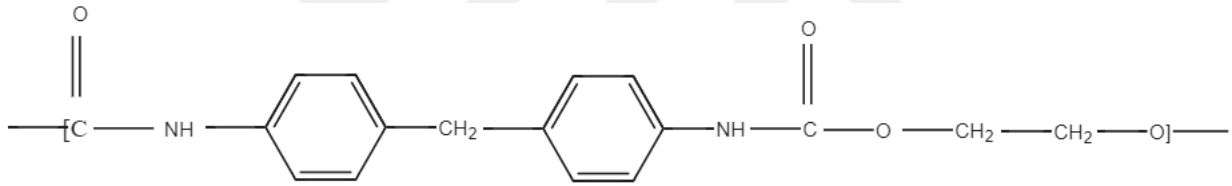
Poliolefin Esaslı Blok Kopolimerler: Bu TPE grubu oldukça yenidir. Genellikle bu grup poli alkenler olarak da adlandırılmaktadır. Poliolefinler uzun hidrokarbon zincirlerine sahiptir. Genel formülü C_nH_{2n} olan alken monomerinin reaksiyonuyla elde edilmektedir. En sık kullanılan çeşitleri ise düşük ve yüksek yoğunluklu polietilen, polipropilen ve polimetilpentendir Amin (2007a), Amin (2007b). Şekil 2.6'da da poliolefin esaslı TPE olan PP/EPDM kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 2.6 : PP/EPDM kauçuk kimyasal yapısı ("Kumho Polychem," 2017).

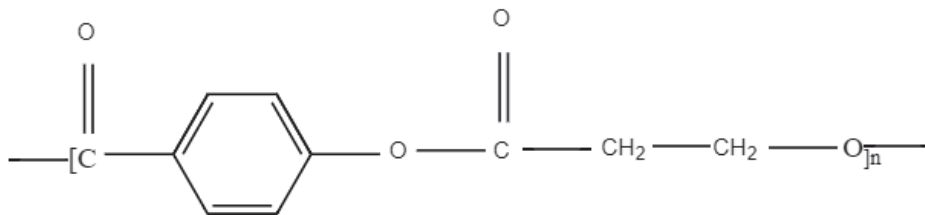
Poliolefin blok kopolimerleri şeffaf ve amorfudur. Kimyasal olarak inert, aşırı esnek, toksik değil ve çok hafiftir. Tüm çözücülere karşı dirençlidir. Camsı geçiş sıcaklıkları 140°C'nin üzerinde olabilmektedir. Şekillendirme için genellikle enjeksiyonla kalıplama yöntemi kullanılmakta olup film veya kablo gibi malzemeler üretilmektedir. Filmler genellikle gıdaların ve ilaçların blister formunda ambalajlanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca kamera lensleri, projektör, LCD monitörleri, kontakt lens ve sağlık alanında kullanılan takviyelendirilmiş tüp veya borularda da kendine yer bulmaktadır Amin (2007a), Amin (2007b).

Poliüretan Esaslı Blok Kopolimerler: Amorf polimerlerdir. Yüksek ve düşük sıcaklıklarda performansları oldukça iyi olup elastik ve şeffaftırlar. Camsı geçiş sıcaklıkları 190°C'nin üzerinde olabilmektedir. Şekil 2.7'de poliüretan esaslı TPE çeşidine örnek verilmiştir. Sert ve yumuşak segmentler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmıştır. TPE'lerin bu çeşidi mekanik darbe, yağ, makine yağı ve aşınmaya karşı çok iyi dayanıma sahiptir Amin (2007a), Amin (2007b).



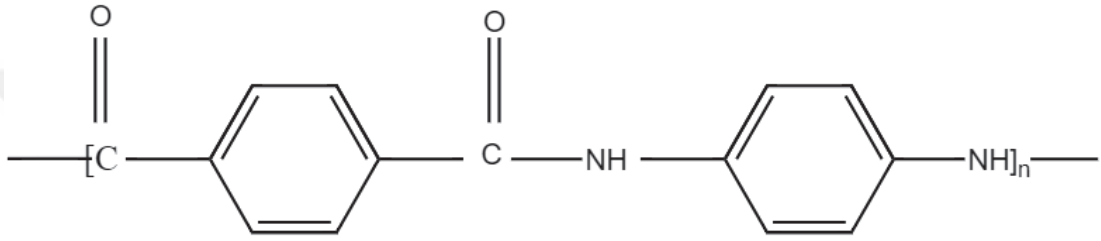
Şekil 2.7 : Poliüretan esaslı TPE kimyasal yapısı ("Quora," 2017).

Poliester Esaslı Blok Kopolimerler: Poliester isimlerini sahip oldukları ester grubundan almaktadır. Kopolimerler şeffaf ve kristalindir. Camsı geçiş sıcaklıkları 185-220°C'yi geçebilmektedir. Şekil 2.8'de poliester esaslı TPE'ye örnek verilmiştir. Mekanik ve çekme dayanımları çok iyidir. Hemen hemen tüm çözücü ve kimyasallara karşı dayanıklıdır. Ucuz olmakla beraber büyük hacimde üretilmektedirler. Maliyetleri düşüktür ve endüstriyel, ticari, medikal alanlar ve içecek sektöründe sıklıkla kullanılmaktadırlar Amin (2007a), Amin (2007b).



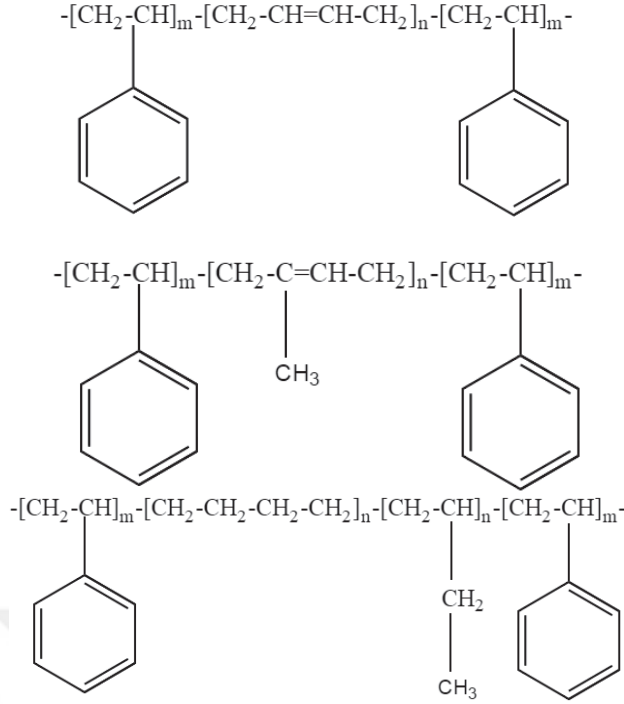
Şekil 2.8 : Poliester esaslı TPE kimyasal yapısı ("Plastics Europe," 2017).

Poliamid Esaslı Blok Kopolimerler: Tekrarlanan amid birimlerinden oluşmakta olup her biri farklı elastomere bağlanmaktadır. Amid grubunun genel formülü CONH_2 şeklindedir. Şekil 2.9’da poliamid esaslı TPE’ye örnek verilmiştir. Poliamidler (PA) amorf ve opaklardır. Sıcaklık, elektriksel ve mekanik gerilim, ateş ve kimyasallara karşı çok iyi dayanım gösterirler. Camı geçiş sıcaklıkları $220\text{-}275^\circ\text{C}$ ’yi geçebilmektedir. En sık kullanılan poliamid çeşitleri PA6, PA 6.6 (ya da Nylon), Kevlar ve PA 4.6’dır. PA’lar yüksek sıcaklıklarda yüksek akışkanlık özelliği gösterirler ve bu sebeple de ince parçaların kalıplanması için en iyi yöntem enjeksiyonla kalıplama yöntemidir Amin (2007a), Amin (2007b).



Şekil 2.9 : Poliamid esaslı TPE kimyasal yapısı ("Plastics Europe," 2017).

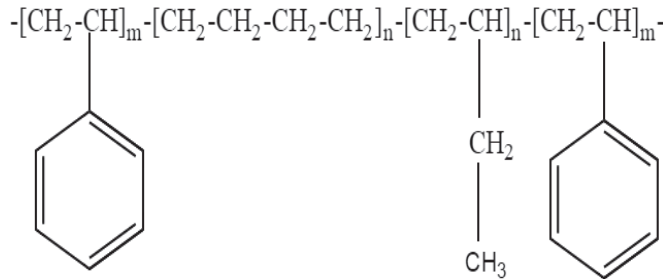
Polistiren Esaslı Blok Kopolimerler: Poli Stirenler, TPE’lerin en geniş sınıfıdır. Farklı sertlik değer aralıklarında üretilebilmektedir. Stirenik blok kopolimerler opak ve amorfür. Sahip oldukları elastomerik segmentler kısa zincirlerden oluşmaktadır. Çok ucuz olmakla birlikte köpük ve ambalaj sektöründe kullanılmaktadırlar. Polimerinin camı geçiş sıcaklığı 95°C ’nin üzerinde olabilmektedir. Polar çözücülere karşı dayanım gösterirlerken polar olmayan çözücülerde çözünürler. Stiren ile bütadien, izopren ile de etilen-bütilen sıklıkla kullanılmaktadır. Bu yapılar da Şekil 2.10’ da verilmiştir Amin (2007a), Amin (2007b).



Şekil 2.10 : Stiren blok kopolimerlerin kimyasal yapısı a) SBS b) SIS c) SEBS (Kear, 2003).

SEBS Yapısı ve Genel Özellikleri

SEBS (stiren-etilen-bütülen-stiren) ısıl bozunma ve ultraviyole ışınlarına karşı mükemmel direnç gösteren üç bloklu kopolimer olan termoplastik bir elastomerdır. Şekil 2.11’de görüldüğü gibi stiren ve etilen-bütülen bloklarından oluşmaktadır. Yapısında bulunan etilen-bütülen blokları elastomerik özellik kazandırırken, stiren blokları birbirleri arasında oluşturdukları fiziksel çapraz bağlar sayesinde sert fazı oluşturmakta malzemeye mekanik dayanım sağlamaktadır. SEBS yaygın olarak biyomimetik jellerde, darbe absorlayıcı ürünlerde, yapıştırıcılarda, sensörlerde, kaplama ve kablo yalıtımı gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bu uygulamaların yanında çeşitli yapısal modifikasyonlar ve/veya karışımlar ile performansı geliştirilebilmektedir (Niu ve diğ, 2013).



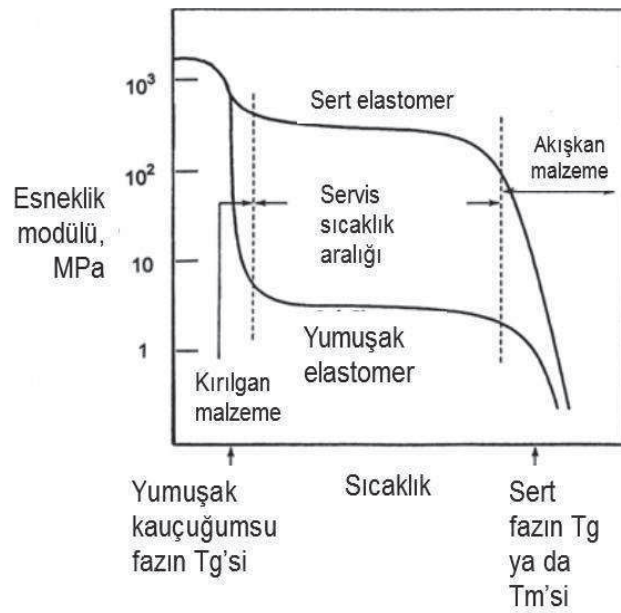
Şekil 2.11 : SEBS yapısı (Kear, 2003).

mekanik özellikleri farklı olduğu için TPE'nin nihai mekanik özelliği birçok değişkene bağlı olmaktadır Amin (2007a), Amin (2007b).

Aynı molekül ağırlıklara sahip homopolimerlere kıyasla TPE'ler daha yüksek erime noktası ve çekme dayanımına sahiptir. Bunun sebebi, daha önce açıklanmış olan iki fazın bulunmasıdır. Termoplastik içeriği ve moleküler ağırlığı sabit tutulup elastomer oranı değiştirilirse termoplastiğin çekme dayanımında önemli bir değişme gözlenmemektedir. Bu da çekme dayanımının kullanılan elastomer içeriğinden bağımsız olduğunu göstermektedir. Çekme dayanımı kullanılan elastomerin bileşimi, sert fazın oranı ve fazların birbiri ile olan etkileşimleri ile ilişkilidir. Sert faz arttırıldıkça ürün ilk önce kuvvetli kauçuk daha sonra derimsi ve son olarak da sert esnek plastik hale dönüşmektedir Amin (2007a), Amin (2007b).

Sert fazın oranı ayrıca TPE'nin erime noktası ve ısı kararlılığını da etkilemektedir. TPE yapısında bulunan elastomerin miktarı ve çeşidi kimyasal dayanımında önemli rol oynamaktadır. Etilen gibi polar elastomerler de yağ direncini arttırmaktadır (Drobny, 2007).

Her malzemede olduğu gibi TPE'ler arasında da özellikler bakımından farklılıklar bulunmaktadır. Bazıları çok yumuşak ve kauçuğumsu iken bazıları daha sert ve toktur. Bu farklılığın temel sebebi, TPE'nin yapısında bulunan blokların cinsi ve oranıdır. Bu yüzden bir TPE'nin belirli sıcaklık aralığında modülü incelendiğinde üç farklı bölge ile karşılaşmaktadır (Drobny, 2007).



Şekil 2.13 : Modül bölgelerinin gösterimi (Drobny, 2007).

Çok düşük sıcaklıklarda her iki faz da serttir ve bu yüzden malzeme kırılığandır. Daha yüksek sıcaklıklarda elastomer faz yumuşamaya başlamakta ve TPE klasik vulkanize kauçuğa benzemektedir. Sıcaklık biraz daha artırıldığında, modül sabitlenmekte ve TPE akışkan hale gelmektedir. Bu sebepten TPE'lerde işlenebilirlik açısından iki önemli sıcaklık vardır. Düşük servis sıcaklığı elastomer fazın camı geçiş sıcaklığı (T_g)'sine, daha yüksek servis sıcaklığı ise sert fazın T_g ve erime sıcaklığına (T_m) bağlıdır. Ticari TPE'lerdeki farklı fazların T_g ve T_m değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir (Drobny, 2007).

Çizelge 2.1 : Bazı TPE'lerin T_g ve T_m değerleri (Drobny, 2007).

Termoplastik Elastomer Çeşitleri	Yumuşak, kauçuğumsu faz T_g (°C)	Sert faz T_g veya T_m (°C)
Polistiren/elastomer blok kopolimerleri		
S-B-S	-90	95 (T_g)
S-I-S	-60	95 (T_g)
S-EB-S ve S-EP-S	-60	95 (T_g) ve 165 T_m^a

2.1.3 Termoplastik elastomerlerin elektriksel özellikleri

Elektrik iletim sistemlerinde yalıtkan malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Elektriksel açıdan yalıtkan olan bir malzemenin performansı dielektrik bozunma dayanımı ile belirlenmektedir. Bu bozunma dayanımı frekans, uygulanan voltajın dalga şekli, nem miktarı, sıcaklık, kısmi yükler, malzemenin safsızlığı, kalınlığı, dielektrik sabiti ve hacimsel öz direncine bağlı olarak değişmektedir Amin (2007a), Amin (2007b).

Bir malzemenin elektriksel yalıtım amaçlı kullanılabilmesi için düşük öz ağırlık, iyi mekanik, kimyasal ve ısıl dayanımlı, yüzey sızdırma direnci yüksek, hidrofobik, kolay işlenebilme gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu özelliklerin hepsi TPE'lerde bulunabilmektedir. TPE malzemelerden önce 1960'lı yıllarda elektriksel yalıtım amaçlı etilen-propilen dien monomer (EPDM) kullanılmaktaydı. Kısa zamanda EPDM'nin kısa sürede özelliklerini kaybettiği ve bu alan için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. 1980'li yıllara kadar ise etilen-propilen kopolymer (EPR) ve silikon kauçuk (SiR) kullanılmıştır. Nihayet 90'lı yılların sonuna doğru da TPE'ler ilgi görmeye başlamıştır. Bu malzemeler özellikle iç ve dış uygulamalar,

makine ve kablo yalıtımlarında sıklıkla kullanılmaktadır Amin (2007a), Amin (2007b).

Elektriksel uygulama alanlarında olefinik blok kopolimerler büyük rağbet görmektedir. Bunlar arasında PE esaslı olanlar, yüksek ve orta voltajlı yeraltı kablolarının yalıtımında kullanılmaktadır Amin (2007a), Amin (2007b).

Poliester ve poliamidler genellikle bobinlerin iletken kablolarının dışlarının kaplanmasında ve elektrikli cihazlarda kullanılmaktadır. Motor üretiminde cam takviyeli poliamid ve poliester esaslı TPE'ler kullanılabilir. Poliester esaslı TPE'lerin boyutsal kararlılıkları iyi olmakla beraber ısıl deformasyona sebep olan etkenlere karşı da yüksek direnç göstermektedirler Amin (2007a), Amin (2007b).

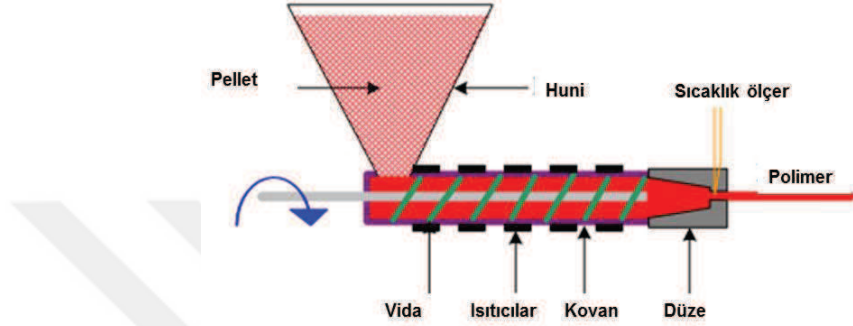
2.1.4 Termoplastik elastomerlerin işlenmesi

TPE esaslı ürünler termoplastik malzeme işleme proses teknikleri kullanılarak üretilmektedir. Bu üretim aşamaları sert termoplastik malzemelerinkine çok benzemektedir. TPE'nin kullanılan prosese uyumluluğunu ve reolojik davranışlarının iyi bir şekilde analiz edilmesi ile ekonomik ve uygun bir üretim prosesi geliştirilebilmektedir (Kear, 2003).

Termoplastik malzemelerin işlenmesinde kullanılan proseslerin TPE'ler için de uygun olması bu malzemelerin en önemli avantajlarından. Malzeme eritilir, şekil verilen kalıba gönderilir ve hızlıca soğutulur. TPE'lerin sahip oldukları kimyasal ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak farklı reolojik özellikler sergilemektedirler. Reolojik davranışlara göre işleme koşulları belirlenmektedir. TPE'lerin büyük bir kısmı yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Bazı TPE'ler de termoplastik polimerler gibi, düşük kesme deformasyon hızlarında Newtonian davranış sergilemektedir. Bu davranış da TPE'lerin düşük kesme hızlarında akma ve kolayca deforme olabilme özelliği sağlamaktadır ve bu durum sonucu oluşan düşük viskozite enjeksiyonla kalıplamada istenen bir özelliktir (Kear, 2003).

Ekstrüzyon: Ekstrüzyon prosesi neredeyse tüm TPE'lere uygulanmaktadır. Ekstrüzyon prosesi ile yüksek hacimli TPE üretimi yapılabilmektedir. Bu yöntemde hammadde eritilerek şekillendirilmektedir. En yaygın ekstrüzyon teknikleri film ve levha ekstrüzyonu, üfleme ve döküm ile film ekstrüzyonu, koekstrüzyon ve ekstrüzyonla kaplamadır. Bu yöntemle elde edilen ürünler film, levha, boru ve profil gibi şekillere sahiptir. İşlem temelde, malzemenin erime sıcaklığının üzerinde

eritilerek kuvvet uygulanıp kafadan geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Ekstrüder ısıtılır ve kovan içerisinde bir veya birkaç vida dönmektedir. Proses sırasında vidanın üç temel görevi vardır: huniden beslenen hammaddeyi kovam ucuna doğru taşımak; malzemeyi eritme, karıştırma ve homojen hale getirme; erimiş haldeki malzemeyi kafaya doğru iletmek. Daha sonra eriyik belli kesit alanına sahip kafada şekillendirilir. Şekil 2.14’de ekstrüzyon prosesi gösterilmiştir (El-Sonbati, 2012).



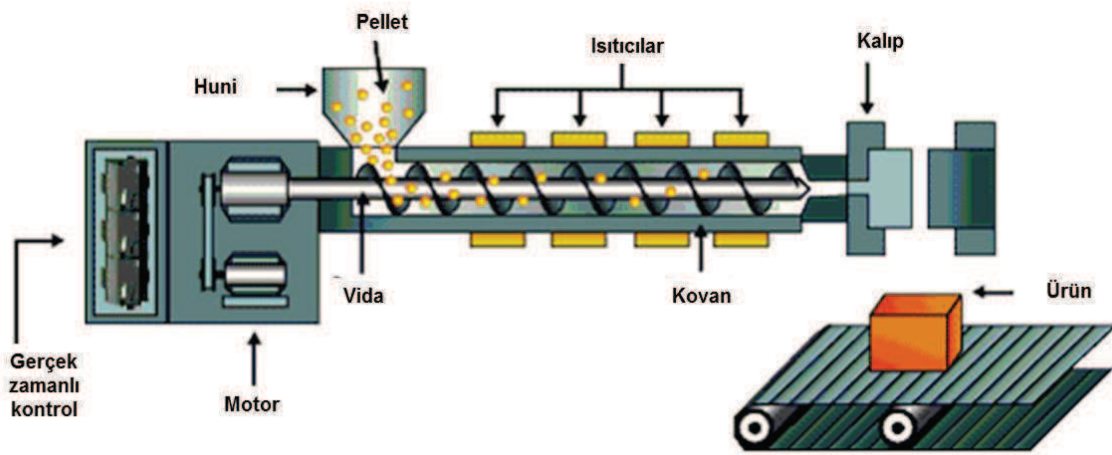
Şekil 2.14 : Ekstrüzyon prosesi ("The Principle of Thermoforming," 2017).

Sert termoplastiklere uygulanan üretim metotlarının TPE'lere de uygulanması sırasında genellikle sert fazı oluşturan termoplastik polimerin işleme koşulları göz önünde bulundurulmaktadır. Bu yöntemlere örnek olarak da ekstrüzyon, enjeksiyonla (ko-enjeksiyon, gaz veya sıvı destekli enjeksiyon) kalıplama ve şişirerek kalıplama verilebilir. Çizelge 2.2’de SEBS polimeri için verilen enjeksiyon prosesine ait işleme sıcaklıkları verilmektedir (El-Sonbati, 2012).

Enjeksiyonla Kalıplama: Büyük hacimde üretim yapılabildiği için TPE'nin şekillendirilmesinde en sık kullanılan yöntem enjeksiyonla kalıplamadır. Bu proseste yüksek basınçlara gereksinim olduğundan kalıp ve makine oldukça pahalıdır. Bu yöntemle kompleks parçalar elde etmek mümkündür. Temel prensibi ise: hammadde ekstruderde eritilir, vidalarla ileriye doğru itilir ve ürün ile aynı şekle sahip kalıba gönderilir. Ürüne şekil verme ve soğumasını sağlama amacıyla kalıplar kapanır. İşlem bittikten sonra kalıplar açılarak ürün dışarı alınır. Şekil 2.15’te enjeksiyonla kalıplama yöntemi verilmiştir. Büyük konteynır, araba çamurluğu gibi ürünler elde edilebilmektedir (El-Sonbati, 2012).

Çizelge 2.2 : Birkaç TPE'nin ekstrüzyon proses sıcaklıkları (El-Sonbati, 2012).

Bölge	Sıcaklık (°C)	Sıcaklık (°C)
	SEBS (72 Shore A)	TPU
Besleme	80-100	160-180
Kovan bölgesi 1	220-232	160-180
Kovan bölgesi 2	220-232	170-190
Kovan bölgesi 3	220-232	180-210
Kafa	220-235	180-220
Eriyik	190-232	185-220



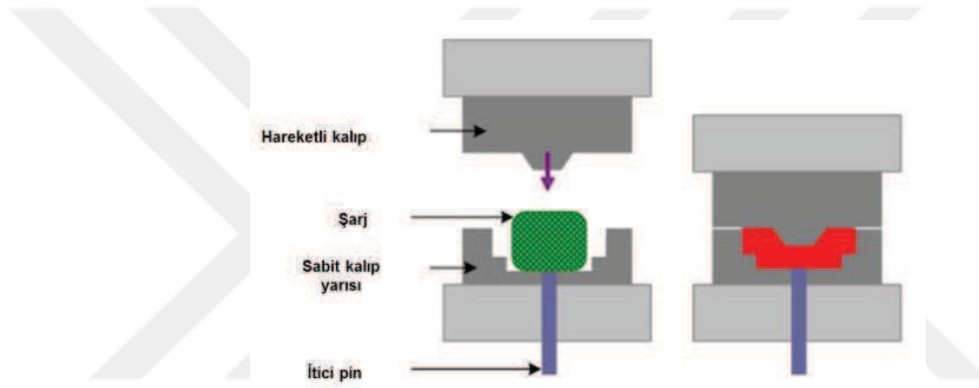
Şekil 2.15 : Enjeksiyon prosesi ("Awesome Dice Blog," 2017).

Çizelge 2.3 : SEBS polimeri için verilen enjeksiyon prosesine ait işleme sıcaklıkları (El-Sonbati, 2012).

Bölge	Sıcaklık (°C) SEBS (45-60 Shore A)
Besleme / kovanın arka kısmı	175-190
Merkez kovan	190-200
Ön kovan	200-220
Meme	200-220
Eriyik	190-220
Kalıp	43-55

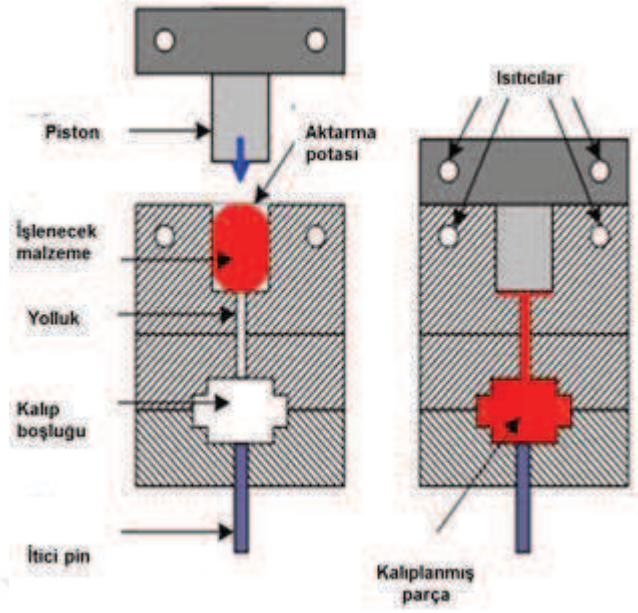
Basınçla Kalıplama: Plastik parçaların kalıplanmasında ilk kullanılan yöntemlerdendir. Buna rağmen enjeksiyonla kalıplamaya kıyasla daha az tercih edilmektedir. Şekil 2.16'da basınçla kalıplama yöntemi gösterilmiştir. Bu yöntemde, toz veya pelet haldeki hammadde ısıtılmış ve açık kalıp yarımına konur. Bu kalıp yarımı üstteki kalıp parçası ile kapatılır. Kalıbın her yerine eşit dağılacak şekilde

basınç uygulanır. Yüksek basınç ve sıcaklığa maruz kalan malzeme yumuşayıp erimeye başlar. Böylece kalıp tamamen eriyik ile doldurulur. Kalıba soğutma yapılarak malzemenin sertleşmesi sağlanır. Daha sonra ürün dışarıya alınır. Bu yöntemde iyi düşünülmesi gereken faktörler şu şekildedir: yeterli miktarda malzeme, malzemeyi ısıtmak için gerekli olan minimum enerji, uygun ısıtma tekniği, ısıtma süresi, uygun şekli verebilmek için gerekli olan basınç ve hızlı soğumaya olanak sağlayan kalıp şeklidir. Sıkıştırarak kalıplamada TPE'lerin yüksek erime noktalarından ötürü daha uzun ısıtma ve soğutma süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Bir plaka ısıtılıp diğer plaka soğutulurak bu sorunun önüne geçilebilir. Toplam çevrim süresini azaltmak amacıyla sıcak olan plaka işleme başlamadan önce ön ısıtmaya tabi tutulur (El-Sonbati, 2012).



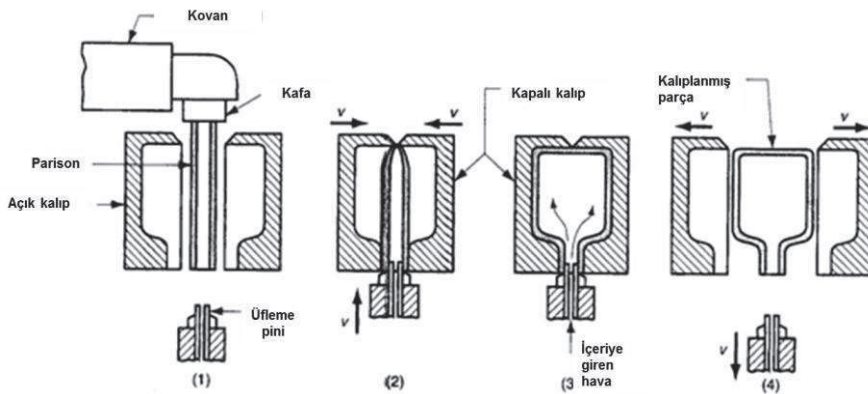
Şekil 2.16 : Basınçla kalıplama prosesi ("Substech," 2017).

Transfer Kalıplama: Şekil 2.17'de gösterildiği gibi bu işleme prosesinde polimer, pota olarak bilinen farklı bir haznede eritilmektedir. Daha sonra yolluk vasıtasıyla önceden ısıtılmış kalıba gönderilir. Kalıbı doldurup şeklini aldıktan sonra soğutulur ve ürün dışarı alınmaktadır. TPE'ler genelde yüksek viskoziteye sahip olup daha uzun transfer sürelerine gereksinim duymaktadırlar. Transfer tamamlanmadan malzemenin soğumasının önüne geçmek amacıyla kalıp sıcaklığı polimerin erime sıcaklığının üzerinde tutulur. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken faktörler şu şekildedir: polimer çeşidi, polimerin erime noktası, potada kalma süresi, transfer basıncı, transfer hızı ve kalıp soğuma zamanıdır (El-Sonbati, 2012).



