



Investigation of the Optimal Nano Clay Reinforcement to Improve the Electrical Conductivity of CNT/Epoxy Composite Material

Yelda AKÇİN ERGÜN¹, Melih ÖZÇATAL² & Berk TURAN³

Keywords

Epoxy, Carbon nano tube, Nano clay.

Abstract

Due to their very good electrical, thermal and mechanical properties, carbon nanotubes have started to attract a lot of attention in recent years for their use as reinforcement materials by researchers working on the use of polymer composites in areas such as energy, electrostatic dissipation, photovoltaic devices and electromagnetic interference shielding (EMI). However, carbon nanotubes tend to clump a lot due to the van der Waals attraction between them, making them difficult to use. Carbon nanotubes, which are agglomerated in the polymer matrix, increase the viscosity, making production difficult and causing the desired properties of the final product not to be obtained. One of the methods used to prevent agglomeration is to add a third nano component to the CNT/epoxy system and provide dispersion as a result of its synergistic effect. In this study, it was aimed to find the recipe to obtain optimum electrical conductivity by adding different amounts of nanoclay to CNT/epoxy samples in order to improve the distribution of carbon nanotubes and therefore increase electrical conductivity.

Article History

Received

19 Oct, 2023

Accepted

31 Dec, 2023

CNT/Epoksi Kompozit Malzemesinin Elektriksel İletkenliğini İyileştirecek Optimum Nano Kil Takviyesinin Araştırılması

Anahtar Kelimeler

Epoksi, Karbon nano tüp, Nano kil.

Özet

Karbon nano tüpler çok iyi olan elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinden dolayı son yıllarda enerji, elektrostatik dağılım, fotovoltaiik cihazlar ve elektromanyetik girişim kalkanlama (EMI) gibi konularda polimer kompozitlerin kullanılması için çalışan araştırmacılar tarafından takviye malzemesi olarak kullanılması konusunda çok fazla ilgi görmeye başlamıştır. Ancak karbon nano tüplerin aralarında var olan van der waals çekimleri nedeniyle çok fazla topaklanma eğiliminde olmaları onların kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Polimer matris içerisinde topaklanmış halde bulunan karbon nano tüpler hem viskoziteyi artırarak üretimi zorlaştırmakta hem de nihai üründen istenen özelliklerin elde edilememesine neden olmaktadır. Aglomerasyonun önlenmesi için kullanılan yöntemlerden bir tanesi de CNT/epoksi sistemine üçüncü bir nano bileşen eklenerek sinerjik etkisi sonucu dağılım sağlamaktır. Bu çalışmada karbon

¹ Corresponding Author. ORCID: 0000-0003-3474-8722. Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

² ORCID: 0000-0002-0831-9038. Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Mekatronik Mühendisliği Bölümü

³ ORCID: 0000-0003-2417-207X. Ferineks Çelik Ürünleri Sanayi ve Ticaret A.Ş.

Makale Geçmiş
Alınan Tarih
19 Ekim 2023
Kabul Tarihi
31 Aralık 2023

nano tüplerin dağılımını iyileştirmek ve dolayısıyla elektriksel iletkenliği arttırmak amacıyla CNT/epoksi numunelere farklı oranlarda nano kil ilave edilerek optimum elektriksel iletkenliğin elde edildiği reçetenin bulunması amaçlanmıştır.

