

**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMOPLASTİK ELASTOMER ESASLI KOMPOZİTLERİN  
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eren AYDEMİR**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**OCAK 2018**



**YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERMOPLASTİK ELASTOMER ESASLI KOMPOZİTLERİN  
MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Eren AYDEMİR  
145101005**

**Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı**

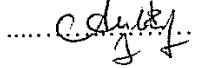
**Polimer Mühendisliği Programı**


**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hatice Aylın KARAHAN TOPRAKÇI**

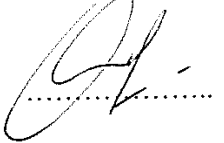
**OCAK 2018**



YALOVA Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün **145101005** numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Eren AYDEMİR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**Termoplastik Elastomer Esaslı Kompozitlerin Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi**" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** Yrd. Doç. Dr. Hatice Aylin KARAHAHAN TOPRAKÇI  
Yalova Üniversitesi 

**Jüri Üyeleri :** Yrd. Doç. Dr. Hatice Aylin KARAHAHAN TOPRAKÇI  
Yalova Üniversitesi 

Yrd. Doç.Dr. Ömer Sait Taşkın  
İstanbul Üniversitesi 

Yrd. Doç.Dr.Mithat Çelebi  
Yalova Üniversitesi 

**Teslim Tarihi : 22 Aralık 2017**

**Savunma Tarihi : 24 Ocak 2018**



## ÖNSÖZ

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

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

Jüri üyelerim sayın Yrd. Doç.Dr.Ömer Sait Taşkın ve Yrd. Doç.Dr. Mithat Çelebi hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince, her zaman maddi ve manevi desteğini esirgemeyen sevgili babam Halil İbrahim AYDEMİR, annem Mevlüde AYDEMİR ve kardeşim Sena AYDEMİR' e ve son olarak değerli dostlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmamın indirgenmiş grafen oksit/SEBS kompozit kısmı **115E016** nolu TUBİTAK projesi desteği ile, karbon nanofiber/SEBS kompozit kısmı Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Komisyonu **2017/YL/0011** numaralı projesi desteği ile gerçekleştirilmiştir. Her iki kuruma da teşekkürlerimizi sunarız.

Ocak 2018

Eren AYDEMİR  
(KİMYAGER)





# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
KISALTMA LİSTESİ .....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1.GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Tezin Amacı .....	1
<b>2. TEORİK BİLGİ .....</b>	<b>3</b>
2.1 Termoplastik Elastomerler .....	3
2.1.1 TPE sentezi ve işlenmesi .....	7
2.1.2 TPE uygulama alanları .....	8
2.2 SEBS in Yapısı .....	8
2.3 Polimer Esaslı Kompozitlerde Kullanılan Bazı Karbon Esaslı Dolgu Maddeleri.....	9
2.3.1 Grafit.....	10
2.3.2 Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit .....	11
2.3.3 Karbon Nanolifleri.....	22
<b>3. GRAFİT ve TÜREVLERİNİ İÇEREN MEKANİK ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER.....</b>	<b>25</b>
3.1.Termoplastik Kompozitler .....	25
3.2 Elastomerik Kompozitler .....	27
3.3 Termoplastik Elastomer Esaslı Kompozitler.....	31
<b>4. GRAFEN ve TÜREVLERİNİ İÇEREN MEKANİK ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER.....</b>	<b>35</b>
4.1 Termoplastik Kompozitler .....	35
4.2 Elastomerik Kompozitler .....	38
4.3 Termoplastik Elastomer Esaslı Kompozitler.....	39
<b>5. KARBON NANOLİF İÇEREN MEKANİK ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER.....</b>	<b>43</b>
<b>6. MALZEME ve DENEYSEL YÖNTEM .....</b>	<b>53</b>
6.1 Kullanılan Malzemeler .....	53
6.2 Yöntemler .....	54
6.2.1 İndirgenmiş grafen oksit sentezi.....	54
6.2.2 Grafit/iGO/CNF polimer kompozitlerde kullanılan çözeltilerinin hazırlanması.....	54
6.2.3 Kompozit filmlerin hazırlanması.....	56
6.3 Karakterizasyon.....	56
6.3.1 Moleküler ağırlığın belirlenmesi .....	56
6.3.2 Eriyik akış indeksinin tespit edilmesi.....	56
6.3.3 Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM).....	57