Şekil 2.17 : Transfer kalıplama prosesi ("West coast gasket," 2017).

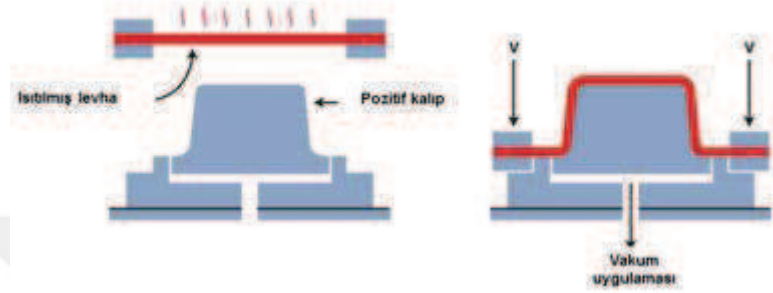
Şişirerek Kalıplama: Bu yöntem içi boş parçaların eldesi için kullanılmaktadır. Şekil 2.18’de yöntem basit haliyle verilmektedir. Proses, polimerin ekstrüderde eritilerek kafadan alınması ile başlar. Boşluklu ve tüp şeklindeki bu yapıya parison adı verilir. Parison kalıp yarımına tutturularak üfleminin olacağı yere getirilir. Şekil alana kadar içerisine hava üflenerek basınç uygulanır. Enjeksiyonla şişirerek kalıplama ve ekstrüzyonla şişirerek kalıplama olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır. Ekstrüzyonla üretilen parison uzun süre bekletilip gerektiği zaman işlenebilmekte iken enjeksiyonla elde edilen parison ancak kısa süreliğine saklanabilmektedir. Neredeyse tüm TPE çeşitleri bu yöntemle üretilebilmektedir (El-Sonbati, 2012).



Şekil 2.18 : Şişirerek kalıplama prosesi ("Sinotech," 2017).

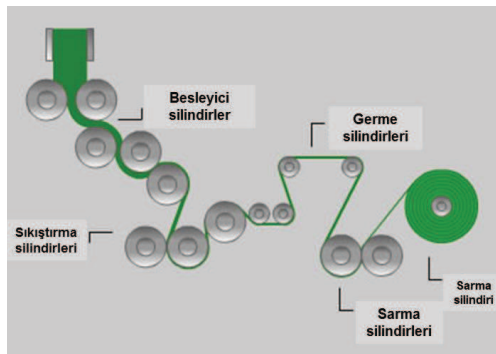
Isı ile Şekillendirme: Şekil 2.19’da proses verilmiştir. Bu yöntemde polimer esaslı düz levha ısı ve basınç ya da vakum kullanılarak şekillendirilmektedir. Buradaki

levha geniş silindirlere çekilir ve daha sonra malzemenin yumuşama sıcaklığına ulaşabilmek için fırına gönderilmektedir. Sıcak levha, önceden ısıtılmış kalıba transfer edilmekte ve içerisindeki hava kabarcıklarını yok etmek amacıyla vakum uygulanmaktadır. Son olarak da soğutma işlemi yapılır. Son ürünün özelliklerine etki eden faktörler ise: kalıp şekli, levhanın ön uzatmaya tabi tutulması, malzemenin giriş şekli ve faz şartlarıdır (El-Sonbati, 2012).



Şekil 2.19 : Isı ile şekillendirme prosesi ("The Principle of Thermoforming," 2017).

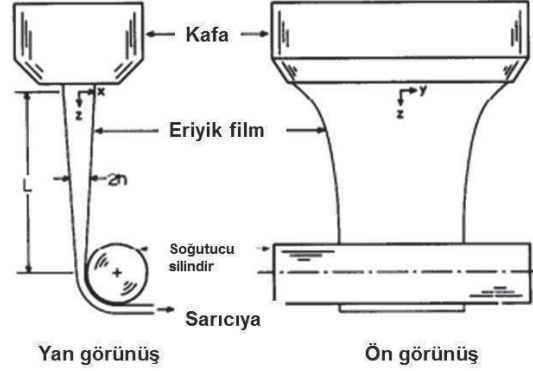
Kalenderleme: Şekil 2.20’de de gösterildiği gibi polimer, silindirler arasında eritilir. Eritme amaçlı kullanılan silindirler sıcaktır ve polimeri yarı eriyik halde tutarlar. Böylece istenen kalınlığa gelinene kadar döndürerek eritme işlemi yapılır. Daha sonra levha soğuk silindirlere alınır. Ekstrüzyona kıyasla sayıca daha fazla film elde olanağı vardır. Bu yöntemle elde edilen ürünlere örnek olarak shrink film ve yarı saydam sert levhalar verilebilir (El-Sonbati, 2012).



Şekil 2.20 : Kalenderleme prosesi ("Graphic products," 2017).

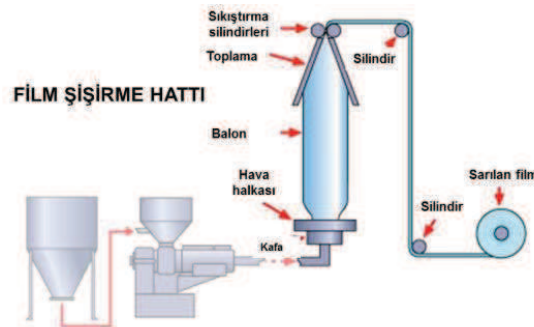
Film Dökme: Bu proseste polimer eriyiği, levha elde edebilmek amacıyla kalıp içerisine ekstrude edilir. Eriyik haldeki polimer soğutma silindirelerinin üzerine dökülür. Döküm ile film haline getirme işlemi Şekil 2.21’de gösterilmiştir. Soğutucu silindirdeki çekme hızı kafadaki ekstrüzyon hızından çok daha büyüktür. Eriyik film üretim yönünde oriyente edilir ve kesit alanda aşağıya doğru gerdirilir. Kafadan

ayrılan filmin kesit alanının filmin soğutucu silindirdeki kesit alanına oranı çekme oranı, D olarak adlandırılır. Sıkıştırılmayan akışlar için bu değer çekme hızının ekstrüzyon hızına olan oranına eşittir (El-Sonbati, 2012).



Şekil 2.21 : Dökümden film elde etme prosesi ("Eastman," 2017).

Film Şişirme: Polimer, kalıp yönü genellikle düşey yönde olan açışal kafadan ekstrude edilmektedir. Böylece ince çeperli tüp elde edilir. Şekil 2.22’de de görüldüğü üzere kalıbın merkezinde yer alan boşluktan tüpe hava üflenir ve balon gibi şişirilir. Aynı zamanda balonun soğuması da sağlanır. Soğuyan balon katılaşır ve sıkıştırma görevi gören iki silindirin ortasına alınır. Proses süresince erimiş haldeki polimer boylamasına ve enlemesine yöndeki uzamalara maruz kalır. Böylece moleküller her iki yönde deoriyente olurlar. Donma çizgisine kadar malzeme kolaylıkla deforme edilebilir. Bu çizgiden sonra malzeme katı duruma geçer. Daha sonra da taşıyıcı silindirlere yönlendirilir (El-Sonbati, 2012).



Şekil 2.22 : Film şişirme hattı ("Make Plastics Easier," 2017).

2.2 Karbon Esaslı Dolgu Maddeleri ve Özellikleri

Karbon atom numarası 6, atom kütlesi 12,011 akb olan ve periyodik tablonun IVA grubunda bulunan bir elementtir. Karbon elementi evrende, güneşte, yıldızlarda ve

atmosferde bolca bulunmaktadır. Güneş sisteminde ise hidrojen, helyum ve oksijenden sonra en çok miktarda bulunan dördüncü element olma özelliğine sahiptir (Pierson, 1993).

Bu elementin dünyanın yerkabuğundaki bulunma oranı 180 ppm olup genellikle bileşik formlarında karşımıza çıkmaktadır. Bu doğal bileşikler farklı kömür çeşitleri (maden kömürü), hidrokarbonlar (asfalt, petrol) gibi sentetik karbon malzemelerinin eldesinde büyük önem taşımaktadır. Doğada polimorf halde bulunan yalnızca iki karbon minerali bulunmaktadır. Bunlar doğal grafit ve elmadır. Karbon, farklı yöntemlerle birçok kimyasal elementle birleşerek farklı özellikler kazanabilmektedir. Doğal grafit ve elmanın yanında farklı yüzey özelliklerine, boyutlara ve aspek oranına sahip olan, amorf karbon, fuleren, karbon nanotüpleri, karbon nano lifleri ve grafen gibi farklı formlarda üretilebilmektedir (Pierson, 1993).

Karbon, latince karbo kelimesinden türemiş olup kömür anlamına gelmektedir. Günümüze uyarlamak gerekirse en dayanıklı lif (karbon lifleri), en iyi yağlayıcılardan biri (grafit), en güçlü kristal ve en sert malzeme (elmas), kristal olmayan önemli ürünlerden biri (amorf karbon), en iyi gaz adsorbe edicilerden biri (aktif karbon/kömür) ve en iyi helyum gaz bariyeri olarak da terminolojide yer almaktadır. Fulleren molekülleri ve elmanın heksagonal çeşitleri gibi karbonun yeni formları son yıllarda keşfedilmektedir. Bu belirtilen farklı malzemeler aynı yapıtaşına sahip olmalarına –karbon elementi- rağmen özellikler bakımından büyük farklılıklar göstermektedir (Pierson, 1993).

Diğer elementlere kıyasla karbonun polimorf (ya da allotrop) gibi birçok farklı formda bulunmasından ötürü terminolojisinde hala bir karışıklık mevcuttur. Bu yapılar tamamen karbondan oluşmakta olup farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Bu sebeple karbon birçok farklı isme sahiptir: grafit, elmas ve elmasa benzeyen bir form olan lonsdaleite, fuleren gibi. Karbon terimi sadece elementi ifade etmektedir. Karbon malzeme dendiği zaman ise bir niteleyici kullanılmaktadır. Örneğin karbon lifi, pirolitik karbon, amorf karbon gibi. Bu malzemeler sp^2 atomik yapısına sahiptir. Bu yapıya sahip en önemli formlardan biri de grafitir. Elmas, lonsdaleit gibi atomik yapısı sp^3 olan malzemeler ise allotropik form olarak adlandırılmakta olup karbon malzeme olarak atfedilmemektedir (Pierson, 1993).

Karbon tarih öncesinde keşfedilen bir element olup ilk olarak kömür formunda bulunmuştur. Bu uzun geçmişinden ötürü de eski birçok medeniyet tarafından

bilinmektedir. Karbon ve allotropları ile karbon teknolojisinin gelişimindeki önemli tarihler Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Kendi atomlarıyla farklı şekillerde birleşerek allotrop oluşturma özelliği sadece karbona özgü değildir. Silikon, germanyum ve bakır gibi periyodik tabloda dördüncü sütunda yer alan elementler de allotrop oluşturma özelliğine sahiptir. Bununla birlikte karbon sahip olduğu allotrop sayısı ve çeşitliliği bakımından özel bir elementtir. Bu allotropların özellikleri de birbirlerinden farklıdır. Örneğin, elmas bilinen en sert malzemelerden biri iken grafit en yumuşak olan malzemelerden biridir. Bu iki allotrop çeşidinin optik ve elektriksel özellikleri de farklıdır. Elmas geçirgen iken grafit opak; elmas elektriksel olarak yalıtkan iken grafit iletkenidir. Bir başka karbon allotrop çeşidinden olan fullerenlerin ise atomik yapıları ve özellikleri farklılık göstermektedir (Pierson, 1993).

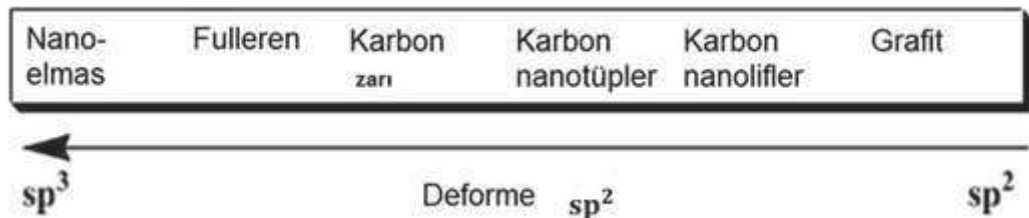
Çizelge 2.4 : Karbon kronolojisi (Pierson, 1993).

Gelişme/ Buluş	Tarih
İlk kurşun kalemler	1600'lü yıllar
Elmasın karbon bileşiminin keşfi	1797
Elektrik arklar için ilk karbon elektrodun keşfi	1800
Grafiti bir karbon polimorfu olarak kabul etme	1855
İlk karbon filament	1879
Kimyasal buhar çökeltiminin (KBÇ) patentlenmesi	1880
İlk kez grafit kalıplama (Acheson prosesi)	1896
Karbon ile ¹⁴ C izotopu arasında bağlantı kurma	1946
Pirolitik grafitin endüstriyel üretimi	1950'li yıllar
Karbon liflerin rayondan endüstriyel üretimi	1950'li yıllar
Amorf karbonun üretilmesi ve gelişimi	1960'lı yıllar
Poli akrili nitril (PAN) esaslı karbon liflerindeki gelişmeler	1960'lı yıllar
Zift esaslı karbon liflerindeki gelişmeler	1960'lı yıllar
Düşük basınçta elmas sentezinin keşfi	1970'li yıllar
Mücevher ticaretine uygun sentetik elmasın üretilmesi	1985
Elmasımsı karbonun geliştirilmesi	1980'li yıllar
Fuleren moleküllerinin keşfi	1980'li yıllar
KBÇ elmasın endüstriyel üretimi	1992
Karbon nano tüplerin üretilmesi	1991
Grafen ve indirgenmiş grafen üretimi	2000'li yıllar

Karbon allotropları dışında bileşiklerde de bulunmaktadır. Karbon birimleri özellikle hidrojen gibi başka elementlerle birleşerek de bileşik ve izomerleri oluşturmaktadır. Bu bileşikler de organik kimya olarak adlandırılan alanın konusunu oluşturmaktadır. Karbon yaklaşık olarak yarım milyondan fazla bileşikte bulunmaktadır ve bu sayı her geçen gün yeni malzeme sentezi ile artmaktadır (Pierson, 1993).

Periyodik tablodaki altıncı element olan karbon, farklı yöntemlerle birçok kimyasal elementle birleşerek harika özellikler kazanabilmektedir. Doğada kömür ve doğal grafit halinde bol miktarda bulunmakta iken elmasta daha az miktarda yer almaktadır. Karbon allotroplarından en çok bilinenleri olan elmas ve grafit fulleren olarak anılmaktadır (C₆₀, C₇₀) (Kroto, 1987; Subramoney, 1997). Fullerenle bağlantılı malzemeler (karbon soğanları gibi) (Ugarte, 1992), karbon nanolifleri (Rodriguez, 1993; Tibbetts ve diğ., 2007) ve aynı zamanda karbon nanotüpleri karbon esaslı nanomalzemelerdir. 1985 yılında fullerenin ve 1991 yılında da karbon nanotüplerin keşfi ile karbon nanoyapıları büyük önem kazanmıştır (Kroto ve diğ., 1985). Bunun asıl sebebi fullerenlerin 0 boyutlu kuantum dot, karbon nanotüplerin de tek boyutlu kuantum telleri için prototip görevi görmesidir (Pierson, 1993).

Karbonun temel hal orbital konfigürasyonu $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. 2s ve 2p orbitalleri arasındaki dar enerji aralığı 2s elektronlarından birinin daha yüksek enerjiye sahip ve boş olan 2p orbitaline yükselmesini kolaylaştırmaktadır. Bu elektron geçişi ile birlikte farklı molekül yapılarına olanak sağlayan ve sp , sp^2 , sp^3 konfigürasyonlarında gerçekleşen karbon hibritleşmesi gerçekleşmektedir. sp bağlanması zincir yapılarına, sp^2 bağlanması düzlemsel yapılara ve sp^3 bağlanması ise tetrahedral yapılara neden olmaktadır. Tipik karbon nanomalzemelerin hibritleşme halleri Şekil 2.23'de gösterilmiştir.



Şekil 2.23 : Tipik karbon nanomalzemelerin hibritleşme halleri (Pierson, 1993).

Karbon elementinden türetilen ürünler elmastan kuruma kadar birçok formda bulunmaktadır. Elde edilen bu ürünler birçok farklı uygulamalarda kullanılmaktadır (Pierson, 1993).

Örneğin;

- Yağlayıcı ve ayakkabı boyası için doğal grafit
- Özellikle araba lastiklerinde takviyelendirici malzeme olarak kullanılan karbon siyahı
- Baskı mürekkeplerinde kullanılan karbon siyahı ve is
- İletken kauçuklarda asetilen siyahı
- Yiyecekleri saflaştırma ve renklendirmede kullanılan bitkisel kemik kömürü
- Gaz tahliyesinde kullanılan aktif karbon
- Hava taşıtlarının frenleri ve uzay aracı bileşenleri için kullanılan karbon-karbon kompozitleri
- Kompozit malzemeler için yüksek dayanım sağlayan karbon lifleri
- Metal işlemedeki karbon elektrotlar
- Fotokopi makinalarında kullanılan karbon siyahı
- Elektriksel cihazlar için grafit fırçaları
- Uzay araçları için elmas optik camlar
- Kesme aletlerinde kullanılan polikristalin elmas kaplamalar
- Yarı iletkenler için elmas ısıtma banyoları

Proses ve Ürün Sınıflandırması

Karbon kökenli malzemelerden sadece mineral elmas ve doğal grafit doğada bulunmaktadır. Diğer tüm karbon elementi içeren ürünler insan yapımı olup karbonlu başlatıcılar kullanılarak üretilmektedir. Aşağıdaki Çizelge 2.5'te bu sentetik ürünlerin üretilme prosesleri verilmiştir (Pierson, 1993).

Çizelge 2.5 : Sentetik ürünlerin üretilme prosesleri.

Proses	Karbon esash ürün
Kalıplama/karbonizasyon	Kalıplanmış grafit Amorf karbon
Piroliz/yakma	İs Karbon siyahı
Ekstrüzyon/ karbonizasyon	Karbon lifi
Yüksek basınçlı şok	Elmas
Kimyasal buhar çökeltimi	Polikristalin elmas Pirolitik grafit
Püskürtme/plazma	Elmasımsı karbon

2.2.1 Grafit yapısı ve özellikleri

Grafit kelimesi köken olarak Yunancadan “graphein” kelimesinden gelmektedir ve anlamı yazmaktır. Grafit ilk olarak birşeyler yazabilmek için kullanıldığından böyle bir anlama sahiptir. İlk olarak İngilterede 15. yüzyılda (yy) grafit uçlu kalemler üretilmiştir. 18. yy’de ise karbonun bir allotropu olduğu anlaşılmıştır. Grafitin kullanım alanları oldukça geniştir. Elyaf eldesi, gaz bariyerleri, elektrot yapımı bunlardan sadece birkaçıdır. Grafit terimi, hiçbir kusur barındırmayan, karbon atomlarının trigonal sp^2 hibritleşmesinden oluşmuş, ideal malzeme anlamında kullanılmaktadır. Fakat günümüzde grafit içeren malzemeler için de kullanılmaktadır. Grafitik karbon terimi, bazı kusurlar bulunduran grafit yapısındaki karbonu ifade etmek için kullanılırken; düzlemsel grafit yapısına sahip olan fakat grafitteki kristalografik düzene sahip olmayanlar grafitik olmayan karbonlar olarak adlandırılmaktadır (Pierson, 1993).

2008 yılına kadar dünya çapında grafitte olan rağbet sabit bir şekilde ilerlerken daha sonra yılda 1 milyon tonluk artış göstererek artmıştır. Doğal grafit üretim öncüsü Çindir. Onun ardından sırasıyla Hindistan, Brezilya ve Kuzey Kore gelmektedir. Çizelge 2.6’da 2009 ve 2015 yılında üretimde meydana gelen kırılma gösterilmektedir. Çin ve Kanada yapraksı grafitin eldesinde öncülük eden ülkelerdir. Meksika ise amorf grafit üretiminde önemli rol oynamaktadır. Doğal grafit rezervi dünya genelinde 800 milyon tonun üzerindedir. 2010 yılında Amerika’da ihraç edilen doğal grafit ton başına 667\$ olarak hesaplanmıştır.

2014 yılında grafitin küresel pazar değerinin 15.06 milyar \$ olduğu açıklanmıştır. Yıllık büyüme oranının da 2015-2020 yılları arasında % 4 olması beklenmektedir.

2014 yılındaki pazarda sentetik grafit 13.64 milyar \$ ile en büyük pazar payına sahiptir. 2020 yılında ise bu değerin 17.14 milyar \$'a çıkması beklenmektedir. 2014 yılındaki en büyük grafit pazarı Asya-Pasifiğe aittir. Grafit en çok elektrot yapımında kullanılmaktadır.

Grafit, birbirlerine paralel olarak istiflenmiş tabakalardan oluşmaktadırlar. Yapısı ise Şekil 2.24'de verilmiştir. Karbon atomlarının yerini gösteren daireler gerçek atom boyutunu göstermemektedir. Her bir atom kendi komşu atomu ile temas halindedir (Pierson, 1993).

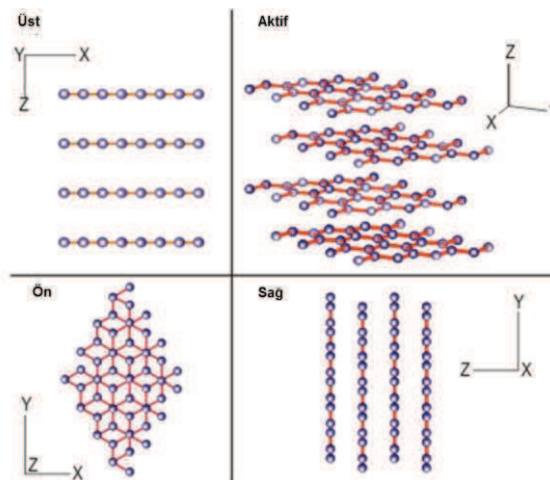
Çizelge 2.6 : Karbon esaslı malzemelerin özellikleri (Xie ve diğ, 2005) b- (Breuer ve Sundararaj, 2004; Jang ve Zhamu, 2008).

Özellik	Birim	Grafit	KNT ^a	BBKNE ^b
Yoğunluk	gcm ⁻³	2.26	TDNT için 0.8 ÇDNT için 1.8	2.0
Elastik modül	TPa	1 (düzlem içi)	TDNT için ~ 1 ÇDNT için ~ 0.3-1	0.5
Dayanım	GPa	130	TDNT için ~ 50-500 ÇDNT için ~ 10-60	~3.0
Öz direnç	μΩcm	50 (düzlem içi)	~5-50	~100
Isıl iletkenlik	W m ⁻¹ K ⁻¹	3000 (düzlem içi) 6 (z yönünde)	3000 (teorik)	1950
Isıl genleşme	K ⁻¹	~1x10 ⁻⁶ (düzlem içi) 29x10 ⁻⁶ (z yönünde)	İhmal edilebilir (teorik)	-1x10 ⁻⁶
Isıl kararlılık	°C	450-650 (havada)	>700 (havada) 2800 (vakumda)	~600 (havada)

Çizelge 2.7 : Doğal grafitin dünya genelinde üretimi.

Ülke	2009	2010	2015
	Binlerce metrik ton	Binlerce metrik ton	Binlerce metrik ton
Brezilya	76	76	80
Kanada	25	25	30
Çin	800	800	780
Hindistan	130	130	170
Kuzey Kore	30	30	30
Madagaskar	5	5	5
Meksika	5	5	22
Norveç	2	2	8
Sri Lanka	11	11	4
Ukrayna	6	6	5
Amerika	0	0	0
Diğer	3	3	1
Toplam üretim	1093	1093	1137

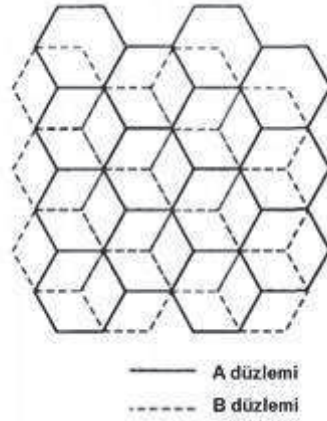
Her bir katmanda karbon atomu diğer üç atoma bağlı halde bulunmaktadır. Böylece iki boyutlu molekül gibi kabul edilen hegzagon yapı oluşmaktadır. Atomlar arasındaki bağ kovalenttir (sigma), bağın boyu kısa olup (0.141 nm) yüksek dayanıma (524 KJ/mol) sahiptir. Hibritleşmiş dördüncü valens elektron, yanındaki düzlemde yer alan lokalize olmuş elektronla çift haline gelmektedir ve aralarında zayıf Van der Waals bağı vardır. Karbon, katmanlı hegzagonal yapıya sahip olan tek elementtir. Katmanlar arasındaki mesafe, düzlemlerde yer alan atomlar arasındaki mesafenin iki katından da fazladır. İstiflenmiş katmanlı düzlemler iki farklı şekilde oluşmaktadır: hegzagonal ve rombohedral (Pierson, 1993).



Şekil 2.24 : Grafit kristallerinin yapısı (Pierson, 1993).

Hekzagonal Grafit: : Grafit kristalinin en yaygın olan istiflenme düzeni –ABABAB dizilimi- olup hekzagonal (alfa) olarak adlandırılmaktadır. Burada karbon atomları üst üste gelmektedir. Alfa tipi karbonlar, aşağı ve yukarı bulunan düzlemlerde komşu atomlara sahiptir. β tipi atomlarda da bu düzlemlerde yer alan herhangi bir atom ile bağlantısı bulunmamakta olup tam daire ile gösterilmiştir. Şekil 2.25’de istiflenme sırasının bazal düzleme dik olduğundaki şekli verilmiştir. Grafitin hekzagonal yapısı kararlı olup tüm sentetik malzemelerde bulunmaktadır (Pierson, 1993).

Rombohedral Grafit: : Diğer grafit yapısı da -ABCABCABC- dizilimine sahip rombohedral yapıdır. Her üçüncü katmandaki karbon atomları üst üste gelmektedir. Şekil 2.25’de istiflenme sırasının bazal düzleme dik olduğundaki şekli verilmiştir. Rombohedral yapı, hekzagonal yapının aksine termodinamik açıdan kararsızdır. Hiçbir zaman saf halde bulunmazlar. Genellikle hekzagonal yapı ile olan bileşimi karşımıza çıkmaktadır. Bu yapı, 1300°C’nin üzerinde bir ısı işlem uygulanırsa hekzagonal yapıya dönüşmektedir. Her iki yapıda da dikkat edilmesi gereken nokta, ne hekzagonal ne de rombohedral yapıda bazal düzlem bir diğer düzlemin üzerine üst üste gelmemesidir (Pierson, 1993).



Şekil 2.25 : İstiflenme sırasının bazal düzleme dik olması durumundaki yapı (Pierson, 1993).

Grafitin Çeşitli Polikristalin Formları

İdeal hekzagonal yapı teorik olarak -ABABAB- dizilimine sahip sonsuz ve kusursuz bazal düzlemlerden oluşmaktadır. Böylesi bir ideal yapı tabii ki doğada ya da sentetik grafitte bulunmamaktadır (Pierson, 1993).

Polikristalin Grafit: Karbon elyaf-karbon matris kompozitler (karbon-karbon), pirolitik grafit, amorf karbon, karbon siyahı gibi malzemeler polikristalin grafitin

örnekleridir. Bu kristaller boyut olarak birbirlerinden ayrılmaktadır. Malzemenin grafitik olup olmamasıyla katmanların birbirlerine olan paralelliklerinin kusursuz olup olmaması arasında bir ilişki bulunmaktadır. Kristalit grafit kümeleri de farklı boyut ve özelliklere sahiptir. Bazısı is formunda, bazısı oldukça küçük, bazısıda birkaç küçük kristaliten oluşmakta bazısı da oldukça büyük ve kusursuz bir kristal yapıya sahiptir. Bu gibi farklı boyutta olan grafitlerde özellikler malzemelerin yüzey alanları ile ilişkilidir. Büyük agregatlar genellikle pirolitik grafitte bulunmaktadır. Diğer agregatlarda rastgele bir oryantasyon yapısına sahiptir. Buna örnek olarak da üç boyutlu bir düzen göstermeyen turbostratik (3D düzen içermeyen) veya amorf karbon verilebilir. Böyle bir yapıya sahip olanlarda ise özellikler izotropiktir (Pierson, 1993).



Şekil 2.26 : Turbostatik grafitin yapısı (Pierson, 1993).

Kristalit Düzensizlikleri (Kusurları):

Malzemelerin iç yapısı mükemmel değildir ve yapıya bağlı olarak yer yer kusurlar bulunabilir. Bunlara yapısal kusurlar, düzensizlikler denilmektedir. Malzemede yapı kusurlarının oranına bağlı olarak malzemenin genel özellikleri değişebilmektedir. Kusursuz bir iç yapı yani ideal kristal gerçekte yok sayılır. Çünkü her ideal kristal bir yerde sona erer ve bu da teorik olarak düzlemsel kusurdur (Pierson, 1993).