1. Giriş

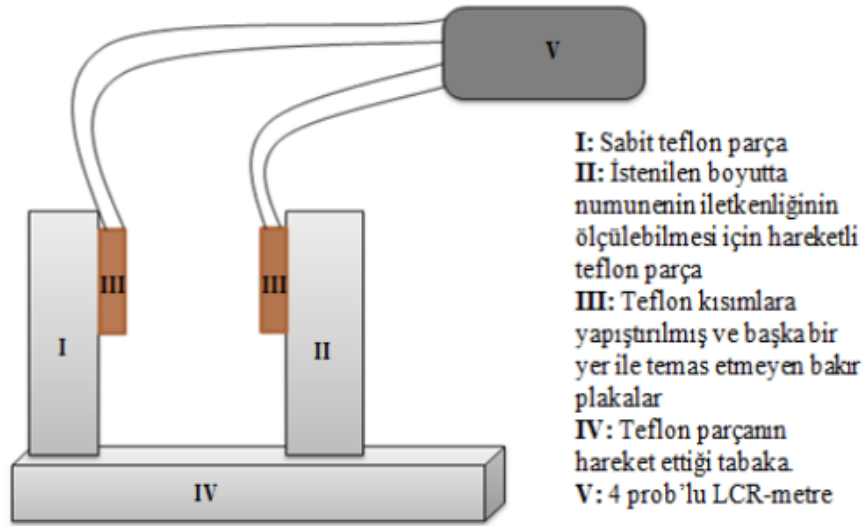
Karbon nano tüpler (CNT) üstün elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinden dolayı polimer kompozitler için ideal bir katkı malzemesidirler (1-4). Son yıllarda özellikle karbon nanotüp kullanılarak elektriksel olarak iletken bir polimer elde edilmesi enerji, elektrostatik dağılım, fotovoltaiik cihazlar ve elektromanyetik girişim kalkanlama (EMI) gibi alanlarda çalışan araştırmacılar tarafından heyecanla karşılanmaktadır (5-8). Bahsedilen bu örnek uygulamalarda nanokompozitlerin elektriksel iletkenliği 10 S/m düzeyinde olmalıdır ve teorik olarak karışım kuralına göre elektriksel iletkenliği (10^3 - 10^6 S/m) olan CNT'lerden epoksi matrise küçük miktarlarda takviye edilerek bu iletkenlik değerine ulaşılabilir (9-10). Ancak karbon nano tüpler, aralarında var olan van der waals çekimleri nedeniyle topaklanma eğilimindedirler (11). Özellikle kompozit üretimi için viskoz bir ortam olan polimer matrisin içerisine karıştırıldığında topaklanmaları engellemek oldukça zor olmaktadır. Topaklanmış olan taneler ise beklenen elektriksel iletkenlik değerinin çok altında bir değere ulaşılmasına neden olur. Bu nedenle literatürde CNT'lerin matris içindeki dağılımını iyileştirebilecek ve iletim mekanizmalarını destekleyebilecek ek bir takviye maddesinin kullanılmasına yönelik çalışmalar bulunmaktadır. Çeşitli kimyasal işlemlerle, ara yüzey etkileşimini değiştirerek topaklanmalarını engellemek bunlardan bir tanesidir ancak bu işlemler nano tüpün atomik yapısal mükemmelliğini bozarak özelliklerini değiştirmektedir. Ayrıca CNT'lerin yüzey özelliklerini değiştirmek için büyük miktarda solvent gerektirdiğinden bu yöntem büyük ölçekli üretim için uygun değildir. Ek olarak, hem polimer hem de CNT için uygun ortak kimyasal bulmanın zorluğu nedeniyle kimyasal işleme sınırlı sayıda polimer kompozit üretimi için uygundur (12-13). İletken CNT takviyeli polimer kompozit üretiminin başka bir yolu da dispersiyona yardımcı olarak iletim mekanizmasını destekleyecek üçüncü bir takviyenin sisteme eklenmesidir. Kil bu amaçla kullanılan takviyelerden bir tanesidir çünkü mekanik özellikleri kötüleştirmeden iletkenliği arttırdığına dair bazı çalışmalar literatürde bulunmaktadır.(14-16)

Bu çalışmada karbon nanotüplerin yapısını bozmadan iyi bir dağılım sağlayabilmek amacıyla karbon nano tüp-epoksi sistemine nano kil ilave edilerek elektriksel iletkenliğin nasıl değiştiği gözlemlenmeye çalışılmıştır. Çalışmanın amacı epoksi matrise farklı konsantrasyonlarda karbon nanotüp ve kil takviyesi ile elektriksel iletkenlik açısından en ideal oranı bulmaya çalışmaktır,

2. Materyal Metod

Yapılan deneysel çalışmada ağırlıkça %0.1'den %1'e kadar değişen farklı oranlara sahip hibrit CNT/Nanokil/epoksi kompozit malzemeler üretilmiştir. Üretilen numuneler ve içerikleri Tablo 1 ve Tablo 2'de verilmiştir. Matris malzeme olarak MGS LR285 marka epoksi kullanılmıştır. Takviye malzemesi olarak -COOH ile fonksiyonelleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüp ve nanoskala düzeyinde

