

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT İLAVESİ İLE
KLOROPREN KAUCUĞUN MEKANİK VE YAŞLANMA
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hüseyin ÖZGÜL



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT İLAVESİ İLE KLOROPREN KAUCUĞUN
MEKANİK VE YAŞLANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Hüseyin ÖZGÜL

Prof. Dr. Rukiye ERTAN
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2023
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Hüseyin ÖZGÜL tarafından hazırlanan “İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT İLAVESİ İLE KLOROPREN KAUCUĞUN MEKANİK VE YAŞLANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Rukiye ERTAN

Başkan : Prof. Dr. Rukiye ERTAN
0000-0002-9631-4607
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Emre BULUT
0000-0001-9159-5000
Bursa Uludağ Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Halil BAYRAM
0000-0002-4664-3883
Amasya Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi,
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. ALİ KARA
Enstitü Müdürü

.././....

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

19/06/2023

Hüseyin ÖZGÜL

TEZ YAYINLANMA
FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI BEYANI

Enstitü tarafından onaylanan lisansüstü tezin/raporun tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı (kâğıt) ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda verilen koşullarla kullanıma açma izni Bursa Uludağ Üniversitesi'ne aittir. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet hakları ile tezin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanım hakları tarafımıza ait olacaktır. Tezde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alınarak kullandığını ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederiz.

Yükseköğretim Kurulu tarafından yayınlanan “**Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge**” kapsamında, yönerge tarafından belirtilen kısıtlamalar olmadığı takdirde tezin YÖK Ulusal Tez Merkezi / B.U.Ü. Kütüphanesi Açık Erişim Sistemi ve üye olunan diğer veri tabanlarının (Proquest veri tabanı gibi) erişimine açılması uygundur.

Prof. Dr. Rukiye ERTAN
Danışman Adı-Soyadı
Tarih:19.06.2023

Hüseyin ÖZGÜL
Öğrencinin Adı-Soyadı
Tarih: 19.06.2023

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT İLAVESİ İLE KLOROPREN KAUCUĞUN MEKANİK VE YAŞLANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hüseyin ÖZGÜL

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Rukiye ERTAN

Son yıllarda, nanomalzemelerin kullanımı, malzeme bilimi ve mühendislik alanlarında önemli gelişmelere neden olmuştur. Özellikle grafen gibi yüksek mekanik özelliklere sahip olan nanomalzemeler, çeşitli endüstriyel uygulamalarda büyük alternatifler sunmaktadır. Bu bağlamda, grafen takviyeli kauçuk malzemeler, gelişmiş mekanik özelliklerin elde edilmesi açısından önemli bir araştırma alanı olmuştur.

Bu tez çalışması, indirgenmiş grafen takviyeli kloropren kauçuk malzemelerin üretimi ve mekanik analizini amaçlamaktadır. İndirgenmiş grafen oksit, grafen oksidin kimyasal indirgenmesiyle elde edilen ve tek atom kalınlığına sahip olan grafen türevidir. Kloropren kauçuk, yüksek esneklik ve mekanik dayanıklılık özelliklerine sahip bir elastomerdir. Çalışmada ilk olarak, farklı grafen takviye oranlarına sahip numuneler üretilmiştir. Daha sonra, bu numunelerin mekanik özellikleri ve indirgenmiş grafen dağılımı değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile indirgenmiş grafen takviyesinin kloropren kauçunun mekanik özelliklerini iyileştirebileceğini fakat bunun indirgenmiş grafen takviyesi oranına göre değişiklik göstereceğine ulaşılmıştır.

Çalışmada ayrıca, indirgenmiş grafen takviyeli kloropren kauçuk malzemelerin sıcak yaşlandırma koşullarındaki mekanik özellikleri incelenmiştir. Sıcak yaşlandırma, malzemenin uzun süreli yüksek sıcaklık ortamına maruz bırakılarak, yaşlandırma sürecindeki değişimleri incelemek için kullanılan bir tekniktir. Yaşlandırma işleminin, yaşlandırma olmadan önceki durumuyla çekme ve sertlik deneyleri açısından karşılaştırılması yapılarak, mekanik özelliklerin ne kadar azaldığı tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İndirgenmiş grafen oksit, Kloropren kauçuk, Nano takviyeli kompozit malzeme, Mekanik özellikler, Sıcak yaşlandırma.

2023, vii + 44 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

INVESTIGATION OF MECHANICAL AND AGING PROPERTIES OF CHLOROPYRENE RUBBER WITH ADDITION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE

Hüseyin ÖZGÜL

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Automotive Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Rukiye ERTAN

In recent years, the use of nanomaterials has led to significant developments in materials science and engineering. Nanomaterials with high mechanical properties, especially graphene, offer great alternatives in various industrial applications. In this context, graphene reinforced rubber materials have been an important research area in terms of obtaining improved mechanical properties.

This thesis study aims the production and mechanical analysis of reduced graphene reinforced chloroprene rubber materials. Reduced graphene oxide is a single-atom-thick graphene derivative obtained by chemical reduction of graphene oxide. Chloroprene rubber is an elastomer with high flexibility and mechanical durability. In the study, firstly, samples with different graphene reinforcement ratios were produced. Then, the mechanical properties and reduced graphene distribution of these samples were evaluated. With the results obtained, it was concluded that reduced graphene reinforcement can improve the mechanical properties of chloroprene rubber, but this will vary according to the reduced graphene reinforcement ratio.

In the study, the mechanical properties of reduced graphene reinforced chloroprene rubber materials under hot aging conditions were also investigated. Hot aging is a technique used to examine changes in the aging process by exposing the material to a prolonged high temperature environment. By comparing the aging process with the condition before aging in terms of tensile and hardness tests, it has been determined how much the mechanical properties have decreased.

Key words: Reduced graphene oxide, Chloroprene rubber, Nano reinforced composite material, Mechanical properties, Hot aging.

2023, vii + 44 pages.

ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince rehberliği, teşviki, kıymetli görüşleri ve destekleri için değerli hocam Prof. Dr. Rukiye ERTAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez süresince deneysel çalışmalarına imkân veren başta Dorukmak Yönetim Kurulu Başkanı Oğuz KURTULUŞ'a, katkılarından dolayı Sistem Yöneticisi Ergin Yılmaz'a, Laboratuvar Sorumlusu Mert Yılmaz'a, Kauçuk Geliştirme Yöneticisi Özcan CURA'ya teşekkür ederim.

Son olarak bu çalışmayı değerli eşim ve oğlum Kereme, annem, babam ve kardeşime adıyorum.

Hüseyin ÖZGÜL
19/06/2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1.GİRİŞ	1
1.1. Doğal kauçuklar, Tabi kauçuklar (NR)	2
1.2. Sentetik Kauçuklar	4
1.2.1. Kloropren Kauçuk (CR)	4
1.2.2. Stiren Butadien Kauçuk (SBR)	4
1.2.3. Butadien Kauçuk (BR)	5
1.2.4. İsoopren Kauçuklar (IR).....	6
1.2.5. Bütil Kauçuklar (IIR)	6
1.2.6. Etilen - Propilen Kauçuklar (EPM-EPDM).....	7
1.2.7. Akrlonitril – Bütadien Kauçuklar (NBR).....	7
1.3. Kauçuk Karışımı Reçetelerinde Yer Alan Temel Malzemeler	8
1.3.1. Dolgu maddeleri	8
1.3.2. Dolgu Çeşitleri	9
1.4. Kauçuk Üretim Aşamaları.....	11
1.4.1.Kauçuk hazırlama.....	12
1.4.2. Vulkanizasyon	12
1.5. Grafen	16
1.5.1. Grafenin Türevleri.....	17
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	21
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Numunelerin Üretilmesi	27
3.1.1. Karıştırma	27
3.1.2. Pişirme, Yaşlandırma (ısı direnci)	28
3.2. Testlerin Yapılışı	29
3.2.1. Reometre	29
3.2.2. Çekme Testi.....	29
3.2.3. Sertlik Testi	30
3.2.4. Dolgu dağılımı Testi (Dispergrader)	31
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	32
4.1. Çekme Deneyi Sonuçları.....	32
4.2. Sertlik Deneyi Sonuçları	34
5. SONUÇ	37
6. KAYNAKLAR.....	39
7. ÖZGEÇMİŞ	44

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
NR	Doğal kauçuklar, Tabi kauçuklar
CR	Kloropren Kauçuk
SBR	Stiren Butadien Kauçuk
BR	Butadien Kauçuk
IR	İsopren Kauçuklar
IIR	İsopren Kauçuklar
EPM-EPDM	Etilen - Propilen Kauçuklar
NBR	Akrilonitril – Bütadien Kauçuklar
GO	Grafen Oksit
RGO	İndirgenmiş Grafen Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Doğal kauçuğun yapısı (Çetin, 2022).....	3
Şekil 1.2. Kauçuk işleme adımları (Açar, 2021).....	11
Şekil 1.3. Vulkanizasyon prosesinde bağların yapısındaki değişim (Tıprıdamaz, 2016).....	13
Şekil 1.4. Çapraz bağlanmamış polimer (Tıprıdamaz, 2016).....	13
Şekil 1.5. Kükürt halkasında çapraz bağların oluşumu (Tıprıdamaz, 2016).....	14
Şekil 1.6. Grafen ve çeşitlerinin şematik ifadesi (Aslan, 2022).....	18
Şekil 1.7. Grafen oksitin yapısı (Şahin, 2022)	19
Şekil 3.1. Çalışmada gerçekleştirilen açık ve kapalı karıştırma işlemi.....	27
Şekil 3.2. Yaşlandırma işlemi ünitesi.....	28
Şekil 3.3. Çekme cihazı görüntüsü.....	29
Şekil 3.4. Çekme çubuğu görseli.....	30
Şekil 3.5. Sertlik ölçüm cihazı.....	31
Şekil 3.6. Dolgu dağılımı testi cihazı.....	31
Şekil 4.1. Dolgu dağılımı görselleri.....	33
Şekil 4.2. Çekme gerilmesi- indirgenmiş grafen oranı ilişkisi.....	33
Şekil 4.3. Sertlik- indirgenmiş grafen oranı ilişkisi.....	35
Şekil 4.4. Uzama- indirgenmiş grafen oranı ilişkisi.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Stiren butadien kauçuk özellikleri (Tıprdamaz, 2016).....	5
Çizelge 1.2. Tek tabakalı grafenin özellikleri (Şen, 2022).....	17

1. GİRİŞ

Son yıllarda malzeme bilimi ve endüstrisi, gelişmiş özelliklere sahip yeni malzemeler arayışında büyük bir ivme kazanmıştır. Bu arayış, farklı malzeme kombinasyonları ve katkı maddelerinin kullanımıyla gerçekleştirilmektedir. Bu bağlamda, indirgenmiş grafen katkılı kauçuk kompozit malzemeler, özellikle ilgi çeken bir araştırma alanı olmuştur.

İndirgenmiş grafen, grafenin elektronların transferi sırasında elektriksel iletkenliğini artırmak için kimyasal olarak modifiye edilmiş bir formudur. Bu işlem, grafen tabakalarının üzerine indirgeyici maddelerin uygulanması veya termal işlemlerle gerçekleştirilebilir. Sonuç olarak, indirgenmiş grafen daha düşük bir elektrik direncine ve daha yüksek bir mekanik dayanıklılığa sahip olur.

Kauçuk, esnekliği ve dayanıklılığı nedeniyle birçok endüstride yaygın olarak kullanılan bir polimer malzemedir. Ancak, kauçuk malzemelerin özelliklerini iyileştirmek ve çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliklerini artırmak için farklı katkı maddeleri arayışı devam etmektedir. İndirgenmiş grafen, kauçuğun mekanik özelliklerini ve elektriksel iletkenliğini artırmak için ideal bir katkı maddesi olarak kabul edilmektedir.

Bu nedenle, indirgenmiş grafen katkılı kauçuk kompozit malzemeler, kauçuğun esnekliği ve dayanıklılığı ile indirgenmiş grafenin mükemmel elektriksel ve mekanik özelliklerini birleştirerek yepyeni bir malzeme sınıfı sunmaktadır. Bu kompozit malzemelerin potansiyel uygulama alanları, esnek elektronik cihazlar, enerji depolama sistemleri, sensörler, lastik endüstrisi ve otomotiv sektörü gibi birçok alanda bulunmaktadır.

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit takviyeli kloropren kauçuk kompozit malzemenin özelliklerini araştırılmıştır. İlk olarak, indirgenmiş grafen oksit nanoparçacıklarının %0,25, %0,50, %1 ve %3 oranlarında kloropren kauçuğa homojen bir şekilde dağılması sağlanmış ve daha sonra, grafen oksit takviyeli kloropren kauçuk numuneleri üretilmiş ve farklı grafen konsantrasyonları için çekme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile indirgenmiş grafen takviyesinin kloropren kauçuğun çekme dayanımını iyileştirebileceğini fakat bunun indirgenmiş grafen takviyesi oranına göre değişiklik

göstereceğine ulaşılmıştır. En iyi çekme dayanımı değerine ise, % 0,25 oranıyla ulaşılrken, %3 oranıyla en düşük dayanım değeri elde edilmiştir.