Aşağıda da belirtildiği gibi kristalitler bazı düzensizlik göstermektedir. Bu düzensizlikler:

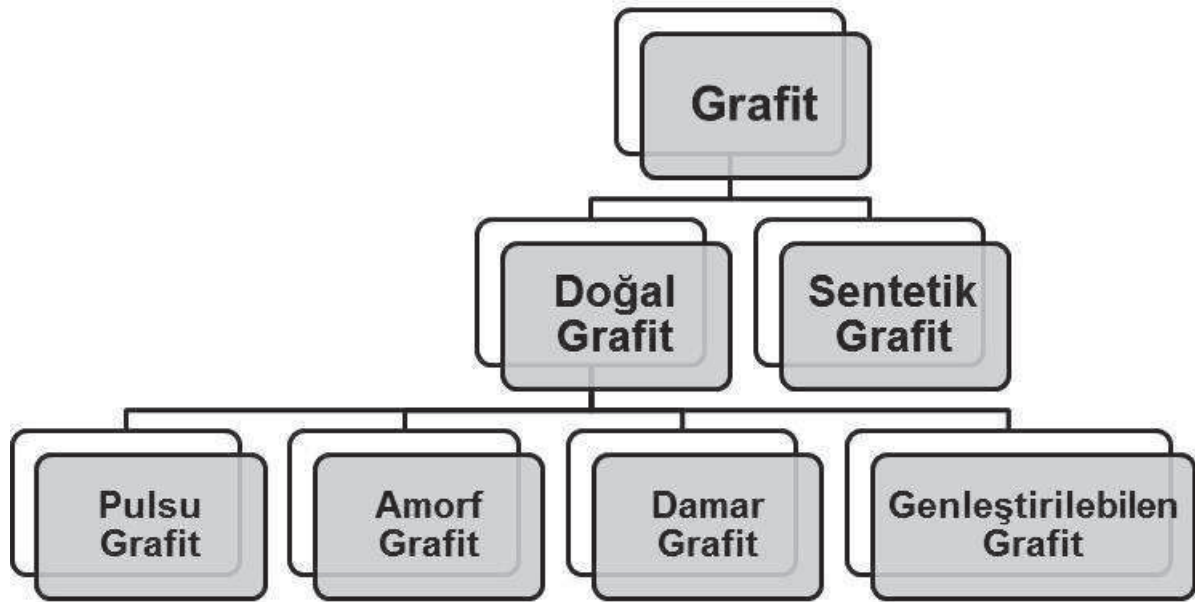
- Noktasal kusurlar: Boş yerler, kafesteki bazı alanların dolmaması bunun sebebi, basal düzlemdeki eksik bir atomundan kaynaklanmaktadır. Boyutsuz kusurlardır.
- Çizgisel Kusurlar (Dislokasyonlar): Atomların genel düzene aykırı şekilde yerleşmesinden kaynaklanmaktadır ve tek boyutlu kusurlardır.

- Düzlemsel kusurlar: İstiflenme hatası, ABAB diziliminin bozulması ve düzlemlerin birbirlerine göre paralelliklerinin çok iyi olamaması bunlara örnek olarak verilebilmektedir. İki boyutlu kusurlardır.
- Kütle kusurları: Malzeme içerisindeki çatlaklar, poroziteler, segregasyonlar bunlara örnek olarak verilebilmektedir. Üç boyutlu kusurlardır.

Bu düzensizlikler malzemenin kütle özelliklerini etkilemektedir. Bu sebeple grafitik malzemelerin boyutu, şekli, düzensizlik derecesi, oryantasyonu, kütle özellikleri (gözeneklilik, safsızlık miktarı vs.) birbirlerinden farklılık göstermektedir (Pierson, 1993).

Grafit Formları

Grafit sentetik ve doğal olmak üzere temelde ikiye ayrılmaktadır. Şekil 2.27’de grafit sınıflandırılması verilmiştir. Sentetik grafit farklı yöntemlerle elde edilebilmesine rağmen doğal grafit yer altından çıkarılmaktadır ve pulsü, amorf, damar ve genişletilebilen grafit gibi farklı formlarda bulunmaktadır (Pierson, 1993).



Şekil 2.27 : Grafitin sınıflandırılması.

Pulsu Grafit: Grafitin doğal hallerinden biridir. Çapları 50-800 mikrometre (μm) arasında değişen ayrık pullardan oluşmaktadır. Kalınlıkları ise yaklaşık 1-150 μm arasındadır. Yüksek oranda kristalindir. Isıl ve elektriksel iletkenliği yüksektir. Yakıt pili, kaplama, elektriksel olarak iletken malzemeler, kalem, kauçuk bileşikleri gibi kullanım alanları bulunmaktadır. Ticari olan türlerinde karbon içerme bakımından saflığı % 80-99.9 arasında değişmektedir.

Amorf Grafit: Amorf grafit doğal olup minerallerin ince tabakalarından oluşmaktadır. Tamamen amorf olmayıp doğal grafitin mikrokristalin şeklidir. Morfolojik yapısı granüler olup çok ince tabakalı hali pulsu bir yapıya sahiptir. Sahip olduğu kristalit parçaları çok küçüktür. Bu sebeple çıplak gözle görülemezler.

Damar Grafit: Sri Lanka veya Ceylon grafiti olarak da bilinmektedir. Pirolitik karbonun bir şekli olup doğal olarak oluşmaktadır. Kristalinitesi yüksektir. Elektriksel uygulamalarda kullanılan grafit esaslı ürünlerde kullanılırlar. Sürtünmeyi azaltıcı etki göstermektedir. Ticari olarak satılanlarda saflık derecesi % 80-99 arasındadır. Boyutları ise 3 µm ile 8-10 cm arasında değişmektedir.

Sentetik Grafit: Amorf karbonlu malzemelerin yüksek ısı işlem görmesiyle elde edilmektedirler. Amerikada sentetik grafit yapmak amacıyla en çok kullanılan hammadde kalsine petrol koku ve kömür katranı zifti olup, bu malzemeler yüksek oranda grafitleştirilebilmektedirler. Üretim prosesleri ise kalıplama ve pişirme olup ısı işlemle devam etmektedir. Kullanılan sıcaklık değeri 2500-3000°C arasındadır. Amorf karbondan grafit fazına geçişlerde çok daha yüksek sıcaklıklara gerçekleşen işlemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Sentetik grafitlerin morfolojik yapıları ise pulsu, ince toz ve düzensiz şekiller halinde olabilmektedir. Bu grafit türlerinin işlenmesi sırasında safsızlık azaltılır. Proses sırasında metal oksit, sülfür, nitrojen, hidrojen, organik bileşikler gibi çeşitli kimyasallar kullanılmaktadır. Isıl işlemin bir sonucu olarak yüksek oranda saflık elde edilmektedir. Saflık değeri % 99 ve üzerindedir. Boyutları ise 2 µm ile 2 cm arasında değişmektedir.

Genleştirilebilen Grafit: Şişkin pul grafit olarak da bilinmektedir. Grafit tabakalarının arasına eklenen bileşiklerle elde edilmektedir. Isıtıldığında ise tabakalar ayrılmakta ve genişlemektedir. Sıcaklık artışı hızlı bir şekilde olursa araya eklenen kimyasallar bozunmakta ve gaz açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan bu ürünler grafen tabakalarına basınç uygulayarak c ekseninde grafit düzlemini itmektedir. Bu sayede grafitin hacmi yaklaşık 300 kat artırılarak yoğunluğu azalmaktadır. Yüzey alanında ise 10 kat artış gözlenmektedir. Bu grafit türü alev önleyici uygulamalarda ve iletken dolgu olarak kullanılabilir.

Grafitin bazı özelliklerinin ele alındığı bu bölümde verilen değerler ideal durumlar için geçerlidir ve bu değerler çeşitli modellemeler yoluyla veya ideale yakın olan grafitler kullanılarak elde edilmiştir.

Grafitin kendine özgü kristal yapısı anizotropi ile sonuçlanmaktadır. Çizelge 2.8’de grafitin sahip olduğu fiziksel özellikler verilmiştir. Malzemenin özellikleri ab yönü (düzlem içi) veya c yönünde (düzlemlere dik) olmasına bağlı olarak değişmektedir. Özellikle elektriksel ve ısı anizotropi dikkate alınması gereken bir konudur (Pierson, 1993).

Çizelge 2.8 : Grafitin fiziksel özellikleri (Pierson, 1993).

Kristalin formu	Hekzagonal
Kafes parametreleri	$a_0 = 0.246 \text{ nm}$ $c_0 = 0.671 \text{ nm}$
Renk	Siyah
300 K, 1 atm’deki yoğunluğu	2.26 g/cm^3
Atomik hacim	$5.315 \text{ cm}^3/\text{mol}$
1 atm’deki süblimleşme noktası	4000 K
Üçlü nokta	4200 K
Kaynama noktası	4560 K
Buharlaşma ısısı	716.9 kJ/mol

Çoğu grafit esaslı malzemeler gözeneklilik, kafes yapısında bulunan boş yerler ve yanlış yerleşmeler gibi yapısal bozukluklardan ötürü düşük yoğunluğa sahiptir. Bu özellik uzay uygulamalarında avantaj sağlamaktadır. Grafitin yoğunluğu 1,9- 2,3 kg/dm³ değerleri arasında değişmektedir (Pierson, 1993).

Grafit gibi kristalin bir malzemenin erime noktası, katı halinin belirli bir basınçtaki sıvı haliyle denge halinde olduğu sıcaklıktır. 1 atmosfer basınçta ise “normal” erime noktasından bahsedilmektedir. Grafitin normal erime noktası olmadığından 1 atmosfer basınçta erimez fakat sıcaklık 4000 K’e ulaştığı anda süblimleşmektedir. Erime olayının gözlemlenebilmesi için basıncın 100 atm, sıcaklığın ise 4200 K olması gerekmektedir (Pierson, 1993).

Üç ayrı faz olan katı, sıvı ve gazın dengede olduğu noktaya üçlü nokta adı verilmektedir. Basıncın 100 atm, sıcaklığın ise 4200 K olması gerekmektedir. Süblimleşme başlangıcı ve erime sıcaklıkları birbirlerine oldukça yakındır. Üçlü noktanın üzerinde katı ve sıvı karbon karışımı görülmüştür (Pierson, 1993).

Grafitin buharlaşma ısısı birçok metalden daha yüksektir. Grafiti buharlaştırmak için yüksek enerjilere çıkılması gerekmektedir. Bu sebeple roket memesi gibi yüksek sıcaklığa dayanıklılık gerektiren uygulamalarda kullanımı oldukça yaygındır (Pierson, 1993).

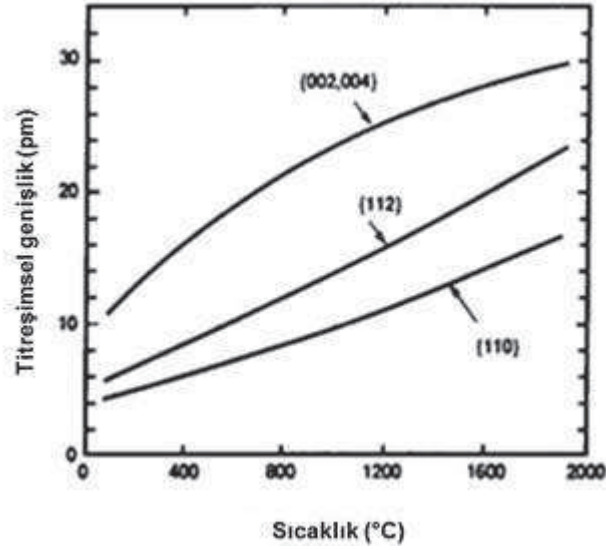
Grafitin ısı özellikleri kristalin boyut ve oryantasyonu gibi faktörlerden ötürü farklılık göstermektedir. Şekil 2.28'de grafit kristallerinin 110 ve 112 yönlerindeki ısı titreşimler genişlikleri gösterilmiştir. Grafitin 25°C'deki molar ısı kapasitesi (özellik ısı) 8.033-8.635 J/mol.K'dir. Özellik ısı sıcaklık ile hızlıca artar fakat 1500 K'e ulaşıldığı anda düşmeye başlar (2.2 kJ/kg.K). Sentetik grafitlerde de bu özellik farklılık göstermekte ancak deney değişkenliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Grafitin özgül ısısı metallere kıyasla oldukça yüksektir (Pierson, 1993).

Isıl iletkenlik ve genişleme grafit kristalinin anizotropisinden önemli ölçüde etkilenmektedir. Isıl iletkenlik (K), ısının iletme yoluyla gerçekleşen transfer hızıdır. Bu olay grafitte kafes titreşimi ile gerçekleştirilir ve Debye denklemi ile ilişkilendirilir (2.1):

$$K = bC_p \quad (2.1)$$

Denklemde b, sabit; C_p , birim kristal hacmindeki özgül ısı; v, ısı iletkenlik hızı; L ise dalga saçınımının aldığı ortalama yoldur. Polikristalin malzemelerde dalga kristal sınırları, yapısal kusurlar ve fononlarla saçılmaktadır. Mükemmel grafit yapısında da bu olayların bir kısmı gerçekleştiğinden ab yönünde L ve ısı iletkenlik yüksektir. Bunun aksine bazal düzleme dik olan yönde (c yönü) iletkenlik 200 kat daha düşüktür. Nedeni ise c yönünde ab yönüne kıyasla kafes titreşim genliğinin çok daha az olmasıdır (Pierson, 1993).

Grafitin ab yönündeki ısı iletkenliği 4180 W/mK olarak hesaplanmıştır. Pirolitik grafitte ise bu değer 390 W/mK'dir. Grafitin ab yönünde ısı iletkenliğinin yüksek olması onu metal ve seramiklere karşı önemli bir rakip haline getirmektedir. Grafit esaslı liflerde ısı iletkenlik değeri 1180 W/mK'lere (bakırın yaklaşık 3 katı) çıkmaktadır (Pierson, 1993).



Şekil 2.28 : Grafitin kristallerinin 110 ve 112 yönlerindeki ısıt titreşimler genişlikleri (Pierson, 1993).

Grafitin c yönündeki ısıt iletkenlik değeri yaklaşık 2 W/mK'dir. Yani bu yönde grafit ısıt açıdan yalıtıktır. ısıt iletkenliği sıcaklıkla azalmaya başlar. Debye denkleminde yer alan L faktörü (K ile doğru, sıcaklıkla ters orantılı) oda sıcaklığının üzerinde baskın bir faktör haline gelmektedir. (Pierson, 1993).

Grafitteki karbon atomları arasındaki boşluk sıcaklığın bir fonksiyonudur. Çizelge 2.9'da grafitin ısıt özellikleri verilmiştir. 0 K'de (-273°C) bu atomlar daha düşük enerjili durumdadırlar (temel hal). Yükselen sıcaklıkla birlikte artan enerji atomları titreştirerek hareket ettirmektedir. Diğer bir deyişle ısıt genişmeden ötürü atomlar arası mesafe artmaktadır. ısıt genişme ab yönünde düşükken c yönünde yüksektir. Bu özelliğın sıcaklıkla olan artışı lineer değildir. C yönündeki artış yavaş olarak ilerler. Ab yönündeki ısıt genişme ise iç gerilimlerden (Poisson etkisi) ötürü yaklaşık 400°C'ye kadar negatiftir. Büyük ısıt genişmeler büyük iç gerilimlere neden olmakta ve düzlemler arasında ince tabaka ayrılmalarının (delaminasyon) meydana gelmesine neden olmaktadır (Pierson, 1993).

Çizelge 2.9 : Grafitin ısı özellikleri (Pierson, 1993).

Isıl Özellik	Değeri
Yanma ısı ΔH_{CO} @ 25°C ve CO ₂ gazı oluşturmak için gereken sabit basınç, kJ/mol	393.13
Standart entropi S^0 @ 25°C, J/mol.K	5.697 – 5.743
Entropi ΔS_{298} , J/mol.K	152.3
Entalpi ΔH_{298} , kJ/mol	716.88
Özgül ısı @ 25°C, kJ/kg.K	0.690 – 0.719
Isıl iletkenlik @ 25°C, W/m.K	
ab yönü	398
c yönü	2.2

Elektriksel açıdan grafit yarı iletken olarak kabul edilmektedir. Metaller gibi elektriksel açıdan iletken olan elementlerde dış orbitaldeki elektronlar ve atom çekirdeği arasındaki çekim oldukça zayıftır. Bu sebeple dış orbitaldeki elektronlar kolayca hareket edebilir ve elektrik akımı iletilmektedir. Yalıtkan yani dielektrik malzemelerde elektronlar ile çekirdek arasındaki bağ oldukça kuvvetlidir ve elektronlar kolayca hareket edemezler. Grafit, bazal düzlemde iletken, bazal düzlemin normalinde yalıtıcıdır. Kendi atomik yapısında en yüksek-dolu valens aralığına ve en düşük-boş iletken aralığına sahiptir. Sonuç olarak grafitin bazal düzlemine paralel düzlemlerde (ab yönü) elektriksel öz direnç düşükken c yönünde düzlemler arası çok geniş olup elektronların hareket etmesi gibi bir durum söz konusu değildir. Grafitin ab yönünde elektriksel direnci sıcaklıkla artmaktadır. Bunun sebebi de elektronların alabileceği mesafenin azalmasıdır. Elektronların düzlemler arası zıplayabilme ihtimallerinden ötürü c yönünde sıcaklığın artmasıyla öz dirençte düşük oranda azalma gözlenmektedir (Pierson, 1993).

Mekanik özellikler atomlar arasındaki bağın kuvveti ile ilişkilidir. Grafitin ab yönündeki dayanımı iyi iken c yönünde düşüktür. Bunun sebebi grafitin anisotropik yapısıdır. Benzer şekilde yönlere bağlı olarak elastik modülde de farklılıklar gözlenmektedir. Ayrıca oryantasyon, gözeneklilik, yapısal kusurlar gibi parametreler de mekanik özellikleri etkilemektedir. Bunun nedeni de grafit türü ve uygulanan proseslerdir (Pierson, 1993).

Elastik modül a yönünde 1060 GPa, c yönünde 36.5 GPa, düzlemlere paralel olma söz konusu iken ise 4.5 GPa'dır (Pierson, 1993).

Saf grafit kimyasal açıdan inert bir malzemedir. Birçok asit, alkali ve aşındırıcı gazlara karşı dirençlidir. Bununla birlikte hem doğal hem de sentetik grafitte farklı derecelerde safsızlık bulunmaktadır. Bu özellik katalitik etki göstererek kimyasal reaktiviteyi artırır. Grafit kristalinin anizotropik davranışı kimyasal özelliklerini de etkilemektedir. Gaz ve buhar ile olan reaksiyonlarının gerçekleştiği yerler aktif kısımlar ve kusurlu yerlerdir. Büyük kristalli ve birkaç kusuru olan grafit en iyi kimyasal dirence sahip olanıdır. Kimyasal reaktivite gözeneklilik oranından da etkilenmektedir. Yüksek derecede gözeneklilik yüzey alanını arttıracığından reaktivite de artmaktadır. Örneğin, grafit türevi olan yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon gözeneksiz amorf karbona kıyasla daha reaktiftir (Pierson, 1993).

Sıcaklık ile reaktivite doğru orantılı olup sıcaklıktaki artış reaktivitenin de yükselmesine neden olur. Yüksek sıcaklıklarda grafit daha aktif hale gelir. 450°C'nin üzerinde su, oksijen ve bazı oksitleyici ajanlarla okside olurlar. Grafitin kimyasal direnç özellikleri genel olarak Çizelge 2.10'da verilmiştir (Pierson, 1993).

Çizelge 2.10 : Grafitin kimyasal direnç özellikleri (Pierson, 1993).

Kimyasallar	Kimyasal Saldırıya Direnç
Asit ve asit çözeltileri	
Mineral, okside edici olmayan (HCl, HCN, HF)	Y
Kaynayan H ₂ SO ₄	O
Mineral, okside edici (Br ₂ , HNO ₂)	O
İnorganik tuzlar, asit oluşturanlar (BF ₃ , sülfat)	Y
Organik, kuvvetli (pH<3) (asetik, karbolik, formik, fenol, salisilik)	Y
Organik, zayıf (pH 3-7) (benzoik, sitrik, laktik)	Y
Organik tuzlar, asit oluşturanlar (allil)	Y
Alkaliler ve alkalın çözeltileri	
Mineral, okside edici olmayan (hidroksit, NaOH)	Y
Mineral, okside edici (permanganat, perklorat)	O
İnorganik tuzlar, baz oluşturanlar (boraks, fosfat)	Y
Organik, kuvvetli (pH>11) (piridin)	Y
Zayıf, organik bazlar (pH 7-11)(anilin, üre, sabun)	Y
Gazlar	
Asit (CO ₂ , Cl ₂ , HCl, HF)	Y
Alkalın (yaş NH ₃)	Y
Susuz (NH ₃ , CO ₂ , H ₂)	O
Sıvılaştırılmış (hava, helyum, O ₂ , H ₂)	D
Oksitleyici (250°C üzerindeki hava, 150°C üzerindeki O₂)	D
İndirgeyiciler (asetilen, etan, metan)	Y
Eriyikler	
Asit tuzları (AlCl ₃)	O
Alkalın tuzları (LiOH)	O
Metaller (Al, Cu, Mg, Hg)	Y
Nötral tuzlar (KCl)	Y
Okside edici tuzlar (sodyum nitrat)	O
Tuz çözeltileri (deniz suyu)	Y
Çözücüler	
Alifatik (bütan, bütadien)	Y
Aromatik (benzen, stiren)	Y
Klorlu, florlu (kloroform)	Y
Oksijenli, sülfat (asetaldehit, keton, metanol)	Y

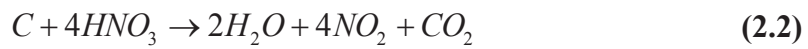
(Y= yüksek ; O= orta ; D= düşük)

Grafit, 6. Sütündeki (oksijen, sülfür...) elementlere, özellikle oksijen ve oksijenli bileşiklere karşı grafitin kimyasal dayanımı kötüdür. Hava ortamında oksidasyon 350-400°C'de başlamaktadır. Grafitin oksidasyonu sonucu açığan çıkan oksitler gaz formundadır. CO ve CO₂ gibi oksitler yüzeyde herhangi bir koruma sağlayamamaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi kristalit yapısına ve oranına, yüzey özelliklerine, gözenekliliğe ve yüzey enerjisine bağlı olarak reaksiyon hızı değişmektedir. Grafitleşme derecesi ve kristal boyutu artırılarak oksidasyon kısıtlanabilir. Grafitin kontrollü oksidasyonu (aktivasyon) yüksek yüzey alanına sahip gözenekli yapıların oluşmasına sebep olmaktadır (Pierson, 1993).

Grafit hidrojenle olağan koşullar altında reaksiyona girmemektedir. Reaksiyon için 1000-1500°C'lere çıkmak gerekmektedir. Bu reaksiyon sonucu da metan (CH₄) oluşmaktadır. Platinyum gibi katalizörler ile reaksiyon hızlandırılmaktadır (Pierson, 1993).

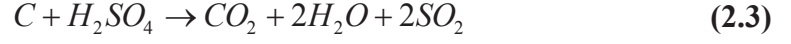
Grafit karbür oluşturan metallere (4, 5, 6A grupları) reaksiyona girmektedir. Bu karbürler sert karbürler olarak adlandırılmaktadır. Tungsten, molibdenum, titanyum, vanadyum, tantulum gibi metallere olduğu gibi; silikon ve boron gibi ametallere de içermektedir. Demir ile reaksiyona girdiklerinde ise demir karbür oluşmaktadır. Grafit eriyik haldeki demir içinde çözünerek demir karbürü, Fe₃C, oluşturmaktadır. Karbon içeren bir gaz ve demirin reaksiyonu ile de demir karbit elde edilebilmektedir. Grafitin alüminyum gibi önemli metallere reaksiyon hızı düşüktür. Alkali metallere ise kolaylıkla reaksiyona girerler: potasyum, kalsiyum, baryum gibi. Özellikle potasyumun atomları grafitin kristal tabakalarının arasına kolayca sızabilmektedir (Pierson, 1993).

Grafit, alkali metallere, halojenlerden bazıları özellikle florin grafit ile interkele olmuş bileşikler oluşturabilmektedir. Reaksiyon genellikle 600°C'de başlamaktadır. Buna rağmen elektrik arkının olduğu sıcaklıkların altındaki sıcaklıklarda grafit klor ile reaksiyona girmemektedir. Oksitleyici asitler grafitte saldırır. Konsantre nitrik asit ile reaksiyonu şu şekildedir (2.2):



Reaksiyon koşullarına bağlı olarak, grafitik oksit ($C_yH_jO \dots$), mellitik asit ($C_6(CO_2H)_6$), hidrosiyamik asit (HCN) gibi ürünler oluşabilmektedir (Pierson, 1993).

Grafite kimyasal olarak saldıran bir diğer oksitleyici ajan ise kaynar sülfürik asittir (2.3).



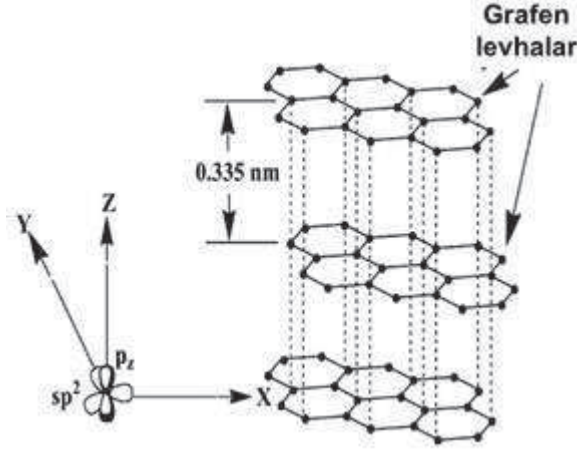
Benzoik asit ($C_6H_5CO_2H$), mellitik asit ($(C_6(CO_2H)_6)$) gibi yan ürünler oluşabilmektedir.

Hidroflorik asit (HF) ve alkali hidroksitler ise genelde grafitle reaksiyona girmezler.

2.2.2 Grafen yapısı ve özellikleri

Grafit, karbon nanotüp (KNT), fulleren gibi karbon allotroplarının temel yapısal elementi grafendir ve grafitteki tabakalı yapının her bir tabakasına verilen isimdir. Şekil 2.29'da üç boyutlu grafit tabakası gösterilmiştir. Bu yapıya bal peteği örgüsü de denilmektedir. Grafen 2004 yılında Manchester Üniversitesi'nde çalışan fizikçiler Sir Andre Geim ve Sir Konstantin Novoselov tarafından yapışkanlı bant kullanarak elde edilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu çalışma onlara 2010 yılında nobel fizik ödülünü almalarını sağlamıştır. Nobel ödülü ile bilim dünyasında popüler hale gelen grafenin ticarileşmesi için birçok çalışma yapılmaya başlanılmıştır.

Özellikle fulleren ve karbon nanotüpler elektronik alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Şimdilerde ise grafen yükselen bir değer olarak görülmektedir. Tek tabakalı levhadan oluşan grafende karbon atomları sp^2 ile birbirine bağlanmakta ve bal peteği şeklinde bir kristal yapıya sahiptir. Yüksek yüzey alanı, oda sıcaklığında gösterdiği Hall etkisi, çok iyi elektriksel, ısı ve iletkenlik gibi özellikleri grafeni önemli kılmaktadır. Bu malzeme kompozitlerde de yoğun olarak kullanılmaktadır (Ray, 2015).



Şekil 2.29 : Grafitin tabakalaşmış 3 boyutlu (3D) yapısı (Sengupta ve diğ, 2011).

2014 yılında grafen açısından en çok büyüme gösteren Kuzey Amerika pazarıdır. Elektronikler ve polimer kompozitler başta olmak üzere çeşitli uygulamalarda kullanılan grafen ihtiyacı artan bir trend göstermektedir. Amerika, grafen pazarına öncülük eden ülkedir. Bu büyümenin temel sebebi grafen kullanılan farklı uygulamalarda kullanılabilmesi, üniversiteler ve endüstrinin bu alana yatırım yapması ve işbirliği içinde çalışmalarınıdır.

Grafen çeşitlerinden olan grafen oksit (GO), 2014 yılında oldukça ilgi çekmiştir. Bunun sebeplerinden bazıları ise düşük maliyet, yüksek çekme dayanımı, elastisite, yeterli değer aralığında olan iletkenlik özelliğidir.

Grafen pazarında öncü olan uygulama alanı ise elektronik uygulamalardır. İkinci sırada ise kompozitler gelmektedir. 2012 yılında grafenin global pazarı 9 milyon \$'a ulaşmıştır.

Grafen filmler spesifik uygulamalarda önemli bir pazar payına sahiptir. Bu uygulamalara örnek olarak aydınlatma, optik transistör ve solar paneller verilebilir. BASF ve Vorbeck Materials firmalarının ortak çalışmasıyla kompozit, iletken kaplama, enerji depolama aygıtları sistem bileşenleri gibi uygulamalarda grafenin kullanılmasıyla ilgili önemli gelişmeler olmuştur.

Graphenea firması Philips ve Nokia ile halen iletişim halinde olup grafen filmlerin farklı endüstriyel alanlar için uygun olup olmadığını araştırmaktadır. Bu araştırma sürecinde ilk olarak grafenin şeffaf elektrot ve organik ışık yayan diyot (OLED) kullanımına odaklanılmıştır. Graphenea ve Nokia'nın asıl amacı mobil telefon

bileşenlerinde grafenin potansiyel özelliklerini keşfetmektir. Ayrıca Nokia grafen esaslı kompozit, mürekkep ve boyalarla ilgili çalışmalar da yapmaktadır (Ray, 2015). Grafendeki C-C bağ uzunluğu yaklaşık 1.42 Å'dır. Tabaka içerisinde bağ kuvvetli iken tabakalar arası zayıftır. Grafen, yüksek değerde elastik modülü ($\sim 1,100$ GPa), kırılma dayanımı (125 GPa), ısı iletkenliği ($\sim 5,000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$), yük taşıyıcıların hareketliliği ($200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ve spesifik yüzey alanı (hesaplanan değer, $2,630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve bunlara ek olarak kuantum Hall etkisine sahip olması gibi çok iyi özelliklere sahiptir. Optik özellikler açısından % 97.7 geçirgenliğe sahiptir. Band aralık değeri $\sim 0 - 0.25 \text{ eV}$ 'dir. Ayrıca elektron taşıma kapasitesi ($\sim 200.000 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$) ve elastik modülü de (1 TPa) yüksektir. Grafen ve grafen içeren kompozitler yarı iletken malzeme olarak kullanılabilir (Ray, 2015). Grafenin sahip olduğu bazı özellikler şu şekildedir:

- Yüksek elastik modül ~ 1000 GPa,
- Yüksek nem bariyeri,
- Yüksek elektriksel iletkenlik (bakıra yakın),
- Düşük yoğunluk (Bakıra kıyasla yoğunluğu dört kat daha düşük),
- Yüksek ısı iletkenlik (Bakıra kıyasla beş kat yüksek),
- Yüksek yüzey alanı ($\sim 2500 \text{ m}^2 / \text{g}$)
- Hafiflik
- Yüksek performans (Çeliğe kıyasla yoğunluğu daha az fakat yaklaşık 50 kat daha dayanıklı).

Buna karşın grafen sentez yöntemine bağlı olarak bazı avantaj-dezavantajlar bulunmaktadır.

Grafen ve kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen (KMG) enerji depolayan malzemeler, kağıtsız malzemeler, polimer kompozitler, sıvı kristal cihazlar ve mekanik rezonatör gibi birçok uygulama alanının bileşeni olmaktadır (Ray, 2015).