işlenmiş kil partikülleri kullanılmıştır. Bu nanokil sodyum ve kalsiyum gibi kationlar içeren bir Montmorillonit mineralidir. CNT ve nanokil içeren numunelerin hazırlanması için öncelikle karbon nanotüpler izopropil alkol içerisinde eklenerek ultrasonik karıştırıcıda 20 dakika karıştırılmıştır. Burada amaç toplanan CNT'leri epoksiye karıştırmadan önce iyice dağıtmaktır. Daha sonra kil ve en son olarak da epoksi eklenen karışım 40 dakika boyunca 5 saniye karıştırılıp 5 saniye beklenerek ultrasonik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bunun nedeni matris ve takviye malzemenin ultrasonik karıştırıcıda oluşan ısıdan zarar görerek bozunmasının engellenmesidir. Ultrasonik karıştırma işlemleri sonucu elde edilen karışım manyetik karıştırıcıya alınmıştır. Burada 40-50°C sıcaklıkta 1000rpm hızda karıştırılmıştır. Amaç, İPA'ü sıcaklık ve karıştırma etkisi ile tamamen sistemden uzaklaştırmaktır. Bu aşamada ağırlık kontrolü yapılarak İPA'nın sistemden tamamen uzaklaştığından emin olunduktan sonra sertleştirici eklenmiştir ve karışım silikon kalıplara dökülmüştür. Kürlenme işlemi için 24 saat beklenmiştir ve kürlenme gerçekleştirildikten sonra numuneler kalıplardan çıkartılmıştır. Kalıplardan çıkartılan numuneler eş boyutlarda olması için 5 × 5 cm boyutunda kesilmiştir. Numuneler oluşan çapaklardan ve yüzeydeki kirlerden arındırılmak için 800, 1200, 2000 numaralı zımparalar ile zımparalanmış alümina ile parlatılmıştır. Numunelerin yüzeyi, iletkenliğini daha sağlıklı ölçmek ve temas direncini en aza indirmek için gümüş boya ile kaplanmıştır. Oda sıcaklığında elektriksel iletkenliğin ölçülebilmesi için hazırlanmış deney düzeneği ve LCR metre kullanılarak tüm numunelerin elektriksel iletkenliği ölçülmüştür. Ayrıca SEM analizi yapılarak karbon nanotüp dağılımları gözlemlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 1. Elektriksel iletkenliğin ölçümü için hazırlanan deney düzeneği.

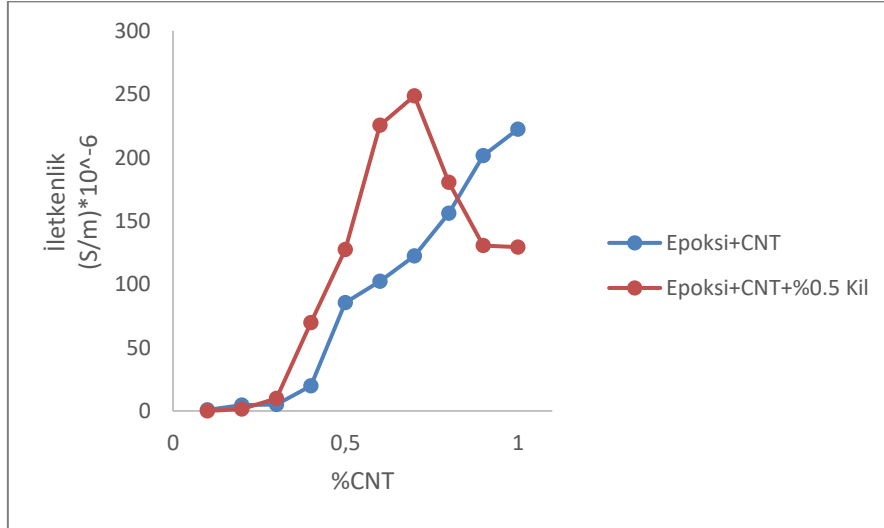
3. Deney Sonuçları ve Tartışma

Ağırlıkça farklı oranlarda CNT ve kil içerikleri ile üretilen numunelerin elektriksel iletkenlikleri ölçülerek en iyi dağılım ve dolayısıyla en iyi elektriksel iletkenlik için optimum oran elde edilmeye çalışılmıştır. Tablo 1’de sadece %0.1’den %1’e kadar farklı oranlarda CNT içeren ve %0.1’den %1’e kadar farklı oranlarda CNT + %0.5 nano kil içeren iki grup numunenin elektriksel iletkenlik sonuçları verilmiştir.

Tablo 1: Değişken CNT ve sabit kil miktarının elektriksel iletkenliğe etkisinin araştırılması için hazırlanan numunelerin sonuçları.

