



**KARBON ESASLI NANO KATKILAR İLE ELEKTRİK İLETKEN
ELASTOMER NANOKOMPOZİTLER GELİŞTİRİLMESİ: STATİK VE
TEKRARLI DİNAMİK YÜKLER ALTINDA ELEKTRİKSEL, FİZİKSEL
VE MEKANİK KARAKTERİZASYONU VE ALGILAMA
PERFORMANSININ BELİRLENMESİ**

Hasan KASIM



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KARBON ESASLI NANO KATKILAR İLE ELEKTRİK İLETKEN
ELASTOMER NANOKOMPOZİTLER GELİŞTİRİLMESİ: STATİK VE
TEKRARLI DİNAMİK YÜKLER ALTINDA ELEKTRİKSEL, FİZİKSEL VE
MEKANİK KARAKTERİZASYONU VE ALGILAMA PERFORMANSININ
BELİRLENMESİ**

Hasan KASIM

Prof. Dr. Murat YAZICI
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA – 2018

TEZ ONAYI

Hasan KASIM tarafından hazırlanan "KARBON ESASLI NANO KATKILAR İLE ELEKTRİK İLETKEN ELASTOMER NANOKOMPOZİTLER GELİŞTİRİLMESİ: STATİK VE TEKRARLI DİNAMİK YÜKLER ALTINDA ELEKTRİKSEL, FİZİKSEL VE MEKANİK KARAKTERİZASYONU VE ALGILAMA PERFORMANSININ BELİRLENMESİ" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Murat YAZICI

- Başkan** : Prof. Dr. Murat YAZICI
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fak.,
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Prof. Dr. Bülent EKER
Namık Kemal Üniversitesi, Ziraat Fakültesi,
Biyosistem Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞAN EKER
Yıldız Teknik Üniversitesi, Mühendislik
Fakültesi,
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Behiye KORKMAZ
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
- Üye** : Dr. Öğr. Üyesi Barış ERKUŞ
Bursa Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

İmza

İmza

İmza

İmza

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Ali BAYRAM
Enstitü Müdürü

2...11...2018

U.Ü. 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.

26/10/2018

Hasan KASIM

ÖZET

Doktora Tezi

KARBON ESASLI NANO KATKILAR İLE ELEKTRİK İLETKEN ELASTOMER NANOKOMPOZİTLER GELİŞTİRİLMESİ: STATİK VE TEKRARLI DİNAMİK YÜKLER ALTINDA ELEKTRİKSEL, FİZİKSEL VE MEKANİK KARAKTERİZASYONU VE ALGILAMA PERFORMANSININ BELİRLENMESİ

Hasan KASIM

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Murat YAZICI

Bu çalışmada, karbon esaslı nano-dolgu malzemeleri kullanarak, iletken elastomer nanokompozit malzemeler geliştirilmesi: statik, anlık ve tekrarlı dinamik yükler altında elektriksel, fiziksel ve mekanik karakterizasyon ve algılama performansının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Çalışma iki adımda gerçekleştirilmiştir. Birinci adımda karbon siyahı dolgulu kauçuk karışımları belirli formülasyon dahilinde hazırlanmış, kalenderlenmiş, çeşitli kesme açılarında kord ipleri ile takviye edilerek kompozit malzemeler oluşturulmuştur. Hazırlanan nanokompozitin yorulma ömrünü etkileyen parametrelerin Taguchi yöntemi ile tespit edilmesi ve yorulma ömrünün tayin edilmesi sonrasında, en uygun proses şartları tespit edilerek ikinci aşamaya geçilmiştir. Bu adımda, iletken dolgu maddeleri olarak bilinen karbon allotroplar (karbon siyahı, grafit, grafen, karbon nanotüp v.s) ile güçlendirilmiş elastomer nanokompozitler hazırlanmıştır. Söz konusu nanokompozitlere:

(a) Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerine, fiziksel, rheolojik, iç yapı analizi ve çevrimli yükler altında elektriksel özelliklerinin tespiti deneyleri, (b) Geliştirilen grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin çevrimli yüklemeler altında çatlak oluşumuna bağlı olarak hissetme performanslarının geliştirilme deneyleri, (c) Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu grafit kauçuk nanokompozitlerinin sabit bir genlik altında yorulma davranışlarının elektriksel olarak karakterize edilmesi deneyleri ile hem seri üretime yönelik üretim şartlarını hem de uygulama alanları ilişkilendirilerek incelemeler gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kord bezi, kauçuk, kord bezi oranı, iletken dolgu malzemeleri, yorulma ömrü, elastomer, grafen, grafit, karbon nanotüp, karbon allotropları, uzama, hissetme performansı, elektriksel iletkenlik, sabit genlik, direnç
2018, xv + 200 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

THE DEVELOPMENT OF CONDUCTIVE ELASTOMER NANOCOMPOSITE MATERIALS USING CARBON-BASED NANO-FILLING MATERIALS: PROGRESS ON ELECTRICAL, PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION AND SENSING PERFORMANCE UNDER STATIC AND CYCLIC DYNAMIC LOADS

Hasan KASIM

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

Supervisor: Prof. Dr. Murat YAZICI

In this study, the development of conductive elastomer nanocomposite materials using carbon based nano-filling materials: development on electrical, physical and mechanical characterization and sensing performance under static, instantaneous and repetitive dynamic loads is aimed. The study was carried out in two steps. In the first step, carbon black filled rubber blends were prepared in a certain formulation, reinforced with calendered cord yarns at various cutting angles to form composite materials. After determination of the parameters affecting the fatigue life of the prepared nanocomposite by Taguchi method and determination of the fatigue life, the optimum process conditions were determined and the second step was reached. In this step, elastomer nanocomposites reinforced with carbon allotropes (carbon black, graphite, graphene, carbon nanotube and etc.) known as conductive fillers are prepared. Such nanocomposites include:

(a) The physical, rheological, internal structure analysis of cord fabric / graphene filled rubber nanocomposites and tests for determination of electrical properties under cyclic loads, (b) Experiments to improve the sensory performance of the developed graphene filled rubber nanocomposites due to crack formation under cyclic loading, (c) Experiments to characterize the fatigue behavior of modified and unmodified multi-walled carbon nanotube filled graphite rubber nanocomposites under a constant amplitude have been carried out by correlating both the production conditions for series production and application areas.

Key words: Cord fabric, rubber, cord bead ratio, conductive filler materials, fatigue life, elastomer, graphene, graphite, carbon nanotube, carbon allotrope, elongation, sensing performance, electrical conductivity, constant amplitude, resistance

2018, xv + 200 pages.

TEŐEKKÖR

Akademik hayatım boyunca üzerimde çok büyük emekleri bulunan, bilgi ve tecrubesini hiçbir zaman esirgemeyen, bu tezin oluşmasında önemli katkılarda bulunan değerli danışman hocam Sn. Prof. Dr. Murat YAZICI'ya, tez çalışmalarım esnasında her türlü laboratuvar imkânlarından yararlanmamıza olanak tanıyan Pega Otomotiv Yönetimine ve Arge Çalışanlarına, sağladığı mali ve teknik destekten dolayı EMSA Nanoteknoloji Enerji San. ve Tic. A.Ő'ne teşekkürlerimi sunarım.

Hasan KASIM
26/10/2018



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Kauçuk Karışımları ve Önemi.....	3
2.2 Karışım Malzemelerine Giriş.....	4
2.2.1 Elastomerler.....	4
2.2.2 Doğal kauçuklar.....	4
2.2.3 Sentetik kauçuklar.....	6
2.2.4 Termoplastik elastomerler.....	7
2.2.5 Peptizerler.....	8
2.2.6 Aktivatörler.....	9
2.3 Dolgu Malzemeleri.....	9
2.3.1 Tek boyutları ile anılan nano dolgu malzemeleri.....	11
2.3.2 İki boyutlu olarak bilinen nano dolgu malzemeleri.....	13
2.3.3 Üç boyutlu nano dolgu malzemeleri.....	16
2.3.4 Güçlendirici ve güçlendirici olmayan dolgu malzemeleri.....	16
2.4 Proses Kolaylaştırıcılar.....	17
2.5 Plastikleştiriciler.....	18
2.6 Hızlandırıcılar.....	20
2.7 Bozunma Önleyici Kimyasallar.....	21
2.7.1 Antioksidanlar.....	22
2.7.2 Antiozonantlar.....	22
2.8 Pişirici Kimyasallar.....	23
2.8.1 Kükürt.....	23
2.8.2 Kükürt vericileri pişirici kimyasallar (sülfür taşıyan kimyasallar).....	24
2.8.3 Peroksitler.....	25
2.8.4 Reçine tipi pişirici kimyasallar.....	26
2.8.5 Metal oksit pişirici kimyasallar.....	26
2.9 Özel Amaçlı Katkılar.....	27
2.9.1 Şişirici kimyasallar.....	27
2.9.2 Silan bağlayıcı ajanlar.....	28
2.9.3 Antistatik ajanlar.....	28
2.9.4 Alev geciktiriciler.....	28
2.10 Kauçuk İşleme Ekipmanları.....	29
2.10.1 Karıştırıcılar.....	29
2.10.2 İki silindirli açık karıştırıcılar.....	29
2.10.3 Kapalı karıştırıcılar.....	29
2.10.4 Sürekli karıştırıcılar.....	30
2.11 Farklı Dolgu Tiplerine Göre Elastomer Nanokompozit Oluşturma.....	30
2.11.1 Karbon nanotüp dolgulu kauçuk kompozitler.....	31
2.11.2 Fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüpler.....	32

2.12	Karbon Nanotüpler ile Çalışılan Elastomerik Matrisler.....	34
2.13	Doğal Kauçuk ile Yapılan Çalışmalar.....	34
2.14	Sentetik Kauçuklar ile Yapılan Çalışmalar.....	37
2.15	Grafit ile Çalışılan Elastomerik Matrisler.....	40
2.15.1	Grafit temel yapı ve elde etme yöntemleri.....	40
2.15.2	Grafit ve Nanoyapılar.....	43
2.16	Kauçuk/Grafit Nanokompozitleri.....	44
2.17	Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitler.....	48
2.18	Grafit, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit ve Grafen.....	49
2.18.1	Grafen oksit sentezi ve indirgenmiş grafen oksit.....	50
2.18.2	Grafenin sentezi.....	51
2.18.3	Kimyasal buhar birikimi (CVD).....	51
2.18.4	Termal olarak grafenin ayrıştırılması.....	52
2.18.5	Çözelti içerisinde grafenin ayrıştırılması.....	53
2.18.6	Diğer yöntemler.....	53
2.19	Karakterizasyon Teknikleri.....	54
2.19.1	X-ışını kırınımı (XRD).....	54
2.19.2	Raman spektroskopisi.....	55
2.19.3	X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	56
2.19.4	Mikroskopik analiz.....	56
2.20	Grafenin Elektriksel Özellikleri.....	57
2.21	Termal Özellikler.....	57
2.22	Mekanik Özellik.....	58
2.23	Grafen Kauçuk Nanokompozitleri.....	58
2.23.1	İmalat yöntemleri.....	58
2.23.2	Çözelti içerisinde ara katmanların lateks ile karıştırılması.....	58
2.23.3	Yumuşatarak karıştırma.....	59
2.23.4	Kürlenme davranışı.....	60
2.23.5	Mikroskopi.....	61
2.23.6	Mekanik özellikler.....	63
2.23.7	Çekme özellikleri.....	64
2.24	Termal Davranış.....	67
2.25	Elektriksel Özellikler.....	68
2.26	Söz Konusu Dolgu Maddelerinden Beklentiler.....	71
2.27	Takviye Edici Nano Dolgu Malzemelerinin Rolü.....	73
2.27.1	Parçacık büyüklüğü.....	73
2.27.2	Kauçuk-dolgu etkileşimi.....	73
2.27.3	Dolgu-dolgu etkileşimleri.....	75
2.27.4	Dolgu yapısı ve şekli.....	76
2.27.5	Takviye dolgu malzemesinin konsantrasyon ve kürlenmeye etkisi.....	77
2.27.6	Matris içinde dolgu dispersiyonu.....	77
2.27.7	Mikromekanik bağlanma.....	78
2.27.8	Fiziksel ve kimyasal etkileşimler.....	78
2.28	Nano Dolguların Yüzey Modifikasyonu.....	79
2.29	Elastomerlerde Nano Dolgu Malzemelerine İlişkili Problemler.....	80
2.29.1	Dispersiyon (dağılma).....	80
2.29.2	Düşük mekanik özellikler.....	81
2.30	Kauçuk Nanokompozit Modelleme Denemeleri.....	83

2.30.1	Polimer ağ katkısı: kauçuk davranışı modelleme	83
2.30.2	Dolgu katkısının kompozite etkisi	85
2.30.3	Dolgu-dolgu ve dolgu-matris etkileşimleri	90
3.	MATERYAL VE YÖNTEM	92
3.1	Çalışmanın Birinci Adımında Kullanılan Malzemeler	93
3.1.1	Astar kauçuk karışımı	94
3.1.2	Kord bezi tipleri	98
3.1.3	Deney tasarımı	99
3.1.4	Malzeme üretimi ve numune hazırlama	100
3.1.5	De Mattia yorulma testinin teorik alt yapısı	103
3.1.6	Deneysel hazırlık	105
3.2	Çalışmamızın İkinci Adımında Hedeflenen Çalışmalar	106
3.3	Kord bezi/Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler (A,B)	107
3.3.1	Malzeme üretimi ve numune hazırlama	108
3.3.2	Deneysel hazırlık	110
3.4	Modifiye ve Modifiye Edilmemiş MWCNT Dolgulu Grafit/Kauçuk Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler (C)	112
3.4.1	Deneysel hazırlık	116
4.	BULGULAR	118
4.1	Çalışmanın Birinci Adımında Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları	118
4.2	Numunelerde Meydana Gelen Hasar Tipleri	121
4.2.1	Çentik kökünde gerilme yoğunlaşma miktarı	121
4.2.2	Deney numunelerinde çatlak oluşumu	126
4.2.3	Deney numunelerinde kopma meydana gelmesi	127
4.2.4	Deney numunelerinde katlar arası ayrılma meydana gelmesi	128
4.2.5	Deney numunelerine göre elde edilen araştırma sonucu	129
4.3	Çalışmanın İkinci Adımında Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları	131
4.3.1	Kord bezi/grafen dolgulu nanokompozitlerin çevrimli yükler altında elektriksel özelliklerinin tespitine ait test sonuçları	131
4.3.1.1	Yoğunluk testleri	131
4.3.1.2	Sertlik testleri	131
4.3.1.3	Bası testleri	132
4.3.1.4	Çekme testleri	133
4.3.1.5	Yırtılma testleri	134
4.3.2	Vulkanizasyon karakteristikleri	136
4.3.3	NGP/NG nanokompozitleri SEM karakterizasyonu	137
4.3.4	Elektriksel karakterizasyon	139
4.3.5	Tekrarlı yüklemeler altında elektriksel karakterizasyon deneyleri	141
4.3.6	Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerinin çevrimli yükler altında çatlak oluşumuna bağlı hissetme performanslarının tespitine ait test sonuçları	145
4.3.7	Test koşulları ve örnek geometrisi	145
4.3.8	Karakterizasyon teknikleri ve SEM mikroyapıları	147
4.3.9	Nano dolgu sisteminin kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi	149
4.3.10	Gerinin algılama mekanizması	152
4.3.11	Çatlak algılama ve elektromekanik yanıt	156
4.3.12	Tekrarlı yüklemeler altında elektriksel karakterizasyon deneyleri	172
5.	TARTIŞMA ve SONUÇ	181

5.1	Yorulma Ömrünü Etkileyen Parametrelerin Deneysel Tespit Edilmesi	181
5.2	Kord bezi/Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitlerin Geliştirilerek Çevrimli Yükler Altında Elektriksel Özelliklerinin Tespit Edilmesi (A)	182
5.3	Geliştirilen Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitlerin Çevrimli Yüklemeler Altında Çatlak Oluşumuna Bağlı Olarak Hissetme Performanslarının Geliştirilmesi (B).....	183
5.4	Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Dolgulu Grafit Kauçuk Nanokompozitlerinin Sabit Bir Genlik Altında Yorulma Davranışlarının Elektriksel Olarak Karakterize Edilmesi (C)	184
KAYNAKLAR		186
ÖZGEÇMİŞ		200



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
MH	Maksimum Tork
ML	Minimum Tork
ts2	Yanma Süresi
t90	Vulkanizasyon Süresi
σ_c	Nanokompozit İletkenlik
σ_f	Dolgu İletkenliği
\emptyset	Dolgu Hacmi Oranı
\emptyset_c	Sızdırma Eşiği
t	Ölçekleme Sabitidir
c	Partikül Şeklindeki Dolgu Maddesinin Hacim Oranı
E	Young Modülü
Ef	Dolgulu Şekilde Vulkanize Edilmiş Young Modülü
Eg	Dolgunsuz Şekilde Vulkanize Edilmiş Young Modülü
f	Şekil Faktörü
A	Takviye Faktörü
α	En-boy oranı
D	Dağılmış Parçacıklarla Dolu Bir Kİarışımında Yayılma Yeteneği
D0	Amorf Polimerin Yayılma Yeteneği
G	Kesme Modülü
Gc	Kimyasal Çapraz Bağların Katkısına Bağlı Kesme Modülü
Ge	Dolaşma Yoğunluğuna Bağlı Kesme Modülü
T	Sıcaklık
N	Birim Hacim Başına Aktif Zincir Sayısı
f*	Çekme Testinde Tanımlanan Mooney Oranı
ζ	Dolgu Malzemesi Şekline Bağlı Faktör
Mc	Kompozit Modülü
Mm	Matris Modülü
R	Direnç
Ro	Başlangıç Direnci
I	Akım
V	Voltaj

Kısaltmalar Açıklama

CNT	Karbon Nanotüp
SWCNT	Tek Duvarlı Karbon Nanotüp
MWCNT	Çok Duvarlı Karbon Nanotüp
FMWCNT	Fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nano tüp
UFMWCNT	Fonksiyonlaştırılmamış çok duvarlı karbon nanotüp
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopi
TEM	Transmisyon Elektron Mikroskobu

HR-TEM	Yüksek Çözünürlüklü Transmisyon Elektron Mikroskobu
XRD X	Işını Kırınımı
XPS X	Işını Spektrometresi
CVD	Kimyasal Buhar Birikim Yöntemi
EPD	Elektroforetik Biriktirme Yöntemi
CB	Karbon Siyahı
VGC	Viskozite Yerçekimi Sabiti
FCM	Farrel sürekli karıştırıcılar
LCM	Uzun sürekli karıştırıcılar
G	Grafit
GN	Grafit nanoparçacıkları
EG	Genişletilmiş Grafit
GO	Grafen Oksit
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
CRGO	Kimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit
TRGO	Kimyasal İndirgenmiş Grafen Oksit
NGP	Grafen
MLG	Çok Katmanlı Grafen
FGS	Pul pul Ayrıştırılmış Grafen
CNF	Fullerenler ve karbon nanofiberleri
NR	Doğal Kauçuk
SBR	Stiren Bütadien Kauçuk
DBP	Dibutil Ftalat
HAF	Fırın Tipi Karbon Siyahı
RVE	Temsili Hacim Elemanı
EHM	Eşdeğer Homojen Ortam
FM	Son Karıştırma İşlemi
DOE	Deney Tasarımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2. 1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı (Frantara 1989)	5
Şekil 2. 2. Doğal kauçuğun izomer formları (Frantara 1989).....	5
Şekil 2. 3. Karbon allotroplarının oluşumunun şematik gösterimi (Galimberti M. ve ark. 2016'dan değiştirilerek alınmıştır)	11
Şekil 2. 4. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı nanotüpler (MWCNT) (Sisanth K.S. ve ark. 2017'den değiştirilerek alınmıştır)	12
Şekil 2. 5. Grafen tabakalarının termal olarak çözülmesinin şematik gösterimi (Oriparambil S.N.G. ve ark. 2016'dan değiştirilerek alınmıştır)	14
Şekil 2. 6. 3D dolgu malzemelerin şematik gösterimi (Thomas S. ve ark. 2017'dan değiştirilerek alınmıştır)	16
Şekil 2. 7. Hızlandırıcıların kürlenme karakteristikleri: A, tiuramlar; B, Ditiyokarbamatlar; C Sülfenamidler; D, Tivazoller; E, Guanidinler. I. bölüm scorch zamanını, II. bölüm vulkanizasyon süresini, III. bölüm çapraz bağların kısalma süresini temsil eder (Hong S.W. 2000)	21
Şekil 2. 8. Sülfür vulkanizasyonunun şematik temsilini göstermektedir (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)	23
Şekil 2. 9. Peroksit kürlenmesinin şematik bir temsili (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)	26
Şekil 2. 10. Farklı geometrilere sahip çeşitli dolgu türlerinin yüzey alanı/hacim oranları	43
Şekil 2. 11. Grafitin kristallografik yapısı (Kolluri D.K. ve ark. 2007'den değiştirilerek alınmıştır.)	44
Şekil 2. 12. Grafitin üç boyutlu yapısı (Malas A. 2017).....	49
Şekil 2. 13. Grafit oksit (A), kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit-CRGO (B) ve termal olarak indirgenmiş grafen oksit-TRGO (C) sentezinin şeması (Malas A. 2017).....	51
Şekil 2. 14. Grafit oksit ve indirgenmiş grafen oksitleri gösteren XRD grafik örneği (Marcano D.C. ve ark. 2010).....	54
Şekil 2. 15. Farklı katman sayısına sahip grafen levhalarının raman spektrumu (A), (B) 532 nm'lik bir uyarım lazer dalga boyu kullanılarak 2B bandı Raman spektrumu uydurma eğrileri (a) tek katmanlı grafen, (b) iki katmanlı grafen, (c) az tabakalı grafen, (d) grafit (Liu K. ve ark. 2012).....	55
Şekil 2. 16. GO (A) ve grafene (B) ait C1s'in yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (Ding J. ve ark.2014)	56
Şekil 2. 17. FESEM görüntüsü NaBH ₄ indirgenmiş grafen oksidi (A) ve (B) mika üzerindeki L-AA indirgenmiş GO'nun AFM görüntüsü dokunma modu, (C) AFM görüntüsünün profil yüksekliği, (B, C) (Zhang J. ve ark. 2010).....	57
Şekil 2. 18. Farklı grafen yüklemeleri ile NR ve GE/NR nanokompozitlerin kür eğrileri (Wu J. ve ark. 2013)	61
Şekil 2. 19. Kürlenme eğrilerinden belirlenen vulkanizasyon parametreleri üzerine grafenin yüklenmesinin etkisi.(A) Karalama süresi, optimum iyileştirme süresi ve kavurma süresi ile optimum süre arasındaki fark; (B) minimum ve maksimum tork (ΔS) arasındaki fark(Wu J. ve ark. 2013).....	62
Şekil 2. 20. Değişken olarak FGS içeriğine sahip NR/FGS nanokompozitlerin TEM görüntüleri: (A) 0.1 phr ve (B) 0.5 phr. [153] Telif hakkı 2012, Elsevier'in	

izni ile çoğaltıldı. (C) ve (D) TEM görüntülerini farklı büyütmede göstermektedir. (Xing W. ve ark. 2014).....	63
Şekil 2. 21. (A) rGO ve GO içeren NR nanokompozitleri için dolgu yüklenmesinin bir fonksiyonu olarak direnç değişim grafiği. (B) SBR'deki MLGS konsantrasyonunun (ağırlıkça %) bir fonksiyonu olarak elektriksel iletkenlik değişim grafiği.(Kim J.S. ve ark.2011)	70
Şekil 2. 22. Dolgu malzemesi uzunluğunun takviye faktörü A üzerindeki etkisi (Denklem 2.13), ters dolgu en boy oranı ve dolgu-matris modül oranı Ef/Em fonksiyonunun devrik bir fonksiyonu olarak gösterilmesi. (Christensen R.M. 2007).....	88
Şekil 3. 1. Elastomer nanokompozit karışımlarının hazırlanmasına ait şematik gösterim.(www.billas.com.tr/site/index.php/urunler/teknik-hamur).....	93
Şekil 3. 2. Kullanılan elastomer malzemelerin karışım öncesi fotoğrafları.....	96
Şekil 3. 3. Elastomer nanokompozit karışımlarının hazırlanmasına ait şematik gösterimi	98
Şekil 3. 4. Kompozit malzemelerin, kauçuk kaplı kord bezinden farklı kesme açlarına göre hazırlanışı	101
Şekil 3. 5. Kompozit malzeme katlarının dizilişinin gösterilmesi	101
Şekil 3. 6. Numune hazırlama akış şeması.....	102
Şekil 3. 7. a) De Mattia numune ölçüleri (ASTM D430-06) b) Pişirme kalıbı c) Sıcak pres	103
Şekil 3. 8. Basit eğilme altında U çentikli plağın uç kısmındaki gerilme (Pilkey 1997)	105
Şekil 3. 9. De Mattia test cihazı ve numune bağlantısı	106
Şekil 3. 10. Kullanılan Grafen malzemelerin SEM fotoğrafı (https://nanografi.com/graphene)	107
Şekil 3. 11. (a) İki silindirik açık karıştırıcı, Farklı türde nanokompozitlerin istiflenmesi (b)	109
Şekil 3. 12. Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozit malzemelerin üretimi: a) 0,8 mm inceltirilmiş nanokompozit levhaları b) Bir kalıp içinde sıcak presleme altında kord bezi kaplama işlemi c) Vulkanize olmuş Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozit levha.....	110
Şekil 3. 13. Dört farklı içerik için Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerinin içerikleri	111
Şekil 3. 14. a) Üretilen çekme testi numune örnekleri, b) Çekme numunesi kesme kalıbı.	111
Şekil 3. 15. Elektrik karakterizasyonu deney düzeneği	112
Şekil 3. 16. FEF N 550 karbon siyahı (a), Grafit partikülleri (b), FMWCNT/UFMWCNT karbon nanotüp (c) SEM görüntüleri (TÜBİTAK BUTAL 2018)	114
Şekil 3. 17. Altı farklı içerik için hazırlanan elastomer nanokompozit malzemenin dolgu içerikleri	115
Şekil 3. 18. Proses içindeki dolgu akış çizgileri.....	115
Şekil 3. 19. Elektriksel karakterizasyon numunesi ve ölçüm düzeneği	116
Şekil 3. 20. Elektriksel karakterizasyon ölçümleri deney düzeneği.....	117
Şekil 4. 1. Çatlak başlangıç yeri kord uçlarının simülasyonu (Kapucu O.A., 2018). ...	119
Şekil 4. 2. Naylon fiber takviyeli elastomer matris kompozitlerinin stres aralığı vs yorulma ömrü eğrisi (Lee B.L. ve ark., 1997).....	121

Şekil 4. 3. Basit eğilmeye maruz kalan kiriş görünümü	122
Şekil 4. 4. Numunenin deplasman görünümü (TS 132'den değiştirilerek alınmıştır) ..	123
Şekil 4. 5. Farklı derecelerdeki kord bezi takviyeli numunelerde De Mattia cihazında uygulanan aksenal kuvvet-deplasman verileri	123
Şekil 4. 6. Deney numunesi kesit alanı görünümü.....	124
Şekil 4. 7. Zamana bağlı gerilme değişimi.....	126
Şekil 4. 8. Deney numunesi (1) üzerinde meydana gelen çatlak oluşumu.....	127
Şekil 4. 9. Deney numunesi (4) üzerinde meydana gelen kopma oluşumu	128
Şekil 4. 10. Deney numunesi (9) üzerinde meydana gelen katlar arası ayrılma	129
Şekil 4. 11. Basma test sonuçları	132
Şekil 4. 12. Yükleme boşaltma (histeresis) test sonuçları.....	133
Şekil 4. 13. Yarı statik çekme testi sonuçları	134
Şekil 4. 14. Yırtılma testi sonuçları.....	135
Şekil 4. 15. Yırtılma test numuneleri a) GRF01 b) GRF04 c) GRF08 d) Örneklerin tipik çatlak başlangıcı ve yayılma yolunun detayı.....	136
Şekil 4. 16. NR/NGP nanokompozitlerin yüzeylerinin SEM mikrografileri a) Temel Kauçuk Karışım NR b) 4 phr NGP takviyeli NR/NGP nanokompoziti.....	138
Şekil 4. 17. NR/NGP nanokompozit matrisi/Kord bezi laminatların SEM mikrografıları	139
Şekil 4. 18. Kord bezi takviyesiz NR/NGP nanokompozitlerinin NGP oranına ilişkin ölçülen elektrik direncinin karşılaştırılması	140
Şekil 4. 19. Kord bezi takviyeli NR/NGP nanokompozitlerinin NGP oranına ilişkin ölçülen elektrik direncinin karşılaştırılması.	141
Şekil 4. 20. Elektriksel direnç ölçümü sırasında tekrarlı yükleme deney koşulları	142
Şekil 4. 21. Karbon siyahı dolgulu NR (BR00) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değişim ölçümleri.....	143
Şekil 4. 22. 1 phr NGP dolgulu NGP/NR (GRF01) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değişim ölçümleri.....	144
Şekil 4. 23. 4 phr NGP dolgulu NGP/NR (GRF04) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değişim ölçümleri.....	144
Şekil 4. 24. 8 phr NGP dolgulu NGP/NR (GRF04) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değişim ölçümleri.....	145
Şekil 4. 25. (a) Test örneği geometrisi ve (b) problemlerin yerleşim şeması	146
Şekil 4. 26. CB/NR nanokompozit SEM görüntüleri. (a) İç yapı, (b) partikül boyutları	147
Şekil 4. 27. NR/NGP nanokompozit SEM görüntüleri (c, d) GRF01, (e, f) GRF04 (g, h) GRF08	148
Şekil 4. 28. Daha yüksek büyütme oranında GRF01 nanokompozitlerin SEM görüntüleri	149
Şekil 4. 29. Kauçuk dolgu maddelerinin şematik gösterimi dağılımı ve etkileşim mekanizması (a) BR00, (b) GRF01, (c) GRF04, (d) GRF08.....	150
Şekil 4. 30. Kauçuk dolgu maddelerinin şematik gösterimi, gerilme altında dağılımı ve etkileşim mekanizması (a) Uzatılmış bağ, (b) Kauçuk dolgu maddesi etkileşimi, (c) Boşluklar ve ayrılma, (d) Kayma etkisi	152

Şekil 4. 31. Gerilim değerlerine bağlı olarak direnç geçişlerinin değişimi (a) GRF04 için çatlak olmadan %5 uzamada direnç değişim davranışı (b) GRF04 için çatlama olmaksızın %20 uzamada direnç değişimi davranışı.....	153
Şekil 4. 32. Gerilim uyarılı uzama ve büzülme şematik gösterimi: Uzamadaki gerilme değerleri: % 0 (0, başlangıç pozisyonu),% 4,8 (1),% 10,6 (2),% 18,6 (3),% 20 (4) mm ve uzama değerlerinde azalma: %15,9 (5), %6,4 (6), %2,7 (7), %0 (8, başlangıç pozisyonu)	154
Şekil 4. 33. Uzama ve büzülme sırasında dolgu maddelerinin ve matrislerin etkileşimlerinin gösterilmesi, (a) Sınırlar, (b) Uzamadaki NGP ve CB dolgu maddeleri arasındaki ayrılmalar, (c) Hareket sırasında dolgu arasında kalan kauçuk nedeniyle direnç artışı.....	155
Şekil 4. 34. Farklı gerilme değerleri ve farklı çatlak boylarında direnç ölçümünün gösterimi.....	156
Şekil 4. 35. Vulkanize edilmiş numuneler üzerinde çatlak boylarına göre yapılan elektriksel testler: (a) t0 (20 mm), (b) t8 (2,5 mm), (c) t4 (5 mm), (d) t2 (10 mm).	157
Şekil 4. 36. GRF01 için direnç değişim davranışı (a) çatlak yok, (b) çatlak boyutu 2,5mm, (c) çatlak boyutu 5mm, (d) çatlak boyutu 10mm.....	159
Şekil 4. 37. Çatlak uzunluğuna bağlı direnç değişimleri (a) GRF01, (b) GRF04, (c) GRF08	160
Şekil 4. 38. Numunelerin iletkenli ağı oluşum davranışı	161
Şekil 4. 39. GRF08 için direnç davranışları (a) çatlak yok, (b) çatlak boyu 2,5 mm, (c) çatlak boyu 5 mm, (d) çatlak boyu 10 mm.....	164
Şekil 4. 40. Basma test sonuçları	166
Şekil 4. 41. Yükleme boşaltma (histeresis) test sonuçları.....	167
Şekil 4. 42. Yarı statik çekme testi sonuçları	168
Şekil 4. 43. NR/NGP nanokompozitlerin yüzeylerinin SEM mikrografileri a)Temel Kauçuk Karışım NR b) 4 phr NGP takviyeli NR/NGP nanokompoziti.....	170
Şekil 4. 44. NR/MWCNT nanokompozitlerin yüzeylerinin SEM mikrografileri a) R01, b) R04, c) R07, d) R10, e) R13, f) R16.....	171
Şekil 4. 45. %10 uzama durumunda NR/MWCNT nanokompozitlerin elektriksel karakterizasyon test sonuçları	173
Şekil 4. 46. %10 bası durumunda NR/MWCNT nanokompozitlerin elektriksel karakterizasyon test sonuçları	174
Şekil 4. 47. %10 uzama ve bası durumunda NR/MWCNT nanokompozitlerin elektriksel karakterizasyon test sonuçlarının karşılaştırması.....	175
Şekil 4. 48. R01 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu	176
Şekil 4. 49. R04 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu	177
Şekil 4. 50. R07 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu	177
Şekil 4. 51. R10 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu	178
Şekil 4. 52. R13 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu	178
Şekil 4. 53. R16 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu	179
Şekil 4. 54. Ölçülen direnç değişimlerinin tüm test ve numuneler için karşılaştırması	180
Şekil 5. 1. Taguchi parametrelerinin yorulma ömrü üzerine etkisi.....	182

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2. 1. Fulleren, Karbon nanotüp ve Grafenin teorik ve deneysel özellikleri (Song K. 2014)	15
Çizelge 2.2. Proses kolaylaştırıcı kullanımının faydaları (Rubber Handbook, 2001)	18
Çizelge 2.3. Farklı petrol bazlı yağların VGC sabiti ve anilin noktası (Thomas S. ve ark. 2017)	19
Çizelge 2.4. Hızlandırıcıların kimyasal ve fonksiyonel özelliklerine göre sınırlandırılması (Hong S. W. 2000).....	20
Çizelge 2.5. Çapraz bağlayıcı kimyasalların karşılaştırılması (Rodgers B. ve ark. 2000)	21
Çizelge 2.6. Amin ve fenolik bazlı antioksidanlar (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.).....	22
Çizelge 2.7. Çeşitli antiozonant türleri (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.).....	22
Çizelge 2. 8. Farklı sülfür vulkanizasyon sistem türleri (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.).....	24
Çizelge 2. 9. Genel olarak kullanılan kükürt verici malzemeler (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.).....	25
Çizelge 2. 10. SBR nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması. (Schopp S. ve ark. 2014).....	66
Çizelge 3. 1. Kauçuk karışımı reçete içeriği.	94
Çizelge 3. 2. SVR10 doğal kauçuğunun karşılaştırmalı özellikleri (www.unctad.org, www.astletterubber.com, www.r1international.com)	95
Çizelge 3. 3. SBR 10 sentetik kauçuğunun karşılaştırmalı özellikleri (www.relflex.in/styrenebutadienerubber, www.petroblack.com ve www.astletterubber.com/sr/sbr.html)	95
Çizelge 3. 4. CBR 1203 sentetik kauçuğunun temel özellikleri.(www.elkimkauçuk, www.sibur-int.com)	96
Çizelge 3. 5. Kord bezlerinin fiziksel ve mekaniksel özellikleri	98
Çizelge 3. 6. Çalışmada kullanılmasına karar verilen parametreler ve seviyeleri.	99
Çizelge 3. 7. Taguchi deney tasarım sonuçları.	100
Çizelge 3. 8. Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan formülasyon ve katkı maddeleri.	108
Çizelge 3. 9. MWCNT katkılı Grafit/kauçuk nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan katkı maddeleri ve formülasyonlar.	113
Çizelge 4. 1. ASTM D 430 numune değerlendirme kriterleri (ASTM D 430-06)	120
Çizelge 4. 2. Üretilen basma ve çekme numunelerinde sertlik değişimi	131
Çizelge 4. 3. Sıkıştırma-gevşeme yüklemesi sırasında absorbe edilen enerji.....	133
Çizelge 4. 4. NR karışımlarının vulkanizasyon sertleşme özellikleri (* MH = maksimum tork, ML = minimum tork, ts2 = scorch süresi, t90 = optimum vulkanizasyon zamanı).	137
Çizelge 4. 5. Bütün nanokompozitlerin mekanik özellikleri.....	150
Çizelge 4. 6. Üretilen basma ve çekme numunelerinde sertlik değişimi.	166
Çizelge 4. 7. Sıkıştırma-gevşeme yüklemesi sırasında absorbe edilen enerji.....	168

Çizelge 4. 8. Karışımların vulkanizasyon sertleşme özellikleri (* MH = maksimum tork, ML = minimum tork, ts2 = scorch süresi, t90 = optimum vulkanizasyon zamanı).....	170
Çizelge 5.1. Yorulma ömrü test sonuçları.....	181



1. GİRİŞ

Kauçuk nanokompozitler, son yıllarda hem akademik hem de endüstriyel araştırmalarda artan bir ilgi yakalamıştır. Bir nanokompozit, kapalı fazın boyutu en az bir nano ölçeye sahip yani 1 ila 100 nanometre (nm) değerinde bir kompozit olarak kabul edilir. Nanokompozitler, yüksek yüzey alanlarına ve belirgin en-boy oranlarına bağlı olarak, konvansiyonel mikron büyüklüğündeki elyaflar içeren matrislere kıyasla daha yüksek performans göstermektedirler. İyileştirilmiş özellikler (rijitlik, mukavemet, kopmaya karşı daha az uzama, çatlak büyümesi ve yırtılmaya karşı daha iyi direnç, termal kararlılık, elektrik iletkenliği nihayetinde, aşınma, dinamik ve yorulma özelliklerinin çeşitli modifikasyonları) geleneksel sistemlere kıyasla çok daha düşük katkı konsantrasyonları ile elde edilmektedir.

Kauçuk karışımı hazırlama, ticari alanda kullanılan ve üretilen kauçuk ürünler için performans, üretim, çevre ve maliyet gerekliliklerini karşılamak üzere uygun elastomer ve diğer bileşen kombinasyonlarını seçme ve karıştırmanın çok disiplinli ve karmaşık bir bilimdir. Kullanılabilir bir kauçuk karışımında bulunan malzemelerin kombinasyonunun geliştirilmesi, mühendislik, kimya, fizik, matematik ve polimer bilimlerini içeren birçok disiplin ile bütünleşiktir. Pek çok durumda klasik bilimsel yöntemler, karışım malzemelerinin etkileşim ve kauçuk bileşiklerden beklenen özellikleri tahmin edebilir. Bununla birlikte, yeni, kullanışlı ve faydalı özellikler üretmek için kauçuk karışımlarını değiştiren yeni malzemelerin keşfi ve geliştirilmesi düzenli olarak yapılmaktadır.

“Nanokompozit” kelimesinin oluşturulmasından çok önce var olan bu nanokompozitler, ilk olarak lastik uygulamasında ampirik bir temelde geliştirilmiştir. Kullanımları, çok özel viskoelastik özellikleri ve aşınma direnci nedeniyle, contalar gibi diğer birçok uygulamaya uzanmaktadır. Yeni nano-dolguların (nanokiller, karbon nanotüpler, grafit, grafen ve çeşitli karbon allotropları) geliştirilmesi ve nano ölçekli karakterizasyon tekniklerinin geliştirilmesi, bu malzemeler için hem kauçuk endüstrisinin hem de araştırma gruplarının ilgisini cezbetmiştir. Nitekim nano ölçekli dolgu maddelerinin geliştirilmesi ile sunulan yeni takviye olanakları, yeni işleme, mikroyapısal

karakterizasyon, mekanik karakterizasyon ve makro/mikro yapı özellik ilişkilerinin anlaşılması ve modellenmesi alanlarında yeni araştırmalara yol açmıştır.

Bununla birlikte, bu formülasyonların her birinin ilgisinin açık bir değerlendirmesi genellikle zordur. Bu esas, dolgulu elastomerin karmaşık davranışından kaynaklanmaktadır. Aslında, takviyenin yanı sıra, çapraz bağlanmış elastomerik matrise küçük boyutlu dolgu maddelerinin dahil edilmesine bağlı, (i) şekil, boyut ve en boy oranı gibi geometrik faktörler, (ii) modül ve esneklik gibi içsel özellikler ve (iii) spesifik yüzey ve yüzey işlemleri gibi çeşitli parametrelerin rol oynadığı bilinmektedir.

Bu tez kapsamında, literatürün gözden geçirilmesiyle, ilk olarak kauçuk karışımlarının formülasyonuna ve hazırlanmasına genel bir bakış, yeni nesil dolgu maddeleri ve özellikleri, bu dolgu maddelerinin tek tek kauçuk karışımlarına etkisi, nihayetinde hibrit formda hazırlanan nanokompozit kauçuğun tipik mekanik davranışlarını, çevrimli ve sabit genlikteki yükler altında elektriksel hissetme davranışları standartlara uygun testler ve geliştirdiğimiz test düzenekleri ile incelendi. Daha sonra ana dolgu parametrelerinin bu özellikleri nasıl etkilediklerini SEM görüntüleri ile gözlemlendi. Özellikle, dolgu-dolgu ve dolgu-matris etkileşimlerinin rolüne odaklanıldı. Aynı zamanda, bu dolgu maddelerinin matris özellikleri üzerindeki etkileri incelendi. Daha sonra, nano-dolgu maddelerinin bu kauçuk nanokompozitlerin mekanik ve elektriksel davranışındaki rolünü açıklamak ve nihayetinde tahmin etmek için geliştirilmiş farklı modelleme yaklaşımları ile desteklendi.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Kauçuk Karışımları ve Önemi

Doğal ve sentetik kauçuklar gibi elastomerler, saf haldeyken amorf yapıda ve viskoelastiktirler. Bu yüzden yetersiz veya eksik mekanik ve termal özelliklere sahiptirler. Bu problemin üstesinden gelmek ve fonksiyonel özelliklerini iyileştirmek için kauçuk matris içerisine çeşitli bileşenler eklenir, bu işlem kauçuk karışımı olarak isimlendirilir. Diğer bir ifadeyle, karışım hazırlama; nihai üründen beklenen fiziksel ve kimyasal özellikleri sağlayacak homojen bir karışımı elde etmek için uygun elastomer ve katkı maddelerinin seçilerek birleştirilmesi bilimidir.

Kauçuk gibi elastomer malzemelerden karışım hazırlamanın temel amaçları şunlardır:

- Nihai ürünün çalışma şartlarındaki gereksinimlerini karşılayacak özellikleri sağlamak,
- Daha iyi proses şartları sağlamak,
- Özellikler ve fiyat arasında bir denge sağlamaktır.

Karışımın proses şartları, elastomerik matrisin yumuşatılması, katkı malzemelerinin homojen bir şekilde karışım içinde dağıtılması ve bunların birleştirilmesi aşamalarını içerir. İyi bir karışım, kauçuk karışımının viskozitesi, çapraz bağ oluşum güvenliği ve kalıplama özellikleri hakkında bir fikir verir. Elastomer malzemedeki beklenen özellikler arasında, sertlik, gerilme özellikleri (kopma mukavemeti, kopmada uzama, modül), yırtılma mukavemeti, aşınma direnci vs. özellikler bulunmaktadır.

Elastomer Bazlı Karışımlara ait Reçete Malzemelerinin sınıflandırılması:

- Elastomerler,
- Çapraz Bağlama Kimyasalları,
- Hızlandırıcılar,
- Aktive ediciler ve geciktiriciler,
- Antioksidan ve antiozonatlar,
- Dolgu Malzemeleri (Güçlendirici veya Maliyet Hedefli)

- Proses kolaylaştırıcılar (Plastikleştiriciler, Yumuşatıcılar, Peptizerler v.s)
- Özel amaçlı malzemeler
- Boyama malzemeleri

Elastomerler, karışım reçetesini oluşturan malzemeler arasındaki malzemeleri listesindeki anahtar bileşendir; bu nedenle her zaman formülasyon listesinin en üstünde yer alır ve toplam reçete ağırlığına göre 100 kısım olarak ifade edilir. Kauçuk ile uğraşanlar genellikle formülasyondaki karışım malzemelerinin ağırlığını ifade etmek için phr (yüz birim kauçuk) terimini kullanırlar.

2.2 Karışım Malzemelerine Giriş

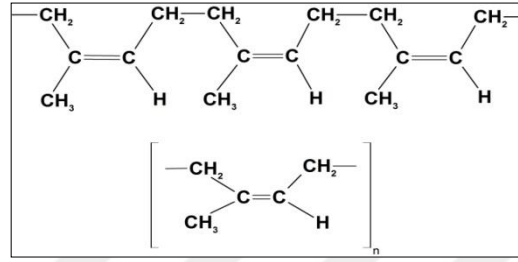
2.2.1 Elastomerler

Elastomer malzemelerin seçimi, çalışma ortamındaki şartların gereksinimlerine, karışımın maliyetine ve proses edilebilme kolaylığına bağlıdır. Elastomerler doğal kauçuk ve sentetik kauçuk olarak iki genel kategoriye ayrılabilir. Doğal kauçuklar (NR), kauçuk ağacının beyazımsı sütünden elde edilir. İşlem sonrası tabaka, blok ve lateks konsantreleri gibi farklı formlarda hazırlanır. Sentetik kauçuklar, petrolün parçalanması ve rafine edilmesinden elde edilen monomerlerden üretilir. Genel amaçlı ve özel amaçlı olarak, doğal kauçuğun dezavantajlarını (yağ direnci, alev direnci ve hava direnci) aşmak için üretilmiştir. Genel olarak kullanılan sentetik kauçuklar stiren-bütadien kauçuk (SBR), polibütadien (BR), nitril kauçuklar (NBR), bütül kauçuklar (IIR), polikloropren kauçuk (CR), silikon kauçuklar (Q), poliüretan, vb. leridir. Çalışmalarımızda hazırladığımız karışım reçetelerinde doğal kauçuk ve sentetik kauçuk birlikte kullanılmıştır.

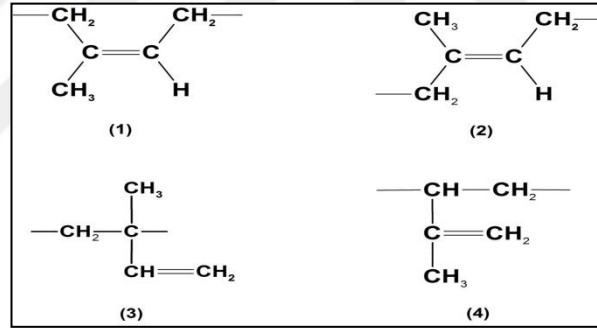
2.2.2 Doğal kauçuklar

Doğal kauçuk (NR), kaynağı Hevea Brasiliensis olarak bilinen kauçuk ağacının gövdesine vida yivi gibi bir kanal açılarak ağacın beyaz olmayan öz suyunun bir kap içinde

toplanması suretiyle elde edilir. Bu peltemsi kıvamdaki doğal kauçuk lateksi, %30 ila %35 arasında kauçuk, %60 sulu serum ve %5 ila 10 arasında yağ asitleri, amino asitler ve proteinler, nişastalar, steroller, esterler ve tuzlar gibi diğer bileşenlerden oluşur. Biyosentez ile elde edilen doğal kauçuk, Şekil 2.1’de gösterildiği gibi cis-1,4 poliizopren (polyisoprene) birimlerinden oluşur. Şekil 2.2.’de gösterildiği gibi içerisinde dört olası izomer bulundurur.



Şekil 2. 1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı (Frantara 1989)



Şekil 2. 2. Doğal kauçuğun izomer formları (Frantara 1989)

Kauçuk partikülleri doğası gereği küreseldir ve partikül boyutu 0,02-2 μ , özgül ağırlığı 0,92 ve pH 7’dir. Doğal kauçuk lateksi, ağaçtan elde edildikten birkaç saat içinde kendiliğinden pıhtılaşır ancak amonyak, formalin vb. gibi pıhtılaşmayı önleyici kimyasallar eklenerek önlenabilir. Doğal kauçuk, çalışmanın amacına bağlı olarak lateks gibi sıvı ya da kuru formlarda kullanılabilir. Çalışmamız için hazırlanan elastomer reçetelerinde her iki tip kauçuk da kullanılmıştır.

Vulkanizasyondan sonra, doğal kauçuğun yüksek mukavemet, yüksek uzama kabiliyeti, düşük sıkışma özelliği, yüksek aşınma direnci vardır. Aynı zamanda soğuk akışa karşı

iyi bir dirence sahiptir ve -57°C kadar işlev görebilir. Sentetik kauçuk ile karşılaştırıldığında, esneklik açısından üstündür, ancak zayıf ortam ve ozon direnci, düşük yağ ve yakıt direnci, sınırlı yüksek sıcaklık dayanımına sahiptir. Doğal kauçuk esas olarak lastiklerde kullanılır ve farklı uygulamalar için diğer sentetik kauçuklarla karıştırılabilir. NR' nin cam geçiş sıcaklığı (T_g) yaklaşık -70°C ' dir ve yapısı cis-1,4-polyizoprendir (2-metil-1,3-butadien). Doğal kauçuk, karışıma iyi yırtılma, çekme, aşınma ve yapıştırma özellikleri kazandırır. Dinamik gerilmelerde düşük ısı birikimi ve iyi elektriksel yalıtım özelliklerine sahiptir. Doğal kauçuk genellikle güneydoğu Asya veya Afrika'dan elde edilir.

2.2.3 Sentetik kauçuklar

Sentetik kauçuk terimi, kimyasal sentez ile üretilen kauçuk malzemeler anlamına gelir. Bu malzemeler, petrolün parçalanması ve rafine edilmesinden elde edilen monomerlerden üretilir. Emülsiyon veya çözelti polimerizasyon teknikleriyle dien monomerlerin homo- veya kopolimerleri şeklinde elde edilirler. Polimerizasyon tekniği ve içeriğindeki monomerlerin oranına bağlı olarak piyasada farklı sentetik kauçuk çeşitleri bulunmaktadır. En yaygın monomerler stiren, bütadien, izopren, izobutilen, etilen, propilen ve akrilonitrildir. Sentetik kauçuklar genel amaçlı, özel amaçlı ve ayrıcalıklı sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılmıştır.

Sentetik kauçuklar, izopren (sentetik “doğal kauçuk”), 1,3-butadien (polibütadien kauçuk), kloropren (Neopren), siklik siloksan (silikon kauçuk) ve çapraz bağlama için izopren (bütül kauçuk)’in küçük bir yüzdesine sahip izobutilen içeren çeşitli monomerlerin polimerizasyonundan yapılabilir. Ayrıca, bu ve diğer monomerler çok çeşitli fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikler için çeşitli oranlarda karıştırılabilirler. Örneğin; genel amaçlı bir sentetik kauçuk olan stiren-bütadien kauçuk (SBR) bir stiren ve bütadien kopolimeridir. Akrilikler, klorosülfonlanmış polietilen, klorlu polietilen, epiklorohidrin, etilen-akrilik, etilen-okten kauçuk, etilen-propilen kauçuk, fluoroelastomerler, polinorbornen, polisülfürler, silikon kauçuk, termoplastik elastomerler, üreanlar ve etilen-vinilasetat içeren özel elastomerler için monomerler de vardır.

Genel amaçlı sentetik kauçuklar:

Genel amaçlı sentetik elastomerler esas olarak lastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan genel amaçlı sentetik kauçuklar, Stiren-bütadien kauçuk (SBR), polibütadien kauçuk (PBR) ve poliizopren kauçuk (IR) vb.

Özel amaçlı sentetik kauçuklar:

Birçok uygulamada genel amaçlı elastomerler, hava koşullarına, yağlara, yangına ve yüksek sıcaklıklara karşı yetersiz direnç göstermeleri nedeniyle uygun değildir. Bu gereksinimleri karşılamak için özel amaçlı ve spesifik elastomerler geliştirilmiştir. Özel amaçlı sentetik kauçuklar; Butil Kauçuk (IIR-izobutilen izopren kauçuk), etilen-propilen kauçuk (EPM/EPDM), Nitril kauçuk (NBR-Akrilonitril butadien kauçuk) ve Polikloropren kauçukları (CR) içerir. Ayrıcalıklı kauçuklar arasında silikon kauçuk (Q kauçuk), etilen-vinil asetat (EVA) kopolimer, florokarbon kauçuk (FKM), klorosülfonlanmış poli-etilen (CSM), poliüretan elastomerler (PU), poliakrilat kauçuklar (ACM) ve polisülfid kauçuk (T)'lar örnek olarak gösterilebilir.

2.2.4 Termoplastik elastomerler

Termoplastik elastomerler, elastomerlerin çalışma şartlarına bağlı özelliklerini ve termoplastik malzemelerin proses edilebilme özelliklerini birleştiren yeni bir malzeme sınıfıdır. Bu malzemeler düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip yumuşak elastomerik kısım ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip kristalleşme yeteneğine sahip sert polimerik kısımlardan oluşur. Termodinamik olarak uyumsuz bu malzemeler termoplastik malzeme olarak tek bir faza ait gibi davranır. Elastomerik kısım ile polimerik kısımın katkı oranları malzemenin esneklik, sertlik, modül vb. gibi özelliklerini belirler. Termoplastik elastomerler düşük sıcaklıklarda iyi özellikler, mükemmel aşınma direnci, sönümleme özellikleri, iyi kimyasal direnç ve kolay işlenebilirlik gibi temel avantajlara sahiptirler. TPE ağırlıklı olarak otomobil endüstrisinde, havacılık ve uzay endüstrisinde, spor aksesuarları gibi geniş bir alanda kullanılırlar.

Termoplastik elastomerler; blok veya parçalanmış kopolimerler, stiren di / triblok kopolimer (SIS, SBS), termoplastik üretan elastomerler (TPE-U), ermoplastik

kopolyesterler (TPE-E), polieter/poliamid blok kopolimerleri (TPE-A), NR/PP karışımları, EPDM/PP karışımları, NBR/PVC karışımları, NBR/ PP karışımları şeklinde örneklere sahiptir.

2.2.5 Peptizerler

Elastomerler, yüksek moleküler ağırlıkları nedeniyle daha işlenme esnasında yüksek viskozite gösterirler, bu nedenle matrislere dolgu maddeleri ve diğer katkı maddelerinin katılması çok zordur. Peptizerler, karışım esnasında polimerlerin oksidatif kauçuk moleküllerinin parçalanma oranını arttırmaya yarayan ve katalizör görevi gören yeniden zincir oluşumunu önleyen kimyasal plastikleştirici malzemeler olarak bilinir. Kauçukların işlenmeye uygun optimum bir viskozite seviyesinde katkı maddelerinin karışım ile birleştirilmesini sağlar. Kauçuk karışımı hazırlanırken viskozite kontrolü, en zorlu parametre olarak değerlendirilir. Kauçuk malzemenin yumuşatılması enerji ve zaman alıcı bir işlemdir ve küçük miktarlarda bile peptitlerin eklenmesi, enerji tasarrufu ve iki silindirli karıştırıcıların kapasitesinin artmasını sağlar. Peptizerler mastikasyon başlangıcında kauçuğa ilave edilir, 0,5 phr veya daha az kullanılır. Bununla birlikte, günümüzde çoğu kauçuk türü doğrudan işleme için uygun bir plastisite ile tedarik edilmektedir. Plastikleştirici bir etkiye sahip olan birtakım bileşikler bilinmektedir, fakat uygulamalardaki beklenen özellikleri dolayısıyla sınırlandırılmaktadır. Kimyasal plastikleştirmeyi mümkün kılan sınırlı sayıda madde endüstriyel ölçekte üretilmekte ve kullanılmaktadır ve çoğu da çoğu zaman sağlığa zararlı etkileri nedeniyle aşamalı olarak dışlanmaktadır.

Bir peptizer temel olarak; sağlık için güvenli, düşük sıcaklıklarda aktif hale gelebilen, kauçuk karışımı içinde kolayca dağılabilen, vulkanizasyon seyrine etki etmeyen ve ucuz olmalıdır. Bu tez kapsamında hazırladığımız reçetelerde kullandığımız doğal kauçuk miktarı düşük olması, karışımı hazırlayan personelin tercihinine bağlı olarak peptizer'e gerek duyulmamıştır.

2.2.6 Aktivatörler

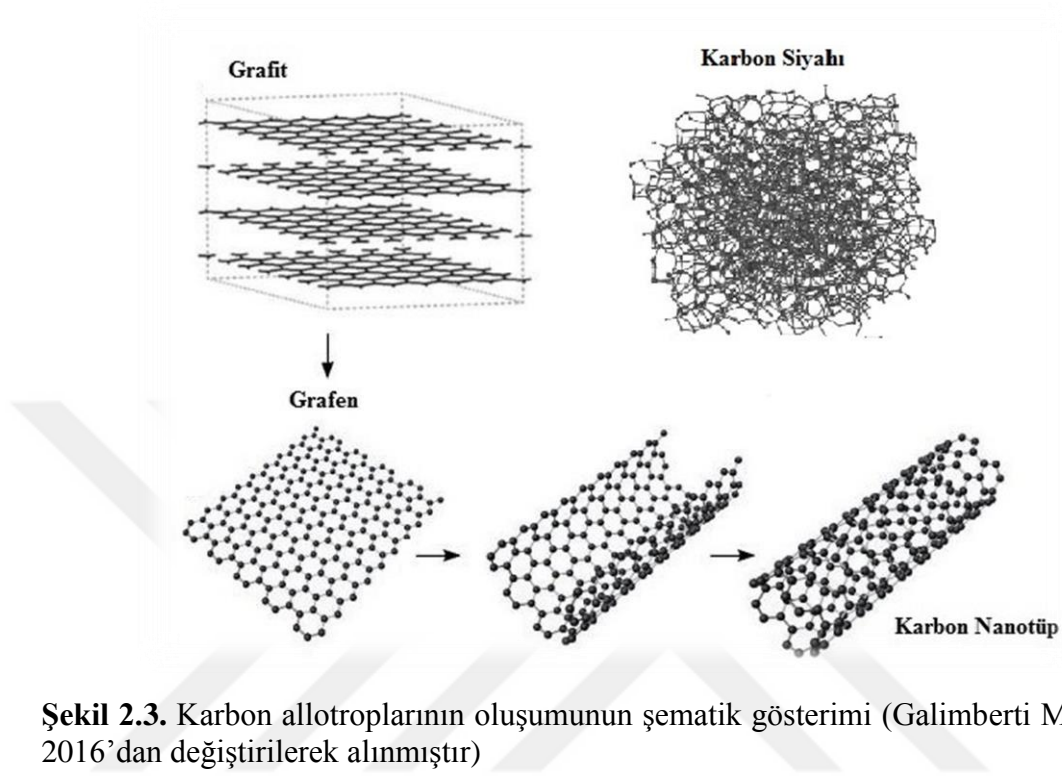
Aktivatörler, önce kauçuk çözücü yapılar oluşturmak için hızlandırıcılarla reaksiyona girerek vulkanizasyon oranını arttıran ve vulkanizasyon süresini (kürleme süresini) azaltan kimyasallardır. Çinko oksit ve sterik asit sistemi, kükürt ile kürlenmiş karışımlarda genel olarak kullanılan aktivatör sistemidir. Çinko oksit genellikle kauçuk matrisinde çözülebilir sabun-çinko stearat oluşturmak için yağlı bir asit (stearik asit) ile birlikte kullanılır. Bir vulkanizasyon aktivatörü olarak çinko oksitin kauçuk içinde çözünür şekle dönüştürmek için yeterli miktarda yağ asidi varlığı gerekmektedir. Sadece doğal kauçuk, bu asitlerin belirli bir miktarını içerir, ancak bu miktar değişir ve genellikle yetersizdir. Çinko oksit normal dozajı 2 ila 5 phr ve stearik asit 1 ila 4 phr'dir. Çinko oksitin parçacık boyutu ne kadar ince olursa, etkinlik o kadar yüksektir. Karışımlarda kullanılan diğer yağlı asitler arasında laurik ve oleik asitler bulunur. Hazırladığımız reçetelerimizde 2,2 phr ZnO ve 2 phr Sterik asit kullanılmıştır.

2.3 Dolgu Malzemeleri

Kauçuk, vulkanizasyon sistemi ve yumuşatıcı işlenip vulkanize edilebilen temel karışımı oluşturur. Kauçuk bileşiklerinin özellikleri, vulkanizasyon sisteminin ve yumuşatıcıların uygun seçimi ile dar sınırlar içinde geliştirilebilir, ancak bu durum teknik kullanım için yeterli değildir. Kristalleşebilen elastomerlerden hazırlanan karışımlar, teknik olarak sınırlı bir kullanıma sahip olmak ile beraber, kristalleşmeyen elastomerlerden yapılan kauçuklar çoğu uygulama için kullanılamayacak kadar kötü mekanik özelliklere sahipler. Dolgusuz karışımlar zorlukla işlenir ve çoğu kullanım alanları için maliyetleri yüksek kalmaktadır. Bu nedenle, kauçuk yarı mamul karışımları, dolgu maddeleri eklenmesiyle kullanım sırasında kendilerinden beklenen şartlara uygun hale getirilebilirler. Dolgu maddeleri, fiziksel özellikleri geliştirmek ve kauçuk karışımının maliyetini optimize etmek için polimer formülasyonuna ilave edilmiş parçacık formunda malzemelerdir. Tüm parçacıklı dolgu maddeleri, kauçuk bileşiklerinin sertliğini ve mukavemetini artırır. Dolgu malzemeleri katı, sıvı veya gaz formunda olabilir. Bu materyallerin uygun seçimi, sadece maliyetleri azaltmada yardımcı olmakla kalmaz, aynı zamanda işleme ve mekanik davranışlar gibi diğer

özelliklerin geliştirilmesine de yardımcı olur. Dolgu maddeleri, kauçuğun doğal özelliklerini korumasının yanında; moleküler ağırlığına, karışım hazırlama tekniğine ve formülasyondaki diğer katkı maddelerinin varlığına bağlı olarak çok önemli fonksiyonlar katar. Bu nedenle, temel özellik gereksinimleri belirlendikten sonra, optimum dolgu malzemesi tipi ve dolgu oranı, maliyet ve performans dengesi açısından belirlenmelidir. Kauçuk karışımının fiziksel özelliklerinde yapılan iyileştirmelerde daha küçük parçacıklı dolgu maddelerinin daha fazla iyileştirme sağladığı görülmüştür. Dolgu maddesinin özelliklere etkisi partikül boyutu ile doğrudan ilişkilidir. Ayrıca, parçacık büyüklüğü, dağılımı ve parçacık şekli kompozit özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Dolgu malzemelerinin yapısı, küreler veya altıgen plakalar gibi kesin geometrik şekillerden düzensiz kürelere kadar uzanır. Yüksek bir en-boy oranına sahip bir parçacık daha küresel olandan daha fazla takviye sahiptir. Geniş bir partikül büyüklüğü dağılımına sahip olan dolgu maddeleri, kauçuk matrisinde daha iyi bir şekilde işlem görürken, dar bir parçacık büyüklüğü dağılımına sahip dolgu maddesinin eşit bir hacmi tarafından sağlanana gören daha düşük bir viskozite sağlar. Parçacıklı doldurulmuş elastomerlerin özellikleri, bileşenlerin özelliklerine, dolgu fazının şekline, sistemin morfolojisine ve polimer ile arayüzey etkileşimlerine göre belirlenir. Nano-dolgu malzemelerinin son zamanlarda kauçuk karışımlarındaki kullanımı, çeşitli özelliklerin gözle görülür bir seviyeye yükseltilmesine yardımcı olmuştur. Ancak nano-dolgu malzemesinin yapısı ve diğer benzer özellikleri nanokompozit karışımından beklenen özelliklerin elde edilmesinde önemli bir rol alır. Boyutlara dayanan çeşitli nano-dolgu türleri aşağıda tartışılmaktadır. Kauçuk endüstrisinde çok çeşitli parçacıklı dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Karbon siyahı, tercih edilen dolgu maddesidir. N880 ve N990 olarak isimlendirilen ve termal olarak üretilmiş karbon siyahları hariç tüm kaliteler, daha iyi aşınma direnci, yırtılma mukavemeti, gerilme mukavemeti ve sertlik gibi özelliklere en yüksek seviyede takviye edilerek kauçuğu güçlendirir. Kauçuk endüstrisinde elastomerleri uzatmak ve/veya güçlendirmek için bir dizi mineral dolgu maddeleri de kullanılmaktadır. Bunlar karbonatlar, killer, silikalar, silikatlar ve talk olarak isimlendirilebilir. Bununla birlikte, karbon siyahı ile karşılaştırıldığında, lastik ve kauçuk endüstrisi tarafından saf olmayan dolgu maddelerinin kullanımı sınırlıdır. Bu çalışmada hazırlanan reçetelerde üç boyutlu olarak nitelendirilen N 550 Karbon Siyahı

ve çeşitli karbon allotroplarından oluşan iki boyutlu ve tek boyutlu dolgu malzemeleri kullanılmıştır.

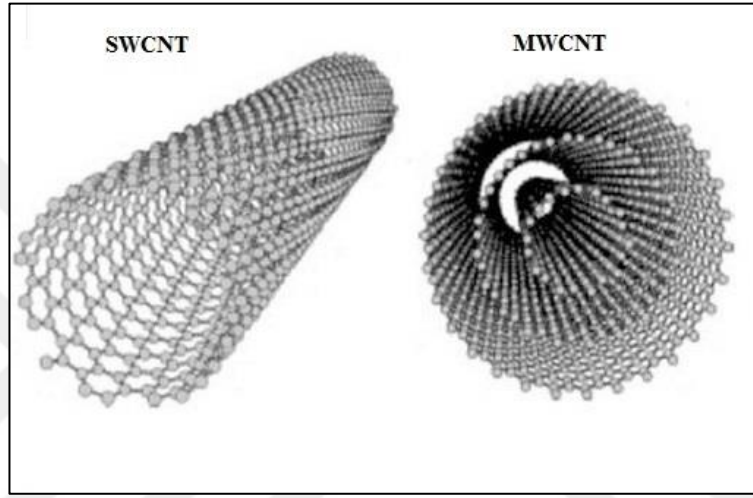


Şekil 2.3. Karbon allotroplarının oluşumunun şematik gösterimi (Galimberti M. ve ark. 2016'dan değiştirilerek alınmıştır)

2.3.1 Tek boyutları ile anılan nano dolgu malzemeleri

Bu dolgu malzemeleri tek boyutta 100 nm ölçüsünden daha küçük bir değere sahip malzemelerdir. Bunlar silindir ya da çubuk şeklindedir. Örnek olarak son dönemdeki araştırma çalışmalarının ana odak noktası olarak karbon nanotüpler (CNT'ler) verilebilir. CNT'ler iki kategoriye ayrılır: Tek duvarlı nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı nanotüpler (MWCNT'ler). SWCNT'ler, 0,4 ila 5,6 nm çapları, birkaç mikrometre uzunlukları ve yaklaşık 1000 birimlik en boy oranı (L / D) olan grafen tabakalarının boru şeklinde kıvrılması ile elde edilmiş karbon allotroplarıdır. Nanotüplerde çaplar birkaç nanometre boyutunda olup; uzunlukları milimetre boyutunda bile ölçülebilir-mektedir. Bu nedenle, bu nanotüpler, yüksek bir boy oranına sahiptir, böylece, küçük bir ağırlık yüzdesi ile polimere yüksek mukavemet kazandırır. MWCNT'lerde yaklaşık 0,34 nm'lik ara katman ayrımına sahip iki veya daha fazla eş

merkezli silindirik grafen tabakalarından oluşur. MWCNT'lerin eş merkezli grafen tabakaları imal edilme yöntemi ve nihai üründen beklentisine göre 50'ye kadar ulaşabilmektedir. SWCNT'ler, yaklaşık olarak 10-100 nm çapa sahip MWCNT'lerden çok daha küçük bir çapa sahiptir. CNT'ler diğer ana-dolgu türleri ile karşılaştırıldığında çok pahalıdır. Buna rağmen, nanotüplerin farklı türleri arasındaki, karbon nanotüpler hafif ve güçlü malzemeler geliştirmek için polimer araştırma alanı ve endüstrisinde en çok kullanılan ve kabul edilenler arasındadır.



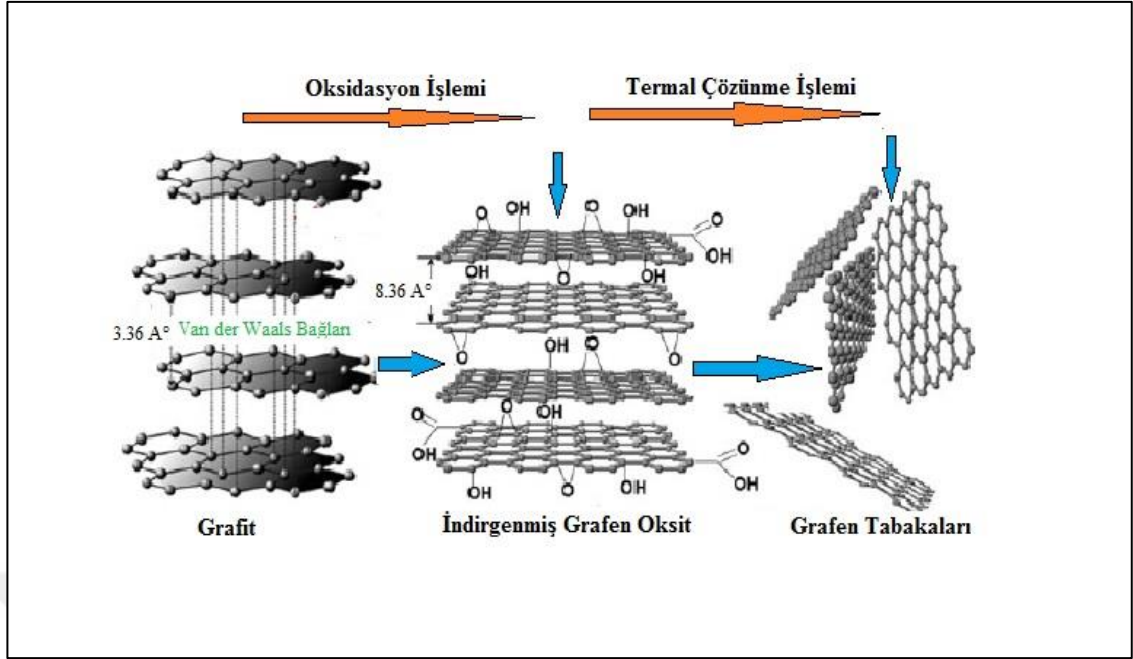
Şekil 2.4. Tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı nanotüpler (MWCNT) (Sisanth K.S. ve ark. 2017'den değiştirilerek alınmıştır)

MWCNT'ler, seri üretim kolaylığı, birim başına düşük ürün maliyeti ve iyileştirilmiş termal ve kimyasal kararlılık gibi özellikleri dolayısıyla SWCNT'lere göre daha fazla avantaj sergilemektedir. Hazırlanan kompozitin mekanik özelliklerin önemli ölçüde artırılması, belirli bir dolgu maddesi konsantrasyonuna kadar gerçekleşir, daha sonra takviye verimliliği, önemli ölçüde azalır. CNT'lerin mükemmel özelliklerine rağmen, takviye malzemesi olarak verimli bir şekilde kullanımı karışım içindeki oranına bağlı olup, sınırlı miktarlarda kullanılabilir. Bu sebeple karbon nanotüplerin arayüzey yapışmasını ve matris içindeki dağılımını iyileştirmek için çeşitli fonksiyonlaştırma işlemleri yapılmaktadır. Fonksiyonlaştırma işlemi için karbon nanotüp ihtiva eden kuartz tüpü silindirik bir fırına yerleştirilerek, 2 saatten fazla bir sürede 450°C'de ve 40 ml/min hava akışı ile oksitlenerek gerçekleştirilebilir. Fonksiyonlaştırma işlemi dağılımı iyileştirir. Yüksek en-boy oranı ve büyük van der Waals etkileşim kuvvetleri nedeniyle,

CNT'ler büyük kümeleşmeler oluşturma, dispersiyonu zorlaştırma ve beklentilerin altında mekanik performans seviyesi oluşturma eğiliminde oldukları için farklı fonksiyonlaştırma yöntemleri uygulanmaktadır. Burada kısaca bahsettiğimiz fonksiyonlaştırma yöntemi kullandığımız malzemelere üretici firma tarafından uygulanan yöntemdir. Çalışmalarımızda MWCNT'lerin farklı çap ve boyutlarında fonksiyonlaştırılmış ve fonksiyonlaştırılmamış malzemeler kullanılmıştır. Kullanılan malzemelere ait detaylı bilgilendirme ilerleyen bölümlerde anlatılmıştır.