Farklı özelliklerde grafen elde edebilmek amacıyla değişik metotlara başvurulmuştur (Ray, 2015).

Mikromekaniksel katmanlara ayırma

- Kimyasal buhar biriktirme (KBB)
- Epitaksiyal büyüme

- Ark boşalması
- Grafit interkalasyonu
- Karbon nanotüp yapısının açılması
- Diğer kimyasal ve elektrokimyasal yöntemler

Kimyasal yöntemler grafitin oksidasyonu ve indirgenme ajanlarıyla grafene indirgenme adımlarını içermektedir. Son zamanlarda grafen hazırlanmasında indirgenme ajanı olarak hidrazin kullanılmaktadır (Ray, 2015).

KBB metodu ile grafen nanolevhalar elde edilmektedir. Tüm bu metotlar arasında en iyi kristaliniteye KBB ile ulaşılmaktadır. Bazı proseslerin karşılaştırılması Çizelge 2.11’de verilmektedir.

Çizelge 2.11 : Proseslerin avantaj ve dezavantajları (Ray, 2015).

	Avantajlar	Dezavantajlar
Mekaniksel katmanlara ayırma	Düşük maliyet, kolay proses Özel bir ekipmana ihtiyaç duyulmaması	Tesadüfen keşfedilmiş Pürüzlü filmler Uğraştırıcı olduğu için büyük hacimli üretime uygun olmaması
Epitaksiyal büyüme	Pürüzsüz filmler Büyük ölçekli alan	Morfoloji ve adsorpsiyon enerji kontrolünün zor olması Yüksek sıcaklık gerektirme
Grafen oksit	Basit şekilde prosesi daha verimli hale getirebilme Hızlı proses	Kolloidal dağılımın kararlılığının çok hassas olması Grafen indirgenmesi sadece prosesin bir kısmı

Bu çalışmada iletken dolgu maddesi olarak indirgenmiş grafen oksit (iGO) kullanıldığı için grafen oksit (GO) ve iGO’nun üretimine ilişkin literatüre yer verilmiştir.

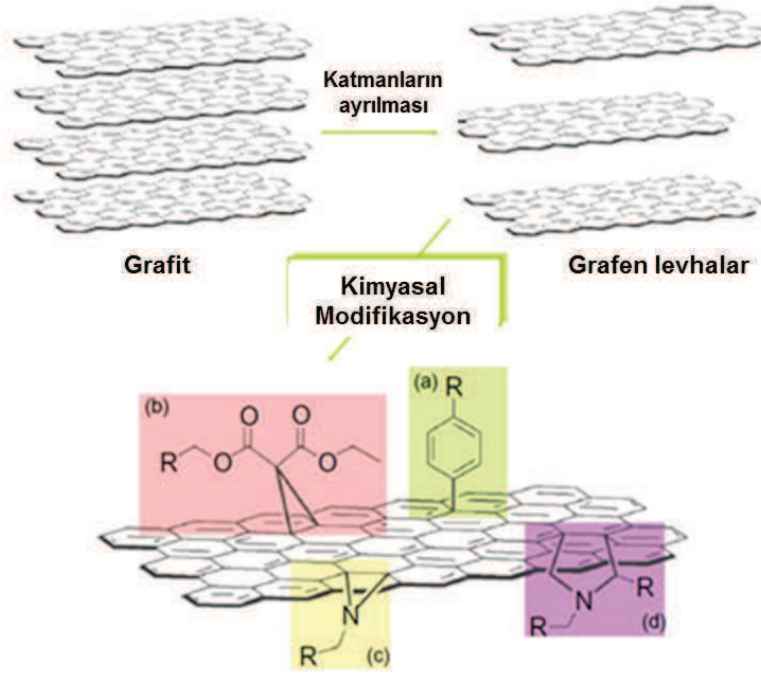
Grafitte olduğu gibi grafit oksitte de tabakalı bir yapı bulunmaktadır. Aralarındaki fark ise grafit oksitte oksijen içeren grupların bulunmasıdır. Bu gruplar hem tabakalar arası mesafeyi arttırmakta hem de yapıyı daha hidrofilik yapmaktadır. Okside olmuş tabakalar ultrasonikasyon işlemi ile suda birbirlerinden ayrılabilir. Katmanları ayrılmış levhalar grafen gibi karbon atomu içeren birkaç levhadan oluşan bir yapı ise, bu yapı grafit oksit (GO) adını almaktadır (Ray,

2015). GO Şekil 2.30'da gösterildiği gibi karbon, hidrojen ve oksijenden oluşmaktadır ve tek atomik tabakalı bir yapıya sahiptir. Suda dağılılabılır ve kolay proses edilebilir. GO'daki oksijenli grupların yok edilmesiyle indirgenmiş GO (iGO) elde edilmektedir. iGO'lar grafenlerin kimyasal açıdan türevleri olarak kabul edilmektedir. iGO'ya fonksiyonel grafen, kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen de denmektedir. GO'nun iki önemli özelliği vardır:

- (i) hammaddesi ucuz olan ve doğada bol miktarda bulunan grafitir,
- (ii) hidrofilik olup suda kolay dağılabilmektedir.

Bu iki avantaj sayesinde daha temiz ve düşük maliyetli proseslerle koloidal ve makroskopik yapıda malzemeler elde edilebilmektedir (Ray, 2015).

Grafen tabakaları birbirlerine trigonal olarak sp^2 bağlı karbon atomlarından oluşmaktadır. Mikroskopik hatalar dikkate alınmazsa yüzeyi oldukça pürüzsüzdür. GO ise kısmen tetrahedral olarak bağlanmış sp^3 'lerden oluşmaktadır ve bunlar grafen düzleminin biraz altında veya üstünde yer almaktadır. GO levhaları yapısal deformasyon ve yüzeyde bulunan kovalent bağlı fonksiyonel gruplardan dolayı GO yüzeyi pürüzlüdür. GO yüzeyi ile yapılan çalışmalarda yapısal ve yüzeysel kusurlara ve bazal düzlemden kaymalara rastlanmıştır. Buna rağmen GO'daki grafenimsi bal peteği kafes yapısı korunmaktadır ve birim hücrelerin toplam boyutu grafen ile aynıdır. Bu yüzden GO, oksijen içeren ve içermeyen okside olmuş bölgelerin geliştiği güzel bir şekilde dağıldığı ve karbon atomlarının bir çoğunun sp^2 hibritleşmesi gösterdiği yapılar olarak tanımlanabilmektedir. Şekil 2.30'da grafitin ve grafenin kimyasal modifikasyonu gösterilmiştir (Ray, 2015).



Şekil 2.30 : Grafitin kimyasal modifikasyonu (Ray, 2015).

2.2.3 GO/iGO sentezi

Grafit üç boyutlu bir karbon esaslı malzemedir ve yüzbinlerce grafen tabakasından oluşmaktadır. Grafitten GO ve iGO üretimi en yaygın uygulamalardan birisidir. Günümüzde GO sentezi amaçlı kullanılan birçok prosesin temeli Hummers metotudur (Hummers ve diğ., 1958). Bu yöntemin esası, sülfürik asit ve potasyum permanganattan oluşan çözelti ile grafitin oksidasyonuna dayanmaktadır. GO'nun indirgenmesinde genelde hidrazin kullanılmaktadır. Hidrazin çok toksik olduğundan alternatifleri olarak HI, askorbik asit, NaBH_4 gibi kimyasallar da kullanılmıştır. Tamamen okside olmuş bileşik sulu çözeltilerde veya ince film formunda kolaylıkla indirgenebilmektedir. Grafitik oksit ve GO kimyasal olarak birbirlerine benzemelerine karşın yapısal açıdan çok farklıdır. İkisi arasındaki temel fark ise bileşiğin atomik tabakaları arasındaki uzaklıktır. Oksidasyon sonrası aradaki mesafe artar ve sp^2 hibritleşmesi bozulmaktadır. Bu da grafitik oksit ve GO'nun elektriksel açıdan yalıtkan olduğu anlamına gelmektedir. Fakat ısı, ışık ve kimyasal indirgenme ile GO'nun özellikleri değiştirilebilmektedir (Ray, 2015).

Grafit oksiti GO'ya dönüştürmek için bazı yöntemler kullanılabilir. Bunlardan, yaygın olarak sonikasyon, karıştırma veya her iki tekniğin kombinasyonu aynı anda kullanılmaktadır. Sonikasyon hem zamandan kazandırmakta hem de

katmanlara ayırma işleminin başarıyla gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Diğer taraftan bu yöntem, grafen tabakalarına zarar da verebilmekte, yüzey boyutunu mikrondan nanometreye düşürebilmekte ve farklı boyutlarda grafen oluşmasına sebep olabilmektedir (Ray, 2015).

Grafit oksit ile GO arasındaki bir diğer fark da sahip oldukları tabaka sayılarıdır. Grafit oksit, GO dispersiyonundaki çoklu tabaka sistemi olmasına karşın birkaç yapraksı levha formunda da olabilmektedir. GO'nun iGO'ya indirgenmesi işlemi elde edilen iGO kalitesini, yapısal olarak grafene benzerliğini ve homojenliğini etkilediği için, oldukça önemli bir süreçtir (Ray, 2015).

GO'nun indirgenmesinde birçok farklı teknik kullanılmaktadır.

- Geçmiş yıllarda GO'yu iGO'ya dönüştürmek için şu yöntemler kullanılmıştır: GO hidrazin hidrat ile işlem görmesi ve çözeltinin 100°C'de 1 gün boyunca karıştırılmaya bırakılması,
- Birkaç saniye boyunca GO'nun, hidrojen plazma işlemine maruz bırakılması,
- GO'nun ksenon gibi darbeli ışığa maruz bırakılması,
- Saf su içerisindeki GO'nun farklı sürelerde ısıtılması,
- GO'ya genleşme ve üre gibi indirgenme ajanının ilave edilmesi ve indirgeyici gaz salınımını sağlamak amacıyla ısıtılması ve soğutulması,
- GO'nun yüksek dereceli fırında ısıtılması,

Kimyasal indirgenme GO sentezinde etkin bir yöntem olmasına rağmen iGO'nun yüzey alanı ve elektriksel iletkenliği bekleneni karşılayamamıştır. 1000°C ve üzeri sıcaklıklarda GO'nun ısı indirgenmesi ile daha yüksek yüzey alanına sahip bir yapı elde edilmiştir. Ancak ısıtma işlemi tabakaların yapısını bozmakla birlikte karbon dioksit salınımına da neden olmuştur. Bu durumda meydana gelen kusurlar yüzünden hem elektriksel hem de mekanik özellikler değişkenlik göstermektedir (Ray, 2015).

Elektrokimyasal indirgenme sonucu elde edilen iGO yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir. Ayrıca proses sırasında tehlikeli bir kimyasal kullanılmaz ve toksik olan herhangi bir şey açığa çıkmamaktadır (Ray, 2015).

GO'nun önemli avantajlarından biri oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olduğundan su ve organik çözücülerde dağılıbilir olması ve kolay proses edilebilmesidir. Ayrıca polimer matrislerle de kolayca karışabilmektedir. Bu yönü mekanik ve elektriksel özelliklerini arttırmak amacıyla yapılan kompozitlerde

oldukça önemlidir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığından ötürü ve sp^2 ağ yapısı bozulduğundan GO elektriksel açıdan yalıtıcıdır (Ray, 2015).

Bal peteği şeklindeki kafes yapısını düzeltebilmek ve elektriksel iletkenlik özelliğini yeniden kazandırabilmek için, GO indirgenmeli ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar elimine edilmelidir. Göz önünde bulundurulması gereken en önemli nokta, bu yapının suda dağılmasının çok daha zor olması ve agregat oluşturma eğiliminin yüksek olmasıdır. GO'nun fonksiyonelleştirilmesi özelliklerini değiştirmektedir. Günümüzde kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen birçok uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Örneğin yapıya amin gruplarının bağlanması ile yapılan bir modifikasyon grafenin ve organik çözümlerde dispersiyonunu arttırmaktadır. Grafen eldesinde GO önemli bir ara üründür ve şimdilik büyük miktarda grafen üretimi için en uygun görülen metot grafenin indirgenmesidir (Ray, 2015).

GO ve iGO uygulama alanlarına bakacak olursak;

Elektronik aletlerinin çoğu parçasında GO kullanılmaktadır. Bu cihazlardan biri de grafen esaslı alan etkisi transistörüdür. Biyosensör ve kimyasal sensör olarak kullanılmaktadır. GO'nun sıkça kullanıldığı bir diğer alan da herhangi bir substrat üzerine yerleştirilen şeffaf iletken filmlerdir. Bu tür kaplamalar güneş pillerinde, sıvı kristalins cihazlarda, dokunmatik ekranlarda kolaylıkla kullanılabilir. Ayrıca GO ve iGO şeffaf elektrotlarda da kullanım alanlarına sahiptir (Ray, 2015).

GO ve iGO yüksek yüzey alanlarına sahip olduğundan pillerde, elektrotlarda, kapasitörlerde, lityum iyon pilleri ve yakıt pilleri gibi, enerji depolama cihazlarında kullanıma uygundur (Ray, 2015). Hidrojen depolayabilirler. GO/iGO içeren nanokompozitler lityum iyon pillerde yüksek kapasitede enerji depolanmasında katkı sağlamaktadırlar Ayrıca iGO üzerine metal oksit parçacıklarının adsorblanması pilin performansını arttırmaktadır (Ray, 2015).

GO/iGO floresan bir malzeme olup biyo algılama özelliğine sahiptir ve biyosensör olarak kullanılmaktadır. Kanseri tedavilerinde, hastalıkların erken teşhisinde bu özelliklerinden yararlanılabilmektedir. Bunun dışında bir diğer kullanım alanı da enerji transferleridir (Ray, 2015).

Çok tabakalı GO filmler optik açıdan şeffaf ve kuru ortamlarda sızdırmaz bir özellik sergiledikleri için kaplama uygulamalarında kullanılmaktadır. Suyu maruz bırakıldıklarında belli bir boyuttan daha küçük moleküllerin geçişine izin

vermektedirler. Bu filmler rastgele istiflenmiş milyonlarca ince tabakadan oluşmaktadır ve yapılarında nano boyutlu kapiler boşluklar barındırmaktadırlar. Bu boşlukların kimyasal indirgenme işlemi ile kapatılarak gaz, sıvı ve kuvvetli kimyasallara karşı sızdırmazlık özelliği kazandırılabilir. Ayrıca grafen içeren boya ile kaplanan yüzeylerin kimyasal dirençleri arttığı için kimyasal varillerinde kullanılabilir. Bunların yanında grafen ile kaplanan plastik filmler tıbbi ambajlarda da raf ömrünü uzatmak amacıyla da kullanılmaktadır (Ray, 2015).

GO'nun polimerlerle karıştırılması ile nanokompozitler elde edilmektedir. Matris olarak kullanılan polimerlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri iyileştirilmektedir. GO ince ve yapraksı tabakaları kendi katı formunda birbirlerine yapışma eğilimindedir. Bu özelliklerinden faydalanılarak ince ve kağıtimsı bir yapı elde edilmektedir. Bu yapılar, hidrojen depolama, iyon iletkenliği ve filtrasyon membranları gibi birçok alanda kullanılmaktadırlar (Ray, 2015).

GO/iGO nano materyallerinde günümüzde karşılaşılan sorunlar ve gelecekteki araştırmalara bakacak olursak;

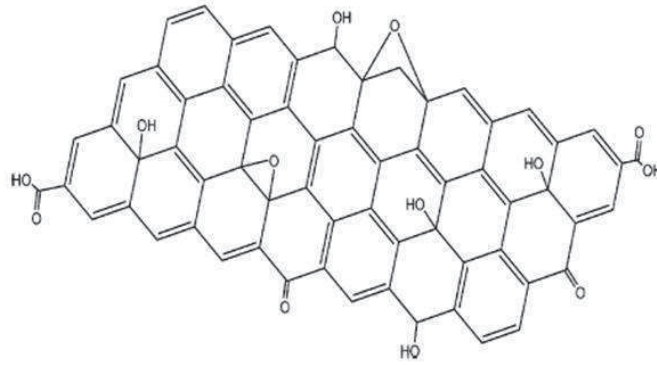
GO'nun tam olarak indirginerek grafen elde edilebilmesi halen zordur ancak kısmi bir indirgeme işlemi daha kolay bir şekilde yapılabilmektedir. Yüksek oranda yapısal kusurlar içeren GO levhalarından oksijen içeren gruplarının tamamen elimine edilmesi zordur. Yapılan işlem sonrası hataların onarılabilebilmesi de oldukça zordur. Sonuç olarak kontrollü bir oksidasyon yapılarak indirgenme işlemi tamamlanmalıdır. GO/iGO üzerine gelecek yıllarda yapılacak çalışmalarda yoğun olarak iki konu üzerinde durulmaktadır:

- (i) indirgenme mekanizmasının daha ayrıntılı bir şekilde anlaşılması
- (ii) grafitin oksidasyonu ve GO indirgenmesi olaylarının nasıl kontrol altında tutulabileceğidir.

Böylece kontrollü bir fonksiyonelleştirme yapılarak hata içermeyen ve istenen özellikleri karşılayan bir grafen elde edilebilir.

Grafit oksit, grafitik oksit ya da grafitik asit olarak da bilinen grafen oksit (GO) okside edici ajanlarla grafit flakelerin işlem görmesi sonucu hazırlanmaktadır. Bu işlemin yapılma sebebi grafit yüzeyi üzerindeki polar grupları ortaya çıkarmak ve grafen düzlemleri arasındaki boşluğu arttırmaktır (Jacob ve diğ., 2008). GO ilk olarak 1859 yılında Brodie tarafından hazırlandı. Bu proses grafit flakeleri ile potasyum

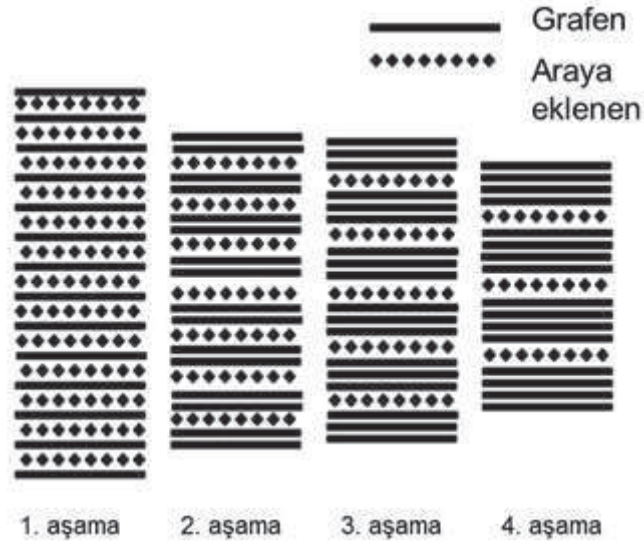
klorat ve dumanlı nitrik asidin reaksiyonunu içermektedir. Hummers ve Offeman daha hızlı ve güvenli bir yöntem geliştirmiştir. Bu metotta susuz sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat kullanılmış olup günümüzde hala uygulanmaktadır (Hummers ve Offeman, 1958) . Grafen katmanlarında epoksit ve hidroksil grupları, köşelerde ise karbonil ve karbonil grupları içeren GO'nun yapısı Şekil 2.31'de verilmiştir. Grafitin aksine, GO elektriksel açıdan yalıtkandır. Grafen nanoplateletlerin (GNP) hazırlanmasında önemli bir ara ürün özelliği göstermektedir.



Şekil 2.31 : GO yapısı (Sengupta ve diğ, 2011).



Oksijenin olduğu yer oksidant ve grafittir. HSO_4 , ara katmanlı bileşimleri temsil etmektedir (2.4). Ara katmanlı tabakalar arasındaki grafit tabaka sayısı basamak olarak bilinir ve ara katmanlı bileşimlerin en önemli ve karakteristik düzenlenme özelliğidir. Basamak sayısı, n, birbirine yakın arakatmanlı tabakaları ayıran grafen tabakalarının sayısını ifade etmektedir (Sengupta ve diğ, 2011).



Şekil 2.32 : Ara katmanlı bileşimler oluşum aşamaları (Sengupta ve diğ, 2011).

Ara katmanlaşmış grafit (GAB kullanılabilmesine rağmen genellikle grafit bisülfat kullanılır) kritik sıcaklığı geçene kadar ısıtıldığında veya mikrodalga ışımaya maruz bırakıldığında grafit flakeler düzlem içi yerine c ekseninde genişleme (100 kata kadar) göstermiştir. Oluşan yapı solucan şeklinde olup eksfoliye ya da genişlemiş grafen (GG) olarak bilinmektedir (Chen ve diğ, 2001; Stevens ve diğ, 1973). Düşük yoğunluğa ve yüksek sıcaklık dayanımına sahiptir. GG, 100'den 400 nm'ye kadar değişen nanolevha yığınlarından oluşmaktadır. GG'nin taramalı elektron mikrosrafığı Şekil 2.33'de gösterilmiştir.



Şekil 2.33 : GG'nin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü

(Sengupta ve diğ, 2011).

Grafen/grafit oksit ya da grafit florürün kimyasal modifikasyonu homojen kolloidal süspansiyonlar oluşturmasına rağmen grafitik ağların bozulmasından dolayı elde edilen KMG elektriksel olarak yalıtıcıdır. Öte yandan kimyasal metotlarla (hidrazin,

dimetilhidrazin, hidrokinon ve NaBH_4 gibi indirgeyici kimyasallar kullanılır (Novoselov ve diğ, 2005; Viculis ve diğ, 2003), ısıtma metotlarıyla ve ultraviyole kullanılarak yapılan metotlarla grafen oksit indirgenir ve elektriksel olarak iletken KMG'ler üretilir.

Süspansiyon pH'ında hidrazinle sulu grafen oksit süspansiyonunun indirgenmesi ile aglomere olmuş grafen esaslı nanolevhalar oluşmaktadır ve kurutulduğunda elde edilen siyah toz elektriksel olarak iletken (toz iletkenliği, $\sim 2 \times 10^2 \text{ S m}^{-1}$).

Grafitik oksit ilk olarak 1859 yılında Brodie tarafından potasyum klorat ve dumanlı nitrik asit içeren oksidasyon karışımı ile Ceylon grafitin işlenmesi ile hazırlanmıştır. Bu tarihten itibaren grafitik oksit elde etmek amacı ile birçok çalışma tasarlanmıştır ve bir ya da daha fazla konsantre asit ve oksitleyici madde içeren kuvvetli karışımlar kullanılmıştır (Hummers ve Offeman, 1958).

Staudenmaier tarafından yapılan çalışmada da grafit konsantre sülfürik ve nitrik asit ile potasyum klorat kullanılarak oksitlenmiştir. Staudenmaier metodunu kullanan Hofmann, Frenzel ve Hamdi prosesi zaman alan ve tehlikeli bulmuştur. Staudenmaier – Hofmann – Hamdi metodu konsantre sülfürik asit, konsantre (% 63) nitrik asit ve grafit karışımına potasyum klorat ilavesini içermektedir. Potasyum klorat yavaş bir şekilde karıştırılmış ve karışım bir hafta boyunca soğumaya bırakılmıştır. Açığa çıkan klor dioksit karbon dioksit veya nitrojen gibi inert bir gaz kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu proses için 1 gram grafit başına 10 gram potasyum kullanılmıştır ve patlama tehlikesi içermekteydi (Hummers ve Offeman, 1958).

Hummers metodunda grafit konsantre sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganatdan oluşan susuz karışım ile işlem gördükten sonra grafitik oksit elde edilmiştir. Tüm proses 45°C 'nin altında olacak şekilde iki saatten daha az bir zamanda tamamlanmakta olup sıcaklık sınırlamalarında gereken özen gösterilmiştir. 100 gram toz haldeki grafit ve 50 gram sodyum nitrat 66°C Be 2.3 litre teknik sülfürik asit içerisine alınmıştır. İlave edilen kimyasallar 15 litrelik akü kavanozu içerisinde karıştırılmıştır ve güvenlik sebebi ile buz banyosunda 0°C 'ye soğutulmuştur. Karıştırma etkin bir şekilde devam ederken süspansiyona 300 gram potasyum permanganat ilave edilmiştir. Ekleme hızı 20°C 'yi aşmayacak şekilde kontrol altına alınmıştır. Daha sonra buz banyosu kaldırılıp süspansiyon sıcaklığı $35 \pm 3^\circ\text{C}$ 'ye

getirilerek 30 dakika boyunca sabitlendi. Reaksiyon devam ederken karışım gitgide kıvam alarak kalınlaşmaya başladı. 20 dakikanın sonunda küçük miktarda gaz çıkışı olarak macun kıvamını almıştır. Renk olarak da kahverengimsi griye dönmüştür (Hummers ve Offeman, 1958).

30 dakikanın sonunda macun kıvamındaki karışıma 4.6 litre su yavaşça eklenmiş ve bunun sonucunda sıcaklık 98°C'ye yükselir, morumsu köpürmeler oluşmuştur. Kahverengiye dönen seyreltik süspansiyon 15 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulmuştur. Süspansiyona yaklaşık 14 litre ılık su ilavesi yapılarak biraz daha seyreltilmiştir. Permanganat ve manganez dioksit kalıntılarını azaltmak amacı ile de % 3 hidrojen peroksit ile işlem görmüştür. Uygulanan peroksit işlemi ile rengi parlak sarıya dönmüştür. Süspansiyon filtrelenerek sarı – kahverengi filtre keki şekli almıştır. Filtreleme yapılırken yan reaksiyon olarak oluşturulan mellitik asitin çözünebilir tuzunun çökmesini engellemek için süspansiyon hala ılık olacak şekilde muhafaza edilmiştir (Hummers ve Offeman, 1958).

Sarımsı - kahverengi filtre keki toplamda 14 litre ılık su ile üç kez yıkandıktan sonra grafitik oksit süzgeç artığı yaklaşık % 0.5'i katı olacak şekilde 32 litre su içerisinde dağıtıldı. Kalan tuz safsızlıkları anyon ve kation değiştiricileri ile ortadan kaldırılmıştır. 40°C fosfor pentoksit ile vakum altında dehidrasyon yapıldıktan sonra santrifüj yöntemi ile kuru grafit oksit elde edildi (Hummers ve Offeman, 1958).

Yapılan çok sayıdaki çalışmalara rağmen Hummers metodunun modifiye edilmiş versiyonlarında iki sorun çözülememiştir: (1) yüksek oranda oksidant ve arakatlı yapıcı ajan kullanımı, (2) sentezleme süresi uzun olup pratik uygulamalarda yüksek maliyet ve düşük ölçeklenebilirlik ile sonuçlanma. Bu sebeplerden ötürü GO sentezinde ekonomik ve etkili bir metot geliştirmeye yönelik ciddi bir talep vardır.

2016 yılında Yu ve arkadaşları tarafından geliştirilen modifiye Hummers metodunda 10 gr flake grafit, 6 gr $KMnO_4$, oksidant olarak 4 gr K_2FeO_4 , stabilizatör olarak da 0.01 gr borik asit kullanılmıştır. Bu girdiler önce 100 ml konsantre sülfürik asit içerisinde 5°C'yi geçmeyecek şekilde 1.5 saat karıştırılmıştır. 5 gr'lık $KMnO_4$ ilavesinden sonra karışım kabı yaklaşık 35°C olan su banyosuna alınmıştır. Oksidasyonun tamamlanması için 3 saat karıştırılmış ve daha sonra 250 ml saf su yavaşça ilave edilmiştir. Sıcaklık 15 dakika boyunca 95°C'ye sabitlendi. Süspansiyon rengi kahverengiye dönmüştür. Bu renk değişimi de hidrolizi ve

arakatkılı grafit oksitin exfoliye olduğunu gösterir. Son olarak artık oksidanti uzaklaştırmak amacıyla kahverengi süspansiyona 12 ml H_2O_2 (% 30) eklenmiştir. Artık grafiti uzaklaştırmak için de 20 dakika boyunca 1000 rpm'de santrifüj işlemi uygulanmış ve son halde GO için de 1 mol/l HCl ve saf su ile defalarca yıkanmıştır (Yu ve diğ, 2016).

Chen ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan çalışmada grafitin oksidasyonu ile GO elde edilmiştir (325 mesh, Qingdao Huatai Lubricant Sealing S&T Co. Ltd. Qingdao, China). $NaNO_3$ içermeyen modifiye bir başka Hummers metodu kullanılmıştır. Konsantre H_2SO_4 (70 ml) içerisine grafit tozu (3 gr) ilave edilerek buz banyosunda karıştırıldı. Süspansiyon sıcaklığı $20^\circ C$ 'yi geçmeyecek şekilde $KMnO_4$ (9 gr) ilave edilmiştir. Reaksiyonun gerçekleştiği kap $40^\circ C$ 'deki yağ banyosuna alındı ve yarım saat karışmaya bırakıldı. Daha sonra 150 ml su ilavesi yapıldı ve çözelti $95^\circ C$ 'de 15 dakika karıştırıldı. 500 ml daha su ve ardından yavaş yavaş 15 ml H_2O_2 (% 30) eklenmiştir. Çözelti rengi koyu kahveden sarıya dönmüştür. Karışım filtrelendi ve metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 1:10 HCl sulu çözeltisi (250 ml) ile yıkanmıştır. Katı kurutulmuş ve grafit oksit sulu dispersiyonu elde etmek amacıyla 600 ml'ye seyreltilmiştir. Son olarak dializ membran kullanılarak bir hafta boyunca dializ işlemi ile saflaştırma yapılmıştır. Membran sayesinde metal türleri yok edilmiştir. Elde edilen grafit oksit sulu dispersiyonu 1.2 l'ye seyreltilmiş ve bir gece karıştırılıp 30 dakika sonike edilmiştir. Böylece GO'nun exfoliyasyon işlemi gerçekleşti. GO dispersiyonu daha sonra eksfoliye olmamış grafiti uzaklaştırmak amacıyla 40 dk 3000 rpm'de santrifüj edilmiştir (J. Chen ve diğ, 2013).