Birinci Grup		İkinci Grup		
%CNT	İletkenlik (S/m)*10 ⁻⁶	%CNT	%Kil	İletkenlik (S/m)*10 ⁻⁶
0.1	1.01	0.1	0.5	0.13
0.2	4.75	0.2	0.5	1.51
0.3	5.12	0.3	0.5	9.91
0.4	19.84	0.4	0.5	69.83
0.5	85.43	0.5	0.5	127.34
0.6	102.37	0.6	0.5	225.52
0.7	122.35	0.7	0.5	248.56
0.8	156.09	0.8	0.5	180.34
0.9	201.54	0.9	0.5	130.45
1	222.36	1	0.5	129.34

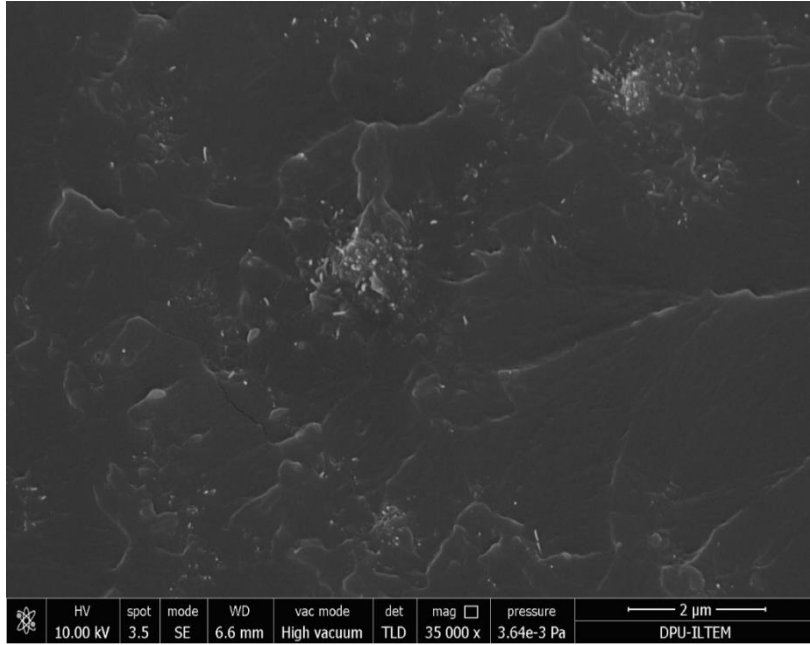
Sonuçlara bakıldığında birinci grupta artan CNT miktarının elektriksel iletkenliği arttırdığını görmekteyiz. %0.5 kilin eklendiği ikinci grupta ise elektriksel iletkenlik başlangıçta artmakla birlikte %0.8 CNT içeriğinden sonra düşmeye başlamıştır. Şekil 2’deki grafikte bu değişim daha net görülmektedir.



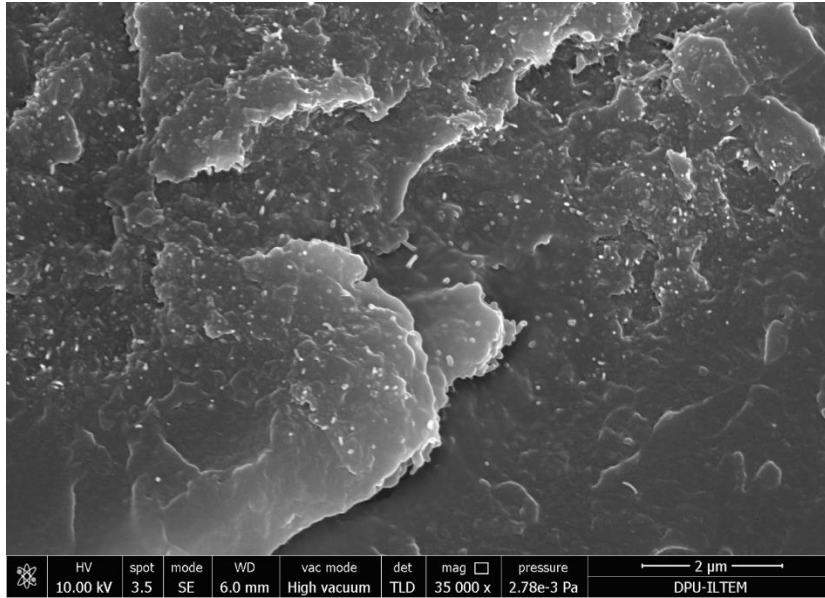
Şekil 2: %0.5 Nano kil takviyesinin elektriksel iletkenliğe etkisi.