1.1. Doğal kauçuklar, Tabi kauçuklar (NR)

Doğal veya diğer adı ile tabi kauçuk hevea brasiliensis adlı kauçuk ağacından elde edilen doğal bir polimerdir. Bu ağaç türü genellikle brezilya ormanlarında görülmekle beraber tüm tropikal iklimlerde yetiştire bilinmektedir. Doğal kauçuk olarak kullanılan polimer parçalanabilme özelliği nedeni ile günümüzdeki çevre koruma bilincinin artması ve bu konuda oluşturulan standartların ve kanunlarında global seviyede uygulanması sebebi ile çevreyi korumak içinde tercih edilme sebeplerindedir.

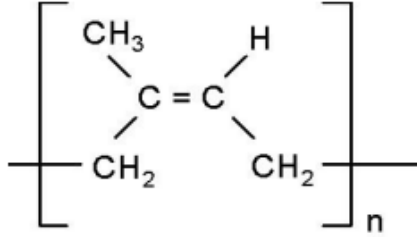
Doğal kauçuk teknik özellikleri değerlendirildiğinde, petrol kökenli sentetik kauçukların teknik özelliklerini karşılaması bakımından çok iyidir. Sentetik kauçukların, doğal kauçuğun teknik özelliklerini karşılaması konusunda istenilen teknik özelliklerin değerlerini verememektedir.

Günümüzde en çok kullanılan alanların başında ise ulaşım gelmektedir. Dünyada kullanılan tüm kara taşıtları lastiklerinde doğal kauçuğun oranı %90-%100 seviyesi aralığındadır (Kalkan, 2022).

Doğal kauçuğun molekül formülü, ilk kez 1826 yılında Michael Faraday (1791-1867) tarafından C_5H_8 olarak tanımlanmıştır. 1835 yılında İskoç kimyager William Gregory (1803-1858), kauçuğu damıtarak ham izopren'i (2-metil-1,3-bütadien, $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$) elde etmiştir. Ardından, 1838 yılında Fransız fizikçi ve eczacı Appolinaire Bouchardat, kauçuğu damıtarak saf olmayan izopren üretmiş ve bunu "cauchene" olarak adlandırmıştır. 1860 yılında İngiliz kimyager Charles Hanson Greville Williams, kauçuğu damıtarak saf izopreni elde etmiş ve bunu "izopren" olarak isimlendirmiştir. Günümüzde, doğal kauçuğun izopren moleküllerinin birleşimiyle oluştuğu kabul edilmektedir. Bu buluşlar, kauçuğun kimyasal yapısını anlamada önemli bir rol oynamıştır. Kauçuğun hammaddesi olan izopren, günümüzde birçok endüstriyel

ürünün üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca, kauçuk endüstrisi, lastik üretimi gibi birçok sektör için önemli bir malzeme kaynağıdır (Dağdeviren, 2022).

Kristallenme özelliği, doğal kauçuk formülünün %99 cis 1-4 yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 1.1). Bu özellik, doğal kauçuğun fiziksel özelliklerini belirgin bir şekilde etkilemektedir (Çetin, 2022).



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun yapısı (Çetin, 2022)

Elastomer, dünya genelinde birçok bitki türünde doğal olarak bulunan bir maddedir. Bu maddeden önemli miktarda kauçuk elde edilebilir ve özellikle Moraceae, Euphorbiaceae, Apocynaceae ve Compositae familyalarına ait bazı bitki türlerinde bulunur. Ancak, en önemli kaynak *Hevea brasiliensis* ağacıdır (Şahin, 2022).

Geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olan doğal kauçuklar, mükemmel bir işleme özellikleri sergilerler. Aynı zamanda, polar olmayan diğer kauçuklarla yüksek oranda karıştırılabilirler ve diğer kauçuklarla karıştırılarak doğal kauçuğun zayıf yönleri güçlendirilebilir. Dolgu maddeleri, vulkanizatlar ve yumuşatıcıların etkisiyle doğal kauçuktan üretilen ürünlerin sertliği, 30 Shore A'dan ebonit sertliğine kadar geniş bir aralıkta değişebilir. Doğal kauçuğun pratik uygulamalarında, mukavemet özellikleri büyük önem taşır ve bu özelliklerin çoğu tanımlanabilir ve ölçülebilir niteliktedir. En yaygın ölçülen özellikler arasında çekme mukavemeti, yırtılma mukavemeti ve yorulmaya karşı direnç yer alır (Şahin, 2022).

1.2. Sentetik Kauçuklar

1.2.1. Kloropren Kauçuk (CR)

Gerçek adı kloropren kauçuğu olsa da, neopren kauçuğu olarak da bilinir. Kloropren kauçuğu emülasyon polimerizasyonu yöntemiyle üretilir ve yapısı tabii kauçukla benzerlik gösterir. Kloropren kauçuğun polimer yapısında klor bulunması, yağlara, havaya, ozona ve yanmaya karşı yüksek dayanıklılık sağlar. Tabii kauçuğun kullanılmadığı alanlarda özellikle ozon, hava, yağ ve yanmaya karşı direnç gerektiren yerlerde kullanılır, örneğin araç lastikleri (Korkmaz, 2022).

Doğal kauçuğun yetersiz kaldığı uygulama alanlarında kloropren kauçuğunun kullanılabilmesi, kristalleştirilmesi kolay olduğu ve tatmin edici bir mekanik özelliğe sahip olduğu için mümkündür. Ayrıca, güçlendirilmiş olan karışım, yüksek çekme mukavemeti, esneklik performansı, aşınma direnci ve yüksek dinamik yorulma direnci özelliklerine sahiptir. Kloropren kauçuğu, hortum imalatı (yüksek basınçlı hidrolik ve fren hortumları), conta, toz lastikleri, motor takozları, tamponlar, silecek lastikleri, membranlar, elektrik kablo izolasyonu, silindir kaplamaları ve V kayışı imalatında kullanılmaktadır. Ancak, göreceli olarak daha düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip olmasına rağmen, maliyetinin yüksek olması kloropren kauçuğun kullanımını sınırlamaktadır (Ergüler, 2011).

1.2.2. Stiren Butadien Kauçuk (SBR)

SBR, sentetik kauçuk türleri arasında dünya genelinde en yaygın kullanılanıdır. İkinci Dünya Savaşı sırasında, doğal kauçuğun tedarikçileri savaş nedeniyle kesintiye uğramıştı ve bu durum ABD ve Almanya gibi ülkelerin SBR'yi sentezlemesi için bir fırsat yaratmıştı. SBR, sentetik kauçuk üretiminin yarısından fazlasını kapsar ve özellikle araç lastiği endüstrisinde sıkça kullanılır. Doğal kauçuğun yerini almasa da, SBR onunla yarışarak ve tamamlayarak birçok uygulamada kullanılır (Korkmaz, 2022). SBR, kauçuk endüstrisinde oldukça yaygın olarak kullanılır. Özellikle araç lastiği üretiminde doğal kauçuk ile karıştırılarak sıklıkla kullanılır. Ayrıca konveyör bant, ayakkabı tabanı, conta,

membran, hortum ve rulolar gibi farklı teknik ürünlerin üretiminde de kullanılmaktadır (Açar, 2021). Çizelge 1.1. de. Stiren butadien kauçuğun olumlu ve olumsuz özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1 Stiren butadien kauçuk özellikleri (Tıprıdamaz, 2016)

Olumlu Özellikler	Olumsuz Özellikler
Takviye edildiğinde yırtılma, kopma, aşınma gibi fiziksel özellikleri iyidir	Takviye gerektirir
Düşük ısılarda özellikleri iyidir	Aşınma hariç, özellikleri doğal kauçuktan düşüktür
Fiyatı ucuz ve temini kolaydır	Hidrokarbonlara dayanmaz

1.2.3. Butadien Kauçuk (BR)

Bütadien kauçuğu (BR), çok amaçlı bir sentetik kauçuk türüdür ve dünya genelinde önemli bir yer tutar. Stiren-bütadien kauçuğu (SBR)'dan sonra en çok kullanılan sentetik kauçuk türüdür ve küresel sentetik kauçuk tüketiminin yaklaşık dörtte birini karşılar (Kalkan, 2022).

Bütadien kauçuğu (BR), bütadien polimerizasyonu ile üretilen genel kullanım amaçlı bir sentetik kauçuktur. Kullanılan başlatıcının (katalizör) türüne ve polimerizasyon yöntemine bağlı olarak, polimerik zincirdeki bütadienin yapısal formları BR'nin temel özelliklerini belirler. BR kauçuğu, polar olmayan ve yüksek oranda doymamış bir yapıya sahiptir. Yapısal birimlerinin düzensiz yerleşimi nedeniyle BR kauçuklar düşük gerilme mukavemetleri gösterir ve neredeyse hiç kristalleşmezler. Ancak yüksek aşınma direnci ve düşük sıcaklıklarda iyi elastik özellikleri vardır. Bu karakteristik özellikler, diğer kauçuklara yapılan karışımlarda da korunur (Kalkan, 2022).

1960'lı yıllarda lastik endüstrisinde kullanılmaya başlanmasına rağmen, bütadien kauçuğunun ilk üretimi 1930'lu yıllarda gerçekleşmiştir (Açar, 2021). BR kauçuğun önemli bir kullanım alanı, araç lastikleri üretimidir. Ayrıca, titreşim sönmüleme elemanları, konveyör bantları, silindirik kaplamaları ve ayakkabı tabanları gibi birçok teknik ürünün imalatında da kullanılırlar (Şahin, 2022).

1.2.4. İzopren Kauçuklar (IR)

İzopren kauçuğu (IR), sentetik bir kauçuk türüdür ve kimyasal yapısı ile fiziksel özellikleri bakımından doğal kauçuğa benzerlik gösterir. IR üretimi için kullanılan katalizör türüne bağlı olarak farklı yapılarda ve özelliklerde polimerler elde edilebilir. Lityum ya da titan katalizörleri kullanılarak genellikle çözücü içinde polimerizasyon yöntemi tercih edilir. IR kauçuk, diğer sentetik kauçuklardan farklı olarak, doğal kauçuğa benzer şekilde, uzatıldığında sertleşir. Ayrıca, sürtünme sırasında ısınma oranı doğal kauçuğa göre daha düşüktür. Bu nedenle, lastik üretiminde IR kauçuk, doğal kauçuktan daha verimli bir seçenektir (Dağdeviren, 2022).

Poliizopren kauçuğu, doğal kauçuğa göre daha avantajlıdır çünkü daha kolay karıştırılır, kalıplanabilir ve kalenderlenebilir. Ayrıca daha az değişken kalitesi, iyi renk özelliği ve kokusuzluğu vardır. Ancak yapışma özelliği zayıftır ve karbon siyahı ile takviye edildiğinde fiziksel özellikleri doğal kauçuğa göre daha düşük olabilir. Poliizopren kauçuğu, otomobil lastikleri, konveyör kayışları, conta, ayakkabı tabanları ve yer döşeme malzemeleri gibi ürünlerin üretiminde kullanılır (Açar, 2021).

1.2.5. Bütil Kauçuklar (IIR)

IIR (Butil kauçuğu) bir izobütilen ve izopren kopolimeridir. Kauçuğun oksijen, ozon ve UV ışığına karşı sertleşme direnci ve oranı, izopren içeriğine bağlıdır (Açar, 2021).

Butil kauçuğu (IIR), izobütilen ve izoprenin bir kopolimeri olan bir sentetik kauçuktur. Bütil kauçuğu, suya karşı dirençlidir, ancak yüksek sıcaklıklarda uzun süre su veya nemle temas ettiğinde bir miktar su absorbe edebilir. Öte yandan, bütil kauçuğu yağlar ve hidrokarbonlar tarafından etkilenir ve şişebilir. Bütil kauçuğu genellikle tıp ve gıda endüstrilerinde kullanılmaktadır, ayrıca kaplama, conta, izolasyon malzemesi ve elemanları üretiminde de yaygın olarak kullanılır (Dağdeviren, 2022). Vulkanizasyon süresi uzun olduğundan, diğer kauçuk türleri ile karıştırılması zordur. Düşük geçirgenliğin önemli olduğu uygulamalarda tercih edilir. Örneğin, iç lastikler, çatı kaplamaları, hortumlar, kablo kaplamaları gibi ürünlerde kullanılır (Korkmaz, 2022).

1.2.6. Etilen - Propilen Kauçuklar (EPM-EPDM)

EPDM kauçuğu, etilen-propilen dien kauçuğunun kısaltılmış ismidir ve 'M' harfi, doymuş polimer ana zincirine sahip polimerlere verilen bir kısaltmadır. İlk olarak 1963 yılında üretilmeye başlandı ve etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile elde edilir. EPM kauçukta çift bağ yoktur, yani tamamen doymuş bir yapıya sahiptir. Bu doymuş yapısı, kauçuğun ozon ve oksijene karşı dayanıklılığını artırır. EPDM kauçuğu, suya, buharlara, asitlere, alkali maddelere ve oksijene karşı iyi direnç gösterir ve bu özellikleri nedeniyle çatı kaplamaları, zemin kaplamaları, su geçirmezlik malzemeleri ve hortumlar gibi birçok uygulamada kullanılır (Korkmaz, 2022).