2015 yılında Chen ve arkadaşlarının çalışmasında GO'nun oksidasyonunda kullanılmak üzere mesh değeri 325 ve 1200 olan grafit (Qingdao Huatai Lubricant Sealing S&T Co. Ltd. (Qingdao, China) kullanılmıştır. 250 ml'lik beher içerisine grafit (1 gr) ve konsantre H_2SO_4 (23 ml) ilave edilmiştir. Buz banyosunda mekanik karıştırmaya (200 rpm) maruz bırakıldıktan sonra süspansiyonun sıcaklığı $20^\circ C$ 'yi geçmeyecek şekilde $KMnO_4$ (3 gr) eklenmiştir. Reaksiyon $40^\circ C$ olan yağ banyosuna alınarak yarım saat boyunca karıştırılmıştır (300 rpm). Daha sonra 50 ml su eklenmiş, çözelti $95^\circ C$ 'de 15 dakika karıştırılmıştır. 150 ml daha su eklenmiştir. Bu işlemin ardından damla damla 5 ml H_2O_2 (% 30) ilave edilmiştir. Çözeltinin

rengi koyu kahverengiden sarıya dönmüştür. Karışım filtrelenmiş ve metal iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla 1:9 HCl sulu çözeltisi (3 kez 50 ml) ile yıkanmıştır. Elde edilen katı kurutulmuş ve GO sulu dispersiyonu oluşturmak amacıyla 300 ml su kullanılarak seyreltilmiştir. Saflaştırma işlemi için de bir hafta diyaliz membran kullanılmıştır. Böylece asit ve metal türleri sistemden uzaklaştırılmıştır. Elde edilen GO sulu dispersiyonu eksfoliyasyon işlemi için bir gece karıştırılmış ve 30 dk sonike edilmiştir (J. Chen ve diğ, 2015).

2.3 İletken Polimer Kompozitler

2.3.1 Polimerlerin elektriksel özellikleri

Elektriksel direnç bir malzemenin elektron akımına karşı göstermiş olduğu dirençtir. Bir başka deyişle akımın malzemenin yapısından geçmemesi için ortaya çıkan negatif bir etkidir. SI birimi ohm (Ω)'dur. Düşük elektriksel dirence sahip bir malzemenin elektriksel iletkenliğinin iyi olduğu sonucuna varılmaktadır. Elektriksel iletkenlik ise direncin tam tersidir ve akımın bir malzemenin içinden ne kadar kolay bir şekilde ilerleyebildiğinin göstergesidir. SI birimi ise Siemens (S)'dir. R, direnci; A, alanı; L, uzunluğu ve ρ ise öz direnci göstermektedir (2.5). Öz direncin tersi öz iletkenlik olup λ ile gösterilir (2.6).

$$R.A/L = \rho \quad (2.5)$$

$$1/\rho = \lambda \quad (2.6)$$

2.3.1.1 İletken polimerler

İletken polimerler hem polimer hem de yarı iletken veya metal özelliklerine sahip olan malzemelerdir. Kimyasal, fiziksel ve mekanik açıdan polimer gibi davranırken (esneklik, elastisite, tokluk, işlenebilirlik), elektriksel bakımdan yarı iletken veya metal gibi davranmaktadırlar (Toprakci, 2012).

İletken polimerler konjuge yapı iskeletine sahip olup, sp^2 hibritleşmesi gösteren karbonlardan oluşan bir yapıya sahiplerdir. En basit konjuge yapıya sahip olan polimer poliasetilendir $(CH)_x$. Asetilende düzlemde sp^2 hibritleşmesi gerçekleşmekte ve üç sigma orbitali bulunmaktadır. Bunlardan ikisi komşu karbonlara bağlanırken, üçüncü sigma orbitali bir hidrojen atomuna bağlanmaktadır. Dördüncü elektron da p_z orbitalinde yer alır. Yapıdaki elektronlardan ayrı duran tek

elektron polimere bazı elektriksel özellikler kazandırmaktadır. Şekil 2.34'de poliasetilenin kimyasal yapısı verilmektedir (Toprakci, 2012).



Şekil 2.34 : Poliasetilen kimyasal yapısı.

2.3.1.2 İletken polimer kompozitler

İletken polimer kompozitler (İPK) en az bir tane polimer matris ve iletken fazdan (organik/inorganik dolgular) oluşmaktadır. Polimerler iletken malzemelerle karşılaştırıldığında hem kolay işlenebilir, ucuz ve hafif hem de çok iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip kompozitler elde edilmektedir. İletken polimer kompozitler anti-statik kaplamalarda, elektromanyetik kalkanlama uygulamalarında, iletken yapıştırıcılarda ve piezorezistif sensörler gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Toprakci, 2012).

2.3.2 İletken polimer kompozitlerde iletkenliği etkileyen faktörler

Elektriksel iletkenlik içerisinde belirli oranda iletken parçacık içeren her malzemede belirli düzeyde gözlenmektedir. Bileşenlerine bağlı olarak her kompozit farklı elektriksel özellikler sergilemektedir. Dolgu ve polimer matris özellikleri, işleme koşulları ve diğer önemli faktörler iletkenliğin derecesini ve mekanizmasını etkilemektedir (Toprakci, 2012).

2.3.2.1 Dolgu özellikleri

Kompozitler fiziksel veya kimyasal olarak birbirinden farklı iki veya daha fazla malzemenin birleşiminden oluşmaktadır. Bileşenler birarada olsalar bile birbirlerinin yapılarına tam olarak katılmamayıp veya birbiri içinde tamamen çözünmeyip belirli seviyede ayrı kalmaktadırlar. Temelde farklı boyutlarda (makro, mikro, nano faz ayrışması) da olsa en az iki faz ortaya çıkmaktadır. Dolgular sistemde yük taşıyıcı görevi görüp elektriksel özellikleri etkilemektedirler. Dolgu tipi boyutu, şekli (Kincal ve diğ, 1998), geometrisi, yüzey özellikleri, matrisle olan uyumu, saflığı (Dunne ve diğ, 2005), konsantrasyonu, üretim şekli, dağılma özelliği ve oryantasyonu kompozitin elektriksel davranışları etkilemektedir (Toprakci, 2012).

Literatürde yaygın olarak metalik, organik ve inorganik iletken dolgulardan bahsedilmektedir. Bu dolgulara örnek olarak gümüş (Smith, 1954), nikel, bakır, karbon lifi (KL) (Zheng ve diğ, 2004), karbon siyahı (KS) (Munro ve diğ, 2008),

grafit, grafit nanolevha (GN), karbon nanolifler (KNL), karbon nanotüpler (KNT) verilebilmektedir. Düşük maliyet, işleme kolaylığı, hafiflik, kimyasal ve korozyon direncine sahip olması yönünden karbon içeren dolgular yaygın olarak kullanılmaktadır. İletken polimer kompozitlerdeki (İPK) temel farklılık dolgunun elektriksel özellikleridir. Karbon esaslı dolgular grafit dışında genellikle doğal malzemelerin proses edilmesinden (grafitten grafen eldesi) veya yapay malzemelerden (grafen, karbon nanolif, karbon nanotüp) üretilmektedir. Sahip oldukları özellikler hammaddesinin yapısal hata oranından, duvar kalınlığından, dolgu çapı ve boyundan, işleme koşullarından doğrudan etkilenmektedir. Bu gibi etmenler karbon tabakalarının büyüme mekanizmasını etkilemektedir. İPK'lerde mekanik ve elektriksel özellikleri etkileyen bir diğer faktör ise dolgu geometrisidir (boyut, şekil gibi). Liflerde aspekt oranı ile plaka-pul şeklindeki ortalama çapının kalınlıklarına olan oranları oldukça önemli bir etmendir. Literatür incelendiğinde dolguların aspekt oranları 1 (küresel) ile 5000 arasında değişmekte iken düşük aspekt oranı kullanılan dolgunun kısa ve kalın olduğunu göstermektedir. Genellikle yüksek aspekt oranına sahip dolgular kullanıldığında daha düşük konsantrasyonlarda iletkenlik elde edilmektedir (Toprakci, 2012).

Dolgu maddesinin şekli de perkolasyon davranışını etkilemektedir. Parçacıklar daha düzenli hale geldiklerinde birbirlerine yaklaşarak iletken yollar oluşturmaktadır. Ağırlıkça % 25-60 arası karbon siyahı içeren kompozitlerin iletkenliğe sahip olduğu açıklanmıştır. KNL'lerde ise ağırlıkça % 0.68-6.3 arası yüklemde daha düşük bir perkolasyon eşiği gözlenmiştir (Xue ve diğ, 2007). Hatta aspekt oranları 100 ile 5000 arasında değişen KNT'ler ağırlıkça % 0.1-2 konsantrasyonda daha da düşük perkolasyon değerlerine ulaşılmaktadır (Toprakci, 2012).

İletkenlikte önemli olan bir diğer parametre de dolgu maddesinin yüzey alanıdır. Bu alan dolgunun aspekt oranına bağlı olarak değişmektedir. Genellikle yüksek yüzey alanına sahip yapılar, matris içinde birbirleri ile daha fazla temas noktası oluşturabilmektedirler ve bu tür kompozitler daha düşük perkolasyon eşik değerine sahiptirler (Toprakci, 2012).

Dolgu konsantrasyonu kompozitteki dolgu miktarının bir ölçüsü olup yüzdesel ağırlık, yüzdesel hacim veya yüzde parça olarak ifade edilmektedir. Dolgu konsantrasyonu da polimerik kompozitin özelliklerini etkilemektedir. Bu faktör

dolgu-dolgu ve dolgu/polimer etkileşimine yön vermektedir. İletkenlik-konsantrasyon arasındaki ilişki üç temel bölge ile anlatılmaktadır (Mullins, 1948).

- 1) Saf polimer ve eşik değeri konsantrasyonu arasındaki bölge
- 2) Yalıtkanlıktan iletkenliğe geçilen geçiş bölgesi
- 3) İletkenlik bölgesi

İlk bölgede dolgu maddeleri kümelenmiş halde ve rastgele dağılmışlardır. Bu konsantrasyonda dolgular artık yeterince yakın değildir, iletkenlikteki değişiklik önemsizdir. İkinci bölgede artan konsantrasyonla birlikte, kompozit iletkenliğinde ani bir değişim olmaktadır. Bu bölgede dolgu maddesi konsantrasyonu arttığı için, dolgular birbirlerine yaklaşmaya başlamaktadır. Bunun akabinde kompozit iletkenliğinde önemli bir artış meydana gelmektedir. Bu ciddi artışın meydana geldiği konsantrasyon aralığına perkolasyon konsantrasyonu (iletkenliğe geçiş konsantrasyonu, eşiği) Üçüncü bölgede kompozit iletkenliğinde önemli ölçüde değişim olmaz. Birbirinden farklı İPK'ler farklı perkolasyon eşik değerlerine sahip olmalarına rağmen iletkenlik davranışları benzerlik göstermektedir (Toprakci, 2012).

2.3.2.2 Matris özellikleri

Polimer çeşidi İPK iletkenliğini etkileyen önemli bir faktördür. Bu konu hakkında literatürde polimer karışımları, elastomerik, amorf, yarı kristalin, sıvı kristalin, termoplastik ve termoset polimerler kullanılarak birçok çalışma yapılmıştır. Polimer türüne bağlı olarak, dolgu-matris etkileşimi iletkenlikte önemli bir yer tutmaktadır. Bu etkileşimde dolgunun matris içerisindeki dağılımının yanında, matrisin molekül ağırlığı ve kristalinitesinin de etkili olmaktadır. Buna ilaveten polimer matrisin polarite ve yüzey gerilimi de kompozitin iletkenliğini etkileyen önemli etmenlerdendir (Toprakci, 2012).

Polimer matris molekül ağırlığı, polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısına bağlıdır ve bu özellik, camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), zincir hareketliliği, eriyik viskozitesi, makromoleküler zincirlerin dolaşıklık oranı, mekanik özellikler gibi fiziksel özellikleri belirlemektedir. Literatür incelendiğinde, tam bir genelleme olmasa da, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerde genellikle daha yüksek perkolasyon eşik değeri gözlenmiştir. Bunun sebebi zincir dolaşıklığının fazla olup zincir hareketliliğinin düşük olmasıdır. Dolgu maddeleri matris içerisinde homojen bir şekilde dağılmakta zorlanır ve böylece iletken ağ oluşum olasılığı düşmektedir.

Polimer kristalinitesi de fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri etkilemektedir. Benzer şekilde tam bir genelleme yapılamasa da, yüksek kristaliniteye sahip polimerlerde genellikle daha düşük perkolasyon eşik değeri gözlenmiştir. Bu da şu şekilde yorumlanabilir: kristalin polimerler dolgu maddelerinin amorf bölgeler arasındaki dağılımını kısıtlar ve temas oranını arttırmaktadır (Toprakci, 2012).

Elektrik iletkenliğini etkileyen diğer faktörler arasında polimerin polarite ve yüzey enerjisidir. Bu iki özellik kimyasal yapı, uç grup sayısı, yoğunluk, moleküler ağırlık, polimer morfolojisi, sistemdeki bileşenler, işleme sıcaklığı gibi faktörlere bağlıdır.

Polimer adhezyonu, dolgu maddesinin dağılımı, dolgu-dolgu mesafesi ve ara yüzey tabakasını etkilemektedir. Miyasaka ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada daha yüksek yüzey gerilimine sahip polimerlerin daha yüksek eşik değerlerine yol açtığı görülmüştür. Bunun nedeni polar segmentlerin dolgu yüzeyinde tutunup daha iyi dağılıma sebep olmasıdır (Toprakci, 2012).

Perkolasyon eşik değerini düşürmek amacıyla tekli polimerik sistemlerin yanında, polimerik karışımlar da kullanılabilir. Bu sistemlerde farklı kristalinite derecelerine sahip en az iki polimer kullanılmaktadır. Bu gibi durumlarda faz ayrımı meydana gelmekte ve dolgu maddelerinin polimerlerden birisinde daha iyi bir şekilde dağılmasına sebep olabilmekte ve daha düşük perkolasyon konsantrasyonunda iletkenliğin elde edilmesini sağlayabilmektedir (Toprakci, 2012).

2.3.2.3 Proses parametreleri

Polimer işleme yöntemi, kompozitin nihai özellikleri açısından çok önemli bir parametredir. Proses tipi ve koşulları dolgu maddesinin matris içinde dağılımını, oryantasyonunu, aspekt oranını (işlem sırasında parçalanma-kırılma vs. olabilir), dolgu-dolgu mesafesini, dolgu konsantrasyonunu ve kompozit homojenitesini etkilemektedir. İPK'nin son kullanım alanına göre işleme çeşidine karar verilmelidir. Eğer kompozit elektriksel bir uygulama alanında kullanılacaksa işlemede perkolasyon davranışını optimize etmek ve eşik konsantrasyonunu düşürmek amaçlanmalıdır. Optimizasyon yapılırken iyi bir dağılım elde etmek için sert işleme koşulları ve uzun süreye ihtiyaç duyulabilmektedir. Bununla birlikte dağılım mekanizmasına etki eden tek faktör işleme yöntemi ve koşulları değildir. Bu aşamada bileşenlerin çeşidi ve fiziksel özellikleri de önemlidir. Eğer Van der Waals kuvveti ve yüksek fiziksel veya elektriksel etkileşimden dolayı dolgu malzemesi

agregatlar oluşturuyor ise, iyi bir dağılım elde etmek zorlaşmaktadır (Pegel ve diğ, 2008).

İPK üretiminde eriyik karıştırma, in-situ polimerizasyon, çözülden dökme, ısı ve basınç altında kalıplama ve bunların farklı kombinasyonları gibi çeşitli metotlardan yararlanılabilmektedir. Dolgu konsantrasyonuna, karışımın viskozitesi ve polimer işleme koşullarına bağlı olarak karıştırma, yüksek kayma kuvveti altında (high-shear) karıştırma, ultrasonik karıştırma, eriyik karıştırma ve kaotik karıştırma yöntemleri kullanılabilmektedir (Pegel ve diğ, 2008). Bu prosesler enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon veya sıcak baskılama gibi işleme yöntemleri ile birleştirilebilmektedir (Alsaleh ve Sundaraj, 2009).

Eriyik karıştırmada amaç dolguyu eriyik polimer içerisinde homojen bir şekilde dağıtmaktır. Bu süreçte termoplastik polimerlerde kullanılır ve dolgu-matrisin ilavesi, dağılma ve dolgunun dağıtılması olmak üzere üç aşamadan oluşmaktadır (Toprakci, 2012).

İPK üretme yollarından birisi de in-situ polimerizasyondur. Dolgu olarak karbon siyahı, karbon nanolif veya karbon nanotüp; matris olarak da termoset veya termoplastik polimerler kullanılmaktadır. Proses şu aşamalardan oluşmaktadır: monomer sıvısı/monomer çözeltisi içerisinde dolgunun dağılması, polimerizasyon veya kürleşme.

Çözülden dökme İPK eldesinde en sık kullanılan metottur. Basit bir işlemdir. Öncelikle proses dolgunun çözelti veya polimer çözeltisi içerisinde dağılmasını sağlamakla başlamaktadır. Dağılma işlemi herhangi bir karıştırma yöntemi ile yapılabilmektedir (manyetik karıştırma, ultrasonikasyon, yüksek parçalayıcı kayma hızında karıştırma vs.). Bu işlemin sonunda çözelti plakaya, petri kabına dökülmekte ve belirlenmiş şartlar altında çözücü uçurulmaktadır. Polimer çözeltisinin özellikleri çözücü çeşidi ve miktarına göre değişmektedir. Bu da polimerin çözünebilirlik derecesi ve sistemin iletkenliğini etkilemektedir (Toprakci, 2012).

2.3.2.4 Diğer faktörler

Dolgu-polimer özellikleri ve işleme koşulları dışında katkı maddeleri ve çevresel faktörler de iletkenliği etkilemektedir. Dolgu maddesinin dağılımı, dolgu-matris etkileşimi ve dolgu-dolgu mesafesi değiştirilerek kompozit iletkenliği değiştirilebilmektedir. Bazı sistemlerin istenen morfoloji ve özelliklerde olması için

katkı maddesinin kullanılması gerekmektedir. Katkı maddeleri plastikleştirici, şişirme ajanı, yüzey aktif madde, çapraz bağlayıcı, başlatıcı gibi farklı yapıda ve fonksiyonda bulunabilmektedir. Bu maddeler kompozitin fiziksel ve kimyasal bileşimini değiştirdiği için, katkı maddesinin miktarına bağlı olarak iletkenlikte de değişme gözlenmektedir. Katkı maddeleri haricinde çevreden gelen mekanik etkiler (uzama, basınç, vs.) ve çevresel şartlar (sıcaklık % nem vs.) da iletkenliği etkilemektedir (Toprakci, 2012).



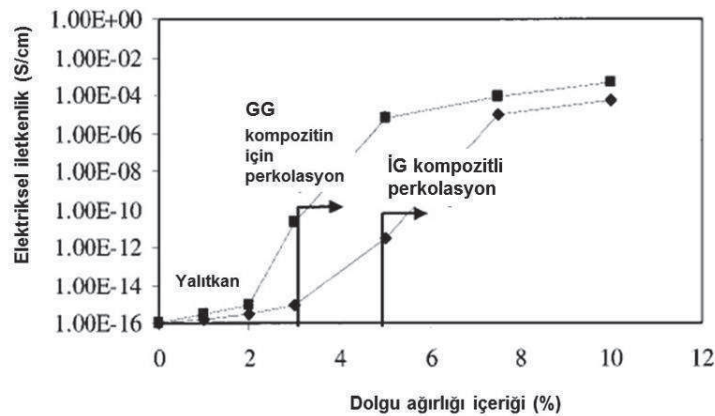


3. GRAFİT VE GRAFEN İÇEREN İLETKEN KOMPOZİTLER

3.1 Grafit ve Türevlerini İçeren İletken Polimer Kompozitler

3.1.1 Grafit içeren termoplastik esaslı iletken kompozitler

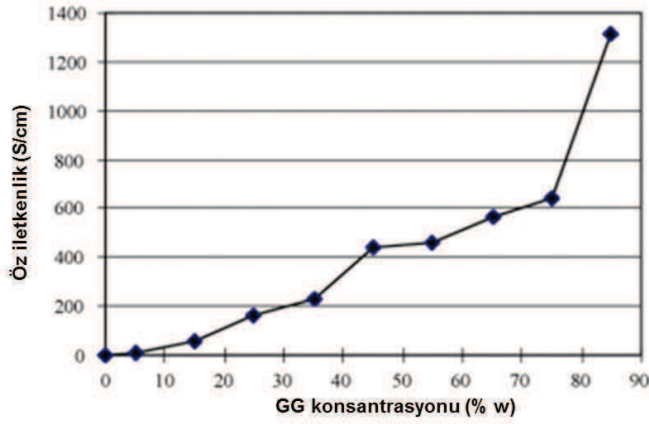
Zheng ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada matris olarak yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), dolgu maddesi olarak da genişmiş grafit (GG) ve işlenmemiş grafit (İG) kullanılmıştır. GG eldesinde asit kullanımı hem yüzey-hacim oranını hem de iletkenliği arttırmıştır. YYPE yalıtkan olup öz iletkenlik değeri 10^{-16} S/cm'dir. Ağırlıkça % 2'den fazla genişmiş grafit ve işlenmemiş grafit ilavesinde yapı iletken hale gelmiştir. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi dolgu madde konsantrasyonu % 3 ile % 5 arasında olduğu anda genişmiş grafit dolgulu kompozit iletkenlik değeri işlenmemiş grafitli kompozite kıyasla 5-6 derece daha fazladır. % 3 genişmiş grafit içeren kompozitin % 5'lik işlenmemiş grafit içeren kompozite kıyasla daha iletken olduğu bildirilmiştir. Bunun nedeninin genişmiş grafitin daha yüksek aspekt oranına sahip olması olarak bildirilmiştir. Böylece daha az bir miktarda genişmiş grafit ile iletken bir yapı elde edilmiştir. Bu veri de grafit dağılımının iletkenlik özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini ortaya koymuştur (Zheng ve diğ, 2004).



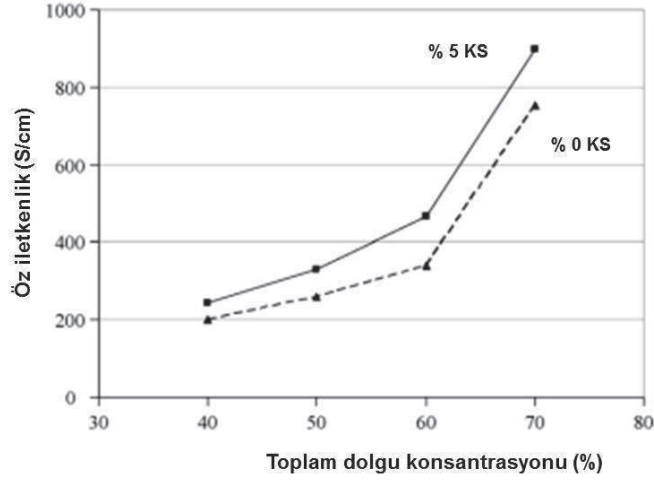
Şekil 3.1 : Dolgu maddesi konsantrasyonu (% w) ile iletkenlik arasındaki ilişki (Zheng ve diğ, 2004).

3.1.2 Grafit içeren termoset esaslı iletken kompozitler

Karbon dolgulu epoksi kompozitler proton değişim membranlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Du ve Jana tarafından yapılan çalışmada kompozitler çözelti ile karıştırılıp daha sonra basınç altında kalıplama işlemine tabi tutulmuştur. Dolgu içeriğine bağlı olarak elektriksel özellikler incelenmiştir. Etkili bir iletkenlik elde edebilmek amacıyla da genişmiş grafit (GG) ve karbon siyahı (KS) birlikte kullanılarak sinerjik etkiden yararlanılmak amaçlanmıştır. % 5 karbon siyahı ve % 85 oranında genişmiş grafit kullanıldığında genişmiş grafit oranı arttıkça epoksi kompozitin elektriksel iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. % 85 genişmiş grafitte öz iletkenlik 1000 S/cm'den fazladır. Bunun sebebi de dolgu parçacıklarının birbirlerine temas ederek elektronların iletilmesini sağlayarak iletken ağ yapısını oluşturmasıdır. Şekil 3.3'de toplam dolgu konsantrasyonuna bağlı öz iletkenlik değişimi verilmiştir. Ayrıca karbon siyahı ilavesinin Şekil 3.2'de de görüldüğü gibi iletkenliği arttırdığı da gözlenmiştir (Du ve Jana, 2007).

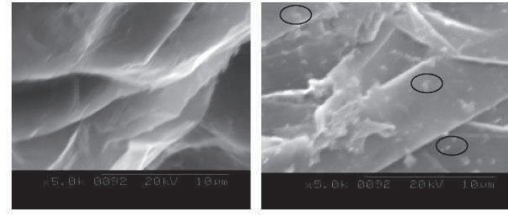


Şekil 3.2 : GG konsantrasyonuna bağlı olarak öz iletkenlik değişimi (Du ve Jana, 2007).



Şekil 3.3 : Toplam dolgu konsantrasyonuna bağlı öz iletkenlik değişimi (Du ve Jana, 2007).

Şekil 3.4’de genişmiş grafit : karbon siyahı oranı (50:0 ve 45:5) olan kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. (b)’de karbon siyahı parçacıkları aglomere olarak iletken ağ oluşturmuş ve kompozitin iletkenliğinde artış meydana gelmiştir (Du ve Jana, 2007).



Şekil 3.4 : GG:KS oranı (50:0 ve 45:5) olan kompozitlerin SEM görüntüleri (Du ve Jana, 2007).

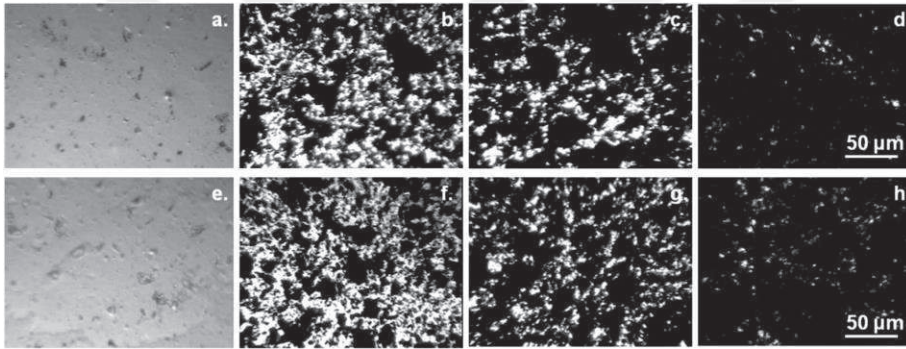
3.1.3 Grafit içeren elastomer esaslı iletken kompozitler

2010 yılında Song ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada matris olarak SBR (stiren bütadien kauçuk); dolgu maddesi olarak da % 5 konsantrasyonda modifiye edilmiş grafit ve doğal grafit kullanılmıştır. Modifiye etme yöntemleri olarak da asit işlemi, termal şok ve sonikasyondur. Elde edilen sonuçlarda termal şok sonrası sonikasyon yapılarak modifiye edilmiş doğal grafit ve termal şok sonrası sonikasyon yapılarak modifiye edilmiş asit-grafit içeren kompozitlerin daha iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir. Bunun nedeni olarak da parçacıklar arası temas ve kauçuk-grafit ara yüzeyinin daha iyi olması gösterilmiştir. Termal şok sonrası sonikasyon yapılarak modifiye edilmiş doğal grafit içeren kompozitin elektriksel direnci 275 k Ω iken ve termal şok sonrası sonikasyon yapılarak modifiye

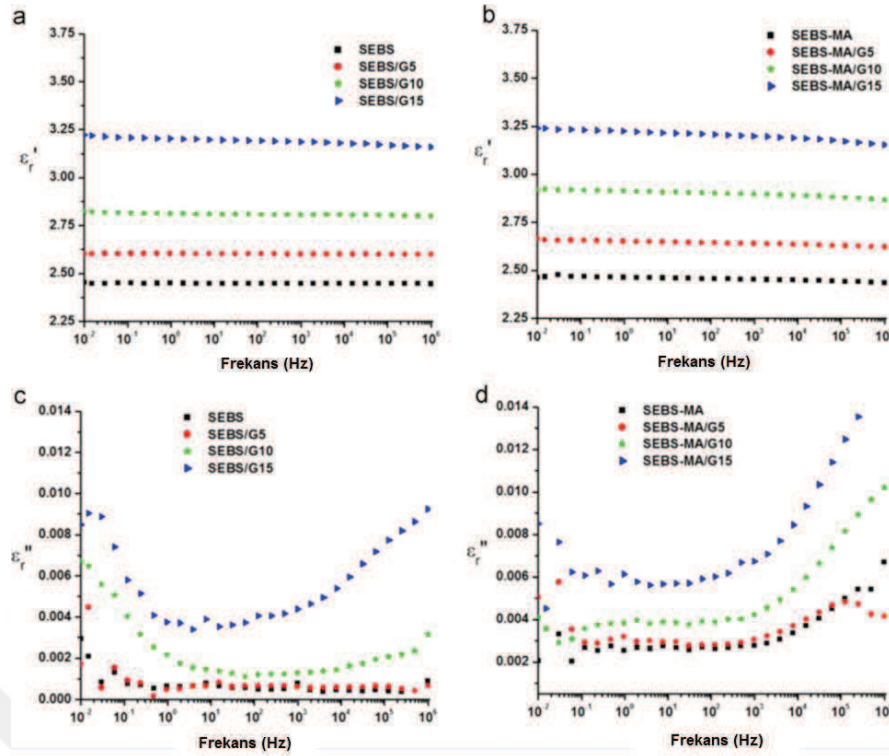
edilmiş asit-grafit içeren kompozitin elektriksel direnci 383 k Ω 'dur (Song ve diğ, 2010).

3.1.4 Grafit içeren termoplastik elastomer esaslı iletken kompozitler

Grigorescu ve arkadaşlarının 2016 yılında yaptığı çalışmada dolgu maddesi olarak grafit (G), matris olarak da SEBS ve maleiklenmiş SEBS (SEBS-MA) kullanılmıştır. Şekil 3.5'te morfolojik Şekil 3.6'da ise elektriksel özellikler incelenmiştir. Elde edilen kompozitlerde SEBS-MA/G kompozitinin daha iyi dielektriksel özellikleri olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca bu matrise ilave edilen takviye maddesi daha iyi etki göstermiştir. Bu sonuçların sebebi ise grafitin SEBS-MA/G arayüzeyinde daha iyi dağılması ve polimer-dolgu arasında daha kuvvetli bağlanma olmasıdır. Polimer kompozitlerde en yüksek iletkenlik % 5'lik dolgu ilavesinde elde edilmiştir (Grigorescu ve diğ, 2016).