Grafikte açıkça görülmektedir ki nano kilin varlığı CNT ‘ün perkolasyon eşiğini düşürmüştür. Ağırlıkça %0.7 CNT ve %0.5 nano kil oranları ile elde edilen elektriksel iletkenlik değerinin sadece %1 CNT eklendiğinde elde edilen değerden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu noktadan sonra artan CNT ve nano kil miktarının epoksi matrisin viskozitesini artırarak iyi bir karışım elde

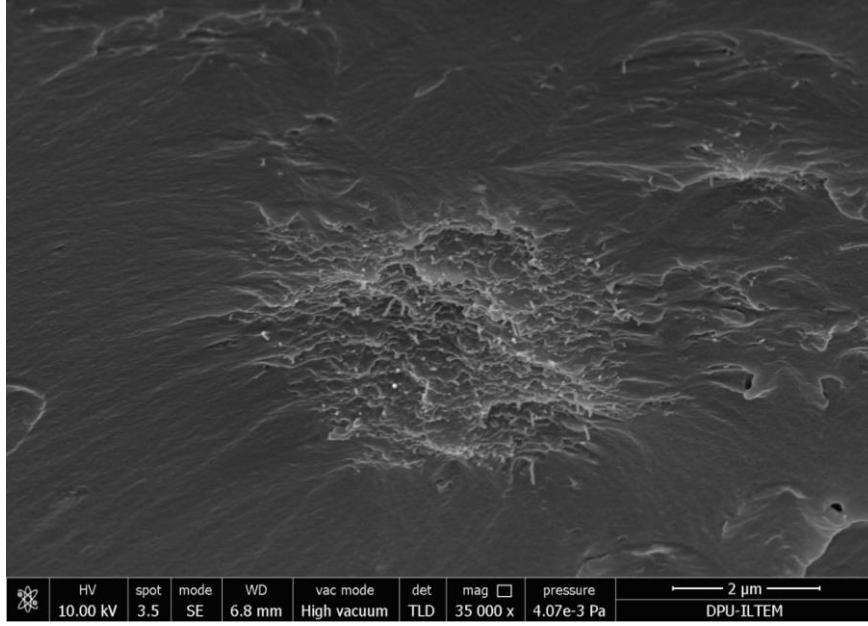
edilememesine neden olduğu böylelikle iletkenliği düşürdüğü düşünülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde bu sonucu destekler görüntüler olduğu görülmektedir. Şekil 3'te %0.6 CNT içeren numunenin SEM görüntüsü Şekil 4'te ise %0.6 CNT+%0.5 nano kil içeren numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Kilin sisteme takviyesi ile CNT dağılımının daha iyi olduğu görüntülerden belli olmaktadır. Şekil 5'te ise %1 CNT %0.5 nanokil içeren numunenin SEM görüntüsü verilmiştir. Şekil 4'te CNT'ler ağ oluşturacak şekilde matris içerisinde iyi bir dağılım gösterirken Şekil 5'te iyi bir dağılım olmadığı, öbeksizmelerin olduğu görülmektedir. Artan nano parçacık miktarı ortamın viskozitesini çok arttırdığı için CNT'ler dağılamamıştır.