EPDM, etilen, propilen ve dien moleküllerinin bir araya gelmesiyle oluşan bir kauçuk türüdür. Dien molekülü, EPDM elastomerinin kükürt, reçine kürleri veya radyasyon kullanarak vulkanize edilebilmesini sağlar. Vulkanizasyon sonrası EPDM elastomerleri, ozon, oksijen ve hava koşullarına karşı son derece dayanıklıdır ve -60°C 'de bile kullanılabilirler. Ayrıca, sulu ve konsantre asitler ile alkalilere karşı dayanıklıdırlar. Bu polimerler, yüksek dolgu maddesi ve plastikleştirici yüklemesine iyi yanıt verirler, böylece ekonomik ve kolay işlenebilir karışımlar sağlarlar. Aynı zamanda yüksek çekme ve yırtılma dayanımı ile alev geciktirme özellikleri ve mükemmel aşınma direnci gösterirler (Açar, 2021).

1.2.7. Akrilonitril – Bütadien Kauçuklar (NBR)

Nitril kauçuğu, Akrilonitril-bütadien kopolimerizasyonu işlemi sonucunda elde edilir ve uluslararası kodu NBR'dir. İlk kez 1934 yılında Almanya'da üretilmiştir. Kauçuğun farklı kullanım alanları için akrilonitril oranı ayarlanabilir. Akrilonitril oranı arttıkça, kauçuğun yağlara, çözücülere ve gazlara karşı dayanımı, mekanik özellikleri, yoğunluğu, sertliği ve vulkanizasyon hızı artar. Nitril kauçuğunun çalışma sıcaklığı -40°C ile $+105^{\circ}\text{C}$ arasındadır. Yakıt ve yağlara karşı üstün dayanım özellikleri, gazlara karşı dayanıklılığı vardır. Ancak, zayıf elektrik izolasyonu, düşük esneklik ve ısı özellikleri dezavantajlarıdır (Korkmaz, 2022).

NBR kauçuğu, mühendislik alanında sıklıkla tercih edilen bir malzemedir ve özellikle sızdırmazlık keğesi olarak geniş bir kullanım alanı bulur. Bunun yanı sıra, yağ ve yakıt direnci sayesinde conta, hortum, mil, silindir, kazan kaplamaları, konveyör bantları, aşınma ve makaralı kaplama gibi birçok üretimde kullanılır. Conta retimi için farklı şekillerde ringler, membranlar ve sızdırmazlık contaları gibi ürünler de üretilir. Ayrıca, hortum üretimi sırasında yağ, benzin, havalı (pnömatik) ve hidrolik hortum çeşitlerinde de sıklıkla kullanılır. NBR kauçuğu, dayanım arttırıcı parçalarda, fren balatalarında, işçi kıyafetlerinde ve izmelerde de kullanım gösterir (şahin, 2022)

1.3. Kauçuk Karışımı Reçetelerinde Yer Alan Temel Malzemeler

1.3.1. Dolgu maddeleri

Kauçuk ve plastik üretiminde kullanılan dolgu maddeleri, ürünlerin bazı fiziksel özelliklerini arttırmak, spesifik bir işlevsellik sağlamak ya da birim maliyeti düşürmek için katı haldeki malzemelerdir. Kauçuk sektöründe kullanımları, kauçuk üretiminin neredeyse tarihi kadar eskidir (Dağdeviren, 2022).

Kauçuk ve plastik ürünlerin bileşiminde kullanılan dolgu maddeleri, genellikle katı formda olan ve küçük tane boyutlu yapıya sahip olan maddelerdir. Bu maddeler, güçlendirici ya da dolgu maddesi olarak kullanılır. Güçlendirici türünde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirirken, dolgu maddesi türünde olanlar formülasyonu daha ekonomik hale getirir ve bazı işlemlerde iyileştirici etkiler sağlar (Ergüler, 2011).

Kauçuk formülasyonlarında yaygın olarak kullanılan iki ana grup dolgu malzemesi karbon siyahı ve mineral ya da sentetik esaslı inorganik bileşiklerdir. Bunun yanı sıra, son yıllarda özel kullanım gereksinimlerine göre (rneğin, alev geciktirme, radyasyon nleme, köpükleşme/gzenekleşme vb.) farklı fonksiyonel ve işlevsel dolgu maddeleri geliştirilmiş ve kullanılmaktadır (Dağdeviren, 2022).

1.3.2. Dolgu çeşitleri

Karbon Siyahı

1904'te İngiliz bilim adamları Mott ve Matthews, karbon siyahını yoğunlaştırıcı bir pigment olarak keşfettiler. Bu keşif sonucu, karbon siyahı 1910'da otomobil lastiği üretiminde kullanılmaya başlanarak, lastiklerin kullanım ömrünü uzattı. Günümüzde, kauçuk endüstrisinde kullanılan karbon siyahının oranı %95'tir (Şahin, 2022).

Karbon siyahı, kauçuk karışımların kopma mukavemeti, yırtılma mukavemeti, aşınma dayanımı ve sönümlenme gibi özelliklerini oluşturmak için kullanılan bir dolgu maddesidir. Ayrıca ürünün sertliğini ve viskozitesini de artırır. Sanayide en yaygın kullanılan karbon siyahı türü, fırın siyahlarıdır. Yüzey alanı 9 - 150 m²/g arasında olan karbon siyahları, bu amaçla üretilmektedir (Şahin, 2022).

Karbon siyahı, piroliz yöntemiyle sıvı ve gaz hidrokarbonların parçalanması sonucu üretilir. Kauçuklarda kullanılan küçük boyutlu karbon siyahı, vulkanizasyon sonrası sertlik, çekme-kopma dayanımı ve elektrik iletkenliğini artırırken, elastik modülü azaltır. Tane boyutu arttıkça yüzey alanı düşer ve polimer-karbon etkileşimleri azaldığından fiziksel özelliklerde kayıplar oluşabilir (Dağdeviren, 2022).

Beyaz Dolgular (Silikalar)

Silikalar, kauçuk formülasyonlarında karbon siyahından sonra en sık kullanılan dolgu maddeleridir. Bu maddeler, küçük tane boyutları ve sağladıkları iyileştirici özellikler nedeniyle karbon siyahıyla benzer şekilde tercih edilmektedir (Dağdeviren, 2022). Silika, kauçuk karışımlarında karbon siyahına alternatif olarak kullanılan bir dolgu maddesidir. Silikanın eklenmesi kauçuk ürünlerin kopma, aşınma ve yırtılma dayanıklılığı ile ısı oluşumunu azaltarak yol tutuşunu artırma gibi birçok avantaj sağlar. Silika partikül boyutları genellikle 10-40 µm aralığındadır ve kimyasal olarak %4-6 oranında adsorbe edilmiş suya sahiptirler. Ancak, karbon siyahı yerine ana dolgu malzemesi olarak silika kullanıldığında, kauçuk karışımı ve ürünlerde yüksek viskozite, işlenebilme zorluğu,

uzun vulkanizasyon süresi ve düşük çapraz bağlanma oranı gibi dezavantajlar ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, vulkanize edilmiş ürünlerin yırtılma direnci, esnekliği ve yapışkanlığı gibi bazı özellikleri de iyileştirilebilmektedir (Dağdeviren, 2022).

Kalsiyum Karbonat (Kalsit)

Kalsiyum karbonat, ucuz bir dolgu maddesi olarak sıkça kullanılmaktadır ve karışımda fiyatı düşürmek için tercih edilmektedir. Ancak güçlendirme işlevi olmadığından kauçukların fiziksel özelliklerini kötüleştirebilir. Doğada kireçtaşı olarak bol miktarda bulunabilir. Kalsiyum karbonat kullanılarak yapılan ürünler genellikle düşük yırtılma ve aşınma direncine sahiptirler (Şahin, 2022).

Kaolin (kaolen)

Kaolin, kauçuk ve plastik endüstrisinde sıkça kullanılan bir mineral dolgu maddesidir. Kauçukların sertliğini, kopma dayanımını ve aşınma dayanımını arttırabilir. Kauçuk sanayinde sert ve yumuşak olmak üzere iki ana kaolin türü kullanılır. Sert kaolinler, yumuşak kaolinlere göre daha yüksek kopma direnci ve elastikiyet sağlayabilirler (Dağdeviren, 2022).

Beyaz Pigmentler ve Boyalar

Beyaz ve renkli pigmentler: Beyaz ve renkli pigmentlerin en yaygın kullanılan türü, yüksek kırılma indeksi, kimyasal direnç ve fiziksel dayanım açısından üstün özelliklere sahip olan titanyum oksittir. Kauçuk teknolojisinde kullanılan renkli pigmentler, inorganik ve organik olmak üzere iki gruba ayrılır. İnorganik pigmentler, mat bir görünüme sahipken, organik pigmentler daha canlı renkler sağlar.

Kauçuk karışımında kullanılan diğer katkılar

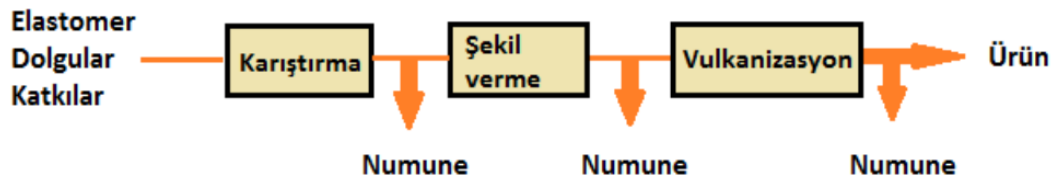
Kauçuk malzemelerinin yüzeyinde oksidasyona karşı koruma sağlayan koruyucu maddeler vardır. Koruyucu vakslar, kauçuğun içindeki yapıdan yüzeye doğru göç ederek koruyucu bir tabaka oluşturur ve böylece yüzeyi korur (Dağdeviren, 2022).

Yaşlanma Önleyici maddeler

Elastomerik malzemelerin tümü, zaman içinde bozulma sürecine girerler. Bu bozulma, zincir kesilmesi, çapraz bağlanma veya oksijen içeren fonksiyonel grupların oluşması gibi farklı şekillerde gerçekleşebilir ve yaşlanma olarak adlandırılır. Ozon, oksijen, sıcaklık veya mekanik stres gibi faktörler tarafından katalizlenen bir serbest radikal zincir reaksiyonudur. Yaşlanma, malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde değişikliklere neden olabilir. Polimerdeki doymamışlık derecesi arttıkça, malzeme yaşlanmaya karşı daha hassas hale gelir (Şahin, 2022).

1.4. Kauçuk Üretim Aşamaları

Kauçuk ürünlerinin üretimi, kauçuk hamurunun hazırlanmasıyla başlar. Kauçuğa katkı maddeleri eklenerek homojen bir karışım elde edilir. Bu karışım, kalenderleme, ekstrüzyon, kalıplama teknikleri gibi farklı işleme yöntemleri kullanılarak şekillendirilir. Şekillendirme işlemi tamamlandıktan sonra, kauçuk ürün mekanik özelliklerin ve boyutsal kararlılığın ortaya çıkması için vulkanize edilir. Bu işlem sırasında veya sonrasında, vulkanizasyonun gerçekleştiği birçok teknik kullanılabilir (Açar, 2021). Kauçuk işleme adımları Şekil 1.2. de verilmiştir.



Şekil 1.2. Kauçuk işleme adımları (Açar, 2021)

1.4.1. Kauçuk hazırlama

Kauçuk üretim süreci, doğal ve/veya sentetik polimerler, karbon black (kauçuk karışımlarının ana dolgu maddesi), yağlar ve çeşitli kimyasallardan oluşan bir kauçuk karışımı üretimiyle başlar. Karıştırma işlemi, tüm katkı maddelerinin homojen bir karışım haline getirilmesi için yapılır. Katkı maddelerinin kauçuk karışımına eşit şekilde dağılması gerekmektedir. Karıştırma işlemi hızlı ve ekonomik olmalıdır ve katkı maddelerinin kauçuğun yapısını en az şekilde değiştirmesi amaçlanır (Boşnak, 2010).

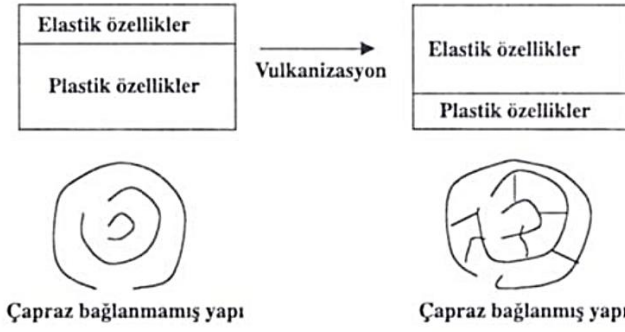
1.4.2. Vulkanizasyon

839 yılında Charles Goodyear, doğal kauçuk maddesinin kükürt ile reaksiyon vererek soğukta kırılğan olmayan ve sıcakta yapışkan olmayan bir maddeye dönüştüğünü keşfetti. Bu keşif, vulkanizasyon olarak adlandırıldı. Daha sonra, bu çalışmaları ilerleten Hancock, 1843 yılında İngiltere'de kükürt vulkanizasyonunun patentini aldı (Ergüler, 2011).