6.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	57
6.3.5 Film kalınlığının ölçülmesi.....	58
6.3.6 Mekanik karakterizasyon.....	58
<b>7. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>61</b>
7.1 İndirgenmiş Grafen Oksit Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	61
7.2 Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	62
7.2.1 Grafit içeren kompozitler.....	62
7.2.2 iGO içeren kompozitler .....	69
7.2.3 CNF içeren kompozitler .....	75
<b>8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>83</b>
8.1 Sonuç .....	83
8.2 Öneriler.....	84
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>85</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>91</b>



## KISALTMA LİSTESİ

<b>TPE</b>	:Termoplastik elastomer
<b>SEBS</b>	:Poli(stiren-etilen-bütülen-stiren)
<b>GO</b>	:Grafen oksit
<b>YYPE</b>	:Yüksek yoğunluklu polietilen
<b>iGO</b>	:İndirgenmiş grafen oksit
<b>BS</b>	:Bütadien-b-stiren
<b>SIS</b>	:Poli(stiren-b-isopren-b-stiren)
<b>SBS</b>	:Poli(stiren-bütadien-stiren)
<b>SIBS</b>	:Poli(stiren-izopren-bütadien-stiren)
<b>TPU</b>	:Termoplastik poliüretan
<b>PS</b>	:Polistiren
<b>CNT</b>	:Karbon nanotüp
<b>CNF</b>	:Karbon nanolif
<b>CB</b>	:Karbon siyahı
<b>NMR</b>	:Nükleer manyetik rezonans
<b>XRD</b>	:X ışını kırınımı
<b>GONR</b>	:Grafen oksit nano şerit
<b>HGO</b>	:Hummers yöntemi ile elde edilen grafen oksit
<b>HDPE</b>	:Yüksek yoğunluklu polietilen
<b>EG</b>	:Genleşmiş grafit
<b>GIC</b>	:Grafit interkale kompozit
<b>NBR</b>	:Nitril bütadien kauçuk
<b>SBR</b>	:Stiren bütadien kauçuğu
<b>TEM</b>	:Geçirimli elektron mikroskopisi
<b>SEM</b>	:Taramalı elektron mikroskobu
<b>GNS</b>	:Grafen nanoplaka
<b>PVA</b>	:Poli(vinil alkol)
<b>GNP</b>	:Grafen nanoplakalar
<b>PP</b>	:Polipropilen
<b>HXNBR</b>	:Hidrojenlenmiş karboksilatlı nitril bütadien kauçuk
<b>VGCNF</b>	:Kimyasal buhar çökelme yöntemi ile üretilen karbon nanolif



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 2.1</b> Bazı TPE lerin geçiş sıcaklıkları .....	6
<b>Çizelge 2.2</b> Farklı methodlarla hazırlanmış kurutulmuş grafen oksitin karşılaştırılması .....	18
<b>Çizelge 2.3</b> Farklı sıcaklıklarda hazırlanan numunelerin elemental analizi .....	21
<b>Çizelge 4.1</b> HO-SBS ve nanokompozitlerin mekanik özellikleri .....	40
<b>Çizelge 5.1</b> PU ve PU-CNF nanokompozitlerinin gerilim özellikleri .....	50
<b>Çizelge 6.1</b> iGO sentezinden kullanılan kimyasallar .....	53
<b>Çizelge 7.1</b> SEBS-A polimerini içeren grafit kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri.....	66
<b>Çizelge 7.2</b> SEBS-B polimerini içeren grafit kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri.....	67
<b>Çizelge 7.3</b> SEBS-A polimerini içeren iGO kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri .....	72
<b>Çizelge 7.4</b> SEBS-B polimerini içeren iGO kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri.....	73
<b>Çizelge 7.5</b> SEBS-A polimerini içeren CNF kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri.....	78
<b>Çizelge 7.6</b> SEBS-B polimerini içeren CNF kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri.....	79