Şekil 3: %0.6 CNT içeren numunenin SEM görüntüsü



Şekil 4. %0.6 CNT %0.5 nanokil içeren numunenin SEM görüntüsü



Şekil 5. %1 CNT %0.5 nanokil içeren numunenin SEM görüntüsü

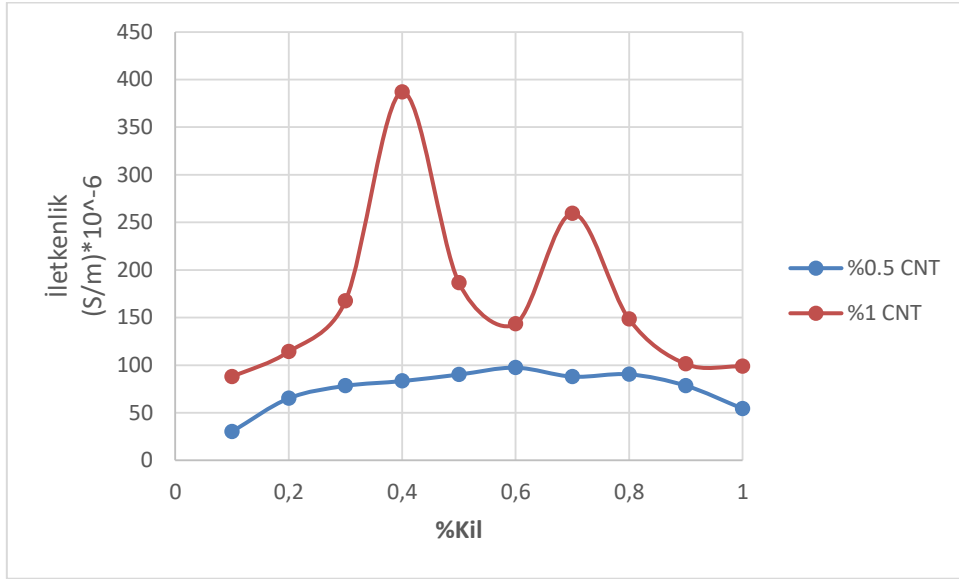
Nano kil takviyesinin CNT'lerin epoksi matris içerisindeki perkolasyon eşiğini düşürdüğü sonucuna varılınca optimum değerleri belirlemek için iki grup üretim daha yapılmıştır. Birinci grupta %0.5 CNT ve %0.1'den %1'e kadar kil içeren numuneler, ikinci grupta ise %1 CNT ve %0.1'den %1'e kadar kil içeren numuneler üretilmiş olup bunların elektriksel iletkenlikleri belirlenmiştir. Üretilen numuneler ve elektriksel iletkenlik değerleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: Değişken kil ve sabit CNT miktarının elektriksel iletkenliğe etkisinin araştırılması için hazırlanan numunelerin sonuçları.

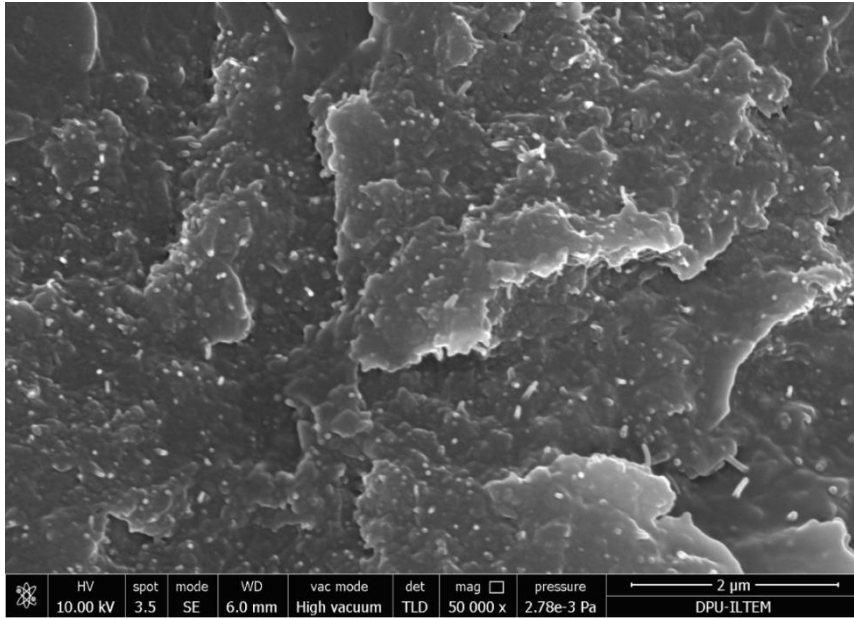
%CNT	%Kil	İletkenlik (S/m)*10 ⁻⁶	%CNT	%Kil	İletkenlik (S/m)*10 ⁻⁶
0.5	0.1	30.18	1	0.1	87.75
0.5	0.2	65.12	1	0.2	114.12
0.5	0.3	78.23	1	0.3	167.36
0.5	0.4	83.26	1	0.4	386.87
0.5	0.5	90.12	1	0.5	186.57
0.5	0.6	97.37	1	0.6	143.34
0.5	0.7	87.96	1	0.7	259.34
0.5	0.8	90.37	1	0.8	148.23
0.5	0.9	78.43	1	0.9	101.21
0.5	1	54.34	1	1	98.76