2.3.2 İki boyutlu olarak bilinen nano dolgu malzemeleri

Bu malzemeler her iki boyutunda da 100 nm den küçük boyutlara sahip olup, plaka şeklindedirler. Örnek nanokil, grafen, vb. Grafen; tek bir grafit katmanına verilen isimdir. Tek katmanlı grafen, tamamen iki boyutlu bir malzemedir. Kafes yapısının her köşesinde bir tane karbon atomu olan düzenli altıgen dizilişindedir. Benzersiz özelliklere sahip olan bu grafit nanoyapı, 2004 yılında İngiltere'deki Manchester Üniversitesi'nden A. K. Geim tarafından, Rus meslektaşlarıyla birlikte ortaya çıkarılmıştır. Grafit, iki boyutlu grafen malzemeler üzerinde yapılan detaylı araştırmalardan önce, kauçuk uygulamalarında uzun bir geçmişe sahiptir. Grafit, alternatif karbon tabakalarından oluşan katmanlı bir malzemedir. Bu katmanlar arasındaki zayıf Van der Waals kuvvetleri kauçuk endüstrisinde kullanılan mikro ve nano dolgu maddelerinin katlarından ayrılmasını mümkün kılmaktadır. Doğal grafit pulları, üç boyutta atomik olarak düz olarak istiflenmiş bir malzeme oluşturmak için altıgen karbon atomu dizileri içeren katmanlı düzlemlerden oluşan karbonun çok kristalli formlarıdır. Kovalent bağlar, aynı düzlemdeki karbon atomlarını 0,337 nm ile ayrılmış olarak ardışık katmanlar arasındaki Van der Waals kuvvetleri ile bağlar. Çok zayıf Van der Waals kuvvetleri nedeniyle, küçük atomlar, iyonlar ve moleküllerin, genişletilmiş grafit, grafite nano yaprakları ve grafen oluşturmak üzere tabakalar arasında geçiş yapması oldukça kolaydır. Bitişik karbon atomları arasındaki bağ uzunluğu 1,42 Å'dır ve kafes sabiti (a), 2,46 Å'dır (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Grafen tabakalarının termal olarak çözülmesinin şematik gösterimi (Oriparambil S.N.G. ve ark. 2016'dan değiştirilerek alınmıştır)

Grafen bazlı nano dolgular, grafen ve kauçuk polimer matrisi arasında geniş yüzey arayüz etkileşimi sağlar ve doğal kauçuk matrisinin iki boyutlu karbon atomları ağırları arasına girmesini kolaylaştırır. OH veya COOH gruplarının varlığı nedeniyle grafen ve polar/polar olmayan polimerler arasında iyi bir etkileşim vardır. Bu sayede oluşan güçlü ara yüzey etkileşimleri ile esnek elektronik uygulamalarda kullanılacak malzemeler olmuştur. Grafen için diğer bir önemli özellik, serbest hareket elektronlarını, herhangi bir savrulma veya direnç olmaksızın, elektron hareketliliğinin $20000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ kadar yüksek bir seviyeye ulaşabilmesidir. Bu nedenle, bu grafen ya da grafen plakaları mekanik güçlendirmenin yanı sıra elektriksel geliştirme içinde çok fonksiyonlu kompozitlerde vazgeçilmez olmuştur. Çizelge 2.1.'de karbon allotroplarından türetilen mucize malzemelere ait genel mekanik, elektrik ve termal özelliklerini gösterilmiştir.

Çizelge 2. 1. Fulleren, Karbon nanotüp ve Grafenin teorik ve deneysel özellikleri (Song K. 2014)

Properties	Fullerene ^a	SWCNT ^b	MWCNT ^c	Graphite ^d	Graphene ^d
Ölçüler (nm)	~1	Çap ~1 nm, uzunluk 5 cm	Çap 10 - 50 nm	~1 µm	100 nm (düzlemsel ölçüler)
Yoğunluk (g cm ⁻³)	1,65	0,8	1,8	1,9-2,3	2,26
Elastik modül (TPa)	-	Teorik 1,5; Deneysel 0,6-1,5	0,4-0,95 (arc-discharge); 0,01-0,45 (CVD)	~1 (ana eksen boyunca)	~1
Gerilme Mukavemeti (GPa)	-	13-52	11-63 (arc-discharge); 10(CVD)	-	130
Elektrik İletkenliği (S/cm)	10 ⁵	10 ² -10 ⁶	10 ³ -10 ⁵	4000 (düzlemsel), 3,3 (tarafsız eksen)	4000
Elektron hareketliliği (cm ² /(Vs))	0,5-6	10 ⁵	10 ⁴ -10 ⁵	2x10 ⁴	>1,5x10 ⁴
Termal İletkenlik (W/m K)	0,4	3000	3500	3000(düzlemsel) 6 (tarafsız eksen boyunca)	3000
Termal genleşme (10 ⁻⁶ /K)	62	önemsiz	önemsiz	-1 (düzlemsel) 29(tarafsız eksen boyunca)	-1
Termal kararlılık(°C)	600	>700 (havada)	>600(havada)2800 (vakum altında)	450-650 (havada)	kararsız
Spesifik yüzey alanı (m ² /g)	725-1220	>1000	>50	-	2630

^aC60 genel özellikleri burada listelenmiştir.

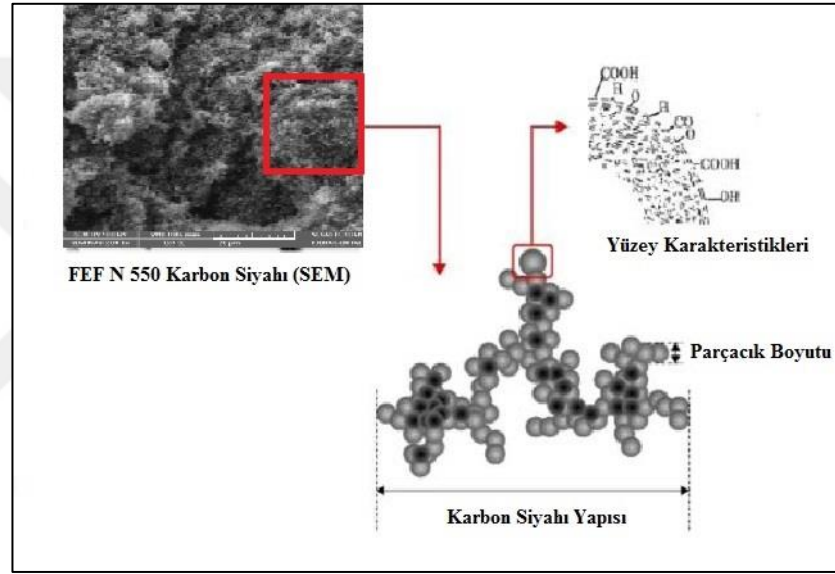
^bKarbon nanotüp demeti içindeki tek duvarlı karbon nanotüpün (SWNT) çekme veya bükme testleri esnasında, taramalı elektron mikroskobu (SEM) veya atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile elde edilmiş değerleridir.

^cCVD ile sentezlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT) daha fazla kusur taşır. Daha düşük mekanik davranışlar sergiler.

^dGrafen, grafit oluşturacak şekilde düzlemsel olarak dizilmiştir, bu nedenle düzlemsel boyutlarda benzer özellikler.

2.3.3 Üç boyutlu nano dolgu malzemeleri

Bunlar her üç boyutta da 100 nm den küçük bir değere sahip, küresel formda dolgu malzemeleridir. Bu nano dolgu malzemeleri sahip oldukları küçük boyutlarından dolayı tek boyutlu ve iki boyutlu nano dolgu malzemelerinden daha fazla avantajlar sunar. Nano dolgu malzemelerine örnek karbon siyahı (CB) ve silika verilebilir. Bu dolgu malzemeleri kauçuk endüstrisindeki farklı uygulamalarda önemli bileşenler olarak kullanılmaktadır. Örneğin Alümina dolgusu, polimerlerde inert dolgu maddeleri ve bazı reaksiyonlarda katalizörler olarak kullanılır.



Şekil 2.6. 3D dolgu malzemelerin şematik gösterimi (Thomas S. ve ark. 2017'dan değiştirilerek alınmıştır)

2.3.4 Güçlendirici ve güçlendirici olmayan dolgu malzemeleri

Dolgular, güçlendirici dolgu maddeleri ve güçlendirici olmayan dolgu maddesi olarak iki gruba ayrılır. Güçlendirici dolgu maddeleri vulkanize edilen nano kompozitlere iyi mekanik özellikler kazandırır, ancak güçlendirici olmayan dolgu maddeleri genellikle karışımın maliyetini azaltmak için kullanılır.

Güçlendirici Dolgu Malzemeleri:

Bu dolgular, karıştırma sırasında kauçuk matrise eklendiğinde gerilme mukavemeti, modül, aşınma direnci, sertlik ve yırtılma mukavemeti gibi mekanik özellikleri iyileştirir. Siyah ve siyah olmayan olarak sınıflandırılırlar. Polimer matrisindeki dolgu maddesinin takviye davranışı aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

1. Dolgunun parçacık büyüklüğü (daha küçük parçacık büyüklüğü daha güçlendirici etki yapar)
2. Dolgu Yapısı (yapısı ne kadar yükseğe o kadar güçlendirir)
3. Dolgu maddelerinin konsantrasyonu (optimum dolgu yükü daha yüksek takviye sağlar)
4. Dolgu maddesinin fiziksel ve kimyasal yapısı
5. Dolgunun gözenekliliği

Güçlendirici olmayan Dolgu Malzemeleri:

Bu dolgu malzemeleri atıl dolgu maddeleri olarak bilinir ve karışımın maliyetini azaltmak için kullanılırlar. Boyutları 100 nm'den fazladır, fakat karışımın özgül ağırlığını değiştirir.

2.4 Proses Kolaylaştırıcılar

Bu malzemeler kauçuk kompozisyonunun karışım, kalenderleme, ekstrüzyon ve kalıplama gibi operasyonlardaki proses karakteristiklerini geliştirmek için kullanılır. Ayrıca bu malzemelerin reçete içerisinde kullanımı karışım maliyetini azaltmaya yarar. Proses kolaylaştırıcılar; plastikleştiriciler, yumuşatıcılar, tutundurucu ve genişleticilerden oluşur. Proses kolaylaştırıcıların seçimi, polimer malzemenin doğasına, çözünürlük parametrelerine ve proses gereksinimlerine bağlıdır. Yıllar içinde petrol ve ester plastikleştiriciler, reçineler ve katranlar, sıvı kauçuk peptitleyicileri, peptizerler, yağ asitleri ve bitkisel yağ türevleri, polietilen ve hidrokarbon vaksları gibi birçok proses yardımcı kimyasalları kullanılmıştır.

Petrol bazlı yumuşatıcılar, tüm kauçuk karışımları için en çok kullanılan türlerdir. Akış ve işleme özelliklerini geliştirerek nihai karışımın maliyetini azaltırlar. Aromatik proses yağları, genel amaçlı kauçuklar için en yaygın kimyasallardır. Naftanitik proses yağları,

renksiz veya lekelenmenin gerekli olduğu yerlerde kullanılır. Parafinik işlem yağları karışım içindeki hava kabarcıklarını önlemek ve yumuşatıcı etkisini en üst düzeye çıkarmak için, yüksek yüklerin ve iyi çözünürlüğün gerekli olduğu yerlerde kullanılır. Proses kolaylaştırıcıların kullanımlarından elde edilen faydalar Çizelge 2.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Proses kolaylaştırıcı kullanımının faydaları (Rubber Handbook, 2001)

Operasyon	Proses Kolaylaştırıcı Faydaları	Kontrol parametreleri
Karıştırma	- Dolgu maddesinin karışım içinde daha iyi birleştirilmesi - Dolgu maddesinin karışım içinde daha iyi dağılımı	- Viskozite düşüşü - Silika dolgulu karışımlarında su tutma etkisi
	- Viskozite düşüşü - Geliştirilmiş karışım - Sıcaklık birikimi azaltma - Karışım Süresini azaltma	- Homojenlik
Proses Edilebilme	- Daha hızlı ve daha kolay kalenderleme ve ekstrüzyon - Geliştirilmiş karışım - Daha az enerji tüketimi	- Reolojik özellikler - Viskozite - Dirilik
Kürleme ve Kalıplama	- Daha düşük çalışma basıncında hatasız çalışma - Kalıplamada kolayca boşlukları doldurma ve parçalarda gerilimi azaltır - Daha kısa çevrim süreleri - Geliştirilmiş karışım	- Scorch zamanı - Reolojik özellikler - Kalıp temizliği

Çalışmalarımız için hazırladığımız formülasyonlarda proses kolaylaştırıcı olarak 20,34 phr oranında parafinik yağ kullanılmıştır.

2.5 Plastikleştiriciler

Plastikleştirici terimi, vulkanize edilmiş üründe düşük sıcaklık esnekliğinin iyileştirilmesinin yanı sıra kauçuk karışımında bir iç yağlayıcı özelliği belirtmek için kullanılır. Sentetik ftalatlar, düşük sıcaklık esnekliğini karşılamakta ve aynı zamanda yumuşatıcı olarak hizmet etmede en etkili olanlardır. Maliyet uygulamalarını sınırlar.

Plastikleştiriciler iki şekilde sınıflandırılırlar.

Petrol bazlı yağlar, viskozite yerçekimi sabiti (VGC) ve anilin noktasına bağlı olarak, genel olarak aromatik, parafinik yada naftinik olarak sınıflandırılırlar.

Çizelge 2.3. Farklı petrol bazlı yağların VGC sabiti ve anilin noktası (Thomas S. ve ark. 2017)

Petro Yağları	Viskozite Yerçekimi Sabiti	Anilin Noktası
Aromatik	0,95-1,00	25-50 °C
Naftinik	0,85-0,90	55-75 °C
Parafinik	0,78-0,82	100-150 °C

Ester plastikleştiriciler, neopren ve nitril kauçuk gibi yüksek polariteli elastomerlerde, düşük veya yüksek sıcaklık performansını arttırmak veya bir bileşiğe belirli bir yağ veya çözücü direnci kazandırmak için kullanılır. Ester tipi plastikleştiriciler için örnekler dibütil ftalat (DBP), dioktilftalat (DOP), diizo-oktilftalat (DIOP), trixylyl fosfat ve dibutylsebakattır. Yaygın olarak 5 ila 40 phr kullanılır.

Reçine ve katranlar tedbir niyetiyle, karışımı yumuşatmak, akışı iyileştirmek ve bazı durumlarda mineral dolgulu SBR'deki organik reçinelerde olduğu gibi dolgu dispersiyonunu iyileştirmek için ilave edilir. Reçineli maddeler aynı zamanda elastomer karışımlarının homojenize edilmesi için işleme maddeleri olarak da kullanılır. Dolgu maddesi etkisini karışım içinde genişletmek için kullanılan extenderlar, yağların kauçuktan önemli ölçüde daha ucuz olması nedeniyle takviye dolgu maddelerinin daha fazla kullanılmasına izin vermek için kullanılır. Bu materyaller ayrıca işlem yardımcıları olarak işlev görür.

Kauçuk karışımı hazırlamada kullanılan proses kolaylaştırıcı kimyasallar ve plastikleştiricilerin başlıca faydaları şunlardır:

- (1) Dolgu maddelerinin birleştirilmesini geliştirmek;
- (2) Karıştırma enerjilerini azaltmak;
- (3) Milleme, ekstrüzyon ve kalenderleme operasyonlarının kolaylığı için iç sürtünmeyi azaltma;
- (4) Karışım içindeki farklı kauçukların birbiri ile uyumlu hale getirilmesinin yanı sıra, bir bileşiğin vulkanize edilmiş lastikteki farklı bir bileşiğe daha iyi yapışması için;
- (5) Kauçuk karışımının yapışkanlığını arttırmaktır.

2.6 Hızlandırıcılar

Vulkanizasyon sistemleri aşağıdaki bileşenlerden oluşur; kükürt gibi vulkanize edici ajan, kükürdün aktive edilmesi için hızlandırıcı, vulkanizasyon oranının kontrol edilmesine yardımcı olan bir geciktirici ve çinko oksit ve stearik asit gibi bir aktivatör. Kauçuk kükürt vulkanizasyonu sırasında, hızlandırıcılar vulkanizasyonun başlangıcına, vulkanizasyon hızına ve oluşan kükürt çapraz-bağlarının sayısına ve türüne kadar olan zamanı kontrol etmeye yarar. Bir kauçuk bileşiğin vulkanizasyon hızı, hızlandırıcı maddenin seçimi ile kontrol edilir. Bu faktörler, vulkanizasyon performans özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Tiazoller, sülfenamidler, guanidinler, karbamatlar, tiuramlar, ksanatlar ve fosfatlar olmak üzere yedi temel hızlandırıcı sınıfı vardır. Bu kategorilere uymayan çeşitli hızlandırıcılar da var. En iyi kürlenme sistemini seçmek, her bir hızlandırıcı türü hakkında kapsamlı bilgi ve her bir elastomerdeki uygulanabilirliğini gerektirir. Çizelge 1.4., yüksek hacimli dien bazlı elastomerlerde en yaygın olarak kullanılan kimyasal yapısına ve fonksiyonel özelliklerine göre sınıflandırılmış beş hızlandırıcı sınıfı için scorch ve kürlenme hızı özelliklerinin basitleştirilmiş bir karşılaştırmasını göstermektedir.

Çizelge 2.4. Hızlandırıcıların kimyasal ve fonksiyonel özelliklerine göre sınırlandırılması (Hong S. W. 2000)

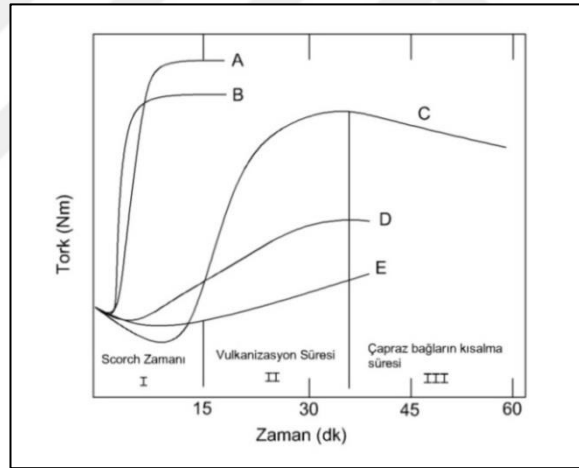
Hızlandırıcı Sınıfları	Kısaltma	Scorch güvenliği	Kürlenme oranı
Guanidinler	DPG	Yavaş	Ortaya yakın
Tivazol	MBT MBTS	Orta Orta	Orta Orta
Sülfenamidler	CBS TBBS	Uzun Uzun	Hızlı Hızlı
Tiuramlar	TMTD	Kısa	Çok hızlı
Ditiyokarbamatlar	ZDMC	Çok kısa	Çok hızlı

Ayrıca çeşitli çapraz bağlama maddelerinin her birinin avantaj ve dezavantajlarının bir özeti Çizelge 2.5.'te görülmektedir.

Çizelge 2.5. Çapraz bağlayıcı kimyasalların karşılaştırılması (Rodgers B. ve ark. 2000)

Hızlandırıcı Sınıfları	Elastomer	Avantajlar	Dezavantajlar
Sülfür	Dienler	Çok yönlü	Isı oluşumu ve Sıkıştırma direnci
Kükürt verici peroksitler	Doymuş polimerler	Isı oluşumu ve Sıkıştırma direnci	Kürlenme oranı kontrolü
Reçineler	Dien öncelikle bütül bazlı polimerler	Isı dayanımı	Yavaş kürlenme oranı
Metal oksitler	halojenli polimerler	CR, CSM için tercih edilir	Su direnci

Hızlandırıcıların tepkisi, bir kauçuk türünden diğerine, molekül yapılarındaki farklılıklar nedeniyle meydana gelse de, Şekil 2.7.'deki eğriler, ana hızlandırıcıların ve bunların performansının bir genel görünümü göstermektedir.



Şekil 2. 7. Hızlandırıcıların kürlenme karakteristikleri: A, tiuramlar; B, Ditiyokarbamatlar; C Sülfenamidler; D, Tivazoller; E, Guanidinler. I. bölüm scorch zamanını, II. bölüm vulkanizasyon süresini, III. bölüm çapraz bağların kısalma süresini temsil eder (Hong S.W. 2000)

2.7 Bozunma Önleyici Kimyasallar

Elastomerlerin çoğu, oksijen, ozon, ışık ve metal iyonları tarafından saldırıya maruz bırakılan doymamış hidrokarbonlar içerir. Böylece çalışma süresindeki bir artış ile elastomerin özellikleri azalır. Bozunma önleyici kimyasallar, kauçuk karışımlarını

oksijen ve ozon bozunmalarına karşı korur. Tipik yükleme seviyeleri 1-4 phr seviyesindedir. Bu malzemeler; antioksidanlar veya antiozonantlar olarak sınıflandırılabilir.

2.7.1 Antioksidanlar

Renkli Kauçuk karışımlarında kullanılan iki tip antioksidan vardır, bunlar amin ve fenolik tiplerdir. Amin renkli, fenolik renksiz tiplerdir.

Çizelge 2.6. Amin ve fenolik bazlı antioksidanlar (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)

Kimyasal Sınıf	Kısaltma
Amin bazlı antioksidanlar (boyama antioksidanları)	
Dihidrokuinolinler	TMQ , ETMQ
Naftilaminler	PAN , PBN
Fenol bazlı antioksidanlar (boyanmamış)	
Monofenoller	SPH , BHT
Bisfenollar	BPH

Hazırladığımız formulasyonlarda 1 phr oranında TMQ tipi antioksidan kullanılmıştır.

2.7.2 Antiozonantlar

Çeşitli antiozonant türleri Çizelge 2.7.'de verilmiştir.

Çizelge 2.7. Çeşitli antiozonant türleri (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)

Kimyasal Sınıf	Kısaltma
Amin bazlı antioksidanlar (boyama antioksidanları)	
Parafenilendiamin	6PPD , DPPD , IPPD
Fenol bazlı antioksidanlar (boyanmamış)	
Monofenoller	SPH
Diğer Sınıflar	

Hazırladığımız formülasyonlarda 1 phr oranında IPPD ve 1 phr Ozone Wax tipi antiozonat kullanılmıştır.

2.8 Pişirici Kimyasallar

Genel olarak kullanılan pişirici ajanlar kükürt, peroksitler ve metal oksitlerdir. Bu malzemeler kauçuk matrisi çapraz bağlamak için kullanılır. Bu çapraz bağlar karbon-karbon, karbon-sülfür ve sülfür-sülfür bağları gibi farklı bağlar oluşturur. Bağ enerjisi aynı zamanda elastomer matrisinde oluşturulan çapraz bağlanma türüne de bağlıdır.

2.8.1 Kükürt

Kükürtlü vulkanizasyon, 1839'da Charles Goodyear tarafından keşfedilmiştir. Vulkanizasyon sırasında kauçuk molekül çapraz bağlanır ve üç boyutlu bir ağ yapısı oluşur. Sülfür, doğal kauçuk, SBR ve polibütadien gibi yaygın olarak kullanılan dien içeren elastomerler için en yaygın vulkanize edici maddedir. Kauçuk üreticilerinin kullandığı kükürt, tekrarlı veya yapısında sekiz halka bulunan eşkenar dörtgen bir formdadır. Çözünmez kükürt, 100.000–300.000 moleküler ağırlığa sahip amorf bir polimerik yapıdadır. Bu malzeme kauçukta çözünmediği için, kürlenmeden önce yüzeye ilerlemeye karşı karşı direnç gösterir ve bu özellik sayesinde daha iyi tutunmaya ve bileşen-bileşen yapışmasını sağlamaya katkıda bulunur.



Şekil 2. 8. Sülfür vulkanizasyonunun şematik temsilini göstermektedir (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)

Kullanılan iki sülfür şekli, rombik form ve amorf formdur. Rombik sülfür allotropik bir sülfür formudur, S₈ halkası olarak ortaya çıkar. Bu karbon disülfid ve kauçuk içinde çözünür. Amorf sülfür, çözünmez kükürt olarak da bilinir, karbon disülfid ve kauçuk

içinde çözünmeyen, allotropik bir sülfür formudur. Çözünmeyen sülfür 110°C'lik bir sıcaklıkta, rombik formuna dönüşür. Ayrıca dimorfolinil disülfid (DTDM) ve tetrametil thiuram disülfid (TMTD) gibi kükürt içeren kimyasallar sadece etkili hızlandırıcı değildir, aynı zamanda kükürt verici olarak da kullanılabilirler. Bu şekilde, esas olarak mono- ve disülfid çapraz bağlarını oluşturmak için kükürt çapraz bağ uzunluğunu kontrol etmede etkilidirler. Çizelge 2.8. farklı kükürt vulkanizasyon sistemlerini göstermektedir.

Çizelge 2. 8. Farklı sülfür vulkanizasyon sistem türleri (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)

	Geleneksel Vulkanizasyon (CV)	Verimli vulkanizasyon (EV)	Yarı verimli vulkanizasyon (SEV)
Sülfür	1,5-3 phr	0-0,5 phr	1,2-1,5 phr
Hızlandırıcı	0,5-2 phr	2-6 phr	1,2-1,5 phr
Bağlanma çeşitleri	Polysülfüd	Monosülfüd	Disülfüd
Özellik iyileştirme	İyi gerilme özellikleri	Mükemmel termal kararlılık	Orta düzey termal kararlılık ve gerilme özellikleri

Hazırladığımız formülasyonlarda 2,03 phr oranında S80 tipi pişirici ajan kükürtü kullanılmıştır.

2.8.2 Kükürt vericileri pişirici kimyasallar (sülfür taşıyan kimyasallar)

Vulkanizasyon sıcaklıklarında sülfür salgılayan organik hızlandırıcılar ve benzer bileşikler de vulkanizasyon ajanları olarak kullanılabilir. Bu malzemeler 3-5 phr eklenir ve mükemmel ısı direncine sahip monosülfidik bağlantılar oluşturur. Genel olarak kullanılan malzemeler Çizelge 2.9.'da gösterilmiştir.

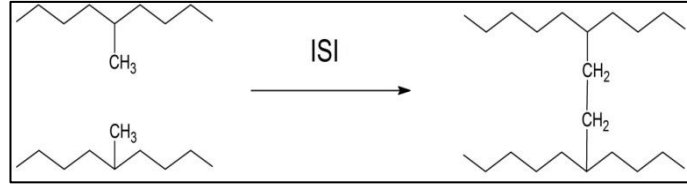
Çizelge 2. 9. Genel olarak kullanılan kükürt verici malzemeler (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)

Kükürt vericiler	% Sülfür içeriği
TMTD	13,3
OTOS	12,9
DPTT	16,6
MBSS	11,3
DTDM	13,6
CLD	11,1
Alkil Fenol Disülfüd	23,0

2.8.3 Peroksitler

Organik peroksitler, kükürttten sonra normal olarak doymuş ve doymamış elastomerleri çapraz bağlamak için kullanılır. Peroksit, polimer zincirinde serbest radikal oluşturarak ayrışır. Peroksit radikali, bitişik polimer zincirleri ile kararlı karbon-karbon çapraz bağları oluşturur. Karbon-karbon bağları, sülfür vulkanizasyonu ile geliştirilen karbon-sülfür bağlarından doğal olarak daha güçlüdür. Peroksitler aktif serbest radikaller üretecek şekilde ısıtıldıklarında ayrışır, bu da çapraz bağ oluşturmak için kauçukla reaksiyona girer. Bismaleimidler, trietil izosiyanürat ve dialil ftalat gibi bazı kimyasallar peroksit kürleri içinde koagent olarak hareket etmelerine rağmen, vulkanizasyon hızlandırıcıları değildir. Bunun yerine, çapraz-bağlanma verimliliğini (çapraz-bağlamayı önlemeye) iyileştirmek için hareket ederler.

Peroksit kürlemesinin şematik bir temsili Şekil 1.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 9. Peroksit kürlemesinin şematik bir temsili (Thomas S. ve ark. 2017.'den değiştirilerek alınmıştır.)

NR, SBR, NBR vb. gibi doymamış polimerler peroksit ile çapraz bağlanabilir, ancak IIR peroksit ile ayrıştırılır. Peroksit kürlemesi kauçuk ürünlere üstün yaşlanma özellikleri kazandırır. Bununla birlikte, peroksit kürlemesi genellikle maliyet açısından daha yüksektir ve depolama ve işleme konusunda daha fazla özen gerektirir. Geniş çeşitlilikte organik peroksitler mevcuttur ve yaygın olarak kullanılanlar benzoil peroksit ve dikümil peroksittir. Bir peroksit ajanının uygun seçimi, kararlılık, etkinlik, amaçlanan pişirme sıcaklığına ve işleme özelliklerine olan etkisine bağlıdır.

Hazırladığımız reçete formulasyonunda peroksit tipi pişirici ajan kullanılmamıştır.

2.8.4 Reçine tipi pişirici kimyasallar

Fenolik reçineler IIR'yi pişirmek için kullanılır. Bu pişirici sistemi, yeni lastiklerin pişirmek için kullanılan bladerlar ve kaplama lastiklerinde pişirme bladderları için yaygın olarak kullanılmaktadır. IIR'nin düşük doymamışlık derecesi, SnC12 gibi halojen içeren malzemeler veya neopren gibi halojen içeren elastomerler ile reçineyle sertleştirme aktivasyonunu gerektirir. Reçine ile sertleştirilen butil kauçuklar mükemmel ısı direncine sahiptirler.

2.8.5 Metal oksit pişirici kimyasallar

Polikloropren kauçuk (Neopren) ve CSM metal oksitlerle vulkanize edilir. Yaygın olarak kullanılan metal oksitler çinko oksit, magnezyum oksit, kurşun oksit vb.'dir. Formülasyonlarda genellikle 5 phr çinko oksit ve 4 phr magnezyum oksit kullanılmıştır.

2.9 Özel Amaçlı Katkılar

2.9.1 Şişirici kimyasallar

Şişiriciler, genleşmiş ve gözenekli kauçuk üretimi için karışımlara eklenen maddelerdir. Genellikle oda sıcaklığında kararlıdır ve yüksek sıcaklıklarda ayrışır. Vulkanizasyon sırasında, çeşitli boyutlarda, şekillerde ve doğada küçük delikler üreten bir inert gaz açığa çıkarılır. Bunlar ayrıca, vulkanizasyon sırasında yeterli miktarda buhar üreten polimer ile karışmayan sıvılar da olabilir. Şişiricilerin seçimi için diğer kriterlere ek olarak ayrışma sıcaklıkları önemlidir (sağlık güvenliği, koku, lekelenme, vulkanizasyon yöntemi). Ayrışma, kauçuk bileşiğin hala plastik olduğu ve henüz vulkanize edilmeye başladığı aşamada gerçekleştirilmelidir. İlk şişirici maddeler, inorganik maddeler, örneğin sodyum hidrojen karbonat ve amonyum karbonatlarıdır. Daha sonra, farklı dekompozisyon sıcaklığına sahip olan ve çeşitli miktarlarda gaz veren çeşitli organik maddeler geliştirilmiş ve kauçukların iyi ve düzenli gözenekler ile hazırlanmasına izin verilmiştir. Bunlar genellikle gözenekli / sünger kauçuk ürünlerinin üretimi için kullanılan malzemelerdir. İki tip şişirme ajanı vardır:

1. İnorganik şişirici kimyasallar — karbondioksit gazı açığa çıkarır

Tek başına ya da karışımlarda sodyum hidrojen karbonat ve amonyum karbonatlar esas olarak inorganik şişirme ajanları olarak kullanılmaktadır. Sodyum hidrojen karbonat daha düzenli ve daha ince gözenekler oluşturur ve bazı sünger kauçuk türleri için kullanılır. Amonyum karbonat daha büyük ve düzensiz gözenekler oluşturur. İnorganik şişirici maddeler karışıma 15 - 10 phr miktarlarında eklenir. İnorganik şişirici ajanları bir bileşik içinde daha iyi dağıtmak için bazen macunlar halinde (bir yağ ile) veya bir sulu çözelti veya bulamaç şeklinde eklenirler.

2. Organik şişirici kimyasallar — nitrojen gazı açığa çıkar

Endüstriyel olarak kullanılan şişirme maddeleri, normal depolama ve karıştırma sıcaklıklarında kararlı olan ve teknolojik olarak iyi tanımlanmış bir sıcaklıkta sabit bir miktarda gaz oluşturan organik azotlu bileşiklerdir. Karışımlarda inorganik ajanlara

göre daha kolay dağılırlar. Kullanılan organik şişirme ajanları, ayrışma sıcaklıklarında, açığa çıkan gazın hacminde ve ayrışmadan sonra kalıntıların yapısında farklılık gösterir. İkincisi vulkanizatı lekeleyebilir, hoş olmayan bir koku verebilir veya hatta zehirli olabilir. Şişirici kimyasallar, karıştırma sırasında bazı bileşenlerden etkilenmekte olup, bunlar dikkate alınmalıdır. Öte yandan, bazıları, örneğin, vulkanizasyon seyrini etkileyebilir. Dinitrosopenta metilen tetra amin (DNPT), Azodikarbonamid (ADC), Benzen sülfonilhidrazid (BSH) en çok kullanılan tiplerdir

2.9.2 Silan bağlayıcı ajanlar

Silan bağlama maddeleri, silika ve silikat içeren dolgu maddelerinin mekanik özelliklerini iyileştirir. Dolgu ve kauçuk matris arasında bir kimyasal bağ oluşur. Birleştirme ajanlarının dahil edilmesi, çapraz-bağ yoğunluğu ve yırtılma özelliklerini geliştirir; sıkıştırma direnci, ısı birikimi ve sönümlenme davranışını azaltır.

2.9.3 Antistatik ajanlar

Konveyör bantlar, tekstil silindirleri, el arabası tekerlekleri gibi bazı kauçuk eşyalarda ve statik elektrik birikmesi istenmeyen elastomer karışımlarında kullanılır. Genellikle kullanılan antistatik maddeler, kuaterner amonyum tuzları veya etilen oksit kondensattır.

2.9.4 Alev geciktiriciler

Bu malzemeler yanıcılıklarını azaltmak için kauçuk karışımlarına eklenir, bu organik ve inorganik maddelerin bir karışımı ile elde edilir. Genel olarak kullanılan malzemeler antimon trioksit, parafin hidrokarbonların klorlu türevi ve çinko borattır.

2.10 Kauçuk İşleme Ekipmanları

2.10.1 Karıştırıcılar

Karıştırma işlemi, iki silindirli açık karıştırıcılar, kapalı karıştırıcılar ve sürekli karıştırıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Elde edilen karışımlar daha sonra kullanım amacına göre ekstrüzyon, kalender gibi işlemlerden geçirilir. Karıştırma işleminin amacı, kauçuk formülasyonundaki maddeleri belirli bir sıra ve şartlarda homojen bir şekilde birleştirmektir. Kauçuk karışımının kalitesi, viskozitesi, kurlenme özellikleri gibi işleme parametrelerine bağlıdır. ASTM D3182, karıştırma ekipmanı, genel karıştırma prosedürleri, vulkanizasyon ekipmanı ve prosedürlerini belirtir.

2.10.2 İki silindirli açık karıştırıcılar

İki silindirli açık karıştırıcı, birbirine doğru dönen yatay olarak yerleştirilmiş ve içi boş iki metal silindirden oluşur. Açık karıştırıcı silindirleri arasındaki mesafe değiştirilebilir ve bu boşluk kesme boşluğu olarak bilinir. Silindirler arasındaki hız farkı sürtünme oranı olarak adlandırılır ve kesme etkisine izin verir. Arka rulo ön silindirden daha hızlı hareket eder; Ortak sürtünme oranı 1: 1,25'tir. İki silindirli karıştırıcılar açık karıştırıcı olarak bilinir.

2.10.3 Kapalı karıştırıcılar

Genel olarak iki farklı tipte kapalı karıştırıcı kullanılır: Banbury ve intermix. Kapalı karıştırıcıların avantajları daha hızlıdır, daha az operatöre ihtiyaç duyar, daha az yer alanına ihtiyaç duyarlar. Kapalı karıştırıcılarda iç karıştırıcı merdaneleri, rotorlar olarak bilinir. Kapalı karıştırmadaki çeşitli işleme parametreleri, parti boyutu, yükleme sırası, sıkıştırma basıncı, rotor hızı, karıştırma süresi ve karıştırma sıcaklığıdır.

2.10.4 Sürekli karıştırıcılar

Esas olarak iki tip sürekli karıştırıcı vardır - Farrel sürekli karıştırıcılar (FCM) ve uzun sürekli karıştırıcılar (LCM). İşleme verimliliği, çok yönlülük, güvenilirlik ve karlılık sağlarlar.

FCM tipi karıştırıcılarda tüm bileşenler mikserde ayrı olarak beslenebilir ve sıvılar doğrudan karıştırma odasına enjekte edilebilir. Polimerin yumuşatılması ve tüm malzemelerin, rotorlar, hazne duvarları ve malzemenin kendi içindeki haddeleme etkisi sonucu yoğurularak karıştırılması için sürekli çevrim uygulanır. En önemli özelliklerden bazıları şunlardır: ters dönüşlü, birbirine karışmayan senkronize rotor hızları, kompleks rotor geometrisi, karışımın homojen dispersiyonu, yüksek dolgu yüklemelerine izin verir, kolay temizlenebilme, aşınmanın etkisini en aza indirme, düşük enerji tüketimi ve seri üretimde uygun maliyet olanakları sağlar. Yatırım maliyetleri yüksek olup deneysel çalışmalar için uygun değildir.

LCM tipi karıştırıcılar iki aşamalı bir karışım odası ile 10L/D oranında rotora sahiptir. Birincil karıştırma aşamasında, polimerin tüm diğer bileşenlerle birlikte kuru harmanlanması ardından kuru olarak harmanın ön ısıtılması ve daha sonra daha büyük topaklanmaların polimer partikülleri arasındaki sürtünme ile parçalanması sağlanır. İkincil karıştırma aşamasında, rotor arasındaki yoğun kesme etkisi ve bölme duvarı polimeri yumuşatır. Böylece diğer bileşenlerin dahil etmek için dağınık karıştırma sağlar. Boyuna ve enine karıştırma sayesinde, karışım malzemelerini dağıtarak, malzemeyi rotor eksenleri boyunca ileri ve geri itmektir. Böylece hazırlanan karışımın homojen ve kusursuz olması sağlanır. Bu aşamadan sonra malzeme karıştırma odasından ayrılır. Oldukça yüksek yatırım maliyetleri dolayısıyla çok gelişmiş karışım hazırlama tesislerinde kullanılır.

2.11 Farklı Dolgu Tiplerine Göre Elastomer Nanokompozit Oluşturma

Nanokompozit, bir polimer matriksi içindeki nano boyuttaki parçacıkların homojen dağılımı ile oluşan nanoyapılı bir malzemedir.

Polimer nanokompozitleri, birden fazla faza sahip malzemeler olarak tanımlanır, yapısal olarak, en az bir boyutu (genellikle dağılık fazın) nanometreler aralığındadır. Son zamanlarda, polimer matrislerinde nano boyut dolgu maddeleri kullanılarak polimer nanokompozit malzemelerin gelişimi çekici bir araştırma alanı haline gelmiştir. Polimerin nano dolgu maddesi partikülleri ile kombinasyonu, sadece nanofillerin polimere takviye edici etkisinden değil aynı zamanda nanokompozitlerin morfolojisine bağlı olarak iyi elektriksel özelliklerin elde edilmesinden dolayı ilginçtir.

Nano dolgu maddelerinden oluşan kauçuk nanokompozitler, fizikomekanik, elektriksel ve diğer özelliklerin uyum sağlayabilir endüstriyel uygulamalardaki gereksinimleri karşılamak için nano dolgu eklenerek özelleştirilebileceği gerçeğine dayanarak önemli bir malzeme olarak kabul edilmektedir. Karbon siyahı (CB), doğal olarak oluşan grafit (G), grafit nanoparçacıklar (GN), genişletilmiş grafit (EG), grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit rGO, grafen (NGP), karbon nanotüpler (CNT), fullerenler ve karbon nanofiberleri (CNF'ler) gibi Karbonlu dolgu malzemeleri çoğunlukla farklı uygulamalar için kauçuk nanokompozitleri hazırlamada kullanılırlar. Nano dolgulu ve farklı karıştırma yöntemleri ile hazırlanmış kauçuk nanokompozitlere dayalı çok sayıda araştırma çalışmaları vardır. Aşağıdaki bölümlerde bu nano dolgu malzemeleri ile hazırlanan kauçuk kompozitler hakkında bilgi verilmiştir.

2.11.1 Karbon nanotüp dolgulu kauçuk kompozitler

Karbon nanotüpler, genellikle 1–50 nm aralığında çaplara ve çok çeşitli uzunluklara sahip, silindirik bir yapı üzerindeki kovalent bağlı karbon atomlarından oluşan eşsiz bir atomik yapıya sahip karbon allotroplarıdır. Karbon nanotüpler, yüksek en boy oranı (300-1000), yüksek esneklik ve mekanik, elektriksel ve termal özellikleri karakterize edilirler. Bu özelliklerin çok düşük miktarlardaki dolgu malzemeleri ile elde edilmesi, onları yüksek performanslı polimer kompozitleri için ideal dolgu malzemeleri olmasına imkan verir.

Son yıllarda, polimer nanokompozitler, nano boyuttaki partiküllerin küçük parçacık boyutu ve yüzey aktiviteleri nedeniyle, düşük dolgu oranlarında istenen özelliklerin elde edilmesine olanak tanımıştır.

Polimer nanokompozitler içerisinde kullanılan, temelde iki tip karbon nanotüp vardır: tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT). Bir SWCNT'nin yapısı, grafen olarak adlandırılan tek atomlu bir grafit tabakasından oluşan (grafen, sp^2 -bağlı karbon atomlarının bir tek tabakası) kaynaklı bir silindir olarak karakterize edilir. SWCNT, çok duvarlı karbon nanotüpler tarafından gösterilmeyen önemli elektrik özellikleri sergiler. MWCNT'yi oluşturan grafit tabakaları, eşmerkezli silindirlere oluşan çok sayıdaki birbirine yakın mesafedeki (yaklaşık 0,34 nm) grafen katmanlarından oluşmaktadır.

Polimer matrislerin güçlendirilmesinde karbonnanotüplerin etkin bir şekilde kullanılabilmesi kompozit içerisindeki homojen dağılıma bağlıdır. Bunun için çözelti içinde mekanik karıştırma, dolgu malzemesine yüze işlem uygulama gibi yöntemler geliştirilmiştir. Karbon nanotüpün yüksek en-boy oranına bağlı olarak karışım viskozitesinin artışı ve nanotüplerin karışım içerisinde yönlendirilmesi ve hizalanması prosesi zorlaştıran etkenlerdir.

2.11.2 Fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüpler

Karbon nanotüp tabanlı nanokompozitlerin gelişimi altta yazan iki ana problemin çözümü ile sağlanabilir:

- (i) Karbon nanotüpleri bir araya toplayan, malzemenin geniş temas alanından ve Van der Waals kuvvetleri vasıtasıyla nanotüpler arası güçlü etkileşimden kaynaklanan matris içindeki dağılım zorluğu,
- (ii) Karbon nanotüpler ve matris arasındaki zayıf arayüzey yapışmasıdır.

Son zamanlarda, karbon nanotüp bazlı nanokompozitlerin gelişimi, çeşitli polimerler, aromatik bileşikler ve yüzey aktifleştiriciler ile karbon nanotüplerin silindirik şeklindeki yüzeylerinin sarılması yoluyla, karbon nanotüp destelerinin birbirine yapışması önleyici yaklaşımlar sayesinde elde edilmiştir. Bu bağlamda, tek duvarlı karbon

nanomalzemelerin dolgu malzemesi olarak kullanımında karbon nanotüplerin, matris ile etkileşimini arttırmak için yüzey oksitleyici kimyasallar kullanılmıştır. Bu kimyasallar ile öncelikle, karbon nanotüplerin kendi içinde kararlı dağılımları hedeflenmiştir. Sonrasında elde edilen bu kararlı karbon nanotüpler, karışım hazırlanırken polimer matrisi ile uyumlu hale getirilmesinde kullanılmıştır. Karbon nanotüpler, olağanüstü mekanik özellikleri nedeniyle ideal dolgu malzemeleri olarak kullanılabilmesi, malzemenin fonksiyonlaştırma işlemine bağlıdır. Genel olarak yüksek performanslı karbon nanotüp dolgulu polimer kompozit üretiminde yük aktarımının matris malzemeden nanotüplere doğru olduğu kabul edilir. Bu yüzden nanotüplerin yüzdesi çok düşükse veya iyi dağılmış olması malzemeden beklenen ömrün daha uzun olmasını sağlar. Bu nedenle, karbon nanotüp-polimer kompozitleri, hafif sağlam malzemelere ihtiyaç duyulan havacılık bilimi alanında potansiyel uygulamalara sahiptir. Bu tür kompozitlerin hazırlanmasına yönelik; çözelti içinde fiziksel karıştırma, nanotüp tabakalarındaki mevcut monomerlerin filtrelenmesi ve plazma işlemi ile karbon nanotüplerin kimyasal fonksiyonlaştırılması gibi çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

Karbon nanotüpleri işlemek için geliştirilen bir diğer yöntem elektroforetik biriktirmedir (EPD). EPD, uygun bir çözücü içinde dağıtılmış yüklü parçacıkların, uygulanan bir elektrik alanının altındaki bir elektrota doğru hareketi ile elde edilir. Örneğin, nanotüp yan çeperi üzerindeki karboksilik asit gruplarının varlığı, onları negatif bir yüzey yükünün gelişmesiyle suda çözündürülür. Böylece yüklü nanotüplerin elektroforetik birikimi, bir elektrik alanı altındaki anoda doğru hareket eder. EPD, diğer biriktirme teknikleri ile karşılaştırıldığında, düşük maliyetli, kaplama kararlılığı ve karmaşık şekilli parçalar üzerinde birikme olasılığının avantajlarını sunmaktadır.

Pratik uygulamalarda karbon nanotüplerin kullanımı için, nanotüpler ayrıştırılmalı, uygun uzunluk ve fonksiyonel gruplara sahip küçük demetler halinde hazırlanmalıdır. Küçük demet büyüklüğüne ve uygun uzunluğa sahip fonksiyonelleştirilmiş nanotüplerin hazırlanması için, çok adımlı oksidasyon ve kovalent olmayan fonksiyonlaştırma yöntemi de kullanılmaktadır.

Karbon nanotüplerin fonksiyonlaştırılması için plazma yöntemi son dönemde endüstriyel uygulamalara cevap verebilecek yeni bir yaklaşımı temsil etmektedir.

Polimer matris içinde nanotüpleri birleştirmek için yaygın olarak kullanılan işlem yöntemleri arasında; nanotüplerin polimere karıştırılması, ekstrüzyonla ile polimerleştirme ve yumuşatma işlemi bulunmaktadır. Bununla birlikte, nano-dolguların polimer matriks içindeki eşit olmayan dağılımı ve yüksek en-boy oranlarına bağlı olarak viskozitenin artması nano tüplerin nanokompozit içindeki faydalarından uzak tutar.

2.12 Karbon Nanotüpler ile Çalışılan Elastomerik Matrisler

Elastomerik matrisler termoplastik veya termoset matriksleri kadar geniş çapta incelenmemesine rağmen, literatürde birçok çalışma bulunmaktadır. Karbon nanotüplerin karışıma eklenmesi, elastomer matrislerin mekanik, elektriksel, termal stabilitesi, yanabilirliği ve tribolojik özelliklerini hassas bir şekilde artırır. Özellikle, aşınma direncini arttırmak için kauçuklarda MWCNT'lerin kullanılmasına yönelik girişimlerde bulunmaktadır.

2.13 Doğal Kauçuk ile Yapılan Çalışmalar

Karbon nanotüp/NR nanokompozitleri çeşitli şekillerde belirli sistematik dahilinde hazırlanmıştır: yumuşatarak karıştırma, çözelti harmanlama ve lateks bileşimi. Lopez-Manchado ve ark., tek duvarlı karbon nanotüplerin (SWCNTs) doğal kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerine dahil edilmesinin etkilerini tanımlamıştır. NR karışımları iki silindri açığa bir karıştırıcıda hazırlanarak, 150°C'de hidrolik bir preste vulkanize edilmişlerdir. SWCNT'lerin, çapraz bağlama reaksiyonunun zamanını azalttığı ve vulkanizasyon süresini hızlandıran, güçlü bir dolgu-matris etkileşimini ortaya çıkardığı ve depolama modülünü arttırdığı, camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara kaydığı da yazarlar tarafından gözlemlenmiştir. Bu etkiler karbon siyahı (CB) ile doldurulmuş NR kompozitlerle karşılaştırıldığında daha belirgindir. Bu davranış, farklı dolgu morfolojisine, parçacık büyüklüğüne veya yüzey alanına atfedilebilir. SWCNT'ler CB'ye göre daha küçük parçacık boyutu, daha büyük ara yüzey alanı gibi yüksek en-boy oranı ile karakterize edilir. Her iki dolgu arasındaki farklılıkların

anlaşılması için bir başka ilginç yön, dolgu kümelerinin şekil faktörüdür. (E.Guth ve ark. 1945) bu faktörü, partikülün en uzun boyutunun en kısa olanına oranı olarak tanımlamıştır. Aynı yüzey alanına ve kimyasal yapıya sahip ancak farklı şekillerde dolgu maddeleri içeren karışımlarda, depolama modülünün yüksek şekil faktörüne bağlı arttığı bilinmektedir. SWCNT'lerin şekil faktörü CB'nin şekil faktöründen daha büyüktür ve karbon nanotüplerin daha yüksek hidrodinamik güçlendirme etkisini açıklar. Raman spektroskopisi ile gözlem yapan yazarlar (Hadjiev ve ark. 2001), yükün ağırlıklı olarak elastomer esaslı kompozitlerde nano yığınlarının eksen boyunca transfer edildiğini ve dolayısıyla SWCNT'lerin yük transfer etkinliği sağladığını gözlemlemiştir. Bokobza ve ark. çözelti karıştırma ile birkaç dolgu maddesi konsantrasyonunda (ağırlıkça %1,0–9,1 aralığında) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs)/NR nanokompozitler hazırlamışlardır. Karbon nanotüpler, bir optik mikroskopta homojen bir dispersiyon gözlenene kadar toluen içinde karıştırılmıştır. Tüm vulkanize edici bileşenleri ihtiva eden doğal kauçuk daha sonra yaklaşık 12 saat boyunca kuvvetlice karıştırılarak karbon nanotüplerin süspansiyonunda çözündürüldü. Karıştırdıktan sonra toluen, oda sıcaklığında vakum altında dikkatlice uzaklaştırılmıştır. Sonuçlar, geleneksel karbon siyahı ile elde edilenlerle karşılaştırıldı. Bokobza ve diğ. Belirli bir gerilme seviyesinde, gerilimde gözle görülür bir artışın sadece ağırlıkça %2,4'lük bir dolgu katılması ile görülebildiğini gözlemlemiştir. Güçlendirme etkisinin kompozitteki karbon nanotüp katkı miktarının yükselmesi ile arttığı görülmüştür. Yazarlar, MWCNT tarafından sağlanan takviyelendirmenin, aynı dolgu miktarındaki karbon siyahından çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. Böylece, %350 uzama değerinde, nominal gerilme değerleri sırasıyla CB ve MWCNT kompozitleri için 2,1 ve 3,9 MPa olduğu gözlemlenmiştir. Mukavemetteki artış genellikle dolgu anizotropisi ve emilen kauçuğun varlığı ile daha belirgin olan hidrodinamik etkiye bağlıdır. Bununla birlikte, MWCNT'lerin katkı olarak eklenmesi, kopma mukavemeti ve uzama gibi nihai özelliklerde bir iyileşmeye yol açmamıştır.

Ayrıca, Bokobza ve diğ. karbon nanotüplerin bu sistemlerin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Ağırlıkça %2,9 ila 3,8 arasında değişen bir miktarda MWCNT ilavesiyle, elektriksel direncinde birkaç kat büyüklüğünde ani bir düşüş gözlenmiştir. Eşdeğer bir dolgu yüklemesinde, MWCNTs ile doldurulmuş numuneler

CB içerenlerden daha yüksek bir iletkenlik sergilemektedirler. CB'nin ağırlıkça %3,8 ve 9,1 oranında katkı olarak konması, elde edilen kompozit malzemenin hala yalıtkan olmasını engellememiştir.

Dinamik özellikler analiz edilirken, Bokobza ve diğ. ağırlıkça %3,8'den fazla MWCNT içeren kompozitler için artan gerilim genliği ile depolama modülünün çarpıcı bir düşüşünü gözlemlemiştir. Genel olarak, kauçukların dolgulu olması durumunda, dinamik özellikler genliğe bağlıdır. Payne etkisi (A.R.Payne 1965 olarak bilinen bu olgu, dolgu-dolgu etkileşimleri tarafından oluşturulan bir dolgu ağının bozulmasıyla ilişkilidir. Bu etki, sıcaklık, konsantrasyon, yüzey özellikleri ve parçacıkların boyutu gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Aynı dolgu eklemesi için, MWCNTs / NR kompozitleri için CB içeren numuneden daha büyük bir Payne etkisi elde edilir.

Zhao ve ark. %0,25 oranında SWCNT ekleyerek, bir solvent olarak toluen ile hazırlanan SWCNT/NR kompozitinin modülünün, saf NR materyaline kıyasla yaklaşık %20 arttığını bulmuşlardır. Bu gelişmeyi, karbon nanotüplerin bulunduğu ağdaki karmaşıklığa veya fiziksel çapraz bağların oluşmasına bağlamışlardır. Bu ekstra çapraz bağlantılar, deformasyonun başlangıcında, modülün arttırılmasında önemli bir rol oynar. Arayüzdeki karbon nanotüpler ve doğal kauçuk arasındaki yapışmayı iyileştirmek için karbon nanotüpler yüzeysel olarak modifiye edilmiştir. Sui ve ark. asitle karıştırma işleminden sonra karbon nanotüplerin kauçuk matris içinde iyi dağıldığını ve aralarındaki arayüzey etkileşiminin geliştiğini gözlemlemiştir. Vulkanizasyon süreleri, scorch ve optimum kürleşme süresi azalmış ve maksimum tork, asitle karıştırılmış edilmiş karbon nanotüpleri NR'ye ekledikten sonra artmıştır. Yüzey işlem görmüş CNT'lerin eklenmesiyle, nanokompozitlerin performansı, saf NR ve CB/NR kompozitlerine kıyasla önemli bir artışa ulaşmıştır.

Wang ve ark. sprey kurutma işlemi ile modifiye edilmiş karbon nanotüpler ile toz doğal kauçuk kompozitler hazırladı. Asit içinde karıştırılarak işlenmiş karbon nano tüpler, doğal kauçuk tozlarında tamamen dağılmıştır ve kauçuk matrisi ile iyi bir ara yüzeysel etkileşime sahip olmuştur. Geleneksel mekanik işlemlerle hazırlanan kauçuk malzemeleri ile karşılaştırıldığında, karbon nanotüpler ile modifiye edilmiş kauçuk

tozları daha fazla vulkanize edici kimyasala ihtiyaç duyar. Karbon naotüpler tarafından modifiye edilmiş kauçuk tozlarının tamamen vulkanize edilmesi için vulkanize edici kimyasal miktarı, saf NR karışımından yaklaşık 1,5 kat veya daha fazla almaktadır. Dahası, CNT'ler tarafından modifiye edilmiş vulkanize kauçuk tozlarında vulkanizasyon bozulmasının meydana gelmediğini bildirmişlerdir. Ek olarak, kauçuk tozlarının mekanik özellikleri makul bir şekilde geliştirildi.

Shanmugharaj ve ark. 3-aminopropiltrietoksisilan ile karbon nanotüpü fonksiyonel hale getirdikten sonra, doğal kauçuğun kükürt vulkanizasyonu ile scorch süresini ve optimum kurlenme süresini arttırdığını bulmuşlardır. Bu artışın, hızlandırıcı kimyasalın, önceki oksidatif işleminin asit grupları ve kinon-tipi oksijen atomları tarafından emilmesi ile ilgilidir. Silan ile fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp/kauçuk kompozitleri, silanize karbon nanotüpler ve doğal kauçuk vulkanize edici kimyasalları arasındaki yüksek polimer-dolgu etkileşimine bağlı olarak vulkanize edilmiş doğal kauçuklara kıyasla daha yüksek modül, çekme mukavemeti ve kopma uzaması sergilemiştir.

2.14 Sentetik Kauçuklar ile Yapılan Çalışmalar

SBR, elastomer endüstrisinde en çok kullanılan sentetik kauçuk olup, çok iyi aşınma direncine, yaşlanma kararlılığına ve düşük sıcaklık özelliklerine sahiptir. Lastik endüstrisi, toplam SBR üretiminin yaklaşık %70'ini tüketen yüksek uygulama sektörünü oluşturmaktadır. SBR formülasyonları genellikle en çok kullanılan CB olmak üzere kayda değer miktarda takviye dolgu maddesi gerektirir. Son zamanlarda, karbon nanotüp/ SBR kompozitleri, düşük dolgu miktarlarında bile özelliklerinde iyileşme elde etme olasılığından dolayı büyük ilgi çekmektedir.

X. Chen ve ark. oda sıcaklığında açık bir karıştırıcıda hazırlanan SBR kompozitlerinin mikro yapısını ve MWCNT'lerin farklı içeriklerinin performans üzerindeki etkilerini analiz etmişlerdir. MWCNT'ler, SBR kauçuk ile karıştırılmadan önce bir HNO₃ çözeltisi içinde döndürülerek işlendi. Yazarlar, MWCNT içeriğinin artırılması ile mekanik özelliklerin, çekme ve yırtılma mukavemetinin, sertliğinin (Shore A) ve

aşınmanın kademeli olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada, MWCNT/SBR kompozit malzeme performansının, karbon siyahı (N330)/SBR kompozitlerinden daha iyi elde edildiği görülmektedir..

X. Zhou ve ark. SBR lateksine karbon nanotüpler ve CB süspansiyonlarını kuru şekilde püskürtülerek kauçuk kompozitleri hazırladılar. Bu işlem vasıtasıyla, hazırlanan 10 mm'den küçük çaplara sahip homojen SBR lateks kürelerinin içinde karbon nanotüplerin iyi dağıldığı görülmüştür. Bu karışımda kullanılan karbon nanotüpler, kimyasal buhar çöktürme işlemiyle, 3:1 hacim oranında sülfürik ve nitrik asit karıştırılmış çözelti ile hazırlandılar. Asit işlemi sırasındaki karıştırmadan sonra, karbon nanotüplerin yüzeyine hidroksil, karboksil ve karbonil gibi bazı fonksiyonel gruplar oluşturulmuştur. Bu fonksiyonel gruplar, karbon nanotüplerin su çekim kuvvetini arttırarak, daha kolay karışım hazırlanmasını sağlar. Karbon nanotüplerin karışıma eklenmesiyle, dolgu ve polimer arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle kompozitin camsı geçiş sıcaklığında (T_g) hassas bir artış tespit edilmiştir. Bu etki, kompozit içerisindeki karbon nanotüplerin miktarı arttıkça daha belirgin olmuştur (saf SBR için $-29,30^{\circ}\text{C}$, 10 phr CNT'ler için $-25,65^{\circ}\text{C}$ ve 60 phr CNT'ler için $-19,56^{\circ}\text{C}$). Buna ek olarak, yazarlar kompozitlerin optimum kurlenme süresinin (t_{90}) ve maksimum torkunun artan karbon nanotüp ilavesiyle kademeli olarak arttığını gözlemlemişlerdir. Asit ile işlenmiş karbon nanotüplerin fonksiyonel gruplara bağlı olarak SBR karışımlarının vulkanizasyon reaksiyonunu azalttığı düşünülebilir. Asidik fonksiyonel gruplar, vulkanizasyon oluşumunu geciktirebilir. Maksimum torkun artışı, eklenen karbon nanotüplerin yüksek elastisite modülüne bağlı olarak vulkanizasyon sırasındaki yüksek çapraz bağlama yoğunluğu ile ilişkilidir. X. Zhou ve ark. Karbon nanotüplerin, SBR karışımlarındaki mekanik özellikleri üzerindeki etkisini de inceledi. Kompozitlerin mekanik özellikleri, Karbon nanotüplerin ilavesinin artmasıyla aşamalı olarak artmaktadır. Saf SBR ile karşılaştırıldığında, 60 phr karbon nanotüpler ile doldurulmuş kompozitin sertliği, gerilme ve yırtılma mukavemeti, CNT'lerin güçlü takviye etkisini yansıtarak, sırasıyla %73,9, %327,7 ve %191,1 artmıştır.

Ayrıca, yazarlar, vulkanize edici reaktif süspansiyonlarının (sülfür) ilavesinin karbon nanotüp/SBR toz karışımlarının özelliklerine etkisini analiz etmiştir. Karbon siyahı/toz

SBR kompozitlerinin geleneksel vulkanizasyonu ile karşılaştırıldığında, CNT/toz SBR karışımlarının vulkanizasyonunda iki kat daha fazla kükürt ilavesi gerekmektedir. Bileşiğin camsı geçiş sıcaklığı, vulkanize edici reaktifin artışı ile kademeli olarak artmış ve 4 phr'lık bir kükürt konsantrasyonunda maksimum değere ulaşmıştır. Daha sonra yüksek kükürt ilavelerinde biraz azalır. Sülfür konsantrasyonunun artmasıyla, vulkanize edilmiş kauçuk bileşiğinin kopma uzaması yavaş yavaş azalmıştır ve kükürt ilavesi 4 phr olduğunda gerilme mukavemeti ve sertliği maksimum seviyeye ulaşmıştır ve eklenme arttığında sabit kalmıştır. Tersine, yırtılma kuvveti 2,5 phr sülfürde maksimum değere ulaşmış ve daha sonra polimer matrisindeki kükürt tarafından etkilenen karışımların yapı tasarımına bağlı olarak daha yüksek konsantrasyonlarda hafifçe azalmıştır.

L. Bokobza, elastomer matrislerde, özellikle stiren-bütadien kopolimerlerinde güçlendirici bir dolgu maddesi olarak çoklu duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) yapısal potansiyelini göstermiştir. Transmisyon elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu ile tespit edilen zayıf bir dispersiyona rağmen, SBR matrisinin MWCNT'lere eklenmesiyle mekanik ve elektriksel özelliklerinde hissedilir iyileşmeler gözlemlenmiştir. 1 phr karbon nanotüpün dahil edilmesi, karışımın gerilme modülünü ve mukavemetini sırasıyla yaklaşık %45 ve %70 arttırır. CB ile karşılaştırıldığında, polimer ile nanotüpler arasında daha güçlü bir ara yüzey yapışması nedeniyle aynı performanslara ulaşmak için karbon nanotüplerin küçük bir dolgu yükü gerekmektedir. Dolayısıyla, SBR 10 phr MWCNT veya 50 phr CB ile doldurulduğunda oldukça benzer histerezis eğrileri elde edilir.

Bununla birlikte, yazarlar karbon nanotüplerin, küçük bir dolgu yüklemesinde kritik bir iletim ağı oluşturabildiğini gözlemlemişlerdir: 30-40 phr CB'ye karşın, 2-4 phr karbon nanotüp gereklidir. 2 ve 4 phr karbon nanotüpün ilavesiyle, kompozitin iletkenliği beş kat artar. Yazarlar, %200'e kadar tek eksenli deformasyonlar altında dirençteki varyasyonları incelediler. Uygulanan gerilme ile bileşiğin özdirencinde kademeli bir artış gözlemlenildi. Numunenin geri gelmesinden sonra ikinci gerdirme yapıldığı zaman, direnç biraz azaldı. Yazarlar, gerilmiş kompozitlerin atomik kuvvet mikroskobu gözlemleri ile tek eksenli uzatma altında dirençteki değişiklikleri incelediler. Uygulanan

uzama ile karışım içindeki dolgunun gerilme yönünde hizalandığını ve numunenin pürüzlülüğünde bir artış olduğunu gözlemlədiler. Numuneye uygulanan deformasyon, karışım içindeki dolgu malzemeleri arasında temas kaybı ve özdirençte bir artış meydana getirmiştir. Numunedeki ikinci germe, dolgu yapısında farklı düzenlemeler göstermiştir. Dolgu kümeleri, gerilme yönüne dik olarak yönlendirilmiştir. Sonuç olarak, dirençte zayıf bir azalmaya yol açan yeni iletim yolları oluşmuştur.

De Falco ve ark. kurlenmiş stiren-butadien kauçuk/çoklu duvarlı karbon nanotüp kompozitlerini üretmek için kolay bir teknik geliştirdi. Bileşikler, toluen içindeki SBR'nin 25 ml g⁻¹ oranında çözündürülmesi, daha sonra önceden etanol ile dağıtılan dolgu maddesinin eklenmesi ve daha sonra kurutulmasıyla hazırlandı. Daha sonra diğer bileşenler, N-t-butil-2-benzotiyazol sülfonamid (TBBS) ve kükürt, bir iyileştirme sistemi olarak ilave edildi ve daha sonra sistem karıştırıldı. Hazırlanan karışım sertleşinceye kadar ve sabit bir ağırlık elde edilene kadar 4 gün süreyle Petri kapsüllerinde buharlaşmaya bırakıldı. Bu prosedür, dolgu maddesinin topaklanma olmadan elastomer matrisine homojen bir dağılımını başarıyla elde etmiştir. Küçük miktarda MWCNT'lerin (ağırlıkça %0,66) dahil edilmesi, saf SBR karışımı veya CB ile doldurulmuş SBR ile karşılaştırıldığında mekanik özelliklerin makul bir şekilde artmasına neden olmuştur. Yazarlar MWCNT ilavesi ile elde edilen bu güçlendirici etkiyi CB dolgulu karışımlar ile karşılaştırıldığında daha yüksek en-boy oranına (yaklaşık 500 kez) ve SBR/MWCNT kompozitlerindeki iki faz arasındaki daha iyi arayüz etkileşimine bağladılar.

2.15 Grafit ile Çalışılan Elastomerik Matrisler

2.15.1 Grafit temel yapı ve elde etme yöntemleri

Kauçuk malzemeler yaygın olarak kompozit formunda kullanılır. Saf halde olan kauçuk aşırı derecede gergin (çiğneme süresi kısadır) ve fonksiyonlarda eksiktir. Bu nedenle, genellikle işlenebilirliklerine yardımcı olmak için beyaz veya siyah dolgu maddeleri ile

ve bazı malzemelerin bazı fonksiyonları ile kauçuk matrislere fiziksel özellikler kazandırılması için takviye edilir. Shiro ve ark. akrilonitril-butadien kauçuğuna (NBR) dayanan yüksek sürtünme katsayısına, yüksek enerji emme kapasitesine ve düşük yıpranmaya sahip bir tür grafit sürtünme malzemesi geliştirdi. Li ve ark. grafit partikül büyüklüğünün ve şeklinin NBR'nin tribolojik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmıştır. Sürtünme araştırmaları adı altında en çok kullanılan kauçuk malzemeler şimdilik NBR, hidrojenize edilmiş nitril kauçuk, akrilik kauçuk, silikon kauçuk ve florokarbon kauçuklardır. İyi tribolojik özelliklere (yüksek aşınma direnci ve düşük sürtünme katsayısı) sahip katı yağ ile doldurulmuş kauçuk kompozit malzemeler, şaftların radyal dudaklı contalarında, valf mili contalarında, pistonlu karşılıklarında ve pistonlu çubuk contalarında sızdırmazlık malzemeleri olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kauçuk sürtünme materyalleri haricinde, esnek iletken kauçuklar uzun süre araştırma odağı olmuştur. İletken kauçuk kompozitler, genellikle iletken olmayan kauçuklara ikinci bir faz olarak eklenen çeşitli iletken dolgu maddeleri, metalik parçacıklar (Al, Au, Ag, Cu), paslanmaz çelik, iletken karbon siyahları, karbon ve grafit elyafları, grafit tozları, metal kaplı ve inorganik oksit parçacıkları ile üretilir. Bu iletken dolgu maddelerinin hacim oranını değiştirerek, sadece mekanik özellik değil, aynı zamanda kauçuk matrisin iletkenliği de kolaylıkla değiştirilebilir. Kauçuk kompozitlerin elektrik iletkenliği, kauçuk matris ve iletken dolgu maddelerinin iletkenlikleri arasında çok geniş bir aralıkta değişebilir. Hacimsel elektriksel direncin büyüklüğüne bağlı olarak, iletken kauçuklar, uygulamalarını elektromanyetik girişim korumasında, termoelektrik malzeme, elektrostatik dağılım, yıldırım korumalı uçak kompozit panelleri, yük veya deformasyon dönüştürücüleri, basınç veya gaz duyarlı sensörler, lastik temas anahtarları ve diğer fonksiyonel uygulamalarda bulunabilir. Kauçuklar ile karıştırılmış çeşitli elektrik iletken katkı maddeleri arasında grafit, fonksiyonların kazandırılmasında önemli bir role sahiptir. Yüksek yoğunluğa sahip ve yüzeyinde bir yalıtım tabakası oluşturmak için oksitleme eğilimi olan metallerle karşılaştırıldığında, grafit tanecikleri hafiftir, oksijene dayanıklı ve doğal olarak bulunabilir. Grafit ayrıca, anizotropi ile tipik katmanlı yapısından kaynaklanan sertliği, mükemmel termal/elektrik iletkenliği ve yağlayıcı özellikleri ile iyi bilinir. Bu yeni özellikler, grafitin kompozit alanda lider bir dolgu maddesi olmasını sağlar. Grafit tipik olarak kompozit ve kayganlaştırıcıyı karışıma iletmek için kauçuk kompozitlerin üretiminde kullanılmıştır.

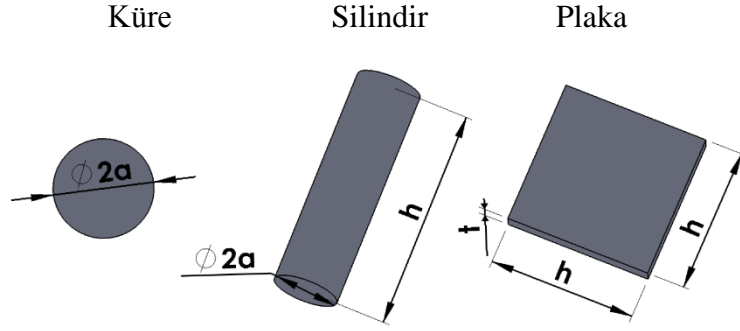
Son 20 yılda, kompozit araştırma ve teknolojisinin birçok alanında muazzam gelişmeler sağlanmıştır. Malzeme tasarımcıları nanometre ölçeğinde yapıları tasarlayarak yeni özelliklere sahip nanoyapılı malzemeler üretmeye büyük önem vermektedirler. Hem yüzey alanı hem de dolgu maddelerinin yüzey özellikleri arayüz etkileşimi üzerinde önemli etkilere sahiptir. Daha büyük boyuttaki dolgu maddelerine kıyasla, nano ölçekli katkı maddeleri, takviye için daha verimlidir, çünkü belirli bir hacim için daha geniş bir yüzey alanına sahiptirler. Nanodolgu malzemelerinin yüzey alan-hacim oranı takviye etkinliğinin belirlenmesinde önemli bir faktördür ve yapı-özellik ilişkisinin anlaşılmasında temel bir öneme sahiptir. Farklı geometrilere sahip üç çeşit ortak dolgu için yüzey alanının hacim oranları Şekil 2.10.'da gösterilmiştir. Tabakalı bir grafit yapısı için, yüzey alanı/hacmi, denklemdaki ilk terim $2/t$ ile domine edilir. Genişlik ile ters orantılı olan ikinci terim, genellikle birinci kısma kıyasla ihmal edilir. Mantıksal olarak, grafit kalınlığının mikrodan nano ölçeğe geçişi, yüzey alanı/hacim oranında, üç kat büyük belirgin bir artışa yol açacaktır. Sonuçta elde edilen grafit nanoplateletlerin yüksek en/boy oranı, polimer/grafit nanokompozitleri için güçlendirici takviyede iyileştirmeye çok katkıda bulunur.

$$\frac{A_s}{V_s} = \frac{2\pi a^2 + 2\pi ah}{\pi a^2 h} = \frac{2}{a} + \frac{a}{h} \quad (2.1)$$

$$\frac{A_s}{V_s} = \frac{4\pi a^2}{\frac{4}{3}\pi a^3} = \frac{3}{a} \quad (2.2)$$

$$\frac{A_s}{V_s} = \frac{2\pi a^2 + 2\pi ah}{\pi a^2 h} = \frac{2}{a} + \frac{2}{h} \quad (2.3)$$

$$\frac{A_s}{V_s} = \frac{2\pi a^2 + 2\pi ah}{\pi a^2 h} = \frac{2}{a} + \frac{2}{h} = \left(\frac{2\pi}{v}\right)^{1/3} \left(a^{-2/3} + 2a^{1/3}\right) \quad (2.4)$$



Şekil 2. 10. Farklı geometrilere sahip çeşitli dolgu türlerinin yüzey alanı/hacim oranları

Tek kelimeyle, olağanüstü potansiyele sahip grafit/kauçuk nanokompozitler uygulamada önemli bir yer tutmaya başlamıştır. Gerçek uygulamalar için, yüksek mukavemet, iyi elektrik ve termal iletkenlik ve geliştirilmiş tribolojik özellikler dahil olmak üzere bir dizi yeni özellik ilgi çekse de, kauçuk/grafit nanokompozitler, birçok uygulama alanında muazzam bir potansiyele sahiptir. Yüksek en-boy oranı ve artan göreceli yüzey alanı nedeniyle, grafit nanoyapılar, kauçuklara mukavemet ya da fonksiyon kazandıran nano dolgu malzemeleridir.