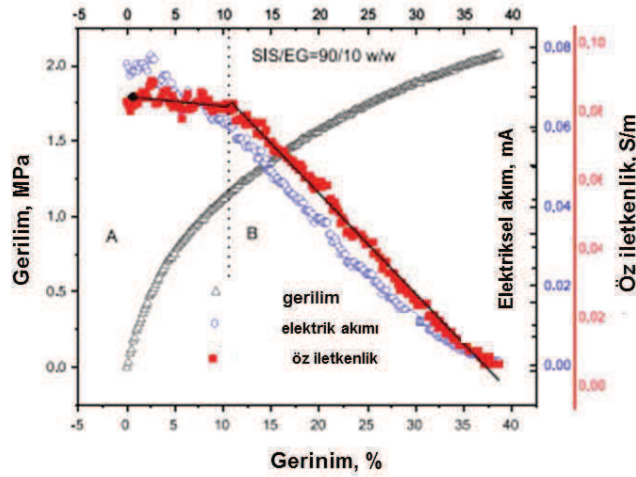
Şekil 3.5 : SEBS (a), SEBS/G5 (b), SEBS/G10 (c), SEBS/G15 (d), SEBS-MA (e) SEBS-MA/G5 (f), SEBS-MA/G10 (g) ve SEBS-MA/G15'in optik mikroskop görüntüleri (Grigorescu ve diğ, 2016).



Şekil 3.6 : Kompozitlerin frekanslara bağlı olarak elektriksel özellikleri (Grigorescu ve diğ, 2016).

Kuester ve arkadaşları SEBS ile genişmiş grafit (GG) ve karbon siyahı (KS) kullanarak eriyik karıştırma yöntemiyle iletken polimer kompozitler elde etmiştir. Sonuçlara göre elektromanyetik karışım kalkanlama etkisi (EMI SE) büyüklüğü aynı dolgu konsantrasyonlarında (% 7) SEBS/KS, SEBS/GG'e kıyasla 14 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir. Ayrıca GG ve KS dolgu maddeleri ile elde edilen kompozitin iletkenlik değerinin saf SEBS'inkinden 15 kat fazla olduğu bildirilmiştir.

Al Maadeed ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada matris olarak stiren-izopren-stiren blok kopolimeri (SIS) dolgu maddesi olarak da genişmiş grafit (GG) kullanılmıştır. Geliştirilen bu malzemeler yağ sensörlerinde kullanılmıştır. Kompozitler yağa maruz bırakıldığında elektriksel dirençteki değişimler incelenmiştir. Öz iletkenliğin film halindeki kompozitlerin uzamasına bağlı olarak da değiştiği ortaya konmuştur. % 10 dolgu maddesi içeren kompozitin öz iletkenliği % 11 uzama değerine kadar sabit kalmış ve daha sonra hızlı bir şekilde azalmıştır. Şekil 3.7'de uzamanın öz iletkenliğe olan etkisi görülmektedir. Ayrıca dolgu konsantrasyonu arttıkça sensörün hassasiyetinde azalma gözlenmiştir (AlMaadeed, 2014).



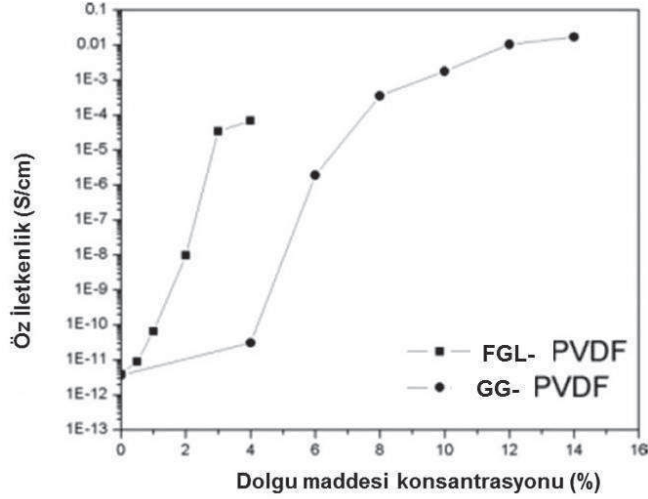
Şekil 3.7 : Uzamanın öz iletkenliğe etkisi (AlMaadeed, 2014).

3.2 Grafen ve Türevlerini İçeren İletken Polimer Kompozitler

Son yıllarda, özellikle 2010 yılından sonra, grafenin popülerleşmesi ve bu alanda yapılan çalışmaların artması ile grafen ve türevlerini içeren iletken kompozitler literatürde sıkça karşımıza çıkmaktadır. Bunun en önemli sebepleri grafenin üstün elektriksel ve optik özelliklerinin yanında mekanik açıdan takviye edici özelliğinin de olmasıdır. Bu kısımda grafen ve türevleri ile üretilen polimer esaslı iletken kompozitler termoplastik, termoset, elastomer ve termoplastik elastomer ana başlıklarında ele alınmıştır.

3.2.1 Grafen içeren termoplastik esaslı iletken kompozitler

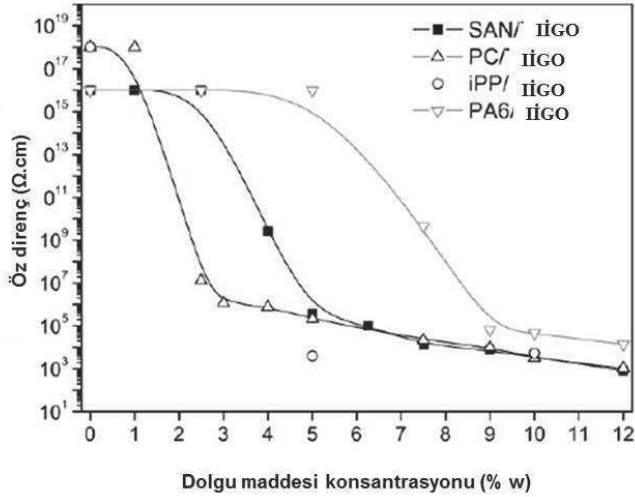
Ansari ve arkadaşı tarafından yapılan çalışmada fonksiyonelleştirilmiş grafen levha (FGL) ve Poliviniliden Florür (PVDF) kullanılmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş grafen levhalar grafit oksit ve genişmiş grafit (GG)'den hazırlanmıştır. Şekil 3.8'de de görüldüğü gibi fonksiyonelleştirilmiş grafen levha içeren fonksiyonelleştirilmiş grafen levha/PVDF kompozitinin perkolasyon eşik değeri % 2 civarında iken, genişmiş grafit/PVDF kompozitlerde bu değer % 5'in üzerinde bulunmuştur. Bunun sebebinin fonksiyonelleştirilmiş grafen levhanın yüksek aspekt oranına sahip olup temas direnci göstermesi belirtilmiştir (Ansari ve Giannelis, 2009).



Şekil 3.8 : Konsantrasyon oranına bağlı olarak iletkenlik değişimi (Ansari ve Giannelis, 2009).

Steurer ve arkadaşları dolgu maddesi olarak ısı ile indirgenmiş grafit oksit (İİGO), matris olarak da polikarbonat (PC), izotaktik polipropilen (iPP), poli(stiren-ko-akrilonitril) (SAN) ve poliamid 6 (PA6) kullanmıştır. Kompozitler ekstrüzyon prosesi ile üretilmiştir. Matris olarak PC, dolgu maddesi olarak da ağırlıkça % 2.5'lik İİGO kullanıldığında öz direnç $1.3 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. PC'da ısı ile indirgenmiş grafit oksit, karbon siyahı ve çok duvarlı karbon nanotüp eşik değerleri birbirlerine çok benzer çıkmıştır. Karbon siyahı ve çok duvarlı karbon nanotüpte daha yüksek spesifik öz direnç değerleri elde edilmiştir. Matrisi SAN, dolgu maddesi ağırlıkça % 12'lik ısı ile indirgenmiş grafit oksit olan kompozitin spesifik öz direnci $50 \Omega\text{cm}$ 'dir. SAN/ısı ile indirgenmiş grafit oksit (% 4 w) kompozitinin elektriksel direnci $2.7 \times 10^9 \Omega\text{cm}$ iken karbon siyahı kullanıldığında öz direnç çok daha yüksek bulunmuştur ($10^{13} \Omega\text{cm}$). SAN/çok duvarlı karbon nanotüp kompozitinde % 12'lik dolgu konsantrasyonuna kadar öz dirençte fark edilir bir azalma elde edilememiştir. iPP/ısı ile indirgenmiş grafit oksitte perkolasyon konsantrasyonu ağırlıkça % 5'ten düşüktür. Diğer dolgu maddelerine kıyasla ısı ile indirgenmiş grafit oksitin daha etkili olduğu görülmüştür.

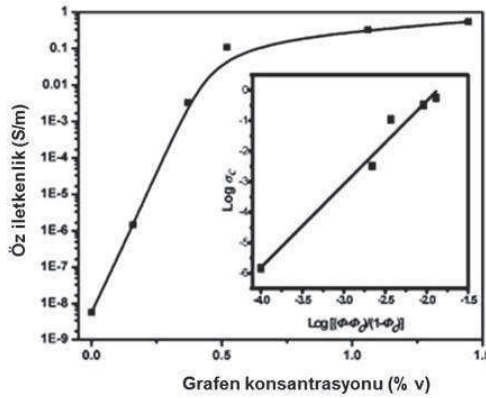
Şekil 3.9'da ısı ile indirgenmiş grafit oksit miktarına bağlı öz direnç değişimi verilmiştir. Bunun sebebinin ısı ile indirgenmiş grafit oksite ısı işlem uygulandıktan sonra yapısal hata oranının azalmasıyla birlikte öz dirençte meydana gelen azalma olduğu bildirilmiştir (Steurer ve diğ., 2009).



Şekil 3.9 : liGO miktarına bağlı olarak kompozitlerdeki öz direnç değişimi (Steurer ve diğ, 2009).

3.2.2 Grafen içeren termoset esaslı iletken kompozitler

Tang ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada matris olarak biyo esaslı poliestere (BE) kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan grafen oksit de (GO) matrise aşılanmıştır. Şekil 3.10'da da görüldüğü gibi grafen miktarı arttıkça elektriksel iletkenlikte de artış gözlenmiştir. % 1.06 grafen ilave edildiğinde öz iletkenliğin 0.33 S/m olduğu rapor edilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi perkolasyon konsantrasyonu yaklaşık olarak % 0.15'dir (Tang ve diğ, 2012).

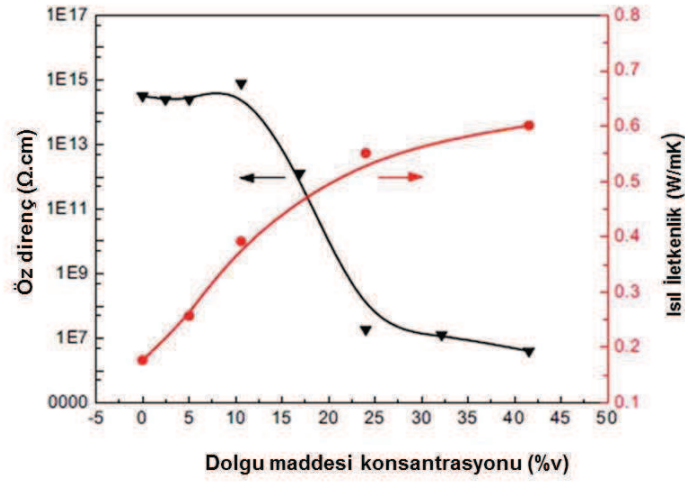


Şekil 3.10 : Grafen konsantrasyonuna bağlı öz iletkenlik değişimi (Tang ve diğ, 2012).

3.2.3 Grafen içeren elastomer esaslı iletken kompozitler

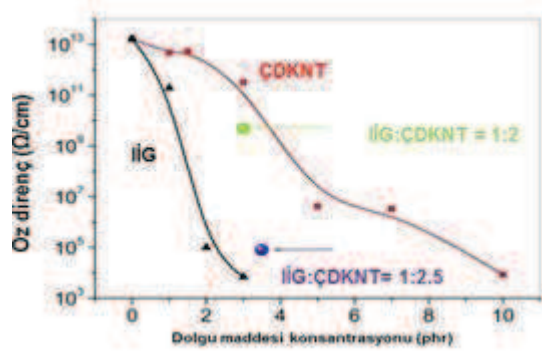
Araby ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kompozit bileşeni olarak grafen plakaları (GnP) ve stiren-bütadien kauçuğu (SBR) kullanılmıştır. Saf SBR yalıtkan olup hacimsel öz direnci $3.43 \times 10^{15} \Omega \text{cm}$ iken grafenin elektriksel iletkenlik değeri

6000 S/cm'dir. Kompoziti iletken yapmak amacıyla da SBR, GnP ile kullanılmış ve SBR'nin öz direnç değeri düşürülmüştür. Şekil 3.11'de de görüldüğü gibi hacimce % 16.5 GnP ilavesinde direncin düşmeye başladığı gözlenmiştir. Elastomerin ısı iletkenliği de hacimce % 41.6'lık GnP ilavesinde % 240 arttırılmıştır (Araby ve diğ, 2013).



Şekil 3.11 : GnP'nin elektriksel özelliklere etkisi (Araby ve diğ, 2013).

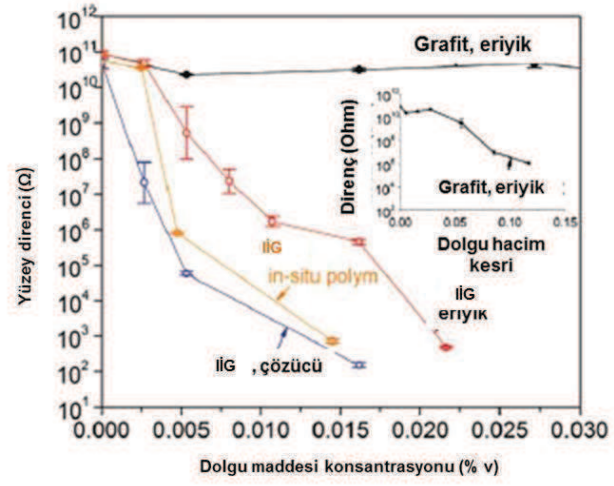
Grafen tek başına kullanılabildiği gibi farklı kombinasyonlarla da kullanılmıştır. Bu çalışmalardan birinde Hu ve arkadaşları dağılımı zor olan çok duvarlı karbon nanotüpün (ÇDKNT) silikon kauçuk matriste iyi dağılmasını sağlamak amacıyla sisteme grafen ilave etmişlerdir. Grafenler çok duvarlı karbon nanotüp etrafına sıralanmıştır. Grafen burada uyumlaştırıcı görevi görüp polimer matris ile çok duvarlı karbon nanotüp arasındaki etkileşimi güçlendirmiştir. İletken fazın matristeki iyi dağılım da iyi elektriksel özelliklerle sonuçlanmıştır. Grafene kıyasla çok duvarlı karbon nanotüpün perkolasyon konsantrasyonu daha yüksektir. Bu sebepten grafen yapıda iletken ağ oluşturup çok duvarlı karbon nanotüpün eşik konsantrasyonunun düşmesine de yardımcı olmuştur. Şekil 3.12'de görüldüğü gibi ağırlıkça % 1'lik grafen ve % 2'lik çok duvarlı karbon nanotüp içeren kompozitin hacimsel direnci $4.91 \times 10^9 \Omega\text{cm}$. Yine % 1'lik grafen ve % 2.5'lik çok duvarlı karbon nanotüp içeren kompozitin direnci $8.0 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ değerine düşürülmüştür (Araby ve diğ, 2013).



Şekil 3.12 : Katkı maddesi oranının öz dirençle ilişkisi (Araby ve diğ, 2013).

3.2.4 Grafen içeren termoplastik elastomer esaslı iletken kompozitler

Kim ve arkadaşları 2010 yılında yaptıkları çalışmada kompozitte kullandıkları GO'ları kimyasal modifikasyon (izosiyanatla işlem görmüş GO, iGO) ve ısıl eksfoliasyon olmak üzere iki farklı metotla sentezlemişlerdir: k (indirgenmiş G, iG). Kompozitleri çözeltide karıştırma, in situ polimerizasyon ve eriyikte karıştırma olarak üç farklı yöntemle hazırlamışlardır. Çalışma sonunda % 0.5'lik izosiyanatla işlem görmüş GO konsantrasyonunda bile iletkenlik elde edilmiştir ve izosiyanatla işlem görmüş GO, matris içerisinde daha iyi dağılım göstermiştir. Şekil 3.13'te de verildiği gibi kullanılan dolgu maddesinin yanında karıştırma işleminin iletkenliğe olan etkisi de incelenmiştir. Çözeltide karıştırma yöntemiyle hazırlanan kompozitlerin daha düşük perkolasyon konsantrasyonuna sahip oldukları bildirilmiştir. Durumun dolgu maddelerinin çözelti ortamında kimyasal olarak indirgenmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir (Kim ve diğ, 2010).



Şekil 3.13 : Dolgu maddesi hacimsel oranının yüzey direncine olan etkisi (Kim ve diğ, 2010).



4. MATERYAL ve METOD

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında polimer matris olarak Taipol'den tedarik edilen iki farklı türde SEBS polimeri kullanılmıştır. Bu termoplastik elastomerlerin temel özellikleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : SEBS matrislerinin genel özellikleri.

Polimer	SEBS-1	SEBS-2
Blok kopolimer yapısı	Lineer	Lineer
Stiren/etilen-bütülen oranı	20/80	20/80
Eriyik akış indeksi (g/10 dk)	0.299	12.381

Çalışmada çözgen olarak toluen (Merck) kullanılmıştır.

Dolgu maddesi olarak da grafit ve indirgenmiş grafen kullanılmıştır. Merck'den alınan grafit; saflık \geq % 99.5, çapı $<$ 50 μ m'dir. İndirgenmiş grafen oksit ise bu grafitin kullanılması ile üretilmiştir.

iGO laboratuarda sentezlendiği için bu proste kullanılan malzemeler Çizelge 4.2'de verilmektedir.

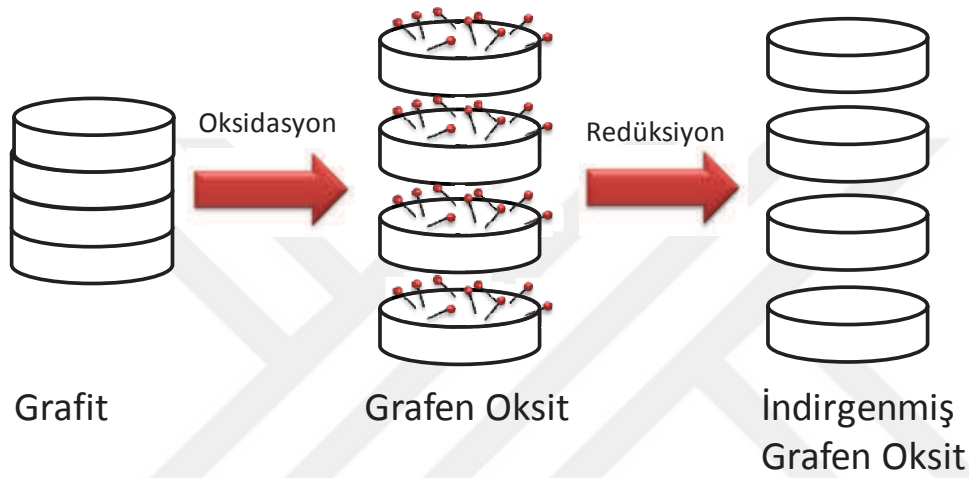
Çizelge 4.2 : Grafen oksit üretimi sırasında kullanılan kimyasallar.

Malzeme/Cihaz	Marka/ CAS numarası
Grafit	Merck/ 7782-42-5
Sülfürik asit (H ₂ SO ₄)	Merck/ 7664-93-9 (%95-97 Saflık)
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	Merck/ 77-22-64-7
Sodyum nitrat (NaNO ₃)	Merck/ 7631-99-4
Hidrazin monohidrat (N ₂ H ₄ 64-65 %, 98%)	Merck/ (% 80)
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	Merck/ (% 30)
Hidroklorik asit (HCl)	Merck (% 37)
Saf su (H ₂ O)	-

4.2 Yöntemler

4.2.1 İndirgenmiş grafen oksit sentezi

Grafen oksit üretimi modifiye edilmiş Hummers yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Hummers ve Offeman, 1958). Buna göre bu işlemdeki temel amaç, Şekil 4.1’de gösterildiği gibi, grafitin yapısında bulunan tabakaların aralarının açılması, yüzey alanı/hacim oranının artırılması ile grafen oksit eldesi ve grafen oksidin elektriksel iletkenliğinin artırılması için indirgeme işleminin gerçekleştirilmesidir. iGO üretiminde kullanılan cihazlar Çizelge 4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : iGO eldesi.

Çizelge 4.3 : iGO üretimi sırasında kullanılan cihazlar.

Cihaz	Marka/ CAS numarası
Hassas terazi	Sartorius CP 2250
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Stuart SB-162
Vakum etüv	Binder
Etüv	Elektromag, M420 P
Sıcak pres	(Çince olduğu için okunmuyor)
Distile su cihazı	Stuart W-4000 model

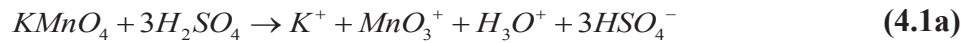
1 g grafit 0.5 g sodyum nitrat (NaNO_3) ile karıştırılmış, daha sonra 23 ml sülfürik asit (H_2SO_4) ilave edilmiştir. Karışım buz banyosu içerisinde 0°C 'ye soğutulmuştur ve bu karışıma 3 g potasyum permanganat (KMnO_4) yavaşça eklenmiştir. Bu esnada sıcaklığın 20°C 'nin üzerine çıkmamasına özen gösterilmiştir. Daha sonra karışım buz banyosundan çıkarılarak karıştırıcıda 35°C 'ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk bekletilmiştir. Bu süre sonunda 46 ml saf su karışıma yavaşça ilave edilmiştir. Bu esnada sıcaklık 98°C 'ye kadar yükselmiştir. Bu sıcaklıkta 15 dk. Bekletilen karışıma

140 ml 80°C’de ısıtılmış saf su ilave edilmiştir. Daha sonra %3’lük hidrojen peroksit (H₂O₂) ilave edilmiştir ve açık sarı-kahverengi renkli karışım filtrelenmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Hummers metodu ile elde edilen 100 mg grafen oksit (GO), 100 ml saf su içerisinde sarı-yeşil-kahverengi renkli homojen bir karışım elde edilene kadar ultrasonik karıştırıcıda bekletilmiştir. Homojen karışıma 1 ml hidrazinmonohidrat eklenmiş ve siyah renkli bir çökelti oluşana kadar 100°C’de reflüksde bekletilmiştir. Bu adım ile indirgenmiş grafen oksit elde edilmiştir. Elde edilen indirgenmiş grafen oksit, cam filtre ile süzülüp, sırasıyla saf su ve metanol ile yıkanmış ve vakum etüvde kurutulmuştur. Şekil 4.2’de indirgenmiş grafen oksitin (iGO) eldesi şematik olarak gösterilmiştir (Cao ve Zhang, 2015).

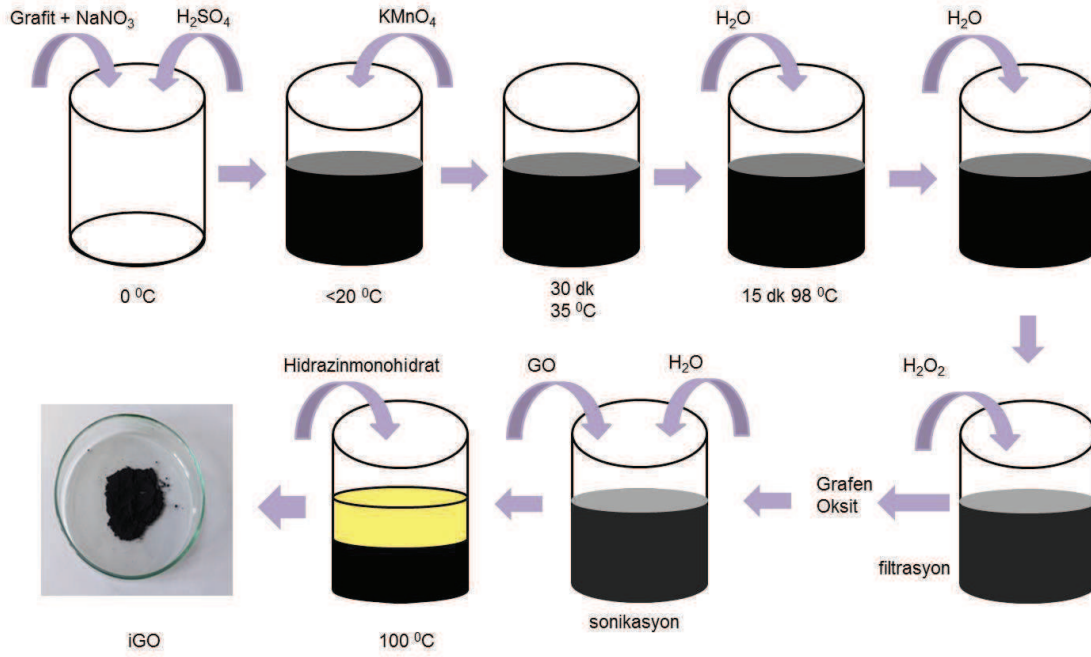
Oksitleme ve indirgeme sırasında konsantre sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganattan oluşan susuz bir karışım kullanılmıştır. Daha sonra permanganat ve manganez dioksitten kaynaklanan safsızlıkları yok etmek amacıyla süspansiyon hidrojen peroksit (H₂O₂) ile işleme maruz bırakılmıştır (Dreyer ve diğ, 2010).

Potasyum permanganat sülfürik asitle biraraya geldiğinde hacimsel genişleme meydana gelmiştir ve koyu yeşil renge sahip, çok daha fazla reaktif olan dimanganez heptoksit üretilmiştir. Dimanganez heptoksit oluşumu sayesinde Hummers metodunda hızlı bir oksidasyon yapılmıştır. KMnO₄’ün kullanım sebebi de grafitteki karbon atomlarını kolayca oksitleyebilmesidir (Dreyer ve diğ, 2010).

H₂O₂ varlığından ötürü MnO₂ ile etkileşebilir.



(4.1a) ve (4.1b)’de görüldüğü üzere kuvvetli asit ortamında KMnO₄’den oluşan dimanganez heptoksitin (Mn₂O₇) oluşumu gösterilmiştir (Dreyer ve diğ, 2010).

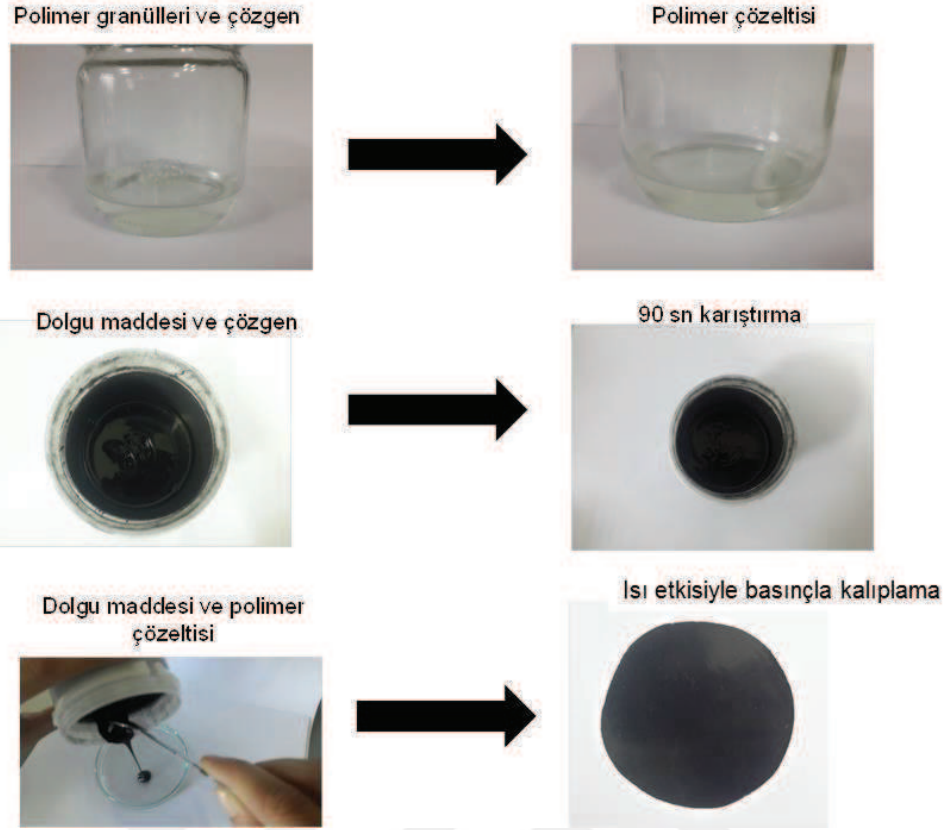


Şekil 4.2 : iGO sentez metodu.

4.2.2 Kompozitlerin hazırlanması

Kompozitler üç adımda üretilmiştir. İlk adımda toluen ile polimer çözeltileri hazırlanmış ve dolgu maddeleri ile yüksek kayma hızında çalışan Mazerustar marka karıştırıcıda 90 sn karıştırılmış ve Şekil 4.3’de görüldüğü gibi petri kaplarına dökülmüştür. Daha sonra bir gün süre ile etüvde 40 °C’de bekletilerek çözücünün tamamen uzaklaşması sağlanmıştır. Son aşamada ise bu yapılar teflonla kaplanmış kare metal plakalar arasında yerleştirilerek belirli sıcaklık ve basınç altında bir süre bekletilerek (Çizelge 4.4) kompozit filmler üretilmiştir.

Kompozitler farklı dolgu maddesi konsantrasyonlarında hazırlanmıştır. Konsantrasyon iletkenliğin elde edildiği konsantrasyona kadar artırıldığından, her dolgu maddesi için farklı konsantrasyonlar arasında çalışılmıştır. Farklı polimer ve farklı dolgu maddesi konsantrasyonu, hem erime hem de çözelti viskozitesini etkileyeceği için, proses koşullarında değişiklikler meydana gelmiştir. Çizelge 4.5’de kompozit filmlerin üretim koşulları verilmektedir



Şekil 4.3 : Kompozit üretimi aşamaları.

Kompozit film üretiminde kullanılan cihazlar Çizelge 4.4’de verilmektedir.

Çizelge 4.4 : Kompozit üretimi sırasında kullanılan cihazlar.