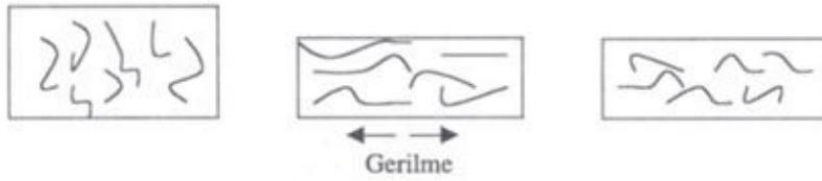
Kauçuğun vulkanize olması, kauçuğun ısıtılması ve mekanik bir kuvvet uygulanması yoluyla enerji yüküne maruz kalması sonucu plastik özelliklerinin elastik özelliklere dönüşmesi işlemidir. Bu sürece kürleşme, çapraz bağlanma veya pişme de denir (Çetin, 2022).

Vulkanizasyon, çoğunlukla kauçuk veya elastomerik malzemelerde kullanılan bir işlemdir ve bu işlem malzemenin yapısına ve kullanılan vulkanizatlara göre farklı sürelerde gerçekleştirilebilir (Şahin, 2022).

Vulkanizasyon, genellikle kauçuk veya elastomerik malzemelerin çapraz bağlanma reaksiyonları yoluyla geri dönüşümsüz olarak elastik özellikler kazandığı bir işlemdir. Vulkanizasyon öncesi malzeme plastik özellikler gösterirken, işlemden sonra elastik özellikler artar (Şekil 1.3). Çapraz bağlanmamış bir polimer gerildiğinde, bağlar birbirine kayarak geçebilir, akabilir ve sabitlenemez (Şekil 1.4). (Tıprıdamaz, 2016).



Şekil 1.3. Vulkanizasyon prosesinde bağların yapısındaki değişim (Tıprıdamaz, 2016)



Şekil 1.4. Çapraz bağlanmamış polimer (Tıprıdamaz, 2016)

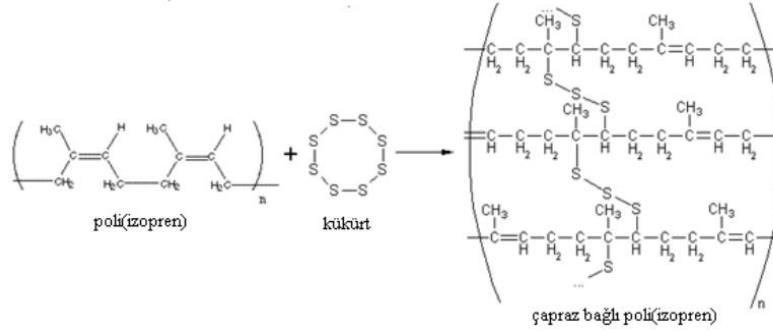
Vulkanizasyon çeşitleri

Vulkanizasyon işlemi, kullanılan kimyasal ajanlara veya proseslere bağlı olarak farklı isimler alır. Kükürt vulkanizasyonu, kauçuklara en yaygın olarak kullanılan çapraz bağlama tekniğidir. Diğer teknikler ise peroksit, reçine, nem, üretilen, metal oksit ve radyasyon vulkanizasyonunu içerir (Boşnak, 2010). Bu yazıda, kükürt ve peroksit ile gerçekleştirilen vulkanizasyon işlemlerinden bahsedilecektir.

Kükürt Vulkanizasyonu

Vulkanizasyon, ilk olarak 1839 yılında Charles Goodyear tarafından keşfedildi ve o zamandan beri çeşitli yöntemler, prosesler ve kullanılan kimyasallarda önemli değişiklikler yaşandı. Kükürt vulkanizasyonu, hala dünya genelinde en çok kullanılan yöntemdir. Bunun nedeni, oda sıcaklığından 300 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda vulkanizasyonun yapılabilmesi, zaman/hız oranının kimyasallarla değiştirilebilmesi, yüksek kopma mukavemeti ve yırtılma direnci, elastikiyet, yorulma direncinin ayarlanabilir olması ve kükürt vulkanizasyonunda kullanılan kimyasalların dış etkilere az etkilenmesidir (Boşnak, 2010).

Kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonu, kauçuğun ısıtılması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ve yapısal değişikliklere dayanır. Bu reaksiyonlar sonucunda R-Sx-R tipindeki çapraz bağlar oluşur ve polimer zincirleri çapraz bağlanır. Şekil 1.5 çapraz bağların oluşumunu göstermektedir (Tıyrıdamaz, 2016).



Şekil 1.5. Kükürt halkasında çapraz bağların oluşumu (Tıyrıdamaz, 2016)

Kükürt tek başına kullanıldığında işlemi yavaşlatır ve diğer mekanik özelliklerin ve yaşlanma direncinin zayıf kalmasına neden olabilir. Bununla birlikte, polisülfür bağlarının varlığı sayesinde çok iyi bir elastiklik özelliği kazanılır. Ancak, 1906 yılında Oenslager anilinin hızlandırıcı etkisini keşfedene kadar kükürt yalnızca kullanılmıştır. Günümüzde kükürt, aktivatörler ve hızlandırıcılarla birlikte kullanılmaktadır (Boşnak, 2010).

Kükürt vulkanizasyonunun gelişimi, aşağıdaki önemli aşamalarla özetlenebilir (Boşnak, 2010).

Kauçuğun kükürt ile birleştirilmesi, belirli bir elastomer veya elastomer karışımının özelliklerini değiştirmek ve daha fazla istenilen özellikleri elde etmek için yapılan bir işlemdir. Kauçuk - kükürt karışımına çeşitli metal oksitlerin ilave edilmesi, daha az kükürt kullanarak pişme süresini kısaltmak amacıyla geliştirilmiştir. Çinko oksidin aktivatör etkisi günümüzde de önemini korumaktadır. Anilin ve tio karbanilid gibi organik hızlandırıcılar, 1906'da keşfedilmiş ve kauçuk vulkanizasyonunda organik hızlandırıcı

olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu keşif, azot içeren birçok organik bileşiğin kullanımı için araştırmalara yol açmış ve 1921'de "merkaptobenzotiyazol" adlı ilk gerçek ticari hızlandırıcı bulunmuştur.

Peroksitle Vulkanizasyon

Çift bağ içermeyen elastomerlerin (örneğin EPM, CR) vulkanizasyonunda peroksit kullanılır. Diğer dien elastomerlerde ise, sağlam karbon-karbon bağ yapısı nedeniyle düşük kalıcı deformasyon ve iyi ısı dayanımı sağlamak için peroksit kullanılır. Günümüzde, organik peroksitler (dikünil, benzoil, ditertiobutil gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır. Nadir durumlarda inorganik ve silisyum organik peroksitler de kullanılabilir. Peroksit tabanlı çapraz bağlama, yüksek sıcaklık dayanımı, kısmi basınç altında iyi elastik davranış ve son ürünlerde renk kaybı olmaması gibi avantajlar sağlar (Boşnak, 2010).

Peroksit kullanılarak gerçekleştirilen vulkanizasyon mekanizması üç aşamalıdır (Boşnak, 2010). İlk aşamada peroksit, radikaller oluşturmak için ayrışır. Ardından, polimer zincirinden hidrojen ayrılır. Son aşamada ise, polimer zincirleri çapraz bağlanarak vulkanize edilir. Peroksit miktarı, kauçuğun türü ve kullanılan peroksidin özelliklerine bağlı olarak belirli bir optimum düzeyde arttırılarak, elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğu arttırılabilir. Bu sayede gerilme dayanımı, kalıcı deformasyon, dinamik özellikler gibi bazı özellikler iyileşirken, yırtılma mukavemeti, uzama gibi diğer özellikler olumsuz yönde etkilenebilir (Tıprıdamaz, 2016).

1.5 Grafen

Grafen, geniş bir yüzey alanına, mükemmel termal iletkenliğe, yüksek Young modülüne ve oda sıcaklığında yüksek elektron mobilitesine sahip benzersiz bir malzemedir. Son yıllarda, bilimsel ve teknolojik gelişmelerle birlikte, grafenin eşsiz özelliklerine odaklanan birçok araştırma ve çalışma gerçekleştirilmiştir (Şahin, 2022).

Grafen, karbon atomları tarafından altıgen halkalar halinde düzenlenerek tek atom kalınlığına sahip iki boyutlu bir yapı oluşturur. Bu yapı grafitte olduğu gibi geniş ve yassı levhalar halinde değil, tek bir düzlemde düzenlenmiştir. Grafen levhaları arasındaki karbon-karbon bağı yaklaşık 0.142 nm uzunluğundadır ve ara katman mesafesi, iki veya daha fazla katmanlı yapılar için 0.34 nm'dir. Grafen, geniş yüzey alanı, mükemmel termal iletkenlik, yüksek Young modülü ve oda sıcaklığında yüksek elektron mobilitesi gibi benzersiz özelliklere sahip bir karbon allotropudur (Kuru, 2022; Aslan, 2022).

Grafenin elastisite modülü yaklaşık olarak 1100 GPa ve çekme dayanımı 130 GPa olarak belirlenmiştir. Grafenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda, oda sıcaklıklarında $15.000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ elektrik iletkenliği ve yaklaşık $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanı değerleri tespit edilmiştir. Grafen ayrıca $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ termal iletkenliği ile yüksek iletkenlik özelliği gösteren metallere (örneğin altın, gümüş ve bakır) daha iyi performans sergiler. Grafen, optik geçirgenlik değeri %97,7 olan bir materyaldir (Mutlu, 2019). Çizelge 1.2. de tek tabaka grafenin özellikleri verilmiştir.

Grafit, karbon tabakalarının düzlem içi bağları kuvvetli, ancak düzlemler arası bağlar zayıf olduğu için tabakalar birbirleri üzerinde kolayca kayabilir. Grafitin yapısında bir serbest elektron bulunur ve bu nedenle iletkenlik özellikleri oldukça iyidir. Bu nedenle, elektronik, demir-çelik ve büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Kuru, 2022).

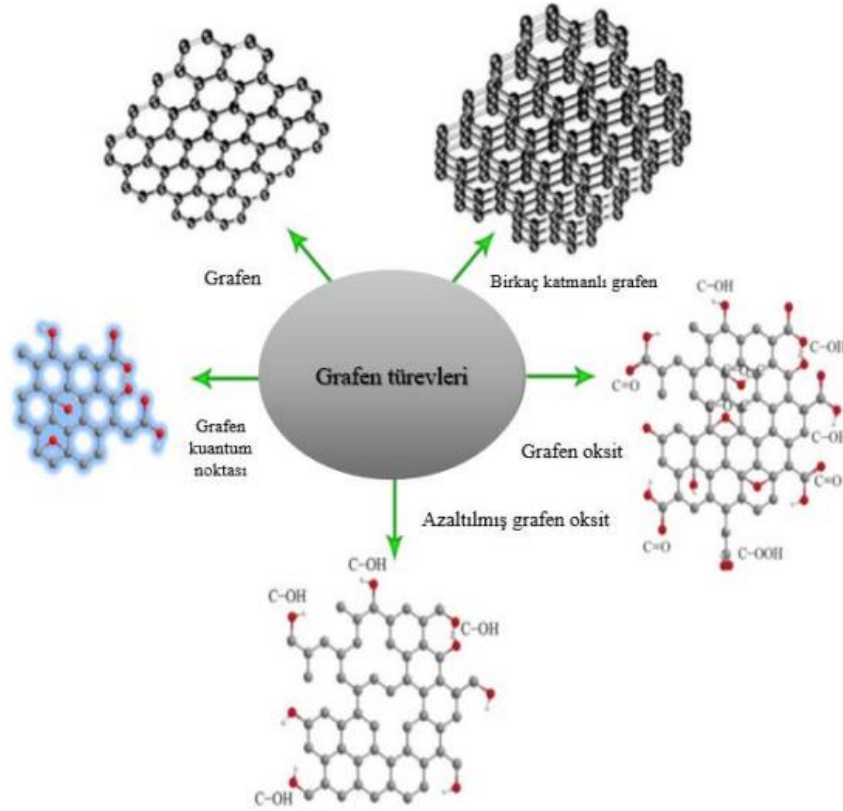
Çizelge 1.2 Tek tabakalı grafenin özellikleri (Şen, 2022)

Özellikler	Değer
Hibrit şekil	sp^2
Tabaka sayısı	Tek tabakalı
Kristal yapısı	Hegzagonal
Boyut	İki
Safılık derecesi (%)	99
Kütlelesel yoğunluk (g/cm^3)	0,3
Gerçek yoğunluk (g/cm^3)	2,25
Kalınlık (nm)	1-2
Yüzey alanı (m^2/g)	2600
Yüksek sıcaklık direnci	-75, +200 °C
Elastiste Modülü (TPa)	1

Grafen, üst üste konulduğunda 3 boyutlu (3D) grafit, bir rulo gibi sarıldığında 1 boyutlu (1D) nanotüp ve top şeklini alacak gibi sarıldığında ise 0 boyutlu (0D) fulleren şeklini alır. Aralarında 0.142 nm uzaklık olan karbon atomları arasındaki π - π etkileşimi ve bal peteğine benzer yapısı sayesinde yüksek özgül yüzey alanı (2640 $m^2 g^{-1}$), elastikiyet, mekanik ve termal performans, kimyasal stabilite ve yüksek iletkenlik gibi üstün özellikler gösterir. Grafen bu üstün özellikleri sayesinde giyilebilir cihazlar, esnek ekranlı aygıtlar, şeffaf elektrotlar, enerji depolama aygıtları, güneş pilleri, sensörler, otomotiv parçaları, uzay ve havacılık, savunma sanayi ve antenler gibi birçok uygulamalar için etkin bir malzeme olarak görülmektedir ve bu nedenle büyük bir ilgi görmektedir (Mutlu, 2019).