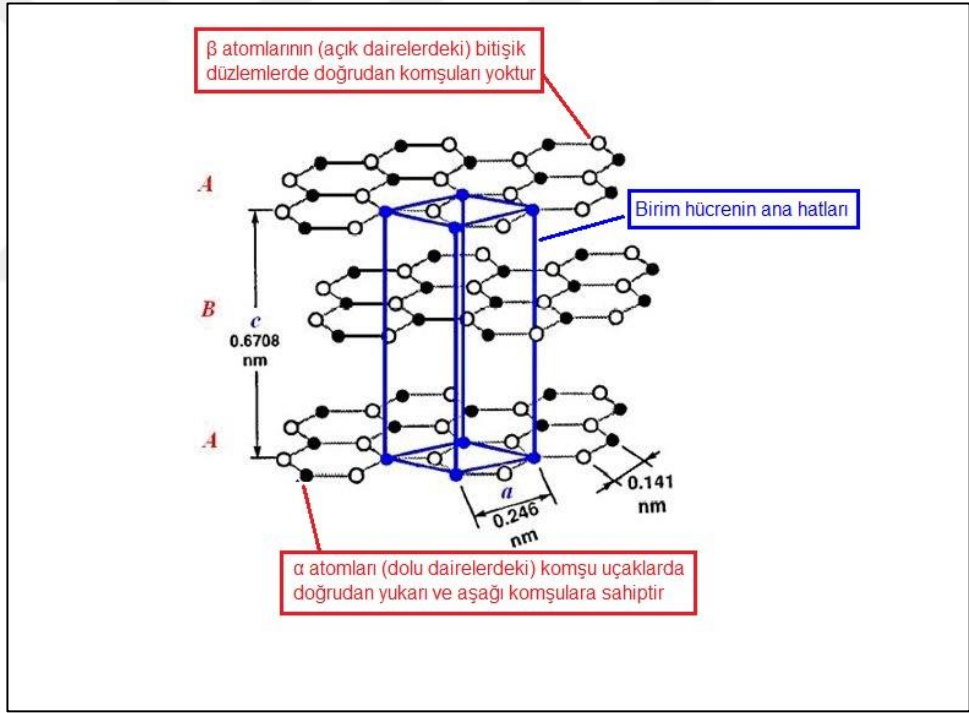
2.15.2 Grafit ve Nanoyapılar

Grafit nanoyapılar, geleneksel grafit taneciklerine kıyasla çok daha büyük bir en-boy oranına sahip olan grafit nano pulcuklarını ifade eder. Grafiti nano güçlendirme olarak kullanmanın temel noktası, grafit nano pulcukları oluşturma becerisidir. Güçlendirme verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için grafitin mümkün olduğunca ince olması tercih edilir.

Nanoyapılı grafitin hazırlanması için iki yol mevcuttur, biri grafit tabakalarının asit ile ayrıştırılması, diğeri grafit oksittir. Grafit, katmanlı bir yapıya sahiptir. Hızlı bir ısıtma uygulanmasıyla, ara katlar arasında kalan maddelerin buharlaştırılması ile grafit tabakalarına ayrılarak genişletilir. Bu durum, nanometre ölçeklerinde bir kalınlığa sahip olan grafit tabakaları içeren genişletilmiş grafit plakaları elde edilmesi ile sonuçlanır.

Grafit oksit, suda grafit oksitleri oluşturmak için kolayca pullanabilir. Kimyasal indirgemenin ardından, oksitlenmiş karbon atomları, grafitin doğmasına yol açan grafit içindeki orijinal sp^2 hibridizasyon durumuna dönüştürülür.

Grafit, lamel yapılı bir karbon allotropudur. Her bir karbon tabakasında, karbon atomları, altıgen bir düzende kovalent bağlanma yoluyla düzenlenir ve sp^2 (trigonal) hibrid yapısını içerir. Grafit kristalinin ilkel birim hücresi üç karbon tabakası içerir. Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmiştir. Grafit içindeki katmanlar, c-ekseni boyunca, bir sıfatı 0,671 nm ölçüsünde dizilmiş olup iki komşu atom arasındaki mesafe 0,335 nm dir. Karbon atomlarının düzlemlerini parçalara ayırmadan kolayca kaymasını sağlayan katmanlı kristal yapı, onu etkili bir katı kayganlaştırıcı yapar.



Şekil 2. 11. Grafitin kristalografik yapısı (Kolluri D.K. ve ark. 2007'den değiştirilerek alınmıştır.)

2.16 Kauçuk/Grafit Nanokompozitleri

Kauçuk/grafit nanokompozitlerin hazırlanması için, grafit ve kauçuk arasında güçlü bir arayüzey etkileşiminin yanı sıra, aynı zamanda çok önemli olan dolgu maddelerinin

homojen dağılımını sağlamak çok önemlidir. Kauçuk/grafit nanomalzemeler esas olarak asit ile tabakalara ayrılmış veya GN'leri kauçuk matrisine uygun bir karıştırma metodolojisi ile dahil ederek hazırlanır. Kauçuk/grafit nanokompozitlerin yapısını belirlemek için çeşitli teknikler seçilebilir. Geniş açılı X-ışını kırınımı (WAXD), küçük açılı X-ışını saçılımı (SAXS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) gibi teknikler güçlü karakterizasyon araçlarıdır ve hepsi günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Genişletilmiş grafit takviyeli (EG) kauçuk nano kompozitler

Asit ile tabakalara ayrılmış ve genişletilmiş grafit olarak bilinen EG'ler, farklı boyutlarda tabakalara ayrılmış ve gözenekli grafit nanoyapılar olarak bilinir polimer/grafit nanokompozitlerin hazırlanması için en çok kullanılan dolgu maddesidir. Li ve ark. grafit parçacık büyüklüğünün ve şeklinin, ağırlıkça %26 oranında akrilonitril ihtiva eden NBR'nin özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmıştır. İki silindirik açık bir karıştırıcı üzerinde kauçuk ile karıştırılan EG'yi çok küçük parçacıklara ayırmanın zor olduğunu bulmuşlardır. Aslında, EG dolgulu kauçuk/grafit nanokompozitlerin hazırlanması için, geleneksel karıştırma işlemi sırasında güçlü bir kuvvetin mevcut olmasına rağmen, kauçuk matrisinde EG'nin tatmin edici bir dispersiyonunu sağlamak hala bir zorluktur. Bunun nedeni EG'yi oluşturan grafit nano plakalarının, birbiri ile bağlanmış olmasıdır. Bu da EG ile kauçuğun karıştırılması sırasında kauçuk malzemelerin esnekliği ve yüksek viskozitesinden ötürü kolayca parçalanabilen ya da yoğun bir duruma sıkıştıran çok gevşek topaklanmış bir yapı meydana getirmektedir. Kauçuk makromoleküllerin doğrudan mekanik karıştırma yöntemi ile EG partiküllerinin arasındaki boşluklara girmesine izin vermek kolay değildir. Bunun için EG'den farklı olarak GN'ler kullanılmaktadır. GN'ler, nanometre ölçeğinde kalınlığa sahip olan grafit pulcuklarının (EG) birbirinden ayrılması ile elde edilirler ve polimerizasyon, yumuşatarak karıştırma, çözelti karıştırma ve diğer teknikler yoluyla polimer matrisine daha kolay dağıtılabılırler. Chen ve ark. ortam şartlarında kararlı, mükemmel elastik, termal ve mekanik özelliklere sahip silikon kauçuğu bağlayıcı olarak seçerek, basınca duyarlı nanokompozitlerin üretilmesi ve silikon kauçuk matrisinde homojen bir şekilde GN'lerin dağılması için ıslak karıştırma yöntemi kullanılmıştır. Zhang'ın grubu, Mai'nin yüksek performanslı nitril-butadien kauçuk (NBR)/GN nanokompozitlerini

lateks birleştirme yöntemi ile mekanik ve fonksiyonel özellikleri geliştirilmiş bir malzeme elde etmek için işbirliği yapmıştır. Bu yöntemin, kauçuk içindeki grafitin sadece nano ölçekli homojen dağılımına değil, aynı zamanda grafit ve kauçuk matrisi arasında geliştirilmiş bir ara yüzey yapışmasına da katkıda bulunduğu kabul edilmiştir.

Uygulamalar: Pratik uygulamalarda sadece iyi mekanik özellikleri değil, aynı zamanda çok yönlü işlevleri de birleştiren kompozitler tercih edilir. Bir polimer matrisine nano dolgu malzemeleri ekleyerek, Polimer kompozitlerin fiziksel özelliklerini, nano malzemelerin, çok küçük boyutlarından kaynaklanan, geleneksel mikro-kompozitlerle elde edilemeyen benzersiz özelliklerinden dolayı, önemli ölçüde değiştirilebilmektedir. Yalıtkan kauçuk malzemelerin aksine grafit, sağlam bir elektrik iletkenliği ile rijittir ve doğal olarak bolca bulunur. Malzeme tasarımcıları, kauçuk/grafit nanokompozitlere hem mekanik hem de elektriksel özelliklerinden dolayı büyük ilgi göstermektedir.

Mekanik Özellikler ve Literatür: Meng ve diğ. NBR/ EG nanokompozitlerinde NBR ve EG'yi kapalı bir karıştırmacıda karıştırmak çalışmaları bildirmiştir. Çalışmalarında, mekanik özellikler, sadece ağırlıkça %5 oranında bir EG dolgu miktarı ile önemli ölçüde iyileşme, kopma uzamasında hafif bir azalma ile kopma mukavemetinde %78 artış ve depolama modülü üzerinde kayda değer bir artış, ağırlıkça %5 EG dolgulu karışım için cam geçiş sıcaklığında %90'dan daha fazla artış olmuştur. Polimer nanokompozitlerin mekanik özellikleri, dolgu dağılımının şeklinden güçlü bir şekilde etkilenmektedir.

Elektriksel özellikler ve literatür: Grafit nanoplateletlerin kauçuk malzemelere dahil edilmesiyle elektriksel iletkenlikte büyük iyileşme sağlanmıştır. Düşük bir dolgu oranı ile sadece malzeme fazlalığı ve zararlı mekanik özellikler önlenemez, aynı zamanda maliyet de azalır.

Elektrik iletken kauçuk kompozitler de kauçuğun viskoelastik mekanik özelliklerinin birleşimi ve iletken dolguların elektriksel iletkenliği nedeniyle, bu nano kompozitlerde, piezorezistif etki olarak bilinen değişken şekillerde uygulanan basınca yanıt olarak farklı iletkenlik değişkenliği de gösterir. Piezorezistif davranış, kauçuk/grafit nanokompozitler için başka bir ilginç özelliktir. Chen ve ark. tarafından silikon

kauçuk/GNs nanokompozitlerin basınç algılama özellikleri üzerinde ayrıntılı çalışmalar yapılmıştır.

Diğer özellikleri ve literatür: Grafit çok fonksiyonludur, rijitliği ve mükemmel elektriksel iletkenliği haricinde yağlayıcı özelliği ve ısıl iletkenliği özelliği ile iyi bilinmektedir. Feng ve ark. silikon kauçuk/ EG kompozitlerin ısıl iletkenliği konusunda özel çalışmalar gerçekleştirmiş ve silikon kauçuk/EG nanokompozitlerin ısıl iletkenliklerinin artan EG içeriği ile belirgin bir şekilde iyileştiğini ve çözeltide karıştırma yöntemlerinin silikon/EG kompozitlerinin ısıl iletkenliğini iyileştirmede geleneksel eriyik karıştırma yönteminden daha fazla etkili olduğunu bulmuştur. Zhang ve Mai ve ark. geliştirilmiş bir aşınma direncine, daha iyi gaz geçirgenliği özelliklerine ve lateksi sonikasyon ile karıştırarak birleştirme yöntemi kullanılarak üstün termal iletkenliğe sahip NBR/EG nanokompozitleri elde etmiştir. Silikon/GO nanokompozitinin, gelecekteki tıbbi tedavilerde geniş uygulamalara cevap vermesi beklenirken, iyi mekanik özelliklere, biyouyumluluğa ve grafit oksit ve silikon kauçuğundan uzun süre kan uyumluluğuna sahip yeni bir antikoagülan biyomateryal olduğu kanıtlanmıştır.

Potansiyel Uygulamaları: Daha önce tartışıldığı gibi, grafit kauçuk malzemelerin özelliklerini iyileştirmede önemli bir rol oynar. Grafit parçacıkları ve kauçuklar, kompozitlerinin mekanik, tribolojik, termal, elektrik ve diğer özelliklerine odaklanarak çok fazla araştırma yapılmıştır. Grafit içeren kauçuk malzemeler, sızdırmazlık, elektromanyetik radyasyon ve elektrostatik koruma, elektrotlar, sensörler vb. uygulamalarda bulunabilir. Örneğin, Cavalheiro ve ark. ağırlıkça %70 grafitten oluşan silikon kauçuk kompozitin, voltametrik sensör cihazlarının hazırlanması için uygun bir malzeme olmasını sağlayan iyi bir voltametrik tepki gösterdiğini bildirmiştir. Ek olarak, kullanışlı potansiyel pencereleriyle büyük ölçüde ilişkili olan nötr ve asidik ortamlarda anodik elektrot malzemeleri olarak da kullanılabilirler. Ol'shevskij ve ark. bilgisayar donanımının harici elektromanyetik dalgalara maruz kalmasını engellemek için 3:1 oranında karbon siyahı ve grafit içeren elektrik iletken kauçuk geliştirdi. Geleneksel kauçuk/grafit kompozitlerden daha gelişmiş olan nanokompozit materyaller, hem yüksek performans hem de grafit nanoplakalarını yüksek en-boy oranlarından

kaynaklanan potansiyel uygulamalarda büyük iyileşmelere sahiptir. Kauçuk/grafit nanokompozitler için, hem mekanik hem de fonksiyonel özellikleri, az miktarda grafit dolgu maddesinin eklenmesiyle dikkat çekici şekilde geliştirilebilir ancak mikron ölçeğindeki konvensiyonel grafit partikülleri ekleyerek bu zor gözükmetedir. Bu nedenle avantajları ve potansiyel uygulamaları açıktır. Kauçuk/grafit nanokompozitlerin insanlara, çeşitli pratik uygulamaların özel gereksinimlerini karşılamak için tercih edilen düşük dolgu maddesi konsantrasyonu ile büyüleyici özellikteki kauçuk malzemelerin imalatı için üstün bir alternatif sunduğundan şüphe yoktur. Birçoğu, grafit nanoplakların geleceğın kompozitlerinde geleneksel grafit tozlarının yerine geçeceğine işaret etmektedir.

2.17 Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitler

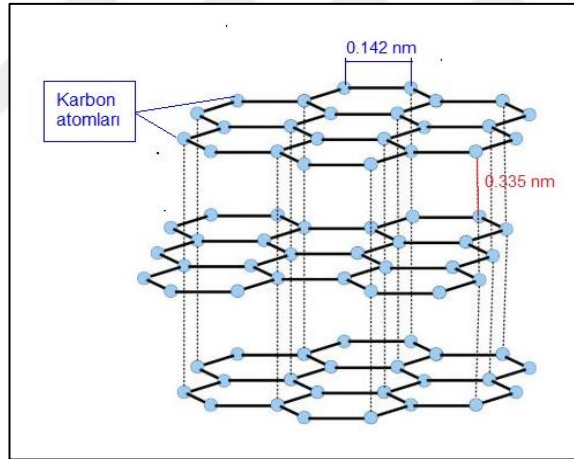
Polimerin nano dolgu maddesi partikülleri ile kombinasyonu, sadece nanofillerin polimere takviye edici etkisinden değil aynı zamanda nanokompozitlerin morfolojisine bağlı olarak iyi elektriksel özelliklerin elde edilmesinden dolayı ilginçtir.

Nano dolgu maddelerinden oluşan kauçuk nanokompozitler, fizikomekanik, elektriksel ve diğer özelliklerin adapte edilebilir endüstriyel uygulamalardaki gereksinimleri karşılamak için nanofiller eklenerek özelleştirilebileceğı gerçeğine dayanarak önemli bir malzeme olarak kabul edilmektedir.

Yakın geçmişte keşfedilen grafen ile nanokompozitlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel özelliklerinin geliştirilmesinde etkili nano dolgu maddeleri olarak kullanılmıştır. Grafen/kauçuk nanokompozitlerin hazırlanması sırasında karşılaşılan güçlüklerden bir tanesi, Van der Waals bağlarının çekim kuvvetine bağlı olarak yüksek yüzey alanlı grafen nano levhalarının bir araya toplanmasıdır ki bu da nihai materyallerin genel özelliklerinde bir azalmaya neden olur. Grafen pullarının karışım içerisinde topaklanması, polimer matrisinin yüzeyine tutunmasını azalttığı ve bazı polar gruplar ile etkileşime girdiğı için nanokompozite olumsuz yönde etki edebilmektedir. Bu bölümde, elde edilen fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikler ve farklı uygulamalarla birlikte, grafenin sentezinde kullanılan yöntemlerin yanı sıra grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin imalatı üzerinde durulacaktır.

2.18 Grafit, Grafen Oksit, İndirgenmiş Grafen Oksit ve Grafen

Karbonun önemli allotroplarından biri olan grafitin yapısı Şekil 2.3.'te gösterilmektedir. Grafitin bir tanımı bir önceki bölümde verilmiştir. Grafit, milyonlarca adet yaprak grafen ile inşa edilmiş üç boyutlu karbonlu bir materyal olmasına rağmen, grafit oksit biraz farklıdır. Grafit pulları (taneciklerine, yapraklarına), güçlü grafit oksitleyici yani oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile etkileşime sokularak grafit oksidasyonu sağlanır. Bu sayede grafen pullarının arasındaki aralığı artırır. Aynı zamanda malzemenin sahip olduğu polar moleküllerin su ile hidrojen bağı oluşturmasına ve su içinde çözünmesini sağlar. Bu durum malzemeyi suyu seven olarak tanımlayacağımız hidrofilik yapar. Grafen oksitin (GO) hidrofilik doğası ultrasonik karıştırma sonucunda su içerisinde pul pul dökülmesini sağlar. Bu sayede GO olarak isimlendirdiğimiz tek ya da daha az tabakalı işlevselleştirilmiş grafen üretir. Grafit çok katmanlı bir sistemken, GO birkaç kat veya bazen tek kattır.



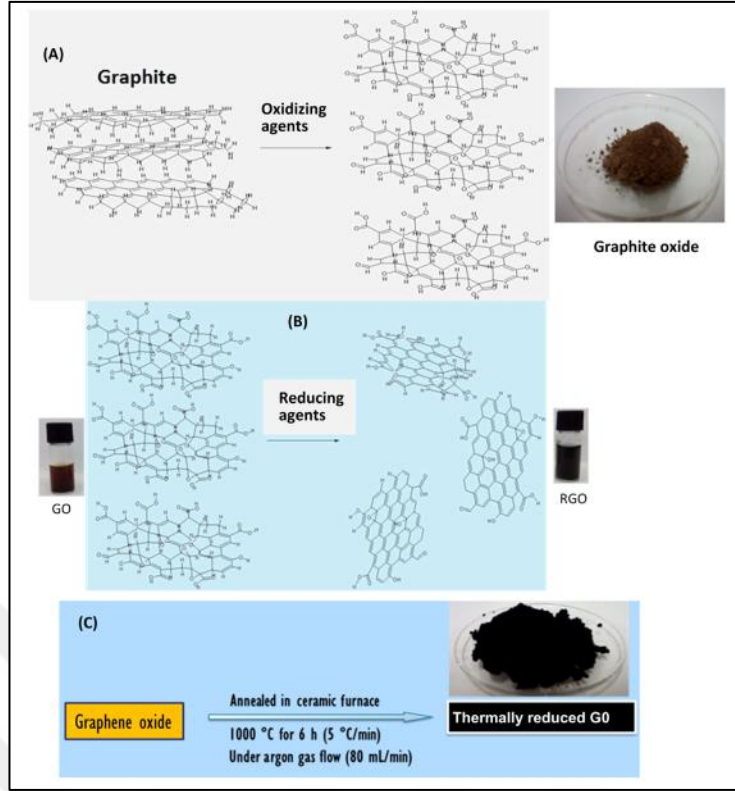
Şekil 2. 12. Grafitin üç boyutlu yapısı (Malas A. 2017)

GO'da farklı fonksiyonel grupların bulunması nedeniyle, suda ve diğer organik çözücülerde kolayca dağılabilir. GO aynı nedenden ötürü farklı polar polimer matrislerde ince dağılma eğilimi gösterir. Elektrik iletkenliği ile ilgili GO, güçlü oksidasyondan sonra grafitin düzlemsel ağının parçalanması nedeniyle orta düzeyde elektrik iletkenliği sergilemektedir.

Elektriksel iletkenliğin yanı sıra grafitik karakteri elde etmek için, GO işlevsel grupları genelde bir kimyasal indirgeme maddesi ile muamele edilerek veya durağan atmosfer altında çok yüksek sıcaklıkta ısıyla işleme tabi tutularak azaltılır. Farklı azaltma yöntemlerinin uyarlanmasına bağlı olarak, indirgenmiş grafen oksitler (RGO) genellikle kimyasal olarak indirgenmiş GO (CRGO) ve termal olarak indirgenmiş grafen oksit (TRGO) olarak sınıflandırılır.

2.18.1 Grafen oksit sentezi ve indirgenmiş grafen oksit

Grafen oksit, Brodie yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntemde, Brodie grafiti potasyum klorat ve nitrik asit dumanı ile işleyerek oksitledi ve C/O/H elementlerine ait 2,2/1/0,8 bir oran buldu. Daha sonra Brodie tarafından grafen oksit hazırlamak için kullanılan kimyasal yöntem ve bazı varyasyonları Staudenmaier, Hummer ve diğerleri tarafından değiştirildi. Bu kişiler, Grafiti, konsantre sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) karışımı ile karıştırarak grafen oksiti sentezlemişlerdir. Bu sayede aynı oksidasyon oranını elde ederek (C:O oranı 2:1) , oksijen içeren fonksiyonel gruplar gözlemlemişlerdir. Grafen oksitin bazı faydalarına rağmen düşük termal kararlılıktan sonra bağlanmış yapının bozulması nedeniyle düşük iletkenlik gibi bazı önemli dezavantajlara sahiptir. GO sentezinin şeması Şekil 2.13A'da gösterilmiştir. Şekil 2.13B kimyasal olarak RGO sentezinin şemasını temsil etmektedir. Kuru grafit oksidin inert gaz ve yüksek sıcaklık ($1000^{\circ}C$) altında hızlı ısıtılması genellikle termal indirgeme yöntemi ile gerçekleştirilir.



Şekil 2. 13. Grafit oksit (A), kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit-CRGO (B) ve termal olarak indirgenmiş grafen oksit-TRGO (C) sentezinin şeması (Malas A. 2017)

2.18.2 Grafenin sentezi

Genellikle nanokompozit alanındaki grafenin istisnai özelliklerinden dolayı, büyük miktarlarda kusursuz, yüksek düzeyde grafit özelliği olan ve düşük maliyetli grafenin sentezi gerekliliğinden dolayı çeşitli yöntemlerin geliştirilmesini sağlamıştır.

Grafenin fiziksel, mekanik ve elektriksel özellikleri, uygulanan sentez yöntemine büyük ölçüde bağlıdır. Yüksek kaliteli grafen üretmek için tanınmış yaklaşımlardan bazıları bu bölümde kısaca bahsedilecektir.

2.18.3 Kimyasal buhar birikimi (CVD)

Grafeni sentezlemek için kullanılan tüm yöntemler arasında, kimyasal buhar birikimi (CVD) yöntemi, buharın metalin alt tabakalarına geçişine olanak sağlamasından dolayı en uygun yöntemdir. Yüksek en-boy oranı ile grafen üretilebilir. CVD

yöntemi boyunca, karbonlu gazlar reaktöre yüklenirken sıcak bölgeden giden gazlar da, ki burada Hidrokarbon gazlarının geçiş metali yüzeyinde karbon radikallerine ayrılır ve bundan sonra, tek katmanlı ve birkaç katmanlı grafen oluşturur. Nikel'in (Ni) alt tabaka üzerinde CVD ile grafen sentezi 2008 yılı başlangıcında geliştirildi. Günümüzde, bir alt tabaka olarak bakır (Cu) yaygın olarak kullanılmaktadır. Grafenin kaynağı olarak çeşitli karbonlu hammaddeler de kullanılabilir. CVD kullanarak bir metal alt-tabaka üzerinde yüksek kaliteli grafen sentezlenmesi yanında birinci ana sorun, alt-tabakadan grafeni ayırmak ya da pul pul dökülmesidir. Çünkü grafenin özelliklerini etkilemeden ya da yapısını bozmadan ayrılması basit değildir. Aynı zamanda, yüksek enerji gereksinimleri nedeniyle CVD yöntemi maliyetlidir ve metal alt maddeler genellikle her sentez işlemi sırasında yenilenir. CVD yöntemi kullanılarak sentezlenen grafen, sensörler veya elektronik cihazlar, kaplamalar, harekete geçirme, vb. gibi birçok uygulamada kullanılmaya elverişli bir malzemedir.

2.18.4 Termal olarak grafenin ayrıştırılması

Bu yöntem ile grafitin hızlı şekilde termal genişlemesine bağlı olarak grafen yaprakçıkları elde edilir. Bu yöntem, mekanik ayrıştırmaya kıyasla daha saf ve solvent gerektirmeyen birçok avantaja sahiptir. Termal ayrıştırma, yüksek sıcaklıkta ve saniyeler içerisinde meydana gelir. Lityum iyon bataryalarda elektrot hazırlamak için çoğunlukla başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafit oksit, kuru grafen hazırlamak için gerekir. Termal ayrıştırma, grafit oksitin indirgenerek yaprakçıkların oluşmasına ve grafit oksitin azalmasına neden olur. 10nm kalınlığında grafit nano levhacıklar, katlar arasına asitin sokulmasıyla ve mikrodalga fırında hızla ısıtılmasıyla sentezlenebilir. Grafit pullarını tamamen tane tane ayırmak için özellikle yüksek sıcaklıklar (1050°C), yüksek basınç (680 MPa) ve hızlı ısıtma oranları (> 2000°C/dak) gereklidir. Termal ayrıştırma ile hazırlanan grafen, polimeri temel alan nanokompozitin imalatı için en yaygın şekilde kullanılır.

2.18.5 Çözelti içerisinde grafenin ayrıştırılması

Yığın grafit malzemeler solüsyon içerisinde karıştırılarak, çalkalanarak veya ses üstü titreşimler ile malzemeye mekanik kuvvet uygulandıktan sonra yaprakçıklar şeklinde ayrıştırılır. Bu yöntemde, grafen levhalarını çözelti içinde pul pul ayırmak için gereken enerji, ses dalgası titreşimi ile sağlanır. Çözücü kimyasal ile grafen etkileşimlerinden kazanılan enerji işlemi kolaylaştırır. Dolayısıyla, bu işlemin, grafen-grafen etkileşim enerjisine benzer veya daha yüksek yüzey gerilimi olan uygun bir çözücü seçilmesi gereklidir.

Bu yöntem için organik çözücüler kullanmanın yanı sıra, Lotya ve iş arkadaşlarının araştırma çalışmalarında olduğu gibi, su bazlı-yüzey etkin süspansiyonlarının grafiti etkili bir şekilde ayrıştırdığı tespit edilmiştir. Bu yöntem çevre dostu değildir ve aynı zamanda pahalıdır.

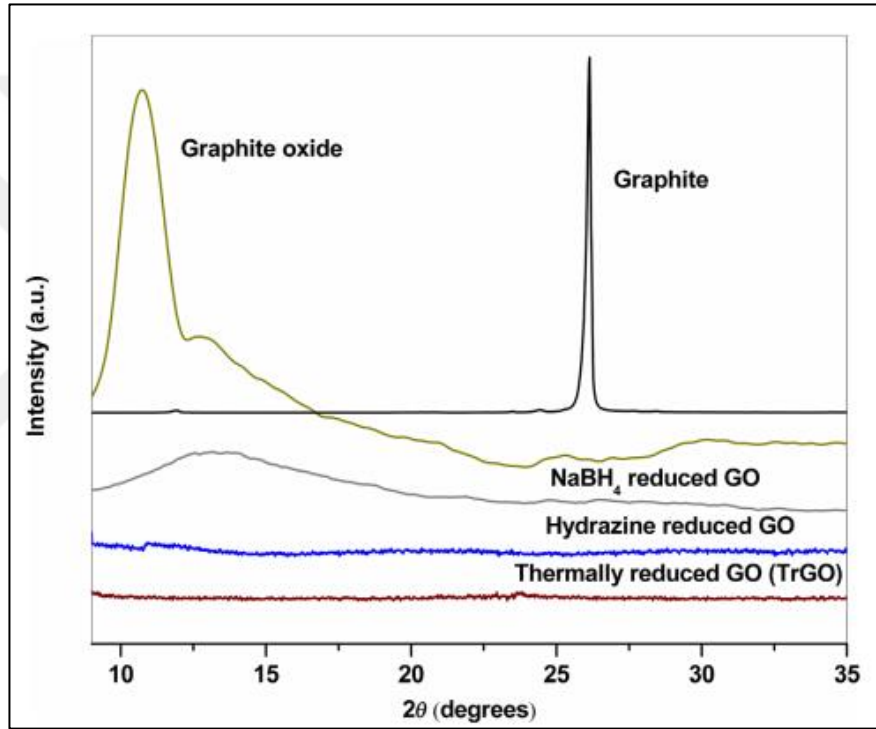
2.18.6 Diğer yöntemler

Grafit oksit, grafit ile aynı şekilde, katmanlı bir yapı gösterir, fakat bu katmanlı yapının içeriğindeki büyük oksijen grupları katmanlar arasında bir artışa ve katmanlarında oksijen içeren büyük grupları katman aralığında bir artışa ve atomik seviyede kalın su emici tabakalara neden olur. Bu nedenle, grafit oksit tabakaları hafif ses dalgaları titreşimi ile su içerisinde kolayca ayrışabilir. Herhangi bir indirgeme yönteminin ana hedefi, grafitin katmanlarının doğrudan mekanik ayrıştırmadan (yani "bant yöntemi") elde edilen bozulmamış grafene özdeş istenen özelliklere sahip grafen benzeri yapıları sentezlemektir. Bugüne kadar pek çok girişimde bulunuldu, ancak nihai hedefe hala ulaşamadı.

2.19 Karakterizasyon Teknikleri

2.19.1 X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım (XRD) deneyleri genellikle grafitin ve türevlerinin d-aralıklarını (düzlemler ve atomlar arasındaki mesafe) ve kristalliğini ölçmek için gerçekleştirilir. Şekil 2.14.'te xRD grafiğine bir örnek verilmiştir.

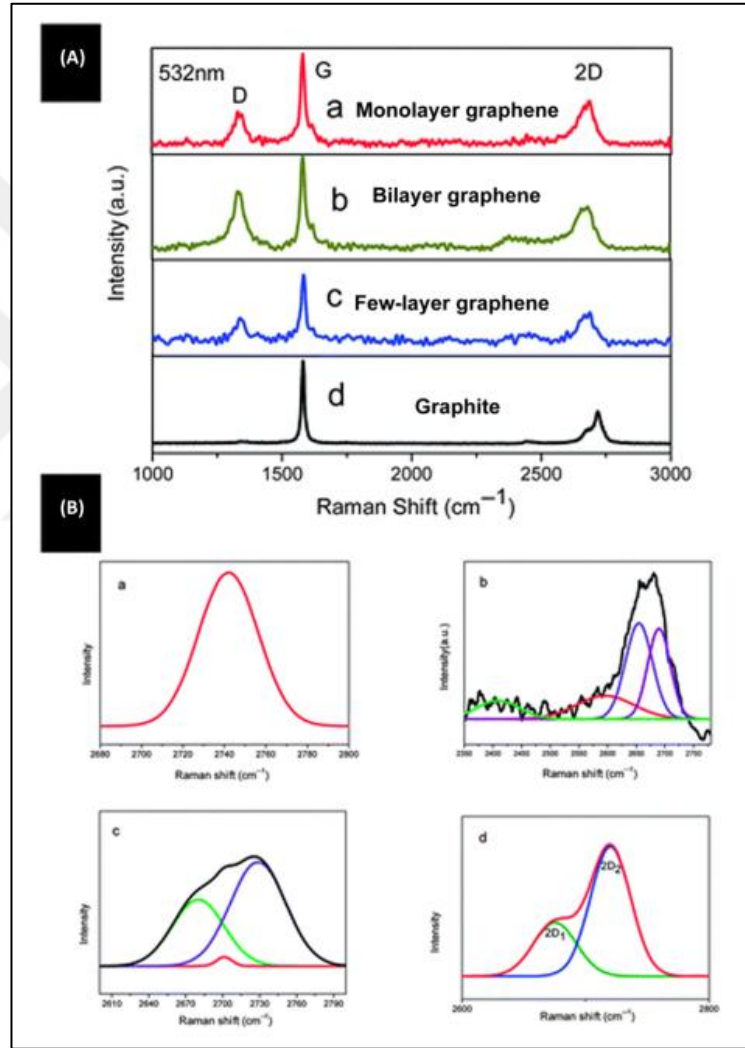


Şekil 2. 14. Grafit oksit ve indirgenmiş grafen oksitleri gösteren XRD grafik örneği (Marcano D.C. ve ark. 2010)

Grafitin ana pik noktası, katmanların sayısının azalması ile daha belli olur ve sonuç olarak monolayer graphene için XRD ölçümlerinde kaybolur. Genellikle XRD ölçümü, dökme grafit malzemeler üzerinde yapılır; dolayısıyla XRD, ortalama tabakaların sayısıyla ilgili yalnızca karşılaştırmalı bir tahmin verebilir.

2.19.2 Raman spektroskopisi

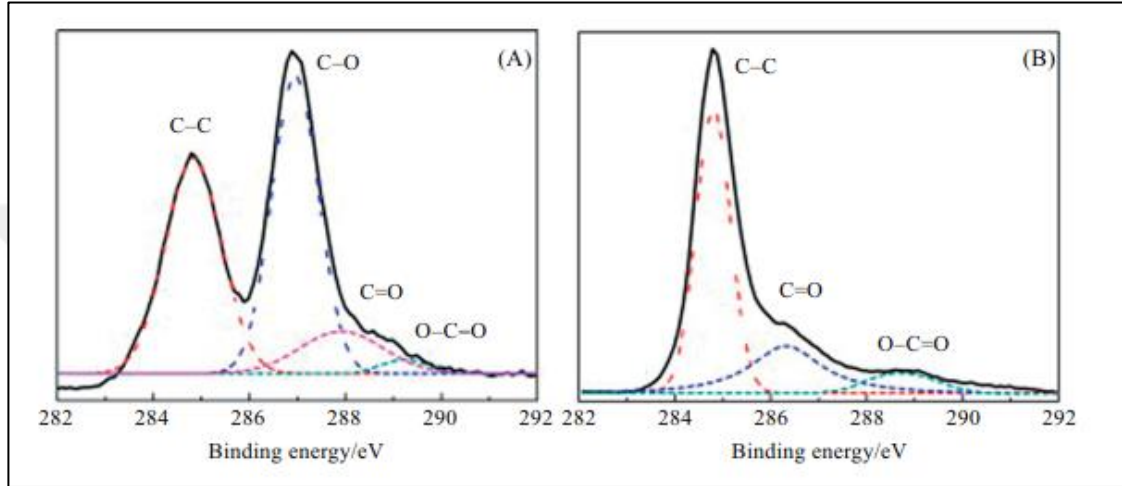
Raman spektrofotometre, grafen araştırmalarında, tek katmanlı, iki katlı ve birkaç tabakalı grafeni ayırt edebilmenin yanı sıra kusurları ve grafitik karakteri (GO ve RGO'lar için) ölçmek için kullanılan önemli araçlardan biridir. Liu ve ark. yanı sıra Dresselhaus ve ark., tipik 2D bandının farklı katman sayılarına sahip grafen varyasyonları ortaya çıkardığını ve sergilediğini göstermiştir.



Şekil 2. 15. Farklı katman sayısına sahip grafen levhalarının raman spektrumu (A), (B) 532 nm'lik bir uyarım lazer dalga boyu kullanılarak 2B bandı Raman spektrumu uydurma eğrileri (a) tek katmanlı grafen, (b) iki katmanlı grafen, (c) az tabakalı grafen, (d) grafit (Liu K. ve ark. 2012)

2.19.3 X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) tekniği genellikle farklı fonksiyon gruplarının varlığını (farklı elementlerin nicel olarak oranı) GO üzerinde ve farklı indirgeme işlemleri vasıtasıyla GO'nin grafene indirgeme derecesini incelemek için kullanılır. Şekil 2.16'da X-ışını fotoelektron spektroskopisine örnek bir grafik verilmiştir.



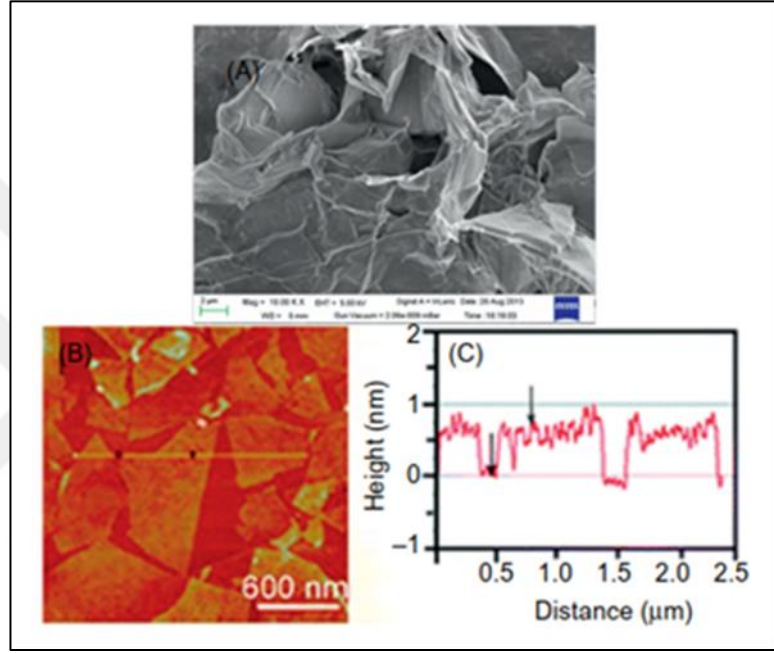
Şekil 2. 16. GO (A) ve grafene (B) ait C1s'in yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (Ding J. ve ark.2014)

2.19.4 Mikroskopik analiz

Grafen tabakasının tek bir atom katmanı tarafından görünür ışığın Emilimi (~%2,3) sonucunda, tek tek grafen nanomalzemeleri optik mikroskopta doğrudan izlenebilir. Yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu (HR-TEM) tekniği, çeşitli sayıda atomik karbon tabakaları ile grafen levhalarını da bulma yeteneğine sahiptir. Novoselov ve arkadaşları, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanarak, tek tabaka halinde grafenin kalınlığının 0,4 nm olduğunu gözlemişlerdir. Bundan sonra, grafen malzemeleriyle çalışan birçok araştırmacı, grafen tabakalarının kalınlığını ölçmek için AFM'yi kullanıyor (Şekil 2.17). Kırışıklıkları, dalgalanmaları ve grafen materyalinin diğer yapılarını incelemek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve taramalı tünel mikroskopisi de kullanılmıştır.

2.20 Grafenin Elektriksel Özellikleri

Grafen üzerine yapılan deneysel araştırmaların büyük kısmının hedefi grafenin elektronik özelliklerinin kullanımı üzerinedir. Grafenin büyüleyici elektriksel özellikleri, nano elektronikte birçok uygulamada kullanılmaktadır. Grafen, en değerli özelliklerden biri olan çok yüksek elektrik iletkenliği önemli bir malzemedir. Grafenin yüksek elektron mobilitesi çeşitli araştırmacılar tarafından bildirilmiştir.



Şekil 2. 17. FESEM görüntüsü NaBH₄ indirgenmiş grafen oksidi (A) ve (B) mika üzerindeki L-AA indirgenmiş GO'nun AFM görüntüsü dokunma modu, (C) AFM görüntüsünün profil yüksekliği, (B, C) (Zhang J. ve ark. 2010)

2.21 Termal Özellikler

Grafenin en önemli özelliklerinden biri üstün termal iletkenliğidir. Grafen, atom kusurları, arayüzey etkileşimleri ve kenarlardan büyük ölçüde etkilenen çok yüksek bir düzlemsel termal iletkenlik sergilemektedir. Ortam sıcaklığında grafenin düzlemsel termal iletkenliği bilinen herhangi malzemelerin en iyileri arasındadır, serbestçe bulunan numuneler için yaklaşık 2000-4000 W m⁻¹ K⁻¹'dir.

2.22 Mekanik Özellik

Grafenin diğer önemli özelliklerinden biri de doğal mekanik mukavemetidir. Grafen, A36 yapısal çelik için 0,4 GPa, 0,122 nm uzun karbon bağlarının dayanımından dolayı Kevlar fiber için 0,37 GPa'ya kıyasla, 130 GPa nihai bir gerilme mukavemeti ile şimdiye kadar icat edilen en güçlü malzemedir. Tek ekseninde grafen üzerinde uygulanan nano çekme deneyleriyle belirlenen elastikiyet modülü 1000 ± 100 GPa'dır. Grafenin elastik modülünü belirlemek için birçok deneysel çalışma daha kullanılmıştır. Lee ve arkadaşları, tek katmanlı grafen için elastik modülün 1,02 TPa olduğunu bildirdiler ve Frank ve ark. birkaç tabaka halinde grafen levhası için 0,5 TPa değerini elde ettiler. Zhang ve arkadaşları aynı zamanda tek tabakanın ($\sim 0,89$ TPa), çift tabakanın elastik modülünü ($\sim 0,39$ TPa) ve grafenin elastik modülünün tabaka sayısındaki artışla birlikte düştüğünü gördüler.

2.23 Grafen Kauçuk Nanokompozitleri

2.23.1 İmalat yöntemleri

Yüksek performanslı konvansiyonel kompozit malzemeleri sentezlemek ve aynı zamanda, dolgu maddesi partiküllerinin polimer matrislerinde homojen ve termodinamik olarak dengeli bir şekilde dağılmasını sağlamak için çözülecek iki ana engel, topaklaşma ve zayıf polimer-dolgu ara yüz yapışmasıdır. Yukarıdaki iki gereklilik aynı zamanda polimer esaslı nanokompozitlerin özelliklerini geliştirmek için çok önemlidir.

2.23.2 Çözelti içerisinde ara katmanların lateks ile karıştırılması

Bu yöntem, bir sabit polimer çözeltisinin katmanlı grafen dolgu maddeleri ile karıştırılmasını içerir. Polimerin çözünebildiği bir çözücü sistemine bağlıdır ve katmanlı grafen tabakaları, aynı çözelti içerisinde yüksek hızlı karıştırma veya ultrasonikasyon yoluyla eşit olarak dağıtılır. Ortak çözücü içindeki polimer ve katmanlı grafen

çözeltileri birlikte karıştırılır. Polimer zincirleri, genellikle, ara molekül alanından çözücü molekülünü zorlayarak grafen tabaklarının arasındaki mesafenin aralığına katılırlar. Bu yöntemde solvent sınıfı, polimer zincirlerin katmanlı nano dolgu maddesinin ara katına girmesini başlatmak için hayati önem taşımaktadır ve ayrıca solventin polaritesi polimerin katlar arasına girmesi için bir itici faktördür. Bu yöntem, grafen/elastomer kompozitlerinin geliştirilmesi için akademik araştırma çalışmalarında en çok kullanılır. Elastomerler lateks formunda kullanılan gerçekten çevre dostu bir yöntemdir. Çözelti karıştırma yönteminin bir takım avantajları olmasına rağmen, nanokompozitlerin hazırlanması sırasında kullanılan çözücü maddelerin ortadan kaldırılması, bu yöntemin büyük ölçekte kullanılması için ciddi bir endişe olarak kalmaktadır. Çözücülerin yüksek maliyeti ve uygun bir şekilde elden çıkarılmalarıyla ilgili zorluklar, ölçeklendirme ve dolayısıyla endüstrinin bu yönteminin ileriye dönük olarak benimsenmesi üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. Ayrıca, çözücülerin miktarı/kalitesi, karıştırma süresi/hızı, sonikasyon vs. son ürünün özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir.

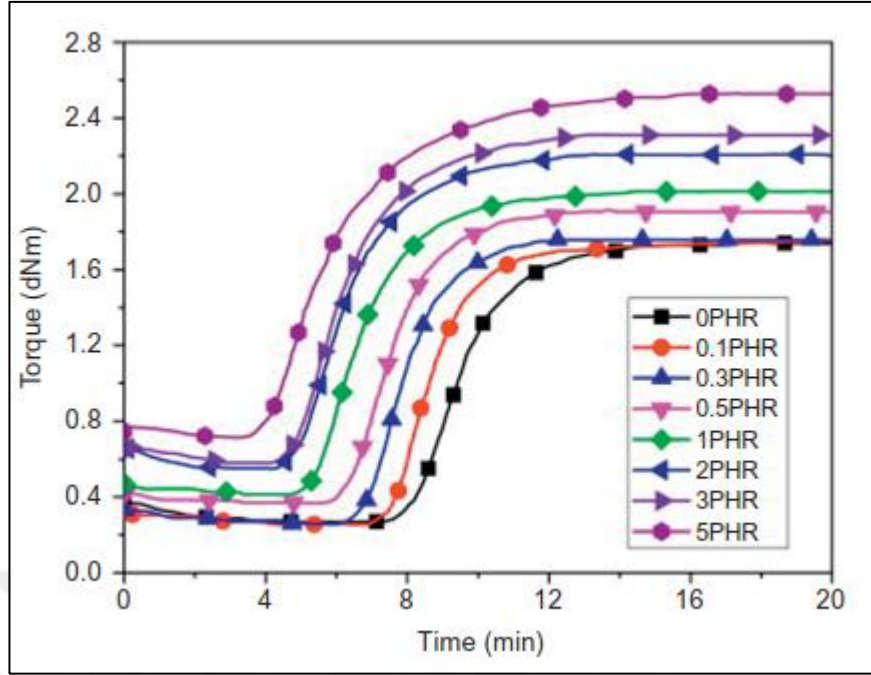
2.23.3 Yumuşatarak karıştırma

Bu yöntemde, farklı nano dolgu malzemeleri, erimiş kauçuk matrisinde (polimerin yumuşama noktasının ötesinde) dağılırlar ve nanokompozitlere karıştırılarak imal edilir. Endüstride enjeksiyon kalıplama ve ekstrüzyon gibi işlemlerle uyumluluğu nedeniyle endüstri tarafından tercih edilmektedir. Bu yöntem ile farklı dolgu maddelerinin kimyasal modifikasyonu yapılabilir. Bu teknik hem polar hem de polar olmayan kauçuklar için önemli ölçüde kullanılabilir. Bu yöntemin dezavantajları aşağıdaki gibidir. Kauçuk matrisine inorganik dolgu maddeleri ilavesi sırasında gerekli olan yükseltilmiş sıcaklıkların bir sonucu olarak, nihai ürün bazen bozulma eğiliminde olabilir. Farklı dolgu maddelerinin kauçuk matrisinde etkili dağılımı, bazen yüksek dolgu oranlarının kullanılmasıyla birlikte kauçuk matrisinin yüksek viskoziteden dolayı engellenebilir. Yüksek karıştırma kuvvetleri, genellikle, matrisin yüksek viskozitesinin üstesinden gelmek için uygulanır; bu da, grafen veya GO parçacıklarında hasara neden olur, yani grafenin en/boy oranını düşürür. Bu yöntemle hazırlanan grafen/kauçuk nanokompozitler, diğer popüler yöntemlerle karşılaştırıldığında grafen levhalarının

zayıf dağılım gösterir. Bu yöntemle hazırlanan bileşiklerin bazı özelliklerinde iyileşmeler literatürde açıklanmıştır.

2.23.4 Kurlenme davranışı

Farklı kauçuk nanokompozitlerin çapraz bağlanma yoğunluğu, numunelerin kür özelliklerini (tork ve zaman deneyi) ölçerek doğrulanabilir. Minimum tork (ML), maksimum moment (MH) ve tork farkı (ΔS), sırasıyla, kauçuk kompozitin viskozite, stok modülü ve çapraz bağlanma derecesinin bir ölçümü olarak kabul edilir. Vulkanizasyon eğrileri, genel olarak, dolgu maddesi içeriğinin eklenmesindeki artış ile birlikte daha kısa bir zamana doğru kayar, bu da vulkanizasyon işleminin hızındaki artışa işaret eder. Kauçuk nanokompozitlerin MH ve ML değerleri aynı anda arttırılabilir. Zhan ve ark. GO'nun karışımında indirgenmesiyle birlikte ultrasonik ses dalgaları desteğiyle oluşturulan lateks karıştırma ile hazırlanan ayrıştırılmış grafen (GE)/NR kompozitlerinin MH değerinde ve mekanik özelliklerinde artış gözlemlenildi. Frasca ve ark. Çok katmanlı grafen (MLG)/lor-izobüten-izopren kauçuk (CIIR) için MH değerinde bir artış bildirdi ve nanokompozitlerin çapraz bağlanma yoğunluğunda bir artış gözlemlendi.



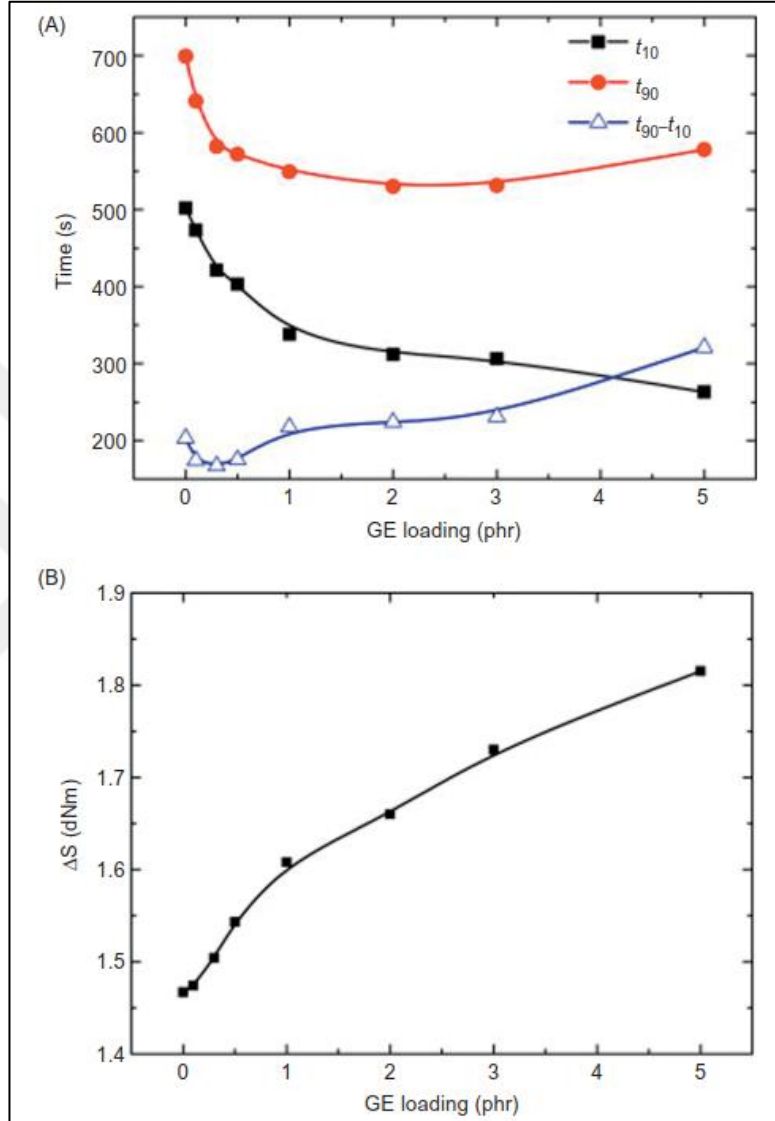
Şekil 2. 18. Farklı grafen yüklemeleri ile NR ve GE/NR nanokompozitlerin kür eğrileri (Wu J. ve ark. 2013)

Wu ve iş arkadaşları, grafen doldurulmuş (farklı yüklemelerle) kauçuk nanokompozitleri hazırladı ve bu nanokompozitleri çapraz bağlama sistemi olarak kükürt ile sertleştirdi. Nanokompozitlerin vulkanizasyon kinetiğini incelediler ve kürlenme eğrilerinin, grafen içeriğindeki artış ile sistematik olarak daha kısa sürede yön değiştirdiğini gözlediler; bu da, NR'nin vulkanizasyon sürecinin belirgin bir şekilde hızlandığını gösteriyor. Eşzamanlı olarak, nanokompozitlerin minimum ve maksimum tork değerleri, grafenin varlığında artırılmıştır (Şekil 2.18 ve 2.19). Ayrıca, vulkanizasyon sürecinin periyodunun düşük grafen yüklemesinde yüksek oranda kısıtlandığını ve daha sonra orta derecede bir düşüş gösterdiğini ve aynı zamanda vulkanizasyon hızının arttığını ve daha sonra değerinin düştüğünü belirttiler.

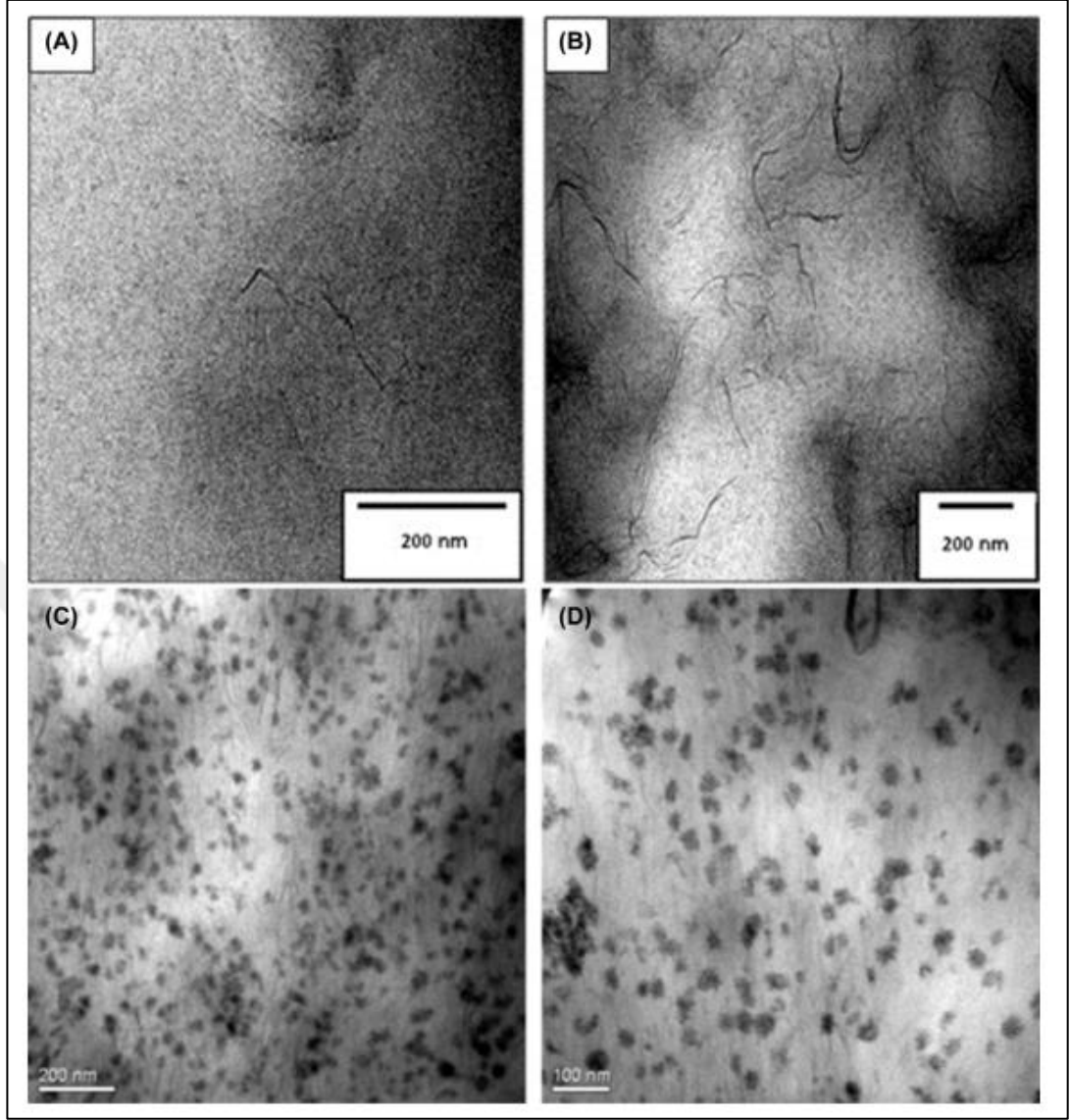
2.23.5 Mikroskopi

Polimer nanokompozitlerin mikroskopik incelemesi, morfolojiyi incelemek ve dolgu maddesinin polimer matrisindeki dağılım durumunu gözlemlemek için genellikle yürütülür. Hernandez ve ark. eriyik harmanlama kullanarak pul pul ayrıştırılmış grafen

(FGS)'lerden oluşan NR esaslı kompozitler hazırladı ve grafen levhalarının dağılımını izlemek için transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanıldı. NR matrisi içindeki grafen tabakalarının iyi bir dağılımını gözlemişlerdir (Şekil 2.19.A ve B).



Şekil 2. 19. Kurlenme eğrilerinden belirlenen vulkanizasyon parametreleri üzerine grafenin yüklenmesinin etkisi.(A) Karalama süresi, optimum iyileştirme süresi ve kavurma süresi ile optimum süre arasındaki fark; (B) minimum ve maksimum tork (ΔS) arasındaki fark(Wu J. ve ark. 2013)



Şekil 2. 20. Değişken olarak FGS içeriğine sahip NR/FGS nanokompozitlerin TEM görüntüleri: (A) 0.1 phr ve (B) 0.5 phr. [153] Telif hakkı 2012, Elsevier'in izni ile çoğaltıldı. (C) ve (D) TEM görüntülerini farklı büyütmede göstermektedir. (Xing W. ve ark. 2014)

2.23.6 Mekanik özellikler

Son on yılda, farklı inorganik nano boyutlu dolgu maddeleri genellikle kauçuk matrislerinin özelliklerini başarılı bir şekilde geliştirmek için kauçuk matrislerine dahil edilmiştir. Nano dolgu maddeleri, yüksek modül ve mekanik mukavemetlerini kauçuk malzemelerine katabilir ve kauçuk nanokompozitlerin kırılması sırasında çatlakların yayılmasını engeller.

Dolgu maddesi partiküllerinin boyutları ve geometrileri kauçuk kompozitlerin fiziko-kimyasal özelliklerinin geliştirilmesinde belirleyici olmasına rağmen, dolgu maddesi partiküllerinin matriste dağılım durumu da bu nanokompozitlerin özelliklerini kontrol etmede çok önemli bir rol oynamaktadır. Kauçuk kompozitler, dolgu maddesi parçacıkları matriste agrega, demet ve yığınlar oluşturduğunda daha aşağı fiziksel ve mekanik özellikler sergiler, çünkü bu tür dolgu maddesi yapıları kompozitlerdeki kusurlar gibi davranırlar. Tüm farklı dolgu maddeleri arasında bunların hiçbiri, tek katmanlı ve kusursuz grafenin, ~1 TPa'nın (düzlemde) üstün Young modülüne, ~130 GPa gerilme mukavemetine ve daha yüksek Kopma uzaması (%25) özelliklerine sahip değildir. Kırılmış halde kauçuk matriste dağılan grafen tabakaları, materyallerde gerçekten bir çatlak yayılım bariyeri gibi davranır ve aynı haldeki grafen, matris ile nano dolgu maddesi arasındaki mekanik kenetlenmeyi geliştirir [185]. Kauçukların çoğunun Young modülü, grafeni düzgün bir şekilde dağıtarak önemli ölçüde artırılabilir; bu da, grafen kauçuk nanokompozitlerini çeşitli uygulamalar için yararlı kılar.

2.23.7 Çekme özellikleri

Pek çok araştırmacı, inceledi ve halen grafen dolgu maddelerinin bir dizi kauçuk vulkanizatlarının (doğal ve sentetik) mekanik özelliklerine etkisini araştırıyorlar. Çoğu araştırmada, araştırmacılar farklı kauçuk matrislerini güçlendirmek için grafen yerine potansiyel nano dolgu maddesi olarak GO (Grafen oksit), rGOs (İndirgenmiş grafen oksitler) ve FG (pul pul ayrıştırılmış grafen)'leri kullandılar. Çoğu durumda, kauçuk nano kompozitlerin çekme mukavemetinde ve Young modülünde önemli bir gelişme gözlemlenildi. Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin kopma uzamasına gelince, araştırmacılar düşük grafen dolgulu karışımın kopma uzamasında bir artış (birkaç kez) ve aynı zamanda yığılmış, topaklanmış, iyi karışmamış grafen tabakalarının oluşumundan dolayı da yüksek grafen dolgulu karışımın kopma uzamasında da bir düşüş gözlemlendi. Genellikle, kauçuk nanokompozitlerin kopmada yüzde uzaması, dolgu maddesinin matrise dahil edilmesinden sonra azalır.

Xing ve iş arkadaşları geliştirilmiş mekanik özelliklerin yanı sıra çok yönlü özelliklere sahip (GE/SBR) nanokompozitleri hazırladılar. GE/SBR nanokompozitleri artan GE yüklemesi ile gerilme mukavemetinde belirgin bir artış sergilemektedir. 0,3 phr oranında GE dolgu mazlemesi ile hazırlanmış karışımın çekme mukavemetinde %260'lık bir artış ve kopma geriniminde %140'lık bir iyileşmeni dolgu malzemesi olarak GE'nin takviye malzemesi olarak kullanılmasında umut verici bir etki oluşturmuştur. 7 phr oranında GE dolgu maddesi ile hazırlanmış SBR kompozit karışımın özellikleri saf polimer ile karşılaştırıldığında 11 kat daha yüksek gerilme mukavemeti ve kopma gerilmesi için elde edildiği görülmüştür.

Hernandez ve ark. bir laboratuvar ölçekli iki silindirik açık karıştırıcı kullanarak FGS dolgulu NR nanokompozitleri imal etti ve NR'nin mekanik özelliklerine FGS'lerin etkisini inceledi. Düşük FGS konsantrasyonunda (0,1 phr) nanokompozitin gerilme mukavemetinde bir azalma gözlemlenildi. Çok küçük miktarlarda FGS'lerin bulunduğu NR doğal ağının çapraz bağlanma yoğunluğunun bozulması sonucunda bunu açıkladılar. FGS yüklenmesindeki artış ile malzemenin elastik özelliklerini olumsuz etkilemeden elastik modül ve gerilme mukavemetinde de bir artış olduğunu fark ettiler. Frasca ve ark. iki milli bir açık karıştırıcıda hem çözelti karıştırma hem de eriyik karışımı (iki milli karıştırıcı) yöntemini kullanılarak MLI (~10 katman grafen tabakaları) doldurulmuş CIIR nanokompozitleri hazırlandı. Yalnızca iki milli açık karıştırıcı (eriyik karıştırma) ile hazırlanan nanokompozitlere kıyasla eriyik karıştırma yöntemi ile çözelti interkalasyonunu takiben hazırlanan nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler olduğunu fark ettiler. Çözelti interkalasyon yönteminde karıştırılmış nanokompozitlerin Young modüllerinde %38'lik bir artış gözlemlenildi.

Schopp ve arkadaşları klasik ve yeni karbon bazlı dolgu maddeleri ile doldurulmuş stirenebütadien kauçuk (SBR) kompozitleri üzerinde karşılaştırmalı bir araştırma yapmışlardır. Aynı zamanda dolgu maddesi türü, içeriği ve dispersiyon işleminin SBR vulkanizatların fiziko kimyasal özellikleri üzerindeki etkisini inceledi. Farklı karbon bazlı dolgu maddeleri içeren nanokompozitlerin mekanik özelliklerini stres gerinim testleri ve Shore A sertlik ölçümleri ile karakterize ettiler. Dolgu maddesinin bir fonksiyonu olarak 25 phr karbon dolgu maddesi içeren SBR'nin mekanik özellikleri

Çizelge 2.10'da gösterilmektedir. Bütün bu karbon dolgu maddelerinin bir araya getirilmesinin, farklı kompozitler için daha yüksek gerilme mukavemeti oluşturduğunu gözlemlenildi.

Çizelge 2. 10. SBR nanokompozitlerinin mekanik özelliklerinin karşılaştırılması. (Schopp S. ve ark. 2014)

Numune	Yüzde Uzama (%)	Çekme Mukavemeti (Mpa)	%50 uzamada gerilme (Mpa)	%300 uzamada gerilme (Mpa)	Sertlik (Shore A)
SBR	324±43	5,1±1,1	0,8±0,1	4,7±0,7	58,3±0,4
SBR/25 phr RCB	335±12	8,2±0,3	1,2±0,1	6,7±0,2	62,7±0,9
SBR/25 phr CNT	265±10	9,2±0,4	2,1±0,1	*	69,7±0,6
SBR/25 phr EG40	334±16	4,6±0,1	1,1±0,1	4,2±0,2	59,8±0,7
SBR/25 phr MLG350	91±26	9,9±2,2	6,5±0,4	*	83,9±0,6
SBR/25 phr CRGO	295±9	12,6±0,4	2,8±0,1	12,4	74,7±1,2
SBR/25 phr TRGO	88±7	17,5±0,6	10,9±0,4	*	87,1±0,4

Farklı nanokompozitlerin gerilme mukavemeti, dolgu yüklenmesindeki artışla birlikte artmaktadır. Yüksek boy oranına ve SBR matrisindeki farklı karbon dolgu maddelerinin düzgün dağılımına bağlı olarak, bu dolguların takviye edici etkisi geliştirildi. Yüksek spesifik yüzey alanı ile ilgili dolgu maddesi sıralaması aşağıda verilmektedir: EG40 (genişletilmiş grafit) < RCB (Kauçuk karbon siyahı) < CNT < MLG350 (çok katmanlı grafen) < CRGO (kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit) < TRGO (termal olarak indirgenmiş grafen oksit).

Tang ve arkadaşları, ayrıca grafen yüzey kimyasının, SBR/grafen kompozitlerinde grafenin dağılımı ve ara yüz yapışması üzerine ve kompozitlerin sonuçtaki özelliklerine etkisini inceledi. Kompozit hazırlama esnasında rGO'nun kendisini SBR lateksinde üretmek için yerinde kimyasal indirgeme yöntemini kullandılar ve rGO'nun (G) iyi dağılıma ve yapışkan yapışmasının kauçuk kompozitin son özelliklerini etkilediğini gözlemlenildi. Onlara göre, grafenin iyi dağılımını sağlamak için belirleyici faktör, yerinde kimyasal olarak rGO (G)'nin CO_x miktarıdır. Hem GO hem de grafen içeren lastik kompozitler için modül ve gerilme mukavemetinde önemli bir iyileşme olduğunu fark ettiler. SBR/G kompozitleri, SBR/GO kompozitlerine kıyasla üstün performans gösterdi. Ayrıca, grafenin daha iyi ara yüzey yapışması ve düzgün dağılımı (3 phr

yüklemede) nedeniyle grafenin COx miktarı azaldıkça nanokompozitlerin modül ve gerilme mukavemetlerinin giderek arttığını fark ettiler. SBR/G3 modül ve gerilme mukavemeti, saf SBR'ye kıyasla sırasıyla yaklaşık %240 ve %420 artmıştır. SBR/GN3-T95 için modül ve mukavemet sırasıyla %530 ve %490 oranında iyileştirildi, bu da gelişmiş ara yüz yapışıklıkları, iyi dispersiyon ve yüksek N-doping seviyesine atfedilebilir. Genel olarak, çeşitli elastomerlerin sertliği ve mukavemetinin, grafen bazlı nano dolgu maddeleri ilave edildikten sonra önemli oranlarda arttırıldığı sonucuna varabiliriz. Nanokompozitlerin ilgili mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler ancak lastik matristeki yüksek derecede eksfoliyasyonlu veya düzgün dağılmış grafendir ile sağlanabilir. Kauçuk nanokompozitler içeren grafenin istenen özellikleri grafenin spesifik hazırlama yöntemleri ve yüzey fonksiyonelleştirmenin bir kombinasyonu kullanılarak elde edilebilir. Grafenin dolgu maddesi olarak yükleme miktarı da istenen özellikleri kontrol edebilir. Sert polimerlerden oluşan Young modülü, kauçuk vulkanizatları için sadece 10^9 Pa ve grafene dayalı doldurucuların modülü ($\sim 10^{12}$ Pa) ile karşılaştırıldığında, tüm kauçuk matrislerinin modülünden daha yüksek olan 10^6 Pa' dır. Grafen'in belirli bir miktar eklenme oranı için, grafene dahil olduktan sonra kauçuk modülü üzerindeki etkisi, termoplastikler gibi katı polimerlere kıyasla çok daha belirgin olacaktır.

2.24 Termal Davranış

Termal bozunum davranışı

İncelemelerin çoğunda grafen levhalarının eklenmesinin grafen/kauçuk kompozitlerin termal iletkenliği üzerine etkisi özetlendi. Genellikle yüksek termal iletken grafenin varlığı nedeniyle ısıl iletkenlikte bir artış gözlemlenildi. Song ve iş arkadaşları, pulverize I-GF'lerin SBR lateksi ile sulu fazda karıştırılmasıyla hazırlanan, düşük kusurlu grafen pullarının (I-GFs) üniform ve stabil dağılımını içeren kauçuk nanokompozitleri sentezledi. 5 phr I-GFs dolgu oranındaki SBR kompozitleri için 0,3445 W/mK-1 termal iletkenlik gözlemlenildi ve diğer kompozitlerden önemli ölçüde daha yüksekti. Ayrıca, 100 ila 300 K arasında değişen sıcaklıklarda (T) sıcaklıklarda farklı dolgu maddeleri içeren SBR kompozitleri için termal iletkenliğin sıcaklık bağımlılığı bildirdiler

Nanokompozitlerin ısı iletkenliğinde iyileşme ile sonuçlanan çözelti ile muamele edilmiş RG/NR kompozitleri için birbirine bağı bir ağ gözlemler.

GnPs ve SR arasındaki önemli ara yüzeylere yapışma aslında dolgu ve kauçuk arasındaki arayüzey direncini azaltmaya yardımcı olur, bu da termal iletken yollar ve ağlar oluşturur. GnPs yüklemesindeki artışla birlikte daha fazla ısı iletken yollar elde edildi ve termal iletken şebekelerin ilerlemesi arttı.