Malzeme/Cihaz	Marka/ CAS numarası
Hassas terazi	Sartorius CP 2250
Isıtıcıly manyetik karıştırıcı	Stuart SB-162
High shear karıştırıcı	Mezerustar
Vakum etüv	Binder
Etüv	Elektromag, M420 P
Sıcak pres	(Çince olduğu için okunmuyor)

Çizelge 4.5 : Kompozit filmlerin üretim koşulları.

Polimer	Basınçla Kalıplama Koşulları
SEBS-1	T:180°C P: 2,5 MPa Süre: 3 dk
SEBS-2	T:180°C P: 3,5 MPa Süre: 5 dk

4.3 Karakterizasyon

4.3.1 Eriyik akış indeksinin belirlenmesi

Eriyik akış indeksini testi yapılırken ilk olarak cihaz, testin yapılacağı sıcaklığa getirilmiştir. Ardından cihazın numune bölmesine toz veya granül halinde katı parçacıklar yerleştirilmiş ve piston ile bastırılarak numunenin sıkıştırılması sağlanmış ve tekrar malzeme ilave edilmiştir. Piston, yerleştirilmiş olan numunenin üzerine dik bir şekilde bırakılmaktadır. İsteğe bağlı olarak belirli süre ön ısıtma işlemi uygulanabilir. Bu işlemin ardından pistonun üzerine test için uygulanacak ağırlık miktarı eklenir ve test başlar. 10 dakikada gerçekleşen akış miktarı ölçülür ("Polymer Solutions," 2017).

Şekil 4.4'te verilen ve analiz sırasında kullanılmış olan test cihazı CEAST 7023.000'dır. Denemelerde kullanılan numune miktarı her test için 5-10 gr aralığındadır ve uygulanan yük miktarı 5.00 kg'dır. Bazı numuneler için farklı sıcaklıklar ve farklı ön ısıtma süreleri denenmiştir. Ölçüm, cihaz tarafından otomatik olarak yapılmaktadır. Hacimsel olarak ne kadar miktarda eriyik malzemenin, ne kadar sürede kafadan dışarı çıkartıldığını hesaplar ve buradan "eriyik hacim oranı" (melt volume ratio, MVR) elde edilmektedir. Çıkan malzemenin gram cinsinden değerinin sisteme girilmesi ile "eriyik kütle oranı" (melt weight rate, MWR) hesaplanmaktadır.



Şekil 4.4 : Kullanılan MFI test cihazı.

4.3.2 Taramalı elektron mikroskobu analizi

Üretilen iGO ve kompozitlerin morfolojileri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electrom Microcopy, FESEM) ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan JEOL JSM-6400 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

Analiz 5-20 kV'de 500x-200.000x arasındaki büyütme oranlarında yapılmıştır. Numuneler, analizden önce Au/Pd alaşımı ile sputter kaplama tekniği ile 3-6 nm kalınlığında kaplanmıştır. iGO numuneleri ile etanol içerisinde karıştırılıp plastik pipet yardımı ile taşıyıcıların üzerine bırakılmıştır. Etanolün buharlaşmasının ardından numuneler cihaza yerleştirilmiştir.

4.3.3 Geçirimli elektron mikroskobu analizi

iGO'ya ilişkin geçirimli elektron mikroskobu (Transmission Electron Microscopy, TEM) analizleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan JEOL JEM 1220 marka geçirimli elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Analiz 80 kV'de 20.000x-150.000x arasındaki büyütme oranlarında yapılmıştır. 0.01 gr ağırlığındaki toz numuneler 10 ml etanol içinde yaklaşık 5 dk kadar çalkalandıktan sonra plastik damlalıkla ölçüm yapılacak gridlerin üzerine aktarılmış ve etanolün buharlaşmasından sonra ölçüm gerçekleştirilmiştir.

4.3.4 Elektriksel karakterizasyon

Kompozit filmlerin hacimsel özdirenci Keithley 6517B Elektrometre ve 8009 Direnç Ölçüm Kiti ile belirlenmiştir. Ölçümler ASTM D-257 esas alınarak yapılmıştır. Filmler iki elektrot arasına yerleştirilmiş ve farklı gerilimler altında gösterdiği hacimsel özdirençler kaydedilmiştir. Ölçüm sistemi Şekil 4.5'de verilmektedir. En az dört ölçüm yapıp ortalaması alınmıştır. Ölçümlerden önce film kalınlığı Mitutoyo marka kalınlık ölçer ile belirlenmiştir. 10 farklı yerden ölçüm yapıp, ortalaması alınmıştır.



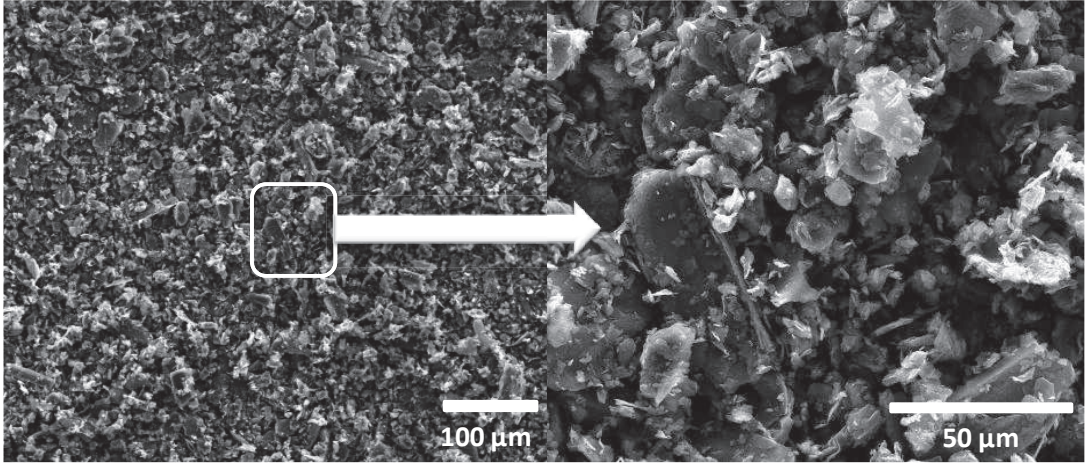
Şekil 4.5 : Yüksek direnç ölçüm cihazı ve test istasyonu.



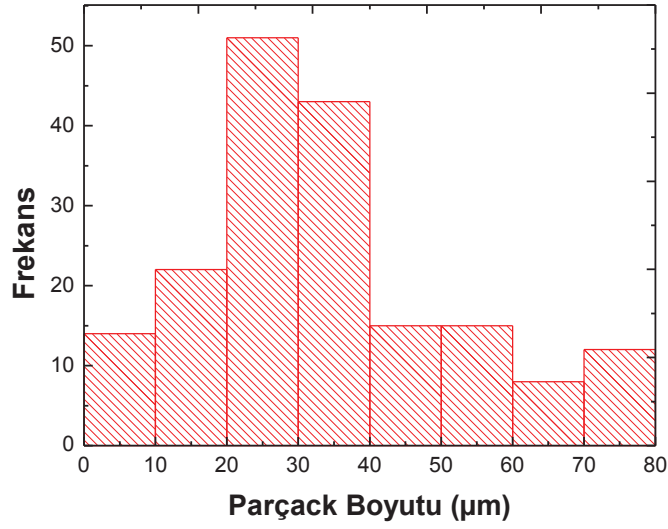
5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1 İndirgenmiş Grafen Oksit Hazırlanması ve Karakterizasyonu

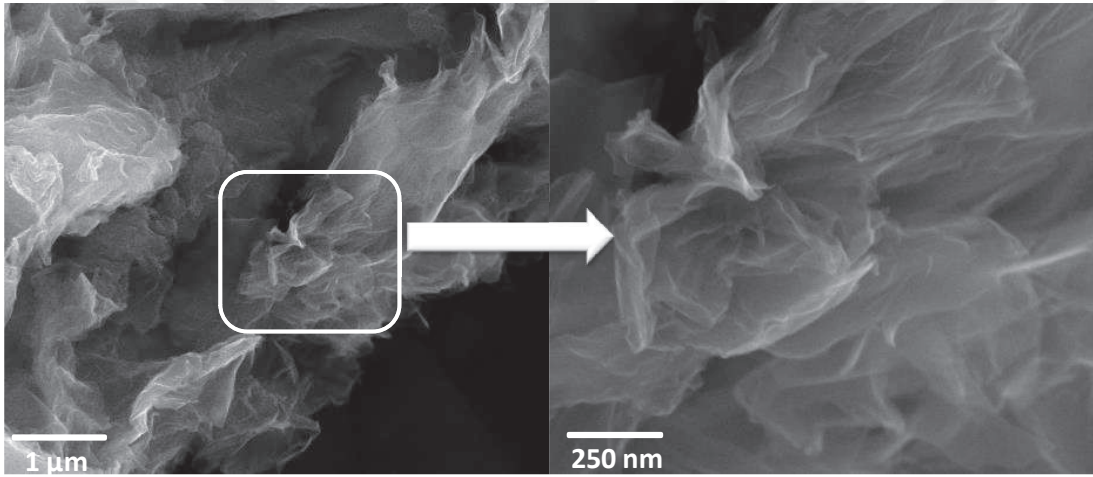
Şekil 5.1’de görüldüğü gibi GO eldesinde kullanılan grafit, 5-75 μm arasında boyuta sahip parçacıklarından oluşmaktadır. Grafite ait parçacık boyut dağılımı Şekil 5.2’de verilmektedir. Şekil 5.3’de iGO’ya ait taramalı elektron mikroskobuna ait görüntüleri verilmektedir. iGO numuneleri birçok tabakadan oluşmaktadır. Üst üste dizilmiş bu tabakalar bir araya gelerek iletken bir ağ oluşturmaktadır. Daha önceki çalışmalarda da rapor edildiği gibi, iGO parçacıklarının kenarları bükülmüş, katlanmış eşarp şeklindedir (Ansari ve Giannelis, 2009). Ayrıca, Şekil 5.1’de indirgenmiş grafen oksit parçacığının enine kesiti görülmektedir. Bu görüntüde de grafit tabakalarının ayrılarak nanometrik bir boyuta indirildiği açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.1 : Grafite ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri.



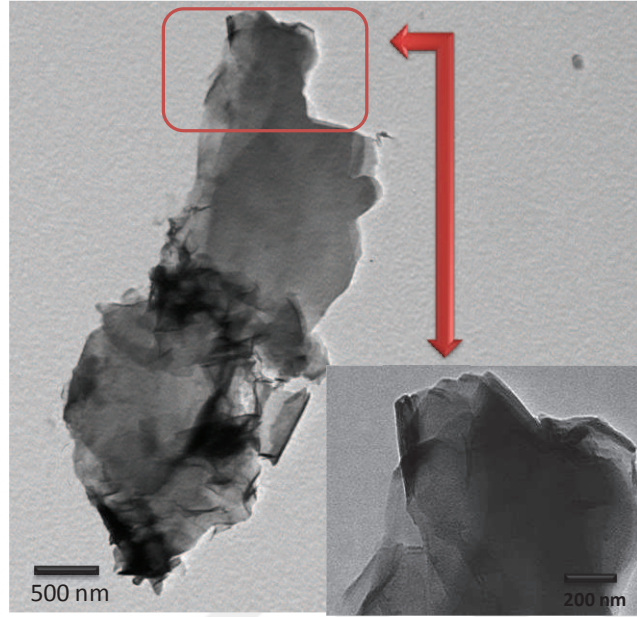
Şekil 5.2 : Grafite ait parçacık boyut dağılımı.



Şekil 5.3 : iGO'ya ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

Şekil 5.4'te iGO'ya ait TEM görüntüleri verilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi ürettiğimiz iGO'ların morfolojisi daha önce yapılan araştırmalarda rapor edilen morfoloji ile benzerlikler göstermektedir (Nossol ve diğ, 2014).

Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit numunelerinde üst üste yerleşmiş tabakalar net bir şekilde görülmektedir. Sonuç olarak modifiye Hummers yöntemi ile grafit tabakalarının arası açılmış ve parçacıkların yüzey alanı/hacim oranı artırılmıştır.



Şekil 5.4 : iGO'ya ait TEM görüntüleri.

5.2 Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu bölümde yapılan çalışma SEBS-1 ve SEBS-2 polimeri ile yapılan çalışmalar olarak iki ana başlık altında ele alınmıştır. Morfolojik ve elektriksel analiz sonuçları ilgili başlıkların altında yer almaktadır.

5.2.1 SEBS-1 polimeri içeren kompozitler

SEBS-1 polimeri ile elde edilen kompozitler iki alt başlık altında grafit ve indirgenmiş grafit oksit içeren kompozitler olarak ele alınmıştır.

5.2.1.1 SEBS-1 ve grafit içeren kompozitler

Grafit içeren kompozitler yöntem kısmında belirtildiği gibi % 0-45 dolgu maddesi konsantrasyonlarında toluen çözügeni kullanılarak hazırlanmıştır.

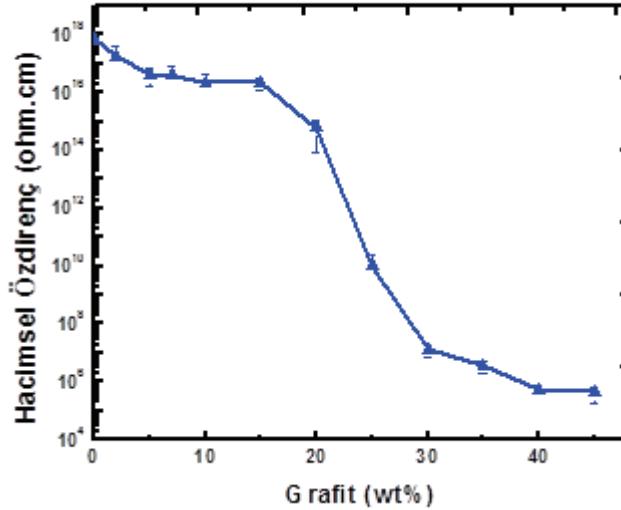
Elektriksel Özellikler

Hazırlanan kompozitlerin hacimsel özdirençleri Şekil 5.5'de ve Çizelge 5.1'de verilmektedir. Bu çalışmanın yapılmasının temel sebebi farklı konsantrasyondaki dolgu maddelerinin polimer matris içinde dağılımına ve kompozitin elektriksel iletkenliğine bir etkisinin olup olmadığının araştırılmasıdır. Şekil 5.5'den de görüldüğü gibi grafit/SEBS-1 içeren kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonu % 20-30 arasında değişmektedir. Bu özellikler literatürle karşılaştırıldığında çok daha düşük perkolasyon konsantrasyonlarında iletkenlik elde ettiğimiz görülmektedir. Lee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bipolar plakalarda kullanılmak üzere

farklı karbon esaslı dolgular kullanılarak kompozitler hazırlanmıştır. Matris olarak da epoksi reçinesi seçilmiştir. Dolgu maddesi olarak grafit kullanıldığında perkolasyon konsantrasyonunun % 75 olduğu görülmektedir. Daha düşük konsantrasyonlarda iletkenliğin elde edilememesinin sebebi ise kompozitteki matris miktarının dolguları birarada tutmada yetersiz kalmasıdır (Lee ve diğ, 2009).

Çizelge 5.1 : Grafit konsantrasyonuna bağlı olarak kompozitlerin hacimsel özdirençleri.

Grafit Konsantrasyonu (% wt)	Hacimsel Özdirenç (ohm.cm)
0	7,96E+17
2	1,76E+17
5	4,14E+16
7	3,97E+16
10	2,27E+16
15	2,24E+16
20	6,04E+14
25	9,88E+09
30	1,27E+07
35	3,83E+06
40	5,25E+05
45	4,33E+05

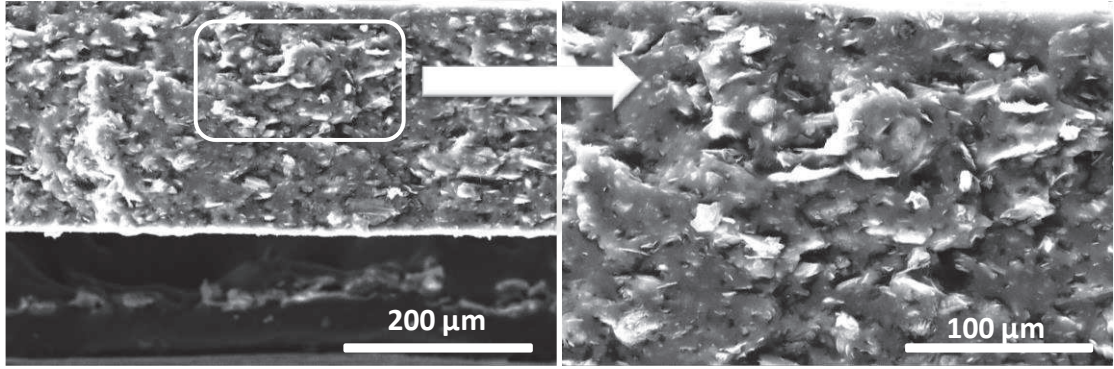


Şekil 5.5 : Dolgu maddesi konsantrasyonunun grafit/SEBS-1 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi.

Morfolojik Özellikler

Üretilen kompozitlerin morfolojileri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizde dolgu maddesinin polimer matris içinde

dağılımı, oryantasyonu, dolgu maddesi ile polimer ara yüzey özellikleri, polimer matrisin morfolojisi ve iletken ağın oluşumu incelenmiştir. Şekil 5.6'da % 40 dolgu maddesi içeren grafit/SEBS-1 kompozitine ait görüntüler verilmektedir. Görüntülerde koyu gri-siyah olarak görünen kısım polimer matrisi; beyaz açık renkli ve polimer matristen çıkıntılar şeklinde görünen geometrik şekiller de grafit parçacıklarıdır. Grafit her hangi bir doğrultuda oryante olmadan matris içinde iyi bir şekilde dağılmıştır. Grafit-polimer ara yüzeyinde önemli bir sorun gözlenmemiştir. Polimer dolgu maddesini homojen bir şekilde sarmaktadır. Bunun en önemli sebebi yüksek karıştırma işleminin ardından belirli sıcaklıkta yapılan basınçla kalıpla işlemidir. Bu sayede polimer eritilmiş ve basınç altında iyi bir arayüzey oluşumu sağlanmıştır. Bunlara ilave olarak, % 40 konsantrasyonda kompozitinin yapısında meydana gelen iletken ağ yapısı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.6 : % 40 grafit içeren grafit/SEBS-1 ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

5.2.1.2 SEBS-1 ve indirgenmiş grafen oksit içeren kompozitler

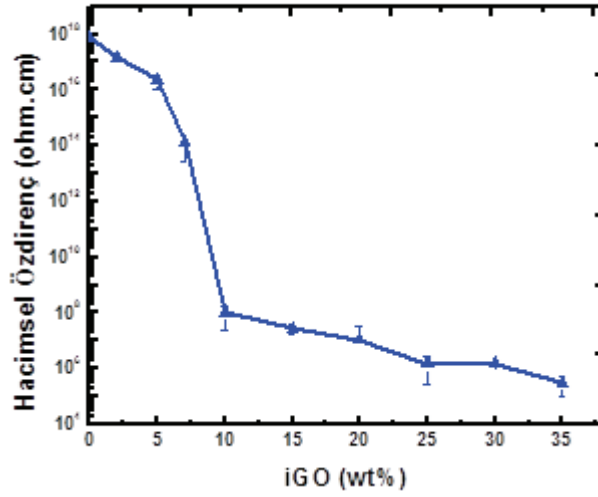
İndirgenmiş grafen oksit içeren kompozitler yöntem kısmında belirtildiği gibi % 0-35 dolgu maddesi konsantrasyonlarında toluen çözügeni kullanılarak hazırlanmıştır.

Elektriksel Özellikler

Şekil 5.7'de ve Çizelge 5.2'de kompozitlerin hacimsel dirençleri (öz direnç) verilmektedir. Şekil 5.7'de de görüldüğü gibi iGO/SEBS-1 içeren kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonu % 7-10 arasında değişmektedir.

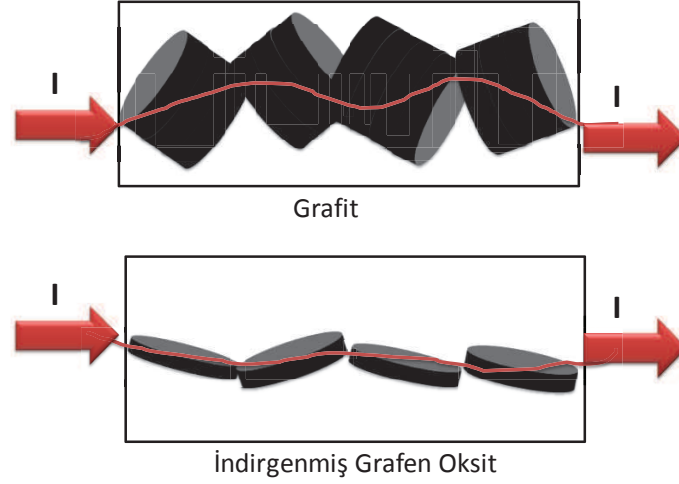
Çizelge 5.2 : Farklı konsantrasyondaki iGO dolgu maddelerinin elektriksel iletkenliğine olan etkisi.

iGO Konsantrasyonu (% wt)	Hacimsel Özdirenç (ohm.cm)
0	7,96E+17
2	1,52E+17
5	2,32E+16
7	1,36E+14
10	1,03E+08
15	2,78E+07
20	1,09E+07
25	1,54E+06
30	1,50E+06
35	3,2E+04



Şekil 5.7 : Dolgu maddesi konsantrasyonunun iGO/SEBS-1 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi.

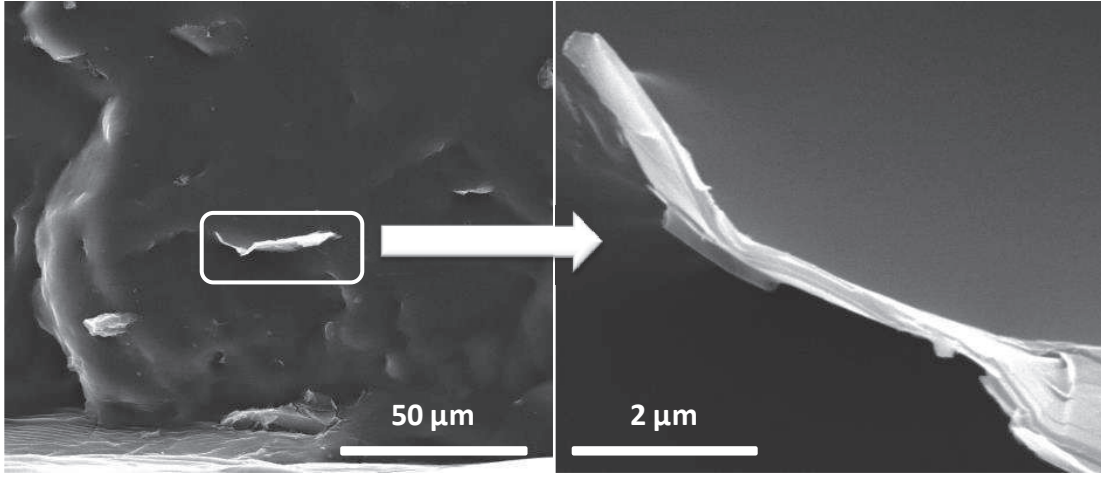
Konsantrasyonun grafit içeren kompozitlere kıyasla daha düşük olmasının sebebi iGO'nun daha yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olmasıdır (Kim ve diğ., 2010). Şekil 5.8'de de görüldüğü gibi iGO nano boyutlara sahiptir. Şekil 5.8'de görüldüğü gibi, yüzey alanı/hacim oranı yüksek olan iletken dolgu maddelerinin birbiri ile temas etme olasılığı daha yüksek olduğu için, kompozitler daha düşük konsantrasyonlarda yarı iletken veya iletken hale geçebilmektedir (Kim ve diğ., 2010).



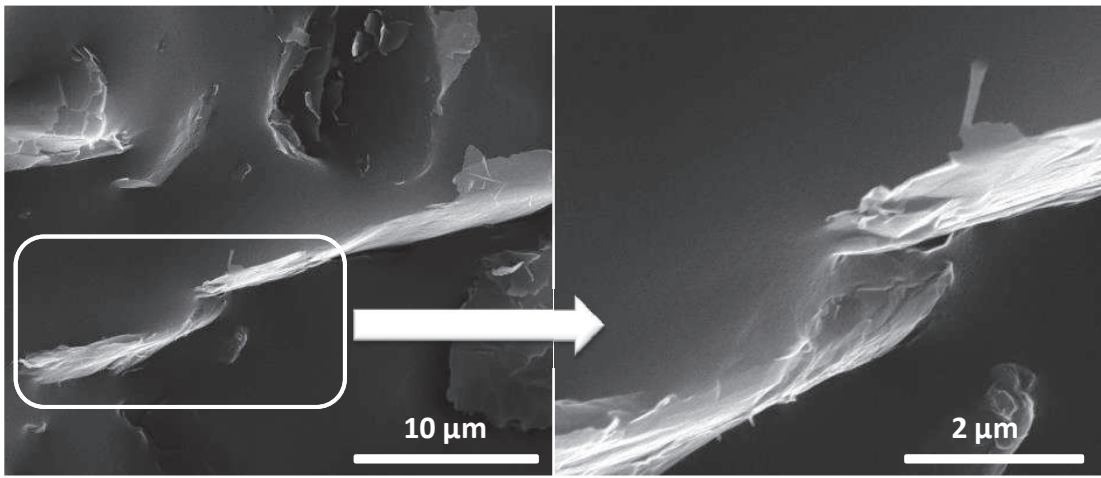
Şekil 5.8 : Grafit ve iGO'nun yüzey alanı/hacim oranının kompozitin içinde oluşturduğu iletken ağ yapısına olan etkisinin şematik olarak gösterimi.

Morfolojik Özellikler

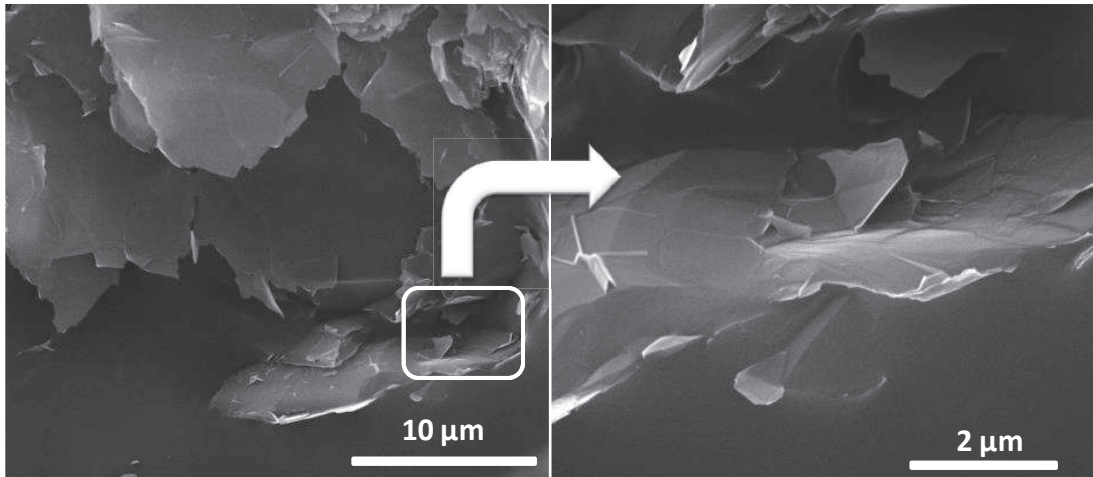
Morfoloji analizinde iGO'nun polimer matris içinde dağılımı, oryantasyonu, dolgu maddesi ile polimer ara yüzey özellikleri, polimer matrisin morfolojisi ve iletken ağın oluşumu incelenmiştir. Yapılan çalışmanın amacı iletken kompozit üretimi olduğu için, yalıtkan bölgeden, perkolasyon bölgesinden ve iletken bölgeden numuneler seçilmiştir. Bu amaçla % 2, % 15 ve % 25 iGO içeren kompozitlerin enine kesitleri incelenmiştir. Tüm görüntülerde koyu gri-siyah olarak görünen kısım polimer matrisi; beyaz açık renkli ve polimer matristen çıkıntılar şeklinde görünen geometrik şekiller de iGO'dur. iGO, tüm konsantrasyonlarda her hangi bir doğrultuda oryante olmadan matris içinde iyi bir şekilde dağılmıştır. iGO-polimer arayüzeyinde önemli bir sorun gözlenmemiştir. Polimer dolgu maddesini homojen bir şekilde sarmaktadır. Bunun en önemli sebebi yüksek karıştırma işleminin ardından belirli sıcaklıkta yapılan basınçla kalıplama işlemidir. Bu sayede polimer eritilmiş ve basınç altında iyi bir arayüzey oluşumu sağlanmıştır. Görüntüler yakından dikkatli bir şekilde incelendiğinde iGO'nun yapısındaki grafen tabakaları net bir şekilde görülmektedir. % 2'lik iGO içeren numunelerde bulunan iGO parçacıkları birbirlerinden oldukça uzakta buldukları için iletken bir ağ oluşturamamışlardır. Burada elde edilen sonuçlar hacimsel direnç değerlerini desteklemektedir. % 15 ve % 25 dolgu maddesi içeren kompozitlerde ise iletken ağ yapısı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.9 : % 2 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-1 kompozit.



Şekil 5.10 : % 15 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-1 kompozit.



Şekil 5.11 : % 25 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-1 kompozit.

5.2.2 SEBS-2 polimeri içeren kompozitler

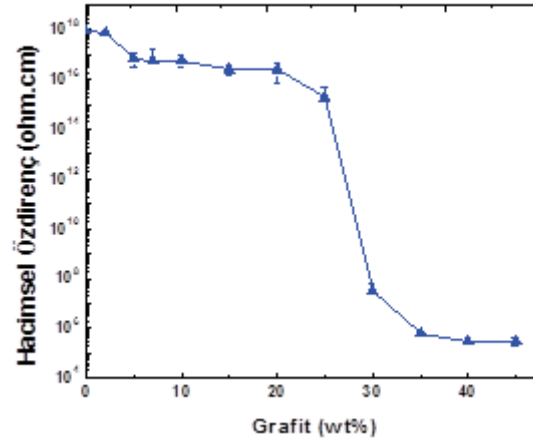
SEBS-2 polimeri ile elde edilen kompozitler iki alt başlık altında grafit ve indirgenmiş grafen oksit içeren kompozitler olarak ele alınmıştır.

5.2.2.1 SEBS-2 ve grafit içeren kompozitler

Grafit içeren kompozitler yöntem kısmında belirtildiği gibi % 0- 45 dolgu maddesi konsantrasyonlarında toluen çözügeni kullanılarak hazırlanmıştır.