1.5.1 Grafenin Türevleri

Grafen ve türevleri, yapılarındaki katman sayısı ve kimyasal modifikasyonlarına göre farklı gruplara ayrılırlar. Örnek olarak, tek tabakalı grafen, çift veya daha fazla tabakalı grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (r-GO), grafen nanoşeritleri (GNRs), grafen nanolevhalar (GNPs) ve grafen kuantum noktaları (GQDs) gösterilebilir. Şekil 1.6'da, bazı grafen türevlerinin yapıları şematik olarak gösterilmiştir (Aslan, 2022).

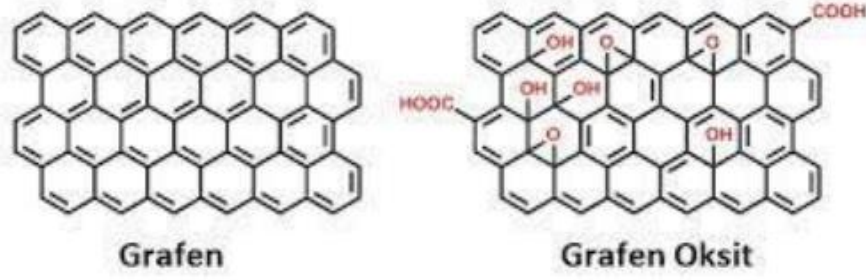


Şekil 1.6. Grafen ve çeşitlerinin şematik ifadesi (Aslan, 2022)

Grafen Oksit (GO)

Grafen oksit (GO), karbon, oksijen ve hidrojenin farklı oranlarından oluşan bir bileşiktir ve güçlü oksitleyicilerle işlenen grafitin bir türevidir. GO, grafitin oksitlenmesi sonucu elde edilir. Yapısında epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları vardır. Bu gruplar, GO'nun diğer moleküllerle bağlanabilme özelliği sağlar. Bu özellik, GO'nun diğer malzemelerle birlikte kullanılabilmesini ve nanokompozit malzemelerin üretiminde önemli bir avantaj sağlar (Şahin, 2022).

Grafen, karbon atomlarının altıgen şekilde bir araya gelmesiyle oluşan bir yapıya sahiptir. Altıgen yapı, grafen ve grafen oksitinde benzer şekilde korunmaktadır ve Şekil 1.7 de gösterilmiştir. Grafen oksit, güçlü oksitleyicilerle işlenerek karbon atomlarının altıgen bal peteği kafes yapısında düzenlenmesiyle oluşur (Şahin, 2022).



Şekil 1.7. Grafen oksitin yapısı (Şahin, 2022).

Grafen üretimi için günümüzde en çok kullanılan yöntemler, eksfoliyasyon (katman ayırma) ve grafen oksitin indirgenmesi yöntemleridir. Grafen tanecikleri diğer nano parçacıklar gibi matris içerisinde homojen bir şekilde yayıldığında, nanokompozit malzemenin özellikleri en üst düzeye çıkmaktadır (Şahin, 2022).

İndirgenmiş Grafen Oksit (R-Go)

İndirgenmiş grafen oksit, belirli indirgeyiciler kullanılarak grafen oksit yapısındaki oksijen fonksiyonlarının büyük oranda azaltıldığı bir grafen çeşididir. Bununla birlikte, bu yapı kalıntı oksijen ve malzeme kalitesini düşüren kusurlar içermektedir. Yapısı orijinal grafen ile karşılaştırıldığında kalite açısından düşüktür. Ancak daha kolay üretilmesi ve daha düşük maliyetli olması nedeniyle birçok uygulamada tercih edilmektedir. Özellikle büyük miktarda malzeme gerektiren uygulamalarda kullanımı tercih edilmektedir. İndirgenmiş grafen oksit, çeşitli sektörlerde kullanılabilme potansiyeline sahip birçok uygulama alanına sahiptir. Özellikle elektronik sektörü başta olmak üzere kimyasal sensörlerde ve biyosensörlerde transistör olarak, ışık yayan diotlarda, güneş pili cihazlarında, lityum iyon pillerde, süper kapasitörlerde, membranlarda ve biyomedikal uygulamalarda kullanılmaktadır (Mumcu, 2022).

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), grafen oksit yapısındaki oksijen içeriğini azaltmak için kimyasal, termal ve diğer yöntemlerle işlenmiş hegzagonal bir karbon tabakasıdır. Yapısal olarak incelendiğinde, rGO'nun yapısı, oksijen içeren gruplar, boşluklar ve bazı yapısal bileşenlerin varlığı dışında grafenin yapısına benzerlik göstermektedir (Özal, 2022).

Oksitlenmiş GO, oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olduğundan düşük iletkenlik gösterir ve elektriksel olarak yalıtkan bir malzeme olarak kabul edilir. Bu nedenle, iletkenlik temelli malzeme üretimi için ideal bir seçenek değildir. Ancak, hidrazin hidrat, hidrojen sülfür, hidrokinon, dimetilhidrazin, sodyum borhidrür ve alüminyum tozu gibi kimyasal veya termal yöntemler kullanılarak GO'nun indirgenmesi, oksijen içeren fonksiyonel grupları uzaklaştırarak yapıyı iletken hale getirir. İndirgeme sonucunda, rGO hala az miktarda oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olmasına rağmen yüksek iletkenlik, kararlılık ve kimyasal olarak aktif kusurlu bölgelerin varlığını gösterir. Bu özellikler, rGO'nun iletkenlik gerektiren uygulamalarda kullanılabilen bir aday olduğunu gösterir (Özal, 2022).

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde, indirgenmiş grafen oksit katkılı kauçuk malzemeler ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır.

2022 yılında yapılan (Barros et al., 2022) isimli çalışmada, grafen oksit (GO) malzemesinin EPDM bileşiklerine katılmasıyla oluşan yeni malzemenin karakterizasyonunu amaçlamaktadır. Yapılan çalışmalar, GO'nun EPDM bileşiklerine eklenmesinin, bileşiklerin uyumluluğunu artırdığını ve mekanik özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir. GO'nun EPDM bileşiklerine eklenmesi, malzemenin sertliğini ve çekme dayanımını arttırmıştır. Ayrıca, GO'nun eklenmesi reolojik davranışı da etkilemiştir. GO'nun eklenmesiyle malzemenin akışkanlığı artmış ve sertleşme süresi kısaltılmıştır.

Başka bir çalışmada (Ketakis et al., 2022), grafenin etilen-propilen-dien monomer (EPDM) elastomerlerinin çapraz bağlanma işlemi üzerindeki etkisini ve elde edilen elastomerlerin özelliklerini incelemektedir. Çapraz bağlanma işlemi, elastomerlerin mekanik özelliklerini artırır ve daha yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklı hale getirir. Grafen gibi nanomalzemelerin EPDM elastomerlerinde çapraz bağlanma işlemi üzerindeki etkisi incelenerek, malzemelerin performansı artırılabilir. Makalede, farklı miktarlarda grafen içeren EPDM elastomerler hazırlanmış ve çapraz bağlanma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elastomerlerin mekanik özellikleri, termal davranışları, elektriksel özellikleri ve morfolojileri incelenmiştir. Ayrıca, çapraz bağlanma işlemi sırasında grafenin reaksiyon mekanizması da araştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları, grafen ilavesinin EPDM elastomerlerin çapraz bağlanma işleminde önemli bir rol oynadığını göstermektedir. Ayrıca, grafen ilavesi ile elastomerlerin termal davranışı ve elektriksel özellikleri de iyileştirilmiştir. Grafen içeriği arttıkça, elastomerlerin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenliği artmıştır.

(Lu et al., 2022) de ise, etilen-propilen-dien monomer (EPDM) ve grafen oksit (GO) kompozitlerinin plastikleştiricilerin göçmesine karşı dayanıklı yalıtım malzemeleri olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. EPDM, özellikle elektrik kablolama sistemlerinde yaygın

olarak kullanılan bir elastomer malzemesidir. Ancak, uzun süreli kullanımda plastikleştiricilerin malzemedeki göçmesi, malzemenin performansını olumsuz etkiler. Bu sorunu çözmek için, grafen oksit (GO) gibi nanomalzemelerin EPDM ile birleştirilmesi, plastikleştirici göçmesine karşı dayanıklı yalıtım malzemelerinin geliştirilmesinde önemli bir rol oynayabilir. Makalede, farklı oranlarda GO ilavesi ile hazırlanan EPDM/GO kompozitlerinin, plastikleştirici göçmesi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Elde edilen kompozitlerin mekanik, termal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, plastikleştirici göçmesine karşı dayanıklılık testleri de yapılmıştır. Çalışmanın sonuçları, GO ilavesinin EPDM kompozitlerinin mekanik ve termal özelliklerini iyileştirdiğini ve plastikleştirici göçmesine karşı dayanıklılığını artırdığını göstermektedir. Kompozitlerin elektriksel özellikleri de iyileştirilmiştir. Ayrıca, GO ilavesi ile elastomer içindeki gözenekler azaltılmıştır, bu da plastikleştirici göçmesinin önlenmesine yardımcı olmaktadır. Makalenin sonuçları, GO ilavesi ile EPDM elastomerlerin yalıtım malzemeleri olarak kullanılabilceğini ve plastikleştirici göçmesine karşı dayanıklılık sağladığını göstermektedir.

2023 yılındaki "The design of crosslinks in different vulcanized systems to improve crack growth resistance for carbon black/graphene oxide/natural rubber composites" isimli yayın, doğal kauçuğun karbon siyahı ve grafen oksit ilavesiyle geliştirilmiş nanokompozit malzemelerin çatlak büyüme direncini artırmak için farklı vulkanizasyon sistemlerinde yapılan çalışmaları konu almaktadır. Bu direnç, malzeme içindeki karbon siyahı ve grafen oksit gibi dolgu malzemelerinin dağılımına, vulkanizasyon sistemine ve çapraz bağlanma seviyesine bağlıdır. Makalede, farklı vulkanizasyon sistemleri kullanılarak yapılan çapraz bağlanma işlemlerinin nanokompozit malzemelerin mekanik özelliklerine etkisi detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Bu sistemler arasında, sülfür ve dithiyonat bileşikleri kullanarak yapılan vulkanizasyon sistemleri yer almaktadır.

2022 yılındaki "Effects of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide on the Mechanical and Dielectric Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber and Ethylene-Propylene-Diene-Monomer Blend" başlıklı makale, grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) ilavesinin akrilonitril-butadien kauçuğu (NBR) ve etilen-propilen-dien monomer (EPDM) karışımlarının mekanik ve dielektrik özellikleri üzerindeki etkisini

incelemiştir. Sonuçlar, GO ve rGO ilavesinin mekanik özellikleri önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Özellikle, GO ve rGO ilavesi, kauçuk karışımının modülü, gerilme dayanımı ve kopma uzamasını artırmıştır. Ancak, GO ve rGO ilavesinin sertlik değerleri üzerinde çok az bir etkisi olduğu tespit edilmiştir. Dielektrik özellikler açısından, GO ve rGO ilavesi, NBR/EPDM karışımının dielektrik sabitini ve dielektrik kaybını azaltmıştır. Bu sonuçlar, GO ve rGO ilavesinin elektriksel izolasyon özelliklerini artırdığını göstermektedir. Ayrıca, makalede, GO ve rGO ilavelerinin karışımlardaki dağılımı ve etkisi de incelenmiştir. GO ve rGO ilavelerinin iyi dağılımının, karışımın mekanik özellikleri üzerindeki etkisini artırdığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak, makalede, termal iletkenliğin de arttığı gözlemlenmiştir.

