



GRAFEN TAKVİYELİ BİYOKOMPOZİTLERİN MEKANİK VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Zafer Yenier¹, İbrahim Şen², Kutlay Sever³, Yoldaş Seki⁴ ve Mehmet Sarıkanat¹

¹ Ege Üniversitesi, İzmir

² İzmir Makine Sanayi A.Ş., İzmir

³ İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir

⁴ Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir

ABSTRACT

Chitosan polymer was reinforced with graphene nanoparticles in this study. Polymeric composites were prepared by the solution casting technique using graphene at different weight ratios. Tensile tests were carried out to determine tensile strength and Young's modulus of the composites. The effect of graphene on thermal conductivity of chitosan was also determined. The tensile strength and Young's modulus of chitosan increased by approximately 72 % and 170 %, respectively when 3 wt.% of graphene was added into chitosan. The thermal conductivity values of these composites were obtained to be higher in comparison with that of chitosan.

ÖZET

Bu çalışmada kitosan biyopolimeri grafen nanopartikülleri ile takviye edilmiştir. Polimerik kompozitler ağırlıkça farklı oranlarda grafen kullanılarak çözelti döküm tekniği ile hazırlanmıştır. Çekme testleri kompozitlerin çekme dayanımı ve Young modülünü belirlemek için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca kitosanın termal iletkenliğine grafenin etkisi tespit edilmiştir. % 2 grafen kitosan içerisine katıldığında, kitosanın çekme dayanımı ve Young Modülü sırasıyla % 72 ve % 170 artmıştır. Kompozitlerin termal iletkenliği kitosan ile kıyaslandığında çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

GİRİŞ

Kitosan biyoyumluluğa ve biyobozunurluğa sahip bir doğal polimer olup, yenilenebilir kaynaklardan elde edilmektedir[1]. Selülozdan sonra en çok bulunan ikinci biyopolimerdir[2]. Ancak bu polimer düşük termal iletkenlikleri nedeni ile kullanımları sınırlı kalmaktadır. Polimerlerin termal ve elektriksel özelliklerini karbon siyahı, genişletilmiş grafit (EG), karbon nanotüp ve karbon nanofiber katkısı ile artırılabilirdiği ve iletken polimerlerin enerji depolama cihazlarında [3-4], süper kapasitörlerde [5] ve elektronik sektöründe[6] kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca kitosanın mekanik özelliklerinin de düşük olması bu polimerin kullanımını sınırlamaktadır[7]. Kitosanın mekanik dayanımı çeşitli benzer takviye malzemeleri (grafen, karbon fiber, karbon nanotüp gibi) ile artırılabilir.

Grafen üstün elektriksel, ısıl ve mekanik özelliklere sahip olmasından dolayı elektronik cihazlarda, enerji depolama ve sensör uygulamalarında başta olmak üzere birçok elektriksel ve termal uygulamalarda kullanım alanlarına sahiptir.

Grafen eşsiz yapısal ve fiziksel özellikler sunan bir nanodolgu malzemesidir. Grafen düz bal peteği yapısında düzenlenmiş sp² karbon atomlarından oluşan atomik kalınlığında bir tabakadır. Grafen tabakaları üstün mekanik mukavemet (Young modülü 1 TPa, çekme mukavemeti 130 GPa), elektriksel iletkenlik (10⁴ S/cm) ve yüksek yüzey alanına (teorik olarak 2630 m²/g) sahiptir[8-9].

Bu çalışmada ise üstün termal iletken ve mekanik özelliklere sahip grafen kullanılarak oluşturulan biyokompozitlerin termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmaktadır.

DENEYSEL DETAYLAR

Malzemeler

Biyopolimer malzeme olarak düşük molekül ağırlıklı kitosan (Sigma) ve takviye malzemesi olarak nanoboyutta grafen (Grafen Kimya Sanayi, Türkiye) kullanılmıştır.