2.25 Elektriksel Özellikler

Elektriksel İletkenlik

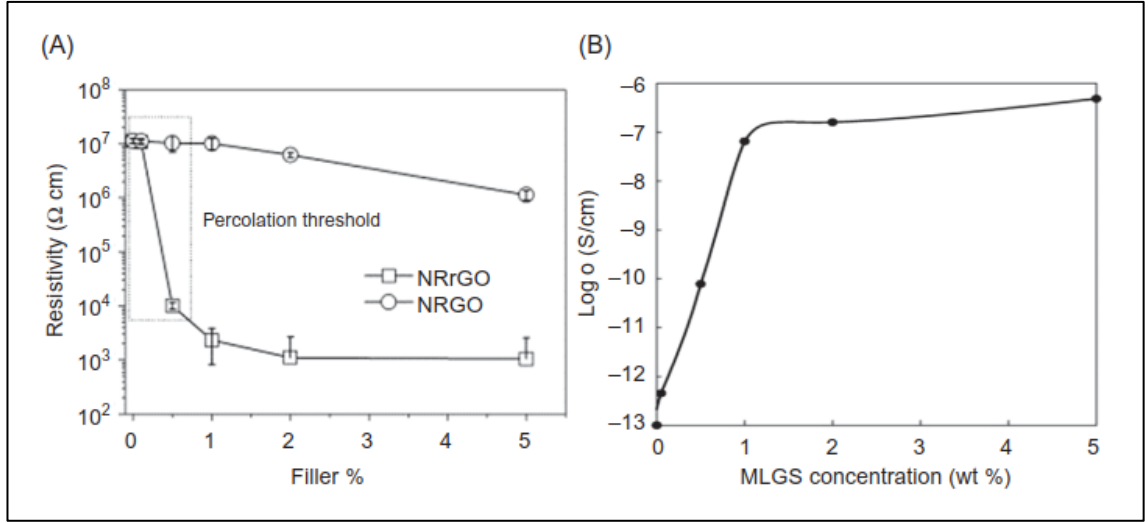
Grafen esaslı malzemelerin yüksek elektrik iletkenliğinden dolayı, bu malzemeler, cihazlar ve diğer elektronikler gibi çeşitli potansiyel uygulamalarda kullanılmaktadır. İstiflenmiş RGO levhalarının ("Kağıt" benzeri materyallerin) 35,100 S/m'ye kadar elektrik iletkenliği gösterdiği bildirilmiştir. Bu türlerin bir araya getirilmesinin bir sonucu olarak yüksek derecede iletken dolgu maddelerinin yalıtım polimerlerine girmesiyle, ilgili polimerin toplu elektrik iletkenliği genellikle birçok şekilde artırılır. Yalıtım matrisini, içindeki iletken dolgu malzeme ağları ile geliştiren, elektriksel olarak iletken bir matrise dönüştürmek için, iletken dolgu maddesinin % yüklenmesi elektriksel sızma eşiği olarak bilinen bir değerin üzerinde olmalıdır. Nanokompozitin elektriksel iletkenliğinde artış elektrik iletkenlik eşiğine ulaştıktan dolgu malzeme içeriğinin bir fonksiyonu olarak basit bir güç-yasası denklemi ile modellenebilir.

$$\sigma_c = \sigma_f * t(\emptyset - \emptyset_c) \quad (2.5)$$

Burada σ_c nanokompozit iletkenlik, σ_f dolgu iletkenliği, \emptyset dolgu hacmi fraksiyonu, \emptyset_c sızdırma eşiği ve t bir ölçekleme sabitidir. Akım akışı için dolgu malzemesinin doğrudan temasına kesinlikle gerek yoktur; tercihen, kompozit filmlerdeki elektronik iletim, dolgu maddesi parçacıklarını kapsayan hassas polimer tabakaları arasındaki tünelleme yoluyla cereyan edebilmektedir. İletken, dolgu maddesi konsantrasyonları düşüktür ve aynı zamanda yalıtıcı polimer matrisine homojen olarak dağılırlar, iletken dolgu birleşimleri arasındaki elektron tünelleme direnci, polimer kompozitlerindeki

elektron taşınımını kontrol eder. Polimer matrisindeki farklı dolgu maddelerinin dağılımı durumu, elektrik iletim özelliklerindeki değişiminden niteliksel olarak değerlendirilebilir. Grafen içerikli kauçuk nanokompozitlerin elektriksel iletkenliği, sadece grafene matris içindeki dağılım ve en/boy oranına bağlı değildir, aynı zamanda grafenin fonksiyonelleştirilmesi, nanokompozitlerin elektrik iletkenliğini arttırmada kauçuk matris ile iyi etkileşim ve arayüzey yapışkanlığı oluşturarak bir rol oynayabilir. Grafen tabakalarının matristeki düzenlenmesi de çok önemlidir, çünkü elektrik iletim özelliklerindeki değişim için gerekli minimum dolgu miktarı genel olarak grafenin rastgele yönlendirilmesi durumunda azalır ve paralel yönlendirme için artar. Birçok araştırmacı, aynı zamanda, bazı durumlarda yüksek elektriksel iletkenliğe sahip grafen içeren kauçuk nanokompozitleri yanı sıra çok düşük dolgu miktarı ile elektriksel iletiminde (percolation threshold) çalışmış ve geliştirmiştir.

Matos ve çalışma arkadaşları, GO ve rGO dolgulu NR bazlı nanokompozitleri lateks harmanlama yöntemi ile hazırladılar. Ayrıca rGO'yu NR latekse eşit olarak dağıtmak için setiltrimetilamonyum bromid yüzey aktif madde kullandılar. Onlar, rGO dolgulu nanokompozitler için daha yüksek elektrik iletkenliği (daha düşük elektriksel direnç) gözlemladiler. Grafen tabakaları arasındaki daha iyi temas nedeniyle çok düşük bir dolgu oranı ile elektriksel iletkenliğine (%0,1-0,5 arasında) (percolation threshold) ulaştılar (Şekil 2.12.A). Saf kauçuğa kıyasla rGO dolgulu kauçuk bileşimlerinin %2'si için dört katı büyüklükte (10^7 ila $10^3 \Omega \text{ cm}$) elektriksel dirençte bir azalma olduğunu bildirmişlerdir.



Şekil 2. 21. (A) rGO ve GO içeren NR nanokompozitleri için dolgu yüklenmesinin bir fonksiyonu olarak direnç değişim grafiği. (B) SBR'deki MLGS konsantrasyonunun (ağırlıkça %) bir fonksiyonu olarak elektriksel iletkenlik değişim grafiği.(Kim J.S. ve ark.2011)

Araby ve ark. çözelti karıştırma yöntemi ile grafen Nanoplatelets (GnPs) dolgulu SBR bazlı nanokompozitleri hazırladılar. %5 hacim yükleme öncesinde GnPs/SBR nanokompozitlerin elektriksel hacim dirençlerinde küçük bir düşüş gözlemlediler ve ayrıca GnP'lerin %5-7 hacim yüklemesi arasında önemli bir düşüş gözlemlediler. Düşük hacim oranlarındaki GnP'lerin, elektron hareketliliği için gerekli olan elektrik iletim ağı oluşturmak üzere birbirleriyle bağlantı kuramayacağı açıklanmıştır. Kauçuk matrisinde daha fazla GnP'nin bir araya getirilmesinden sonra, grafen tabakaları arasındaki mesafe daha da azalır ve belirli bir hacimde %, elektron hareketliliği için yollar sağlayan bir matriste iletken ağ oluşur. Kauçuk nanokompozitleri için hacimce %5 ila 6,5 arasındaki miktarlarda elektrik iletim eşliğine ulaşılar.

Luo ve ark. poli (dialildimetilamonyum klorür) modifiye edilmiş grafen (pozitif yüklü) (PDDA-grafen) ve NR lateks parçacıkları (negatif yüklü) arasında itici güç olarak elektrostatik soğurma yöntemini ile kendi kendine montaj entegre lateks kompaund teknolojisi kullanarak NR matrisinde üç boyutlu (3D) birbirine bağlı grafen yapıları oluşturdu.

Kauçuk matrisinde grafen levhaları 3 boyutlu bir ağ yapısına kavuşmuşlar ve NR bazlı nanokompozitleri, 7,31 S/m'lik istisnai elektrik iletkenliği ile %4,16 hacim oranında grafen dolgu yüklemesi ve aynı zamanda hacimce %0,12 'lik son derece düşük elektrik iletim eşiği (percolation threshold) ile güçlendirmişlerdir (Şekil 2.12B).

2.26 Söz Konusu Dolgu Maddelerinden Beklentiler

Grafen, çok düşük yük seviyelerinde farklı kauçuk vulkanizatların mekanik, dinamik mekanik, elektriksel, termal ve gaz bariyer özelliklerini arttırmada önemli bir rol oynayabilen çok işlevli bir nano dolgu malzemesidir. Grafen katmanlı nanokille karşılaştırıldığında kauçuk matrisine karşı sertlik ile birlikte daha iyi bir gaz bariyer özelliği sunabilir. Kauçuk vulkanizatların elektriksel ve termal indüktivitesini iyileştirmek için CNT'lere kıyasla daha iyi nano dolgu maddeleri olarak da kullanılabilir. Yüksek eksfoliyasyonlu grafen levhalar (tek katmanlı veya çok az katmanlı katman) yüksek en-boy oranı ve daha az kusur ile birlikte CVD (Bottom-Up strateji) yöntemine göre, ancak çok düşük miktarlarda üretilebilir. Grafeni toplu miktarda, kimyasal indirgeme ve kimyasal olarak modifiye edilmiş grafen öncüllerinin termal redüksiyonunda sentezlemek için, özellikle GO, çeşitli kauçuk matrisler için etkili takviye nanodolguları olarak görev yapabilen CRGO ve TRGO'yu elde etmek için genel olarak istihdam edilmektedir.

Her ne kadar CRGO ve TRGO yüzeylerinde belirli fonksiyonel gruplar içeriyor olsa da, önemli elektriksel ve ısı iletkenlik sergiler. CRGO ve TRGO yüzeyinde işlevsel grupların bulunması nedeniyle, bu dolgu maddelerini çözücüye doğrudan dağıtmak daha kolay, bu da çözülebilir kauçuklar ile çözelti karışımı için avantajlıdır. Alternatif bir şekilde, polimer nanokompozitleri, dağılmış grafen tabakaları içeren monomerler çözeltisinin yerinde polimerleştirilmesi yoluyla sentezlenebilir. Ancak, çözücü harmanlama (çözelti karıştırma) yöntemi, nanokompozitlerin özelliklerinde gelişmelere ilişkin olarak yerinde polimerizasyon üzerinde halen avantajlıdır. Kauçuk nanokompozitler aynı zamanda düşük maliyetli ve çevre dostu nitelikte olduğu için endüstriyel olarak uygun olan yöntem olan eriyik bileştirme ile imal edilebilir. Ancak

bu yöntemin dezavantajı, nihai ürünün daha aşağı fiziko-kimyasal özellikleriyle sonuçlanan, farklı nanofillerlerin kauçuk matriste zayıf dağılmasıdır.

TEM gibi mikroskopik analiz, polimerlerde grafen levhalarının dağılım durumunu gözlemlemek için genellikle kullanılır. Grafenin dağılım durumu, elektrik iletim eşiği rastgele yönlendirilmiş grafen nanosetlerinin en-boy oranı ile ters orantılı olduğu için, polimer nanokompozitlerin elektrikli süzülme eşiğinden kısmen türetilir. Grafen levhalarının polimer filmlerin yüzeyine paralel konumu, polimer kompozitlerinin gaz bariyer özelliğini artırabilmektedir. Kauçuk matrisi ve grafen arasındaki yüksek rijitlik kontrastından dolayı, nanokompozitlerin sertliği (modül), kauçuk vulkanizatları temel alan nanokompozitler için grafen ile, cam polimer yerine, önemli ölçüde arttırılabilir.

Dolgu maddesinin yapısı/yüzeyi bazen, dolgu maddesi ile kauçuk matris arasındaki etkileşimleri ve ara yüzey yapışmalarını iyileştirmek için değiştirilir ve bu da, nihai ürünün fiziko-kimyasal özelliklerini etkiler. Kauçuk nanokompozitlerin bazı seçici özellikleri, dolgu maddesinin veya matrisin yapısını değiştirerek iyileşebilir, ancak aynı zamanda bunu yapmak suretiyle diğer özellikleri de bozabilir. Polimer matrisindeki grafenin rastgele dağılımının elektrikselsel iletkenliği geliştirebileceği iyi bilinmektedir; Hizalanmış bir grafen levhası ağı oluşturulması, gaz bariyeri veya sabit yöndeki mekanik özellikleri arttırabilir. Kauçuk nanokompozitin imalat yöntemleri, istenen özellik için istenilen özelliklerin elde edilmesi için her seferinde ayarlanmalıdır çünkü kauçuk nanokompozitin istenen özelliklerinin birçoğunu arttırmak pek mümkün değildir.

Şimdiye kadar, çeşitli kauçuk matrislerine grafen esaslı dolgu maddelerinin eklenmesinin, kauçuk nanokompozitlerin mekanik, elektrikselsel, dinamik-mekanik, termal ve bariyer özelliklerinde belirgin bir iyileşmeye yol açabileceği gösterildi. Dolgu maddelerinin iyi dağılımını sağlamak ve daha iyi doldurucu dolgu maddesi/dolgu maddesi matrisi etkileşimleri elde etmek için çeşitli karakterizasyon teknikleri düşünüldüğünde bir takım imalat stratejileri değerlendirildi. Sonuçta genel olarak, grafene dayalı dolgu maddelerinin bu eşsiz türünü hazırlamak için kullanılmasının, kauçuk vulkanizatlarının dezavantajlarının bir kısmını arttırabileceği ve daha sonra, lastik sırtı, otomotiv, havacılık, tribolojik, biyomedikal, algılayıcı cihazlar, aktüatör,

nanoelektronik vb. gibi bir dizi uygulamada kullanılabilen üstün kauçuk nanokompozitleri üretebileceği konusunda ısrar edebiliriz.

2.27 Takviye Edici Nano Dolgu Malzemelerinin Rolü

Elastomer matrise genel dolguların eklenmesi nano kompozit karışımını viskoelastik karakteri, viskozite artış, zincir hareketliliğinin sınırlanması ve mekanik özelliklerinde iyileşme şeklinde etkilemektedir.

Bu değişikliğin ne ölçüde meydana geldiğine bağlı olarak:

- (i) Parçacık büyüklüğü,
- (ii) Kauçuk-dolgu etkileşimi,
- (iii) Dolgu-dolgu etkileşimi,
- (iv) Dolgu yapısı ve şekli,
- (v) Dolgu maddesi konsantrasyonu,
- (vi) Matris içinde dolgu dispersiyonu.

2.27.1 Parçacık büyüklüğü

Yüzey alanı ve parçacık boyutu arasında doğrudan bir ilişki vardır. Yüzey alanı, nanometre cinsinden $m^2.g^{-1}$ olarak ve partikül çapı ile ifade edilebilir. Örneğin, silika $400 m^2.g^{-1}$ ve karbon siyahı $1000 m^2.g^{-1}$ bir yüzey alanına sahiptir. Takviye için parçacıklı dolguların boyutları genellikle 10–100 nm aralığındadır. Katmanlı dolgu killlerinde, ara katman mesafesi yaklaşık 1 nm'dir.

2.27.2 Kauçuk-dolgu etkileşimi

Kauçuk karışımlarının viskoelastisitesini etkileyen üç tip etkileşim şekli: Kauçuk molekülleri arasındaki etkileşimler, kauçuk ve dolgu arasındaki etkileşim ve dolgu parçacıkların kendi arasındaki etkileşimdir. Genel olarak dolgu maddesinin mevcudiyeti, bütünsel hareketliliği biraz değiştirir. Bununla birlikte, polimer ve dolgu maddesi arasındaki etkileşim, akış davranışını ve mekanik özellikleri kuvvetli bir şekilde etkiler.

Kauçuk dolgu karışımlarındaki partikül şeklindeki dolgu maddelerinin hidrodinamik etkisine bağlı olarak viskozitede artışı için (η_0) Guth-Gold denklemi kullanılır:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5c + 14,1c^2) \quad (2.6)$$

c, partikül şeklindeki dolgu maddesinin hacim oranıdır.

Burada dolgu maddesi parçacıkları arasında etkileşimin olduğu ve küresel biçimde eşit olmayan oldukları varsayılmaktadır. Karbon siyahı dolgululu vulkanize edilmiş kauçukta, dolgu ilavesi ile meydana gelen değişiklik, Young modülündeki değişiklik tarafından görülebilir. Böylece Young modülüne (E) ait denklem, düşük katkı oranında küresel dolgu maddeleri içerikli vulkanize kauçuk için kullanılacak denklem aşağıdaki gibi ele alınabilir:

$$E_f = E_g(1 + 2,5c + 14,1c^2) \quad (2.7)$$

E_f ve E_g , sırasıyla dolgululu ve dolgusuz şekilde vulkanize edilmiş Young modülünü gösterir. Denklem 2, kaba dolgu maddeleri için geçerli olmasına rağmen, nano karbon siyah dolgu maddeleri için, modüldeki gerçek artış, denklemin öngördüğünden çok daha fazladır. Denklem 2, partikülün en uzun boyutunun en kısa olana oranı ve aşağıdaki gibi verilen şekil faktörünü (f) sunarak değiştirilir:

$$E_f = E_g(1 + 0,67fc + 1,62f^2c^2) \quad (2.8)$$

Bu tür bir anizotropinin karbon siyahı ile gösterilmemesine rağmen, f değeri 6'ya yakın değerlerde olduğu zaman denklem geçerli olur. Bununla birlikte, kauçuk matrisin, zayıf etkileşimler veya mekanik yapışma (dolgu-kauçuk etkileşimi) yoluyla karbon siyahı yüzeyi üzerine emdirildiği yani dolgu maddesinin bir parçası olduğu varsayılırsa, dolgu maddesinin hacim oranı artar ve Denklem 2.8 daha geçerli olur. Burada, dolgu maddesinin etkin hacim oranı, dolgu maddesinin hacim oranı ve emdirilmiş kauçuğun hacim oranıdır. Böylece, dolgu maddesinin ilavesiyle modülüsteki gerçek değişiklik, dolgu maddesinin konsantrasyonu ile ilişkili olabilir. Kauçuk ve dolgu maddesi arasındaki etkileşim, genellikle toluen gibi doğal kauçuğu çözen bir çözücü içinde

çözünmeyen kısım olan sınırlı kauçuk içeriği ile ölçülür. Vulkanize edilmiş bir kauçuğun Young modülünü hesaplamak için en etkili yöntem sertliğin ölçülmesidir.

2.27.3 Dolgu-dolgu etkileşimleri

Dolgu ağının kırılması nedeniyle dolgu-dolgu etkileşimleri önemli bir rol oynamaktadır. Dolgu maddelerinin kümelenmesi, Payne etkisi olarak adlandırılan bitişik dolgu-dolgu partiküllerini bağlayan zayıf fiziksel bağların kırılması ve yeniden oluşması şeklinde olabilir.

Payne etkisi, küçük gerinim genlikleri ile çevrimli deformasyonlar altında yansıtılır. Viskoelastik depolama modülü de uygulanan gerinimin genliği üzerindeki bağımlılığı olarak ortaya çıkarır. Yaklaşık %0,1'lik gerinim genliğinin üstünde, depolama modülü, artan genlik ile birlikte hızla azalır. Yaklaşık %20'den büyük genliklerde, depolama modülü daha düşük bir sınıra yaklaşır. Dolgusuz vulkanize kauçuk, bu genlik aralıkları boyunca sabit bir modül gösterir.

Mullins etkisi olarak adlandırılan benzer bir etki, polimer zincirlerinin dolgu maddesi partiküllerinin yüzeyine yüklenmesinden kaynaklanan daha büyük deformasyonlarda ortaya çıkmaktadır. Mullin etkisi, yüksek gerinimlerin çevrimli yüklemesi altında, ham malzemenin nispeten rijit bir davranış sergilediğini gözlemlemiştir. Malzeme üzerindeki yük boşaltıldıktan sonra yeniden yüklenir, gerilme-gerinim eğrisi önemli ölçüde daha yumuşak bir yol izler. Birkaç döngüden sonra, gerilme-gerinim eğrisi kararlı bir hal alır. Önceki maksimum gerilim aşılmamışsa, etki nispeten kalıcıdır. Zincirlerin kayması da sürtünme kaybına katkıda bulunur. Bu nedenle, takviye edici dolguların varlığı yüksek genliklerin çevrimli deformasyonları altında ısı birikimini arttırabilir.

Dolgu partikülleri, dolgu ve kauçuk karıştırmanın fiziksel veya kimyasal etkileşimleri nedeniyle fiziksel çapraz bağlar olarak hizmet edebilir. Dolgu maddesi, kauçuk içinde fiziksel olarak tutunabilir ve dolgu maddesinin bir parçası olarak işlev görür. Bu faktörlere bağlı olarak, vulkanize kauçuk sertleştiğinde dolgu maddeleri yük taşıma sürecini de paylaşabilmektedir. Dolgular, deformasyon sırasında yükün paylaşılmasına

katkıda bulunduğunda, matris içindeki varlıkları daha yüksek mukavemete yol açar. Kauçuk içinde nano-dolguların katılmasıyla, modülde önemli bir artış vardır. Polimer ağının çapraz bağlanmasının genel etkisi, hidrodinamik etki, fiziksel veya kimyasal etki olabilir.

2.27.4 Dolgu yapısı ve şekli

Dolgu maddesinin şekli ve yapısı değiştiğinde viskoelastisite ve eşlik eden mekanik özellikler de değişir. Dolgu yüklemesi ile plakçık şeklindeki iki boyutlu dolgu maddelerindeki viskozite artışı küresel dolgu maddelerindeki viskozite artışından çok daha fazladır. Daha önceki bölümlerde açıklanan faktörlerden herhangi birinden kaynaklanan şekil faktöründeki değişime bağlı olarak viskozitedeki artış, viskoziteyi modülüs ile değiştirerek yaklaşık olarak Denklem 2.7’de kullanılabilir. Karbon siyahı, yoğun, büyük hacimli veya dallanmış şekillerde bulunur ve bu faktörler yapı tanımına katkıda bulunur. Yapı dibutil ftalat (DBP) kullanılarak boşluk hacmi olarak değerlendirilmiştir. DBP ile karıştırma sırasında, boş hacimler doldurulduğundan viskozite keskin bir artış gösterir. Dolgu şekli ve yapısı da bariyer özelliklerini etkiler. Yüksek bir en-boy oranına sahip dolgu maddeleri (Denklem 9.2’de kullanılan şekil faktörü f' ’ye benzer şekilde), hava geçirgenliği ve çözücü kimyasal etkisi gibi bariyer özelliklerini, küresel dolgu maddelerinden daha etkili bir şekilde geliştirir. Ayrıştırılarak plakalar şeklinde genişletilmiş ve ara katmanlara ayrılmış dolgu maddeleri, polimer moleküllerinin hareketini kuvvetle kısıtlar ve bu da gaz moleküllerinin etkin difüzyonunu azaltır. En/boy oranı, geçirgenlikten daha fazla yayılma yeteneği (D) üzerinde daha güçlü bir etki yapar. En-boy oranı α , dağılmış parçacıklarla dolu bir karışımda, D (yayılma yeteneği) en boy oranı ilişkilidir:

$$D = D_0 \left[1 - \frac{c}{(1 + \alpha/2)c} \right] \quad (2.9)$$

burada D_0 , amorf polimerin yayılma yeteneği ve c , dolgu maddesinin hacim oranıdır.

Takviye edici dolgu maddeleri, kauçuğun vulkanizasyonundaki etkilerine ek olarak kimyasal çapraz bağları andırmaktadırlar. Modülü artırır ve çözücüler tarafından şişmeyi azaltırlar.

2.27.5 Takviye dolgu malzemesinin konsantrasyon ve kürlenmeye etkisi

Takviye dolgu malzemesi, doğal kauçuk ile stiren-bütadien (SBR) ve akrilonitril-ko-bütadien (NBR) gibi kristalleşmeyen sentetik kauçuklar karşılaştırıldığında, karışımlardaki etkileri çok daha belirgindir. Çekme mukavemeti, yırtılma mukavemeti ve aşınma direnci gibi takviye özellikleri için optimum yükleme oranı vardır. Karışımın rijitliği uzama ile birlikte sabit bir şekilde artarken ve daha yüksek miktarlarda dolgu yüklemesi ile azalır. 10 phr'dan daha düşük konsantrasyonlarda kullanılan plakçık şeklindeki dolgu malzemeleri için, karışım içinde kümeleşmenin olduğu ve daha düşük mekanik özelliklere yol açan optimum bir yükleme oranı vardır, çoğu polimerde yaklaşık 5 phr'dır. Etilen-ko-vinil asetat (EVA)/doğal kauçuk (NR) karışımlarında, 2 phr'lık bir yüklemeye iyi bir dispersiyon elde edilirken, 8 phr'lık daha yüksek yükleme oranlarında hem peroksit hem de kükürt sertleştirme ile gerçekleştirilene vulkanizasyon sistemlerinde dolgu maddesi birikmesi vardır.

HAF tipi gibi karbon siyahları karışım içerisinde katalizör görevi görür ve vulkanizasyon reaksiyonunu hızlandırır. Sülfür vulkanizasyonu sırasında, aktif kükürt oluşturmak için halka atomları olarak var olan sülfür moleküllerinin açılması gerekir. Karbon siyahı S₈ moleküllerinin açılma sürecine yardımcı olabilir. Benzodiazil disülfid (MBTS) gibi bir hızlandırıcının ayrışması kükürt, kauçuk ve karbon siyahı ile birlikte ısıtıldığında daha hızlıdır. Silika dolgu maddesinin asidik yapısı ve hızlandırıcıların emilmesi eğilimi de genel olarak vulkanizasyonu geciktirir. Organik killer genellikle sülfür vulkanizasyonunda çapraz bağlanma yoğunluğunu artırır.

2.27.6 Matris içinde dolgu dispersiyonu

Dolgu-dolgu etkileşimindeki azalma ve kauçuk dolgu etkileşiminin desteklenmesi nano-dolguların temel güçlendirme kavramıdır. İyi dağılmış oldukları, polimer-dolgu

etkileşimine sahip oldukları ve polimer matrisi ile uyumlu oldukları sürece takviye edilebilirler. Bu koşullar şu şekilde elde edilir: (i) mikromekanik bağlanma, (ii) fiziksel ve kimyasal etkileşimler.

2.27.7 Mikromekanik bağlanma

Silika ve karbon karası gibi küresel dolgu maddeleri, takviye edilebilme yönünden hareketsiz kauçuk karışımı oluşturma eğilimi ve yapısı sergilerler. Silika dolgu malzemesinin katmanları arasında sınırlı miktarda polimer moleküllerinin katlar arasına girmesine bağlı olarak, kauçuk küçük bir dereceye kadar hareketsiz hale gelir. Aksi halde pürüzsüz yüzeydeki kusurlara bağlı olarak karbon nano tüpleri gibi tüp şeklindeki nanodolgu durumunda, küçük bir derecede hareketsizliği sağlayan mekanik kilitleme ya da bağlanmalar olabilir.

2.27.8 Fiziksel ve kimyasal etkileşimler

Nanofiller üzerindeki hem üretimi sırasında hemde uygun modifikasyonlar ile ortaya çıkan duyarlı bölgeler, polimer-dolgu maddesi etkileşimini güçlendirerek takviye etmeye yardımcı olurlar. Karbon siyahı ve silika gibi dolgu maddelerinde bulunan fonksiyonel gruplar, kauçuklar üzerinde bulunan fonksiyonel gruplarla reaksiyona girebilir. Karbon siyahında, dolgu etkileşimi esas olarak fiziksel niteliktedir. Silan bağlama maddesi durumunda ise silika ve kauçuk arasında bir kimyasal bağ kurulmaktadır. İşlem sırasında karbon siyahı yüzeyinde kauçuğun fiziksel olarak emilimi olabilir. Polimer serbest radikalleri, oluşan kesme kuvvetlerine bağlı olarak karıştırma sırasında oluşur. Bu tür serbest radikaller karbon siyahı ile reaksiyona girerek, çünkü karbon siyahı radikal alıcılar olarak davranır. Organik killer polimerde, kil üzerinde mevcut olan hidroksil grupları veya modifikasyon için kullanılan yüzey aktif madde üzerinde bulunan uygun gruplar ile etkileşime girebilir.

Silika ve tabakalı killer gibi nano dolgu malzemeleri, kauçuk karışım içinde homojen olmayan dağılıma yol açan zayıf ıslanabilirlik özellikleri sergilerler. Bu durum, (i)

yüzey modifikasyonu (kimyasal reaksiyonlarla uygun fonksiyonel grupların katılmasıyla) ve (ii) yüzey kaplaması ile iyileştirilebilir.

2.28 Nano Dolguların Yüzey Modifikasyonu

Küresel Dolgular

Kauçuk endüstrisinde dolgu-polimer etkileşimini iyileştirmek için yüzey işlemi çok yaygın hale gelmiştir. Yüzey modifikasyonu için kullanılan malzeme, hem kauçuk hem de dolgu maddelerinin kimyasal yapısı ile uyumlu olan bir malzemedir. Stearik asit ve bunların metalik tuzları, yüzey aktif ajanlarının iyi örnekleridir.

İnorganik nano dolgular için dolgu yüzeyinin stearik asit veya silanlar ile kaplanması, kümeleşme eğilimini azaltır ve ayrıca kauçuk ile uyumluluğu artırır. Silikanın yüzey enerjisi, kauçuk karışımlarına glikoller veya aminler ekleyerek azaltılabilir. Nano çinko oksit hidroksil fonksiyonel oligomerler ile kararlı hale getirilir. Kalsiyum karbonat genellikle stearik asitle veya hatta (g-aminopropil) trietoksisilan ile kaplanır. Kauçuk matrisi ile uyumluluğu arttırmak için kullanılacak kaplamada bir sınırlama vardır. Polimerlerin özellikleri, yüzey aktif maddelerin eklenmesiyle geliştirilmesine rağmen, bu etki nemli koşullarda veya uzun bir depolama süresi boyunca sürmez. Bu, kimyasal reaksiyonlar yoluyla dolgu yüzeyine uygun fonksiyonel grupların katılmasıyla çözülür.

Tüp Şeklinde Dolgular

Genellikle, nanotüplerin Van der Waals kuvvetleri tarafından kümelenme ya da topaklanma oluşturma eğilimine bağlı olarak, bir polimer matrisinde karbon nanotüplerin (CNT) iyi bir dağılımını elde etmek çok zordur. Fonksiyonel grupların yokluğu da dispersiyonu olumsuz etkiler. Uygun polimer zincirleriyle işlem, polimer matrisi ile uyumluluğu artırır. Tüp şeklindeki nano dolgu maddelerinin kullanımı için uygun bir fonksiyonel grubun yüzey üzerine kimyasal olarak bağlanmasıyla ilgili çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Uygun koşullar altında yüzey aktif maddeleri, polimerler veya aromatik bileşikler olarak nanotüplerin yüzeyine emdirilir ve polimer matrisi ile daha iyi uyum sağlar. Oksitleme ile karbon nanotüplerin modifikasyonunun, kauçuk matrisi içerisinde çok duvarlı karbon nanotüplerin (MWCNT) homojen dağılması ve

oksitlenmiş MWCNT ile matris arasında güçlü ara yüzey yapışması ile kompozitin mekanik özelliklerinin önemli ölçüde arttığı görülmüştür.

2.29 Elastomerlerde Nano Dolgu Malzemelerine İlişkili Problemler

2.29.1 Dispersiyon (dağılma)

Karbon nanotüp dolgulu kompozitlerin oluşturulması sırasında CNT'lerin sahip olduğu yüksek sertlik ve mukavemet potansiyelini tam anlamıyla nanokompozitten elde edilebilmesi için hala uzun bir yol olduğu bilinmektedir. Bir çok akademik yayında karbon nanotüpler ile oluşturulan karışımların, CNT'lerin mükemmel mekanik özelliklere sahip olmasına rağmen, yüksek sertlik ve mukavemet gibi beklenen makroskobik özellikleri sunmadığı rapor edilmiştir. Nanokompozitlerin makroskobik mekanik özelliklerini etkileyen; nano dolgu malzemelerinin dağılımı, hizalanması ve dalgalanması gibi birçok sebep vardır. CNT'lerin polimerlerdeki dağılımı, güçlü Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak topaklanma (aglomera) eğilimi gösteren nanotüpler nedeniyle nispeten zayıftır. Çok kararlı kimyasal özellikleri ve yüzeydeki fonksiyonel alanların eksikliği de dağılma sorununu karmaşıklştırmaktadır. Ayrıca, termal olarak aktifleştirilmiş kimyasal buhar biriktirme yöntemi (CVD) ile hazırlanan karbon nanotüplerin uzunluğu, pratik uygulamalar için arzu edilmeyen, metrelerden birkaç milimetreye kadar değişmektedir. Hem fiziksel hem de kimyasal yaklaşımlar, CNT'lerin uzunluğunun, karıştırmaya uygun bir dereceye kadar azaltılması için benimsenmiştir. Hazırlanan karbon nanotüpler, fiziksel yöntemlerle birbirinden ayrılabilen gevşek çoklu ve kümelenmiş olarak bulunur.

Etkin bir şekilde takviye için dört ana sistem gereksinimi vardır: (1) büyük bir en boy oranı, (2) iyi dağılım, (3) hizalama ve (4) arayüzey stres aktarımı. En boy oranı, nanotüplere yük aktarımını en üst düzeye çıkarmak için büyük olmalıdır. Kompozit mukavemeti ve sertliği optimize etmek için bu çok önemlidir. Dispersiyon muhtemelen daha temel bir konudur. Bir polimer matrisinde dolgu maddelerinin dispersiyonu,

inorganik dolgu/polimer ara yüzeyine, organik fazda, atıl veya orijinal parçacık boyutuna tam dağılma, hava boşluklarının ve suyun tamamen ortadan kaldırılmasına ve gerçek sürekli bir inorganik-organik bileşimin yaratılmasına neden olacak şekilde elektrokimyasal ve mekanik kuvvetlerin uygulanmasından kaynaklanır.

Bu tür nano dolgu malzemeleri ile takviye edilmiş polimer kompozitlerin optimum performansı nano boyutlu dolgu maddelerinin polimer matrisinde homojen olarak dağıldığı durumda elde edilir. Bu tür homojen karışımların üretilmesi, önemli suni zorluklar doğurmaktadır. En büyük zorluk, geniş, birbirine yakın istifli silikat tabakalarından oluşan kil parçacıklarının anizotropik doğasından kaynaklanır. Nano plakların çapı tipik olarak kil tipine bağlı olarak 20 ila 200 nm arasında uzanır ve her tabaka kabaca 1 nm kalınlığındadır.

Levhalar arasındaki boşluk (veya “galeri”), tipik polimerlerin dönme yarıçapından daha küçük olan 1 nm mertebesinde dir. Sonuç olarak, polimerin bu boşluğa nüfuz etmesini ve kil ile karışmasını engelleyen büyük bir entropik bariyer vardır. Balazs grubunun bir dizi makalede yaptığı teorik hesaplamalar, polimer-kil nanokompozitlerinde soyulma sürecini anlamak için, polimerin kil tabakaları arasındaki boşluğa kinetik ve termodinamik yönlerini dikkate almaktadır. Dolayısıyla, buna dayanarak, nano boyutlu dolgu maddelerinin bir polimer matrisindeki etkin dağılımı, kesin bir bilimden daha fazla bir sanattır.

2.29.2 Düşük mekanik özellikler

Nanotüpler, tek tek polimer ile kaplanmış yalıtılmış nanotüpler olarak homojen olarak dağıtılmalıdır. Nanotüp ağına verimli yük transferi sağlamak için bu zorunludur. Bu aynı zamanda daha homojen bir gerilme dağılımı ile sonuçlanır ve gerilme-konsantrasyon merkezlerinin varlığını en aza indirir. Hizalama, bazı yönlerden, daha az önemli bir konudur. Geometrik değerlendirmelerden, rastgele yönelim ve mükemmel hizalama arasındaki fark, kompozit hazırlama faktörlerindedir. Mukavemeti ve sertliği arttırmak için hizalama gerekli olsa da, her zaman faydalı değildir. Mori-Tanaka teorisine göre, hizalanmış plaka benzeri nesnelere, doğal olarak hizalanmış liflerden daha

az güçlendirir. Sonuç olarak, düzensizlik olmadığı durumlarda kil dolgulu nanokompozitlerin modülüs artışı teorik olarak karbon nanotüplerden daha az olacaktır. Köşeli yapı ortalama bir şekilde, plakacılarda liflere göre daha az etkiye sahiptir, bu nedenle rastgele hizalanmış plakçıklar, modül geliştirmesi açısından rastgele hizalanmış liflerden daha etkilidir.

Arayüz davranışı, nanokompozitlerin mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkileyebilir. Nanotüpler ve nanofiberler normalde çok yüksek sıcaklıklarda üretilir, böylece herhangi bir yüzey grubundan yoksun olan yüksek grafitli karbon yapılarının oluşumuna yol açar. Dolayısıyla, etkileşimleri arttırmak için, nanotüpler ve nanoliflerin bir çeşit yüzey fonksiyonizasyonu veya aktivasyonu gereklidir. Bu fenomen ilk olarak lastik teknisyenleri tarafından anlaşıldı ve sonuç olarak büyük miktarda araştırma ve çabalar buna odaklandı. Bir dolgu maddesinin etkili bir güçlendirici madde olarak kabul edilmesi için, polimer ile dolgu maddesi arasında öncelikli bağlanma değerliğinin bir ön şart olduğu belirtilmiştir. Birçok araştırmanın genel sonucu olarak karbon siyahının “yüzey aktivitesi” (aktif yüzey grupları gibi karboksi, karbonil, laktonlar, kinonlar vb.) ne kadar yüksek olursa, takviye de o kadar büyük olacaktır. Yukarıda belirtildiği gibi, kuvvetli etkileşimlerin çok olası olmadığı sistemlerde bu takviye gerçekleşmiş olsa da, kuvvetli etkileşime sahip bir takviye derecesinin daha az olduğu ve dolgu maddelerinde daha fazla olduğu ve pratik kauçuk bileşimlerin özelliklerinin optimize edilmesinde önemli olduğuna dair kanıtlar vardır. Anlama için en bilinen örnek, karbon siyahından tepkime bölgelerinin çıkarılmasıdır (grafitleştirme ile), ana (işaretsiz) karbon tarafından uygulanan modül ve aşınma direnci özelliklerinde ciddi bir azalmaya neden olur. Güçlü bağ, en az iki farklı şekilde önemli olabilir. İlk olarak, karıştırma prosesi sırasında topaklanmış dolguların ayrılması için bir araç olarak kullanılabilir, böylece nihai partiküllerin kauçuğun içinde daha iyi bir dispersiyon sağlaması ve sonraki partiküllerin yeniden toplanmasına ve topaklanmasına doğru olan eğilim engellenir. İkincisi, vulkanizasyonda modül, uzama kabiliyeti ve esneklik gibi önemli fiziksel özelliklerin ayarlanmasına katkıda bulunabilir. Karbon nanotüpler doğada oldukça anizotropiktir. Bradshaw ve ark. kauçuğa dolgu olarak karıştırılan CNT'lerin eğrilikleri veya dalgalı yapıda olmaları, düz karbon nanotüpler ile kıyaslandığında güçlendirme yeteneklerini (50'den 200'e kadar olan faktörlere) önemli ölçüde azalttığını öne sürmüşlerdir. Diğer

ayırt edilemeyen faktörlerin, deneysel verilerde ölçülen düşük değerlere, zayıf ara yüzey bağlanması, yetersiz dağılım ve proses şartlarına bağlı karbon nanotüplerin bozulması gibi özelliklere katkıda bulunduğu da not edilmiştir. Çok düşük uzama değerlerinde, zayıf ara yüzey kesme kuvvet etkisinin kompozitin modülünü etkilemediği öne sürülmüştür, bunun da karbon nanotüpün arayüzüne zararlı olan uzama değerinin altında ölçülebilir bir elastik tepkiye işaret edeceği belirtilmiştir. Schadler ve ark., karbon nanotüplerin genel olarak polimerlere iyi bağlanmadığını ve etkileşimlerinin çoğunlukla zayıf Van der Waals kuvvetlerinden kaynaklandığını göstermiştir. Sonuç olarak, CNT'ler matrisin içinde kayabilir ve çok fazla takviye edici etki sağlamayabilir. Bunun yanında, zayıf arayüz davranışının, beklenen özelliklerine ulaşamamasından sorumlu olduğu araştırılmalıdır. MWNT'lerin en dış tabakasının gerilme takviyesine katkıda bulunacağı için iç katmanların gerilme aktarımında çok etkili değildirler. Bozulmamış ve fonksiyonlaştırılmış karbon nanotüp ve karbon siyahı dolgu ilavesinin, Young modülünde ve kırılma dayanıklılığında nispeten büyük gelişmelere yol açtığı belirtilmektedir.

2.30 Kauçuk Nanokompozit Modelleme Denemeleri

Kauçuk nanokompozitlerin mekanik davranışlarını analiz etmek için literatürde bulunabilen farklı mevcut modelleme yöntemlerini sunmaktır. Dolgulu kauçukların mekanik cevabı bazen farklı katkıların toplamı, yani polimer ağının, hidrodinamik etkinin ve dolgu-dolgu maddesi ve/veya dolgu-matris etkileşimlerinin katkısı olarak görülür.

2.30.1 Polimer ağ katkısı: kauçuk davranışı modelleme

Bir elastomerin mekanik tepkisi, diğer zincirlerle etkileşimler olmaksızın, bir polimer zincirinin modellenmiş davranışından doğrudan çıkarılır. En basit model olarak, polimer zincirini dönmeden bağımsız bölümler olarak modelleyen Gauss'tur. Zincirin elastikiyeti entropiktir ve olası uygulamalara ait yapıların istatistiksel açıklamalarından çıkarılmıştır. Bu tür zincirlerden oluşan bir ağın davranışı, malzemenin makroskopik deformasyonunun her bir zincirinkiyle orantılı olduğu varsayımına bağlı olarak

yapılabilir. En basit teorik açıklama, üç zincirli bir üniteye dayanır ve basit kesme altında, düşük genlikli deformasyon için mevcut olan bilinen formüle yol açar.

$$G = NkT \quad (2.10)$$

Burada G kesme modülüdür, T sıcaklıktır ve N birim hacim başına aktif zincir sayısıdır. Bu model farklı seviyelerde incelenebilir:

- i. Zincirin tanımlanma seviyesinde maksimum uzayabilirliğini göz önüne alarak (Gaussian tanımı Langevin denkleminde değiştirilir)
- ii. Ağ tanımı seviyesinde, çapraz bağlantı uzaysal dalgalanmalarını, sekiz zincir modellerini veya rastgele dağıtılmış bir zincir modelini kullanıp hesaplayarak,
- iii. Zincir çevresi seviyesinde, dolaşıklıkların varlığı ve zincir dinamiğindeki rollerini de dikkate alarak.

Bu son durumda, polimer şeridin yanal dalgalanmaları, komşu zincirlerin varlığıyla sınırlandırılır, bu da, belirli bir hacimde tüp benzeri bir geometriye sahip hapsedilmeye yol açar.

Örneğin, Rubinstein uzatma oranı λ 'nin bir fonksiyonu olarak (başlangıç uzunluğunun üstünde bir uzunluk) Mooney fonksiyonunun bir açılımını verir.

$$f^*(\lambda^{-1}) = G_c + \frac{G_e}{0.74\lambda + 0.61\lambda^{-0.5} - 0.35} \quad (2.11)$$

Burada, G_c kimyasal çapraz bağların katkısına bağlı ve G_e dolaşma yoğunluğuna bağlı kesme modülüdür.

f^* Çekme testinde tanımlanan Mooney oranı:

$$f^*(\lambda^{-1}) = \frac{\sigma}{\lambda^2 - \lambda^{-1}} \quad (2.12)$$

Buradaki σ çekme gerilmesidir.

Bu fiziksel modellere bir alternatif olarak, farklı potansiyel değişmezlerinin ya da farklı uzama değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak elastik potansiyellerin tanımına dayanan bir fenomenolojik tanımlama benimsemektir.

Bazı yazarlar, dolgunsuz elastomer (Ogden ya da Mooney tipi) için kullanılan ifadeleri, dolgu varlığının neden olduğu belirli fenomenler için açıkça hesaba katmadan kompozit modellemeyi önermişlerdir. Açıkçası, böyle bir fenomenolojik yaklaşımda, parametrelerin fiziksel bir anlamı yoktur. Bu modellerin karşılaştığı zorluk (daha fazla fiziksel temelli modellerde olduğu gibi), karmaşık bir gerilme-uzama geçişine sunulduğunda malzemenin viskoelastik tepkisini hesaba katmak zorunda olmaktır. Bu, parametrelerin zamana bağımlılığının parametrelendirilmesiyle yapılır. Ek olarak, bu viskoelastisitenin doğrusal olmayan karakteri (Payne etkisi) veya malzemenin geri dönüşümsüz hasarı (Mullins etkisi), deformasyon sırasında parametrelerin açılımını sağlayan fonksiyonların tanıtımıyla gerçekleştirilebilir.

Bütün bu yaklaşımlar, fiziksel olarak da olsa, genellikle elastomer ağı homojen olarak düşünmektedir. Aslında, elastomerlerde, uzunluk dağılımı bilinen zincirlerin uçlarında çapraz bağlanma ile işlendikleri durumlar dışında, çapraz bağlanma ara mesafeleri geniş çapta dağıtılabilir. Bu dağılımın sonuçları, özellikle, polimer zincirlerinin doğrusal olmayan hiperelastik davranışının dahil olduğu büyük deformasyon aralığında, çok önemli olabilir. Modellerdeki bu tür etkilerin hesabı, o zamanki mimarinin daha kapsamlı bir tanımına ihtiyaç duyar. Bu alanda Termonia'nın öncül çalışmasından bahsedilebilir.

2.30.2 Dolgu katkısının kompozite etkisi

Tabii ki, dolgu maddesinin tanıtımı, malzemenin mekanik özelliklerinin modellenmesini zorlaştırır. Dolgu maddelerinin piyasaya sürülmesinin ilk etkisi, "kompozit" etki olarak adlandırdığımız, daha rijit dolgu maddesi fazının getirilmesiyle sağlanan takviyedir. Farklı modeller kompozit malzemelerin güçlendirilmesini tanımlar.

Üç genel model çeşidi ayırt edilebilir.

İlk seri, kompozitlerin aşırı elastik davranışlarını tanımlayan varyasyonel yöntemlere dayanan sınır modelleri ile ilgilidir [örneğin her iki fazda tekdüze bir gerilimi (seri model) veya tek tip bir gerilimi (paralel model) kabul eden Voigt ve Reuss sınırları]. Bu elastikiyet ve doğrusal viskoelastisite için de mümkündür. Bununla birlikte, dolgu kauçuklar durumunda, her iki faz arasındaki modül değişimi çok büyüktür (örneğin, silikanın kayma modülü ~30 GPa, kauçuk ~1 MPa), böylece elde edilen sınırlar (birinci, ikinci ve üçüncü dereceden sırasıyla birinci, ikinci ve üçüncü derece korelasyon fonksiyonları), deneysel verilerle karşılaştırmak için pratik kullanım açısından çok zordur.

İkinci seri, bir veya daha fazla ayarlanabilir parametreyi tanıtan fenomenolojik yaklaşımları içerir. Örneğin, Takayanagi'nin seri-paralel modeli, varsayılan mekanik bağlantının seri olarak ya da paralel olarak yeterli bir faz dağılımı üzerinden doğrudan tek eksenli bir temsilini verir. Bu dağıtım bir ayar parametresi ile kontrol edilir. Belirli durumlarda, bu tür modelin ayarlanabilir parametresini belirlemek için fiziksel argümanlar (morfolojik gözlemlerden sızma veya dolgu dağılımı) kullanılabilir.

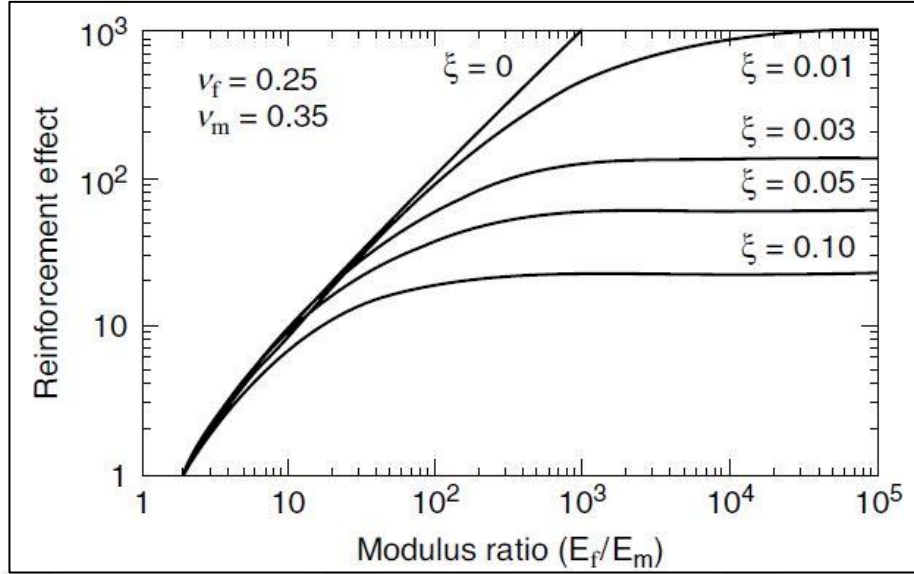
Son seri, homojenizasyon teorisi çerçevesinde geliştirilen mikromekanik modelleme ile ilgilidir. Söz konusu malzemenin bir “temsili hacim elemanı” (RVE) mikroyapısı ve ilgili “eşdeğer homojen ortam” ın (EHM) genel mekanik cevabı arasında verilen morfolojik bilgi arasında açık bir bağlantı önermektedirler. Christensen ve Lo üç-fazlı modelde, kompozit, bilinmeyen EHM'ye batırılmış bir matrisle çevrelenmiş bir içerik olarak görülmektedir. Herve ve Zaoui n-fazlı modeli, kendiliğinden tutarlı olan bu tahminde, EHM'nin kendisinde farklı fazları ya da daha özgül kalıpları içine alan bir iterasyon tekniği ile genelleştirmiştir. Parçacıklar iyi bir şekilde dağılmış ve birbirinden yeterince uzak olduğunda üç fazlı tahminler tatmin edicidir. Bununla birlikte, partikül topaklanması yada kümelenmesi meydana geldiği anda ve özellikle kauçukumsu plato modülü söz konusu olduğunda, üç fazlı model çok yumuşak tahminlere yol açar.

Küresel dolgu tiplerinin karışıma dahil edilmesi için bu üç fazlı model, uzun lifler alanına bir eşdeğerdir ve sonsuz uzunlukta olduğu varsayılır. Bu lifler kısa olduğunda, hesaplamalar Eshelby hesaplaması kullanılarak, homojen sonsuz ortam olarak alınan bir matrise elipsoidal dolguların en boy oranı ile eklenmesi ile gerçekleştirilir (bu hesaplama başlangıçta Mori ve Tanaka tarafından önerilmiştir). Elipsin büyük eksen yönünde modüle ait genel çözüm için her iki faz ve bu fazların şekil faktörünün güçlü bir şekilde bağlıdır.

Bir formülle takviye faktörü A tanımlanabilir:

$$E_c = E_m(1 + A\phi) \quad (2.13)$$

Şekil 2.22.'de şekil faktörü ve modül oranının bir fonksiyonu olarak gelişimi gösterilmektedir. 100'ün altındaki bir modül oranı için, 100'ün üzerindeki şekil faktörüne sahip olan fiberlerin, öngörülen nano kompozit üzerinde sonsuz uzun liflere kıyasla aynı etkiye sahip olduğu görülmektedir. Dahası, en yüksek şekil faktörü, en çok etkilenen modül değişimini göstermektedir. Bu hesaplamalar tek yönlü gerdirilmiş fiberlerle basit kompozitlere uygulanabilir. Enine izotropik ya da tamamen izotropik malzemenin hesaplanması, Tandon ve Weng tarafından önerildiği gibi, tek yönlü bir durumda bir takviye ortalamasının hesaplanmasını gerektirir.



Şekil 2. 22. Dolgu malzemesi uzunluğunun takviye faktörü A üzerindeki etkisi (Denklem 2.13), ters dolgu en boy oranı ve dolgu-matris modül oranı E_f/E_m fonksiyonunun devrik bir fonksiyonu olarak gösterilmesi. (Christensen R.M. 2007)

Bu tür hesaplamalar için analitik bir çözümün olmaması Halpin ve Tsai'nin Mori-Tanakav hesaplamasına eşdeğer bir ampirik denklem önermesine yol açar:

$$\frac{M_c}{M_m} = \frac{1 + \zeta\eta\emptyset}{1 - \eta\emptyset} \quad (2.14)$$

buradaki η şu şekilde yazılır:

$$\eta = \frac{\frac{M_f}{M_m} - 1}{\frac{M_f}{M_m} + \zeta} \quad (2.15)$$

\emptyset , dolgu hacim oranı olduğunda, ζ , dolgu malzemesi şekline bağlı bir faktördür ve M , ise modüldür ve dolgu için indeksler, matris için m ve kompozit için c'dir. Ashton ve ark. denklemlerin tek yönlü fiber kompozitlerin takviyesi için kullanılabileceğini göstermiştir. Hesaplama için $\zeta=2a/b$ kullanılmasını önermişlerdir, burada (a) lif uzunluğu ve (b) lif çapı, E_{11} uzunlamasına modülü, E_{22} veya E_{33} enine modülü için $\zeta=2$, G_{23} kayma modülü için $\zeta=1/(3-4\gamma_m)$, $\gamma_{31}=\gamma_{12}$ ile G_{12} veya G_{31} kayma modülü için ζ

=1 dir. Halpin ve Tsai formülü de laminatın modül hesaplaması için sıklıkla kullanılır. Halpin – Kardos modeli, dört katlı bir laminatın analitik formülüne yol açmakta olup, burada lifler sırasıyla 0°, 45°, 90° ve 135° dir. Tsai ve Pagano, bu hesaplamalardan, enine bir izotropik kompozitin basitleştirilmiş bir ifadesini önermişlerdir:

$$E_{2D} = 0.375E_{//} + 0.625E_{\perp} \quad (2.16)$$

$E_{//}$, bir tekın uzunlamasına modülü ve E_{\perp} ise; onun enine modülüdür. Bir izotropik kompozit modülü, Van Es'in önerdiği gibi üç boyutlu bir ortalama ile elde edilebilir:

$$E_{3D} = 0.184E_{//} + 0.816E_{\perp} \quad (2.17)$$

Süreci sorgulanabilir olsa bile, sonuçlar Tandon ve Weng'in hesaplanmasına eşdeğerdir. Tüm bu modeller ilk olarak lineer alanda geliştirilmiştir ve modüler ve şekil gibi dolgu parametrelerini dikkate alarak tahmin edilen modül değerleri ile deneysel verileri karşılaştırmak için faydalıdır. Bununla birlikte, bunlar boyutlandırılmıştır ve dolgu boyutunun herhangi bir etkisini öngörmemektedir. Dahası, dolgu ve matris arasındaki arayüzün mükemmel olduğu varsayılmaktadır. Nanokompozitlere yük uygulandığında, genellikle takviyenin etkisini hafife alırlar, özellikle de camı geçiş sıcaklığı T_g üzerindeki termoplastikler veya kauçuklar söz konusu olduğunda. Ancak bu her zaman böyle değildir. Örneğin, CNT dolgulu nanokompozitler söz konusu olduğunda, düşük dolgu oranlarında bile, deneysel veriler Halpin-Tsai modelinden tahminlerin altında olabilir. Tahminler ve deney sonuçları arasındaki farklar, yetersiz dağılım ve zayıf yük aktarımına bağlanmıştır. Aslında, nanotüp kümelenmesi ve topaklanması bile dolgu maddesinin çap ve uzunluk dağılımlarını etkileyebilir. Bu dolgu malzemesinin en boy oranını azaltacaktır, nanotüpler arasındaki zayıf etkileşim kuvvetleri göz önüne alındığında da, yalıtılmış nanotüplere göre dolgu maddesinin modülünü bile azaltabilir.

Elastomer davranışının karmaşıklığını daha da ileriye taşımak için, farklı mekanik modelleme alanları geliştirilmeye devam etmektedir.

2.30.3 Dolgu-dolgu ve dolgu-matris etkileşimleri

Yukarıda görüldüğü gibi, birçok model, matris ve dolgu arasındaki varsayılan kalıcı ve mükemmel yük aktarımı yoluyla yalnızca etkileşimlerin rolünü tanıtmaktadır. Bununla birlikte, dolgu-dolgu ve dolgu-matris etkileşimlerinin, Payne ve Mullins etkileri gibi doğrusal olmayan tezahürlerde daha karmaşık bir rol oynadığı bilinmektedir. Dolgu yapısı modellerinde, dolgu-dolgu etkileşimleri baskın olarak kabul edilir. Bu varsayım altında, hem viskoz hem de elastik modüllerin gerilim bağımlılıkları, Kraus tarafından parçacıklar arasındaki Van der Waals etkileşimleri varsayılarak modellenmiştir. Dolgu parçacıklarının arasındaki etkileşim kuvvetlerinin modüllere katkısı, pratiküllerin şekil ve büyüklükleri ile yönetilen rijit temas sayıları ile orantılıdır. Ayrılma, maksimum geri yükleme kuvvetine karşılık gelen belirli bir uzama meydana gelir. Ayrılmalar, maksimum geri yükleme kuvvetine karşılık gelen belirli sayıda gerilmelerde meydana gelir. Elastomerin topaklanması kavramı da sıklıkla bu dolgu partiküllerinin modellerinde ortaya konmuştur. Bununla birlikte, Kraus modeli, ne modülüs azalması için gerekli olan gerilmeyi ve sıcaklığın etkisini, ne de yüksek ve düşük genlikli modüllerin değerlerini öngörmez. Modülün yüksek genlikte tahmin edilmesi, yukarıda sunulan modeller kullanılarak gerçekleştirilebilir (Guth denklemi, Christensen ve Lo üç fazlı model vb.). Düşük genlik modülünü tahmin etmek için, bazı yazarlar dolgu yapısını persolasyon teorisinden düşünmeyi tercih ederler. Gerspacher, kırılma sürecini tanımlamak ve agregatlar arasındaki temasların yeniden şekillendirilmesi için farklı bir formalizm kullanır.

Payne etkisini tanımlamak için kullanılan ikinci bir model, matris–dolgu etkileşimlerinin bu etkiden sorumlu olduğunu varsayar. Bu modeller, azaltılmış bir moleküler hareketlilik sergileyen ve / veya malzemede tamamlayıcı çapraz bağlantılar olarak işlev gören dolgu yüzeyindeki (bağlı kauçuk) emilen polimer zincirleri fikrine dayanmaktadır. Daha sonra, uzama artışı altında, dolgu zincirinin polimer zincirlerine yapışması ve yapışmaması için bir mekanizma önerilmiştir. Malzemenin viskoelastik davranışının tamamen entropik tanımında Maier ve Goritz, bu bağları tamamlayıcı çapraz bağlara dahil ederler. Başlangıç modülü, elastomerdeki aktif zincirlerin artmasının doğrudan sonuçlarıdır ve bunun düşüşü, bu bağların kopmasının sonucudur. Bu açıdan, Payne etkisindeki matris–dolgu etkileşimlerinin önemi konusundaki

tartışmayı beslemek için bir avantajı vardır. Ancak bundan çıkarılan model de homojenizasyon ve anlamsız teorik çapraz bağlantı yoğunluklarına ihtiyaç duyar.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

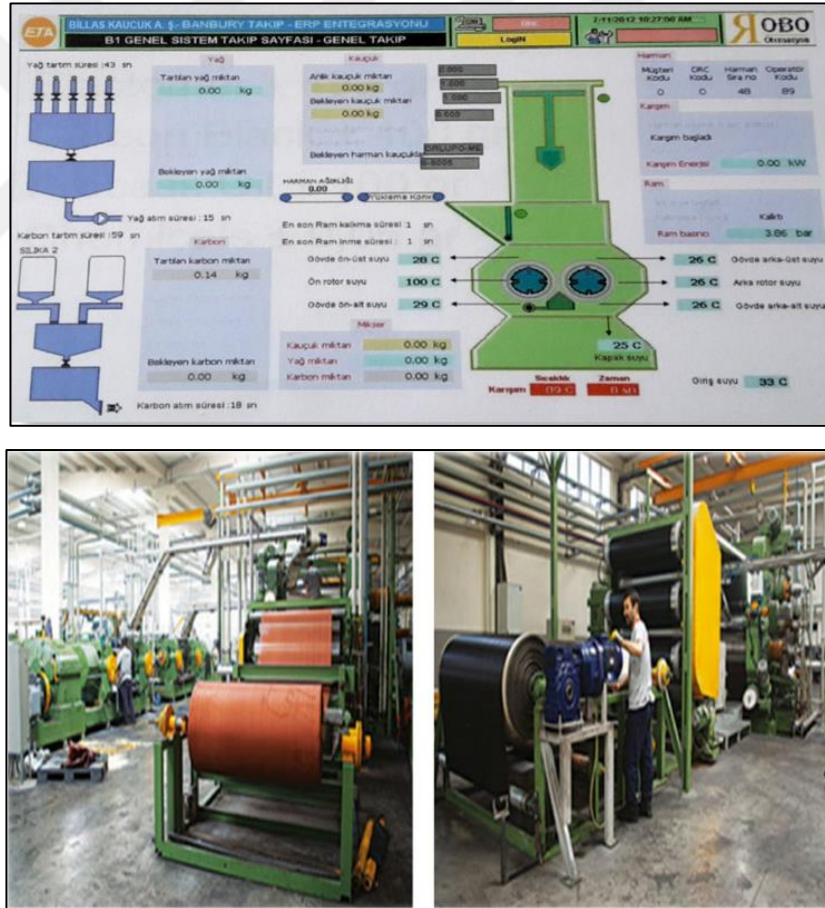
Bu çalışmada, ilk olarak, karbon allotroplarından oluşan nano-dolgu malzemelerinin kauçuk matris içindeki davranışlarını ve genel olarak kauçuk nanokompozitlerdeki takviye etkisinin fiziksel ve elektriksel özelliklerine etkisini tespit etmek için geliştirilen nano karışımların endüstriyel olarak kullanılabilmesi için karışım hazırlama, test, deney ve yöntemleri açıklanacaktır. Nanoteknolojideki son gelişmeler elastomer kompozitlerinden, elektriksel iletkenlik, yüksek aşınma direnci, düşük sürtünme, iyileştirilmiş ısıl oksidasyon özellikleri, ultraviyole ve radar ışınlarının emilimi, gürültü sönümleme vb. gibi eşsiz özellikleri elde etmeyi amaçlayan yeni karbon nano dolgu malzemeleri kullanmayı teşvik etmektedir. Örneğin; otomobillerin ve uçakların lastiklerinde sadece mekanik özellikler değil, düşük ısı üretimine bağlı uygun sürtünme ve aşınma ile birlikte yüksek uzamaya uygun modüllerde geliştirilmiş malzemeler, robot ve giyilebilir biyo sensör teknolojisinde esnek ve yüksek uzamalarda gerilimi izleyen elektriksel sensörler, elektromanyetik dalgaların istenmeyen etkilerinden biyosistemleri ve dijital cihazları koruyan malzemeler, titreşim kontrol uygulamaları, dinamik yapılarda çatlak ve yorulma dayanımı tespitini hissedebilen malzemeler son dönemlerde oldukça yoğun bir şekilde çalışılan alanlardır.

Bu doğrultuda yaptığımız çalışmalar ile yeni nesil dolgu malzemeleri kullanarak hazırladığımız elastomer karışımlarının, hava süspansiyon körüklerinin araç altı şartlarından kaynaklanan yüklemelere bağlı olarak çatlak başlangıcının tespiti, ilerlemesi ve çevrimli yükler altında elektriksel sinyallerinin hissedilerek yorulma ömrünün tespiti hedeflenmiştir. İki adımda gerçekleştirdiğimiz çalışmalarımız: Karbon Siyahı dolgulu kauçuk nanokompozitler ve karbon allotropları (Grafit, Grafen, Karbon nanotüp vs.) ile oluşturulan kauçuk nanokompozitler ve bunlara yapılan çeşitli testlerden oluşmaktadır. İlk olarak karbon siyahı dolgulu kauçuk karışımları belirli formülasyon dahilinde hazırlandı. Sonrasında karışımlar kalenderlenerek, çeşitli kesme açılarında kord ipleri ile takviye edilmiş, sonrasında kompozit malzemeler oluşturulmuştur. Yapılan testler ile nano kompozitin yorulma davranışı ve proses şartlarının etkileri tespit edildikten sonra, ikinci aşamaya geçilmiştir. Karbon allotropları ile oluşturulan iletken hibrit nano kompozitler sabit genlikte ve tekrarlı yüklemeler

altında elektriksel hissetme performanslarına yönelik testler ve çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

3.1 Çalışmanın Birinci Adımında Kullanılan Malzemeler

Kauçuk/kord kompozit numunelerin üretiminde doğal kauçuk esaslı kompozit matris ve kord elyafı bazlı kumaş kullanılmıştır. PEGA Otomotiv Şirketi, deneylerde kullanılan kauçuk malzemeleri tedarik etmektedir. Takviye yapısını oluşturmak için kauçuk kaplı kord bezi ve astar kauçuğu kullanılmıştır. Kauçuk kaplı kord bezi, özel kauçuk karışımı ve kord bezi içerir. Astar kauçuk ise, hava körukleri standartlarına göre kalenderleme işleminden geçirilerek kullanılır. Kalınlık $1,4 \text{ mm} \pm 0,05$ ve kopmada uzama %450, dayanım 21 MPa'dır. Üretim hattına ait resimler Şekil 3.1'de görülebilir.



Şekil 3.1. Elastomer nanokompozit karışımlarının hazırlanmasına ait şematik gösterim. (www.billas.com.tr/site/index.php/urunler/teknik-hamur)

3.1.1 Astar kauçuk karışımı

Kauçuk karışımına ait formülasyon Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Hazırlanan kauçuk nanokompozit malzemesi çalışmanın birinci adımındaki tüm deneylerde kullanılmıştır.

Çizelge 3. 1. Kauçuk karışımı reçete içeriği.

Grup Adı	Kimyasal Adı	phr	Yüzde (%)	Ağırlık (kg)
Kauçuk Grubu	SVR 10	37,29	18,78	0,23
	SBR 1502	28,81	14,51	0,17
	CBR 1203	33,9	17,07	0,20
Dolgu Grubu	FEF N.550	67,8	34,15	0,41
Kimyasallar	Aktif ZNO	2,2	1,12	0,01
	Stearik Asit	2	1,02	0,01
	IPPD	1	0,50	0,01
	Ozon Wax	1	0,50	0,01
	TMQ	1	0,50	0,01
Yağlar	Parafinik Yağ	20,34	10,24	0,12
Pişirici Grubu	S80	2,03	1,02	0,01
	CBS	1,19	0,59	0,01
Toplam Karışım		198,56	100	1,2

Doğal kauçuk türleri (NR) en yaygın kullanılan kauçuk malzemelerdir, fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirmek için sentetik kauçuk ile karıştırılır. Stiren-bütadien kauçuk (SBR) ve cis-polibütadien kauçuk (CBR), bir stiren ve bütadien kopolimeridir. NR/SBR /CBR karışımı, oldukça kullanışlı elastomer karışımlarından biridir. CBR kauçuğunun yüksek elastikiyet özelliğini geniş bir sıcaklık aralığında muhafaza etmesinden dolayı hazırladığımız formülasyonda bu elastomer kullanılmıştır. Doğal kauçuk ile sentetik kauçuk karışımları genel olarak araç lastiklerinin üretiminde kullanıldığı ve çalışmamıza konu süspansiyon körüklerinin benzer şartlar altında çalışmasından dolayı temel kauçuk formülümüz Çizelge 3.1'de belirtilen elastomer malzeme grubundan seçilerek oluşturulmuştur.

Çalışmalarımızda kullanılan elastomer malzemeler Pega Otomotiv firmasının tedarikçilerinden yararlanılarak, kendi üretim hatlarında ilgili elastomer malzeme

karışımı oluşturulmuştur. Kullanılan elastomer malzemelere ait özellikler Çizelge 3.2, Çizelge 3.3 ve Çizelge 3.4’te verilmiştir.

Çizelge 3. 2. SVR10 doğal kauçuğunun karşılaştırmalı özellikleri (www.unctad.org, www.astletterubber.com, www.rlinternational.com)

Limits of TSR 10 grade	Vietnam		ISO	Malaysia	Thailand	Indonesia
	SVR 10	Test Method	TSR 10	SMR 10	STR 10	SIR 10
Dirt (max, wt)	0.08	ISO 249:1995	0.10	0.08	0.08	0.10
Ash (max,%wt)	0.60	ISO 247:1990	0.75	0.75	0.60	0.75
Nitrogen (max, %wt)	0.60	ISO 1656:1996	0.60	0.60	0.60	0.60
Volatile matter (max, %wt)	0.80	ISO 248:1991	0.80	0.80	0.80	0.80
Initial Wallace plasticity (min)	30	ISO 2007:1991	30	30	50	30
Plasticity Retention Index (min)	50	ISO 2930:1995	50	50	50	60
Lovibond colour (max, indiv. value)	N/A	ISO 4660:1999	N/A	N/A	N/A	N/A

Çizelge 3. 3. SBR 10 sentetik kauçuğunun karşılaştırmalı özellikleri (www.reflex.in/styrenebutadienerubber, www.petroblack.com ve www.astletterubber.com/sr/sbr.html)

Properties and Applications						
Refflex Stylamer	Mooney Viscosity ML(1+4) @ 100°C, MU	Bound Styrene, %	Oil, PHR	Oil Type	Key Features	Applications
SBR 1500	52	23.5	-	-	Good tack & slightly slow curing	Tyre & conveyor belt
SBR 1502	52	23.5	-	-	Good processibility & abrasion	Tyre, footwear & mechanical rubber goods.
SBR 1509	33	23.5	-	-	Enhanced processibility & easier incorporation high filler loading	Footwear, microcellular sole & injection molded article.
SBR 1712	51	23.5	37.5	DAE	Easier incorporation of filler-maintaining good processability	Tyre, conveyor belt, hose & mechanical rubber goods.
SBR 1721	54	40	37.5	DAE	Excellent road grip & good processability	Tyre tread (high performance type)
SBR 1723	48	23.5	37.5	TDAE	Alternative to SBR 1712, lower rolling resistance	Tyre, conveyor belt, hose & mechanical rubber goods
SBR 1739	52	40	37.5	TDAE	Alternative to SBR 1721, better processing behaviour & improved abrasion resistance	Tyre tread (high performance type)
SBR 1778	49	23.5	37.5	Napthenic Oil	Alternative to SBR 1712, Good processability & easy incorporation	Footwear, hoses, light colored goods & flooring

Çizelge 3. 4. CBR 1203 sentetik kauçuğunun temel özellikleri.([www.elkimkaucuk](http://www.elkimkaucuk.com), www.sibur-int.com)

Item Name	Test Method	Spec	Result
1.*Volatile Matter (%)	ASTM D5668-99	0,30 max	0,10
2.*Ash Content (%)	ASTM D5667-95 (Reapproved 2000)	0,30 max	0,01
3.Raw Mooney Viscosity @ 100 C (ML 114)	ASTM D1646-03	38,0 - 51,0	42,0
4.Tensile Strength 35 min. (Mpa)	ASTM D412-98 (Reapproved 2002)	12,2 min	15,6
5. Elongation, 35 min (%)	ASTM D412-98 (Reapproved 2002)	380 min	400

Kullanılan elastomer malzemelerin karıştırılmadan önceki ham hallerine ait fotoğraf Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



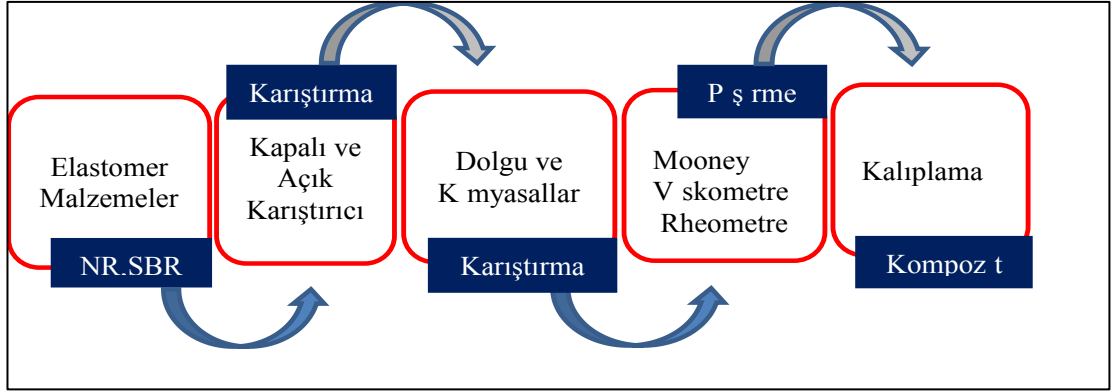
Şekil 3. 2. Kullanılan elastomer malzemelerin karışım öncesi fotoğrafları

Hazırlanan elastomer karışımı, kauçuk grubu (SVR 10, SBR 1502 ve CBR 1203), karbon siyahı (N550), işleme yağı (Parafinik yağ), hızlandırıcı (CBS), antiozanat (IPPD, Ozon wax), antioksidan (TMQ), kürlenmeyi hızlandırıcı (stearik asit ve ZnO), ve pişirici maddelerinden (S80) oluşmaktadır.

Dolgu malzemesi olarak kullanılan FEF N550 karbon siyahı toplam karışım içerisinde 67,8 phr oranında kullanılmıştır. Karbon siyahı (FEF N550), yaklaşık 40-48 nm'lik bir ortalama parçacık boyutu ile 36-52 m²/g spesifik yüzey alanı sergilemekte olup ve Swiss SPC Chemical Company tarafından sağlanmıştır. Karbon siyahı kaliteleri ASTM D24 Karbon Siyahı Komitesi tarafından geliştirilen ASTM prosedürünü takiben sınıflandırılmıştır.

Karıştırma işlemine ilk olarak malzemeler tartılarak başlanmıştır. Ardından ana parti karışım (MB) için Banbury tipi kapalı bir karıştırıcı kullanılmış ve 40 rpm'lik bir rotor hızında işlem gerçekleştirilmiştir. Son karıştırma işlemi (FM) için iki silindri açk karıştırıcı kullanılmış ve 25 rpm'lik bir rotor hızında işlem gerçekleştirilmiştir. Elastomer karışımın pişirici kimyasalları son karıştırma aşamasında kontrollü bir şekilde eklenmiştir. Karıştırıcıların başlangıç sıcaklıkları, sırasıyla ana parti ve son karıştırma aşamaları için 110 ve 70°C olarak gerçek üretim şartlarında ayarlanmıştır. Ana karıştırma (MB) işleminde kauçuk karışımları aşağıdaki gibi hazırlandı.