Bir başka çalışmada ise (Sarfraz et al., 2022) graphene katkılı termoplastik vulkanizatların (TPV) sentezlenmesi ve karakterizasyonu hakkında bir çalışmadır. TPV'ler, termoplastik polimerler ve kauçuk polimerlerin kombinasyonu ile üretilen malzemelerdir ve etilen-propilen-dien monomer (EPDM) kauçuk ve polipropilen (PP) termoplastik polimerinin karışımı kullanılarak üretilmiştir ve daha sonra Grafen oksit (GO) nanoplatelets, TPV'lerin içine entegre edilmiştir. Çalışmanın deneysel sonuçlarına göre, GO entegrasyonu TPV'lerin mekanik özelliklerini artırmıştır. Özellikle, çekme dayanımı, elastik geri dönüş özellikleri ve kopma uzaması artmıştır. Ayrıca, GO entegrasyonu TPV'lerin termal iletkenliğini artırmıştır. GO içeren TPV'lerin termal iletkenlikleri artarken, görsel olarak da düzgün bir şekilde dağıldıkları gözlemlenmiştir. Bunun yanı sıra, çalışmada TPV'lerin elektriksel özellikleri de incelenmiştir. GO entegrasyonu, TPV'lerin yüzey direncini azaltmıştır. Ayrıca, GO entegrasyonunun TPV'lerin dielektrik özelliklerini etkilemediği gözlemlenmiştir.

2019 yılındaki “The role of interface in gas barrier properties of styrene butadiene rubber-reduced graphene oxide composites” isimli makalede stiren butadien kauçuğu (SBR) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) kompozitlerindeki arayüzeyin gaz bariyer özellikleri üzerindeki rolü incelenmiştir. Sonuçlar, rGO'nun SBR matrisinde homojen bir şekilde dağılımının ve iyi bir arayüzey morfolojisine sahip olmanın, gaz bariyer özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir. rGO'nun arayüzey etkisi, gaz moleküllerinin kompozit içindeki hareketini sınırlayarak bariyer özelliklerini artırmıştır. 60 °C'de kimyasal olarak

indirgenmiş grafen oksit içeren SBR ile azot gazı geçirgenliğinde% 92'ye varan azalma elde edilmiştir. Bu durum, GO içeren kompozitlere göre daha güçlü dolgu-kauçuk etkileşimi ve daha büyük bir arayüzey tabakasıyla düşük serbest hacme sahip olmasına bağlanabilir.

2020 yılındaki bir başka çalışmada (Wilk et al., 2020), grafen oksit/kauçuk kompozitlerinin termal iletkenliği üzerine deneysel araştırmalar yapılmıştır. Matris malzemeleri olarak NBR, HNBR ve FKM kauçuklar kullanılmıştır. Mekanik ve termal özellikleri iyileştiren bir dolgu malzemesi olarak sodyum hipofosfit ile azaltılmış grafen oksit kullanılmıştır. Araştırmanın sonuçları, rGO/NBR ve rGO/HNBR kauçuk kompozitlerinin elastisite modülü ve sertlik değerlerinin rGO konsantrasyonunun artmasıyla iyileştiğini göstermiştir. Ayrıca, SEM görüntülemeleri, GO nanopartiküllerinin kauçuk matrisinde homojen bir şekilde dağıldığını ve iyi bir arayüzey etkileşimi sağladığını göstermiştir. Bu durum, termal iletkenlik artışının, GO'nun etkin bir şekilde termal enerjiyi ileten bir ağ oluşturmasından kaynaklandığını düşündürmektedir.

(Maya et al., 2018) de ise, kloropren kauçuk temel alınarak esnek ve iletken bir elastomerik kompozit geliştirilmesi üzerine araştırmalar yapılmıştır. Bu kompozitin elektriksel iletkenlik özellikleri, grafen nanoplateletlerin kloropren kauçuk matrisine eklenmesiyle elde edilmiştir. Optimum özellikler; 0,9 phr RGO içeren kompozitler ile, çekme dayanımında %92, elastisite modülünde %75 ve elektriksel iletkenlikte %103 artış göstermiştir. RGO, polikloropren matrisinde iyi bir iletken ağ oluşturmuş ve gelişmiş elektriksel özelliklere sahip bir dielektrik kompozit malzeme oluşmasına yol açmıştır.

2015 yılındaki "Effect of graphene oxide on the physical, mechanical and thermo-mechanical properties of neoprene and chlorosulfonated polyethylene vulcanizates" başlıklı çalışmada, grafen oksit (GO) katkısının neopren ve klorosülfonatlı polietilen vulkanizatlarının fiziksel, mekanik ve termomekanik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Farklı oranlarda GO katkısıyla çeşitli vulkanizat örnekleri hazırlanmıştır. Farklı analiz yöntemleri kullanılarak, GO katkısının vulkanizatların fiziksel, mekanik ve termomekanik özellikleri üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Bu özellikler arasında

gerilme dayanımı, gerilme mukavemeti, elastikiyet modülü, sertlik, termal iletkenlik ve termal genişleme gibi faktörler yer almaktadır. Sonuçlar, GO katkısının neopren ve klorosülfonatlı polietilen vulkanizatlarının mekanik özelliklerini artırdığını göstermiştir. GO'nun elastomer matrisindeki dağılımı ve etkileşimi, mukavemet, elastikiyet ve sertlik gibi mekanik özelliklerin gelişmesine katkıda bulunmuştur. Ayrıca, GO'nun termal iletkenliği artırdığı ve termal genişleme özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir. GO'nun büyük yüzey alanı sayesinde, GO içeren kauçuk nanokompozitlerinin, boşluğu olan elastomerlere kıyasla kavurma süresi ve kür süresi azalmıştır. GO yükleme miktarı arttıkça, kauçuk nanokompozitlerinin genel mekanik özellikleri artmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Deneysel çalışmada Chloroperene (CR) kauçuk kullanılmıştır. Chloroperene (CR) elastomer Denka M-100 marka olup, karışımda dolgu maddesi olarak siyah karbon dolgu [FEF N-550], asit toplayıcı olarak Luvomag MG 72 marka magnezyum oksit kullanılmıştır.

Deneyde kullanılan aktivatör çinko oksittir. İşlem yardımcısı olarak Ultralube 420 marka, beyaz dolgu olarak kullanılan kalsittir. Kalsit olarak kullanılan yardımcı katkı, iyi yağlama etkisi sağlar ve akışı iyileştirmeye yardımcı olur ve kalıbı bırakmasını iyileştirir. Karışımı yumuşatma sürecinde, plastifiyan yağ yani aromatik yağ kullanılmış. Stearik asit karışım sürecinde işlem yardımcısı hızlandırıcı olarak, deneylerde nano malzeme olarak reduced –indirgenmiş grafen oksit, olarak ADRGOC-500 / ADNANO TECHNOLOGIES marka kullanılmıştır ve çalışmada, % 0,25; 0,50, 1,0 ve 3,0 oranlarında indirgenmiş grafen oksit ilavesi gerçekleştirilmiştir.

Pişirme ve geciktirme işlemlerinde sırasıyla, DETU-80 ve TMTD-80 markaları kullanılmıştır. Tez kapsamında üretilen kauçuk karışımlarının reçeteleri know how bilgi içerdiğinden dolayı oranları paylaşılmamıştır.

3.1. Numunelerin Üretilmesi

3.1.1. Karıştırma

Kapalı karıştırılacak tüm maddeler 5 litrelik kapalı karıştırıcıda karıştırılır. 10 dakika boyunca homojen karıştırma işlemi 25-30 rpm hızla yapılır. Kapalı karıştırıcıda karışan karışım açık karıştırıcıda tekrar mastike edilir. Açık milde karışım süreci 4 dakika süre ile karışım homojen hale getirilir. Örnek karıştırma işlemi Şekil 3.1de verilmiştir.



Şekil 3. 1. Çalışmada gerçekleştirilen açık ve kapalı karıştırma işlemi

3.1.2. Pişirme, Yaşlandırma (ısı direnci)

Karıştırılan karışımdan bir parça alınarak reometre cihazında belli sıcaklık ve sürede (180 derece – 10 dakika) pişme eğrisi alınır. Aynı zamanda, karışan karışımın sertlik (ASTM-D 2240 ve ASTM-D 1415) ve özgül ağırlık değerlerini belirleyebilmek için 180 derece sıcaklık ve 10 dakika sürede sertlik diski basılır.

Bu işlemler bitirildikten sonra kauçuk test plakası 180 derece sıcaklık ve 5 dakikada sürede, ASTM-D 412 standardına göre kauçuk test plakaları basılır. Basılan kauçuk parçalar en az 16 saat bekletildikten sonra orijinal değerleri (çekme dayanımı, kopma uzaması, yırtılma direnci, kalıcı biçim değişikliği, vb.) belirlemek amacıyla testleri başlanılır. Daha sonra kapsamlı testlerden ısı direnci testleri yapılır.

Çalışmanın bir sonraki aşaması olan yaşlandırma işlemi olarak ise, kauçuk parçalar 100 derece, 70 saat iklimik ortamda bekletilir. (Şekil 3.2) Bu işlemden sonra, sertlik, çekme dayanımı ve kopma uzaması değişimlerine bakılır.

Bununla birlikte farklı indirgenmiş grafen oksit yüzdelерinin dolgu dağılımına etkisini gözlemleyebilmek için yapılan tüm karışımların dolgu dağılımı kalite seviyesine bakılır. Çalışmada, % 0,25; 0,50, 1,0 ve 3,0 oranlarında indirgenmiş grafen oksit ilavesi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 2. Yaşlandırma işlemi ünitesi

3.2 Testlerin Yapılışı

3.2.1. Reometre

Reometre cihazında ilgili kauçuk karışımlarının pişme eğrileri (belirli sıcaklık ve sürede) tespit edilir. Cihazın kalıp bölümüne kauçuk parça konulduktan sonra kalıbın kapanması sağlanır. Belirli bir sıcaklıkta olan kalıp pişme süresince sağa ve sola olmak üzere 0,5 derece ark yapar. Burada çapraz bağ oluşumu başlayınca ilgili kauçuk karşı tork yaratarak grafiğin yükseldiği görülür (çapraz bağ oluşumu). Kauçuğun cinsine göre aşağıdaki grafik tipleri oluşabilir.

- Marching modulus (sürekli yükselen tip)
- Flat plateau (sabit giden)
- Reversion (tersinir rxn, çapraz bağ kırılmalı)

3.2.2 Çekme Testi

Çalışmada, ASTM D412 standardına göre üretilen kauçuk test plaklarının ölçüleri Şekil 3.4 de verilmiştir. Deneyler; 500 mm/dak çekme hızında ve 5kN luk yük hücresi ile Zwick marka cihaz (Şekil 3.3) kullanılarak mekanik özelliklerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Her bir gruptan 5 er adet çekme numunesi üretilerek deneyler yapılmıştır.



Şekil 3. 3. Çekme cihazı görüntüsü

ASTM D412'ye göre belirlenen karakteristik değerler:

ASTM D1566 Tanımları - Kauçuk Terminolojisi:

Papyon numune kesilmesi;

L0: Gösterge uzunluğu

L: Sıkma uzunluğu

L1: Dar paralel parçanın uzunluğu

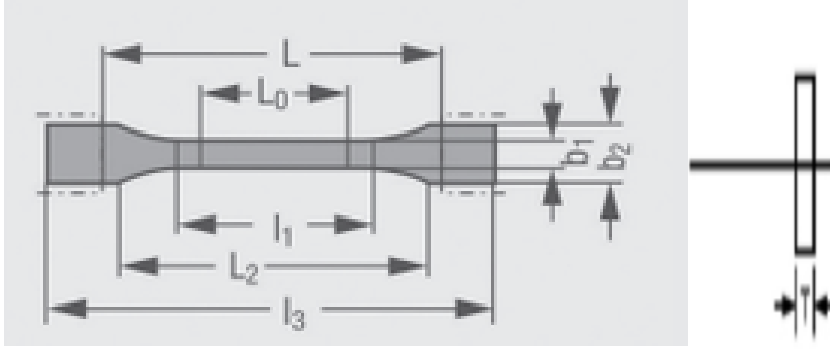
L2: Geniş, paralel parçalar arasındaki mesafe

L3: Toplam Uzunluk

b2: Papyon numune genişliği

b1: Ölçü uzunluğu aralığında numune genişliği

T: Numune kalınlığı



Şekil 3. 4. Çekme çubuğu görseli

3.2.3. Sertlik Testi

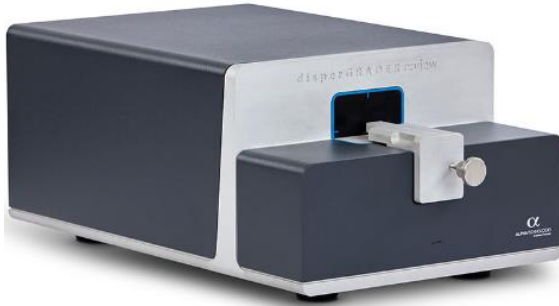
Çalışmada, kauçuk numunelere Shore A sertlik ölçümleri şekilde verilen Gibitre marka (Şekil 3.5) cihazla yapılmıştır. 4.3 N yük ve 3 saniye süreyle, her grup için 10 ar ölçüm gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 5. Sertlik ölçüm cihazı

3.2.4. Dolgu dağılımı testi (Dispergrader)

Üç dispersiyon testi yöntemi (elektrik, mekanik ve optik) olsa da, silika gibi dolgu maddeleri iletken olarak kabul edilmediğinden elektrik artık geçerli değildir. Mekanik yöntem korelasyonunun her bir bileşik formülasyonu ile oluşturulması gerekir. Optik test için iki seçenekten, iletilen ışık zaman alıcısıdır ve karmaşık numune hazırlığı gerektirir. AlphaView Dispergrader, hızlı, kolay ve uygun maliyetli olan yansıyan ışık yöntemini kullanır. Çalışmada dolgu dağılımı yapılan dispergrader Şekil 3.6 da görseli verilmiştir.