Kompozit Malzeme Üretimi

Grafen takviyeli kitosan matrisli kompozitler hazırlamak için 15 ml %1'lik asetik asit çözeltisine ağırlıkça % 0,1 oranında kitosan ilave edildikten sonra karışım 30 dakika süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Sonra istenilen oranda grafen-kitosan kompozit karışımı elde etmek için grafenler elektronik tartıda tartılarak kitosan karışımına katılmıştır. Bu işlem %1, %2 ve %3 (wt) grafen için tekrarlanmıştır. Çözeltilerin daha homojen hale gelmesi için karışım 10 dakika süresince ultrasonik homojenizatörde karıştırılmıştır. Çözeltiler hazırlandıktan sonra petri kabına dökülmüştür. Örnekler 60 °C sıcaklıktaki bir etüvde 24 saat tutularak film haline gelmesi sağlanmıştır.

Malzeme Testleri

Çekme dayanımı ve Young modülü 5 kN yük hücrelerine sahip Shimadzu marka universal çekme test cihazı kullanılarak tespit edilmiştir. Deneyler 0.1 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir.

Kitosan ve grafen katkılı kitosan filmlerin termal iletkenlik ölçümleri C-Therm TCi termal iletkenlik ölçüm cihazı kullanılarak 10 tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

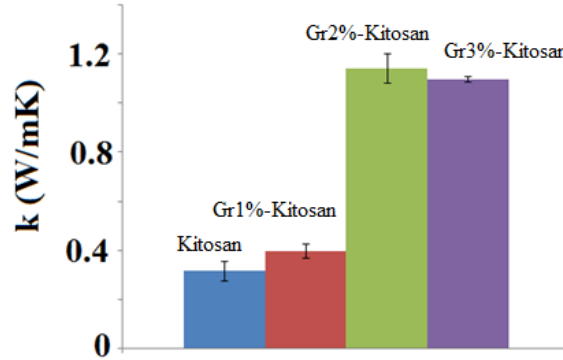
Üretilen kompozit filmlerin mekanik özelliklerini belirlemek için çekme testleri yapılmıştır. Tespit edilen mekanik özellikler Tablo 1'de verilmiştir. Grafen takviye edilmemiş kitosan filminin çekme dayanımı ve Young modülü sırasıyla 28.70 MPa ve 0.53 GPa olarak tespit edilmiştir. Kitosan içerisine ağırlıkça %1 grafen, %2 grafen ve % 3 grafen ilave edildiğinde grafen takviyeli kitosan kompozit filmlerin çekme dayanımları sırasıyla 43.50 MPa, 49.36 MPa ve 26.60 MPa olarak belirlenmiştir. Kitosana %2 grafen takviye edildiğinde çekme dayanımı yaklaşık olarak %72 artmıştır. %1 grafen, %2 grafen ve % 3 grafen içeren kitosan kompozit filmlerin Young modülleri de sırasıyla 1.21 GPa, 1.43 GPa ve 1.07 GPa olarak tespit edilmiştir. Kitosana %2 grafen takviye edildiğinde Young modülü yaklaşık olarak %170 artmıştır.

Kitosana %3 grafen takviye edildiğinde mekanik özelliklerde düşüş gözlemlenmiştir. Bu düşüşün sebebi yüksek miktardaki grafenin kitosan çözelti içerisinde homojen dağıtılamamasına ve grafenin matris içerisinde topaklanmalar oluşturmasına yorumlanabilir.