- (1) Kauçuklar miksera yüklendi ve 5 dakika boyunca ısıtıldı.
- (2) 67.8 phr'lık karbon siyahı 10 dakika boyunca kauçuğa eklenmiştir.
- (3) Geri kalan karışım malzemeleri sırasıyla karışıma eklenerek, 15 dakika boyunca karıştırıldı. Karıştırma işlemi sırasında, kauçuk, moleküler ağırlığı ve viskoziteyi azaltan bir zincirleme işlemine maruz kalır. Bu eklenen karışımların daha rahat kauçuk karışımına yedirilmesi için gerekli olup uygun süre ayarlanmıştır.
- (4) Son karıştırma işlemine (FM) geçmeden önce hazırlanan karışımlar, kapalı karıştırıcıdan alınarak 16 saat boyunca oda sıcaklığında dinlendirilmek için bekletilmiştir.
- (5) Son karıştırma işlemi (FM) iki silindri açk karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Ana karışım malzemesi bu silindirler arasında yumuşatılarak mastikasyon sağlanmış ve pişirici kimyasallarda eklenerek toplam 15 dakika boyunca karıştırılmıştır.
- (6) Hazırlanan son karışım (FM) malzemelerine rheometre ve mooney viskozimetre testleri yapılarak kalıplama ve numune hazırlama aşamasına geçilmiştir. Karışım hazırlama prosedürü şematik olarak Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 3. Elastomer nanokompozit karışımlarının hazırlanmasına ait şematik gösterimi

3.1.2 Kord bezi tipleri

Çalışmamızın birinci aşamasında Kordsa Co./Türkiye tarafından üretilen Nylon 6.6' ya göre üretilmiş iki tip kord ipi kullanılmıştır. Tip1 (1400x2-120 toplam fiber 1740 sayısı) ve tip 2 (940x2-150 dtex, Toplam fiber 2030 sayısı) olarak adlandırdılar. Söz konusu kord bezleri hava süspansiyon körüklerinin üretiminde takviye malzemeleri olarak kullanılırlar. Yüksek çekme mukavemetine sahiptirler. Kullanıldıkları ürünlerde ağırlık azaltma, daha uzun ömür, kolay işlenebilirlik, geliştirilmiş güvenlik ve daha yüksek yük kapasitesi sunmalarından dolayı tercih edilirler. Bu kord bezlerinin mekanik ve fiziksel özellikleri Çizelge 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3. 5. Kord bezlerinin fiziksel ve mekaniksel özellikleri

Kord İpi Özellikleri	Tip 1	Tip 2
İplik Sayısı (dtex)	1400	940
Kopma Dayanımı (kg)	13,46	8,82
Yapışma Dayanımı(cN/tex)	93,3	91,7
Uzama (4,5 kg da) (%)	8,1	9,2
Kopmada Uzama (%)	18,2	17,5
Kısalma (177°C, 2 dak) (%)	6,6	7,4
Kord Bezi Özellikleri		
Yapı	1400x1x2	940x1x2
Ortalama Kopma Dayanımı (kgf)	22,5	14,5
M Yapışma (kg/10 mm)	15	10
Kord Kalınlığı (mm)	0,65±0,05	0,54±0,04
Büküm Sayısı, Z (tpm)	390±15	470±15
Büküm Sayısı, S (tpm)	390±15	470±15

3.1.3 Deney tasarımı

Hazırlanan kauçuk/kord bezi kompozit yapısının yorulma tespitine ulaşmak için en etkili parametreler seçilerek, yorulma deneyleri için uzun deneysel zaman ihtiyacı nedeniyle, Taguchi DOE tekniğini kullanmaya karar verildi. Hava süspansiyon körüklerinin üretim parametrelerinin ürün ömrüne etkisini anlayabilmek için sıcaklık, vulkanizasyon zamanı, kord bezi tipi, kord takviye açısı ve vulkanizasyon basıncı önemli parametreler olarak seçilmiştir. Seçilen parametreler ve seviyeleri Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3. 6. Çalışmada kullanılmasına karar verilen parametreler ve seviyeleri.

Parametreler	Seviye
Vulkanizasyon Sıcaklığı (°C)	140,160 ve 180
Vulkanizasyon Süresi (dk)	5,8 ve 10
Kord Bezi Tipi	Tip 1 ve Tip 2
Kord Bezi Takviye Açısı (°)	40,42 ve 45
Pres Basıncı (Bar)	75,125 ve 150

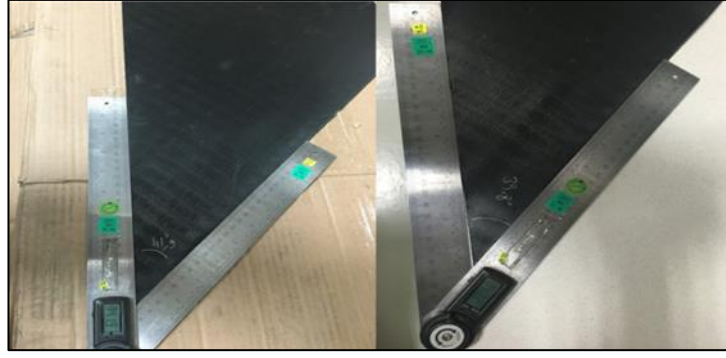
Taguchi Design of Experiment tekniği ve Minitab® yazılımı kullanılarak, L18 ortogonal seriler uygulandı. Çizelge 3.7'de deney programı için Taguchi DOE hesaplama sonuçları elde edildi.

Çizelge 3. 7. Taguchi deney tasarım sonuçları.

Deney No	Kord Bezi Tipi	Kord Bezi Takviye Açısı (°)	Vulkanizasyon Süresi (dk)	Vulkanizasyon Sıcaklığı (°C)	Pres Basıncı (Bar)
1	1	40	5	140	125
2	1	40	8	160	150
3	1	40	10	180	75
4	1	42	5	140	150
5	1	42	8	160	75
6	1	42	10	180	125
7	1	45	5	160	125
8	1	45	8	180	150
9	1	45	10	140	75
10	2	40	5	180	75
11	2	40	8	140	125
12	2	40	10	160	150
13	2	42	5	160	75
14	2	42	8	180	125
15	2	42	10	140	150
16	2	45	5	180	150
17	2	45	8	140	75
18	2	45	10	160	125

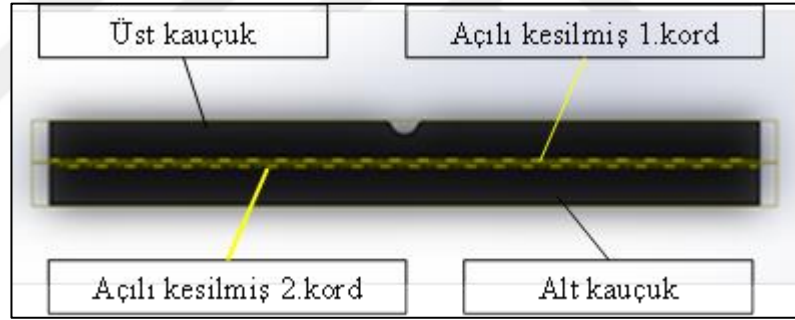
3.1.4 Malzeme üretimi ve numune hazırlama

Örnekler, hesaplanan deney programına göre hazırlandı. Kauçuklar istenen boyutlarda kesilerek hazırlanmıştır. Kord bezleri, türlerine göre belirlenen farklı açılarda kesilmiştir. Malzeme hazırlama işlemlerinden sonra tüm üretim faaliyetleri laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.4'te kompozit malzemeler, kauçuk kaplı kord bezinden farklı kesme açlarına göre hazırlanışı gösterilmiştir.



Şekil 3. 4. Kompozit malzemelerin, kauçuk kaplı kord bezinden farklı kesme açılara göre hazırlanışı

İlk olarak kauçuk kaplı kord bezleri, belirlenen takviye açılarına göre (40° , 42° ve 45°) kesilmiştir. Kompozit malzemenin alt ve üst kısmını oluşturan astar kauçuklar kalıp ölçülerine göre standart numune ebatlarında (25×150 mm) kesilmiştir.



Şekil 3. 5. Kompozit malzeme katlarının dizilişinin gösterilmesi

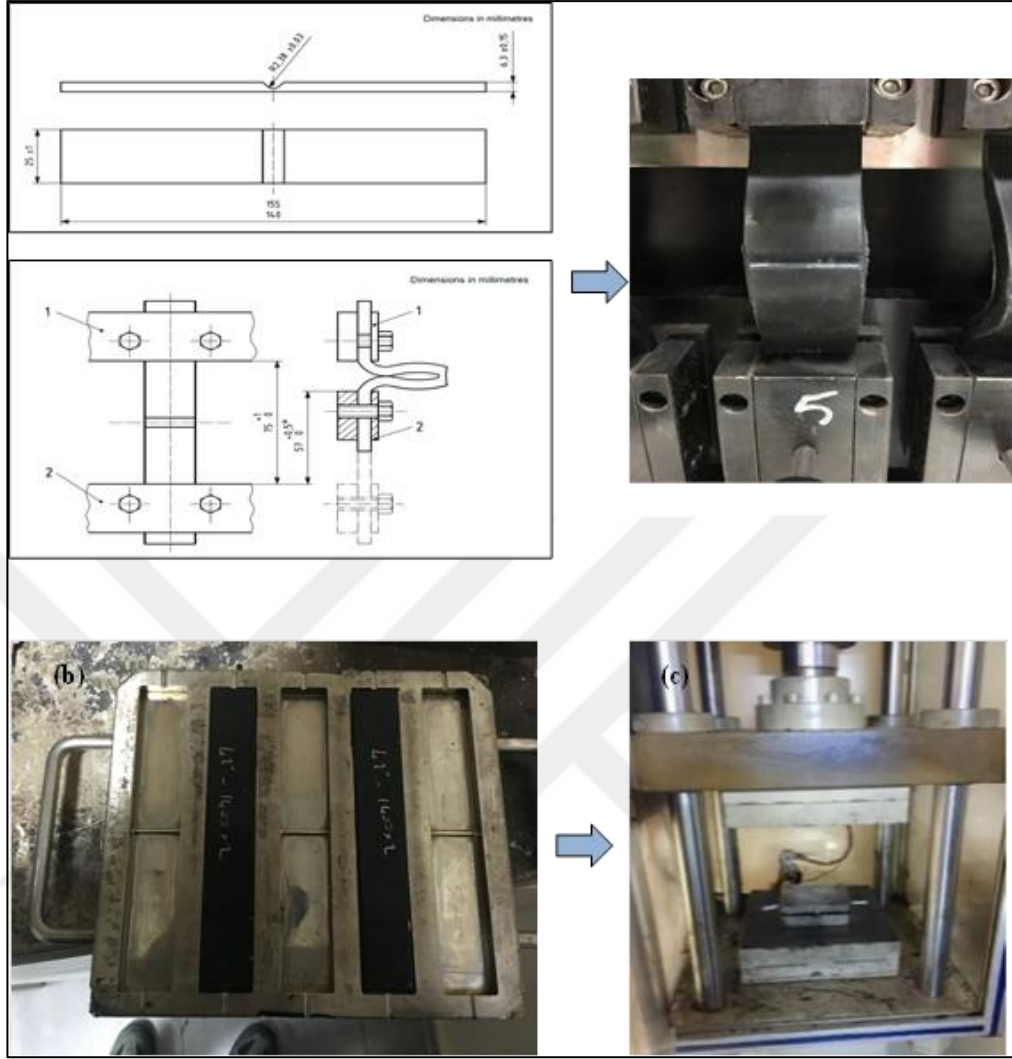
Sonrasında deney tasarımında belirlenen şekilde açılı bir şekilde yapıştırılmış ve pişirme kalıbına yerleştirilmiştir. Şekil 3.5'te kompozitin hazırlanma prosedürüne ait katmanların dizilişi gösterilmiştir.

Katman konfigürasyonları tamamlanan kompozit malzemelerin üretim akışı Şekil 3.6'da gösterildiği gibi deney tasarımında belirlenen basınç, zaman ve sıcaklık gibi işlem parametresine göre preslenerek vulkanize edildi.



Şekil 3. 6. Numune hazırlama akış şeması

Test numuneleri, farklı sıcaklıklar, dakikalar ve basınçlarda bir sıcak pres kullanılarak hazırlanan katmanlı kord/kauçuk kompozitlerin vulkanize edilmesiyle elde edildi. Vulkanizasyon işleminden sonra, kauçuk parçalar kalıptan çıkarıldı ve oda sıcaklığında 16 saat dinlendirildi. De Mattia test cihazına ve ASTM D430-06 standardına göre hazırlanmış numuneler. Örnek boyutlar ve üretim kalıp ve pres Şekil 3.7'de sunulmuştur.



Şekil 3. 7. a) De Mattia numune ölçüleri (ASTM D430-06) b) Pişirme kalıbı c) Sıcak pres

3.1.5 De Mattia yorulma testinin teorik alt yapısı

U şekilli çentiğe sahip ince plakta oluşan basit eğilme esnasındaki gerilme yoğunlaşmasına ait ifade ve elde edilebilecek değerlerin değişimi Şekil 2.17’de verilmiştir. Bu ifadelerde t/r oranı olarak 1 alındığında, bir kenarında yarım dairesel çentikli eğilmeye maruz plakta çentik kökünde oluşacak gerilme yoğunlaşması katsayısına ait denklem elde edilir.

Buradan hareketle yarım dairesel çentiğe sahip, eğilmeye maruz plaklar için gerilme yoğunluk ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$K_{tn} = C_1 + C_2 \left(\frac{t}{H}\right) + C_3 \left(\frac{t}{H}\right)^2 + C_4 \left(\frac{t}{H}\right)^3 \quad (2.18)$$

$$C_1 = 1.789 + 1.481(t/r) - 0.211(t/r)^2 \quad (2.19)$$

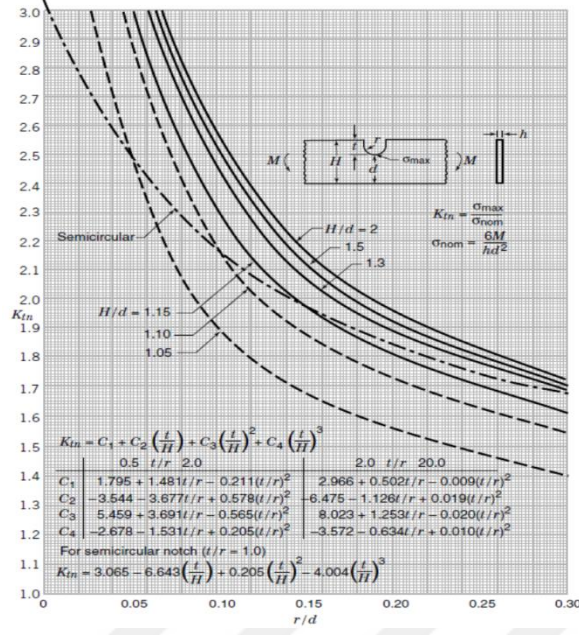
$$C_2 = -3.544 - 3.677(t/r) + 0.578(t/r)^2 \quad (2.20)$$

$$C_3 = 5.459 + 3.691(t/r) - 0.565(t/r)^2 \quad (2.21)$$

$$C_4 = -2.678 - 1.531(t/r) + 0.205(t/r)^2 \quad (2.22)$$

Bu denklemden gerilme yoğunluğu K_{tn} elde edilir.

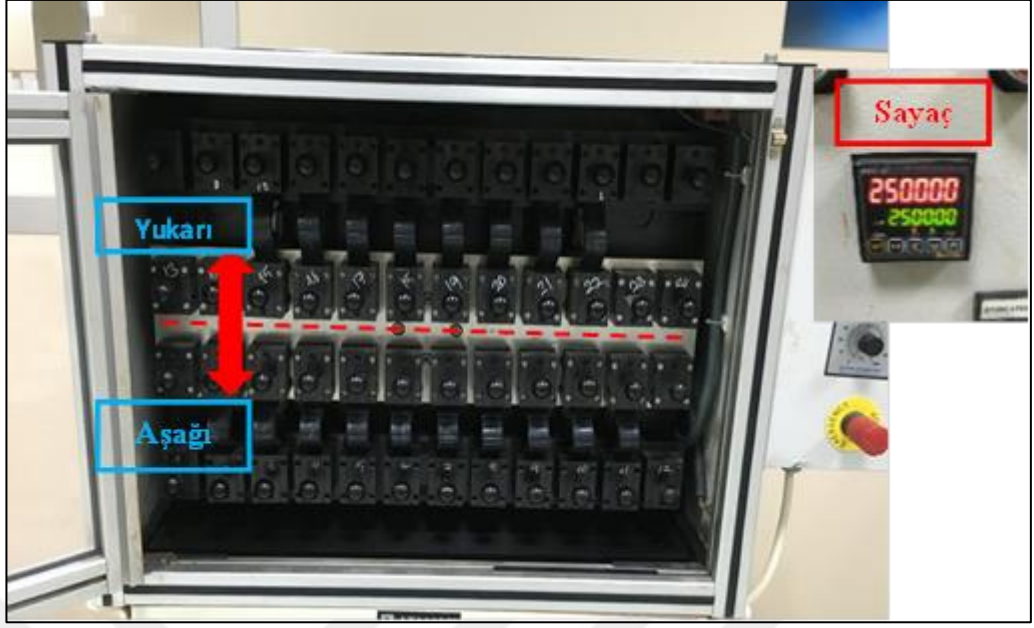
Denklem 2.18' de bulunan K_{tn} değeri ile σ_{nom} çarpıldığında, yarım dairesel çentiğe sahip kirişte basit eğilme altında oluşabilecek σ_{max} maksimum gerilme değeri elde edilir. Bu değer yarım dairesel çentiğin kökünde olur. Basit eğilme altındaki yorulma deneyi sırasında De Mattia test cihazında numuneler çentik kökündeki lokal bölgede 0 ile σ_{max} arasında 5 Hz frekansta tekrar eden bir yorulma yüküne maruz bırakılmıştır. Şekil 3.8' de basit eğilme altında U çentikli plağın uç kısmındaki gerilme gösterilmiştir.



Şekil 3. 8. Basit eğilme altında U çentikli plağın uç kısmındaki gerilme (Pilkey 1997)

3.1.6 Deneysel hazırlık

De Mattia yorulma test cihazı, standartlara göre hazırlanmış olan kord/kauçuk kompozit numunelerin 5 Hz frekans ayarında tekrarlı bükülmesiyle çatlak oluşumunu başlatmak için kullanıldı. Kord / kauçuk kompozit numuneleri, Şekil 3.8'de gösterildiği gibi De Mattia yorulma cihazının çenelerine sıkıştırıldı. Üst ve alt çeneler sabit olup ve orta kısım hareketlidir. Orta kısım lastikteki çatlak oluşumunu başlatmak için yukarı ve aşağı hareket eder. Aynı anda De Mattia yorulma test cihazına 22 numune bağlanabilir. Her bir örnek 1'den 18'e kadar etiklendi ve her 50000 çevrimde yorulma test cihazı durdurularak, numune durumu ve çatlak başlangıcı gözlemlendi ve kaydedildi.



Şekil 3. 9. De Mattia test cihazı ve numune bağlantısı

3.2 Çalışmamızın İkinci Adımında Hedeflenen Çalışmalar

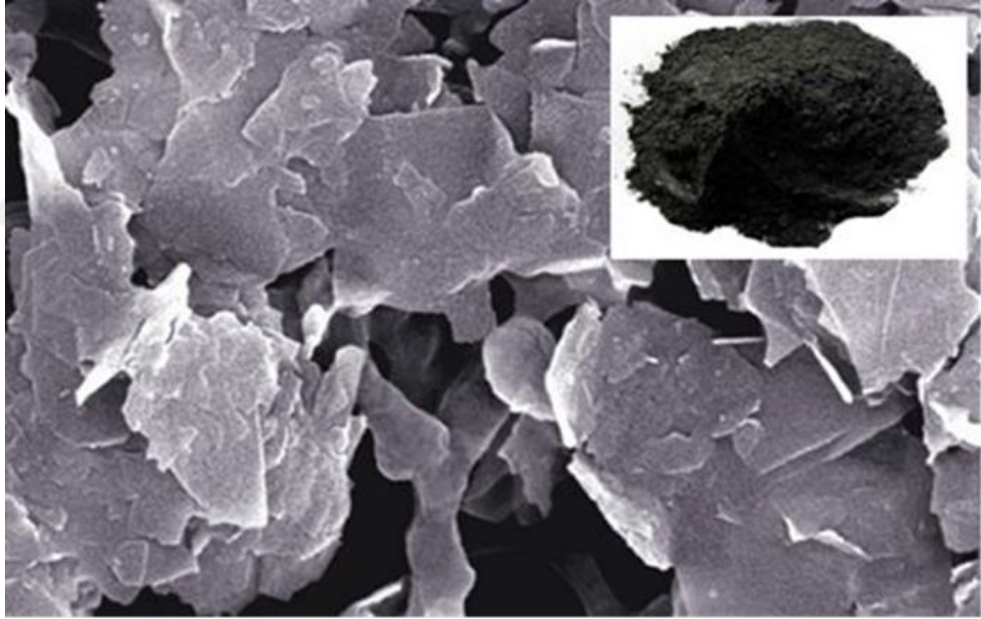
Kord bezlerinin hazırlanan kauçuk karışımları ile yorulma ömrünün tayin edilmesi ve yorulma ömrünü etkileyen parametrelerin Taguchi yöntemi ile tespit edilmesi sonrasında karbon esaslı iletken dolgu malzemeleri (grafen, çok duvarlı karbon nanotüp ve grafit) kullanılmış ve aşağıdaki çalışmalar hedeflenmiş olup;

- Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin geliştirilerek çevrimli yükler altında elektriksel özelliklerinin tespit edilmesi (A),
- Geliştirilen grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin çevrimli yüklemeler altında çatlak oluşumuna bağlı olarak hissetme performanslarının geliştirilmesi (B),
- Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu grafit kauçuk nanokompozitlerinin sabit bir genlik altında yorulma davranışlarının elektriksel olarak karakterize edilmesi (C),

Çalışmalarımız yukarıda bahsedilen A, B ve C referanslı üç adımda gerçekleştirilmiştir.

3.3 Kord bezi/Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler (A,B)

Çalışmamızın bu aşamasında, karbon esaslı nano dolgu malzemeleri ile elektrik iletken elastomer nanokompozitler geliştirilmesi için çeşitli formülasyonlarda karışımlar oluşturulmuştur. İlk olarak grafen nanodolgu malzemesi ile üç farklı dolgu oranında reçete oluşturuldu. Grafen ve türevleri ile ilgili detaylı açıklamalar Bölüm 2.15.1'den itibaren açıklanmıştır. Hazırladığımız reçetede kullanılan grafen nanodolgu parçacıkları (NGP) Nanographi Co. / Türkiye' den satın alınmıştır. Grafen nanodolgu malzemesi, %99,9 saflıkta, ortalama 5 nm kalınlığında ve 18 mikron çapında, 170 m²/g spesifik yüzey alanına ve 1100-1600 s/m elektriksel iletkenliğe ve gri renge sahiptirler. Şekil 3.10' da söz konusu formülasyonlarda kullandığımız NGP'nin SEM fotoğrafı gösterilmiştir.



Şekil 3. 10. Kullanılan Grafen malzemelerin SEM fotoğrafı (<https://nanografi.com/graphene>)

Bu çalışmada matris olarak kullanılan doğal kauçuk temelli bir kompozit malzeme olup Bölüm 3.1.1'de detaylı bir şekilde açıklanmıştır. Formülasyon içindeki matris malzeme Çizelge 3.8' de BR00 olarak kodlanmış kauçuk nanokompozit karışımı olarak

verilmiştir. Kord bezi 1400x2-120 dtx (PA 6.6 iplikler) kullanılmış ve Kordsa Co. / Türkiye'den alınmıştır.

Çizelge 3. 8. Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan formülasyon ve katkı maddeleri.

Karışımlar	Kauçuk Grubu			Dolgu Grubu			Kimyasallar					Yağlar	Pişiriciler	
	SVR10	SBR 1502	CBR 1203	FEF N.550	2.FEF N.550	Graphene	ZnO	Stearik Asit	IPPD	Ozon vaks	TMQ	Parafinik Yağ	S80	CBS
BR00	37,3	28,8	33,9	59,8	8	0	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
GRF01	37,3	28,8	33,9	59,8	7	1	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
GRF04	37,3	28,8	33,9	59,8	4	4	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
GRF08	37,3	28,8	33,9	59,8	0	8	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19

3.3.1 Malzeme üretimi ve numune hazırlama

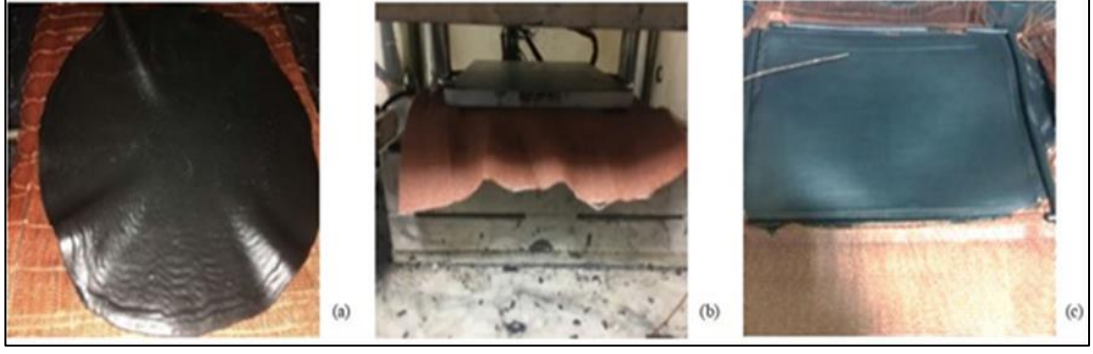
Bölüm 3.1.1'de anlatılan ana parti karışım (MB) ve son karıştırma işlemi (FM) detaylıca açıklanmıştır. Buradaki en önemli fark ana karışımda dolgu malzemesi karbon siyahı 59,8 phr oranında katılmış ve 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, ikinci kademe dolgu malzemeleri karbon siyahı (FEF N.550), grafen nano dolgu parçacıkları (NGP), çapraz-bağlayıcı (sülfür) ve hızlandırıcılar ana parti karışımına iki silindri açık karıştırıcıda eklenmiş ve 25 dakika boyunca 40 rpm hızında çevrilmiştir. Bütün karışımlar içerisindeki toplam dolgu miktarı 67,8 phr olarak sabit tutulmuştur. Billas Co.'nun Şekil 3.11 (a)'da gösterilen üretim ekipmanı kullanılarak dört farklı formülasyon hazırlanmış ve elde edilen nanokompozitler, PE levha ayırıcıları kullanılarak Şekil 3.11 (b)'deki gibi istiflenmiştir.



Şekil 3. 11. (a) İki silindirli açık karıştırıcı, Farklı türde nanokompozitlerin istiflenmesi (b)

Karıştırma işleminden sonra, karışım malzemeleri, dinlendirilmek amacıyla 24 saat boyunca 21°C sıcaklıkta bir iklimlendirme odasında tutuldu. Her bir kauçuk karışımı, %5'lik bir hassasiyet ölçeği ile tartıldı, her tarife ait beş adet kauçuk levhası vulkanize edildi. Vulkanizasyon süreci, tüm koşulları aynı olacak şekilde art arda gerçekleştirildi. Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitler, 8 dakika boyunca 165°C'de, laboratuvar presinde vulkanize edildi. Vulkanizasyon işleminden sonra, grafen dolgulu kauçuk nanokompozit plakaları kalıptan çıkarıldı.

Kord bezi ile takviye edilmiş grafen dolgulu kauçuk nanokompozit malzemeler iki adımda üretildi. Başlangıçta, 0,8 mm kalınlığında vulkanize edilmemiş grafen dolgulu kauçuk nanokompozit plakaları, herhangi bir sıcaklık olmaksızın sadece basınca maruz bırakılarak elde edilmiştir (Şekil 3.12a). İkinci olarak, iki adet vulkanize edilmemiş grafen dolgulu kauçuk nanokompozit plakalarının arasına tek yönlü kord bezi yerleştirilerek ve 8 dakika boyunca 165°C'de vulkanize edildi (Şekil 3.12b). Vulkanizasyon işleminden sonra basınç altında sıkıştırılarak kalıplanmış kord bezi takviyeli grafen dolgulu kauçuk nanokompozit plakaları kalıptan çıkarılmıştır (Şekil 3.12c). Ayrıca kalıplarda çekme-uzama ve bası testleri için örnekler üretildi. Vulkanizasyondan sonra, tüm örnekler oda sıcaklığında en az 16 saat tutuldu.

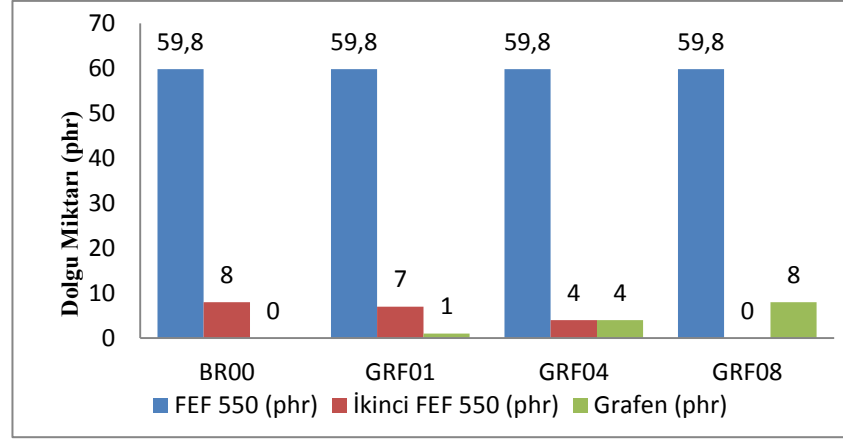


Şekil 3. 12. Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozit malzemelerin üretimi: a) 0,8 mm inceltilmiş nanokompozit levhaları b) Bir kalıp içinde sıcak presleme altında kord bezi kaplama işlemi c) Vulkanize olmuş Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozit levha.

3.3.2 Deneysel hazırlık

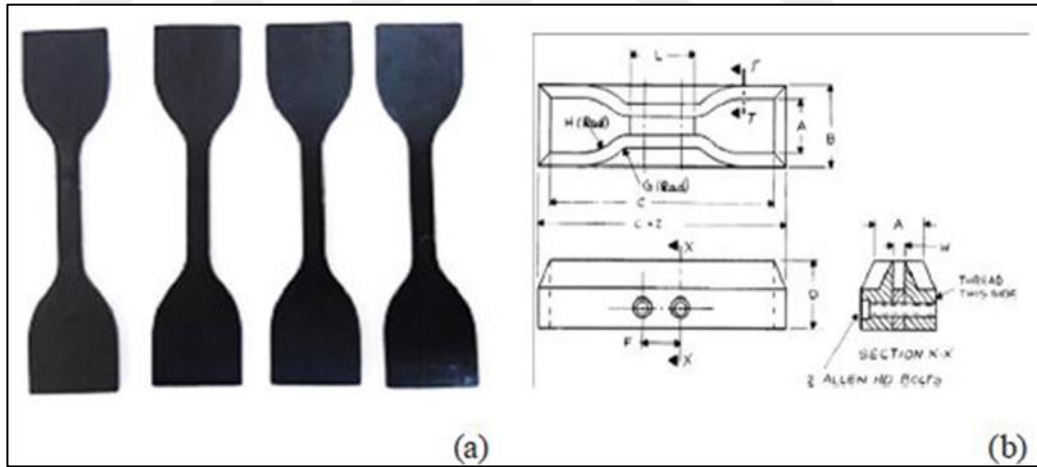
Geliştirilen Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitleri 4 farklı tip olarak üretilmiştir. Elastomer matris, doğal ve sentetik kauçuk lateksi ve çeşitli dolgu parçacıklarının birleşiminden oluşmaktadır. Dolgu içeriği karbon siyahı ana karışımda 59,8 phr oranında tutuldu. Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerinde NGP dolgu maddeleri 0, 1, 4 ve 8 phr olarak seçilmiştir.

Şekil 3.13.'de Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerinin örnek konfigürasyonlarını göstermektedir. Kord bezi/Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerinin (A) çevrimli yükler altında elektriksel özelliklerinin tespit edilmesi deneylerinde ve kord bezsiz sadece grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerin (B) çevrimli yüklemeler altında çatlak oluşumuna bağlı olarak hissetme performanslarının geliştirilmesi deneylerinde hazırlanmış olduğumuz kauçuk nanokompozit malzemeler kullanılmıştır. Yaptığımız deneysel çalışmalar, Bölüm 3.2'de tanımlanan A, B ve C referanslı konu başlıklarında ve sırasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 13. Dört farklı içerik için Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerinin içerikleri

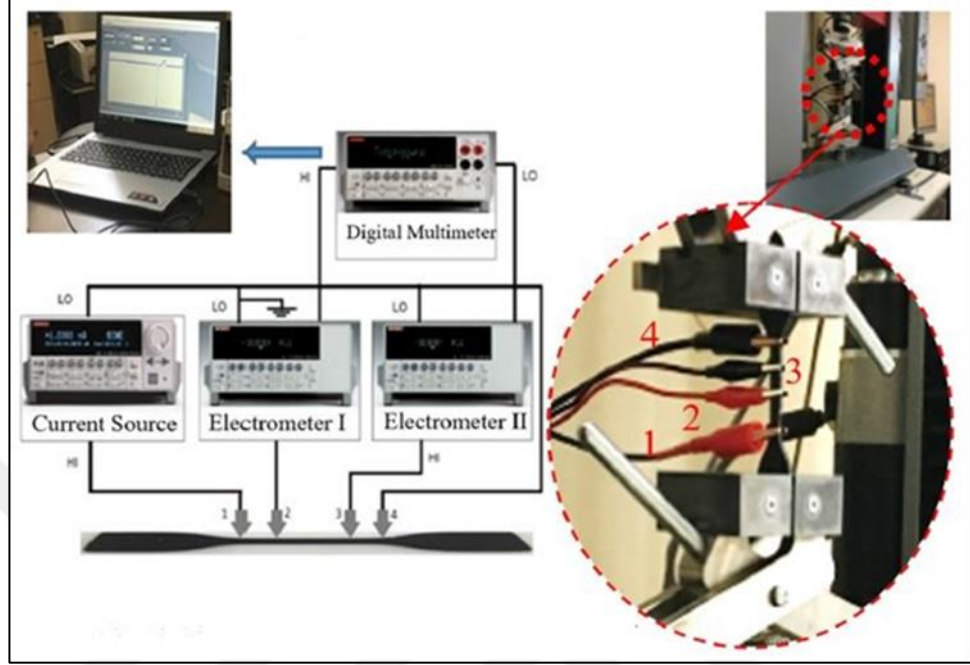
Basma test numuneleri 29 mm çapında ve 12,7 mm (ASTM D 395) yüksekliğindedir. Çekme testi numuneleri Şekil 3.14a'da gösterildiği gibi kaşık şeklindedir. Numuneler ASTM D 412 standardına uygun bir numune kesme kalıbı kullanılarak elde edilmiştir. Kesme kalıbının teknik çizimi Şekil 3.14b'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 14. a) Üretilen çekme testi numune örnekleri, b) Çekme numunesi kesme kalıbı.

Geliştirilmiş malzemelerin elektriksel karakterizasyonu için düzenli bir doğru akım (DC) akışı oluşturmak için sabit bir akım kaynağı (Keithley Instruments Model 6221) kullanıldı. Elektrik direnç düşüşünü ölçmek için dört prob tekniği uygulandı. Numune üzerindeki direnç değişimi ölçmek için iki adet Keithley 6514 Elektrometre ve diferansiyel farkı kaydeden bir adet dijital multimetre (Keithley Instruments Model

2000 DMM) kullanıldı. Deneyler LabView yazılım sistemi kullanılarak kaydedildi. Elektriksel karakterizasyon deney düzeneği Şekil 3.15'te sunulmuştur.



Şekil 3. 15. Elektrik karakterizasyonu deney düzeneği

3.4 Modifiye ve Modifiye Edilmemiş MWCNT Dolgulu Grafit/Kauçuk Nanokompozitlerin Hazırlanmasında Kullanılan Malzemeler (C)

Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu grafit kauçuk nanokompozitlerinin sabit bir genlik altında yorulma davranışlarının elektriksel olarak karakterize edilmesi (C) çalışmamızda, ana dolgu maddesi olarak Bölüm 3.1.1'de bahsettiğimiz karbon siyahı 59,8 phr oranında kullanılmıştır. Son karıştırma işlemi (FM) sonrasında elde ettiğimiz karışımın toplam dolgu miktarı 67,8 phr olarak sabit tutulmuştur. Karbon siyahı haricinde kullandığımız fonksiyonlaştırılmış çok duvarlı karbon nano tüp (FMWCNT) ve fonksiyonlaştırılmamış çok duvarlı karbon nanotüp (UFMWCNT) ile grafit (G) dolgu malzemeleri elektrik iletken elastomer nanokompozitler geliştirilmesi amacıyla kullanılmıştır.

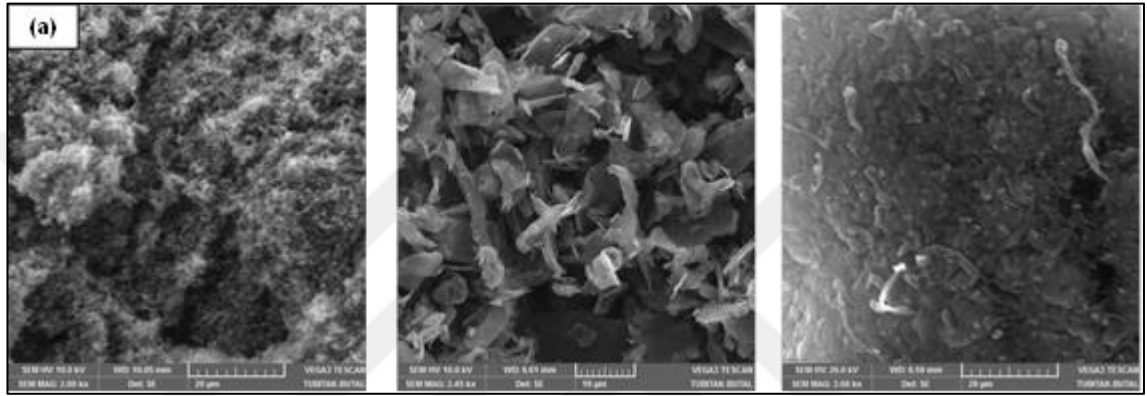
Karbon siyahı dolgulu kauçuk nanokompozit formülasyonumuz çalışmalarımızda temel reçete olarak kullanılmıştır. Farklı çalışmalarda farklı harf indisleri ile kullanılmış ve 00 numarası temel karışıma ait reçete olduğunu göstermektedir. Örneğin; BR00, NCBR00, R00. Ana karışım (MB) ve son karışım (FM) oluşturulması aynen Bölüm 3.1.1 ve 3.3.1’de anlatıldığı gibidir. Sadece değişen son karışım esnasında içerisine katılan dolgu maddesi çeşitleri ve oranlarıdır. Bu çalışma kapsamında 6 farklı reçete oluşturuldu. Bu çalışma kapsamında hazırlanan nanokompozit reçetesi Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3. 9. MWCNT katkılı Grafit/kauçuk nanokompozitlerin hazırlanmasında kullanılan katkı maddeleri ve formülasyonlar.

Karışımlar	Kauçuk Grubu			Dolgu Grubu				Kimyasallar					Yağlar	Pişiriciler		
	SVR10	SBR 1502	CBR 1203	FEF N.550	2.FEF N.550	FMWCNT	UFMWCNT	Grafit	ZnO	Stearik Asit	IPPD	Ozon vaks	TMQ	Parafinik Yağ	S80	CBS
R00	37,3	28,8	33,9	59,8	8	0	0	0	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
R01	37,3	28,8	33,9	59,8	6	1	0	1	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
R04	37,3	28,8	33,9	59,8	5	2	0	1	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
R07	37,3	28,8	33,9	59,8	4	3	0	1	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
R10	37,3	28,8	33,9	59,8	6	0	1	1	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
R13	37,3	28,8	33,9	59,8	5	0	2	1	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19
R16	37,3	28,8	33,9	59,8	4	0	3	1	2,2	2	1	1	1	20,34	2,03	1,19

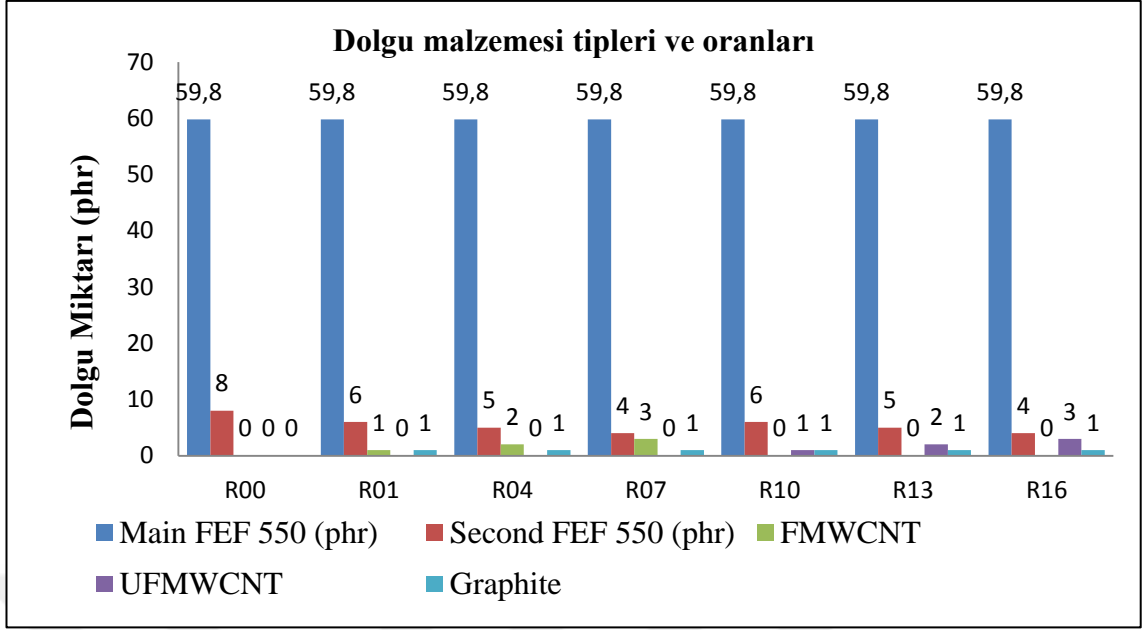
Tüm fomülasyonlarda grafit oranı 1 phr değerinde sabit tutuldu. FMWCNT ve UFMWCNT oranları değiştirilerek farklı nanokompozit karışımları elde edildi. İlk üç formülasyon farklı dolgu oranlarında FMWCNT nanodolgu malzemesi katılarak, sonraki üç reçetede UFMWCNT nanodolgu malzemesi katılarak elde edildi. Karbon nanotüpler ile ilgili genel bilgiler Bölüm 2.11.1.1’de verilmişti. Hazırladığımız reçetede kullanılan FMWCNT ve UFMWCNT nanodolgu parçacıkları Nanographi Co./Türkiye’den, Grafit (G) nano dolgu malzemesi SGL Grup/Almanya’dan satın alınmıştır. FMWCNT nanodolgu malzemesi, %96 saflıkta, içeriğinde ağırlıkça %2,5 (COOH), ortalama 4-16 nm dış çapında, 5-15 nm iç çapında, 1-3 µm uzunluğunda, 2,4 g/cm³ yoğunluğunda, 290 m²/g spesifik yüzey alanına ve 98 s/m elektriksel iletkenliğe

ve siyah renge sahiptirler. UFMWCNT nanodolgu malzemesi, %92 saflıkta, ortalama 8-10 nm dış çapında, 2-6 nm iç çapında, 15-35 µm uzunluğunda, 2,4 g/cm³ yoğunluğunda, 230 m²/g spesifik yüzey alanına ve 98 s/m elektriksel iletkenliğe ve siyah renge sahiptirler. Grafit, 5 µm çapında, 150 g/l yoğunluğunda, %95'ten büyük oranda karbon içeriği ve %5'ten küçük nem içeriğine sahip iletken malzemelerdir. Şekil 3.16'da formülasyonlarda kullanılan karbon siyahı (a), çok duvarlı karbon nanotüp (b) ve grafitte (c) ait SEM görüntüleri verilmiştir.



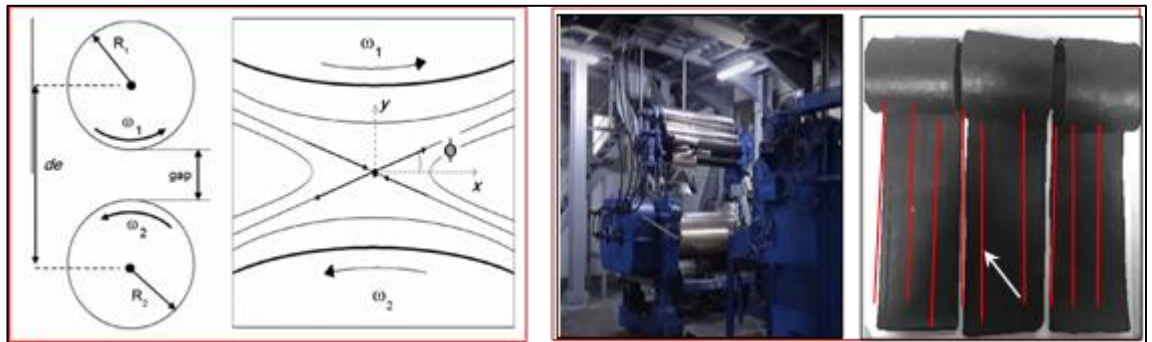
Şekil 3. 16. FEF N 550 karbon siyahı (a), Grafit partikülleri (b), FMWCNT/UFMWCNT karbon nanotüp (c) SEM görüntüleri (TÜBİTAK BUTAL 2018)

Bu bölümde, geliştirilen elastomer nanokompozit malzeme üretimi Bölüm 3.3.1'de anlatılmıştır. Geliştirilen elastomer nanokompozit malzemeler altı farklı tip olarak üretilmiştir. Şekil 3.17.'de söz konusu nanokompozitlere ait örnek konfigürasyonlarını göstermektedir.



Şekil 3. 17. Altı farklı içerik için hazırlanan elastomer nanokompozit malzemenin dolgu içerikleri

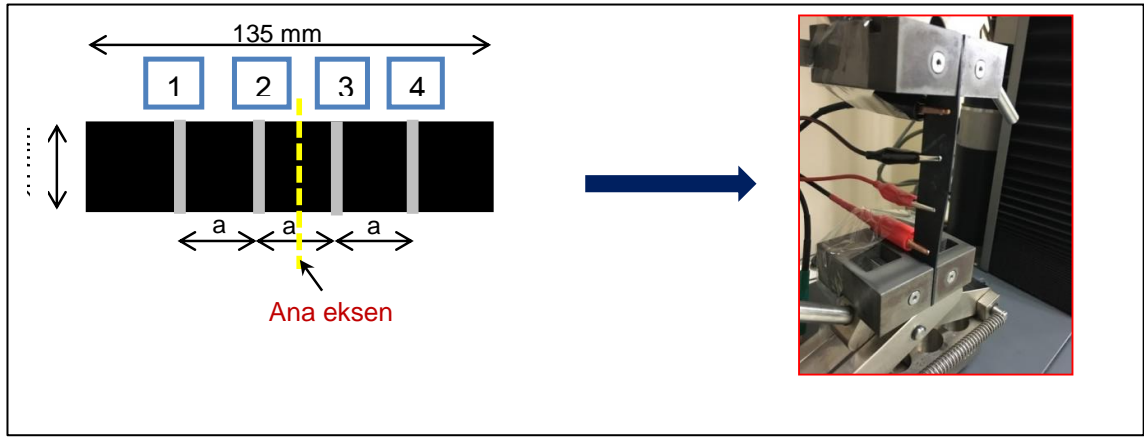
Bu çalışmamızda karışım hazırlarken en önemli konulardan biri dolgu malzemelerinin son karıştırma esnasında homojen bir şekilde dağıtılmasıdır. Bir diğeri FMWCNT ve UFMWCNT dolgularının grafit/doğal kauçuk nanokompozitlerinin içindeki dolguların karışım esnasındaki akış geometrisi parametreleridir. Akış alanı üzerindeki dış etkileri en aza indirmek için, malzemenin içindeki dolgu akış çizgilerinin belirli bir eksen de olacak şekilde karıştırılmasıdır. Malzemenin üretimi esnasında oluşan akış çizgilerini gösteren bir resim Şekil 3.18.'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 18. Proses içindeki dolgu akış çizgileri

3.4.1 Deneysel hazırlık

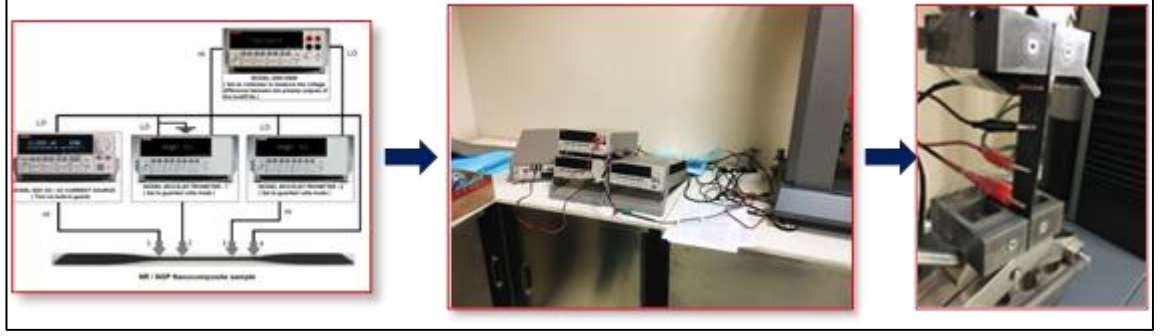
Hazırlanan numunelere uygulanacak fiziksel testler Bölüm 3.3.2’de detaylıca anlatılmıştır. Hazırlanan malzemelerin elektriksel karakterizasyonunu tespit etmek için uygulayacağımız ölçüm metodunu dört noktalı kollinear prob ölçüm metodu olarak belirledik. Bu yöntemi belirlerken yarı iletken malzemelere uygulanan literatürdeki ölçüm yöntemlerinden yola çıkarak tespit edilmiştir. Üretmiş olduğumuz elastomer nanokompozitin iletkenlik seviyesi 10^{-3} ile 10^7 Ω .cm arasında değişeceği için, bu aralık yarı iletken kabul edildiği için bu yöntem seçilmiştir. Elektrik karakterizasyonu için test numuneleri 135 x 20 mm boyutlarında kesilerek hazırlandı. Ölçüm noktaları arasındaki mesafe (a) eşit olarak işaretlendi. Deneysel, 100 mA sabit akım ve 10 V sabit voltajda gerçekleştirilmiştir. 1 ve 4 numaralı problara sabit akım kaynağı, 2 ve 3 numaralı problara elektrometre ve dijital multimetreye bağlanmıştır. Her numuneye (%10) oranında sabit bir uzama ve sıkıştırma değeri uygulanarak ölçümler yapılmıştır. Testler, her bir örnek için 6 çevrimde ve %10 (Uzama ve Sıkıştırma) için gerçekleştirilmiştir. Ölçülen değerler LabVIEW yazılımı ile kaydedildi. Hazırlanan numuneler ve test düzeneğine ait fotoğraf Şekil 3.19’da verilmiştir.



Şekil 3. 19. Elektriksel karakterizasyon numunesi ve ölçüm düzeneği

Sabit bir akım kaynağı (Keithley Instruments Model 6221) kullanılarak numunenin dış problemleri boyunca sabit bir akım sağlanmıştır. Elektrometreler (Keithley Instruments Model 6514), bağımsız olarak her bir iç probun voltajını ölçer, burada okumalar arasındaki fark, ilgili bölge boyunca voltaj düşüştür. Gerilim düşüşü bir dijital

multimetre (Keithley Instruments Model 2000) aracılığıyla kaydedilir ve LabVIEW veri toplama yazılımı programı aracılığıyla veri dosyasına aktarılır. Yapılan ölçümlere ait deney düzeneğine ait fotoğraflar Şekil 3.20’de gösterilmiştir.



Şekil 3. 20. Elektriksel karakterizasyon ölçümleri deney düzeneği

Yorulma deneyleri Bölüm 3.1.5’te anlatılan De Mattia test cihazı ile gerçekleştirilmiş olup, 100 mA, 10V elektriksel özellikler altında, 3,3 Hertz frekansda minimum 5000 cycle olacak şekilde gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

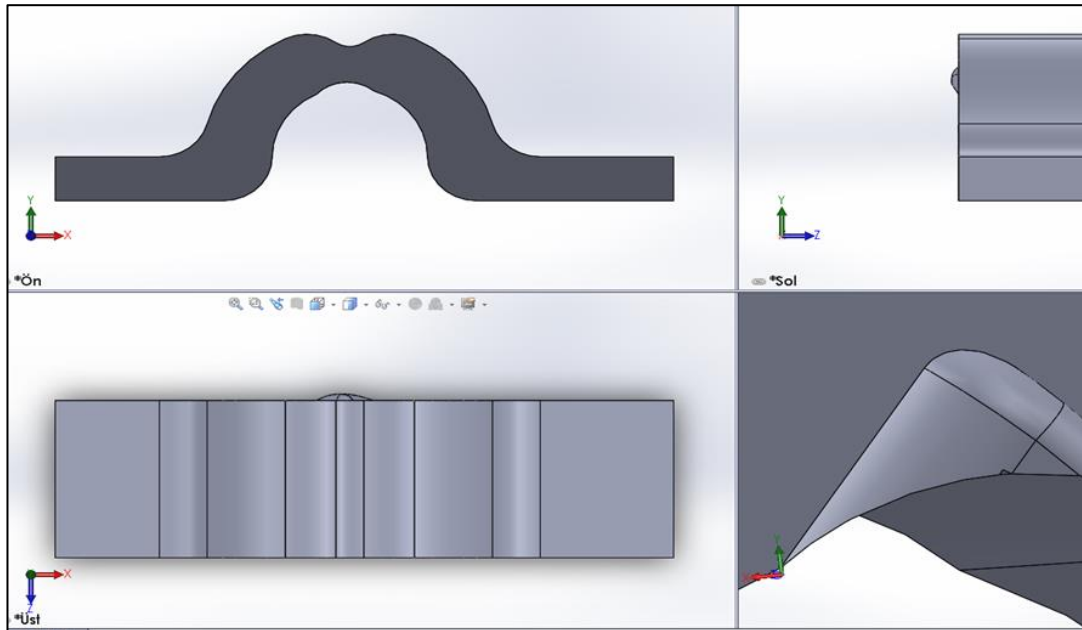
Çalışmanın birinci adımında karbon siyahı dolgulu nanokompozitler hazırlanmış ve kord bezi ile hazırlanan takviyeli kompozitler üzerinde ürün parametrelerinin ve proses şartlarının yorulma dayanımına etkisi Taguchi Yöntemi ile belirlenmiştir. Bu aşamada herhangi bir elektriksel karakterizasyon tespiti yapılmamış olup, hazırlanan karışımın fiziksel özellikleri ile yorulma davranışına etkileri ortaya koyulmuştur. Bu işlemden sonra, karbon esaslı elektrik iletkenlik özelliği olan dolgu maddeleri ile karışımlar hazırlanarak hem kord bezli yapılarda hem de sadece elastomer yapılarda kullanılan karbon esaslı dolgu malzemeleri ile hazırlanan elastomer nanokompozitlerin; çevrimli yükler altındaki davranışları, çatlak oluşumuna bağlı hissetme (sensör) davranışları ve sabit bir genlik altında çalışan malzemelerin yorulma davranışlarının elektriksel olarak karakterize edilmesi sağlanmıştır. Çalışmalarımız ilk adımdan elde edilen sonuçlar göz önüne alınarak şekillendirilmiştir.

4.1 Çalışmanın Birinci Adımında Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları

Kauçukta mekanik yorulma çatlaklarının başlaması, metallerin yorulması kadar ilgi çeken bir konu olmamıştır. Gerçekte kauçuk ömrü, elastomer malzeme içindeki doğal hataların yada prostenen dolayı içerisine katılan malzemelerin, dolgular, pişiriciler, proses yardımcıları gibi muhtelif katkıların sahip olduğu hatalardan etkilenmektedir. Bundan dolayı, herhangi bir kauçuk nanokompozit içerisinde çatlak çekirdeklerinin mevcut olduğu kabul edilir ve kesin olarak nasıl davranacağı bilinmemektedir. Mekanik yorulma çatlakları için diğer bir konu olan ozonun yüzey üzerinde oluşan çekme gerilimlerinin olduğu bölgede başlattığı çatlaklardır. Kauçuk parçalara uygulanan tekrarlı gerilimler sonucu, gözle görülebilir çatlaklar ortaya çıkması çok zaman alabilmektedir. Bu zaman zarfı, çok sefer tartışma konusu olmuştur. Çatlak başlaması ile ilerlemesi arasındaki fark kesin değildir. Uygulamalarda önemli olan, ihmal edilemeyecek büyüklükte bir çatlakın, yükleme şartları altında ne kadar hızlı yayılacağıdır.

Yorulma ömrünü, bir numunenin De Mattia test cihazında uygulanan gerilme altında iki parçaya ayrılması için gerekli çevrim sayısı olarak tanımlayabiliriz. Kauçuk

malzemelerin yorulması, tatbik edilen gerilmenin hem büyüklüğüne hem de şekline bağlı olduğu için gerçek ortamdaki yüklemelerde yanıltıcı neticeler elde edilebilir. Ayrıca birçok laboratuvar yorulma test cihazında ısı artışı ihmal edilmektedir. Test numuneleri ortaya çıkan ısının bertaraf edilmesi için yeterince ince değilse bozulmaya ısı etkileri de katkıda bulunur. Çalışmalarımızda ısının yorulma ömrüne etkisi ile ilgili bir çalışma gerçekleştirilmemiştir. Yorulma ömrü tespitinde, yorulma çatlak büyüme hızının tecrübî olarak tayin edilmesi ve ASTM D430’da belirtilen şartlar göz önüne alınmıştır. Bu şekilde, çatlak büyüme hızı ile yorulma arasında bir ilişki kurulmuştur. Kordlar, kauçuk ile mukayese edildiklerinde genellikle uzamayan malzemelerdir ve bu sebeple, kord-kauçuk bileşimleri heterojen ve izotropik değildir. Araştırmacılar, toplam çekme yükleri sadece yüzde birkaç mertebesinde iken dahi, böyle şartlar altında, kord uçları yakınında çok büyük oranda kesme gerilimlerinin (%1000’e kadar) ortaya çıktığını tespit etmişlerdir. Çatlaklar, kord uçlarından başlamakta ve iki tabakanın arasından, numunenin merkezine doğru ilerlemektedir. İç kısımlardaki çatlak yayılmasının, kenardaki kesme gerilimleri tarafından değil, merkezî bölgedeki ortalama yırtılma enerjisi tarafından yönlendirildiği neticesine varılmıştır. Çatlak başlangıcının, başladığı yer olan kord uçları Şekil 4.1’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 1. Çatlak başlangıç yeri kord uçlarının simülasyonu (Kapucu O.A., 2018).

Çizelge 3.7’de Taguchi deney tasarımına göre hazırlanan numuneler yorulma testlerine tabi tutulmuştur. Her numuneden toplam 3 adet test ayrı ayrı olarak farklı zamanlarda teste tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar her üç adet deney numunesi için aynı sonuçları göstermiştir.

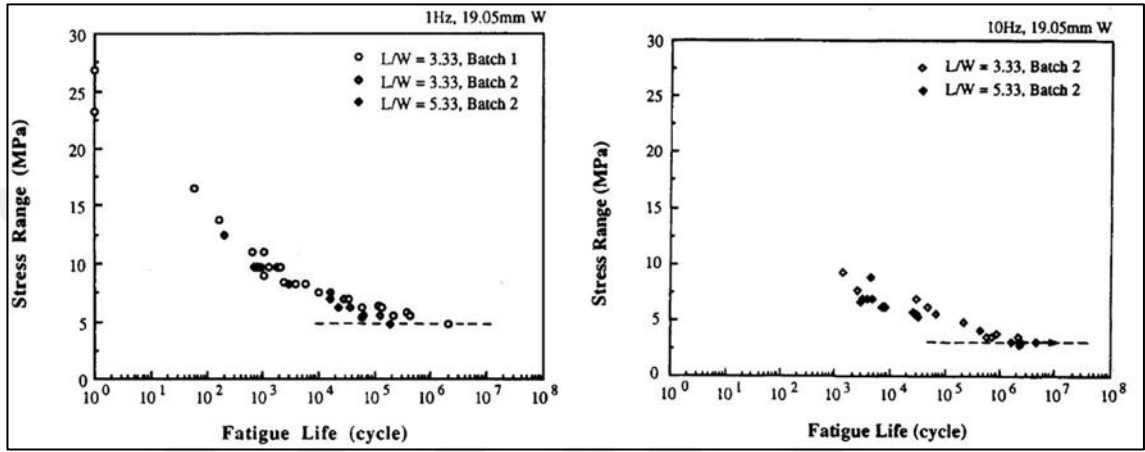
Deney numuneleri her 50.000 çevrim sayısında test makinası durdurularak göz ile kontrol edilmiştir ve durumu kayıt altına alınmıştır. Sonuçların yorumlanması ASTM D430 örneklerin değerlendirme kriterlerine göre yapılmıştır. Çizelge 4.1’de değerlendirme kriterleri verilmiştir.

Çizelge 4. 1. ASTM D 430 numune değerlendirme kriterleri (ASTM D 430-06)

TABLE 1 Evaluation of DeMattia Bend Flexing Specimens	
NOTE—No distinction is made between cracks that grow in isolation and those that have grown by coalescence.	
Grade 0	No cracking has occurred.
Grade 1	Cracks at this stage appear as pin pricks to the naked eye. Grade as 1 if the pin pricks are less than 10 in number and less than 0.5 mm in length.
Grade 2	Assess as Grade 2 if either of the following applies: (1) The pin pricks are in excess of 10 in number, or (2) The number of cracks is less than 10 but one or more cracks have developed beyond the pin prick stage, that is, they have perceptible length without much depth, but their length is still less than 0.5 mm.
Grade 3	Assess as Grade 3 if one or more of the pin pricks have become obvious cracks with a length greater than 0.5 mm but not greater than 1.0 mm.
Grade 4	The length of the largest crack is greater than 1.0 mm but not greater than 1.5 mm (0.06 in.).
Grade 5	The length of the largest crack is greater than 1.5 mm but not greater than 3.0 mm (0.12 in.).
Grade 6	The length of the largest crack is greater than 3.0 mm but not greater than 5.0 mm (0.20 in.).
Grade 7	The length of the largest crack is greater than 5.0 mm but not greater than 8.0 mm (0.31 in.).
Grade 8	The length of the largest crack is greater than 8.0 mm but not greater than 12.0 mm (0.47 in.).
Grade 9	The length of the largest crack is greater than 12.0 mm but not greater than 15.0 mm (0.60 in.).
Grade 10	The length of the largest crack is greater than 15.0 mm. This indicates complete failure of the specimen.

Çizelge 3.7’de Taguchi deney tasarımlarına göre hazırlanan numunelerden 1, 4 ve 9 numaralı numunelerde hasar meydana gelmiştir. Diğer numunelere yapılan testlerin çevrimsel yükleme esnasındaki gerilme değeri belirli bir eşik değerinin altında

olduğundan sonsuz yorulma ömrü elde edilmiştir. Çizelge 3.8’de verilen yorulma ömrü test sonuçları elde edilmiştir. Diğer numunelerde çevrim sayısı 10^7 ’nin üzerinde olduğu gözlemlenmiş ve herhangi bir hasar gözlenmemiştir. Literatürde S-N eğrilerini tanımlamak için 1, 5 ve 10 Hz frekanslarında döngüsel test yapılmış ve sonsuz ömrü 10^7 olarak tanımlanmıştır. Uçak lastikleri kompozit karkas sisteminde yapılan ömür testi sonuçları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 2. Naylon fiber takviyeli elastomer matris kompozitlerinin stres aralığı vs yorulma ömrü eğrisi (Lee B.L. ve ark., 1997).

1, 4 ve 9 numaralı deney numunelerinden elde edilen yorulma ömrü değeri 250000-262500 çevrim sayısı arasında elde edilmiş olup deney sonuçları bu numuneler üzerinden yorumlanmıştır.

4.2 Numunelerde Meydana Gelen Hasar Tipleri

Temel olarak numunelerde hasar tipleri; çatlak oluşumu, kopma ve katlar arası ayrılma şeklinde üç temelde görülmüştür.

4.2.1 Çentik kökünde gerilme yoğunlaşma miktarı

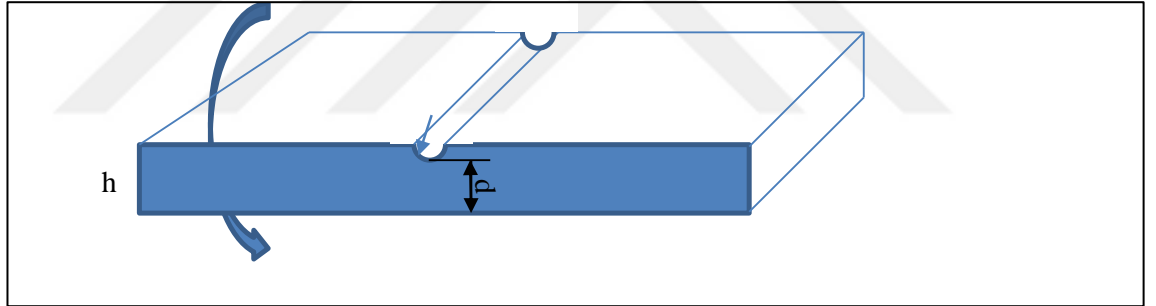
Üretilen malzemede 3 farklı takviye açısı için eğilme esnasında ölçülen kuvvet deplasman eğrileri aşağıdaki gibi elde edilmiştir. De Mattia cihazına bağlanan

numunenin serbest durduğu konumda çeneler arası mesafe 75 mm'dir. Numune üzerinde bu konumda iken herhangi bir yük ve gerilme bulunmamaktadır. Bu eneler arası mesafe yükleme durumunda 35 mm'ye düşmekte ve tekrar 75 mm'ye çıkmaktadır. Çeneler arası mesafenin 35 mm'ye düştüğü durumda en büyük kuvvet değerine ulaşılmaktadır. Bu kuvvet eksenini eğilen kesitin tarafsız eksenini arasındaki mesafe alınarak eğilme momenti hesaplanır (Şekil 4.3).

$$M = FxL \quad (4.1)$$

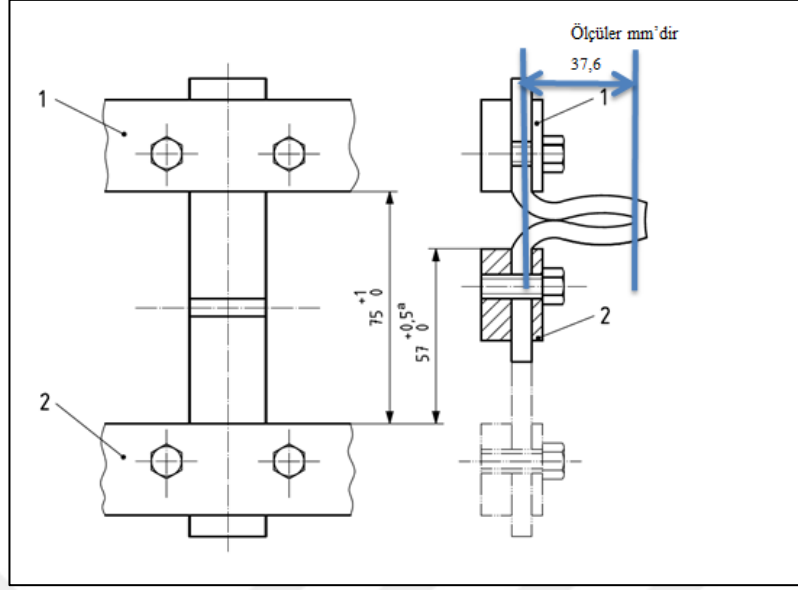
Bu moment değeri :

$$\sigma = \frac{M \cdot y}{I_z} \quad (4.2)$$



Şekil 4. 3. Basit eğilmeye maruz kalan kiriş görünümü

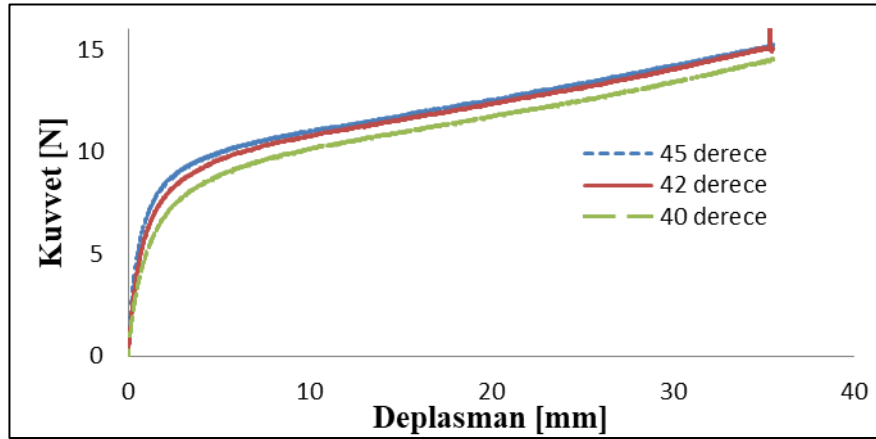
Şekil 4.4'te numunenin deplasman görünümü gösterilmiştir.



Şekil 4. 4. Numunenin deplasman görünümü (TS 132'den değiştirilerek alınmıştır)

$L = 37,6$ mm ölçülmüştür. $F = 15$ N olarak alınmıştır.

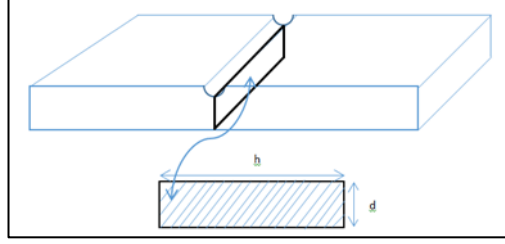
Bu veriler neticesinde Şekil 4.5'te farklı derecelerdeki kord bezi takviyeli numunelerde De Mattia cihazında uygulanan aksenal kuvvet-deplasman verileri



Şekil 4. 5. Farklı derecelerdeki kord bezi takviyeli numunelerde De Mattia cihazında uygulanan aksenal kuvvet-deplasman verileri

$$M = FxL = 15x37.6 = 564 \text{ N. mm}$$

Şekil 4.6' da deney numunesi kesit alanı görünümü gösterilmiştir.



Şekil 4. 6. Deney numunesi kesit alanı görünümü

$$I_z = hxd^3/12 \quad (4.3)$$

$$d = H - t = 6.3 - 2.8 = 3.92mm \quad (4.4)$$

$$I_z = \frac{25 \times 3.92^3}{12} = 125.5mm^4$$

$$\sigma_{nom} = \frac{6 \cdot M}{h \cdot d^2} = \frac{6 \times 564}{25 \times 3.92^2} = 8.8 N/mm^2 \quad (4.5)$$

Denklemden nominal gerilme bulunur.

$$\frac{t}{r} = 1 \quad (4.6)$$

$$\frac{t}{H} = \frac{2.38}{6.3} = 0.377 \quad (4.7)$$

Denklemlerinden gerilme yoğunluğu (K_{tn}) için gerekli veriler bulunur.