Şekil 3. 6. Dolgu dağılımı testi cihazı

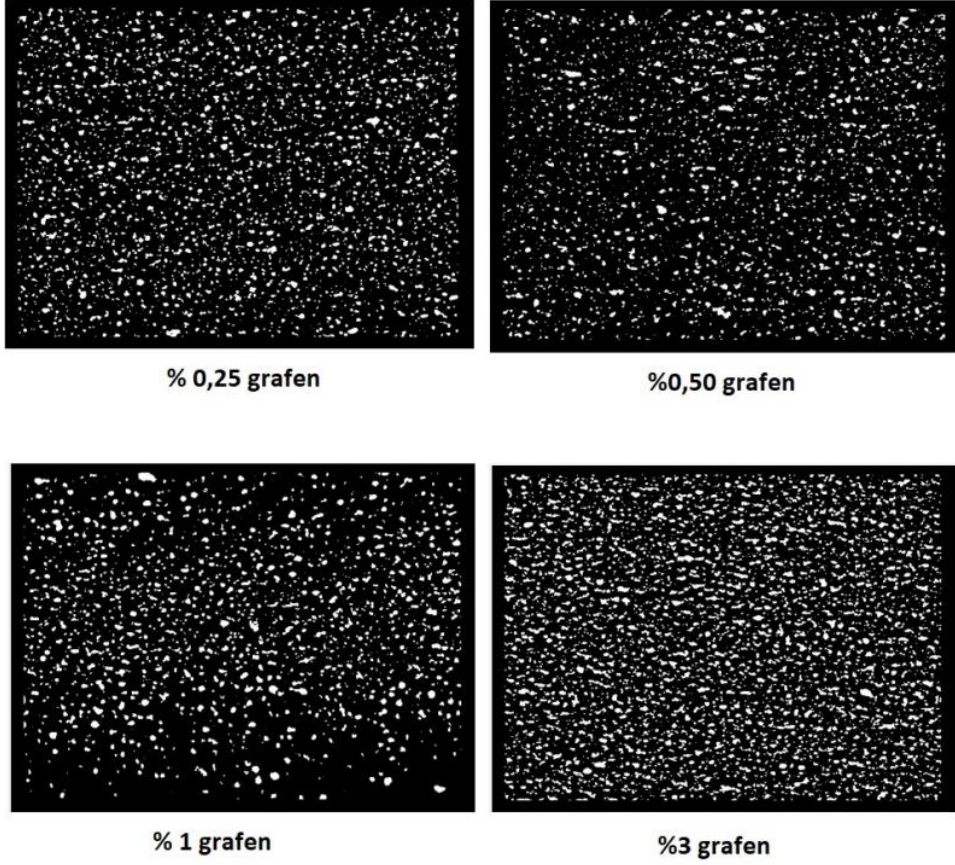
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Çekme Deneyi Sonuçları

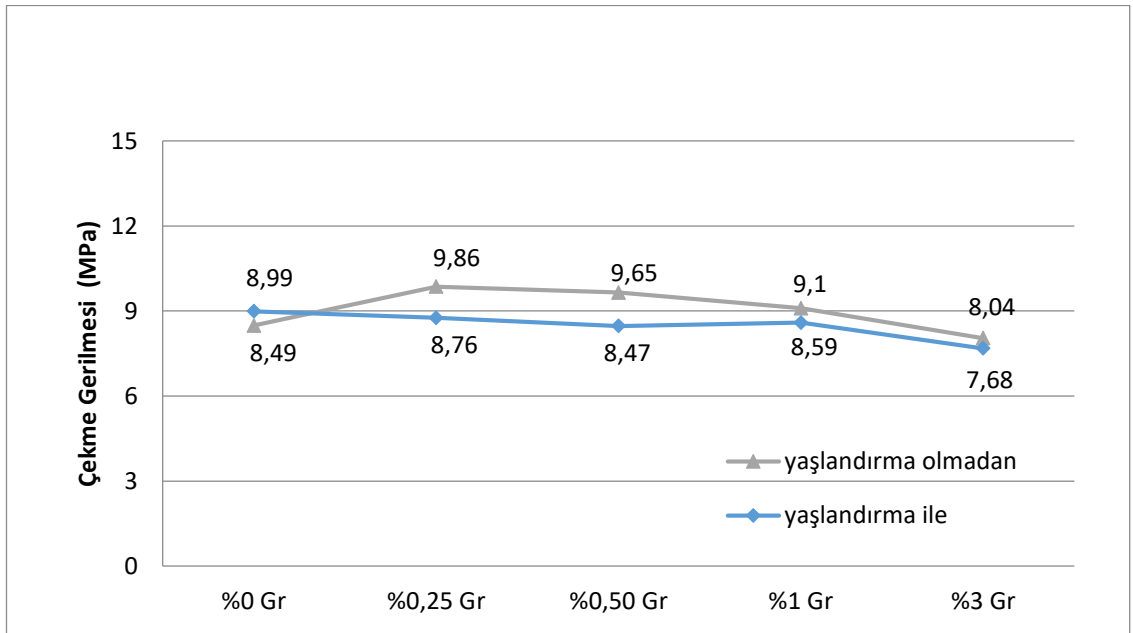
Çekme deneyi sonuçlarına göre, Şekil 4.2 de verilen gerilme değerleri elde edilmiştir. Buna göre yaşlandırma yapılmamış numunelerde grafen ilavesi %0,25 olan oranda maksimum dayanım değerine ulaşılmıştır ve grafensiz duruma göre yaklaşık olarak %16,14 oranında dayanımda artış elde edilmiştir. % 0,25 oranından sonra grafen ilavesi arttıkça dayanım değeri azalma eğilimi göstermektedir. Minimum dayanım değerine, %3 oranında grafen ilavesiyle ulaşılmıştır ve grafensiz duruma göre yaklaşık olarak %5,3 oranında dayanımda azalma elde edilmiştir.

rGO nun kloropren kauçuğa homojen bir şekilde dağılımı daha yüksek bir arayüzey etkileşimi oluşturur, bu da mukavemetin artmasına katkıda bulunabilir. Bu yorum, yaşlandırma yapılmamış numunelerde grafen ilavesi %0,25 olan orana kadar yapılabilir. Grafen ilave oranı %0,5 ve üzeri değerlerde oluşan düşük mukavemet nedeni ise, rGO'nun homojen bir şekilde kloropren kauçuk matrisine dağılmaması ve böylece zayıf arayüzey bağları oluşmasıdır. Diğer taraftan grafen ilavesi arttıkça, grafen partiküllerinin kauçuk matrisi içerisinde yoğun olarak bulunması da aglomerasyon (birleşme) oluşturması ve bu durumun dayanımı azaltması şeklinde ifade edilebilir.

Bu yorumları Şekil 4.1 de bulunan yaşlandırma yapılmamış numunelere ait olan grafen dağılımları desteklemektedir. Şekilde beyaz renkli parçacıklar grafenler olup, %0,25 oranında hem daha küçük grafen tanecikleri, hem de homojenlik bulunmaktadır. %0,50 grafen oranında ise, grafen taneleri belirli bölgelerde kümelenmiştir. Bu kümelenmeler literatürde bahsedilen aglomerasyonlardır ve mukavemetin azalmasına neden olmuşlardır. %1 ve %3 grafen oranlarında ise, grafen miktarının kauçuk yapı içerisinde daha fazlalaşıp yoğunlaştığı görülmektedir. Özellikle %1 oranında homojen olmayan bir dağılım söz konusu iken, %3 grafen oranında ise, fazla grafen miktarı göze çarpmaktadır. Tüm bu durumlar, mukavemetin azalmasını desteklemektedir.



Şekil 4. 1. Dolgu dağılımı görselleri



Şekil 4. 2. Çekme gerilmesi- indirgenmiş grafen oranı ilişkisi

Şekil 4.2 de ise, % 0,25; 0,50, 1,0 ve 3,0 indirgenmiş grafen ilavesinden sonra; 100 derece, 70 saat iklimatik ortamda bekletilip yaşlandırılan numunelere ait dayanım değerleri de ayrıca verilmiştir. Buna göre grafen ilavesi olmadan yaşlandırma yapılmış numunelerde %5,89 civarında mukavemette artış oluşmuştur. Bu duruma sebep olarak, sıcak yaşlandırma işlemi sırasında kloropren kauçuk molekülleri arasında çapraz bağlar oluşması ve bu bağların, moleküller arasında daha sıkı bir bağ oluşturmasına ve malzemenin daha yüksek mukavemete sahip olmasına neden olduğu söylenebilir (Ha-Anh ve Vu-Khanh, 2005).

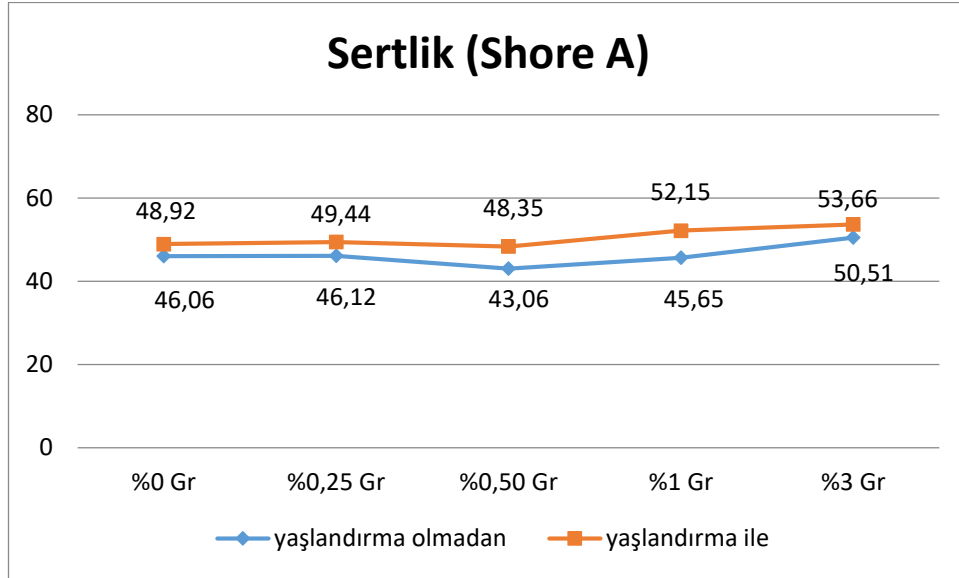
Diğer taraftan, grafen ilavesi sonrası yapılan sıcak yaşlandırma işlemi dayanımı düşürmüştür. Dayanım azalma değerleri, % 4,48-% 12,28 arasında değişim göstermektedir. Bu azalmanın sebebi olarak; yaşlandırma işlemi sırasında, kauçuk malzemelerin polimer zincirlerinin bozunması ve bu durumun moleküler yapıdaki zayıflamaya ve çapraz bağların kopmasına yol açarak mukavemetin azalması gösterilebilir (Li ve diğ., 2018).

4.2. Sertlik Deneyi Sonuçları

Sertlik deneyi sonuçlarını, çekme deneyi sonuçlarıyla beraber değerlendirmek gerekmektedir. Kloropren kauçuk matris içerisinde kullanılan indirgenmiş grafen oksit takviyeleri sayesinde elde edilen kauçuk kompozit malzemenin, mukavemet değişimi ile sertlik değişiminin doğru orantılı bir şekilde değişimi beklenir (Maya ve diğ., 2018).