Sonuçların grafiğe dönüştürülmüş hali ise Şekil 6'da verilmiştir. Görülmektedir en yüksek elektriksel iletkenlik epoksi+%0.4 kil+%1 CNT içeriğinden elde edilmiştir. Kilin sistemdeki varlığı elektriksel iletkenliğin artmasına ve CNT'ün perkolasyon eşliğinin düşmesine neden olmuştur. Sadece %1 CNT içeren numunelerde elektriksel iletkenlik $222.36 \times 10^{-6} \text{S/m}$ iken bu karışıma %0.4 kil eklendiğinde iletkenliğin $386.87 \times 10^{-6} \text{S/m}$ 'ye çıktığı görülmüştür. Bu değer elde edilen en yüksek değer olmuştur. Bundan sonra artan kil miktarı viskoziteyi arttırdığı için elektriksel iletkenlikte düşmeye neden olmuştur. Sonuçlar SEM görüntüleri ile de

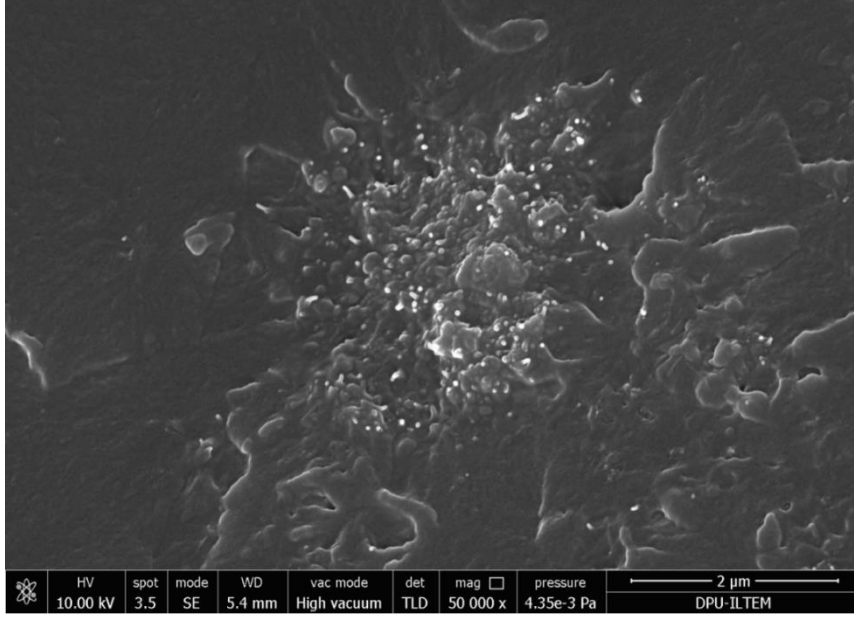
uyumludur. Şekil 7’de en yüksek elektriksel iletkenliğin elde edildiği içeriğe ait numunenin görüntüsü iyi dağılmış CNT’ler içerirken Şekil 8’de düşük iletkenliğe sahip numunedeki aglomerasyonlar görülmektedir.



Şekil 6. %0.5 ve %1 CNT takviyesinin elektriksel iletkenliğe etkisi



Şekil 7. % 1 CNT + %0.4 nanokil içeren numunenin SEM görüntüsü



Şekil 8. %0.5 CNT+ %1 nanokil içeren numunenin SEM görüntüsü

Sonuç olarak yapılan çalışmalar göstermiştir ki nano kil takviyesi CNT/epoksi kompozitlerde CNT dağılımını iyileştirerek perkolasyon eşiğini düşürmüş ve elektriksel iletkenliği arttırmıştır. En iyi elektriksel iletkenlik değeri % 1 CNT+%0.4 kil içeren numunelerden elde edilmiştir. Artan CNT miktarı elektriksel iletkenliği arttırmaktadır ancak kil miktar çok fazla arttırıldığında epoksinin viskozitesinin arttığı, üretimin zorlaştığı ve CNT dağılımının kötüleştiği görülmüştür.