Tablo 1. Kitosan ve grafen/kitosan kompozit filmlerin mekanik özellikleri

Numune adı	Young Modülü (GPa)	Çekme Dayanımı (MPa)
Kitosan	0.53±0.02	28.70±2.57
Gr1%-Kitosan	1.21±0.11	43.50±1.68
Gr2%-Kitosan	1.43±0.05	49.36±2.20
Gr3%-Kitosan	1.07±0.06	26.60±4.60

Kitosan ve grafen takviyeli kitosan filmlerin termal iletkenlik değerleri Şekil 1 de gösterilmiştir. Kitosanın termal iletkenlik değeri 0.32 W/mK'dir. Kitosan matris içerisine ağırlıkça %1, %2 ve %3 grafen katıldığında iletkenlik değerlerinde sırasıyla %25, %258 ve %244 artış elde edilmiştir. Kitosanın termal iletkenlik değerindeki bu artışlar grafenin yüksek termal iletkenliğine sahip olmasına yorumlanabilir.



Şekil 1. Kitosan ve CS-Gr filmlerin ısı iletkenlik değerleri

SONUÇLAR

Grafen ile takviyelendirilen kitosanın mekanik ve termal özelliklerinde iyileşmeler gözlemlenmiştir. Özellikle ağırlıkça %2 grafenin kitosan içerisine katılması ile kitosanın çekme dayanımında ve Young Modülü'nde sırasıyla % 72 ve % 170 artış ve termal iletkenliğinde %258 artış belirlenmiştir. Ancak daha yüksek miktarda grafenin kitosan içerisine katılması kompozitin mekanik özelliklerinde azalmaya sebep olmaktadır.

TEŞEKKÜR

İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje (BAP) Koordinatörlüğü'ne 2013-2-FMBP-50 nolu İKCU BAP Projesine desteklerinden dolayı teşekkür ederiz. Ayrıca, İzmir Makine Sanayi A.Ş. firmasına katkılarından dolayı teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] V.L. Alexeev, E.A. Kelberg, G.A. Evmenenko, S.V. Bronnikov, Improvement of the mechanical properties of chitosan films by the addition of poly(ethylene oxide), *Polymer Engineering and Science*. 40 (5) (2000) 1211–1215.
- [2] S. Abdolmohammadi, S. Siyamak, N.A. Ibrahim, W.Md Z.W. Yunus, M.Z. Ab Rahman, S. Azizi, A. Fatehi, Enhancement of mechanical and thermal properties of polycaprolactone/chitosan blend by calcium carbonate nanoparticles, *International Journal of Molecular Sciences*. 13 (2012) 4508–4522.
- [3] C. Flox, J.R. Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot, J.R. Morante, Active nano-Cu Pt₃ electrocatalyst supported on graphene for enhancing reactions at the cathode in all-vanadium redox flow batteries, *Carbon*. 50 (2012) 2372–2374.
- [4] Y.R. Kang, Y.L. Li, F. Hou, Y.Y. Wen, D. Su, Fabrication of electric papers of graphene nanosheet shelled cellulose fibres by dispersion and infiltration as flexible electrodes for energy storage, *Nanoscale*. 4 (2012) 3248–3253.
- [5] J.J. Yoo, K. Balakrishnan, J. Huang, V. Meunier, B.G. Sumpter, A. Srivastava, M. Conway, A.L.M. Reddy, J. Yu, R. Vajtai, P.M. Ajayan, Ultrathin planar graphene supercapacitors, *Nano Letters*. 11 (2011) 1423–1427.
- [6] F. Schwierz, Electronics: industry-compatible graphene transistors, *Nature*. 472 (2011) 41–42.
- [7] L. Chen, C.-Y. Tang, N.-Y. Ning, C.-Y. Wang, Q. Fu, Q. Zhang, Preparation and properties of chitosan/lignin composite films, *Chinese Journal of Polymer Science*. 27 (5) (2009) 739–746.
- [8] M. Murariu, A. L. Dechief, L. Bonnaud, Y. Paint, A. Gallos, G. Fontaine, S. Bourbigot, P. Dubois, The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite, *Polymer Degradation and Stability*. 95 (2010) 889–900.
- [9] I.-H. Kim, Y. G. Jeong, Polylactide/exfoliated graphite nanocomposites with enhanced thermal stability, mechanical modulus, and electrical conductivity, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 48 (2010) 850–858.