Aşağıda verilen Denklem 2.2 ve

$$K_{tn} = C_1 + C_2 \left(\frac{t}{H}\right) + C_3 \left(\frac{t}{H}\right)^2 + C_4 \left(\frac{t}{H}\right)^3$$

Aşağıda verilen denklem 2.3, 2.4, 2.5 ve 2.6' dan yararlanılarak,

$$C_1 = 1.795 + 1.481(t/r) - 0.211(t/r)^2$$

$$C_2 = -3.544 - 3.677(t/r) + 0.578(t/r)^2$$

$$C_3 = 5.459 + 3.691(t/r) - 0.565(t/r)^2$$

$$C_4 = -2.678 - 1.531(t/r) + 0.205(t/r)^2$$

$$\frac{t}{r} = 1$$

$$\frac{t}{H} = \frac{2.38}{6.3} = 0.377$$

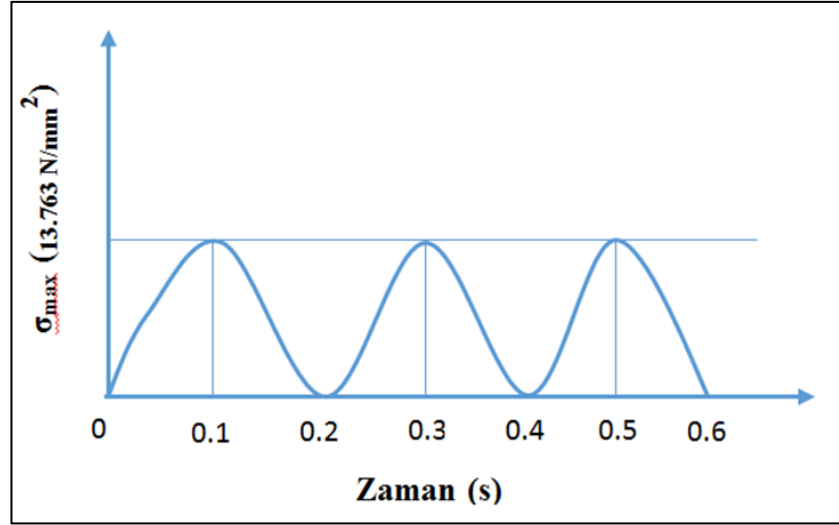
$$K_{tn} = 3.065 + (-6.643)(0.377) + 8.585(0.377)^2 + (-4.004)(0.377)^3$$

$$K_{tn} = 1.564$$

Gerilme yoğunluğu elde edilir.

$$\sigma_{\max} = K_{tn} \cdot \sigma_{nom} = 1.564 \times 8.8 = 13.76 \text{ N/mm}^2 \quad (4.8)$$

olarak bulunur ve aşağıda Şekil 4.7'de belirtilen grafik oluşur.



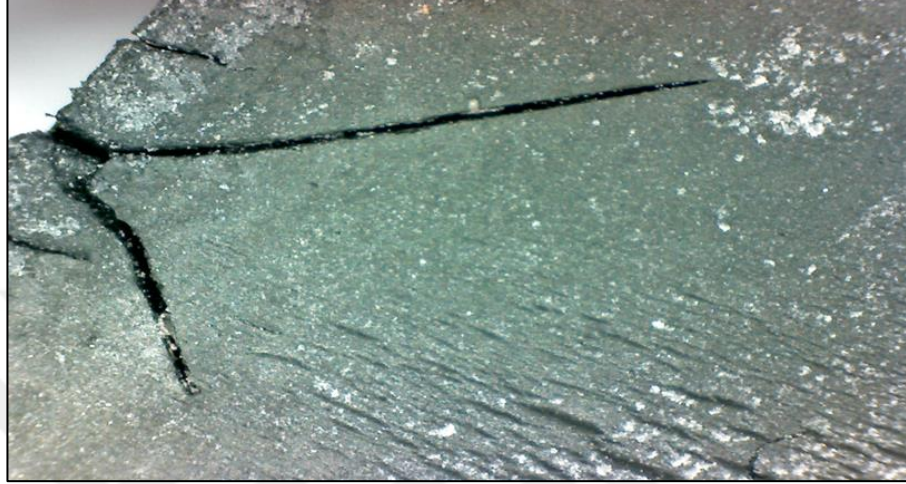
Şekil 4. 7. Zamana bağlı gerilme değişimi

Numunelerin yorulma ömrünün hesaplanması için gerçekleştirilen çalışmalarda $\sigma_{max} = 13.76 N/mm^2$ değerinde alınması teorik ifadeler ile hesaplanmıştır. Numunenin kopma gerilmesinin belirlenmesi için yapılan çekme deneyleri sonucunda ise kopma gerilmesi $\sigma_{kop} = 35 N/mm^2$ olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak yorulma ömrünün hesaplandığı deneylerde gerilme, kopma gerilmesinin yaklaşık %39,3 değerinin altında gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Deney numunelerinde çatlak oluşumu

Numunelerde çatlak oluşumunun meydana gelmesinin sebebi test cihazında numune büküldüğü zaman yüzeyde meydana gelen çekme gerilmesinin kord uçlarında artmasıdır. Çalışma sırasında numunenin bükülmesi analiz edildiğinde çatlağın alt kenarda yani sıkışmanın en fazla olduğu bölgede (iç kısım) meydana geldiği görülmüştür. Sıcaklık ($140^{\circ}C$) ve pişme süresinin (5 dk) yeterli vulkanizasyonun olmadığını ön plana çıkarmıştır. Bu durumda kauçuk malzeme içerisindeki karbon siyahı dolguları serbestçe hareket etme fırsatı bularak kord ipleri ve kauçuk arasında sürtünmeyi arttırmıştır. Ayrıca kord ipleri üzerindeki yetersiz yapışma, proses şartlarının uygun olmamasından dolayı gerçekleşmiştir. Kauçuk malzemenin tam olarak vulkanize olmaması da ozon etkisini hızlandırıcı bir faktör olarak belirlenmiş ve çatlak

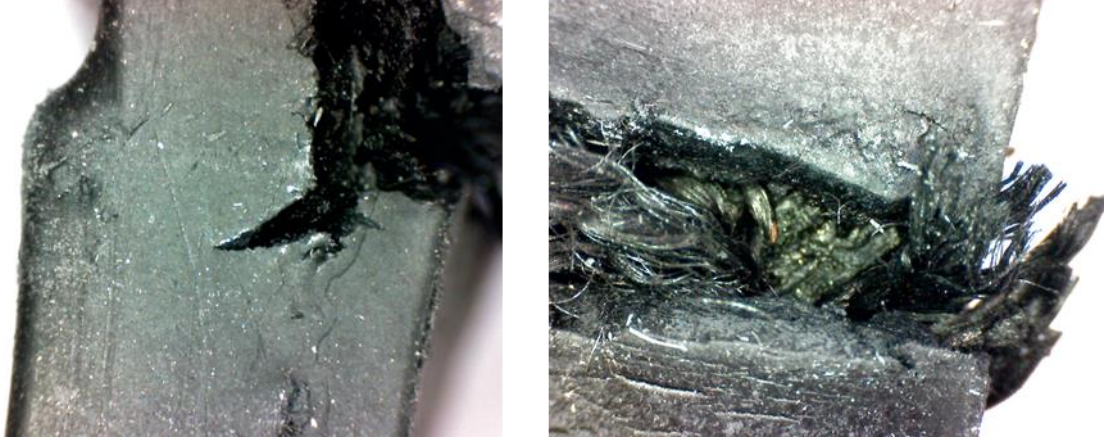
oluşumunu hızlandırmıştır. Bu numune üzerinde meydana gelen hasar tipinde kord ipi etkili olmadığı için hata kaynağının kauçuk kompozit kaynaklı olduğu net bir şekilde tespit edilmiştir. Numune üzerindeki çatlak oluşumuna ait fotoğraf Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4. 8. Deney numunesi (1) üzerinde meydana gelen çatlak oluşumu

4.2.3 Deney numunelerinde kopma meydana gelmesi

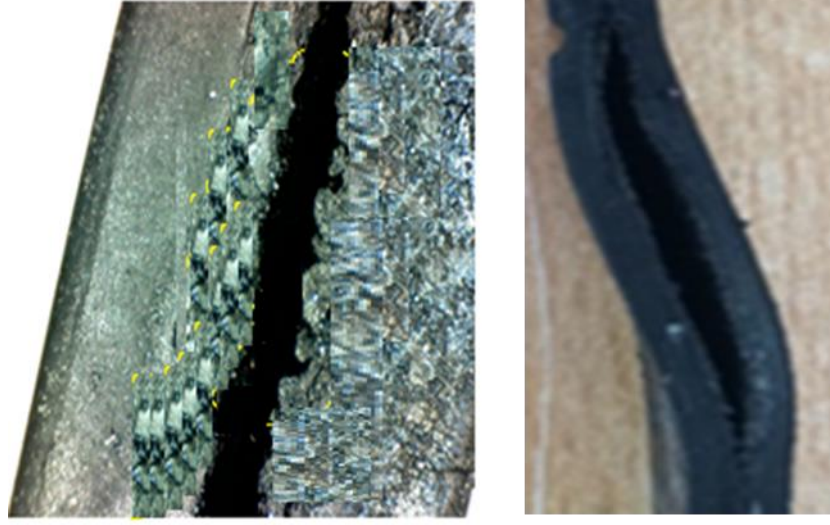
Dört (4) numaralı deney numunesinde deformasyon proses şartlarına bağlı olarak ilk olarak kauçuk matris ile başlamıştır. Kauçuk matrisinin deformasyona uğramasına bağlı olarak kord bezi iskelet sistemine doğru hasar ilerlemiştir. Hasar, kord fiberlere ulaştığı andan itibaren matris ve fiber arasındaki zayıf ara yüzey etkileşimleri dolayısıyla bası ve çeki gerilmelerine bağlı etkiler direkt etkili olmuştur. Kord iplerinin birbirine sürtmesinden dolayı ısı artışına bağlı kopma deformasyonu meydana gelmiştir. 1 numaralı deney numunesinden farkı presleme basıncı olup, kord iplerinin birbirine yaklaşmasında bu durum etkili olmuştur. Sıcaklık (140°C) ve pişme süresinin (5 dk) yeterli vulkanizasyonun olmadığını da ön plana çıkarmıştır. Kord bezleri proses şartlarına bağlı olarak kauçuk ile oluşturduğu arayüzden sıyrılmış (sıcaklık ve pişme süresinin etkisi nedeni ile) ve gerilme direkt olarak sadece alt katman kauçukta meydana gelmiştir. Alt katman kauçuğun kalınlığının azalması ve iplerin birbirine yaklaşmasından dolayı çatlak hızlı bir biçimde ilerleyip kopmayı meydana getirmiştir. Numune üzerindeki kopma oluşumuna ait fotoğraf Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4. 9. Deney numunesi (4) üzerinde meydana gelen kopma oluşumu

4.2.4 Deney numunelerinde katlar arası ayrılma meydana gelmesi

Dokuz (9) numaralı deney numunesinde katlar arası ayrılma 1. kord bezi ve 2. kord bezi arasında meydana gelmiştir. Burada pişme süresinin etkisini görebiliyoruz. Bu deney numunesinin pişme sıcaklığı (140°C) ve pişme süresinin (10 dk) , pres basıncı da 75 bardır. Alt ve üst katman kauçuğundaki çapraz bağ oluşumu 1 ve 4 numaralı numunelere göre daha fazla gerçekleşmiş olup, sıcaklık kord iplerine ulaşmamıştır. Dolayısıyla kauçuklarda pişme gerçekleşmiş ancak kord katları arasında pişme gerçekleşmemiş ve çığ kalmıştır. Alt ve üst kauçuk detaylıca incelendiğinde herhangi bir çığlık hava boşluğu ve yapışkanimsi bir bulguya rastlanmamıştır. Numune üzerindeki katlar arası ayrılmaya ait fotoğraf Şekil 4.10'da gösterilmiştir.



Şekil 4. 10. Deney numunesi (9) üzerinde meydana gelen katlar arası ayrılma

4.2.5 Deney numunelerine göre elde edilen araştırma sonucu

Deney numuneleri sonraki çalışmalara kaynak oluşturması için 5 farklı etken (İp cinsi, sıcaklık, basınç, pişme süresi ve kord bezinin kesme açıları) göz önüne alınarak yapılmıştır.

1 ve 2 numaralı kord bezi cinsinin yapılan deney sonuçları göz önüne alındığında yorulma dayanımı üzerindeki etkisi diğer etkenlere göre yok denecek kadar azdır. Sıklık 1400 de az 940'ta çoktur. Sıklığın az olması sebebi ile kauçuğun kord bezlerinin arasına girmesi 940 tip olan kord bezine göre daha fazla olduğu için aralardaki kauçuğun vulkanize işlemi daha zor olduğundan hasarlar 1400 tip olan kord bezinde gözlemlenmiştir. Kullanılan ip cinslerinde 2 no'lu ip cinsi 1 numaralı ip cinsine göre daha dayanıklı olduğu gözlemlenmiştir. Diğer etkenlerin ip cinsinin etkisini kolay bir şekilde değiştirebileceği gözlemlenmiştir.

Yapılan bu çalışma da verilen açı değerlerin de yorulma ömrü üzerinde ki etkisi gözlem yapılabilecek boyutta olmadığından etkisi az olarak gözlemlenmiştir. Fakat deney numuneleri üzerinde yapılan incelemelere bakıldığında kord bezi açı değerinin büyük olması kompozit malzeme üzerinde az da olsa bir burulma etkisi yaratmıştır. 45 derece

açılı kord bezli numunelerin, 40 derece açılı kord bezli numunelere göre daha fazla burulma eğilimine maruz kaldığı gözlemlenmiştir.

Pişme süresinin numunelerin yorulma ömrü üzerinde önemli etkilere sahip olduğu gözlenmiştir. En uygun pişme süresi 10 dk olarak tespit edilmiştir.

Sıcaklık etkisini gözlemlediğimiz de deney sonuçlarından da anlaşıldığı üzere sıcaklığın az olması numunelerde bağların birbirine tutunması için önemli etkidir. Sıcaklığın az olmasının yanında pişme süresi ve basınç değerlerinin az olması katmanlar arasında tutunmayı zorlaştırır ve parçanın yorulma ömrünü kısaltıcı etki göstermektedir. Fakat sıcaklık değeri fazla olduğunda da pişme süresinin az olması gerekmektedir çünkü bu durumda numunede yanma meydana gelme ihtimali yüksektir. En uygun sıcaklık 160°C olarak tespit edilmiştir.

Basınç değerleri gözlemlendiğinde, basıncın etkisi pişme süresi ve sıcaklığa bağlı olarak etki etmektedir. Sıcaklık değerinin az olmasının yanında pişme süresi de az ise basınç değerinin yüksek olması bile numunelerin yorulma ömrüne büyük etki göstermemektedir. Verdiğimiz basınç değerleri diğer etkenler ile ilişkilendirildiğinde tek başına değerlendirmek mümkün değildir. Basınç değerimiz sıcaklık ve pişme süresine bağlı olarak deney numunelerimize etki etmektedir.

Genel olarak sonuçlara baktığımızda basınç değerinin 125 bar veya 150 bar olmasının etkisi çok net olarak tespit edilememiştir.

Bundan sonraki çalışmalarımızda hazırlayacağımız elastomer nanokompozitlerin 10 dk pişme süresi, 160°C vulkanizasyon sıcaklığı ve pres basıncı da 125 bar olarak ayarlanmasının en uygun sonuçları elde etmek için kullanılacaktır.

4.3 Çalışmanın İkinci Adımında Gerçekleştirilen Deneylein Sonuçları

4.3.1 Kord bezi/grafen dolgulu nanokompozitlerin çevrimli yükler altında elektriksel özelliklerinin tespitine ait test sonuçları

Çalışmamızın bu aşamasında hazırladığımız test numunelerine yoğunluk, sertlik, basma, çekme, yırtılma testleri, vulkanizasyon karakteristikleri, SEM ile içyapı inceleme ve elektriksel karakterizasyon limleri yapılmıştır.

4.3.1.1 Yoğunluk testleri

Her bir nanokompozit için en az üç farklı lim yapılmış ve ortalama değerleri hesaplanmıştır (ASTM D297). Yoğunluk değerleri birbirine çok yakın olup, BR00 1,1133 g/cm³, 1 phr GRF01 1,1043 g/cm³, 4 phr GRF04 1,1051 g/cm³ ve 8 phr GRF08 1,1108 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Üretilen nanokompozit malzemelerin içeriklerinde sadece dolgu malzemesi NGP'nin çok yakın oranlarda değişmesi nedeniyle yoğunluk değerleri birbirine yakındır. Ayrıca, NGP çok düşük bir yoğunluğa sahip olup ve hazırladığımız NGP/NR nanokompozitleri içerisinde NGP oranının, NR kauçuk oranına göre nispeten kktr.

4.3.1.2 Sertlik testleri

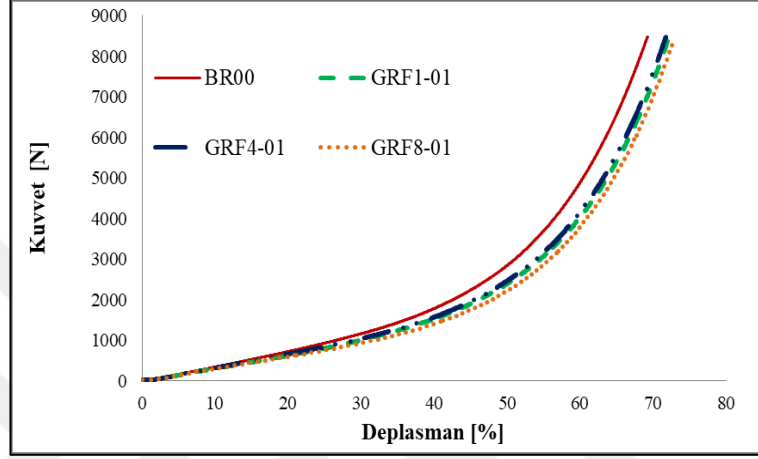
Her bir nanokompozit için basma ve çekme numunelerinden en az beş farklı lim yapılmış ve ortalama değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler, her bir karışımın basma ve çekme numuneleri üzerinde gerçekleştirildi. lm sonuçları izelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4. 2. Üretilen basma ve çekme numunelerinde sertlik değerini

Numune Tipi	BR00	GRF01	GRF04	GRF08
Çekme	51,80	51,90	51,330	52,80
Basma	53,90	52,70	54,90	52,80

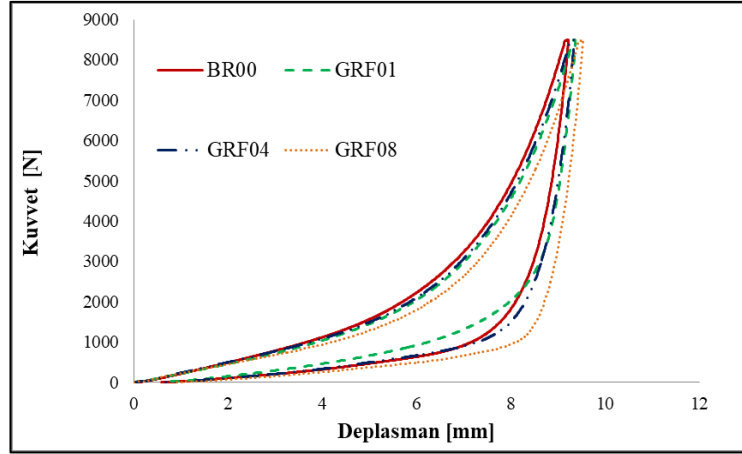
4.3.1.3 Bası testleri

Nanokompozitlerin sıkıştırma testleri Zwick Proline Z010 TH üniversal çekme test makinesinde yapıldı. Deneyler, 15 mm/dk sabit hızında ve 5 N önyüklemeye gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'de üretilen malzemelerin sıkıştırma testi sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4. 11. Basma test sonuçları

Şekil 4.11'de basma yükü yükü ve deplasman testi sonuçları NGP miktarına bağlı olarak sunulmuştur. Nanokompozit karışımlarına NGP eklenmesi, temel kauçuk karışımına (NR) kıyasla yük taşıma kapasitesini azaltmıştır. Bununla birlikte, NR/NGP nanokompozit yük deplasman eğrilerinin davranışı, NGP dolgu miktarına göre hemen hemen aynı davranış göstermiştir. Basma testlerinde, deplasman %70'in üzerine ulaştığında, örneklerin hasar gördüğü gözlenmiştir. Histeresis deneyleri, sıkıştırma ve gevşeme durumundaki yük-deplasman ölçümleri olarak elde edildi. Yükleme ve boşaltma eğrileri arasında kalan alan, absorbe edilen enerjiyi gösterir. Bu enerji, kauçuk molekül zincirlerinin iç sürtünmesi ile yayılır. Şekil 4.12'de histeresis test sonuçlarına bağlı eğriler gösterilmiştir. Nanokompozit karışımları içerisinde çok düşük oranlarda NGP ilave edilmesiyle bile histeresis eğrileri farklılık göstermektedir.



Şekil 4. 12. Yükleme boşaltma (histeresis) test sonuçları

Çizelge 4.3' te, numunenin h_0 başlangıç yüksekliği, $W_{F_{apply}}$ uygulanmış enerji (ilk eğrinin altındaki alan, yükleme durumu ile elde edilmiştir), $W_{F_{rem}}$ rahat enerji (boşaltma durumu ile alınan ikinci eğri altındaki alan) ve ΔW absorbe edilen enerjiyi göstermektedir. Absorbe edilen enerjilerin miktarı NGP'nin farklı oranlarda eklenmesinden etkilenmektedir. 1 phr NGP ilavesiyle, absorbe edilen enerji, temel kauçuk karışımına (BR00) kıyasla azaltılmıştır. Bununla birlikte, 4 ve 8 phr NGP ilavesi, temel kauçuk karışımının enerji absorbe etme özelliklerini iyileştirmiştir.

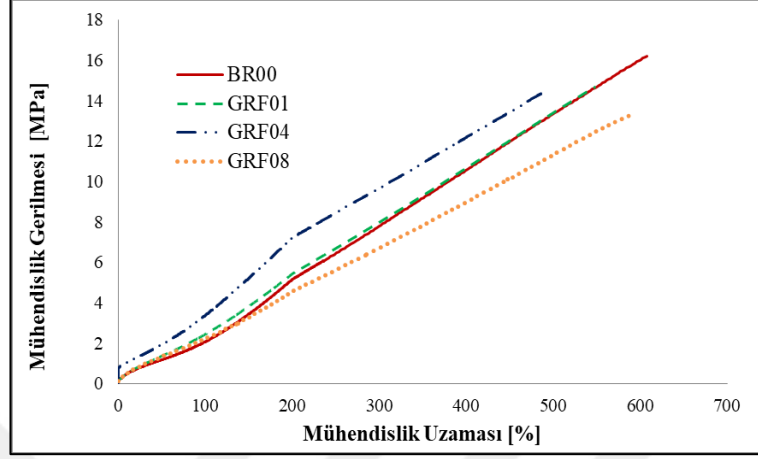
Çizelge 4. 3. Sıkıştırma-gevşeme yüklemesi sırasında absorbe edilen enerji.

Numune tipi	h_0	$W_{F_{apply}}$	$W_{F_{rem}}$	ΔW
	mm	Nmm	Nmm	Nmm
BR00	14,65	19891,90	8267,02	11624,88
GRF01	14,74	19758,99	10031,11	9727,88
GRF04	14,86	20035,37	8235,82	11799,55
GRF08	14,76	19164,24	6911,41	12252,83

4.3.1.4 Çekme testleri

Çekme testleri, Zwick çekme test makinesinde 200 mm/dk sabit hızda ve ASTM D 412 Standardına göre 5 N önyüklemeye gerçekleştirilmiştir. Her karışımdan en az 5 farklı ölçüm yapıldı ve ortalama değerleri hesaplandı. Sonuçlar, Şekil 4.13'te verilmiştir. Sonuçlar temel kauçuk karışımına NGP ilavesinin gerilme davranışını etkilediğini

göstermektedir. Böylelikle, 1 phr NGP dolgulu örnek (GRF01), temel kauçuk karışımı ile tam olarak aynı davranışı göstermektedir.



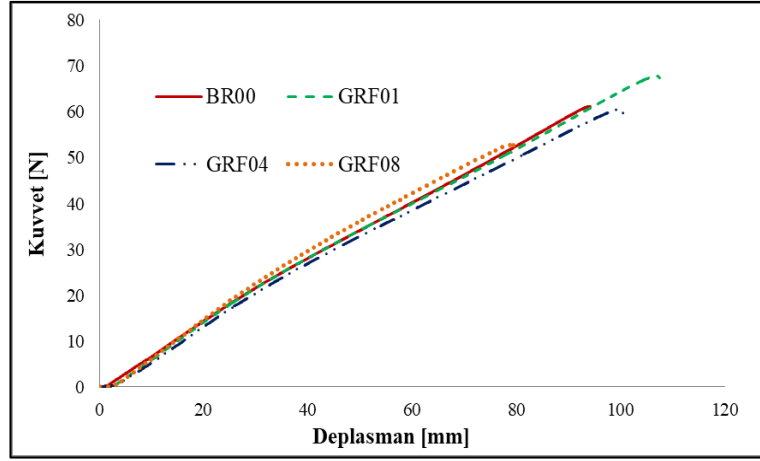
Şekil 4.13. Yarı statik çekme testi sonuçları

NGP oranını 4 phr değerine yükseldiğinde, %490 uzama değerinde çekme gerilmesi %11,5 oranında artış göstermektedir. Bununla birlikte, 8 phr NGP dolgu oranında hazırlanan karışımın, %590 uzama değerinde çekme gerilmesinin %20,37 oranında azaldığı görülmektedir. Tüm malzemeler doğrusal olmayan davranışları %200 uzama seviyesine kadar gösterir, bundan sonra mükemmel şekilde doğrusal davranırlar.

Temel kauçuk karışımının rijitliği 1 phr NGP dolgulu nanokompozit karışımından daha fazla değişmektedir. Aynı gerilme durumunda, 4 phr NGP dolgu ilavesi ile rijitliğin arttığı, 8 phr ilavesi ile azaldığı tespit edilmiştir. Bu, NGP oranının belirli bir miktarın ötesinde eklenmesi durumunda gerilme davranışını iyileştirmediği anlamına gelir.

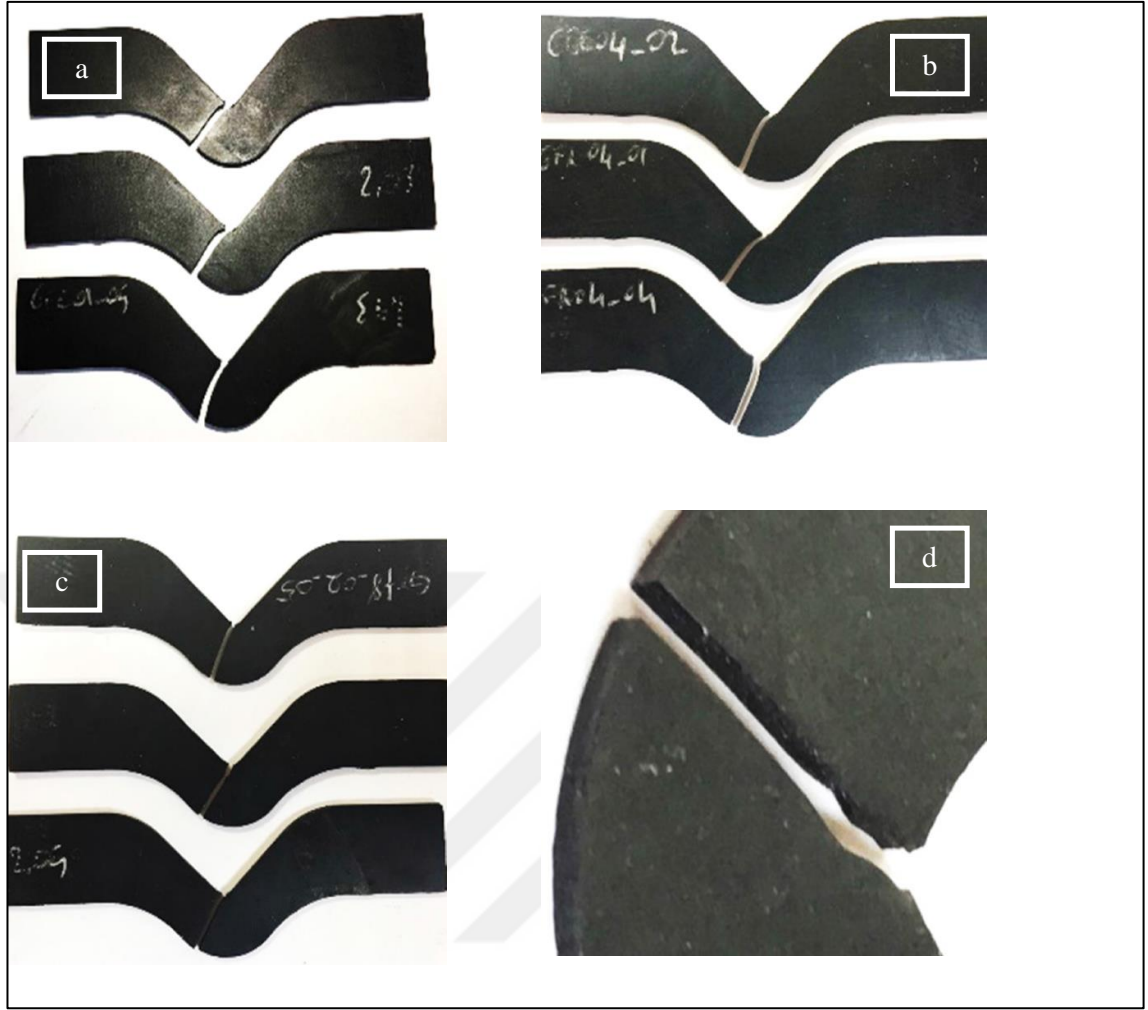
4.3.1.5 Yırtılma testleri

Üretilen NR/NGP nanokompozitlerinin yırtılma testleri ASTM D624 test standardı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yük deplasman eğrileri Şekil 4.9'da verilmiştir. Bu şekiller NGP oranının baz kauçuğun içindeki çatlak yayılımının toplam direncini değiştirmedini göstermektedir.



Şekil 4. 14. Yırtılma testi sonuçları

Yırtılma testi sonrası resimler, Şekil 4.15'te verilmiştir; Bu görüntüler, yırtılma testi yapılan tüm numunelerde benzer çatlak başlangıcı ve yayılma davranışına sahip olduğunu görülmüştür. Ayrıca, örneklerin her birinde hatalı kısımlar, ilerleme ve çatlak şekilleri neredeyse aynı olduğu görüldü. CB ve NGP sert nano partikülleri, ikincil çatlak başlangıcına ve çatlak köprüsüne neden oldu. Şekil 4.15'de çentik ucunun yakınındaki çatlak ilerleme yolu varyasyonları gösterilmiştir.



Şekil 4. 15. Yırtılma test numuneleri a) GRF01 b) GRF04 c) GRF08 d) Örneklerin tipik çatlak başlangıcı ve yayılma yolunun detayı

4.3.2 Vulkanizasyon karakteristikleri

Nanokompozitlerin vulkanizasyon karakterizasyon çalışması, Montech Rheometer (MDR 3000) test cihazında 8 dakika boyunca 165°C'de gerçekleştirildi. Çizelge 4.4 hazırlanan nanokompozitlerin vulkanizasyon özelliklerini göstermektedir. NGP dolgulu nanokompozitlerin yanma süresi (t_{s2}) ve vulkanizasyon süresi (t_{90}), NGP dolgu maddesi içermeyen temel kauçuk karışımı NR nanokompoziti ile aynıdır. Bununla birlikte, NGP dolgu maddesinin miktarı arttıkça, kurlenme süresi de azalmıştır. NR/NGP nanokompozitlerinin daha kısa kurlenme süresinin nedeni, NGP'nin mevcudiyetinde NR'nin artan termal geçiştir.

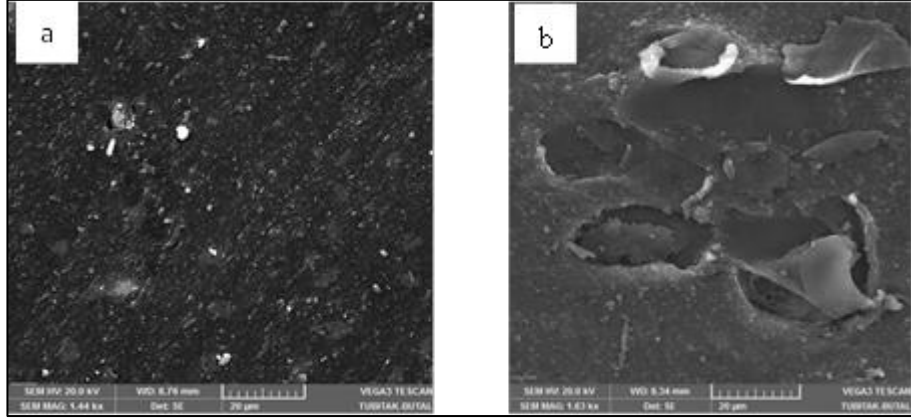
Tork değerleri, kord lifi, dolgu maddeleri ve NR matrisi arasında geliştirilmiş etkileşim davranışını ve iyi arayüzey yapışmasını gösterir. Bu çalışmada, maksimum tork (MH) değeri, NGP oranının artışına bağlı olarak azalmıştır. NGP/NR nanokompozitlerinde NGP oranının artması, Nano Grafen yaprakçıklarının birbirleri üzerinden kayması nedeniyle MH değerinin düşmesine neden olmaktadır. Minimum tork (ML) , NGP dolgulu nanokompozitlerde artmıştır. Bunun yanında, ML, aglomerasyon miktarının artmasına bağlı olarak NR matrisindeki NGP kütle yüzdesinin artırılmasıyla azaltılmıştır. Bu durumda, NR matrisinin viskozitesi yükselir.

Çizelge 4. 4. NR karışımlarının vulkanizasyon sertleşme özellikleri (* MH = maksimum tork, ML = minimum tork, ts2 = scorch süresi, t90 = optimum vulkanizasyon zamanı).

Karışım tipi	FEF N550 (phr)	NGP (phr)	ML (dNm)	MH (dNm)	t _{s2} (min)	t ₉₀ (min)
BR00	67,8	0	1.69	13.26	2.53	5.34
GRF01	59,8	1	1.91	12.82	2.54	5.35
GRF04	59,8	4	2.02	13.14	2.55	5.36
GRF08	59,8	8	2.02	12.96	2.56	5.32

4.3.3 NGP/NG nanokompozitleri SEM karakterizasyonu

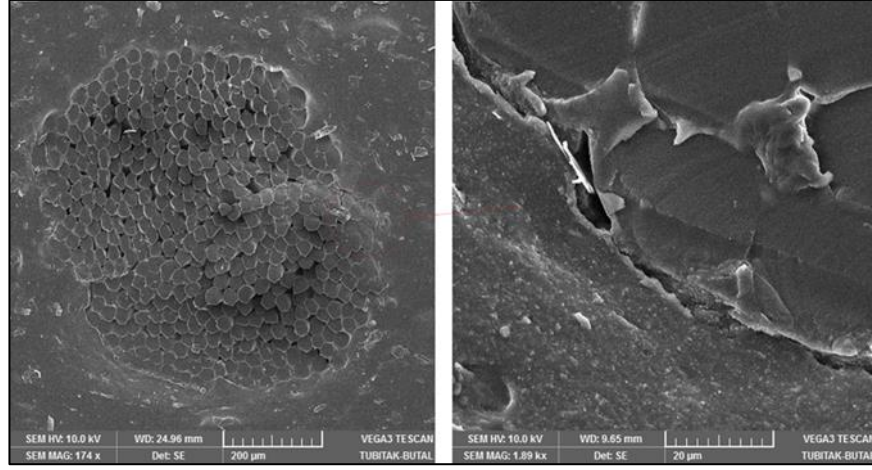
NR/NGP nanokompozitlerinin morfolojisi, 20 kV'luk bir hızlanma gerilimi ile SEM (Vega3 Tescan Instrument) ile incelenmiştir. Testten önce, bu örnekler Au ile püskürtülerek kaplandı. Şekil 4.16, karbon siyahı dolgulu temel kauçuk karışımı NR'nin uygulanan gerilim sonrası kırılmış yüzeylerinin ve 4 phr NGP dolgulu NR/ NGP nanokompozitinin SEM görüntülerini göstermektedir. Karbon siyahı dolgulu temel kauçuk karışımı NR'nin kesit yüzeyinin düz ve pürüzsüz olduğu görülebilir (Şekil 4.16a). Bununla birlikte, 4 phr NGP dolgulu NR/NGP nanokompozitinin yüzeyi, düzensiz ve kabadır (Şekil 4.16b).



Şekil 4. 16. NR/NGP nanokompozitlerin yüzeylerinin SEM mikrografileri a)Temel Kauçuk Karışım NR b) 4 phr NGP takviyeli NR/NGP nanokompoziti.

NGP yaprakçıklarını, NR matrisi içinde iyi dağıtılmış ve yüzeylerden dışarı doğru çıkıntı oluşturduğunu görülmektedir. Bununla birlikte, CB'nin morfolojisi, taramalı elektron mikroskobunun çözünürlük sınırına yakın, çap olarak 40-55 nm mertebesinde nano boyutlu parçacıklardan oluşan aglomeratlardan meydana gelmektedir.

NR/NGP nanokompozit matrisi ile sarılmış ve kord lifi kesitinin SEM mikrografı, Şekil 4.17'de gösterilmiştir. Enine kesit morfolojisinden görüldüğü gibi, NGP matris malzemesi, kord elyaf şeridinin etrafında tekdüze olarak yönlendirilmiştir. Bununla birlikte, NR matris malzemesi tek liflerin yüzeyleri ve kord elyafı içindeki lifler arasındaki tüm boşlukları dolduramaz, bu nedenle enine kesit gözenekli bir yapı olduğunu gösterir.



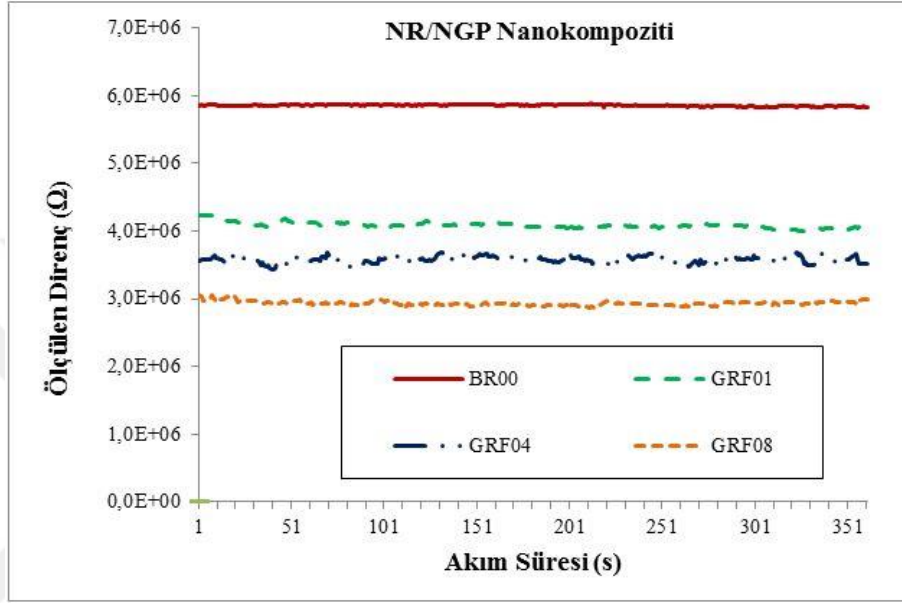
Şekil 4. 17. NR/NGP nanokompozit matrisi/Kord bezi laminatların SEM mikrografları

4.3.4 Elektriksel karakterizasyon

Test numuneleri, her karışım için kord bezi takviyeli NR/NGP nanokompozitleri ve kord bezi takviyesiz NR/NGP nanokompozitlerinden oluşan iki farklı tipte örnekten oluşmaktadır. Tüm elektrik özellikleri testinde kaşık tipi örnekler kullanıldı. Dört nokta prob metodu, numunenin elektrik direncindeki değişimi ölçmek için uygulandı. Bu yöntem, prob direnci, her prob altındaki yayılma direnci ve her metal prob ile NR/NGP nanokompozit malzeme arasındaki temas direncinden dolayı ölçüm hatalarını ortadan kaldırır.

Sabit bir akım kaynağı (Keithley Instruments Model 6221) kullanılarak numunenin dış problemleri boyunca sabit bir DC akımı sağlanmıştır. Elektrometreler (Keithley Instruments Model 6514), bağımsız olarak her bir iç probun voltajını ölçer, burada okumalar arasındaki fark, ilgili bölge boyunca voltaj düşüşüdür. Voltaj düşüşü bir dijital multimetre (Keithley Instruments Model 2000) aracılığıyla kaydedildi ve bir LabVIEW veri toplama yazılımı programı vasıtasıyla veri dosyasına aktarıldı. Direnç (R), Ohm Yasası ile sabit olarak sağlanan akım (I) ve ölçülen voltaj (V) kullanılarak hesaplanır. Her bir test için iki farklı numune kullanıldı. Statik ölçüm süresi her test için 10 dakikadır. Deneyler, 10 mA sabit akım ve 10 V sabit voltajda gerçekleştirilmiştir.

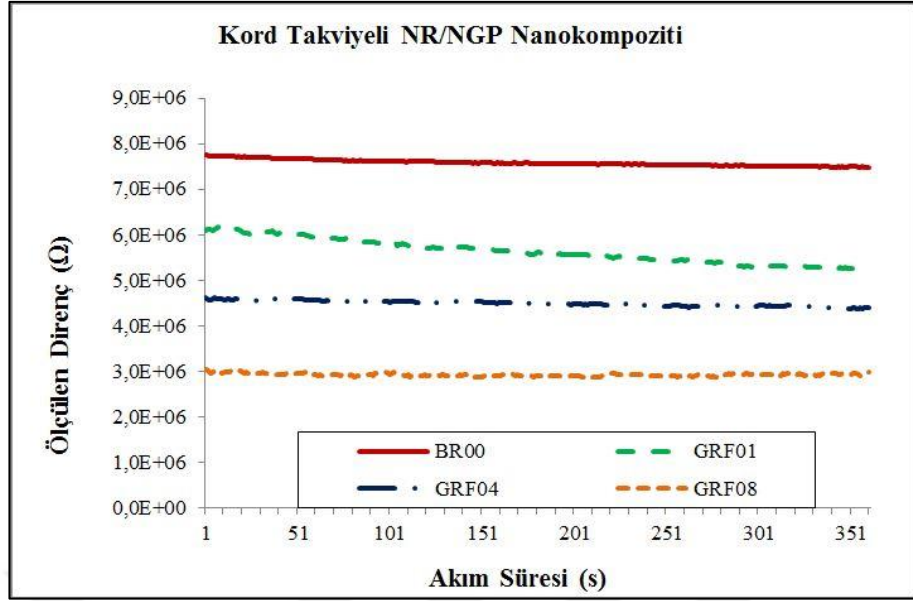
Şekil 4.18 ve Şekil 4.19, NGP oranına (phr) göre elektrik direnç değişimini göstermektedir. Bu şekiller, NGP dolgu oranına (phr) göre elektriksel direnç değişimini ve tüm NGP oranlarında elektriksel iletkenlik gelişiminin elde edilebileceğini göstermektedir. NR/NGP kompozitlerinin iletkenliği, her iki tipte de NGP yüzdesine bağlı olarak geliştirildi.



Şekil 4. 18. Kord bezi takviyesiz NR/NGP nanokompozitlerinin NGP oranına ilişkin ölçülen elektrik direncinin karşılaştırılması

NR matrisine sadece 8 phr NGP'nin dahil edilmesiyle NR malzemesinin elektriksel direncinin, NR/NGP nanokompozit tabakalarda neredeyse %50 ve kord bezi takviyeli NR/NGP nanokompozitlerinde yaklaşık %60 azalma olması heyecan vericidir.

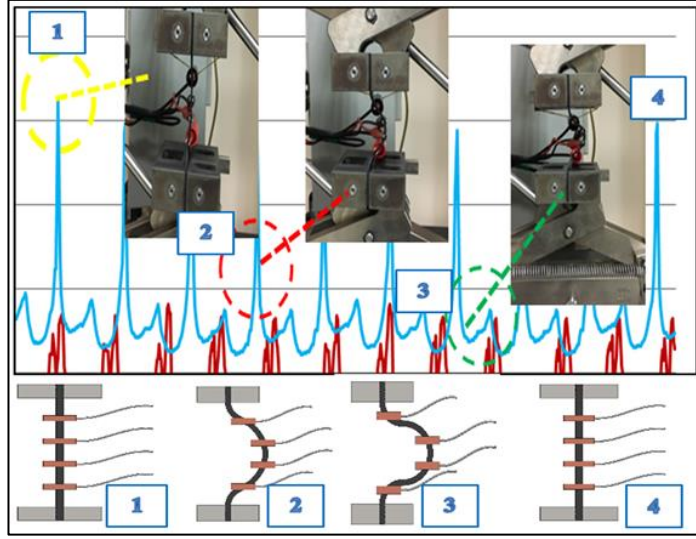
Elektrik direncinin azalması elektriksel iletkenliğin artması anlamına gelmektedir.



Şekil 4. 19. Kord bezi takviyeli NR/NGP nanokompozitlerinin NGP oranına ilişkin ölçülen elektrik direncinin karşılaştırılması.

4.3.5 Tekrarlı yüklemeler altında elektriksel karakterizasyon deneyleri

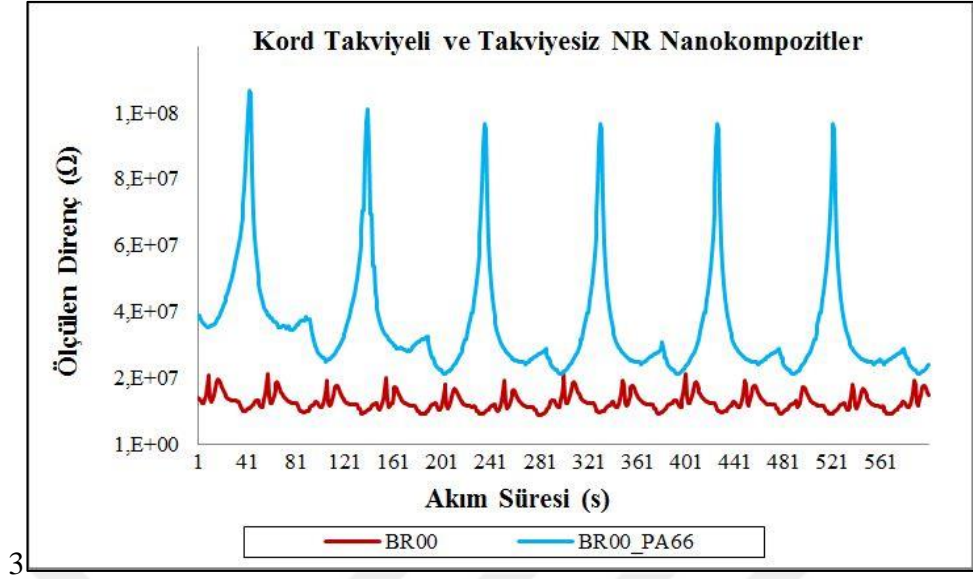
NR/NGP nanokompozitleri ve kord bezi takviyeli NR/NGP nanokompozitleri, tekrarlı gerilme yüklemeleri altında deneylere tabi tutulmuştur. Tekrarlı yükleme ölçüm süreleri her deney için 10 dakikadır. Deneyler, 10 mA sabit akım ve 10 V sabit voltajda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15'de, örnek üzerinde tekrarlı yükleme deney düzeneği ve elektrik bağlantıları gösterilmektedir.



Şekil 4. 20. Elektriksel direnç ölçümü sırasında tekrarlı yükleme deney koşulları

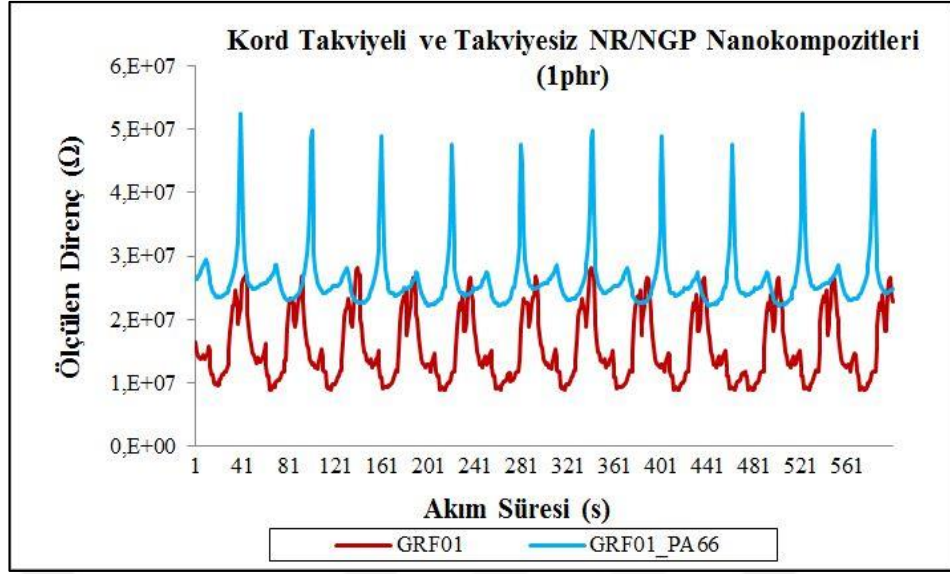
Bağlantı ayakları arasındaki mesafe 80 mm olarak ayarlandı. Dinamik yükleme sırasında, numune 20 mm mesafeye sıkıştırılmış ve daha sonra bir süre bekletilmiş, daha sonra orijinal serbest koşullara geri döndürülmüştür. Bekleme periyodu arasındaki sinyalin dalgalanması, pik karakteristikleri ile karşılaştırıldığında minimal olduğu görülmüştür. Yapılan tüm tekrarlı yükleme altında elektriksel ölçümlerde NGP/NR nanokompozitler için daha düşük bir elektrik sinyali ve PA6.6 kord bezi takviyeli NGP/NR kompozitleri için daha yüksek elektrik sinyalleri elde edilmiştir.

Şekil 4.21’de temel kauçuk karışımı ile hazırlanan kord bezi takviyeli ve kord bezi takviyesiz numunelerin tekrarlı yüklemeler altında elektriksel karakterizasyon testleri görülmektedir.

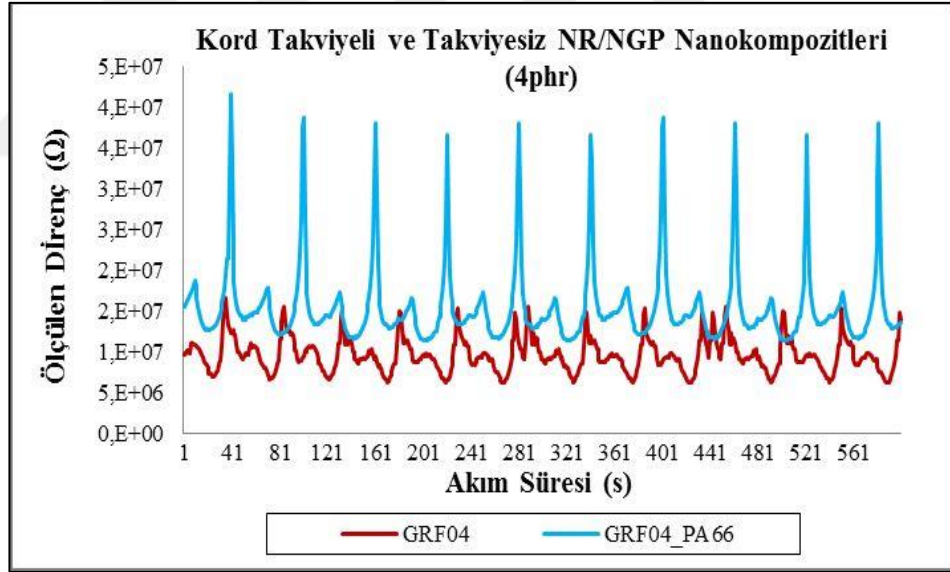


Şekil 4. 21. Karbon siyahı dolgulu NR (BR00) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değişim ölçümleri.

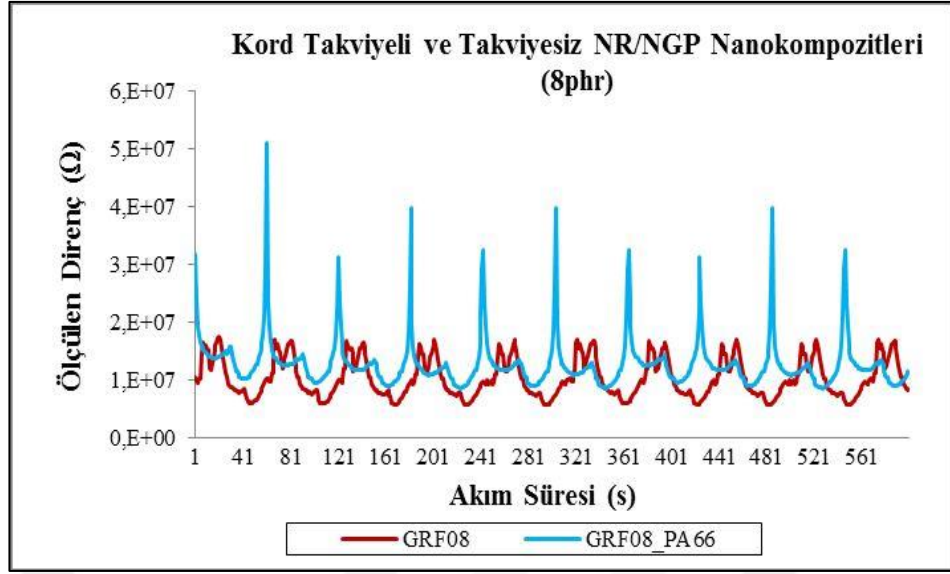
Kord bezi takviyeli numunelerin direnç değişimleri, takviyesiz numuneye göre daha yüksek olup, pik karakteristikleride daha belirgindir. Ayrıca kord bezi takviyesi ile üretilen numunelerin test sonuçlarına bakıldığında direnç değişimi daha yüksek olmasının yanında tekrarlı yüklemeyi daha net gösteren bir şekilsellik görülmektedir. Bu, kord bezi takviyesinin, NGP/NR nanokompozitlerde yükleme değişikliğiyle direnç değişimini düzenlediğini göstermektedir. Bu sinyaller döngüsel yükleme algılaması için daha hassas ve daha kullanışlıdır. Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te sırasıyla 1, 4, 8 phr katkı oranında hazırlanan NGP/NR nanokompozitlerinin kord bezi takviyeli ve kord bezi takviyesiz numunelerine ait tekrarlı yüklemeler altında elektriksel karakterizasyon testleri görülmektedir.



Şekil 4. 22. 1 phr NGP dolgulu NGP/NR (GRF01) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değişim ölçümleri



Şekil 4. 23. 4 phr NGP dolgulu NGP/NR (GRF04) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değişim ölçümleri.



Şekil 4. 24. 8 phr NGP dolgulı NGP/NR (GRF04) nanokompozitleri için kord bezi takviyeli ve takviyesiz numunelerinin tekrarlı yüklemelerdeki elektriksel direnç değışim ölçümleri

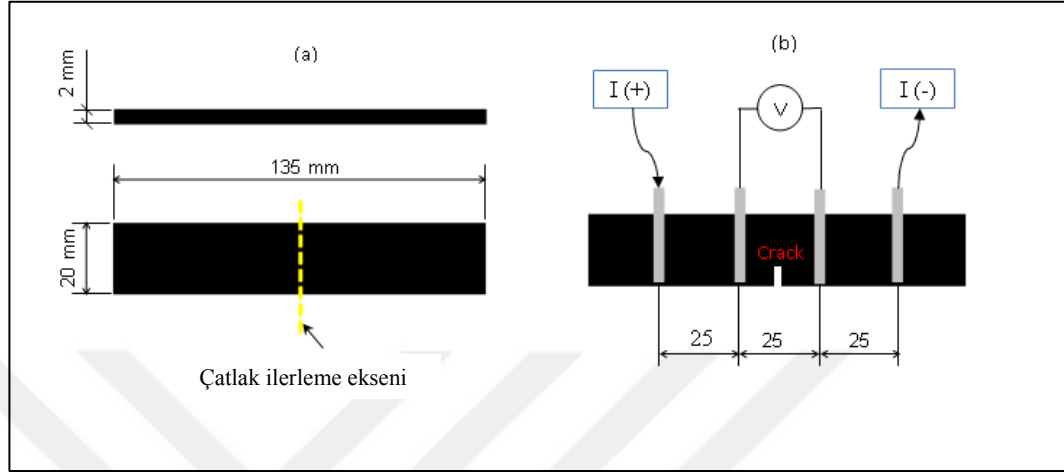
4.3.6 Grafen dolgulı kauçuk nanokompozitlerinin çevrimli yükler altında çatlak oluşumuna bağılı hissetme performanslarının tespitine ait test sonuçları

Bölüm 4.2.1’de hazırlanan NGP/NR nanokompozitlerinin fiziksel özelliklerinin tespit edilmesi için yoğunluk, sertlik, bası, çekme ve yırtılma deneyleri hakkında detaylıca bilgi verildi. Bu bölümde hazırlanan numunelerden sadece kord takviyesiz NGP/NR nanokompozitlerinin çevrimli yükler altında çatlak oluşumuna bağılı olarak elektriksel özelliklerinin tespit edilmesine yönelik testler açıklanacaktır.

4.3.7 Test koşulları ve örnek geometrisi

Numuneler vulkanize kauçuk tabakalardan herhangi bir çentik etkisi olmaksızın tek bir adımda kesilmiştir. Numune boyutları, test makinesine (Zwick / Roell Z010) rahat bir şekilde bağlanabilmesi ve numuneler üzerinde problemlerin kolayca tutturulabilmesine uygun olarak tespit edilmiştir. Malzemeler kesilirken kesme artıklarını önlemek için, dikdörtgen kesit şeklinde özel kesim kalıbı kullanılarak hazırlanmıştır. Çatlaklar, çatlak ilerleme ana eksenini boyunca numunelere, bir cerrahi bistüri (0,45 mm kalınlık) kullanılarak 0 (çatlaksız), 2,5, 5 ve 10 mm’lik bir derinlikte kesilerek oluşturulmuştur.

Kesimden, bıçak sallamasından ve diğer yanlışlıklardan kaynaklanacak etkileri en aza indirmek için, kesme işlemi tek hamlede yapılmıştır. Test örneğinin spesifik boyutları (a) ve problemin yerleşimi (b), Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4. 25. (a)Test örneği geometrisi ve (b) problemin yerleşim şeması

Yarı iletkenin direncini ölçmek için dört noktalı doğrusal prob yöntemi kullanılmıştır. Deneyler, 100 mA sabit akım ve 10 V sabit voltajda gerçekleştirilmiştir. Seçilen akım, aynı zamanda, grafen plakçıklarının kendilerine zarar vermesini önleyecek kadar düşük olmakla birlikte, NR/NGP nanokompozit grubu içinde sabit bir başlangıç direncini de sağlar. Ohm kanunu, akımı (I) ve uygulanan gerilimi (V) malzeme direncine (R) şu şekilde bağlar:

$$\Delta V = I \cdot \Delta R \quad (4.1)$$

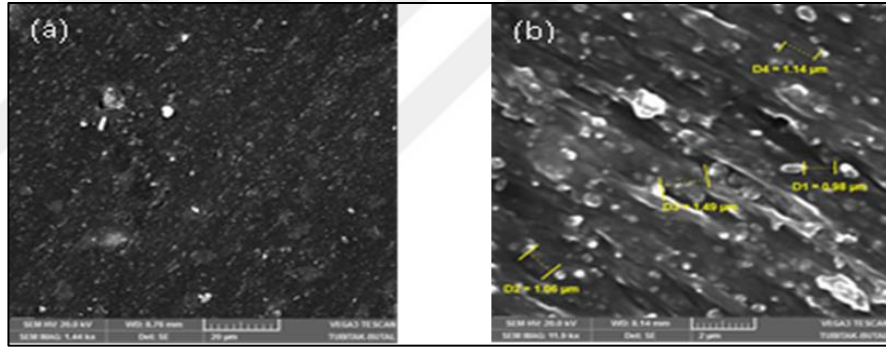
Direnç (R), Ohm Yasası ile sabit olarak sağlanan akım (I) ve ölçülen voltaj (V) kullanılarak hesaplanır. Örnek, R_0 başlangıç direnci olarak alındığında basit bir denklem ile direnç yüzdesini hesaplayabiliriz.

$$\left(\frac{R - R_0}{R_0} \right) \cdot 100 \quad (4.2)$$

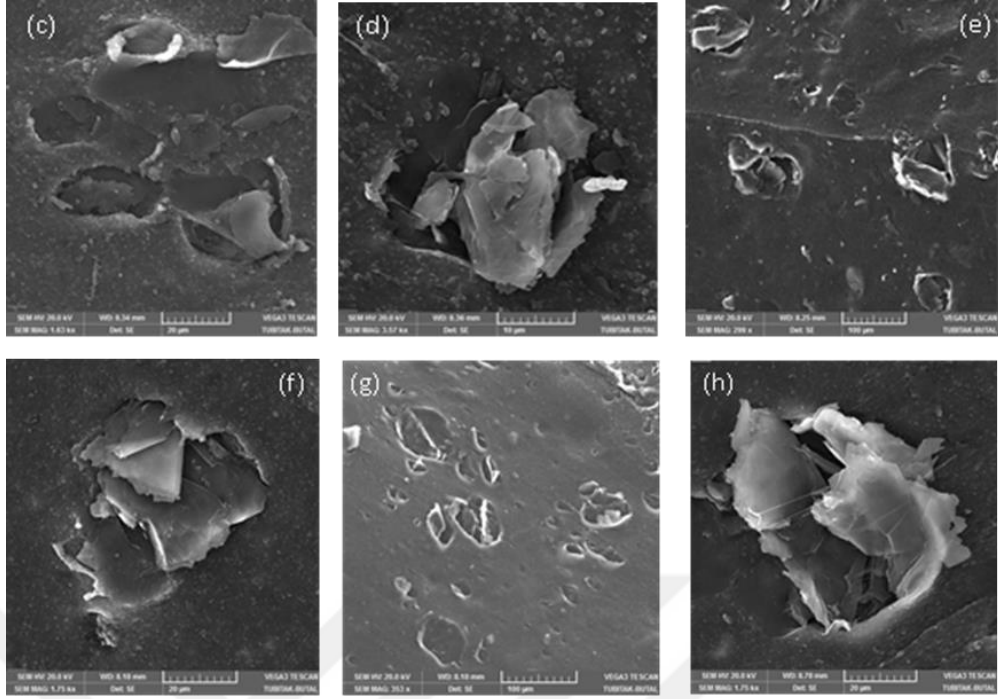
Deney sırasında kaydedilen direnç değişiklikleri, uygulanan gerilim ve çatlak boyutlarına göre kırılma işlem bölgesi ile doğrudan ilişkilidir. Tüm testler, Zwick / Roell Z010 çekme test makinesi %5, %10, %15, %20 uzama değerlerinde, 40 mm/dk gerilme hızında ve 10 çevrim olarak yapılmıştır.

4.3.8 Karakterizasyon teknikleri ve SEM mikroyapıları

GE/NR nanokompozitlerinin kesit görünümü, 20 kV'luk bir hızlanma gerilimi ile SEM (Vega3 Tescan Instrument) tarafından incelenmiştir. Numuneler analizden önce Au ile kaplanmıştır. CB/NR nanokompozit (a) ve CB partikül boyutlarının (b) taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 4.26 (a, b)'de verilmiştir. CB/NR nanokompozitin SEM görüntüleri, homojen dispersiyon yapısı ile birlikte farklı çapa sahip bazı CB partikül yapılarını göstermektedir.



Şekil 4. 26. CB/NR nanokompozit SEM görüntüleri. (a) İç yapı, (b) partikül boyutları
Dolgu parçacıklarının matris boyunca iyi dağılımı, kompozitlerin yüksek mekanik ve elektriksel özelliklerini elde etmenin anahtarıdır.

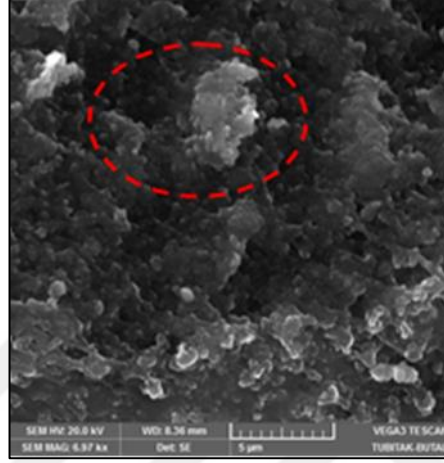


Şekil 4. 27. NR/NGP nanokompozit SEM görüntüleri (c, d) GRF01, (e, f) GRF04 (g, h) GRF08

Şekil 4.27 (c, d, e, f, g, h), sırasıyla 1, 4 ve 8 phr GE içeren kompozitlerin morfolojisini sergiler ve grafen tabakalarının matris boyunca iyi dağılmış olduğu görülebilir.

Tüm görüntülerde, grafen tabakalarının matristen dışarı yansıtıldığı görülüyor. NGP konsantrasyonu her durumda oldukça yeterlidir; mekanik karıştırma yoluyla hazırlanan karışım için bile, her durumda topaklanmış NGP tabakaları gözlemlenir. NGP'nin sac benzeri morfolojisi ile birlikte bazı bozuk, kırık ve katlanmış olarak parçacık boyutlarında; uzunluk ve genişlikte azalma da gözlenir. Şekil 4.27'de d-f-h'de, azaltılmış kalınlığa sahip bazı NGP tabakalarının, polimer matrisinden dışarı çıktığı görülmektedir. Şekil 4.27 c-e-g'deki resimler de aynı zamanda matriste homojen olarak dağılmamış ve incelmış NGP plakalarının varlığını da göstermektedir. Bu SEM görüntülerinde, farklı boyut ve şekillerde çok sayıda pulcuk görülebilir. Şekil 4.27c'deki yüksek büyütmede, CB parçacıklarının varlığı da görüntülenebilir. CB partiküllerinin, ince grafen tabakalar ile birlikte az ya da çok eşit olarak dağıtıldığı görülür. Burada, bu iki dolgu maddesi, aynı zamanda, yüksek elektrik iletimini de sağlayan matris içindeki

bazı iletim ağlarının oluşturulmasında eş zamanlı olarak yer almaktadır. Şekil 4.27 d, f ve h, yüksek büyütmede hibrid dolgu CB-GNP içeren kompozitin morfolojisini göstermektedir. Şekil 4.28'de, daha yüksek büyütmedeki görüntü ile aglomeralanmış CB parçacıkları ile birlikte, NGP tabakalarının dağınık ve aglomere morfolojisini göstermektedir.



Şekil 4. 28. Daha yüksek büyütme oranında GRF01 nanokompozitlerin SEM görüntüleri

Dolgu maddelerinin kauçuk matris içindeki düzgün olmayan dağılımı, sürekli iletken dolgu ağlarının oluşumunu engeller ve NR/NGP nanokompozit sistemlerine kıyasla daha düşük iletkenliğini gösterir. Dolayısıyla, GNP'nin düzensiz dispersiyonunun ve NGP plakçıklarının yanlış delaminasyonunun, NR/NGP nanokompozitlerin hem mekanik özelliklerinin hem de elektriksel iletkenliğinin gelişimini ters yönde etkilediği söylenebilir.

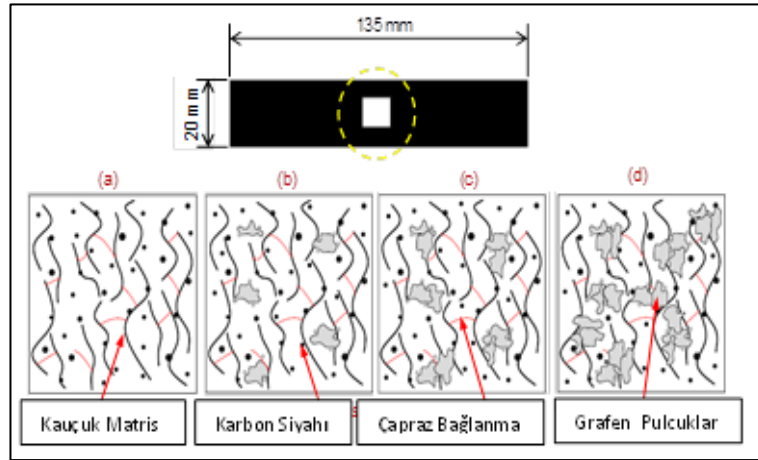
4.3.9 Nano dolgu sisteminin kompozitlerin mekanik özellikleri üzerine etkisi

Çizelge 4.5'te, sırasıyla 1, 4, 8 phr'lik farklı dolgu oranları ile hazırlanan nanokompozit malzemelerin analizini göstermektedir. Nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin değiştirilmesinde NGP nano dolgu maddeleri yüklemesi ile incelenmiştir.

Çizelge 4. 5. Bütün nanokompozitlerin mekanik özellikleri.

Numune tipi	Çekme Gerilmesi (Mpa)	Kopmada Uzama (%)	Modül		
			100% (MPa)	200% (MPa)	300% (MPa)
BR00	16.85	605.62	2.03	4.95	7.74
GRF01	15.23	534.48	2.68	5.76	7.84
GRF04	14.67	503.76	3.63	7.04	9.86
GRF08	13.65	498.46	2.28	4.86	6.92

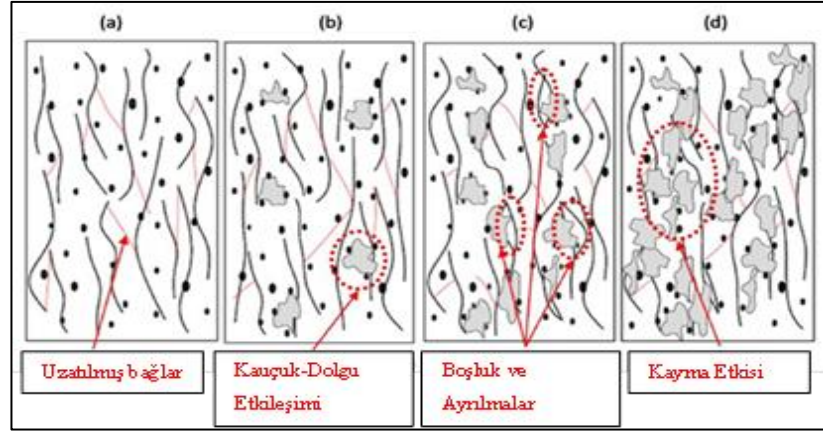
İyi dağılmış ve yüksek-en boy oranına sahip NGP'ler, ilgili NR/NGP nanokompozitlerinin yüksek mekanik özellikleri göstermesini sağlar. 1 ila 8 phr arasında değişen dolgu içeriğindeki dolgu artışına bağlı olarak uygulanan uzamaya karşı gerilim azalmıştır. Bu, NGP partiküllerinin birbirleri üzerindeki kayma etkisine, etkin kauçuk-dolgu etkileşimine ve matris içindeki yapılara atfedilir. İyi bir arayüz, NGP ve CB nano dolgu maddeleri ile NR matrisi arasındaki etkileşim, nanokompozitin yüksek gerilme değerlerini desteklemesi için çok önemlidir. Hazırlanan karışımların kauçuk-dolgu dağılımı ve etkileşimi, Şekil 4.29'da şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. 29. Kauçuk dolgu maddelerinin şematik gösterimi dağılımı ve etkileşim mekanizması (a)BR00, (b) GRF01, (c) GRF04, (d) GRF08

NGP/NR nanokompozitlerin gerilme mukavemeti, kısmen, NGP ve CB partiküllerinin matris içindeki gerilme yönüne karşı yeniden oryantasyon ve kayma etkisine de bağlıdır. Bu etkiler, NGP ve CB parçacıkları ile karıştırılan kauçuk zincirleri arasında daha zayıf bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Ayrıca, kauçuk ve dolgu maddesi türleri arasındaki arayüzey etkileşimi ve en-boy oranı, kauçuk numunelerin gerilme altındaki kauçuk zincirlerinden, dolgu maddesi agregalarına gerilim transferinin sağlanmasında önemli bir rol oynar. 8 phr NGP içeren örneklerde gerilme mukavemeti ve elastik modülünde önemli bir azalma bildirilmiştir. Bu, özellikle ara yüzey bölgelerinde, kauçuk zincirler ve NGP ve CB parçacıkları arasındaki kötü etkileşimlere atfedilmektedir. Optimum etkileşim, NR/NGP nanokompozitlerin mekanik özelliklerini geliştirir. GRF01, GRF04 ve GRF08 örneklerinin gerilme mukavemeti, matris içindeki aglomerasyon ve yapılara bağlı olarak yaklaşık %6,05, %12,94 ve %17,80 azalma gösterir. Bununla birlikte, çalışma limitine bağlı olarak, σ_{100} , σ_{200} , σ_{300} , gerilme mukavemeti, NGP dolum yüklemesi ile artmaktadır. Bu çalışmada, elektriksel özelliklerle ilgili düşük gerilme değerlerinde tekrarlı yükler altında algılama performansı değerlendirilmiştir. Böylece mekanik özelliklerin iyileştirilmesi sonraki çalışmalarda daha da değerlendirilecektir.

Kauçuk matrisinde iyi dağılmış NGP ve CB dolgu maddeleri, kopmada yüksek uzama ile birlikte nispeten daha yüksek gerilme mukavemeti sergiler. NGP/NR nanokompozitlere gerilme uygulanması sırasında, dolgu partikülleri ve kauçuk matris arasında hem stres hem de gerilim transferi gerçekleşir. Germe sırasında Şekil 4.30'da (a, b, c, d) şematik olarak gösterildiği gibi yeni dolgu-kauçuk bağlarının oluşumu ile birlikte bazı dolgu kauçuk bağlarının parçalanması söz konusudur.