Kaynakça

- Narendra Gariya , Amir Shaikh, Comparative analysis between Graphene and Carbon Nanotube reinforced epoxy composite, Materials Today: Proceedings,
- Li-li zhang, Xin-lian li , Peng wang , Xing-hai wei , De-qi jing , Xing-hua zhang , Shou-chun zhang, Increasing the interlaminar fracture toughness and thermal conductivity of carbon fiber/epoxy composites interleaved with carbon nanotube/polyimide composite films, New Carbon Materials, Volume 38, Issue 3, June 2023, Pages 566-573
- AliAkbar Allahdadian, Mohammad Mashayekhi, Experimental and numerical study of tensile behavior of carbon nanotube reinforced glass-epoxy composite: The multiscale approach, Composite Structures, Volume 304, Part 2, 15 January 2023

- Pitcha Jongvivatsakul, Chanachai Thongchom, Amaras Mathuros, Tosporn Prasertsri, Musa Adamu, Shanya Orasutthikul, Akhrawat Lenwari, Tawatchai Charainpanitkul; Enhancing bonding behavior between carbon fiber-reinforced polymer plates and concrete using carbon nanotube reinforced epoxy composites: *Case Studies in Construction Materials*, Volume 17, December 2022
- Ting Yui Wong , Tao Yu , Fangxin Zou ; Effect of curing condition on the piezoresistivity of multi-walled carbon nanotube/epoxy nanocomposites: *Composites Communications*, Volume 39, April 2023
- Seyed Rasoul Mousavi, Sara Estaji, Hediye Kiaei, Mohammad Mansourian-Tabaei, Sasan Nouranian, Seyed Hassan Jafari, Holger Ruckdäschel, Mohammad Arjmand, Hossein Ali Khonakdar; A review of electrical and thermal conductivities of epoxy resin systems reinforced with carbon nanotubes and graphene-based nanoparticles: *Polymer Testing*, Volume 112, August 2022, 107645
- Yunsheng Da, Qiang Liu, Ling Kong , Yiming Du, Xingyou Tian, Yanyan Liu, Hua Wang: High-performance, thermal management and long-term preservation Epoxy/TPEDA -Fe₃O₄@ carboxylic carbon nanotube electromagnetic shielding composites, *Composites Communications*, Volume 39, April 2023, 101556
- Nattanmai Raman Dhineshababu, Nagireddy Mahadevi, Dundi Assein: Electronic applications of multi-walled carbon nanotubes in polymers: A short review, *Materials Today: Proceedings*, Volume 33, Part 1, 2020, Pages 382-386.
- Y. Konishi, M. Cakmak: Nanoparticle induced network self-assembly in polymer-carbon black composites, *Polymer*, Volume 47, Issue 15, 12 July 2006, Pages 5371-5391
- J.F. Feller, S. Bruzaud, Y. Grohens: Influence of clay nanofiller on electrical and rheological properties of conductive polymer composite, *Materials Letters*, Volume 58, Issue 5, February 2004, Pages 739-745.
- Marcos Eguílaz, Alejandro Gutiérrez, Fabiana Gutierrez, Jose Miguel González-Domínguez, Alejandro Ansón-Casaos , Javier Hernández-Ferrer, Nancy F. Ferreyra, María T. Martínez , Gustavo Rivas: Covalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with polytyrosine: Characterization and analytical applications for the sensitive quantification of polyphenols, *Analytica Chimica Acta*, Volume 909, 25 February 2016, Pages 51-59
- Valery N. Khabashesku, Merlyn X. Pulikkathara : Chemical modification of carbon nanotubes, *Mendeleev Communications*, Volume 16, Issue 2, 2006, Pages 61-66

Zihao Li, Ling Wang , Yu Li, Yiyu Feng, Wei Feng: Carbon-based functional nanomaterials: Preparation, properties and applications, Composites Science and Technology, Volume 179, 28 July 2019, Pages 10-40.

Kinga Pielichowska, Katarzyna Nowicka: Analysis of nanomaterials and nanocomposites by thermoanalytical methods, Thermochimica Acta, Volume 675, May 2019, Pages 140-163.

Kinga Pielichowska, Katarzyna Nowick: Polymer-based nanocomposites as defence material, Bulletin of Materials Science, volume 46, Article number: 79 (2023)

Mohammed H. Al-Saleh: Clay/carbon nanotube hybrid mixture to reduce the electrical percolation threshold of polymer nanocomposites, Composites Science and Technology, Volume 149, 8 September 2017, Pages 34-40



Strategic Research Academy ©

© Copyright of Journal of Current Research on Engineering, Science and Technology (JoCREST) is the property of Strategic Research Academy and its content may not be copied or emailed to multiple sites or posted to a listserv without the copyright holder's express written permission. However, users may print, download, or email articles for individual use.