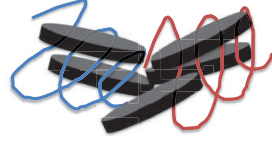
Elektriksel Özellikler

Şekil 5.12’de hazırlanan SEBS-2 polimeri ile hazırlanan kompozitlerin hacimsel dirençleri (öz direnç) verilmektedir. Yapılan çalışma ile SEBS-2 içeren kompozitlerin yalıtkan ve iletken davranış gösterdiği dolgu maddesi konsantrasyonları belirlenmiştir. Şekil 5.12’den da görüldüğü gibi grafit/SEBS-2 içeren kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonu % 25-30 arasında değişmektedir.

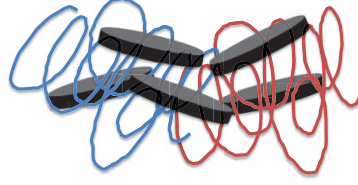


Şekil 5.12 : Dolgu maddesi konsantrasyonunun grafit/SEBS-2 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi.

Grafit/SEBS-1 ile grafit/SEBS-2 kompozitleri karşılaştırıldığında, grafit/SEBS-1’in iletkenliğinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Böyle bir fark gözlenmesinin sebebi SEBS-2’nin moleküler ağırlığının daha yüksek olmasıdır. Şekil 5.13’de gösterildiği gibi, moleküler ağırlık arttığında polimeri oluşturan makromolekül zincirleri daha uzun olmaktadır ve bu durumda dolgu maddelerinin etkileşimi ve iletken ağıın oluşması zorlaşmaktadır. Bu yüzden aynı dolgu maddesi konsantrasyonlarında daha yüksek öz direnç değerleri elde edilmektedir (Li ve diğ, 2016).



Düşük Moleküler Ağırlık

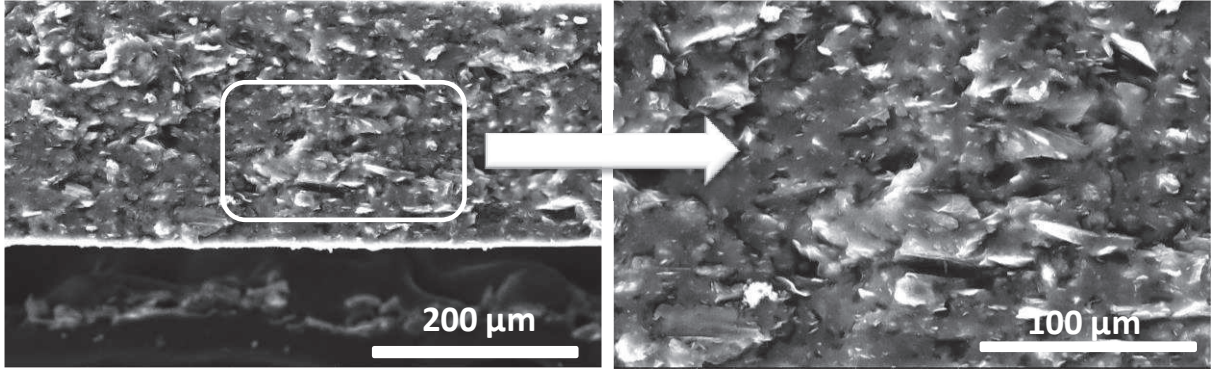


Yüksek Moleküler Ağırlık

Şekil 5.13 : Polimer moleküler ağırlığın kompozit içinde oluşan iletken ağ yapısına olan etkisinin gösterilmesi.

Morfolojik Özellikler

Şekil 5.14’de % 40 dolgu maddesi içeren grafit/SEBS-2 kompozitine ait görüntüler verilmektedir. Elde edilen görüntülerden de görüldüğü gibi, yüksek konsantrasyonlarda bile grafit her hangi bir doğrultuda oryante olmadan matris içinde iyi bir şekilde dağılmıştır. Polimer dolgu maddesini homojen bir şekilde sarmaktadır ve dolgu maddesi ve polimer matris arayüzeyinde önemli bir sorun gözlenmemiştir. Bunlara ilave olarak, % 40 konsantrasyonda kompozitin yapısında meydana gelen iletken ağ yapısı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.14 : % 40 grafit içeren grafit/SEBS-2 kompozitine ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

5.2.2.2 SEBS-2 ve indirgenmiş grafen oksit içeren kompozitler

İndirgenmiş grafen oksit içeren kompozitler yöntem kısmında belirtildiği gibi % 0-35 dolgu maddesi konsantrasyonlarında toluen çözgeni kullanılarak hazırlanmıştır.

Elektriksel Özellikler

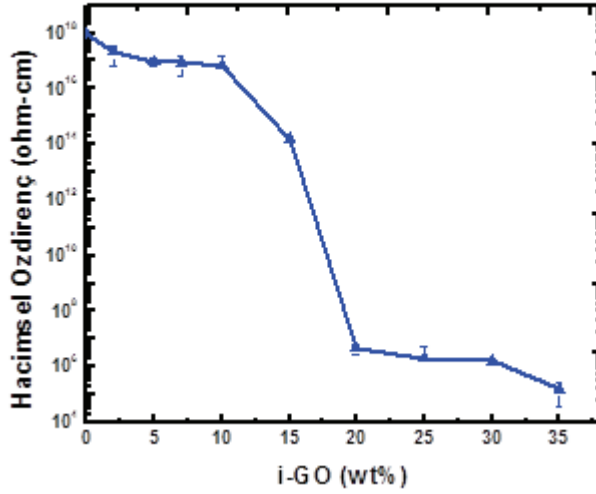
Şekil 5.15’de ve Çizelge 5.3’te farklı konsantrasyondaki dolgu maddelerinin elektriksel iletkenliğine olan etkisi verilmektedir. Şekil 5.15’de görüldüğü gibi iGO ile elde edilen kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonu % 10-20 arasında değişmektedir. Konsantrasyonun grafit içeren kompozitlere kıyasla daha düşük olmasının sebebi iGO’nun daha yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahip olması ve birbiri ile temas etme olasılığının daha yüksek olmasıdır (Kim ve diğ, 2010).

iGO/SEBS-1 ile iGO/SEBS-2 kompozitleri karşılaştırıldığında ise, iGO/SEBS-1’in iletkenliğinin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Böyle bir fark gözlenmemesinin sebebi SEBS-2’nin moleküler ağırlığının daha yüksek olmasıdır (Li ve diğ, 2016).

Şekil 5.13’de gösterildiği gibi, moleküler ağırlık arttığında polimeri oluşturan makro molekül zincirleri daha uzun olmaktadır ve dolgu maddelerinin etkileşimi ve iletken ağın oluşması zorlaşmaktadır. Aynı dolgu maddesi konsantrasyonlarında daha düşük iletkenlik değeri elde edilmektedir. Ayrıca yüksek moleküler ağırlığa sahip olan çözeltilerinin viskozitesi artmakta ve aynı koşullar altında yapılan karıştırma etkinliği daha düşük olabilmektedir.

Çizelge 5.3 : Farklı konsantrasyondaki dolgu maddelerinin elektriksel iletkenliğine olan etkisi.

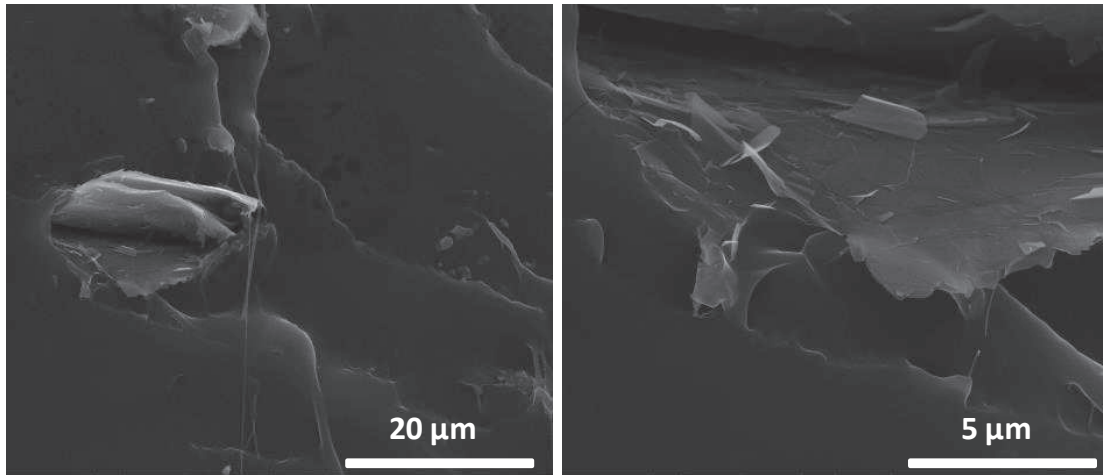
iGO Konsantrasyonu (% wt)	Hacimsel Özdirenc (ohm.cm)
0	9,56E+17
2	2,12E+17
5	9,40E+16
7	8,62E+16
10	6,80E+16
15	1,50E+14
20	4,67E+06
25	2,07E+06
30	1,67E+06
35	1,56E+05



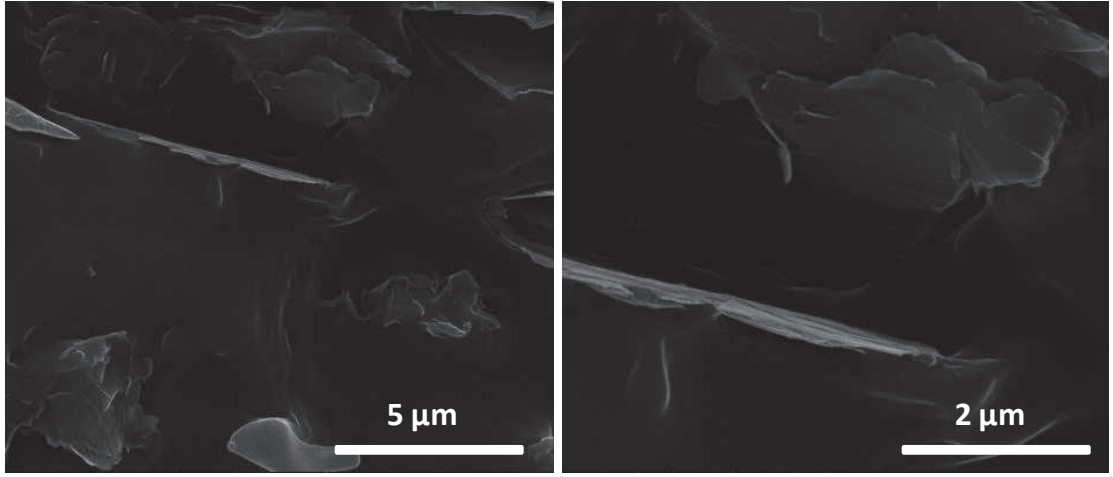
Şekil 5.15 : Dolgu maddesi konsantrasyonunun iGO/SEBS-2 polimer kompozitinin elektriksel özelliklerine olan etkisi.

Morfolojik Özellikler

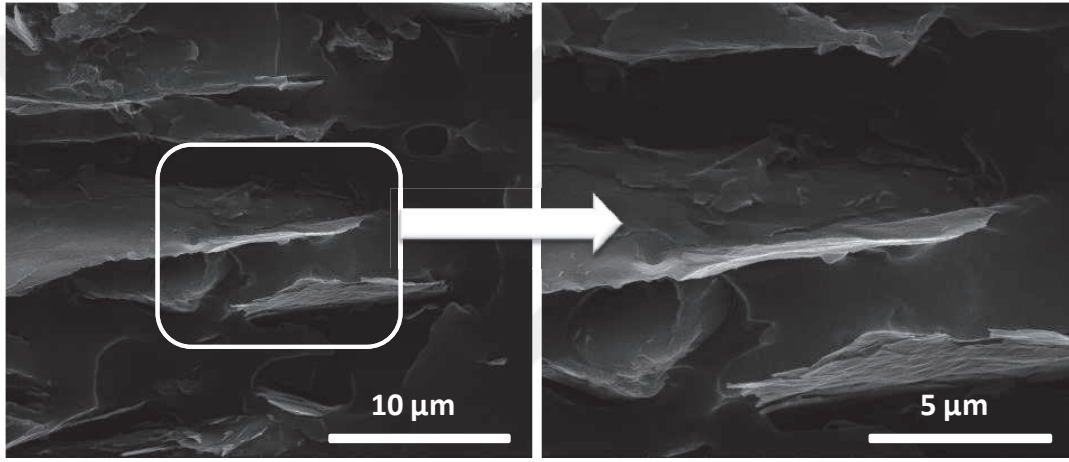
Morfoloji analizinde iGO'nun SEBS-2 polimer matrisi içinde dağılımı, oryantasyonu, dolgu maddesi ile polimer ara yüzey özellikleri, polimer matrisin morfolojisi ve iletken ağı oluşumu incelenmiştir. Şekil 5.16 ile 5.18 arasında % 2, % 15 ve % 25 dolgu maddesi içeren iGO/SEBS-2 kompozitlerinin enine kesitleri verilmektedir. Şekillerden açık bir şekilde görüldüğü gibi, iGO, tüm konsantrasyonlarda her hangi bir doğrultuda oryante olmadan matris içinde iyi bir şekilde dağılmış ve polimer matrisle iyi bir ara yüzey oluşturmuştur. % 2'lik iGO içeren kompozitte iletken ağ gözlenmezken, % 15 ve % 25'lik kompozitlerde iGO oranı arttığından iletken ağ da net bir şekilde görülmektedir.



Şekil 5.16 : % 2 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-2 kompozit.



Şekil 5.17 : % 15 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-2 kompozit.



Şekil 5.18 : % 25 iGO içeren toluen ile hazırlanmış iGO/SEBS-2 kompozit.

Çizelge 5.4'te daha önceki yapılan çalışmalarda elde edilen perkolasyon konsantrasyonu ve özdirenç değerleri verilmiştir. Alo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ıslak yedirme prosesi ile elde edilen kompozitte matris olarak poli viniliden florür; dolgu maddesi olarak da grafit ve karbon elyaf kullanılmıştır. % 70 grafit, % 6 da karbon elyaf kullanılarak çok daha yüksek perkolasyon konsantrasyonuna ulaşılmış olup özdirenç değeri 292 Ωcm olarak ölçülmüştür (Alo ve diğ, 2017).

2009 yılında Steurer ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Polikarbonat/ıslık olarak indirgenmiş grafen oksit kompozitin elektriksel özellikleri incelendiğinde perkolasyon konsantrasyonu % 2.5 olup elde edilen özdirenç değeri $10^7 \Omega\text{cm}$ 'dir (Steurer ve diğ, 2009). Yaptığımız çalışmadaki iGO/SEBS-1 içeren kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonu % 7-10 arasında olup özdirenç değeri $1.36\text{E}+14$ ile $1.03\text{E}+8$ arasında değişmektedir. Polikarbonat/ıslık olarak indirgenmiş grafen oksit

içeren kompozitin daha düşük özdeirence sahip olmasının sebebi ısıı işleme indirgenmiş grafen oksitin ısıı işlem sonucu yapısında meydana gelen hata oranının daha az olmasıdır. Hummers metodunda kullanılan kimyasallar daha fazla yapısal kusurlar oluşmasına sebep olabilmektedir. (Steurer ve diğ, 2009).

Çizelge 5.4’de farklı polimer ve farklı karbon esaslı dolgu maddeleri ile hazırlanan kompozitler özetlenmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, iGO ve SEBS içeren polimer kompozite literatürde rastlanmamıştır. Bu açıdan çalışmamız özgün değer taşımaktadır. Elde ettiğimiz perkolasyon konsantrasyonu bazı grafen içeren kompozitlere kıyasla yüksektir. Bunun sebebinin grafen üretim yönteminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu çalışmada kullanılan yöntemde oluşa yapısal kusurlar diğer yöntemlerle üretilen yapılara göre daha fazla olabilmektedir.

Çizelge 5.4 : Literatürde yer alan kompozitlerin öz direnç değerleri.

Polimer	Dolgu Maddesi	Kompozit Formu ve Kompozit Hazırlama Yöntemi	Perkolasyon Konsantrasyonu ve Bu Değerdeki Öz direnç	Referans
Stiren İzopren Stiren	Ortalama çapı 5 µm olan GFG 5 SGL Carbon marka genişmiş grafit	Film Dökme, film hali	% 4,8 (% wt) konsantrasyonda 435 Ωcm	(AlMaadeed, 2014).
Yüksek Yoğunluklu Polietilen	Ortalama levha boyutu 20 µm ve ortalama kalınlığı 100 nm olan genişmiş grafit	Eriyik İşleme, film hali	% 3 (% wt) 10 ¹² Ωcm	(Zheng ve diğ, 2004).
Doymamış epoksi reçinesi	Akzo Nobel karbon siyahı ve GrafTech'ten temin edilen genişmiş grafit	Film Dökme, film hali	% 5 (% wt) karbon siyahı, % 85 genişmiş grafit 10 ⁻³ Ωcm	(Du ve Jana, 2007).
Polistiren	Ortalama yanal boyutu 1 µm olan grafen	Film Dökme, film hali	% 0.1 (% v) grafen 10 ⁵ Ωcm	(Stankovich ve diğ, 2006).
Polikarbonat	Isıl olarak indirgenmiş grafen oksit	Eriyikte Karıştırma, film hali	% 2.5 (% wt) 10 ⁷ Ωcm	(Steurer ve diğ, 2009).
Stiren Bütadien Kauçuğu	3.55 ± 0.32 nm kalınlığa sahip grafen platelet	Eriyikte Karıştırma, film hali	% 16.5 (% v) grafen platelet 10 ¹¹ Ωcm	(Araby ve diğ, 2013).
Polimetil Metakrilat	Atomik oranı (C:O) 15:1 olan grafen oksit	Yerinde Emülsiyon Polimerizasyonu, film hali	% 2 (% wt) grafen oksit 10 ¹⁵ Ωcm	(Wen-Ping ve Cai-Yuan, 2004).
Stiren Etilen Bütilen Stiren	Nikkiso firmasından alınan ve tüp çapı 10-30 µm, uzunluğu ise 10-20 µm olan çok duvarlı karbon nanotüp	Yüksek karıştırmalı işleme tekniği, film hali	% 2.5 (% wt) çok duvarlı karbon nanotüp 10 ⁴ Ωcm	(Li ve Shimizu, 2009).



6. SONUÇ ve ÖNERİLER

6.1 Sonuç

TPE'ler yapılarında hem elastik hem de sert bloklar bulundurmaları sebebi ile yüksek dayanım ve elastikiyet gerektiren uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde polimerlerin farklı dolgu maddelerinin ilavesiyle iletken hale getirilmesi en çok çalışılan alanlardan biridir. Yapılan bu tez çalışmasında da karbon esaslı dolgu madde ilaveli TPE kompozitler elde edilmiş ve elektriksel ve morfolojik özellikleri karakterize edilmiştir.

Yapılan çalışmanın amacı, iGO sentezi, farklı polimer ve farklı dolgu maddeleri ile polimer kompozit üretimi ve bunların elektriksel ve morfolojik karakterizasyonudur. Bu amaçla, yapılan çalışmada iki farklı SEBS ve karbon esaslı iletken dolgu maddelerini farklı konsantrasyonlarda kullanarak kompozitler üretilmiştir.

Grafit/SEBS-1 içeren kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonu % 20-30, iGO/SEBS-1 kompozitlerinin perkolasyon konsantrasyonu % 7-10 arasında değişmektedir.

Matris olarak SEBS-2 kullanılan ve dolgu maddesi grafit olan kompozitlerin perkolasyon konsantrasyonu % 25-30, iGO içeren kompozitin % 10-20 arasında değişmektedir. Tez çalışmasının son kısmında da SEBS-1 ve SEBS-2 ile üretilen kompozitlerin morfolojileri incelenmiş; grafit ve iGO dolgularının herhangi bir doğrultuda oryante olmadan matris içinde iyi bir şekilde dağıldığı gözlenmiştir. Bunun yanında dolgu maddesi-polimer arayüzeyinde önemli bir sorun gözlenmemiştir. Her iki polimer de dolgu maddelerini homojen bir şekilde sarmaktadır. Bunun en önemli sebebi yüksek karıştırma işleminin ardından belirli sıcaklıkta yapılan basınçla kalıplama işlemidir. Bu sayede polimer eritilmiş ve basınç altında iyi bir arayüzey oluşumu sağlanmıştır. Ayrıca, kompozitlerin yapısında meydana gelen iletken ağ yapısı taramalı elektron mikroskobu görüntülerinde açık bir şekilde gözlenmiştir.

Özetlenecek olursa iletken kompozitlerin elektriksel ve morfolojik özelliklerini

etkileyen en önemli faktörler; dolgu maddesinin cinsi, yapısı, aspek oranı, polimer cinsi ve işlem koşullarıdır.

6.2 Öneriler

Bu tez çalışması kapsamında üretilen iletken kompozitler, iletken kompozitlerin kullanıldığı her alanda kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Bu alanlar içinde:

- elektriksel iletkenlik gerektiren her türlü elektronik parça,
- esnek elektrotlar,
- giyilebilir elektronikler,
- iletken kaplamalar,
- elektromanyetik kalkanlama uygulamaları,
- enerji depolama sistemleri,
- biyosensörler,
- kimyasal sensörler,
- sıcaklık sensörleri,
- kapasitif sensörler,
- piezorezistif sensörler yer almaktadır.

TPE'lerin yüksek uzama ve basma oranlarında yüksek rezilyans göstermesi dolayısıyla bu uygulama alanlarından en cazip olanı ise malzemenin dış etkenlere (uzama, basınç, sıcaklık) karşı direncinde meydana gelen piezorezistif sensörlerdir. Farklı dolgu maddeleri ve TPE'lerle elde edilecek iletkenlik düzeyi belirlenebilen polimer kompozitlerin kablosuz elektronik sistemlere adapte edilmesi ile uzaktan kontrol edilebilen fizyoterapi, güvenlik ve sağlık takibi gibi uygulamalar en önemli potansiyellerdendir.

KAYNAKLAR

- Alo, O. A., Otunniyi, I. O., Pienaar, Hc., & Iyuke, S. E.** (2017). Materials for Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell: Performance Criteria and Current Benchmarks. *Procedia Manufacturing*, 7, 395–401.
- Al-Saleh, M. H., & Sundararaj, U.** (2009). A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites. *Carbon*, 47, 2–22.
- Ansari, S., & Giannelis, E. P.** (2009). Functionalized graphene sheet—Poly(vinylidene fluoride) conductive nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47, 888–897 doi:10.1002/polb.21695.
- Antunes, R. A., Oliveira, M. C. L. de, Ett, G., & Ett, V.** (2011). Carbon materials in composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance. *Journal of Power Sources*, 196, 2945–2961.
- Araby, S., Zhang, L., Kuan, H.-C., Dai, J.-B., Majewski, P., & Ma, J.** (2013). A novel approach to electrically and thermally conductive elastomers using graphene. *Polymer*, 54, 3663–3670 doi: 10.1016/j.polymer.2013.05.014.
- Blow molding In Make Plastics Easier.** Alındığı tarih: 28.06.2017, adres: <http://makeplasticseasier.com>
- Breuer, O., & Sundararaj, U.** (2004). Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites. *Polymer Composites*, 25, 630–645 doi:10.1002/pc.20058.
- Calendering In Graphic products.** Alındığı tarih: 23.06.2017, adres: <http://www.canon-slade.bolton.sch.uk>
- Cast film In Eastman.** Alındığı tarih: 20.06.2017, adres: <http://www.eastman.com>
- Cao, N., & Zhang, Y.** (2015). Study of Reduced Graphene Oxide Preparation by Hummers' Method and Related Characterization. *J. Nanomaterials*, 2015, 2–2.
- Chen, G., Weng, W., Wu, D., & Wu, C.** (2003). PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties. *European Polymer Journal*, 39, 2329–2335 doi: 10.1016/j.eurpolymj.2003.08.005.
- Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G.** (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225–229 doi: 10.1016/j.carbon.2013.07.055.
- Chen, L., Lu, L., Wu, D., & Chen, G.** (2007). Silicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nanocomposite with a low percolation threshold. *Polymer Composites*, 28, 493–498 doi:10.1002/pc.20323.
- Compression molding In Substech.** Alındığı tarih: 01.07.2017, adres: <http://www.substech.com/dokuwiki>
- Costa, P., Silva, J., Ansón-Casaos, A., Martinez, M. T., Abad, M. J., Viana, J., & Lanceros-Mendez, S.** (2014). Effect of carbon nanotube type and functionalization on the electrical, thermal, mechanical and electromechanical properties of carbon nanotube/styrene-butadiene-styrene composites for large strain sensor applications. *Composites Part B: Engineering*, 61, 136–146 doi: 10.1016/j.compositesb.2014.01.048.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., & Ruoff, R. S.** (2010). The chemistry

- of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228–240 doi:10.1039/B917103G.
- Drobny, J. G.**, 2007: Handbook of Thermoplastic Elastomers. Norwich, NY.
- El - Sonbati, A. Z.**, 2012: Thermoplastic Elastomers. Melbourne, Australia.
- Ellul, M. D., Tsou, A. H., & Hu, W.** (2004). Crosslink densities and phase morphologies in thermoplastic vulcanizates. *Polymer*, 45, 3351–3358 doi: 10.1016/j.polymer.2004.03.029.
- EPDM structure** In *Kumho Polychem*. Alındığı tarih: 23.06.2017, adres: <http://www.kumhopolychem.co.kr>
- Film blowing** In *Sinotech*. Alındığı tarih: 01.07.2017, adres: <https://www.sinotech.com>
- Grigorescu, R. M., Ciuprina, F., Ghioca, P., Ghiurea, M., Iancu, L., Spurcaci, B., & Panaitescu, D. M.** (2016). Mechanical and dielectric properties of SEBS modified by graphite inclusion and composite interface. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 89, 97–106 doi: 10.1016/j.jpics.2015.10.008
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E.** (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339–1339 doi:10.1021/ja01539a017.
- Injection molding** In *Awesome Dice Blog*. Alındığı tarih: 05.07.2017 adres: <https://www.awesomedice.com>
- Jang, B. Z., & Zhamu, A.** (2008). Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. *Journal of Materials Science*, 43, 5092–5101 doi:10.1007/s10853-008-2755-2.
- Kear, K. E.**, 2003: Developments in Thermoplastic Elastomers, Shropshire, United Kingdom.
- Kim, H., Miura, Y., & Macosko, C. W.** (2010). Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chemistry of Materials*, 22, 3441–3450.
- Kroto, H. W.** (1987). The stability of the fullerenes C_n, with n = 24, 28, 32, 36, 50, 60 and 70. *Nature*, 329(6139), 529–531 doi:10.1038/329529a0.
- Lee, J. H., Jang, Y. K., Hong, C. E., Kim, N. H., Li, P., & Lee, H. K.** (2009). Effect of carbon fillers on properties of polymer composite bipolar plates of fuel cells. *Journal of Power Sources*, 193, 523–529.
- Ma, M., Zhu, Z., Wu, B., Chen, S., Shi, Y., & Wang, X.** (2017). Preparation of highly conductive composites with segregated structure based on polyamide-6 and reduced graphene oxide. *Materials Letters*, 190, 71–74.
- Munro, L. E., Longstaffe, F. J., & White, C. D.** (2008). Effects of heating on the carbon and oxygen-isotope compositions of structural carbonate in bioapatite from modern deer bone. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 266, 142–150 doi: 10.1016/j.palaeo.2008.03.026.
- Pegel, S., Pötschke, P., Petzold, G., Alig, I., Dudkin, S. M., & Lellinger, D.** (2008). Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer*, 49, 974–984.
- Pierson, H. O.**, 1993: Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes. New Jersey, USA.
- Sengupta, R., Bhattacharya, M., Bandyopadhyay, S., & Bhowmick, A. K.** (2011). A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*, 36, 638–670 doi: 10.1016/j.progpolymsci.2010.11.003.

- Shankar, R., Ghosh, T. K., & Spontak, R. J.** (2007). Dielectric elastomers as next-generation polymeric actuators. *Soft Matter*, 3(9), 1116–1129. doi:10.1039/B705737G.
- Song, S. H., Jeong, H. K., & Kang, Y. G.** (2010). Preparation and characterization of exfoliated graphite and its styrene butadiene rubber nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 1059–1065 doi: 10.1016/j.jiec.2010.07.004.
- Steurer, P., Wissert, R., Thomann, R., & Mülhaupt, R.** (2009). Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromolecular rapid communications*, 30(4-5), 316–327.
- Subramoney, S.** (1997). Science of fullerenes and carbon nanotubes. By M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, XVIII, 965 pp., Academic press, San Diego, CA 1996, hardcover, ISBN 012-221820-5. *Advanced Materials*, 9, 1193–1193 doi:10.1002/adma.19970091518.
- Tang, Q., Lin, J., & Wu, J.** (2008). The preparation and electrical conductivity of polyacrylamide/graphite conducting hydrogel. *Journal of Applied Polymer Science*, 108, 1490–1495 doi:10.1002/app.27716.
- Thermoforming** *In The Principle of Thermoforming*. Alındığı tarih: 03.07.2017, adres: <http://www.euroforming.com>
- Toprakci, H. A.**, 2012: Piezoresistive Properties of Polyvinyl Chloride Composites East Eisenhower Parkway, USA.
- Transfer molding** *In West coast gasket*. Alındığı tarih: 14.07.2017, adres: <http://www.westcoastgasket.com>
- Wang, M., Duan, X., Xu, Y., & Duan, X.** (2016). Functional Three-Dimensional Graphene/Polymer Composites. *ACS Nano*, 10, 7231–7247 doi:10.1021/acsnano.6b03349.
- Xie, X.-L., Mai, Y.-W., & Zhou, X.-P.** (2005). Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 49, 89–112 doi:10.1016/j.mser.2005.04.002.
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R.** (2016). High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method, doi:10.1038/srep36143.
- Zheng, W., Lu, X., & Wong, S.-C.** (2004). Electrical and mechanical properties of expanded graphite-reinforced high-density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 2781–2788 doi:10.1002/app.13460.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: İdil KURUAĞAÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Tarsus – 30.06.1992

E-Posta: kuruagacidil@hotmail.com

Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Kuruagac I., Toprakci H., Toprakci O., 2016: Fabrication and Characterization of Electrically Conductive Termoplastic Elastomer Based Composites. *2nd International Conference of Advanced and Functional Material Technologies* October 20-22, 2016 Antalya, Turkey.