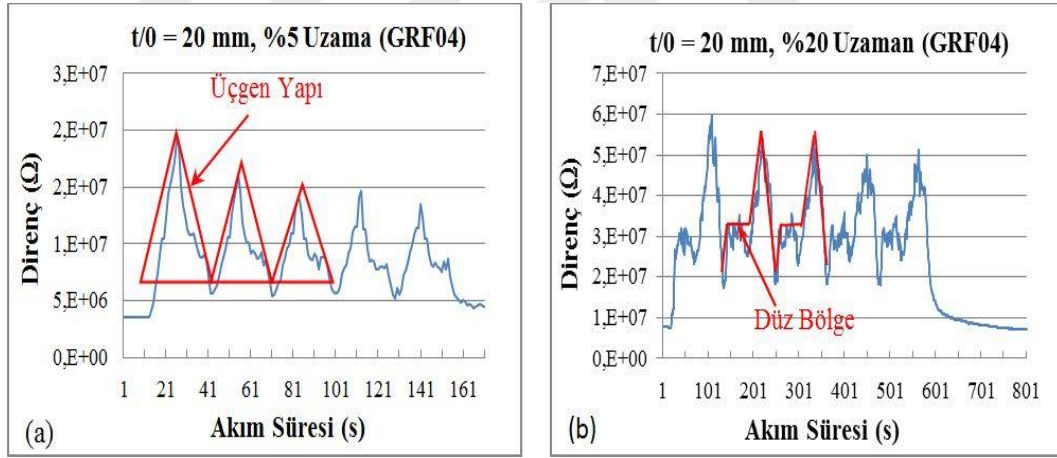
Şekil 4. 30. Kauçuk dolgu maddelerinin şematik gösterimi, gerilme altında dağılımı ve etkileşim mekanizması (a) Uzatılmış bağ, (b) Kauçuk dolgu maddesi etkileşimi, (c) Boşluklar ve ayrılma, (d) Kayma etkisi

Stres altındaki ara katman kaymasına bağlı olarak bu yeni üretilen dolgu yüzeyleri kauçuk zincirlerle bağ oluşturabilir ve bu daha yüksek dolgu yüklemesinde grafen pulcukların aglomerasyonuna bağlı olarak gerilme mukavemeti ve uzamada azalma olabilir (Şekil 4.30c). Bu, CB'den farklı olarak, NGP yüzeyinde yeterli kimyasal grupların bulunmaması nedeniyle NGP ve NR matrisi arasında fiziko-kimyasal etkileşimin olmamasından kaynaklanabilir.

4.3.10 Gerinim algılama mekanizması

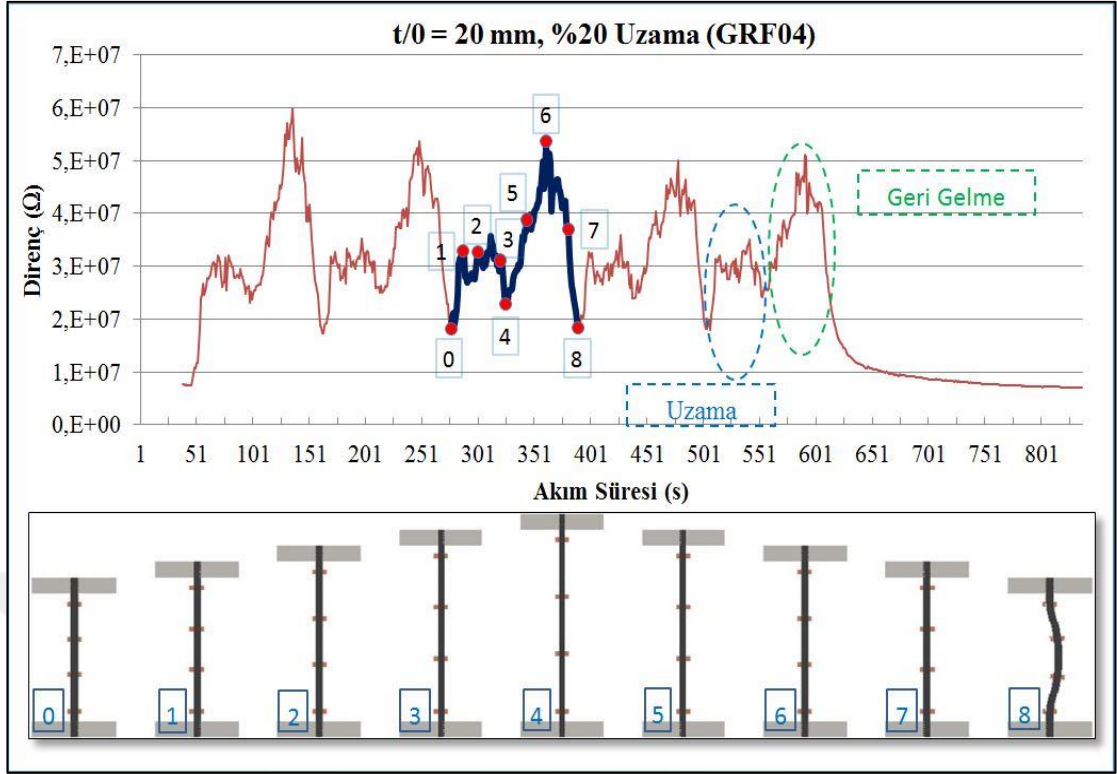
Bir gerilme sensörü, uzama ya da büzülmenin neden olduğu direnç değişkeni olarak tek yönlü gerilmeyi tespit edebilir; bu hareket, stres ve gevşeme sırasında elektrotta bağlı bir çift elektrot arasındaki elektron akışını değiştirir. Direnç değişimi, matris içindeki dolgu malzemeleri arasındaki fiziksel temasla geliştirilen elektron transferi yoluyla iletken yollardaki değişikliklere dayanıyordu. Karbon siyahı dolgulu NR nanokompozitlere NGP nano dolgu maddeleri ilave edildiğinde, küçük boyutlu NGP nano plakacıklar, sinerjik bir iletken ağ oluşturarak CB'ler ve kauçuk matris ile temas ettirildi. Bu direnç değişikliklerinde bir fark yarattı. Oluşan boşlukların ve daha dar aralıkların birçoğu, gerilim sensörü uzarken geliştirilmiştir. Uzama ve büzülmenin çoğu kauçuk matrisinde meydana geldi.

Gerilim sensörünün farklı direnç davranışları, yapıya bağlı temas şekillerine dayanarak anlaşılabilir. NGP/CB/NR nanokompozitlerin arayüzleri arasında güçlü, kısa menzilli, bağlanmamış etkileşimler ve arayüzey etkileşimleri vardır. NGP/NR nano kompozitlerindeki NGP miktarı, NGP'lerin yüksek en-boy oranı nedeniyle matris içinde arttıkça, birbirleriyle daha fazla temas eden düğüm noktaları oluşturur. Gerilme değeri arttıkça, kauçuk matrisindeki dolgu malzemelerinin aktivasyonu, direnç ölçümlerinde açıkça görülmektedir. % 5 uzama uygulandığında, direnç değişimi üçgen gibi keskin bir şekil oluşturdu. Ek olarak, plato etkisi olarak adlandırılan geçici direnç değişimleri %10, %15 ve %20 uzama uygulamalarında elde edilmiştir. Bu durum Şekil 4.26'da açıklanmıştır. Her örnek tipinde %5 gerilme değerinden sonra, direnç değişimleri düzensiz ve karmaşıktır. %10, %15 ve %20 uzama değerlerinde, dirençlere bağlı değişimler ve %5 uzamada daha temiz ve daha yumuşak bir ölçüm yapılırken, nanokompozit malzemede NGP ve CB dolgularının daha fazla mobilize olması nedeniyle artışlar gözlenmiştir.



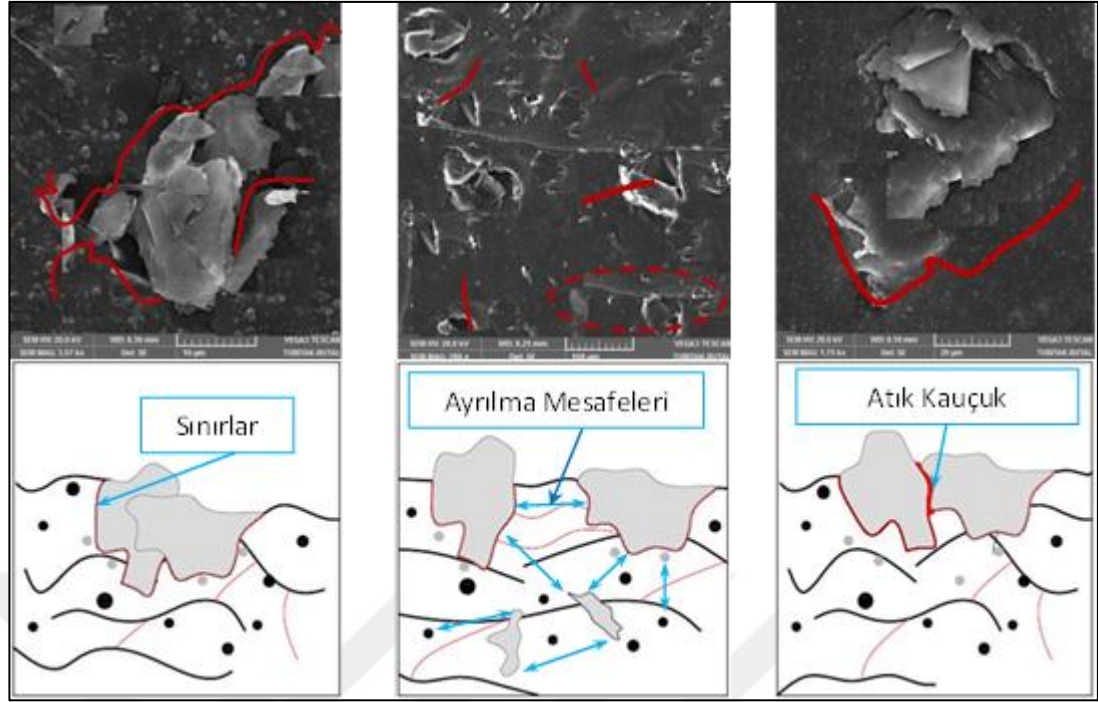
Şekil 4. 31. Gerilim değerlerine bağlı olarak direnç geçişlerinin değişimi (a) GRF04 için çatlak olmadan %5 uzamada direnç değişim davranışı (b) GRF04 için çatlama olmaksızın %20 uzamada direnç değişimi davranışı

Test yapılan numunelere uygulanan prosedür, uzama ve büzülme davranışlarına bağlı olarak elektriksel sinyal toplama mekanizması Şekil 4.32'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 32. Gerinim uyarılı uzama ve büzülme şematik gösterimi: Uzamadaki gerilme değerleri: % 0 (0, başlangıç pozisyonu),% 4,8 (1),% 10,6 (2),% 18,6 (3),% 20 (4) mm ve uzama değerlerinde azalma: %15,9 (5), %6,4 (6), %2,7 (7), %0 (8, başlangıç pozisyonu)

Direnç ölçüm deneylerinde, çatlak boyutuna bakılmaksızın genel bir eğilim olarak, %5 uzamadan sonra önemli direnç artışları bulunmuştur. Bunun başlıca nedeni, uygulanan uzama ve birbirleriyle etkileşimlerine bağlı olarak matris içinde dağılmış CB ve NGP dolgu maddelerinin harekete geçirilmesidir. Uzama uygulanmasından sonra uzama bölgesi 1 - 4'teki direnç değişimi, büzülme bölgesi olan 4 - 8'den daha azdır. Bu durumun nedeni, Şekil 4.33'te şematik olarak gösterilmiştir.



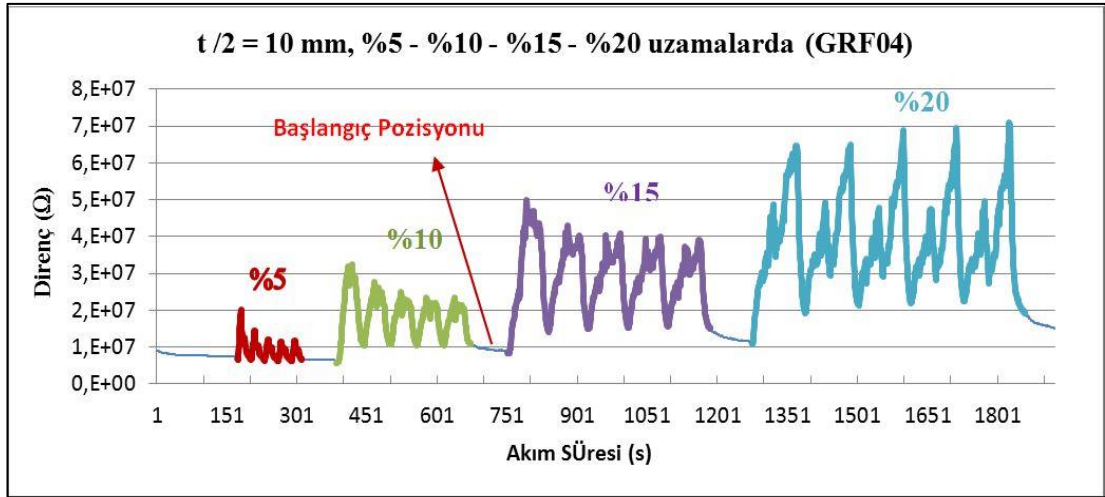
Şekil 4. 33. Uzama ve büzülme sırasında dolgu maddelerinin ve matrislerin etkileşimlerinin gösterilmesi, (a) Sınrlar, (b) Uzamadaki NGP ve CB dolgu maddeleri arasındaki ayrılmalar, (c) Hareket sırasında dolgu arasında kalan kauçuk nedeniyle direnç artışı.

Başlangıçta, kauçuk matris içindeki NGP nano parçacıkları ve CB dolgu malzemeleri birbirleriyle etkileşim halindedirler. Kauçuk nanokompozit içindeki NGP nano parçacıkları ve CB'ler, birbirleriyle ve kauçuk matrisle arayüzü ile birlikte iletken bir ağ oluşturacak şekilde rasgele dağıtılmışlardır. Bu durum Şekil 4.33a'da gösterilmiştir. Uzama başladıktan sonra, dolgu maddeleri arasındaki mesafeler değişen oranlarda artmaya başlar. Bu mesafe elbette dağıtım modeli ve dolgu miktarları ile doğrudan ilgilidir. NGP, CB dolgu maddeleri ve kauçuk matris arasındaki mesafeler, Şekil 4.33b'deki oklarla gösterilmiştir. Direnç, uzama sırasında malzeme kalınlığının incelmelerinden dolayı da azalır. Ayrıca, Şekil 4.32'de 0'da (başlangıç pozisyonunda) ölçülen direnç değişikliği ve 4 pozisyonunda (%20 uzama) ölçülen direnç değişikliği birbirine yakındır. 0 ve 4 noktalarındaki ölçülen direnç farklılıkları, dolgu malzemelerinin kauçuk matrisindeki hareketinin bir sonucudur. Diğer taraftan, geri dönüş sırasında iletken nano-dolgu malzemeleri arasına giren kauçuk matris, direncin en yüksek noktaya ulaşmasına neden olur. Bu durum, Şekil 4.33c'de kalan kauçuk olarak

gösterilmiştir. Geri dönüş esnasındaki direnç artışı, esnek kauçuk matrisine bağlı olarak, GRF01 içindeki düşük dolgu içeriği nedeniyle açıkça belirlendi. GRF01 için uzama değerleri %5'e çıksa bile, bazen çok yüksek direnç ölçümleri alınmış ve malzeme izolatör karakterini göstermiştir.

4.3.11 Çatlak algılama ve elektromekanik yanıt

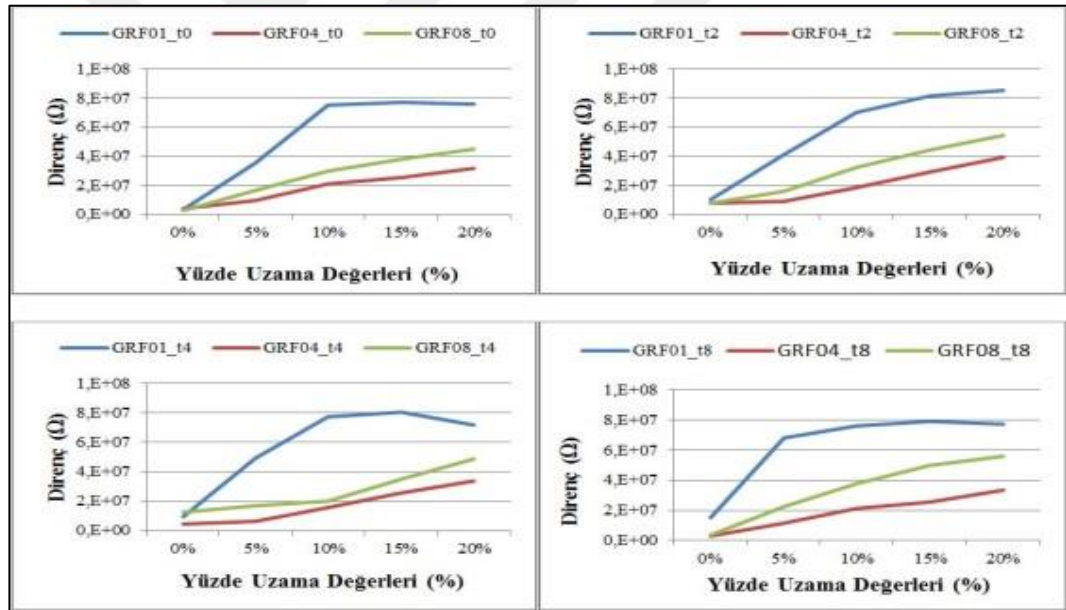
Tekrarlı yükleme altındaki algılama performansını daha fazla incelemek için, Şekil 4.34'te gösterildiği gibi, farklı gerginlik değerlerinde ve farklı çatlak boyutlarında direncin ölçülmesi yoluyla gerinim sensörünün elektromekanik özellikleri araştırılmıştır. Direnç profilleri, farklı dolgu içeriğindeki tekrarlı gerilme altında ve sırasıyla %5, %10, %15, %20 olarak dört farklı uzama uygulanmasıyla farklı çatlak boyutlarında incelenmiştir. Ölçümler esnasında uygulanan uzamaların her biri arasında numune başlangıç pozisyonlarındaki gibi en az 2 dakika statik olarak bekletilmiştir. Bu sırada ölçme işlemine devam edilmiş ve bekleme sonrasında uzama uygulanmıştır. Direnç ilk yükleme döngüsünde keskin bir şekilde artar ve ardışık döngülerde stabilize olur.



Şekil 4. 34. Farklı gerilme değerleri ve farklı çatlak boylarında direnç ölçümünün gösterimi

Bu, ilk yükleme döngüsünden sonra mevcut bağların bozulması ve sonrasında yeni bağların oluşması şeklinde açıklanır. Ek olarak, direnç değerleri sürekli çevrimler ile

dengelenir çünkü nanokompozit içindeki denge yükleme-boşaltma döngüleri ile kararlı hale gelir. Şekil 4.34'te, 4 phr oranında dolgu yüklemesinde tekrarlı gerilme altında direnç profillerini göstermektedir. GRF04 örnekleri, tüm döngülerde ve tüm çatlak boyutlarında en düşük direnç değerlerine sahiptir. Bu, homojen karışıma bağlı olarak bitişik NGP ve CB hibrid nano parçacıkları arasındaki küçük aralığa atfedilir; bu, aynı dolgu içeriğindeki diğer örnekler göre direnç değerlerinde daha büyük düşüşe neden olmuştur. Kauçuk numunelerin direnç profilleri, 1 ila 8 phr arasında değişen dolgu içeriğine göre Şekil 4.35'te incelendi. Direnç değişimi, düşük uzama değerlerinde neredeyse doğrusaldır ve yüksek uzama genliklerinde çatlak uzunluğuna bağlı olarak artar. BR00 adı verilen karbon siyahı dolgulu NR nanokompoziti ile yapılan elektrik direnç ölçüm testlerinde 10^{37} ohm gibi çok yüksek direnç değerleri elde edilmiştir. Yani bir yalıtkan gibi davranışı nedeniyle karşılaştırmalarda BR00 dikkate alınmadı.

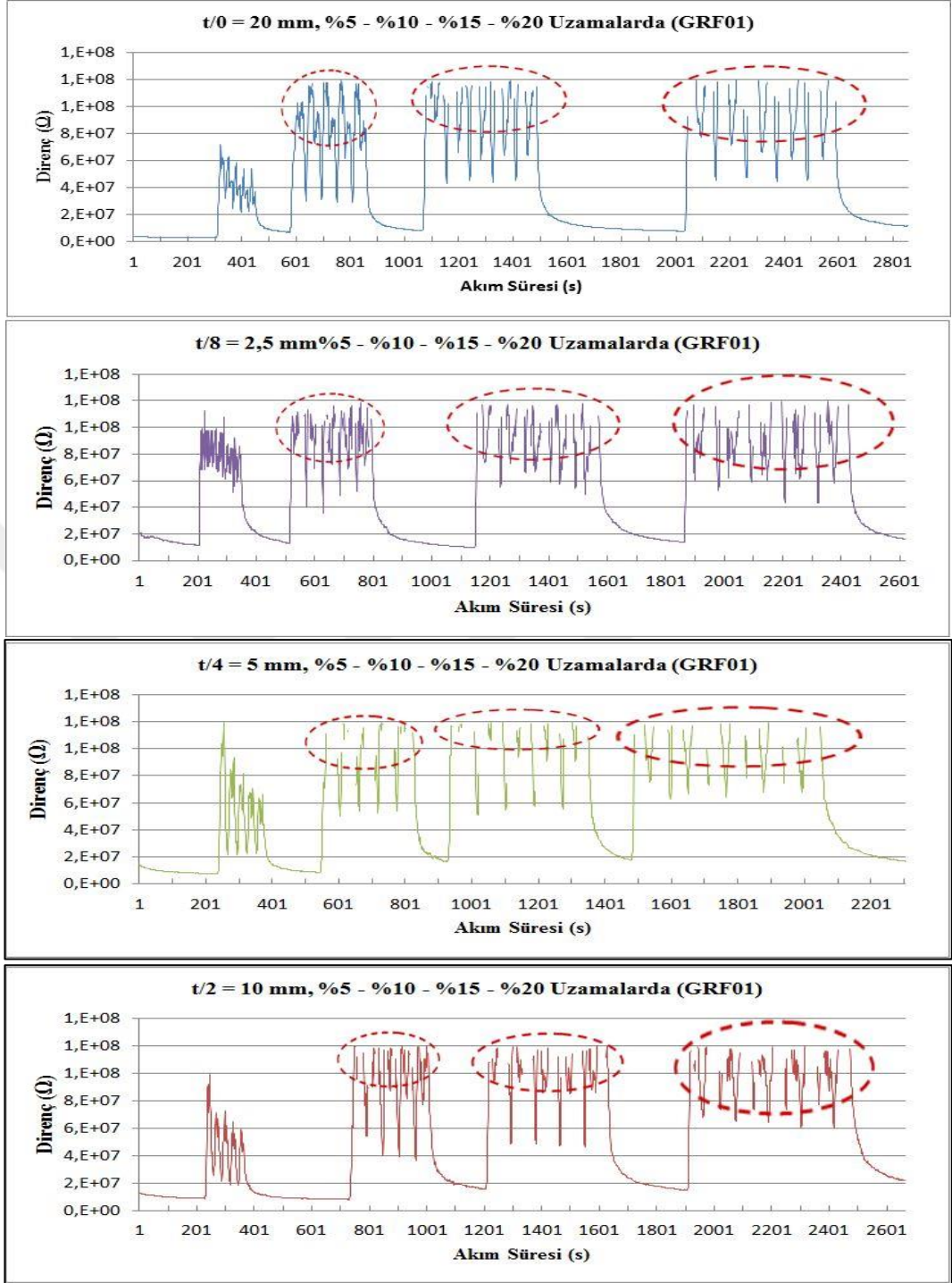


Şekil 4. 35. Vulkanize edilmiş numuneler üzerinde çatlak boylarına göre yapılan elektriksel testler: (a) t0 (20 mm), (b) t8 (2,5 mm), (c) t4 (5 mm), (d) t2 (10 mm).

GRF01 karışımı, çatlak uzunluklarından bağımsız olarak %5 uzamadan sonra okunan kesintili bir direnç değerine sahiptir. Bu davranış, geri gelme döngüsünden sonra dolgu materyalleri arasındaki NGP nano parçacıkları ve kauçuk matris arasındaki arayüzey

aralığının tamamlanmamış olması ile ilişkili olabilir. GRF01 nano kompozitler için geri gelme döngüsünden sonra gerilim yumuşaması ve dolgular arasındaki aralığın tamamlanmamış olabileceği de fark edildi. Gerilim yumuşatma aynı zamanda NGP/Nr nanokompozitlerde Mullins etkisi olarak adlandırılır ve polimer zincirlerinin dolgu yüzeyinden ayrılmasından kaynaklanır.

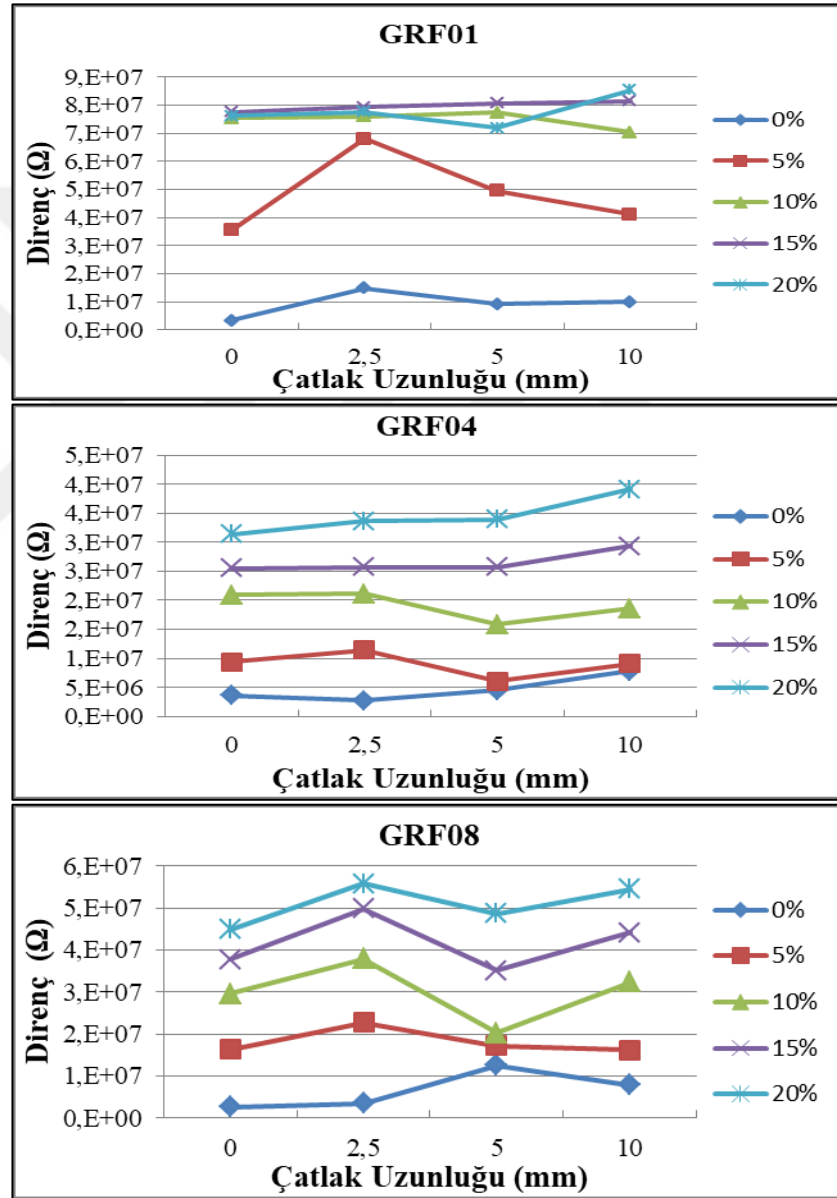
Dolgu ağlarının iletken yollarının kopması nedeniyle ve yetersiz dolgu yüklemesi kaynaklı direnç artar. Elektronlar bu ağlarda akmaz ve matristeki direnci artırır. Şekil 4.36'da, GRF01 nanokompozitleri için 1 phr NGP dolgu oranında, 0 ve 5 mm çatlak boyutlarındaki direnç davranışını, tekrarlı bir yükleme durumuna bağlı olarak gerilme algılama performansını göstermektedir.



Şekil 4. 36. GRF01 için direnç değişim davranışı (a) çatlak yok, (b) çatlak boyutu 2,5mm, (c) çatlak boyutu 5mm, (d) çatlak boyutu 10mm

Şekil 4.37 a'da gösterildiği gibi, %5 uzamadan sonra elde edilen direnç değişiklikleri, çatlak uzunluğuna bağlanmadan birbirlerine çok yakın olduklarını göstermektedir. 1 phr

oranında NGP'nin NGP/NR nanokompozit karışımlarına eklenmesi, kauçuk matris ağında sürekli bir iletken ağı oluşumuna katkıda bulunmaz. Bu miktar yeterli bir miktar değildir. Bununla birlikte, NGP'nin 4 ve 8 phr oranlarında karışıma eklenmesi, sistemin direncini giderek azaltmaktadır. Genel bir eğilim şudur; matris içerisindeki NGP nano parçacık miktarı arttıkça ortaya çıkan elektriksel direnç değerleri azalır. Bunun yanında, çatlak boyutu arttıkça, elektrik direncindeki değişim uzamaya bağlı olarak artar.

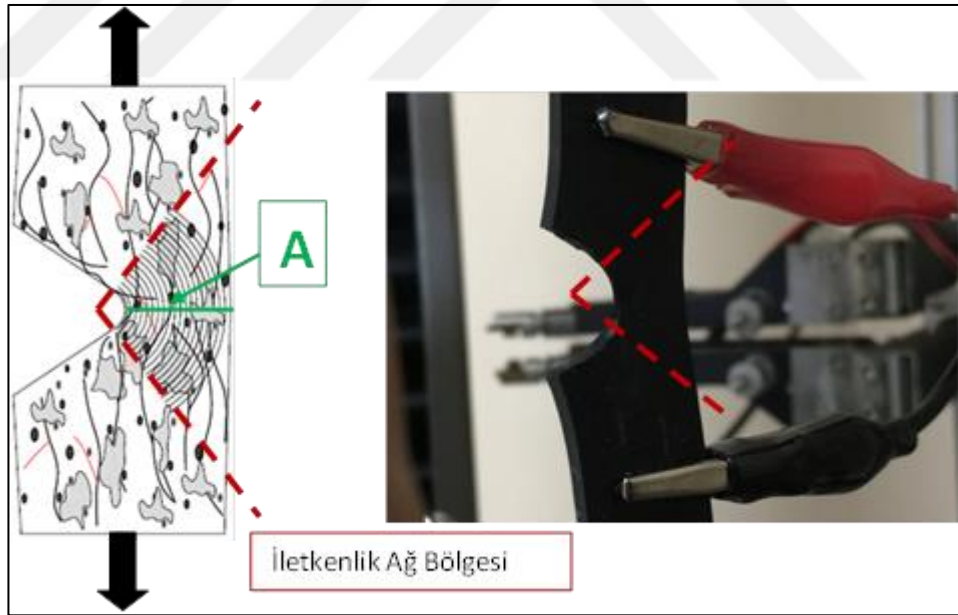


Şekil 4. 37. Çatlak uzunluğuna bağlı direnç değişimleri (a) GRF01, (b) GRF04, (c) GRF08

Sırasıyla, 4, 8 phr NGP dolgu oranına sahip GRF04 ve GRF08 nanokompozitler için Şekil 4.37 b, c'de gösterilmiştir. Çatlak uzunluğu arttıkça, direnç değişimi artar.

Numunelere uygulanan ilk gerilme (%5) değerinden sonra, malzemedeki NGP'ler ve CB'ler hareket eder ve bu da aralarındaki etkileşimde ve mesafelerde değişikliklere neden olur. Matristeki bu hareket, dolgu malzemelerinin etkileşimi nedeniyle iletkenlik ağını etkiler. Özellikle tekrarlı uzama uygulamalarında, başlangıç pozisyonuna doğru hareket başladığında, direnç neredeyse en yüksek değerlere ulaşır. Başlangıç pozisyonunda direnç minimum değere ulaşmış ve dolgu malzemesi nihai pozisyonundadır. Dolgu miktarı direnç değerini azaltırken, malzeme fazlalığı nedeniyle iç sürtünme direnci elektriksel direnç değerlerinde düzensizliklere neden olur. Bu direnç grafikleri çoklu üçgen ve plato yapıları oluşturabilir. (Şekil 4.37)

Uygulanan gerilme değerine ve kesit alanı A'ya bağlı olarak dirençteki değişim Şekil 4.38'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 38. Numunelerin iletkenli ağı oluşum davranışı

Maksimum gerilme değerinde A (Kesit Alan) daralır, elektron geçişi zorlaşır ve direnç artar. Aynı şekilde, numuneler başlangıç pozisyonunu döndürdükçe, kesit alanı (A)

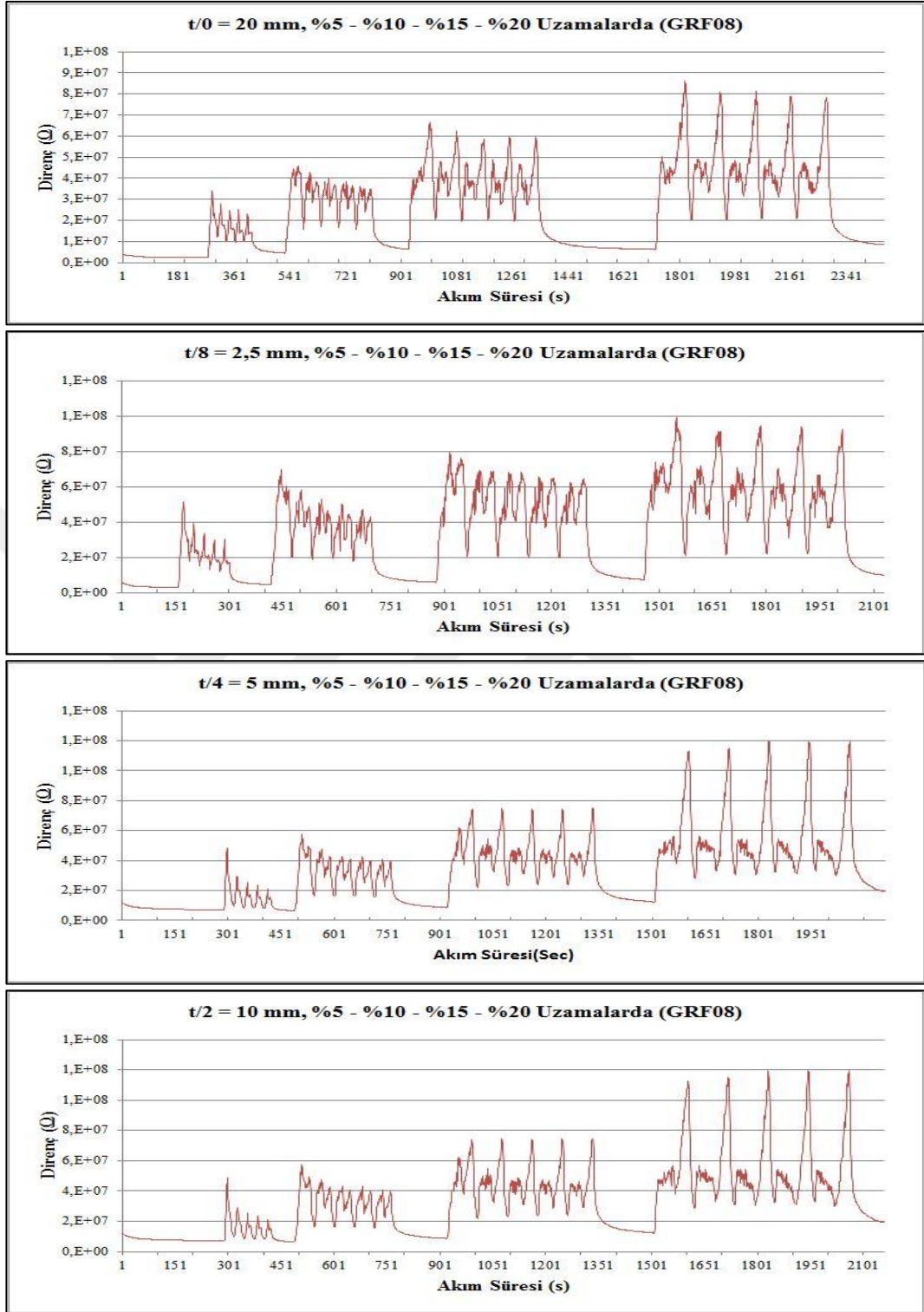
birinci duruma geldiğinde, malzeme birikimi meydana gelir ve direnç artar. Bu, GRF04 ve GRF08 örneklerinde daha belirgindir.

Şekil 4.37 a,b,c,d, GRF04 örneklerinin 0, 2,5, 5, 10 mm çatlak uzunluğunda elektriksel özelliklerini göstermektedir. Bu grafikler, gerilim ve çatlak uzunluğuna bağlı olarak direnç arttığını göstermektedir. Dolgu oranının artırılması, elde edilen direnç değerlerinin azaltılmasında önemli bir faktördür ve duruma göre ayrı ayrı değerlendirilmelidir. Bununla birlikte, işlem bölgesinde bulunan daha yüksek miktarda NGP nano partiküller, elektron transferi için başka kısıtlamalar getirmektedir. GRF04 nanokompozitindeki CB ve NGP dolgu malzemeleri, ikinci aşamadaki karıştırmada eşit olup, daha homojen ve hibrit bir karışım elde edilmiştir. Şekil 4.37b'de gösterilen direnç değişikliği bunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, çatlak uzunluğu arttıkça, daha yüksek gerilim değerlerinde (%15 ve %20) daha düzgün ve açık bir grafik olduğu görülmektedir. GRF01 ve GRF04 hibrit kompozitler arasındaki elektriksel direnç değişiminde ağ oluşumu davranışını karşılaştırırken, GRF04 sistemi daha yüksek iletkenlik değerine sahip hibrit ağın daha iyi oluşumunu göstermektedir.

NGP ve CB'nin hibrit dolgusu (4, 4 phr), biri işlevsel bir dolgu maddesi olarak, diğeri de uygulanan stres/gerilme altında bir yağlayıcı olarak çift işlevsellik gösterir. Hibrit dolguya bağlı iletken ağ oluşumunun etkisi, kompozitlerin daha iyi iletkenliği olabilir. Ortalama direnç oranları, sırasıyla %20 oranında GRF04 hibrit nanokompozit için 0,31, 0,36, 0,39, 0,39 kΩ idi ve bunlar sırasıyla arttı. Ek olarak, uzama büyüklüğü arttıkça direnç de artar. Bu, uygulanan gerilim yönünde bitişik dolgu parçacıkları arasındaki yeniden oryantasyon ve artan parçacık yoğunluğu dolayısıyla parçacıklar arası mesafeye bağlanır ve bu da dirençte bir artışa neden olur. CB'nin küresel yapısından dolayı, NGP ve CB köprüsü 3D ağını oluşturmak için grafen pulcuklarının kısmen delaminatlı katmanlı yapısına girebilir. CB'nin düşük en-boy oranı nedeniyle, NGP/NR nanokompozitlerinin 3D ağ köprüsünü oluşturmak için grafen plakçıklarının arasındaki katlara girmesi oldukça kolaydır. Diğer yandan, NGP'nin yüksek yüzey enerjisinden dolayı CB'ye kıyasla, NGP'nin NGP/NR nanokompoziti içeren matrise dağılması zordur.

Şekil 4.39, GRF08 örneklerinin 0, 2,5, 5, 10 mm çatlak uzunluğundaki elektriksel özelliklerini göstermektedir. GRF04 nanokompozitine kıyasla, NGP dolgusunun 8 phr'ye yükseldiğinde, dirençte keskin bir düşüş beklenmesine rağmen, durum böyle gerçekleşmedi. Aksine ortalama direnç değerleri arttı. Bu durum, Şekil 4.37'deki uzama değerlerine bağlı olarak kesit alanının ve dolgu malzemelerinin hareketlerinin azaltılmasıyla açıklanmaktadır.





Şekil 4. 39. GRF08 için direnç davranışları (a) çatlak yok, (b) çatlak boyu 2,5 mm, (c) çatlak boyu 5 mm, (d) çatlak boyu 10 mm

GRF08 nanokompoziti için %20 uzama değerinde, ortalama direnç değerleri, sırasıyla 0,45, 0,56, 0,49, 0,54 kΩ olarak ölçülmüştür. Direnç, 8 phr oranında dolgu miktarının artmasına bağlı olarak, NGP'ler ile CB'ler arasındaki artık kauçuk malzemenin oluşması ve aglomerasyon dolayısıyla artar. Bu, dolgu malzemesinin iletim ağ yollarını bozar. CB'nin daha fazla dolgu-dolgu şebekesi oluşturmaya yardım ettiği, oysa NGP'nin bu tür bir ağ oluşturamadığı söylenebilir.

Bu ağ oluşumu ve her iki sistemdeki bozulma Şekil 4.38'de şematik olarak mevcuttur. İkinci aşamada sadece 8 phr NGP nano dolgu malzemesi kullanıldığı için, GRF08 nano kompozit karışımı, elektriksel direnç artışı ve düzensizlikler, iletkenlik ağı oluşumundaki aglomerasyonlardan kaynaklanmıştır. CB, grafen plakçıklar arasında bir köprü görevi görür ve kırmızı oklarla gösterildiği gibi matris boyunca iletken bir yol oluşturur, oysa NGP kendi çevresinde kümelenir ve böyle bir iletken ağ oluşturulmaz. Son olarak, GRF04 hibrid sisteminin GRF08 ve GRF01 nanokompozitlerine kıyasla elektriksel iletkenlikte önemli miktarda sinerjik davranış sergilediği sonucuna varılabilir.

4.3.12 Modifiye edilmiş ve mofidifiye edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu grafit kauçuk nanokompozitlerinin sabit bir genlik altında yorulma davranışlarının elektriksel olarak karakterize edilmesine ait test sonuçları

Çalışmamızın bu aşamasında hazırladığımız test numunelerine yoğunluk, sertlik, basma, çekme, vulkanizasyon karakteristikleri, SEM ile içyapı inceleme ve elektriksel karakterizasyon ölçümleri yapılmıştır.

4.3.12.1 Yoğunluk testleri

Her bir nanokompozit için en az üç farklı ölçüm yapılmış ve ortalama değerleri hesaplanmıştır (ASTM D297). Yoğunluk değerleri birbirine çok yakın olup, R00 reçetesi 1,1133 g/cm³, R01 reçetesi 1,1208 g/cm³, R04 reçetesi 1,1158 g/cm³, R07 reçetesi 1,1169 g/cm³, R10 reçetesi 1,1177 g/cm³, R13 reçetesi 1,1187 g/cm³ ve R16 reçetesi 1,1165 g/cm³ olarak ölçülmüştür. Üretilen nanokompozit malzemelerin

içeriklerinde sadece dolgu malzemelerinin birbirine çok yakın oranlarda değişmesi nedeniyle yoğunluk değerleri arasındaki fark da çok düşüktür.

4.3.12.2 Sertlik testleri

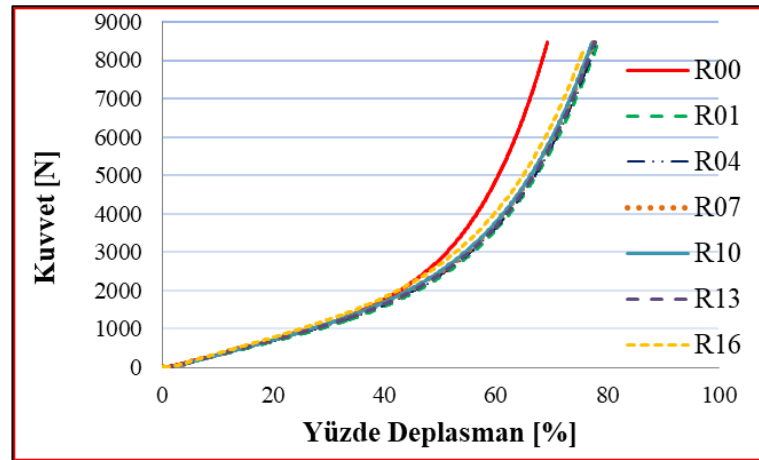
Her bir nanokompozit için basma ve çekme numunelerinden en az beş farklı ölçüm yapılmış ve ortalama değerleri hesaplanmıştır. Ölçümler, her bir karışımın basma ve çekme numuneleri üzerinde gerçekleştirildi. Ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4. 6. Üretilen basma ve çekme numunelerinde sertlik değişimi.

Numune Tipi	BR00	R01	R04	R07	R10	R13	R16
Çekme	54	55,5	58	58	57,4	58,6	58,2
Basma	52,1	53	56	55,8	56,2	55,6	57,2

4.3.12.3 Bası testleri

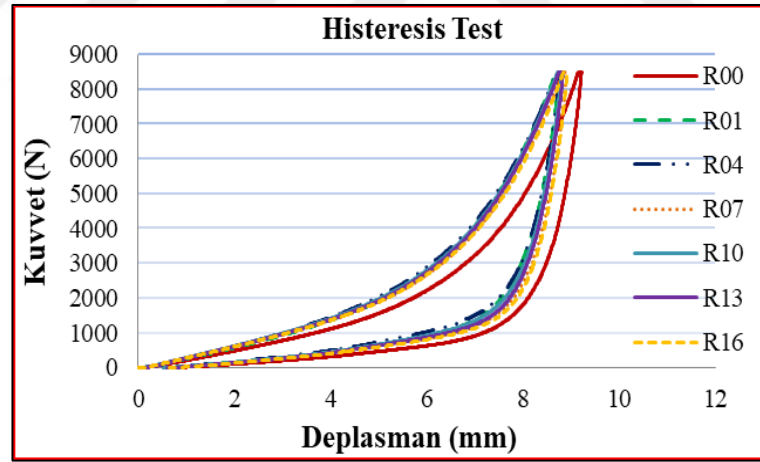
Nanokompozitlerin sıkıştırma testleri Zwick Proline Z010 TH universal çekme test makinesinde yapıldı. Deneyle, 15 mm/dk sabit hızında ve 5 N önyüklemde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.40'ta üretilen malzemelerin sıkıştırma testi sonuçları gösterilmiştir.



Şekil 4. 40. Basma test sonuçları

Şekil 4.40'ta basma yükü ve deplasman testi sonuçları FMWCNT ve UFMWCT miktarına bağlı olarak sunulmuştur. Nanokompozit karışımlarına çok duvarlı karbon nanotüp eklenmesi, temel kauçuk karışımına (R00) kıyasla yük taşıma kapasitesini azaltmıştır. Bununla birlikte, bütün nanokompozit karışımlarına ait yük-deplasman eğrilerinin davranışı, birbiri ile hemen hemen aynı davranış göstermiştir. Basma testlerinde, deplasman %60'ın üzerine ulaştığında, örneklerin hasar gördüğü gözlenmiştir.

Histeresis deneyleri, sıkıştırma ve gevşeme durumundaki yük-deplasman ölçümleri olarak elde edildi. Yükleme ve boşaltma eğrileri arasında kalan alan, absorbe edilen enerjiyi gösterir. Bu enerji, kauçuk molekül zincirlerinin iç sürtünmesi ile yayılır. Şekil 4.41'de histeresis test sonuçlarına bağlı eğriler gösterilmiştir. Nanokompozit karışımları içerisine çok düşük oranlarda çok duvarlı karbon nanotüp ilave edilmesiyle bile histeresis eğrileri farklılık göstermektedir.



Şekil 4. 41. Yükleme boşaltma (histeresis) test sonuçları

Çizelge 4.7' de, numunenin h_0 başlangıç yüksekliği, W_{Fapply} uygulanmış enerji (ilk eğrinin altındaki alan, yükleme durumu ile elde edilmiştir), W_{Frem} rahat enerji (boşaltma durumu ile alınan ikinci eğri altındaki alan) ve ΔW absorbe edilen enerjiyi göstermektedir. Absorbe edilen enerjilerin miktarı FMWCNT ve UFMWCNT'nin farklı oranlarda eklenmesinden etkilenmektedir. FMWCNT ve UFMWCNT ilavesiyle,

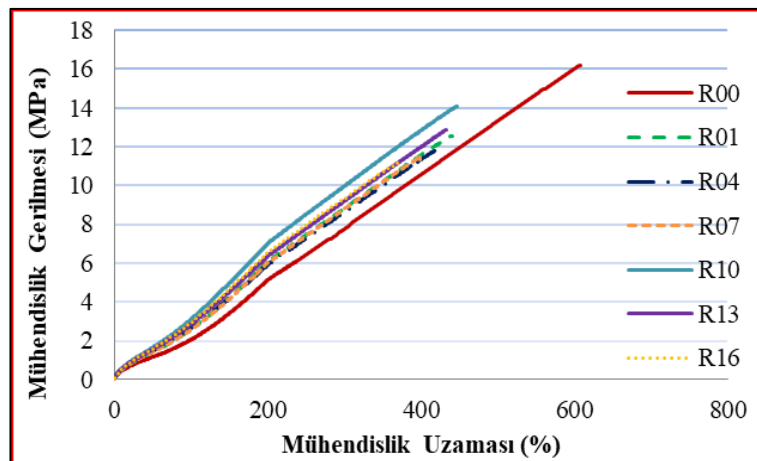
absorbe edilen enerji, temel kauçuk karışımına (R00) kıyasla azaltılmıştır. Bununla birlikte, fonksiyonlaştırılmış ve fonksiyonlaştırılmamış karbon nanotüp katkılı nanokompozit karışımlar arasındaki enerji absorbe etme özelliği çok fazla değişkenlik göstermemiştir.

Çizelge 4. 7. Sıkıştırma-gevşeme yüklemesi sırasında absorbe edilen enerji

Numune tipi	h_0	F_{max}	$dL(F_{max})$	ΔW
	mm	N	mm	Nmm
R00	14,6512	8497,14	9,21	11624,88
R01	12,7432	8497,89	8,75	11350,95
R04	12,9742	8498,09	8,76	11491,18
R07	12,7772	8500,44	8,89	12218,06
R10	12,7612	8498,75	8,79	11870,15
R13	12,8271	8500,16	8,82	12100,07
R16	12,8322	8497,50	8,91	12551,11

4.3.12.4 Çekme testleri

Çekme testleri, Zwick çekme test makinesinde 200 mm/dk sabit hızda ve ASTM D 412 Standardına göre 5 N önyüklemede gerçekleştirilmiştir. Her karışımdan en az 5 farklı ölçüm yapıldı ve ortalama değerleri hesaplandı. Sonuçlar Şekil 4.42'de verilmiştir. Sonuçlar temel kauçuk karışımına FMWCNT ve UFMWCNT ilavesinin gerilme davranışını etkilediğini göstermektedir.



Şekil 4. 42. Yarı statik çekme testi sonuçları

FMWCNT ve UFMWCNT oranının 3 phr değerine yükseldiğinde, sırasıyla %35 ve %39, çekme gerilmesinde %30 ve %31 oranlarında bir azalma meydana gelmiştir. Bununla birlikte, genel olarak karbon nanotüp dolgu mazlemelerinin karışıma eklenmesi uzama ve gerilme değerlerinde önemli bir azalma meydana getirmiştir. Bunun nedeninin, proseste yaşanan zorluklardan kaynaklanan dolgu malzemelerinin karışım içerisinde topaklanması, düzgün dağılmamasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tüm malzemeler doğrusal olmayan davranışları %200 uzama seviyesine kadar gösterir, bundan sonra mükemmel şekilde doğrusal davranırlar.

Bunun yanında aynı uzama oranlarında FMWCNT ve UFMWCNT katkılı karışımların rijitliğinin arttığı, katkıların gerilme davranışlarını iyileştirmediği anlamına gelmektedir.

4.3.13 Vulkanizasyon karakteristikleri

Nanokompozitlerin vulkanizasyon karakterizasyon çalışması, Montech Rheometer (MDR 3000) test cihazında 8 dakika boyunca 165°C'de gerçekleştirildi. Çizelge 4.8 hazırlanan nanokompozitlerin vulkanizasyon özelliklerini göstermektedir. FMWCNT ve UFMWCNT dolgulu nanokompozitlerin yanma süresi (t_{s2}) ve vulkanizasyon süresi (t_{90}), temel kauçuk karışım (R00) nanokompoziti ile aynıdır. Bununla birlikte, FMWCNT ve UFMWCNT dolgu maddesinin miktarı arttıkça, kürlenme süresi çok az miktarda azalmıştır. Bu fark ihmal edilebilecek bir oran olduğu için benzer kürlenme davranışı sergiliyorlar denilebilir.

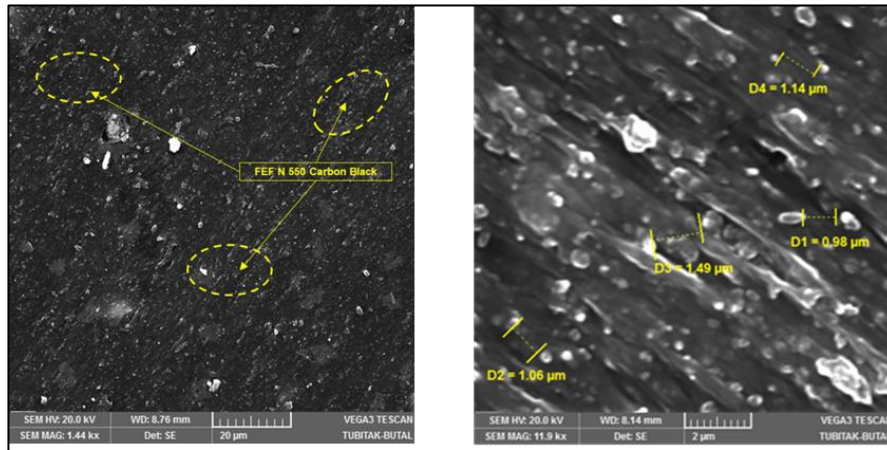
Bu çalışmada, maksimum tork (MH) değeri, FMWCNT ve UFMWCNT oranının artışına bağlı olarak artmıştır. Nanokompozit karışımı içerisinde karbon nanotüp dolgu malzemelerinin birbiri ile iç içe geçmesi malzeme iç sürtünmesini arttırmakta ve proses şartlarını zorlaştırmaktadır. Buda ML ve MH değerinin artmasına neden olmaktadır. Tork değerlerindeki bu artış nanokompozit karışımlarının viskozitesini de yükseltmektedir.

Çizelge 4. 8. Karışımların vulkanizasyon sertleşme özellikleri (* MH = maksimum tork, ML = minimum tork, ts2 = scorch süresi, t90 = optimum vulkanizasyon zamanı)

Karışım tipi	ML (dNm)	MH (dNm)	T _{s2} (min)	T ₉₀ (min)
R00	1.69	13.26	2.53	5.34
R01	2.05	13.89	2.51	5.38
R04	2.40	14.76	2.54	5.46
R07	2.04	14.75	2.48	5.37
R10	2.29	14.50	2.49	5.32
R13	2.74	15.76	2.45	5.29
R16	2.94	15.71	2.47	5.39

4.3.14 MWCNT dolgulu nanokompozitlerin SEM karakterizasyonu

MWCNT/NR nanokompozitlerinin morfolojisi, 20 kV'luk bir hızlanma gerilimi ile SEM (Vega3 Tescan Instrument) ile incelenmiştir. Testten önce, bu örnekler Au ile püskürtülerek kaplandı. Şekil 4.38, karbon siyahı dolgulu temel kauçuk karışımı NR'nin uygulanan gerilim sonrası kırılmış yüzeylerinin SEM görüntülerini göstermektedir.

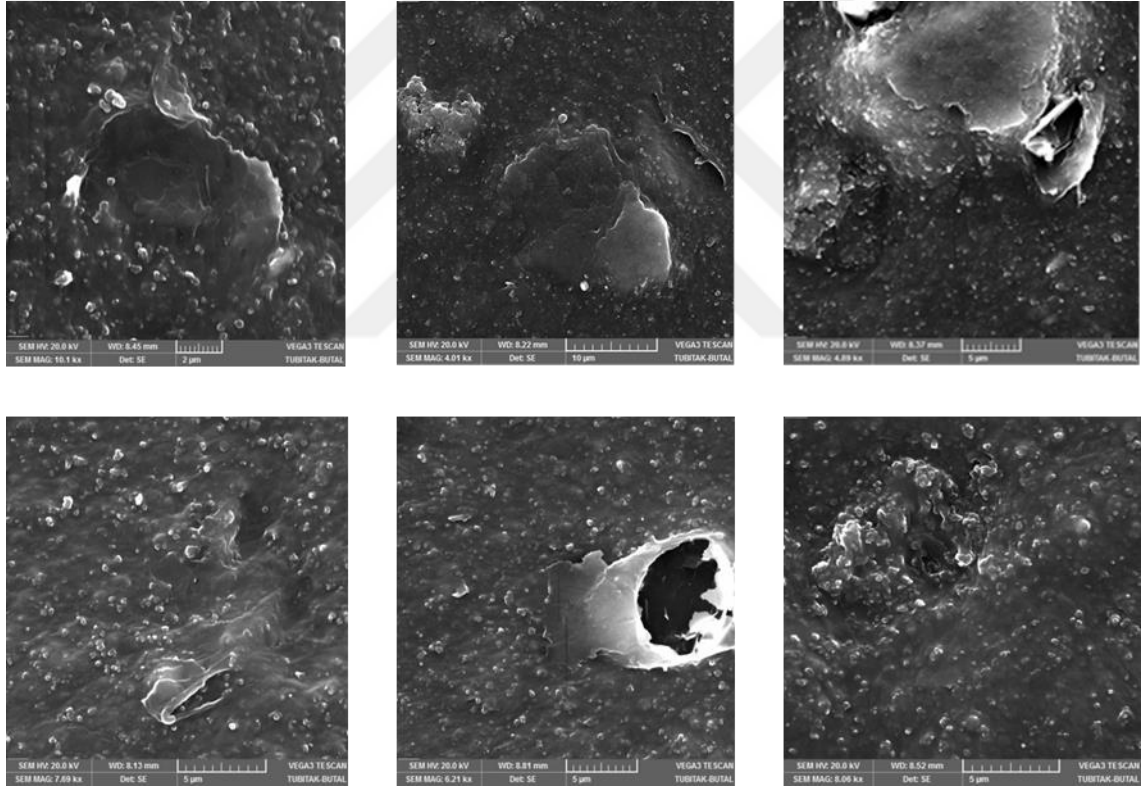


Şekil 4. 43. NR/NGP nanokompozitlerin yüzeylerinin SEM mikrografileri a)Temel Kauçuk Karışım NR b) 4 phr NGP takviyeli NR/NGP nanokompoziti

MWCNT karbon nanotüplerin, NR matrisi içinde dağılımları, matris içerisindeki oranlarına göre farklı şekillerde değişim göstermektedir. Karbon nanotüpler karışım içerisinde tam olarak belirgin bir şekilde görülmemektedir. Bunun sebebi nanotüplerin

birbiri içerisine girmesi, kauçuk matrisi ile şeklinin bozulması olarak yorumlanmaktadır. Karışımın oluşturulması sırasında bazı karbon nanotüp parçacıkları deforme olmuş ve parçalanmıştır. Bu durum ilk etapta istenmeyen bir durum olarak algılanmakta olup, elektriksel karakterizasyon testlerinde parçalanmış karbon allotroplarının iletim ağı oluşturmaya katkıda bulunduğu görülmüştür. Miktarının artması sonucu bu deformasyon artmış olup aglomera şeklinde istenmeyen topaklanmalar oluşmuştur.

Şekil 4.44'te R01, R04, R07, R10, R13 ve R16 karışımlarına ait SEM görüntüleri verilmiştir.



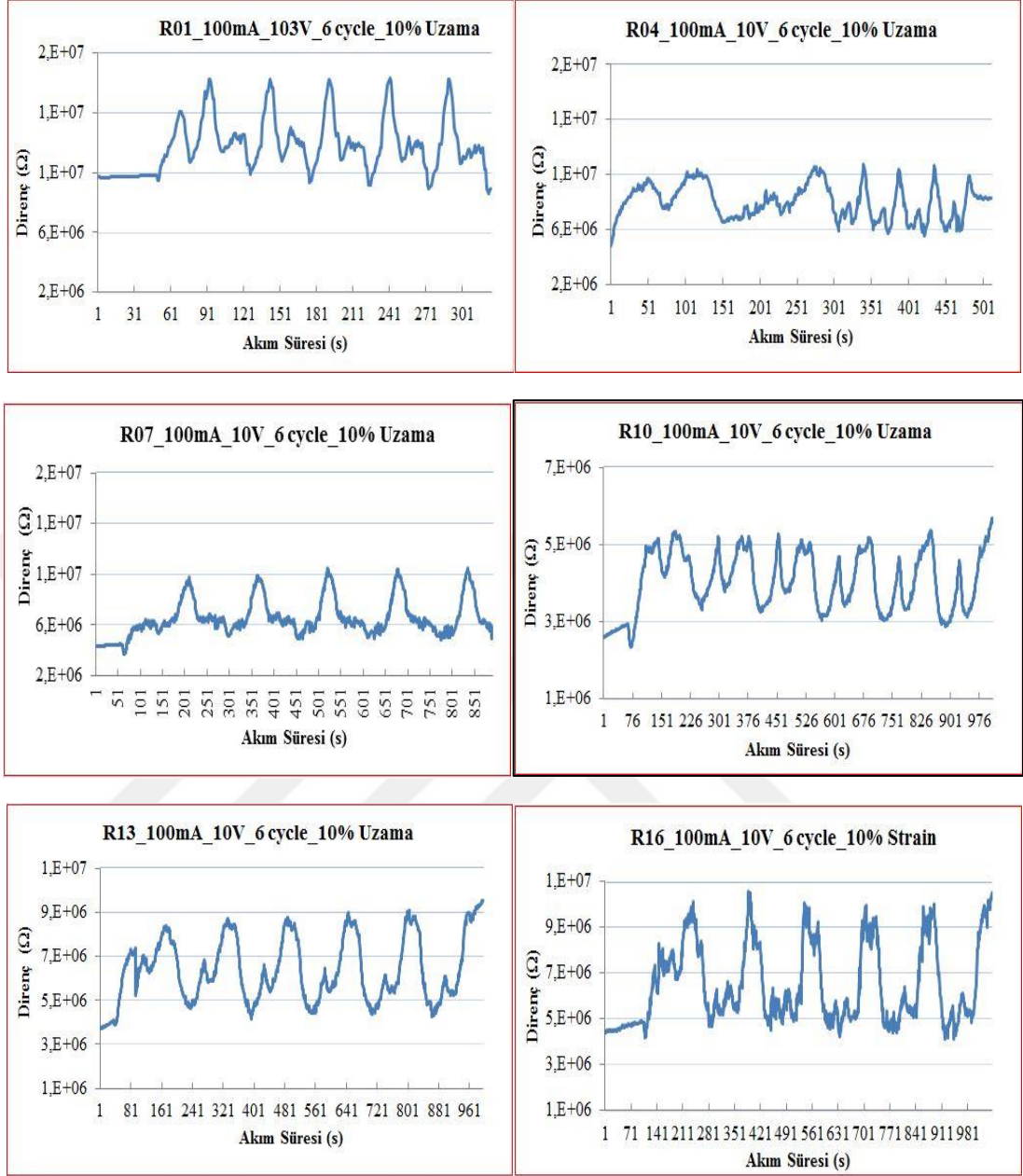
Şekil 4. 44. NR/MWCNT nanokompozitlerin yüzeylerinin SEM mikrografileri a) R01, b) R04, c) R07, d) R10, e) R13, f) R16.

Nanokompozit karışımları içerisinde karbon siyahı partikülleri ve grafit pulcukları iletim ağı oluşturmuştur. Bunun yanında MWCNT partikülleride miktar arttıkça topaklanarak ve kauçuk matrisi ile istenmeyen durumlar oluşturmuştur.

4.3.15 Tekrarlı yüklemeler altında elektriksel karakterizasyon deneyleri

NR/MWCNT nanokompozitleri, tekrarlı gerilme yüklemeleri altında deneylere tabi tutulmuştur. Tekrarlı yükleme ölçüm süreleri her deney için 10 dakikadır. Deneyler, 100 mA sabit akım ve 10 V sabit voltajda ve minimum 6 çevrimde olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Numunelere %10 uzama ve %10 bası ayrı ayrı olacak şekilde uygulanarak testler yapılmıştır. Şekil 3.20'de, örnek üzerinde tekrarlı yükleme deney düzeneği ve elektrik bağlantıları gösterilmiştir. Burada tek fark başlangıç konumunda bağlanan numunelere %10 uzama uygulanmış ve ölçümler yapılmış ardından %10 bası uygulanmış ve ölçümler yapılmıştır.

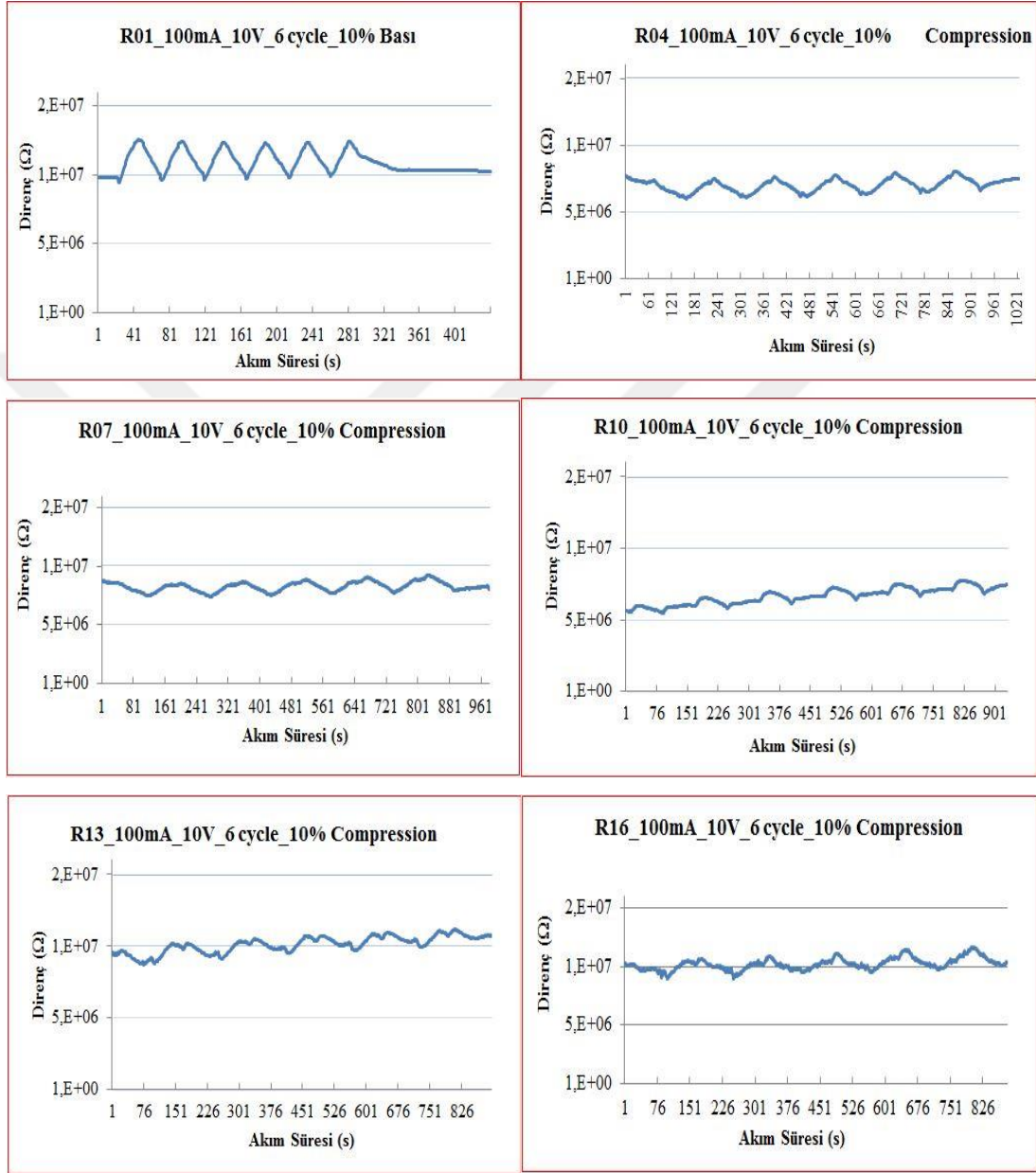
Bağlantı ayakları arasındaki mesafe 80 mm olarak ayarlandı. Test başlatıldığında ilk önce %10 uzama değerine otomatik olarak geldi ve bu konumda bir süre bekletildikten sonra dinamik testlere geçilmiştir. Uzatma ve bası testleri her bir numuneye ayrı ayrı yapılmıştır. Buradaki amaç numunelerin basma ve uzama davranışları esnasında iletken dolgu malzemelerinin elektrik iletkenliğinde izlediği yol hakkında yorum yapabilmektir. Şekil 4.45'te %10 uzama uygulanarak tekrarlı yüklemeler sonucunda elde edilen elektriksel sinyallerin test sonuçları görülmektedir.



Şekil 4. 45. %10 uzama durumunda NR/MWCNT nanokompozitlerin elektriksel karakterizasyon test sonuçları

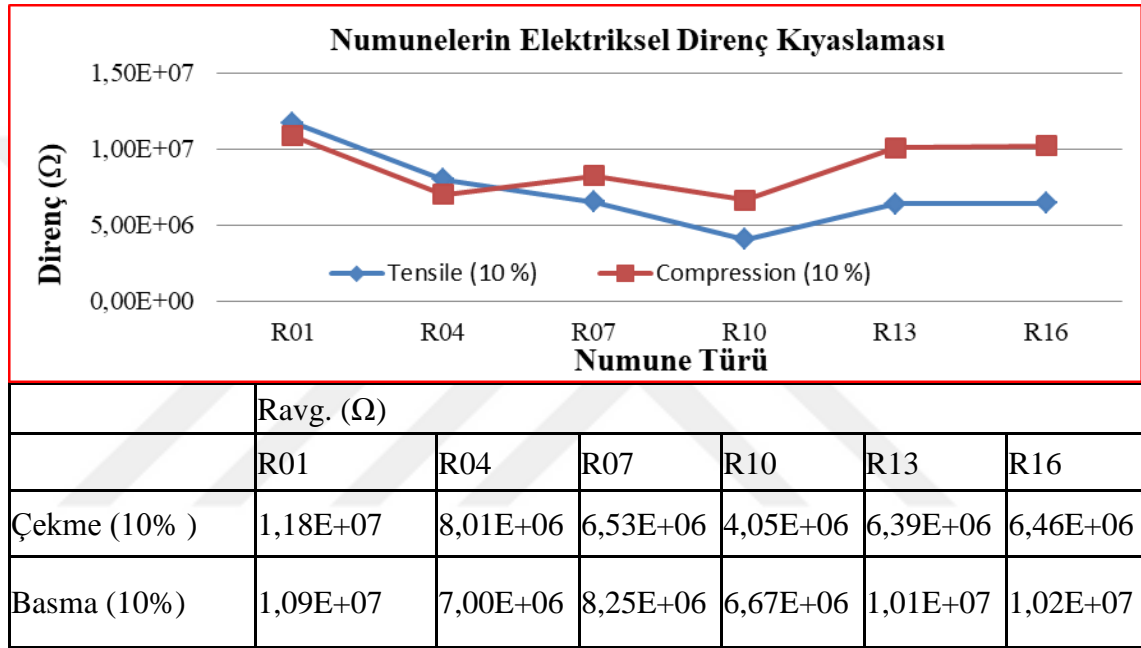
Uzama durumundaki davranışlar analiz edildiğinde fonksiyonlaştırılmış MWCNT'lerin daha düzgün sonuçlar verdiği, grafikte ilk çevrimdeki davranışın son çevrimde de aynı karakterde olduğu gözlemlenmiştir. Bunun yanında dolgu oranlarının artmasına bağlı olarak grafikler kendi içlerinde bozulma eğilimi göstermiştir. Bu testlerden çıkardığımız bir diğer durum FMWCNT ile UFMWNT arasındaki elektriksel iletkenlik davranışlarında çok belirgin farkların olmadığı ancak fiziksel testlerde matris malzeme

ile dolgu arasındaki etkileşimin farklar gösterdiği bulunmuştur. Şekil 4.46'da %10 bası uygulanarak tekrarlı yüklemeler sonucunda elde edilen elektriksel sinyallerin test sonuçları görülmektedir.