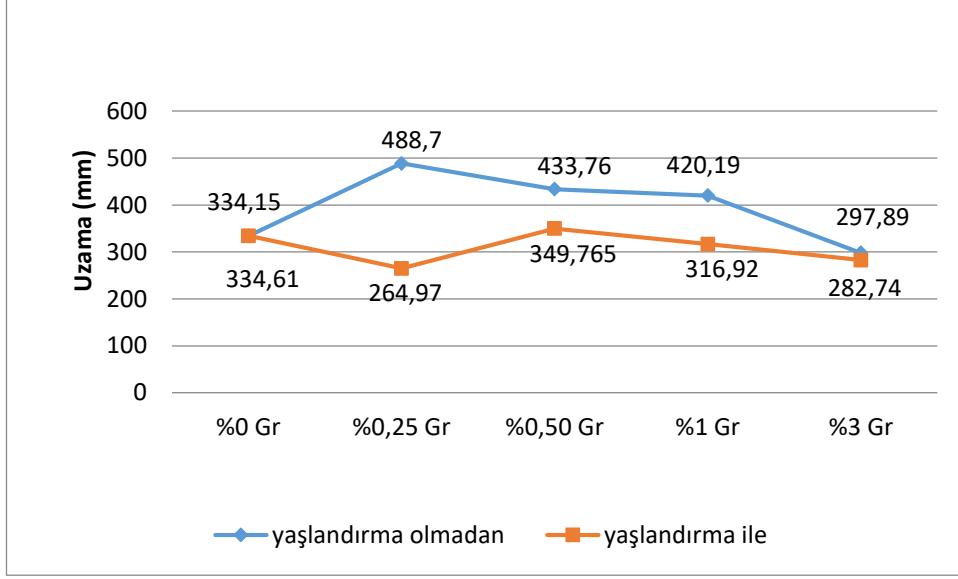
Bu durum çalışmamız da %0,5 grafen ilavesine kadar gözlemlenmektedir, indirgenmiş grafen miktarındaki artış sertlikte düşük bir artış oluşturmuştur. %0,50 rGO ilavesi ve sonrasında ise, hem mukavemetin sertlikle beraber azalması, hem de mukavemet arttıkça sertliğin azalması beklenmeyen bir durumdur. Çünkü, RGO, yüksek yüzey alanı ve yüksek mekanik özelliklere sahip bir malzemedir ve kloropren kauçuk matrisiyle etkileşime girerek matriste mekanik güçlendirme sağlar (Maya ve diğ., 2018). Fakat çalışmadaki bu beklenmeyen değişim, RGO miktarının artması durumunda, parçacıklar arasında kümelenme oluşmasıyla sertlik ve mukavemette birbirine uyumlu olmayan sonuçlar ortaya çıkarmıştır [%1 ve %3 oranları]. Bu kümelenmenin başka bir sebebi

olarak da, üretim esnasında rGO nun kauçuk içerisinde homojen bir karışma oluşturmaması da olabilir.



Şekil 4. 3. Sertlik- indirgenmiş grafen oranı ilişkisi

Yaşlandırma sonucu, elde edilen sertlik değerleri yorumlandığında, yaşlandırma olmadan ki duruma göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Kauçuk ürünler, üretimi yapıldıktan en az 24 saat sonra sertlik ölçümleri yapılır. Bu sertlik ölçümlerinde çıkan değerler, ortalama bir yıl sonra ürünlerde 2-3 shore arasında bir sertlik artışına neden olur. Yaşlandırma testinde ise, üründe meydana gelen bu sertlik artışı hızlandırılmış olur. Ürünün maruz kaldığı 100 OC de 70 saat bekletilme işleminde, bu sebepten dolayı sertlik artışı oluşmuştur. Kauçuk malzemelerin polimer zincirleri, sıcaklık etkisiyle birbirleriyle bağlanır. Böylece, malzemenin esnekliğini azaltır ve sertliğini artırır.



Şekil 4. 4. Uzama- indirgenmiş grafen oranı ilişkisi

Genel olarak uzama değerlerinde, malzeme sertliğindeki artış ve ısı yaşlandırmadan kaynaklı olarak uzama değerlerinde düşme gözlemlenmektedir. Grafen ilavesi ve yaşlandırma olmadan elde edilen uzama sonuçlarına göre, en iyi uzama değeri %0,25 oranıyla elde edilirken, aynı oranda yaşlandırma sonrası en düşük uzama değeri elde edilmiştir.

5. SONUÇ

Nano malzeme katkılı kauçuk malzemeler, son yıllarda malzeme bilimi ve teknolojisinde büyük bir öneme sahip olmaktadır. Bu nano malzemelerden indirgenmiş grafen ise, mekanik özellikleri iyileştirmesi nedeniyle özellikle otomotiv endüstrisinde lastikler, conta, keçe ve süspansiyon parçaları gibi elemanlarda kullanılması dolayısıyla dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada, %0,25, %0,50, %1 ve %3 oranlarında indirgenmiş grafen oksit nano malzemenin kloropren kauçuğa eklenmesiyle nano takviyeli bir kompozit malzeme üretilmiş ve nano malzeme oranının mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada ayrıca nano takviyeli kauçuk malzemeye yaşlandırma işlemi uygulanarak mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Yaşlanma işlemi, malzemenin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerinde zamanla meydana gelen değişiklikleri ifade eder. Literatür incelendiğinde indirgenmiş grafen katkılı kloropren kauçuk malzemenin yaşlanma özelliklerinin incelenmediği görülmüştür. Bu amaçla çalışmada kauçuk malzeme, 100 derece, 70 saat iklimik ortamda bekletilerek yaşlandırılmıştır. Sonuç olarak, kauçuk malzemelerde yaşlanma süreci önemlidir çünkü özellikle otomobillerde kullanılan malzemenin, dayanıklılığını ve güvenilirliğini etkilemektedir.

Elde edilen sonuçlar ile indirgenmiş grafen takviyesinin kloropren kauçuğun çekme dayanımını iyileştirebileceği fakat bunun indirgenmiş grafen takviyesi oranına göre değişiklik göstereceğine ulaşılmıştır. En iyi çekme dayanımı değerine ise, % 0,25 indirgenmiş grafen oranıyla ulaşılrken, %3 oranıyla en düşük dayanım değeri elde edilmiştir. Çalışmada nano malzemenin kauçuk malzeme içerisinde homojen dağılımının önemi de gözlemlenmiştir. Homojen bir karışım oluşturulmadığı takdirde mekanik özelliklerin olumsuz yönde etkilendiği ve ayrıca belirli bir nano malzeme oranından sonra yine mekanik özelliklerin azaldığı görülmüştür.

Nano katkılı kauçuk malzemelerin malzeme bilimi açısından önemi; yenilikçi malzeme tasarımı, geliştirilmiş performans ve ileri teknolojilerin geliştirilmesi gibi birçok alanda büyük potansiyeller sunmasıdır. Bu malzemelerin özellikleri ve uygulama alanları,

malzeme bilimi araştırmalarında ve endüstriyel uygulamalarda sürekli olarak keşfedilmekte ve geliştirilmeye devam etmektedir. Bununla beraber, otomotiv sektöründe daha güvenli, dayanıklı, yakıt verimli ve konforlu araçlar üretme hedefine ulaşma amacıyla nano katkılı kauçuk malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

Arabacı Çetin, T. N.2022. Doğal ve stiren bütadien kauçuklarda grafen etkisinin incelenmesi. *Yüksek lisans tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Samsun.

Aslan, B. 2022. Grafen-takviyeli nanokompozitlerin içyapı ve mekanik özellikleri arasındaki ilişkinin araştırılması. *Yüksek Lisans Tezi*, Bursa Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilimdalı, Bursa.

Barros, N. , Freitas, F.L.S., Valera, T. S. (2022). Compatibility, mechanical, and rheological properties of graphene oxide-containing ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) compounds. *Express Polymer Letters*, 16 (11), 1145–1160.

Bekin Açar, S. 2021. Stiren-Bütadien Kauçuğun Özelliklerinin Farklı Nanodolgularla Geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, Yalova Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Polimer Malzeme Mühendisliği ABD, Yalova.

Boşnak, B. 2010. Kauçuktan yarı mamül üretim teknolojileri. *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında, İstanbul.

Dağdeviren Akan, G. 2022. Farklı vulkanizasyon sistemlerinin epdm kauçukların pişme etkinliğine, fiziksel ve dinamik özelliklerine etkilerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, İstanbul.

Durmuş Başdemir, Y. 2022. Karbon siyahı tipinin ve vulkanizasyon sisteminin yeni nesil etilen propilen dien monomer (epdm) elastomerlerinin statik ve dinamik mekanik özelliklerine etkisi. *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Ankara.

Ercan Kalkan, M. 2022. Doğal kauçuk/bütadien kauçuk harmanlarının fonksiyonel hibrit nanoparçacıklar ile takviye edilmesi ve özelliklerinin incelenmesi. *Doktora tezi* Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli

Ergüler, N. 2011. Kauçuk karışımlarında bitkisel yağların plastikleştirici etkisinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı. Sakarya.

Ha-Anh, T, Vu-Khanh, T. (2005). Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging, *Polymer Testing*, 24(6), 775-780. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2005.03.016>.

Ketikis, P., Klonos, P., Giannakopoulou, T., Kyritsis, A., Trapalis, C., Tarantili, P. (2022). The effect of graphene on the cross-linking process of EPDM and the properties of the obtained elastomers. Athens.

Korkmaz, F. 2022. Kauçuk takozların zaman alanında davranışının modellenmesi ve analizi. Yüksek Lisans Tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa.

Kuru, G. 2022. Farklı oranlarda grafen içeren elastomerlerin mekanik, dinamik ve termal özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Samsun.

Li, F. Z., Gao, Guo, B. (2018). Investigation of Ageing Behaviour of Nitrile-Butadiene Rubber with Added Graphene in an Accelerated Thermal Ageing Environment, *Chemistry in Industry*, 67 (1-2), 29-37. <https://doi.org/10.15255/KUI.2017.042>.

Li, Z., An, D., He, R., Sun, Z., Li, J., Zhang, Z., Liu, Y., Wong, C. (2023). The design of crosslinks in different vulcanized systems to improve crack growth resistance for carbon black/graphene oxide/natural rubber composites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6 (82).

Lu, Z., Hu, Y. , Zhang, B., Zhang, G., Guo, F., Jiang, W. (2022) . EPDM/GO composite insulation for anti-migration of plasticizers. *Journal of Polymer Research*, 29(385).

Malas, A., Kumar Das, C. (2015). Effect of graphene oxide on the physical, mechanical and thermo-mechanical properties of neoprene and chlorosulfonated polyethylene vulcanizates. *Composites Part B: Engineering*, 79, 639-648. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.04.051>.

Maya, M.G. , Soney C. G., Thomasukutty J., Kailas, L., Sabu T. (2018). Development of a flexible and conductive elastomeric composite based on chloroprene rubber, *Polymer Testing*, 65, 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.12.006>.

Mensah, B., Konadu, D. S., Agyei-Tuffour B., (2022). Effects of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide on the Mechanical and Dielectric Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber and Ethylene-Propylene-Diene-Monomer Blend. *International Journal of Polymer Science*, 2022. <https://doi.org/10.1155/2022/8038386>.

Mumcu, B. 2022. Grafen Oksit/Diatomit Ve İndirgenmiş Grafen Oksit/Diatomit Nanokompozitlerin Sentezlenmesi, Karakterizasyonu Ve Sulu Çözeltilerden U(VI) İyonların Gideriminde Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı, İzmir.

Mutlu, G. 2019. Yüzeyine grafen film kaplanmış karbon fiber epoksi ileri kompozitlerin üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyomühendislik ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Çanakkale.

Özal, T. 2022. Farklı yöntemlerle sentezlenen indirgenmiş grafen oksitlerin karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknolojiler Ana Bilim Dalı, Ankara.

Raef, M., Razzaghi-Kashani, M. (2019). The role of interface in gas barrier properties of styrene butadiene rubber-reduced graphene oxide composites. *Polymer*,182. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.121816>.

Sarfraz M, Liaqat WA, Ali M, Qaiser AA.(2023) Graphene-integrated thermoplastic vulcanizates: Effects of in-situ vulcanization on structural, thermal, mechanical and electrical properties. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. 39(2),181-194. doi:10.1177/14777606221147928

Şahin, B. 2022. Epdm kauçuk esaslı hidrofilik kompozitler. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya.

Şahin, B. 2022. Grafen katkılı aramid esaslı kompozit malzemelerin mekanik ve balistik özelliklerinin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanobilim ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı, Afyon.

Şahin, E.F.2022. Doğal kauçuk/bütadien kauçuk esaslı elastomerik malzemelerin hazırlanması, karakterizasyonu ve raylı sistem araçlarında birincil süspansiyon titreşim sönümlenme elemanı olarak kullanımının incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Polimer Bilimi Ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı, Ankara.

Şen, Ö. 2022. Grafen ve aramid takviyeli epoksi matrisli hibrit kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Endüstriyel Tasarım Mühendisliği Anabilim Dalı, Karabük.

Tıprıdamaz, S.2016. Makine mühendisliği anabilim dalı atık taşıt lastiklerinden elde edilen piroliz ürünlerinin kauçuk karışımlarının özelliklerine etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Aksaray Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Aksaray.

Verhaeghe, G., & Hilton, P. (2004). Laser welding of low-porosity aerospace aluminum alloy. In Proceedings of the 34th International MATADOR Conference: Formerly The International Machine Tool Design and Conferences (pp. 241-246). Springer London.

Wilk, J., Smusz, R., Filip, R. et al. (2020). Experimental investigations on graphene oxide/rubber composite thermal conductivity. *Sci Rep*, 10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72633-z>

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin ÖZGÜL
Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa / 02.01.1981
Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Durumu

Lisans: Erciyes Üniversitesi Makine Mühendisliği
Yüksek Lisans: Uludağ Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Dorukmak Ltd. Şti.

İletişim (e-posta): hozgul16@gmail.com

Yayınları:

“Üç Boyutlu Üretim Tekniği Kullanılarak Üretilen Numunelerin Çekme ve Eğilme Kuvvetleri Açısından Karşılaştırılması, 2020”

“Punta Kaynağı İle Birleştirilen Alüminyum Sac Malzemenin Mekanik Özelliklerinin Karşılaştırılması, 2018”