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1 Termoplastiklerin rijit ve elastik bölgelerinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 2.2 SEBS blok kopolimerinin şematik gösterimi .....	6
Şekil 2.3 Termoplastiküretanların rijit ve elastik bölgelerinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 2.4 SEBS blok kopolimerinin yapısı . .....	9
Şekil 2.5 Grafitin SEM görüntüsü .....	11
Şekil 2.6 Grafitin tabakalı yapısı .....	11
Şekil 2.7 Scholz-Boehm ve Nakajima-Matsuo grafit oksit modelleri .....	12
Şekil 2.8 Günümüzdeki GO yapılarında grafitik taban düzlemi yapılarının çevresinde karboksilik asit varlığı veya yokluğuyla ilgili belirsizliği belirten Lerf-Klinowski modeli .....	13
Şekil 2.9 (a) Kümelenmiş indirgenmiş grafit oksit tabakalarının SEM görüntüsü (b) 2nm'lik bir kıvrımda üst sınır kalınlığına sahip tabakalar.....	14
Şekil 2.10 Grafitten grafit oksit sentezi ve kurutulması.....	19
Şekil 2.11 Genişletilmiş grafitte SEM görüntüsü .....	20
Şekil 2.12 (a) Bir karbon nanolif sarmalının SEM görüntüsü (b) CNF iplikçiklerinin bir kısmının genişlemesi (c) çubuk benzeri yapıdaki karbon nanoliflerin TEM görüntüsü.....	23
Şekil 3.1 PE/GG/YYPE kompozitlerinin dolgu maddesi miktarına bağlı a) mukavemet b) elastik modül değerleri .....	26
Şekil 3.2 PS ile genişletilmiş grafit kompozitin çekme mukavemetinin grafit içeriğine bağlı değişimi .....	27
Şekil 3.3 a) Düzenli grafit b) alt mikrometer grafit c) genişletilmiş grafit d) küresel grafit .....	28
Şekil 3.4 Vulkanizatların gerilim-gerinim grafikleri (a) 20 phr dolgu maddesi (b) 40 phr dolgu maddesi; (c) 60 phr. dolgu maddesi içeriğine sahip kompozitler ....	30
Şekil 3.5 (a) SBR vulkanizatların çekme mukavemetinin farklı parçacık boyutlarına (53-150 µm) sahip grafit yüklemesiyle değişimi. (b) Farklı parçacık boyutlarına (53-150 µm) sahip grafit yüklemesi ile SBR vulkanizatların kopma uzamasının değişimi .....	31
Şekil 3.6 (a) kütlece % 1 xGnPs, (b) kütlece % 3 xGnPs, (c) kütlece % 5 xGnPs, (d) kütlece % 10 xGnPs, (e) kütlece % 20 wt xGnPs içeren, SEBS / xGnPs nanokompozitlerinin kırılmış yüzeyinin FESEM görüntüleri.....	32
Şekil 3.7 (a) kütlece% 0 xGnPs ile, (b) kütlece % 1 xGnPs ile, (c) kütlece % 3 xGnPs ile, (d) kütlece % 5 xGnPs ile (e) kütlece % 10 xGnPs, (f) kütlece % 20 xGnPs ve (g) kütlece % 40 xGnPs ler için stress-strain eğrileri. ....	32
Şekil 4.1 (a) Farklı GO ağırlık yüklemeleri ile grafit / PVA nanokompozitlerin temsil ettiği stres-gerinim davranışı (b) nanokompozit filmlerin deneysel Young modülü, Halpin-Tsai modelinden elde edilen hesaplanan veriler, GO tabakalarının polimer matrisi boyunca 3D ağ olarak rastgele dağılmış olduğu hipotezi ve Halpin-Tsai modeli ile elde edilen hesaplanan veriler hipotez altında GO Kompozit filmin yüzeyine paralel hizalanan tabakalar .....	36