Şekil 4. 46. %10 bası durumunda NR/MWCNT nanokompozitlerin elektriksel karakterizasyon test sonuçları

Bası durumunda elde edilen grafiklerin belirginliğinin kaybolmaya başladığı, en uygun sonucun FMWCNT ve 1 phr dolgu oranında elde edildiği gözlemlenmiştir. Bunun yanında R01 ve R04 karışımlarında uzama ve basma durumlarındaki direnç değişimlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmüştür. Her iki tip yükleme durumlarındaki direnç değişimlerinin karşılaştırma grafikleri Şekil 4.47’de verilmiştir. Hazırlanmış olduğumuz karışımların dolgu oranına bağlı olarak uzama ve bası sensörleri olarak kullanılabilceği görülmüştür.



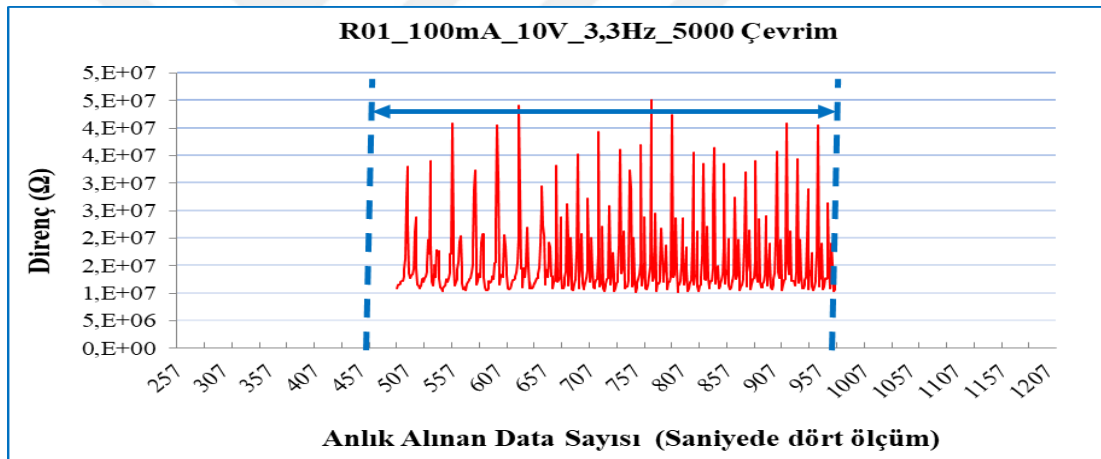
Şekil 4. 47. %10 uzama ve bası durumunda NR/MWCNT nanokompozitlerin elektriksel karakterizasyon test sonuçlarının karşılaştırması

Numunelere yapılan testlerin ortalama direnç değişimleri burada değerlendirilmiş olup R01 ve R04 numunesi hem uzama hemde basma durumlarında birbirine çok yakın direnç değişimi göstermiştir.

4.3.16 Tekrarlı yüklemeler altında yorulma davranışının elektriksel karakterizasyon ile tespit edilmesi

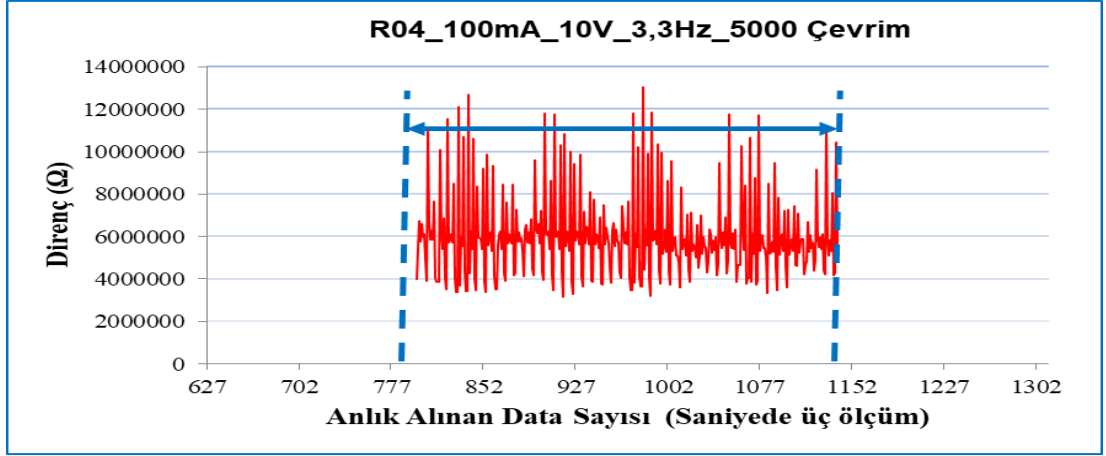
Herbir test numunesi De Mattia test cihazına bağlanarak 3,3 Hertz test frekansında yorulma davranışları incelenmiştir. Deney numunelerinin her biri 5 000 cycle çevrim

oranında test edilmiş ve elektriksel sinyal değişimleri kaydedilmiştir. Bu test ile amacımız basma ve uzama durumlarında alınan elektriksel direnç grafiklerinin aynı karakterde olmasıdır. Direnç değerleri herhangi bir olumsuzluk durumunda artacağı için numune üzerinde yorulmayı işaret edecek ve test bu noktada yorumlanacaktır. Bu test süresince numunelerin yorulması hedeflenmemiştir. Sadece elektriksel sinyallerin çalışma esnasındaki davranışları üzerinden yorumlanması hedeflenmiştir. Testler 100 mA, 10 V, 3,3 Hertz ve 5 000 cycle olarak gerçekleştirilmiştir. R01 ve R04 numaralı numunelerde elde edilen grafikler uzama ve basma özelliklerini tam anlamıyla karakterize ederken diğer numunelerde kararlı bir yapı gözlemlenememiştir. Bunun yanında ölçülen direnç değişimi de dolgu miktarı arttıkça düşmüştür. Şekil 4.48’de R01 numunesine ait yorulma kesit grafiği gösterilmiştir. 5 000 cycle çevrime ait grafikler tüm numunelerde incelenmiş ve 400 cycle’lık bir kesit grafiklerde gösterilmiştir.



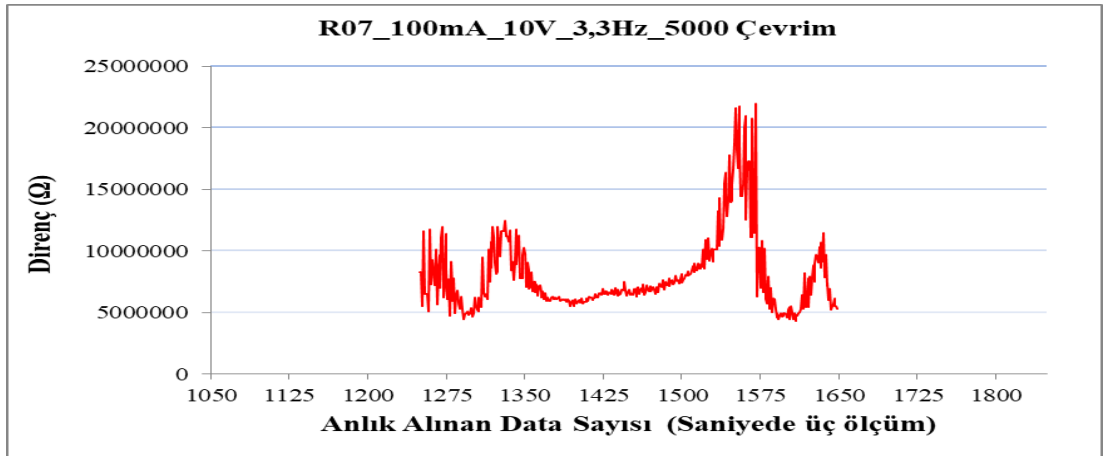
Şekil 4. 48. R01 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu

Grafikten de görüleceği gibi basma ve uzama durumlarında elde edilen grafiksel veriler birbirine çok benzer olup yakın direnç değişim değerleri göstermiştir. Şekil 4.49’da R04 numunesine ait yorulma kesit grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4. 49. R04 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu

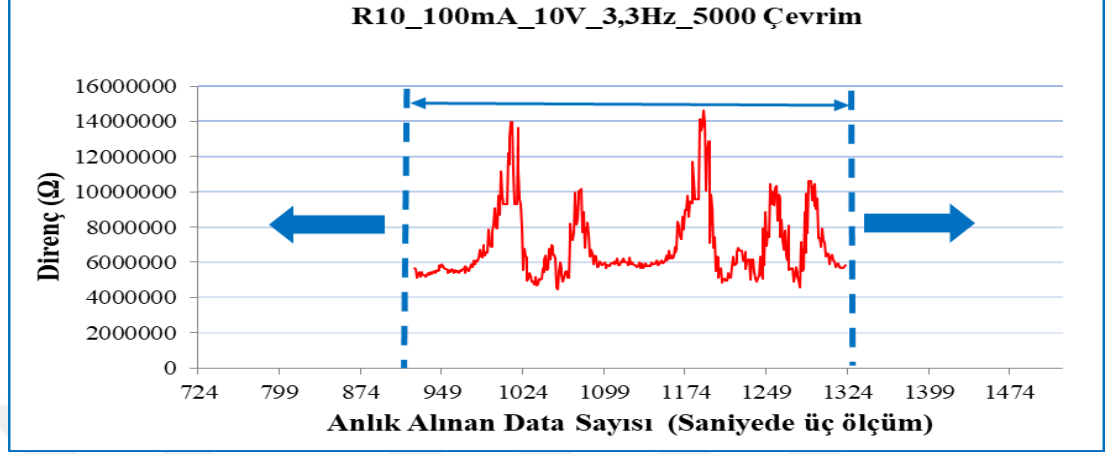
Numune içerisindeki dolgu oranına bağlı olarak bası ve uzama durumlarında benzer grafik değerleri göstermiş olup, ölçülen maksimum ve minimum değerler arasında geçiş anlarında farklılıklar görülmektedir. Bu dolgu malzemesinin içyapıdaki hareketlenmesinin zamanında tepki verememesi olarak değerlendirilir. Şekil 4.50’de R07 numunesine ait yorulma kesit grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4. 50. R07 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu

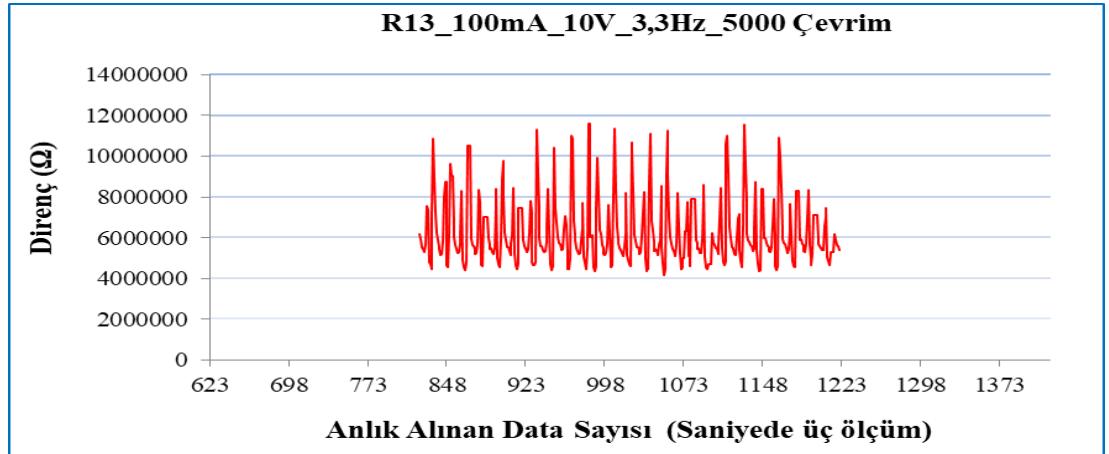
R07 numunesinde test sırasında elde edilen elektriksel sinyal ölçümlerine bağlı grafiğin şekli bozulmuş olup, nanokompozit içerisindeki dolgu malzemelerinin dağılımının

homojen olmaması ile yorumlanmaktadır. Şekil 4.51’de R10 numunesine ait yorulma kesit grafiği gösterilmiştir.



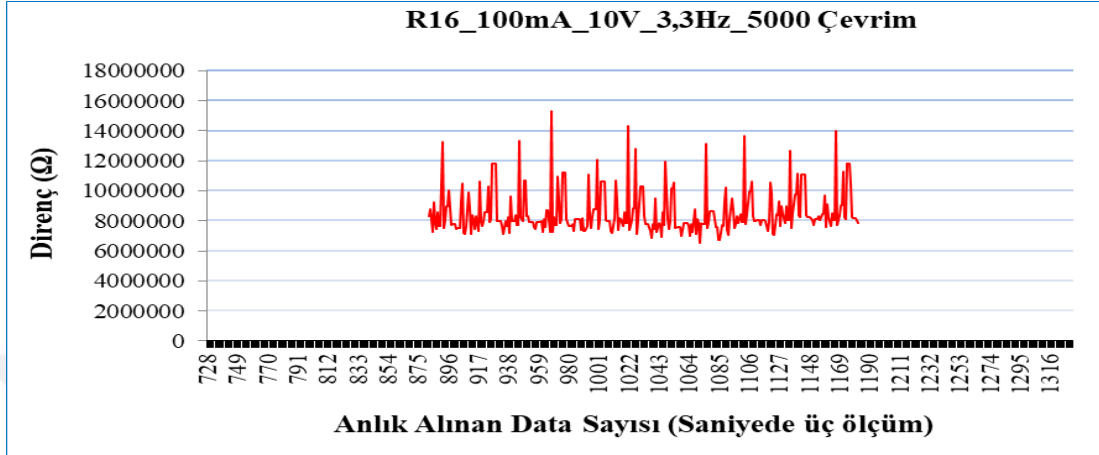
Şekil 4. 51. R10 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu

Dolgu malzemesi olarak kullandığımız UFMWCNT k-nanokompozit içerisinde matris ile yeterli etkileşim göstermemiş ve aglomerasyon meydana gelmiştir. Yer yer homojen dağılım, yer yer topaklanmaların bir belirtisi olarak yorumlanmaktadır. Şekil 4.52’de R13 numunesine ait yorulma kesit grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4. 52. R13 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu

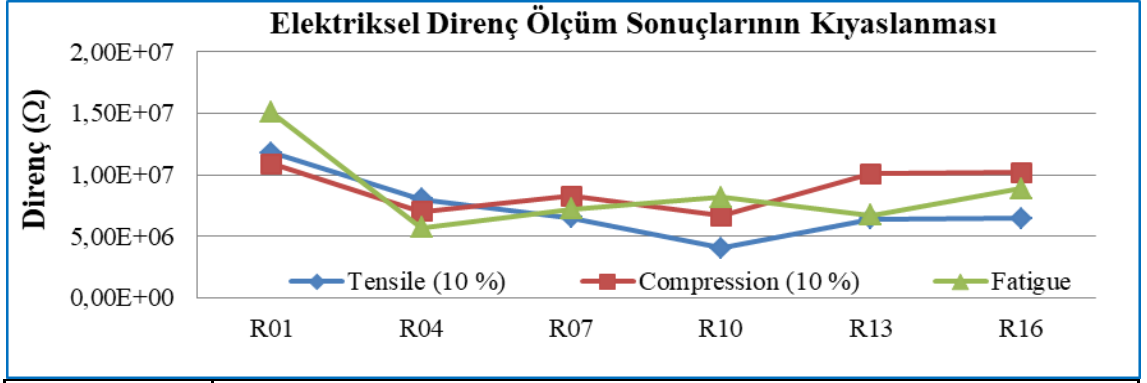
R13 deney numunesi şekilsel olarak istenen durumu sergilemek ile beraber grafik detaylıca incelendiğinde basma ve uzama durumlarına geç cevap iletimi olduğu görülmüştür. Şekil 4.53'te R16 numunesine ait yorulma kesit grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4. 53. R16 numunesi 400 cycle yorulma kesiti elektriksel karakterizasyonu

R16 deney numunesinde elde edilen ölçümlerde ortalama değerlerden sapmalar olduğu bunu da iç yapıdaki dolgu tepkilerinin sebep olduğu, proses şartlarının zorlaşmasından dolayı numuneler arasında farklılıklar olduğu sonucuna varılmıştır.

Tüm deney numunelerin basma, uzama ve yorulma davranışlarına bağlı olarak elde edilen direnç ölçüm değerleri karşılaştırıldığında FMWCNT ve düşük dolgu oranlarının etkili olduğu Şekil 4.54 grafiğinden görülebilmektedir.



	Ravg. (Ω)					
	R01	R04	R07	R10	R13	R16
Çekme (10 %)	1,18E+07	8,01E+06	6,53E+06	4,05E+06	6,39E+06	6,46E+06
Basma (10 %)	1,09E+07	7,00E+06	8,25E+06	6,67E+06	1,01E+07	1,02E+07
Yorulma	1,51E+07	5,69E+06	7,22E+06	8,16E+06	6,69E+06	8,87E+06

Şekil 4. 54. Ölçülen direnç değişimlerinin tüm test ve numuneler için karşılaştırması

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışma temel olarak iki temel adımda gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın birinci adımında karbon siyahı dolgulu nanokompozitler hazırlanmış ve kord bezi ile hazırlanan takviyeli kompozitler üzerinde ürün parametrelerinin ve proses şartlarının yorulma dayanımına etkisi Taguchi Yöntemi ile belirlenmiştir. İkinci aşamada karbon esaslı elektrik iletkenlik özelliği olan dolgu maddeleri ile karışımlar hazırlanarak hem kord bezli yapılarda hemde sadece elastomer yapıların çevrimli yükler altındaki davranışları, çatlak oluşumuna bağlı hissetme (sensör) davranışları ve sabit bir genlik altında çalışan malzemelerin yorulma davranışlarının elektriksel olarak karakterize edilmesi sağlanmıştır.

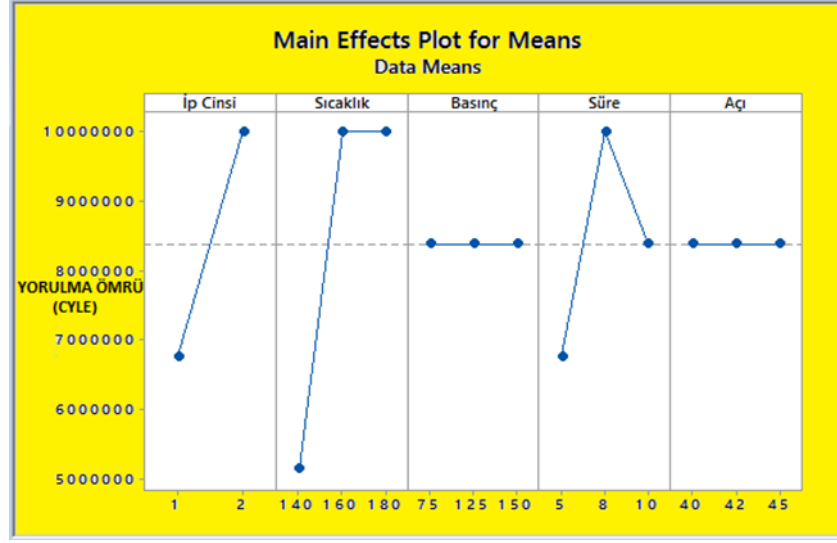
5.1 Yorulma Ömrünü Etkileyen Parametrelerin Deneysel Tespit Edilmesi

Çalışmamızın birinci aşamasında; örneklerimize ait yorulma ömrü tablosu, Çizelge 5.1'de verildiği gibi elde edildi.

Çizelge 5.1. Yorulma ömrü test sonuçları

Deney No	Kord İpi Tipi	Kord Bezi Takviye Açısı (°)	Vulkanizasyon Süresi (dk)	Vulkanizasyon Sıcaklığı (°C)	Pres Basıncı (Bar)	Yorulma Ömrü (Cycle)
1	1	40	5	140	125	250000
4	1	42	5	140	150	260000
9	1	45	10	140	75	262250

Taguchi analizine göre (Şekil 5.1), Kord bezi tipi (Tip 2) diğer parametrelere göre daha verimlidir. Sıcaklığın 160 °C'den daha az olmasının vulkanizasyona olumsuz etki ettiği görülmüştür. Vulkanizasyon süresinin 8 dk. olarak yorulma ömrü için etkili olduğu ve kord fiber kesme açılarının yorulma ömrünü doğrudan etkilemediği görülmüştür.



Şekil 5. 1. Taguchi parametrelerinin yorulma ömrü üzerine etkisi

Ayrıca yapılan çalışmada, kord/kauçuk tabakalı kompozitlerin deneysel olarak seçilen tasarım ve işlem parametrelerine göre yorulma ömrü incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir :

- Kord bezi tipi diğer parametrelere göre daha verimlidir
- 140°C'nin altında sıcaklık kullanımı vulkanizasyon için uygun değildir.
- Vulkanizasyon süresi 8 dk. yorulma ömrü için optimum bir değerdir.
- Kord fiber kesme açıları 45 derece civarındalarsa yorulma için etkili değildir.
- Çatlaklar, kısmen bükülme nedeniyle iç kenarlara doğru başlamıştır, çünkü malzemenin yüzeyi dış yüzeye göre düz bir yüzey değildir.
- İç sürtünme ve temas, iki yüzey arasındaki yüzey sıcaklığını arttırarak ve çentik ucunda gerilim birikimini arttırmıştır.

Bu bulgulardan yola çıkılarak çalışmamızın ikinci aşamasında hazırladığımız numunelere ait proses şartları belirlenmiş ve bu şartlarda numuneler hazırlanmıştır.

5.2 Kord bezi/Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitlerin Geliştirilerek Çevrimli Yükler Altında Elektriksel Özelliklerinin Tespit Edilmesi (A)

Çalışmamızın ikinci aşamasında; kord bezi takviyeli ve takviyesiz olmayan elektrik iletken kauçuk bazlı nanokompozitler geliştirilmiştir. Her iki kompozit plakanın mekanik, fiziksel ve elektriksel özellikleri tespit edilmiştir. Elektriksel

karakterizasyonlar serbest ve tekrarlı yükleme koşulları altında elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- Absorbe edilen enerjilerin miktarı Nano Grafen partiküllerinin farklı oranlarda eklenmesiyle etkilenmiştir.
- 1 phr oranında nano grafen partiküllerinin, enerji emilimi temel kauçuk nanokompozitinininkinden daha düşüktür. Bununla birlikte, 4 ve 8 phr nano grafen partiküllerinin ilavesi, doğal kauçuğun enerji emiliminin miktarını arttırdı.
- Nano grafen partiküllerinin ilavesi, doğal kauçuk matriksinin gerilme mukavemetini ve maksimum gerilimini azaltmıştır.
- Nano grafen partikülleri, kullanılan içerik oranlarının yanı sıra çekme mukavemeti ve gerilimi değiştirmedir.
- Doğal kauçuğun elektrik iletkenliği, kullanılan tüm malzeme konfigürasyonlarında geliştirilebilir.
- Nano grafen partikülleri/doğal kauçuk nanokompozitlerin yırtılma mukavemeti, Nano Grafen yüzdesine göre önemli ölçüde değişmemektedir. Grafen veya karbon siyahı nanopartiküller ikincil çatlaklar üretir ve yırtılma çatlak yayılımı, çatlak eşleşmesi gösterir.
- Geliştirilen tüm nanokompozitlerin elektrik performansı, aynı genlik ve periyodik karakterde tekrarlı yükleme sırasında hassasiyet gösterir. Bu, bu tür malzemelerin yorulma sensörleri olarak kullanılabilceği anlamına gelir.
- NGP/NR'nin kord bezi takviyeli nanokompozitlerden elde edilen elektrik sinyallerinin NGP/NR nanokompozit tabakalardan daha düzenli, daha açık olarak elde edildi.

5.3 Geliştirilen Grafen Dolgulu Kauçuk Nanokompozitlerin Çevrimli Yükleme Altında Çatlak Oluşumuna Bağlı Olarak Hissetme Performanslarının Geliştirilmesi (B)

Grafen dolgulu kauçuk nanokompozitlerinin çevrimli yükler altında çatlak oluşumuna bağlı hissetme performanslarının tespitine dair elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- 4 phr NGP dolgulu kauçuk numunelerin çevrimli uzama altında daha iyi özellikler elde edildi.

- SEM mikrografları farklı uzunluk ve çaplardaki NGP ve CB partikülleri için benzeri özellikler gösterdi.
- Kauçuk nanokompozitler, reel üretim koşullarına göre başarıyla hazırlandı.
- Elektriksel direnç değişimi, düşük uzamalarda neredeyse doğrusaldı ve yüksek uzamalarda değeri artmıştır.
- Düşük uzama (%5'e kadar) uygulamalarında 1 phr NGP dolgu malzemesi ile hazırlanan karışımların kullanımı uygun maliyetli görünmektedir.
- Bu nedenle, NGP hibrit nanokompozitlerin, farklı türdeki uzama türlerinin özellikleri üzerinde iyi bir etkisi vardır ve çevrimli gerinim algılayıcı sensörler gibi endüstriyel uygulamalar için yararlı olabilirler.
- Karıştırma yöntemleri ve işlem koşulları üzerinde yapılacak çalışma sonucunda, düşük dolgu NGP oranlarında yüksek iletken malzemeler elde edilebilir.
-

5.4 Modifiye Edilmiş ve Modifiye Edilmemiş Çok Duvarlı Karbon Nanotüp Dolgulu Grafit Kauçuk Nanokompozitlerinin Sabit Bir Genlik Altında Yorulma Davranışlarının Elektriksel Olarak Karakterize Edilmesi (C)

Modifiye edilmiş ve modifiye edilmemiş çok duvarlı karbon nanotüp dolgulu grafit kauçuk nanokompozitlerinin sabit bir genlik altında yorulma davranışlarının elektriksel olarak karakterize edilmesine dair elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- FMWCNT kullanımı iletken nanokompozitlerin oluşumunda daha akıcı sonuçlar vermektedir.
- R01 ve R04 nanokompozitler için, %10 uzama değerinde ölçülebilir direnç değerlerine sahiptir. Gerilim sensörü olarak kullanılabilir.
- Hazırlanan tüm iletken nanokompozitler, düşük gerinim sensörü gibi küçük gerinim uygulamaları için yeterli olabilmektedir.
- R01 ve R04 daha düşük maliyetli malzeme olarak düşünülebilir.
- Üretim yöntemleri değiştirilerek daha etkili bir karışım hazırlanabilir.
- Dolgu malzemelerinin oranı, hedef direnç değerine göre azaltılabilir.
- Farklı çalışmalar için çok açık bir alan olarak değerlendirilebilir.

Özellikle iletken elastomer nanokompozitli sensör teknolojileri için yüksek devirlerde yorulma çalışmaları önemli olacağı ve uygulamalarda kullanılabileceği tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Giannaris, S.C., Rubio, A. 2000.** Single-walled carbon nanotubepolymer composites: strength and weakness. *Adv. Mater.*, 12: 750
- Al-Akhras, M.-A., Saq'an, S., Ghadieh, Z. 2016.** Ac Electrical Properties of Polystyrene / Ferroelectric Barium Stannate Titanate Ba (Ti_{0.9} Sn_{0.1})O₃ Ceramic Composite, *Acta Physica Polonica A*, 130(1), pp. 447–449, 2016.
- Allahbakhsh, A., Mazinani, S., Kalaei, M.R., Sharif, F. 2013.** Cure kinetics and chemorheology of EPDM/graphene oxide nanocomposites. *Thermochim Acta*, 563: 22–32.
- Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., Rantell, T. 2002.** Multiwall carbon nanotubes: synthesis and application. *Accounts of Chemical Research*, 35(12): 1008–1017.
- Andrews, R. Weisenberger, M.C. 2004.** Carbon nanotube polymer composites. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8(1): 31–37.
- AngelaRodriguez ´-Perez, M., de Saja, J., AngelaLopez ´-Manchado, M. 2008.** Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites. *J Mater Chem*, 18(19): 2221-2226.
- Araby, S., Meng, Q., Zhang, L., Kang, H., Majewski, P., Tang, Y., Ma, J. 2014.** Electrically and thermally conductive elastomer/graphene nanocomposites by solution mixing. *Polymer*, 55(1): 201-210.
- Araby, S., Zaman, I., Meng, Q., Kawashima, N., Michelmore, A., Kuan, H.C., Majewski, P., Ma, J., Zhang, L. 2013.** Melt compounding with graphene to develop functional, high-performance elastomers. *Nanotechnology*, 24(16): 165601.
- Arruda, E., Boyce, M. 1993.** Athree-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41: 389–412.
- Ashton, J., Halpin, J., and Petit, P. 1969.** Primer on Composite Materials: Analysis, *Technomic, Stanford*.
- Atieh, M.A., Fakhru'l-Razi, Girun, N., Chuah, T.G., El-Sadig, M., Biak, D.R.A. 2005.** Multi-wall carbon nanotubes/natural rubber nanocomposite. *Journal of Nanotechnology Online*, 1–11. doi: 10.2240/azojono0106
- Bahr, J.L., Tour, J.M. 2002.** Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry*, 12(7): 1952–1958.
- Bai, X., Wan, C., Zhang, Y., Zhai, Y. 2011.** Reinforcement of hydrogenated carboxylated nitrile butadiene rubber with exfoliated graphene oxide. *Carbon*, 49(5): 1608-1613.
- Balandin AA, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, et al.** Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett* 2008;8(3):902_7.
- Balandin, A.A. 2011.** Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat Mater*, 10(8): 569-581.
- Banerjee, S., Hemraj-Benny, T., Wong, S.S. 2005.** Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 17(1): 17–29.
- Barrett, J.S., Abdala, A.A., Srienc, F. 2014.** Poly (hydroxyalkanoate) elastomers and their graphene nanocomposites. *Macromolecules*, 47(12):3926-3941.
- Baskaran, D., Mays, J.W., and Bratcher, M.S. 2005.** Noncovalent and nonspecific molecular interactions of polymers with multiwalled carbon nanotubes. *Chemistry of Materials*, 17(13), 3389–3397.

- Boccaccini, A.R., Choa, J., Roethera, J.A., Thomasa, B.J.C., Minay, E.J., Shaffer, M.S.P. 2006.** Electrophoretic deposition of carbon nanotubes. *Carbon*, 44(15): 3149–3160.
- Blake, P., Hill, E.W., Neto, A.C., Novoselov, K.S., Jiang, D., Yang, R., Booth, T.J., Geim, A.K., 2007.** Making graphene visible. *Appl Phys Lett*, 91(6): 063124.
- Bliznyuk, V. Ve ark.2006.** Surface electrical conductivity in ultrathin single-wall carbon nanotube/polymer nanocomposite films. *Applied Physics Letters*, 88(16), art. no. 164101.
- Bokobza, L., Kolodziej, M. 2006.** On the use of carbon nanotubes as reinforcing fillers for elastomeric materials. *Polymer International*, 55(9): 1090–1098.
- Bokobza, L., Belin, C. 2007.** Effect of strain on the properties of a styrene-butadiene rubber filled with multiwall carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(4): 2054–2061.
- Bornert, M. 1996.** A generalized pattern-based self-consistent scheme. *Computational Materials Science*, 5: 17–31.
- Bradshaw, R.D., Fisher, F.T., Brisson, L.C. 2003.** Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites. II. Modeling via numerical approximation of the dilute strain concentration tensor. *Compos. Sci. Technol.* , 63: 1705
- Brodie, B.C., 1860.** Sur le poids atomique du graphite. *Ann Chim Phys*, 59(466): 472
- Calvert, P. 1999.** Nanotube composites - A recipe for strength. *Nature*, 399(6733): 210–211.
- Chabert, E., Bornert, M., Bourgeat-Lami, E., Cavallé, J.-Y., Dendievel, R., Chazeau, L., Gauthier, C., Bogner-Van De Moortele, A., Cavaille, J.-Y. 2003.** Relationships between microstructural aspects and mechanical properties of polymerbased nanocomposites, *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites, Hari Singh Nalwa*, 63-111.
- Gauthier, C., Putaux, J.L., Zaoui, A., 2004.** Filler–filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 381: 320–330.
- Chen, G., Wu, D., Weng, W., Wu, C. 2003.** Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites. *Carbon*, 41(3): 619-621.
- Chen, X.-H., Song, H.-H. 2004.** Multi walled carbon nanotubes filled SBR rubber composites. *New Carbon Materials*, 19: 214–218.
- Chen, W., Tao, X.M. 2005.** Self-organizing alignment of carbon nanotubes in thermoplastic polyurethane. *Macromolecular Rapid Communications*, 26(22): 1763–1767.
- Chen, W. and Tao, X.M. 2006.** Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes. *Applied Surface Science*, 252(10), 3547–3552.
- Chen,W.,Tao, X.M., and Liu,Y.Y. 2006.** Carbon nanotube-reinforced polyurethane composite fibers. *Composites Science and Technology*, 66(15), 3029–3034.
- Chen, H., Muller, M.B., Gilmore, K.J., Wallace, G.G., Li, D. 2008.** Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper. *Adv Mater*, 20(18): 3557-3561.
- Chen W, Yan L, Bangal PR. 2010.** Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon*, 48(4): 1146-1152.

Chen S, Moore AL, Cai W, Suk JW, An J, Mishra C, Amos, C., Magnuson, C.W., Kang, J., Shi, L., Ruoff, R.S. 2010. Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments. *ACS Nano*, 5(1): 321-328.

Chen, S., Wu, Q., Mishra, C., Kang, J., Zhang, H., Cho, K., Cai, W., Balandin, A.A., Ruoff, R.S. 2012. Thermal conductivity of iso-topically modified graphene. *Nat Mater*, 11(3): 203-207.

Chen B, Ma N, Bai X, Zhang H, Zhang Y. 2012. Effects of graphene oxide on surface energy, mechanical, damping and thermal properties of ethylene-propylene-diene rubber/petroleum resin blends. *RSC Adv*, 2(11): 4683-4689.

Chen, Z., Lu, H., 2012. Constructing sacrificial bonds and hidden lengths for ductile graphene/polyurethane elastomers with improved strength and toughness. *J Mater Chem*, 22(25): 12479-12490.

Cho, J.W., Kim, J.W., Jung, Y.C., Goo, N.S. 2005. Electroactive shape-memory polyurethane composites incorporating carbon nanotubes. *Macromolecular Rapid Communications*, 26(5): 412–416.

Choi, J.T., Kim, D.H., Ryu, K.S., Lee, H.I., Jeong, H.M., Shin, C.M., Jung, Kim, H., Kim, B.K. 2011. Functionalized graphene sheet/polyurethane nanocomposites: effect of particle size on physical properties. *Macromol Res*, 19(8): 809-814.

Christensen, R., Lo, K. 1979. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 27: 315–330.

Chung, D.D.L. 1987. Exfoliation of graphite. *J Mater Sci*, 22(12): 4190-4198.

Chung D.D.L. 2002. Review graphite. *J Mater Sci*, 37(8): 1475-1489.

Coleman, J.N., Khan, U., Gunko, Y.K. 2006. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 18: 689

Dao, T.D., Lee, H.I., Jeong, H.M. 2014. Alumina-coated graphene nanosheet and its composite of acrylic rubber. *J Colloid Interface Sci*, 416: 38-43.

Davis, J.J., Coleman, K.S., Azamian, B.R., Bagshaw, C.B., Green, ML. 2003. Chemical and biochemical sensing with modified single walled carbon nanotubes. *Chemistry-a European Journal*, 9(16): 3732–3739.

De Falco, A., Goyanes, S., Rubiolo, G.H., Mondragon, I., Marzocca, A. 2007. Carbon nanotubes as reinforcement of styrene-butadiene rubber. *Applied Surface Science*, 254(1): 262–265.

De Gennes, P. 1979. Scaling Concepts in Polymer Physics, *Cornell University Press*, Cornell.

De la Torre, G., Blau, W., Torres, T. 2003. A survey on the functionalization of single-walled nanotubes. The chemical attachment of phthalocyanine moieties. *Nanotechnology*, 14(7): 765–771.

Decker, R., Wang, Y., Brar, V.W., Regan, W., Tsai, H.Z., Wu, Q., Gannett, W., Zettl, A., Crommie, M.F. 2011. Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy. *Nano Lett*, 11(6): 2291-2295.

Ding, J., Donnet, J.B. 1998. Black and white fillers and tire compound. *Rubber Chemistry and Technology*, 71(3): 323–341.

Dong, B., Wu, S., Zhang, L., Wu, Y. 2016. High-Performance Natural Rubber Composites with Well-Organized Interconnected Graphene Networks for Strain-Sensing Application, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(17), pp. 4919–4929, 2016.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*, 39(1): 228-240.

Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39(1):228_40.

Edwards, S., Vilgis, T. 1988. The effect of entanglements in rubber elasticity. *Polymer*, 27, 483–492.

Eshelby, J. 1957. The determination of the elastic field ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 241: 376–396.

Evcin, A., Bezir, N. Ç., Kayalı, R., Kaşıkçı, M., Oktay, A. 2015. Characteristic Properties of Dy-Eu-Ag co-Doped TiO₂ Nanoparticles Prepared by Electrospinning Processes, *Acta Physica Polonica A*, 128(2-B), pp. B-303–B-306, 2015.

Fakhru'l-Razi, A. Atieh, M.A., Girun, N., Chuah, T.G., El-Sadig, M., Biak, D.R.A. 2006. Effect of multi-wall carbon nanotubes on the mechanical properties of natural rubber. *Composite Structures*, 75(1–4): 496–500.

Felhos, D., Karger-Kocsis, J., Xu, D. 2008. Tribological testing of peroxide cured HNBR with different MWCNT and silica contents under dry sliding and rolling conditions against steel. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(5): 2840–2851.

Fischer, J.E. 2002. Chemical doping of single-wall carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35(12): 1079–1086.

Fischer, H. 2003. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 23: 763

Fornes, T.D., Paul, D.R. 2003. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer*, 44: 4993

Foster, J. Singamaneni, S., Kattumenu, R., Bliznyuk, V., 2005. Dispersion and phase separation of carbon nanotubes in ultrathin polymer films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287(1): 167–172.

Frank, I.W., Tanenbaum, D.M., Van der Zande, A.M., McEuen, P.L. 2007. Mechanical properties of suspended graphene sheets. *J Vac Sci Technol B*, 25(6): 2558-2561.

Franta, I. 1990. Elastomers and Rubber Compounding Materials. Studies in Polymer Science, *Elsevier*.

Frasca, D., Schulze, D., Wachtendorf, V., Morys, M., Multilayer, S.B. 2014. graphene/chlorine-isobutene-isoprene rubber nanocomposites: the effect of dispersion. *Polym Adv Technol*, Available from: <http://dx.doi.org/10.1002/pat.3740> .

Gan, L., Shang, S., Yuen, C.W.M., Jiang, S.X., Luo, N.M. 2015. Facile preparation of graphene nanoribbon filled silicone rubber nanocomposite with improved thermal and mechanical properties. *Compos Part B Eng*, 69: 237-242.

Ganter, M., Gronski, W., Reichert, P., Mulhaupt, R. 2001. Rubber nanocomposites: morphology and mechanical properties of BR and SBR vulcanizates reinforced by organophilic layered silicates. *Rubber Chem Technol*, 74(2): 221-235.

Geim, A.K., Novoselov, K.S. 2007. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3): 183-191.

Gerspacher, M., O'Farrell, C., Yang, H. 1994. A proposed mechanism for the reinforcement of elastomers in the rubbery plateau by carbon black. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 47: 349–353.

Ginzburg, V.V., Balazs, A.C. 1999: Calculating phase diagrams of polymer-platelet mixtures using density functional theory: implications for polymer/clay composites. *Macromolecules*, 32: 5681

- Ginzburg, V.V., Singh, C., Balazs, A.C. 2000.** Theoretical phase diagrams of polymer/clay composites: the role of grafted organic modifiers. *Macromolecules*, 33: 1089
- Girun, N., Fakhru'l-Razi, A. Atieh, M.A., Rashid, S.A. 2007.** Multi-wall carbon nanotubes/styrene butadiene rubber (SBR) nanocomposite. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 15(3): 207–214.
- Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., Schulte, K. 2005.** Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites—a comparative study. *Compos. Sci. Technol.*, 65: 2300
- Gong, X.Y., Liu, J., Baskaran, S., Voise, R.D., Young, J.S., 2000.** Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. *Chemistry of Materials*, 12(4): 1049–1052.
- Guo, Z., Sluys, L. 2006.** Application of a new constitutive model for the description of rubber-like materials under monotonic loading. *International Journal of Solids and Structures*, 43: 2799–2819.
- Guth, E. 1945.** Theory of filler reinforcement. *Journal of Applied Physics*, 16(1): 20–25.
- Guth, E., Gold, O. 1938.** On the hydrodynamical theory of the viscosity of suspensions. *Physical Review*, 53: 322.
- Hainsworth, S. 2007.** An environmental scanning electron microscopy investigation of fatigue crack initiation and propagation in elastomers. *Polymer Testing*, 26: 60–70.
- Halpin, J.C., Tsai, S. 1967.** Effects of environmental factors on composite materials. *AFML-TR*, 67: 423.
- Hashin, Z., Rosen, B. 1964.** The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *Journal of Applied Mechanics*, 31: 223–232.
- Hernandez, M., del Mar Bernal, M., Verdejo, R., Ezquerro, T.A., Lopez ' -Manchado, M.A. 2012.** Overall performance of natural rubber/graphene nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 73: 40-46.
- Herve, E., Zaoui, A. 1993.** n-layered inclusion-based micromechanical modelling. *International Journal of Engineering Science*, 31: 1–10.
- Hirsch, A. 2002.** Functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Angewandte Chemie-International Edition*, 41(11): 1853–1859.
- Hu, H., Zhao, L., Liu, J., Liu, Y., Cheng, J., Luo, J., Liang, Y., Tao, Y., Wang, X., Zhao, J. 2012.** Enhanced dispersion of carbon nanotube in silicone rubber assisted by graphene. *Polymer*, 53(15): 3378-3385.
- Hu, C.H. et al. 2008.** Resistance-pressure sensitivity and a mechanism study of multiwall carbon nanotube networks/poly(dimethylsiloxane) composites. *Applied Physics Letters*, 93(3), 033108–33113.
- Huber, G., Vilgis, T., Heinrich, G. 1996.** Universal properties in the dynamical deformation of filled rubbers. *Journal of Physics: Condensed Materials*, 8: L409.
- Huh, S.H. 2011.** Thermal reduction of graphene oxide. *InTech Open Access Publisher*;
- Hummers, Jr W.S., Offeman, R.E. 1958.** Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 80(6): 1339.
- Islam, M.F., Rojas, E., Bergey, D.M., Johnson, A.T., Yodh, A.G. 2003.** High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano Letters*, 3(2): 269–273.
- James, H., Guth, E. 1943.** Theory of the elastic properties of rubber. *The Journal of Chemical Physics*, 11: 455–481.

- Jung, Y.C., Sahoo, N.G., and Cho, J.W. 2006.** Polymeric nanocomposites of polyurethane block copolymers and functionalized multi-walled carbon nanotubes as crosslinkers. *Macromolecular Rapid Communications*, 27(2), 126–131.
- Kamat, P.V., Thomas, K.G., Barazzouk, S., Girishkumar, G., Vinodgopal, K., Meisel, D. 2004.** Self-assembled linear bundles of single wall carbon nanotubes and their alignment and deposition as a film in a dc field. *Journal of the American Chemical Society*, 126(34): 10757–10762.
- Karger-Kocsis, J., Felhős, D., Thomann, R. 2008.** Tribological behavior of a carbon-nanofiber-modified santoprene thermoplastic elastomer under dry sliding and fretting conditions against steel. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(2): 724–730.
- Katz, E., Willner, I. 2004.** Biomolecule-functionalized carbon nanotubes: Applications in nanobioelectronics. *Chemphyschem*, 5(8): 1085–1104.
- Khan, U., May, P., O'Neill, A., Coleman, J.N. 2010.** Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane. *Carbon*, 48(14): 4035-4041.
- Khanra, P., Kuila, T., Bae, S.H., Kim, N.H., Lee, J.H. 2012.** Electrochemically exfoliated graphene using 9-anthracene carboxylic acid for supercapacitor application. *J Mater Chem*, 22(46): 24403-24410.
- Kim, H., Miura, Y., Macosko, C.W., 2010.** Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. *Chem Mater*, 22(11): 3441-3450.
- Kim, J.S., Yun, J.H., Kim, I., Shim, S.E. 2011.** Electrical properties of graphene/SBR nanocomposite prepared by latex heterocoagulation process at room temperature. *J Ind Eng Chem*, 17 (2): 325-330
- Klüppel, M., Möwes, M. M., Lang, A., Plagge, J., Wunde, M., Fleck, F., Karl, C. W. 2016.** Characterization and Application of Graphene Nanoplatelets in Elastomers, In: Stöckelhuber, K. W., Das, A., Klüppel, M. (eds.) *Designing of Elastomer Nanocomposites: From Theory to Applications*, Advances in Polymer Science, 1st ed., Springer International Publishing, Cham, Germany, 2016, pp. 319–360.
- Koerner, H., Liu, W., Alexander, M., Mirau, P., Dowty, H., Vaia, R.A., 2005.** Deformation-morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube thermoplastic polyurethane nanocomposites. *Polymer*, 46(12): 4405–4420.
- Kohjiya, S., Tosaka, M., Poompradub, S. 2006.** Visualisation of carbon black networks in rubbery matrix by skeletonisation of 3D-TEM image. *Polymer*, 47: 3298–3301.
- Konecny, P., Cerny, M., Voldanova, J., 2007.** Dynamic mechanical properties of filled styrene butadiene rubber compounds: comparison of tensile and shear data. *Polymers for Advanced Technologies*, 18: 122–127.
- Kraus, G. 1971.** Reinforcement of elastomers by carbon black. *Adv. Polym. Sci.*, 8: 115
- Kraus, G. 1984.** Mechanical losses in carbon black filled rubbers. *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia*, 39: 75–92.
- Krishnamoorti, R., Vaia, R.A. 2002.** *Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Modelling*, American Chemical Society.
- Kolodziej, M., Bokobza, L., Bruneel, J.L. 2007.** Investigations on natural rubber filled with multiwall carbon nanotubes. *Composite Interfaces*, 14(3): 215–228.
- Kuan, H.C., Ma, C.M., Chang, W.-P., Yuena, S.-M., Wu, H.-H., Lee, T.-M. 2005.** Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nano tube/waterborne polyurethane nanocomposite. *Composites Science and Technology*, 65(11–12): 1703–1710.

- Kueseng, K., Jacob, K.I. 2006.** Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes. *European Polymer Journal*, 42(1): 220–227.
- Kumar, S.K., Castro, M., Saiter, A., Delbreilh, L., Feller, J.F., Thomas, S., Grohens, Y. 2013.** Development of poly (isobutylene-co-isoprene)/reduced graphene oxide nanocomposites for barrier, dielectric and sensing applications. *Mater Lett*, 96: 109-112.
- Laiarinandrasana, L., Piques, R., Robisson, A. 2003.** Visco-hyperelastic model with internal state variable coupled with discontinuous damage concept under total Lagrangian formulation. *International Journal of Plasticity*, 19: 977–1000.
- Leblanc, J.L. 2002.** Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds. *Progress in Polymer Science*, 27: 627–687.
- Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J.** Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321(5887):385_8.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W., Hone, J. 2008.** Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385-388.
- Lee, Y.R., Raghunath, A.V., Jeong, H.M., Kim, B.K. 2009.** Properties of waterborne polyurethane/functionalized graphene sheet nanocomposites prepared by an in situ method. *Macromol Chem Phys*;210(15):1247-54.
- Lee, J.-Y., Kumar, V., Tang, X.-W., Lee, D.-J. 2017.** Mechanical and electrical behavior of rubber nanocomposites under static and cyclic strain, *Composites Science and Technology*, 142, pp. 1–9, 2017.
- Li, J., Mayau, D., Lagarrigue, V. 2008.** A constitutive model dealing with damage due to cavity growth and the Mullins effect in rubber-like materials under triaxial loading. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 56: 953–973.
- Lin, Y., Liu, K., Chen, Y., Liu, L. 2015.** Influence of graphene functionalized with zinc dimethacrylate on the mechanical and thermal properties of natural rubber nanocomposites. *Polym Compos*, 36(10): 1775-1785.
- Lin, Y., Dong, X., Liu, S., Chen, S., Wei, Y., Liu, L. 2016.** Graphene–Elastomer Composites with Segregated Nanostructured Network for Liquid and Strain Sensing Application, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(36), pp. 24143–24151, 2016.
- Liu, K., Liu, L., Luo, Y., Jia, D. 2012.** Sıvı fazda pul pul döküm yoluyla grafenle süslenmiş metal nanopartikülün bir adım sentezi. *J Mater Chem*, 22 (38): 20342-20352
- Liu, S., Tian, M., Yan, B., Yao, Y., Zhang, L., Nishi, T., Ning, N. 2015.** High performance dielectric elastomers by partially reduced graphene oxide and disruption of hydrogen bonding of polyurethanes. *Polymer*, 56: 375-384.
- Liu, Z.F., Shen, Z., Zhu, T., Hou, S., Ying, L. 2000.** Organizing single-walled carbon nanotubes on gold using a wet chemical self-assembling technique. *Langmuir*, 16(8): 3569–3573.
- Liu, K., Liu, L., Luo, Y., Jia, D. 2012.** One-step synthesis of metal nanoparticle decorated graphene by liquid phase exfoliation. *J Mater Chem*, 22(38): 20342-20352.
- Liu, X., Kuang, W., Guo, B. 2015.** Preparation of rubber/graphene oxide composites with insitu interfacial design. *Polymer*, 56: 553-562.
- Luo, Y., Zhao, P., Yang, Q., He, D., Kong, L., Peng, Z. 2014.** Fabrication of conductive elastic nanocomposites via framing intact interconnected graphene networks. *Compos Sci Technol*, 100: 143-151.
- Lopez-Manchado, M.A., Biagiotti, J., Valentini, L., Kenny, J.M. 2004.** Dynamic mechanical and raman spectroscopy studies on interaction between single-walled

carbon nanotubes and natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 92(5), 3394–3400.

Lotya, M., Hernandez, Y., King, P.J., Smith, R.J., Nicolosi, V., Karlsson, L.S., Blighe, F.M., De, S., Wang, Z., McGovern, I.T., Duesberg, G.S. Coleman, J.N. 2009. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *J Am Chem Soc*, 131(10): 3611-3620.

Lu, X., Chen, Z.F. 2005. Curved Pi-conjugation, aromaticity, and the related chemistry of small fullerenes (<C-60) and single-walled carbon nanotubes. *Chemical Reviews*, 105(10): 3643–3696.

Lu, L., Zhou, Z., Zhang, Y., Wang, S., Zhang, Y. 2007. Reinforcement of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer by multi-walled carbon nanotubes via melt mixing. *Carbon*, 45(13): 2621–2627.

Lyatskaya, Y., Balazs, A.C. 1998: Modeling the phase behavior of polymer-clay composites. *Macromolecules*, 31: 6676

Maier, P., Goritz, D. 1996. Molecular interpretation of the Payne effect. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 49: 18–21.

Malard L.M., Pimenta M.A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. 2009. Raman spectroscopy in graphene. *Phys Rep*, 473(5): 51-87.

Malas A, Hatui G, Pal P, Das CK. Synergistic effect of expanded graphite/carbon black on the physical and thermo-mechanical properties of ethylene propylene diene terpolymer. *Polym Plast Technol Eng* 2014;53(7):716_24.

Malas, A., Pal, P., Das, C.K. 2014. Effect of expanded graphite and modified graphite flakes on the physical and thermo-mechanical properties of styrene butadiene rubber/polybutadiene rubber (SBR/BR) blends. *Mater Des*, 55: 664-673.

Malas, A., Das, C.K. 2015. Effect of graphene oxide on the physical, mechanical and thermo-mechanical properties of neoprene and chlorosulfonated polyethylene vulcanizates. *Compos Part B Eng*, 79: 639-648.

Malas, A., Das, C.K. Development of modified expanded graphite-filled solution polymerized styrene butadiene rubber vulcanizates in the presence and absence of carbon black. *Polym Eng Sci*, 54(1): 33-41.

Mansoor, M., Shahid, M. 2015. Fractographic Evaluation of Crack Initiation and Growth in Al-CNTs Nanocomposite Fabricated by Induction Melting, *Acta Physica Polonica A*, 128(2-B), pp. B-276–B-278, 2015.

Matos, C.F., Galembeck, F., Zarbin, A.J. 2014. Multifunctional and environmentally friendly nanocomposites between natural rubber and graphene or graphene oxide. *Carbon*; 78: 469-479.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8): 4806-4814.

Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010;4(8):4806_14.

May, Y.W., Yu, Z.Z. 2006. Polymer Nanocomposites, *CRC Press*.

Mensah, B., Kim, S., Arepalli, S., Nah, C. 2014. A study of graphene oxide-reinforced rubber nanocomposite. *J Appl Polym Sci*, 131: 16

Mukhopadhyay, R., Auddy, K., Deuri, A.S. 2007. A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. *Polymer Engineering and Science*, 47: 1956–1974.

- Moniruzzaman, M., Winey, K. 2006.** Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39: 5194–5205.
- Monte, S.J. 2005** Titanate coupling agents. In: Xanthos, M. (ed.) *Functional Fillers for Plastics*. Wiley-VCH Verlag GmbH
- Mori et, T., Tanaka, K. 1973.** Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica et Materialia*, 21: 597–629
- Nair R.R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K.S., Booth T.J., Stauber T, Peres, N.M.R., Geim, A.K., 2008.** Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881): 1308.
- Nakashima, N., Tomonari, Y., Murakami, H. 2002.** Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion. *Chemistry Letters* (6): 638–639.
- Nawaz, K., Khan, U., Ul-Haq, N., May, P., O’Neill, A., Coleman, J.N. 2012.** Observation of mechanical percolation in functionalized graphene oxide/elastomer composites. *Carbon*, 50(12): 4489-4494.
- Ni, Z.H., Wang, H.M., Kasim, J., Fan, H.M., Yu, T., Wu, Y.H., Y.P., Feng, Shen, Z.X. 2007.** Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Lett*, 7(9): 2758-2763.
- Niyogi, S., Hamon, M.A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, P., Sen, R., Itkis, M.E., Haddon, R.C. 2002.** Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Accounts of Chemical Research*, 35(12): 1105–1113.
- Novak, I., Krupa, I. 2004.** Electro-conductive resins filled with graphite for casting applications. *Eur. Polym. J.*, 40: 1417
- Novoselov, K.S.A., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., Dubonos, S.V., Firsov, A.A. 2005.** Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438(7065):197-200.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V. 2004.** Electric field in atomically thin carbon films., *Science*, 306: 666–669.
- Novoselov K.S.A, Geim A.K, Morozov S, Jiang D, Katsnelson M, Grigorieva I, et al.** Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 2005;438 (7065):197_200.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.A., Grigorieva, V., Firsov, A.A. 2004.** Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696): 666-669.
- Novoselov, K. S., Fal’ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., Kim, K. 2012.** A roadmap for graphene, *Nature*, 490(7419), pp. 192–200, 2012.
- Ogden, R., Roxburgh, D. 1999.** A pseudo-elastic model for the Mullins effect in filled rubber. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 455: 2861–2877.
- Ouali, N., Cavaille, J.Y., Perez, J. 1991.** Elastic, viscoelastic and plastic behavior of multiphase polymer blends. *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 16: 5560–5572.
- O’Connell, M.J., Bachilo, S.M., Huffman, C.B., Moore, V.C., Strano, M.S., Haroz, E.H., Rialon, K.L., Boul, P.J., Noon, W.H., Kittrell, C., Ma, J., Hauge, R.H., Weisman, R.B., Smalley, R.E. 2002.** Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297 (5581): 593–596.
- Ozbas, B., O’Neill C.D., Register, R.A., Aksay, I.A., Prud’homme, R.K., Adamson D.H. 2012.** Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets. *J Polym Sci Part B Polym Phys*. 50(13): 910-916.

- Paszkievicz, S., Szymczyk, A., Spitalsky, Z., Mosnacek, J., Kwiatkowski, K., Roslaniec, Z. 2014.** Structure and properties of nanocomposites based on PTT-block-PTMO copolymer and graphene oxide prepared by in situ polymerization. *Eur Polym J*, 50: 69-77.
- Payne, A.R. 1965.** Effect of dispersion on the dynamic properties of filler-loaded rubbers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 9: 2273
- Pinnavaia, T.J., Beall, G. 2001.** Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley.
- Potts, J.R., Dreyer, D.R., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S. 2011.** Graphene-based polymer nanocomposites. *Polymer*, 52(1): 5-25.
- Potts, J.R., Shankar, O., Du, L., Ruoff, R.S. 2012.** Processing morphology property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposites. *Macromolecules*, 45(15): 6045-6055.
- Rao, A.M. Richter, E., Bandow, S., Chase, B., Eklund, P.C., Williams, K.A., Fang, S., Subbaswamy, K.R., Menon, M., Thess, A., Smalley, R.E., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S. 1997.** Diameter-selective Raman scattering from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275(5297): 187-191.
- Ray, S.S., Okamoto, M. 2003.** Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11): 1539-1641.
- Rivlin, R. 1948.** Large elastic deformations of isotropic materials. I. Fundamental concepts. *Philosophical transactions of the royal society A*, 240: 459-490.
- Ruan, G., Sun, Z., Peng, Z., Tour, J.M. 2011.** Growth of graphene from food, insects, and waste. *ACS Nano*, 5(9): 7601-7607.
- Rubinstein, M., Panyukov, S. 2002.** Elasticity of polymer networks. *Macromolecules*, 35, 6670.
- Sadasivuni, K.K., Saiter, A., Gautier, N., Thomas, S., Grohens, Y. 2013.** Effect of molecular interactions on the performance of poly (isobutylene-co-isoprene)/graphene and clay nano-composites. *Colloid Polym Sci*, 291(7): 1729-1740.
- Sadasivuni, K.K., Ponnamma, D., Thomas, S., Grohens, Y. 2014.** Evolution from graphite to graphene elastomer composites. *Prog Polym Sci*, 39(4): 749-780.
- Sahoo, N.G. et al. 2006.** Effect of functionalized carbon nanotubes on molecular interaction and properties of polyurethane composites. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207(19), 1773-1780.
- Schadler, L.S., Giannaris, S.C., Ajayan, P.M. 1998.** Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Appl. Phys. Lett.*, 73: 3842
- Schaefer, D.W., Justice, R.S. 2007.** How nano are nanocomposites. *Macromolecules*, 40: 501
- Schniepp, H.C., Li, J.L., McAllister M.J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D.H., Prud'homme, R.K., Car, R., Saville, D.A. Aksay, I.A. 2006.** Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B*, 110(17): 8535-8539.
- Schopp, S., Thomann, R., Ratzsch, K.F., Kerling, S., Altstadt, V., Mulhaupt, R. 2014.** Functionalized graphene and carbon materials as components of styrene-butadiene rubber nanocomposites prepared by aqueous dispersion blending. *Macromol Mater Eng*, 299(3): 319-329.
- Sen, R., Zhao, B., Perea, D., Itkis, M.E., Hu, H., Love, J., Bekyarova, E., Haddon, R.C. 2004.** Preparation of single-walled carbon nanotube reinforced polystyrene and polyurethane nanofibers and membranes by electrospinning. *Nano Letters*, 4(3): 459-464.

- Sengupta, R., Chakraborty, S., Bandyopadhyay, S., Dasgupta, S., Shanmugharaj, A.M., Bae, J.H., Lee, K.Y., Noh, W.H., Lee, S.H., Ryu, S.H., 2007.** Physical and chemical characteristics of multiwalled carbon nanotubes functionalized with aminosilane and its influence on the properties of natural rubber composites. *Composites Science and Technology*, 67(9): 1813–1822.
- Shi, X., Lian, C., Shang, Y., Zhang, H. 2015.** Evolution of the dynamic fatigue failure of the adhesion between rubber and polymer cords, *Polymer Testing*, 48, pp. 175–182, 2015.
- Sinnott, S.B. 2002.** Chemical functionalization of carbon nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2(2): 113–123.
- Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S.** Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci* 2011;56(8):1178_271.
- Song K. 2014.** Customizing fiber spinning approaches for polymer/nano-carbon composites. *Northeastern University*.
- Song, N.J., Chen, C.M., Lu, C., Liu, Z., Kong, Q.Q., Cai, R. 2014.** Thermally reduced graphene oxide films as flexible lateral heat spreaders. *J Mater Chem A*, 2(39): 16563-16568.
- Song, S.H., Kim, J.M., Park, K.H., Lee, D.J., Kwon, O.S., Kim, J., Yoonb, H., Chena, X. 2015.** High performance graphene embedded rubber composites. *RSC Adv*, 5(99): 81707-81712.
- Sui, G., Zhong, W., Yang, X., Zhao, S. 2007.** Processing and material characteristics of a carbon-nanotube-reinforced natural rubber. *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(9): 1020–1026.
- Sun, Y.P., Fu, K., Lin, Y., Huang, W. 2002.** Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts of Chemical Research*, 35(12): 1096–1104.
- Stanier, D.C., Patil, A.J., Sriwong, C., Rahatekar, S.S., Ciambella, J. 2014.** The reinforcement effect of exfoliated graphene oxide nanoplatelets on the mechanical and viscoelastic properties of natural rubber. *Compos Sci Technol*, 95: 59-66.
- Staudenmaier, L. 1898.** Verfahren zur darstellung der graphitsaure. *Ber Dtsch Chem Ges*, 31(2): 1481-1487.
- Takayanagi, M., Imada, K., Tisato, K. 1966.** Mechanical properties and fine structure of drawn polymers. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 15: 263–280.
- Tandon, G., Weng, G. 1984.** The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. *Polymer Composites*, 5: 327–333.
- Tandon, G.P., Weng, G.J. 1984.** The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. *Polym. Compos.*, 5: 327
- Tang, Z., Wu, X., Guo, B., Zhang, L., Jia, D. 2012.** Preparation of butadiene styrene vinyl pyridine rubber graphene oxide hybrids through co-coagulation process and in situ interface tailoring. *J Mater Chem*, 22(15): 7492-7501.
- Tang, Z., Zhang, L., Feng, W., Guo, B., Liu, F., Jia, D. 2014.** Rational design of graphene surface chemistry for high-performance rubber/graphene composites. *Macromolecules*, 47(24): 8663-8673.
- Tasis, D., Tagmatarchis, N., Georgakilas, V., Prato, M. 2003.** Soluble carbon nanotubes. *Chemistry-a European Journal*, 9(17): 4001–4008.
- Teh, P.L., Ishak, Z.M., Hashim, A.S., Karger-Kocsis, J., Ishiaku, U.S. 2004.** Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber organoclay nanocomposites. *Eur Polym J*, 40(11): 2513-2521.

- Termonia, Y. 1990.** Molecular model for the mechanical properties of elastomers. 2. Synergic effects in bimodal cross-linked networks. *Macromolecules*, 23: 1481–1483.
- Terrones, M. 2003.** Science and technology of the twenty-first century: Synthesis, properties and applications of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 33: 419–501.
- Theng, B.K.G., 1979.** Formation and properties of clay-polymer complexes. *Amsterdam/Oxford/New York: Elsevier Scientific Publishing Company*, 362.
- Thostenson, E.T., Ren, Z.F., and Chou, T.W. 2001.** Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61(13): 1899–1912.
- Thostenson, E.T., Chou, T.W. 2003.** On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modelling and characterization. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 36: 573
- Tian, M., Zhang, J., Zhang, L., Liu, S., Zan, X., Nishi, T., Ning, N. 2014.** Graphene encapsulated rubber latex composites with high dielectric constant, low dielectric loss and low percolation threshold. *J Colloid Interface Sci*, 430: 249-256.
- Toker, D., Azulay, D., Shimoni, N., Balberg, I., Millo, O. 2003.** Tunneling and percolation in metal-insulator composite materials. *Phys Rev B*, 68(4): 041403.
- Treloar, L. 1976.** The Physics of Rubber Elasticity, *Oxford University Press*, Oxford.
- Tsai, S., Pagano, N. 1968.** Invariant Properties of Composite Materials, Composite Materials Workshop, *Technomic, Stanford*.
- Tscheschel, A., Lacayo, J., and Stoyan, D. 2005.** Statistical characterization of TEM images of silica-filled rubber. *Journal of Microscopy*, 217: 75–82.
- Tung, V.C., Allen, M.J., Yang, Y., Kaner, R.B. 2009.** High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nat Nanotechnol*, 4(1): 25-29.
- Utracki, L.A. 2004.** Clay-containing Polymeric Nanocomposites, Rapra Technology Limited.
- Van es, M. 2001.** Polymer-Clay Nanocomposites: The Importance of Particle Dimensions, Ph. D. Thesis, *Technische Universiteit Delft*.
- Van deWall, A., Tricot, C., Gerspacher, M. 1996.** Modeling of the carbon black reinforcement mechanism in elastomers. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 49: 172–179.
- Varghese TV, Kumar HA, Anitha S, Ratheesh S, Rajeev RS, Rao VL. 2013.** Reinforcement of acrylonitrile butadiene rubber using pristine few layer graphene and its hybrid fillers. *Carbon*, 61: 476-486.
- Viculis, L.M., Mack, J.J., Mayer, O.M., Hahn, H.T., Kaner, R.B. 2005.** Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *J Mater Chem*, 15(9): 974-978.
- Wakabayashi, K., Pierre, C., Dikin, D.A., Ruoff, R.S., Ramanathan, T., Brinson, L.C., Torkelson, J.M. 2008.** Polymer-graphite nanocomposites: effective dispersion and major property enhancement via solid-state shear pulverization. *Macromolecules*, 41(6): 1905-1908.
- Wang, Z., Nelson, J.K., Hillborg, H., Zhao, S., Schadler, L.S. 2012.** Nonlinear conductivity and dielectric response of graphene oxide filled silicone rubber nanocomposites. In: Electrical insulation and dielectric phenomena (CEIDP), *Annual Report Conference on IEEE*, 40-43
- Wang, Y., Wu, Y., Zhang, H., Zhang, L., Wang, B., Wang, Z. 2004.** Free volume of montmorillonite/styrene-butadiene rubber nanocomposites estimated by positron

annihilation lifetime spectroscopy. *Macromolecular Rapid Communications*, 25: 1973–1978.

Wang, Y., Wu, Y., Zhang, H., Zhang, L., Yang, J. 2005. Structure and properties of strain-induced crystallization rubber-clay nanocomposites by co-coagulating the rubber latex and clay aqueous suspension. *Journal of Applied Polymer Science*, 96: 318–323.

Wang, J.D. Y.F., Zhu, X.W., Zhou, G., Sui, Liang, J. 2006. Preparation and mechanical properties of natural rubber powder modified by carbon nanotubes. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(6): 4697–4702.

Wei J, Jacob S, Qiu J. 2014. Graphene oxide-integrated high-temperature durable fluoroelastomer for petroleum oil sealing. *Compos Sci Technol*, 92: 126-133.

Wei, J., Qiu, J. 2014. Allyl-functionalization enhanced thermally stable graphene/fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer*; 55(16): 3818-3824.

Wong, M., Paramsothy, M., Xu, X.J., Ren, Y., Li, S., Liao, K. 2003. Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface. *Polymer* 44, 7757

Wypych, G. 2000. Handbook of Fillers, *Chemtec Publishing*.

Wu, P., Van der Giessen, E. 1992. On improved 3-D non-Gaussian network models for rubber elasticity. *Mechanics Research Communication*, 19, 427–433.

Wu, J., Huang, G., Li, H., Wu, S., Liu, Y., Zheng, J. 2013. Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content. *Polymer*, 54(7): 1930-1937.

Wu, J., Xing, W., Huang, G., Li, H., Tang, M., Wu, S., Liu, Y. 2013. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. *Polymer*, 54(13): 3314-3323.

Xia, H.S. et al. 2006. Poly(propylene glycol)-grafted multi-walled carbon nanotube polyurethane. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207(21), 1945–1952.

Xiang, J., Drzal, L.T. 2011. Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper. *Carbon*, 49(3): 773-778.

Xiong, X., Wang, J., Jia, H., Fang, E., Ding, L. 2013. Structure, thermal conductivity, and thermal stability of bromobutyl rubber nanocomposites with ionic liquid modified graphene oxide. *Polym Degrad Stabil*, 98(11): 2208-2214.

Xing, W., Wu, J, Huang, G., Li, H., Tang, M., Fu, X. 2014. Enhanced mechanical properties of graphene/natural rubber nanocomposites at low content. *Polym Int*, 63(9): 1674-1681.

Xing W, Tang M, Wu J, Huang G, Li H, Lei Z, Fu, X., Li. H., 2014. Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method. *Compos Sci Technol*, 99: 67-74.

Yan, D., Zhang, H.B., Jia, Y., Hu, J., Qi, X.Y., Zhang, Z., Yu, Z.Z. 2012. Improved electrical conductivity of polyamide 12/graphene nanocomposites with maleated polyethylene-octene rubber prepared by melt compounding. *ACS Appl Mater Interfaces*, 4(9): 4740-4745.

Yan, W., Sun, S., Bao, J., Gao, C. 2014. Hydrothermal Synthesis of CaIn₂S₄-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Increased Photocatalytic Performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (15): 12877–12884

Yang, H., Liu, P., Zhang, T., Duan, Y., Zhang, J. 2014. Fabrication of natural rubber nanocomposites with high graphene contents via vacuum-assisted self-assembly. *RSC Adv*, 4(53): 27687-27690.

Yurekli, K., Mitchell, C.A., Krishnamoorti, R. 2004. Small-angle neutron scattering from surfactant-assisted aqueous dispersions of carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 126(32): 9902–9903.

- Zhan, Y., Wu, J., Xia, H., Yan, N., Fei, G., Yuan, G. 2011.** Dispersion and exfoliation of graphene in rubber by an ultrasonically-assisted latex mixing and in situ reduction process. *Macromol Mater Eng*, 296(7): 590-602.
- Zhan, Y., Lavorgna, M., Buonocore, G., Xia, H. 2012.** Enhancing electrical conductivity of rubber composites by constructing interconnected network of self-assembled graphene with latex mixing. *J Mater Chem*, 22(21): 10464-10468.
- Zhang, Y., Tan, Y.W., Stormer, H.L., Kim, P., 2005.** Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065): 201-204.
- Zhang, J., Yang, H., Shen, G., Cheng, P., Zhang, J., Guo, S. 2010.** Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chem Commun*, 46 (7): 1112-1114.
- Zhang, H.B., Wang, J.W., Yan, Q., Zheng, W.G., Chen, C., Yu, Z.Z. 2011.** Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. *J Mater Chem*, 21(14): 5392-5397.
- Zhang, Y., Pan, C. 2012.** Measurements of mechanical properties and number of layers of graphene from nano-indentation. *Diam Relat Mater*, 24: 1-5.
- Zhang, Y., Zhang, L., Zhou, C. 2013.** Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Acc Chem Res*, 46(10): 2329-2339.
- Zhao, Q., Tannenbaum, R., Jacob, K.J. 2006.** Carbon nanotubes as Raman sensors of vulcanization in natural rubber. *Carbon*, 44(9): 1740-1745.
- Zhou, X.W., Zhu, Y., Gong, Q., Liang J. 2006.** Preparation and properties of the powder SBR composites filled with CNTs by spray drying process. *Materials Letters*, 60(29-30): 3769-3775.
- Zhou, X.W., Zhu, Y.F., Liang, J. 2007.** Effects of the vulcanizing reagent addition on the properties of CNTs/ SBR powder composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 106(3): 1836-1841.
- Zhou, X.W., Zhu, Y.F., Liang, J. 2007.** Preparation and properties of powder styrene-butadiene rubber composites filled with carbon black and carbon nanotubes. *Materials Research Bulletin*, 42(3): 456-464.
- Zhou, Y., Ge, L., Fan, N., Dai, L., Xia, M. 2018.** Cure characteristics, mechanical, thermal, and coloring properties of natural rubber / dye-loaded shell powder composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 135(4), pp. 45750, 2018.
- Zhu, J., Yudasaka, M., Zhang, M., Kasuya, D., Iijima, S. 2003.** Surface modification approach to the patterned assembly of single-walled carbon nanomaterials. *Nano Letters*, 3(9): 1239-1243.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S. 2010.** Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Adv Mater*, 22(35): 3906-3924.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hasan KASIM
Doğum Yeri ve Tarihi : BURSA / 01.11.1976
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu

Lise : Bursa Erkek Lisesi, 2007
Lisans : Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Makine Mühendisliği Bölümü, (2008-2012)
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Makina Mühendisliği , Mekanik Ana Bilim Dalı, 2014

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : Pega Otomotiv San. ve Tic. A.Ş.

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

Yayınları :

Kapucu O.A., Kasım H., Can Y., Yazıcı M. 2018. Experimental Investigation on Fatigue Life of Cord-Rubber Composites. *European Journal of Science and Technology*, Special Issue, pp16-21. ISSN:2148-2683

Kasım H., Yazıcı M. 2018. Electrical Properties of Graphene/ Natural Rubber Nanocomposites Coated Nylon 6.6 Fabric under Cyclic Loading. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, <https://doi.org/10.3311/PPch.12122>.