<b>Şekil 4.2</b> (a) Elastik modulün ve çekme dayanımının GNP'nin kütle kesrine bağlılığı (b) Gerilme dayanımının GNP'nin kütle kesrine bağlılığı.....	37
<b>Şekil 4.3</b> PP/xGnP kompozitlerin mekanik özellikleri .....	38
<b>Şekil 4.4</b> Farklı GO hacim oranına sahip GO / HXNBR kompozitler için stres-gerinim davranışı. ....	39
<b>Şekil 4.5</b> HO-SBS ve bunların nanokompozitlerinin gerilim uzama eğrisi.....	40
<b>Şekil 4.6</b> a) grafen dolgularındaki gerinim öncesi gerilim grafiği b) grafen/SIS kompozit gerinim öncesi gerilim grafiği c) grafen/SIS kompozit gerinim öncesi gerilim/zaman grafiği d) grafen/SIS kompozit gerinim öncesi zaman grafiği .....	42
<b>Şekil 5.1</b> (a)yüksek ve (b)düşük viskoziteli epoksi kompozitleri için VGCNF yüklemesinin bir fonksiyonu olarak temsil eden gerilme-uzama eğrileri. ....	44
<b>Şekil 5.2</b> Yüksek ve düşük viskoziteli epoksi kompozitlerin (a) gerilme mukavemeti ve (b) Elastik modülüne CNF konsantrasyonunun etkisi. ....	45
<b>Şekil 5.3</b> CNF'nin (%ağırlıkça)içeriğinin bir fonksiyonu olarak, gerilme-uzama davranışı PVC-50 (50/50 PVC / DOS) ve kompozitin SEM görüntüsü, PVC matrisindeki CNF'lerin takviye edici etkisi .....	47
<b>Şekil 5.4</b> (a) PVC-50 için PVC / DOS oranları ve çeşitli CNF içeriğine sahip plastisol kompozitlerin gerilme mukavemetinin değişimi (b) 50/50 PVC / DOS oranı için çeşitli PVC matrisler için çekme mukavemetinin karşılaştırılması.....	48
<b>Şekil 5.5</b> Çeşitli CNF içeriğine sahip plastisol kompozitlerinin başlangıç modüllerinin ve a) PVC-41 için PVC / DOS oranları değişimi b) 50/50 PVC / DOS oranı için çeşitli PVC matrisleri için başlangıç modülünün karşılaştırılması.....	49
<b>Şekil 5.6</b> PU / CNF nanokompozit hazırlanma şeması .....	50
<b>Şekil 5.7</b> PU matrisinin ve PU-CNF nano kompozitlerinin gerilim-uzama değerleri.....	51
<b>Şekil 6.1</b> Modifiye Humers yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit eldesi. ....	54
<b>Şekil 6.2</b> Yüksek deformasyonlu planetary çalkalama ve karıştırma cihazı.....	55
<b>Şekil 6.3</b> Çözeltilerin hazırlanması ve kompozitlerin film haline getirilmesi. ....	55
<b>Şekil 6.4</b> Sıcaklık kontrollü manuel pres cihazı.....	56
<b>Şekil 6.5</b> Eriyik akış indeksi cihazı.....	57
<b>Şekil 6.6</b> Dijital kalınlık ölçme cihazı.....	58
<b>Şekil 6.7</b> Basma-çekme cihazı .....	59
<b>Şekil 7.1</b> iGO'ya ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri. ....	61
<b>Şekil 7.2</b> iGO'ya ait TEM görüntüsü .....	62
<b>Şekil 7.3</b> a) Grafit içeren SEBS-A polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği .....	63
<b>Şekil 7.4</b> a)Grafit içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri.....	64
<b>Şekil 7.5</b> a) Grafit içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül.....	65
<b>Şekil 7.6</b> % 25 grafit/SEBS-A kompozit. ....	68
<b>Şekil 7.7</b> % 25 grafit/SEBS-B kompozit.....	69



<b>Şekil 7.8</b> a) iGO içeren SEBS-A polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği b) iGO içeren SEBS-B polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği .....	69
<b>Şekil 7.9</b> a) iGO içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri b) iGO içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri .....	70
<b>Şekil 7.10</b> a) iGO içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül b) iGO içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül.....	71
<b>Şekil 7.11</b> % 25 iGO/SEBS-A kompozit .....	74
<b>Şekil 7.12</b> % 25 grafit/SEBS-B kompozit .....	74
<b>Şekil 7.13</b> a) Karbon nanolif SEBS-A polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği .....	75
<b>Şekil 7.14</b> a) Karbon nanolif içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri b) Karbon nanolif SEBS-B polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri....	76
<b>Şekil 7.15</b> a) Karbon nanolif içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül b) Karbon nanolif SEBS-B polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül.....	77
<b>Şekil 7.16</b> a) % 1, b)%3, c)%5, d) %7 CNF/SEBS-A kompozit. ....	81
<b>Şekil 7.17</b> a) % 1, b)%3, c)%5, d) %7 CNF/SEBS-B kompozit.....	82



## TERMOPLASTİK ELASTOMER ESASLI KOMPOZİTLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

### ÖZET

Gelişen teknoloji ile birlikte polimer teknolojisinde de her geçen gün önemli yenilikler ortaya çıkmaktadır. Bu yeniliklerle birlikte polimerlerin çeşitliliği artmış ve özellikleri geliştirilmiştir. Gelişen özellikler polimerlerin kullanım alanlarını yaygınlaştırmıştır. Son yıllarda geri dönüştürülebilirliği, işleme kolaylığı, mekanik özellikleri ve esnek yapısıyla termoplastik elastomerler (TPE) birçok çalışma için en uygun polimerlerden biri haline gelmiştir. Termoplastik elastomerlerden olan olan poli(stiren-etilen-bütillen-stiren) (SEBS) blok kopolimeri rijit stiren gruplarıyla elastik etilen-bütillen gruplarından oluşmaktadır. Elastik ve sert grupları içinde barındıran SEBS polimeri mekanik özellikler açısından birçok avantaja sahiptir. Bunların yanında yeniden ve kolay işlenme gibi özellikleri de birçok avantaj sağlamaktadır. SEBS polimerinin mekanik özelliklerini daha üst seviyeye taşıyabilmek amacıyla son zamanlarda karbon esaslı dolgu maddeleri ve SEBS ile kompozitler üretilmektedir. Bu dolgu maddelerinden grafit, indirgenmiş grafen oksit ve karbon nanolifleri mekanik özellikleri açısından dikkat çekmektedir. Bu çalışmada, grafit, indirgenmiş grafen oksit, karbon nanolif kullanılarak SEBS kompozitler üretilmiştir. Grafit ve karbon nanolif satın alınmış fakat indirgenmiş grafen oksit laboratuvarında üretilmiştir. Grafitten modifiye Hummers methodu kullanarak indirgenmiş grafen oksit elde edilmiştir. Polimer matris olarak iki farklı SEBS polimeri kullanılmıştır. Kütlece farklı oranlarda dolgu maddesi kullanılarak kompozitler hazırlanmıştır. Üretilen filmlerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskobu ile, mekanik özellikleri ise çekme cihazında karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonunda elde edilen verilere göre, polimer esaslı kompozitlerin mekanik özellikleri hem polimer matris hem de kullanılan dolgu maddesinden etkilenmektedir.



# **INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOPLASTIC ELASTOMER BASED COMPOSITES**

## **SUMMARY**

Along with the developing technology, every day significant innovations are emerged in polymer technology. With these innovations, the diversity of the polymers has been increased and their properties have been improved. These properties extended the applications of the polymers. Recent years, thermoplastic elastomers (TPE) with good mechanical properties and elasticity that is recycled, easily processable have become one of the most feasible polymers for many research. Styren-ethylene-butylene-styrene (SEBS) block copolymer is a thermoplastic elastomer, that consists of rigid styrene and elastic ethylene-butylene groups. Since SEBS involves both rigid and elastic parts, it has a lot of advantages in terms of mechanical properties. In addition to these, there are many advantages such as recycling and easy fabrication. Recently in order to improve properties of SEBS block copolymer, SEBS composites are fabricated by using carboneous fillers. Among the carbonepus fillers, graphite, reduced graphene oxide and carbon nanofibers attract attention due to their mechanical properties. In this study, graphite, reduced graphene oxide and carbon nanofibers/SEBS composites were fabricated. Graphite and carbon nanofibers were bought, reduced graphene oxide was fabricated in the laboratory. Reduced graphene oxide was synthesized by using modified Hummers' Method. Obtained reduced graphene oxide was analyzed by scanning electron microscope and transmission electron microscope. Two types of SEBS with different molecular weights were used in this research. Different polymer composites were prepared based on the filler ratio. Morphology and mechanical properties of the samples were investigated by using scanning electron microscope and mechanical testing device respectively. According to the results mechanical properties of the polymer based composites are influenced by both polymer matrix and the filler material.



# 1.GİRİŞ

## 1.1 Tezin Amacı

Bu çalışmanın temel hedefi, esnek ve elastik modülü artırılmış kompozitler üretmektir. Yapılan çalışmanın bir diğer amacı da polimer çeşidinin kompozitin mekanik özelliklerine olan etkisinin araştırılmasıdır. Çalışma kapsamında S/EB oranı 20/80 olan iki farklı SEBS kullanılmıştır. Çalışmanın en önemli amaçlarından birisi de farklı boyutlardaki karbon esaslı dolgu maddelerinin polimer kompozitlerin mekanik davranışlarına ve morfolojik özelliklerine olan etkisinin incelenmesidir. Projenin bir diğer amacı da elde edilen sonuçlar dahilinde üretilen kompozitler için farklı mühendislik alanında potansiyel kullanım alanlarının belirlenmesidir.





## 2. TEORİK BİLGİ

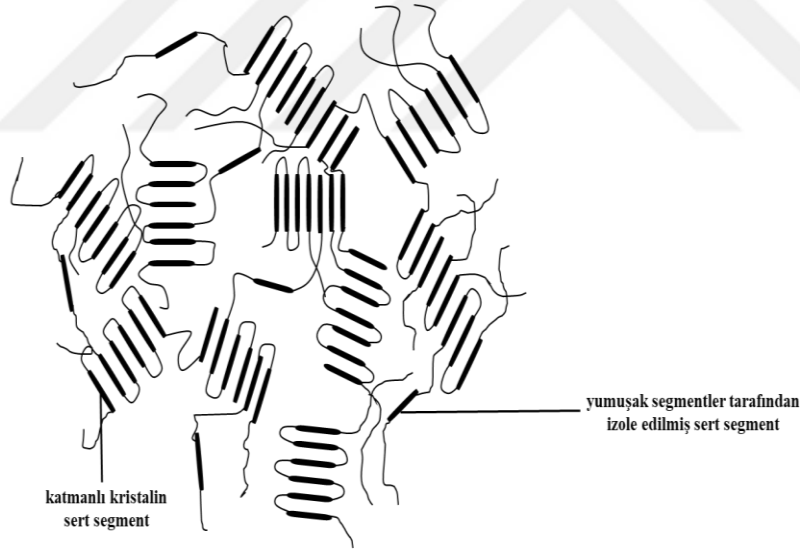
### 2.1 Termoplastik Elastomerler

Termoplastik elastomerler (TPE) polimerlerin alt sınıflarından birisidir ve son zamanlarda oldukça rağbet gören malzemelerdendir. TPE'ler temelde iki fazlı sistemlerdir, bünyesinde camsı veya yarı kristalin termoplastik polimerlerin ve elastomerin özelliklerini birarada taşımaktadır. TPE, yapısındaki termoplastik bileşen sayesinde ısı ile işlenebilmektedir. TPE'ler termoplastik polimerler/elastomerler karışımları, termoplastik vulkanizeler ve blok kopolimer yapısındaki TPE'ler olarak temelde üçe ayrılmaktadır. Bunlara ilave olarak bazı durumlarda blok kopolimer yapısındaki iyonomerler de TPE olarak ele alınabilmektedir (Spontak ve Patel, 2000a). Yukarıda belirtilen TPE'lerden en çok blok kopolimerler kullanıldığı için, bu yapılar ele alınmıştır.

Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, blok kopolimer yapısındaki TPE'ler rijit ve elastomerik yapıdaki bloklardan oluşmaktadır. Rijit bloklar elastomerik bloklara kovalent bağlarla bağlandıkları için rijit bölgeler fiziksel çapraz bağlı üç boyutlu bir ağ oluşturabilmektedir. Bu yüzden TPE'ler mekanik özellikler açısından vulkanize kauçuklarla (kovalent çapraz bağlı) yarışabilecek düzeydedir. Vulkanize kauçuklardan en önemli farklılıkları sahip oldukları ağ yapısıdır. Bu sayede vulkanize kauçuklara kıyasla TPE'ler ısı olarak tersinir davranış göstermektedir. Bir başka deyişle, TPE'ler işlenirken termoplastik polimerlerin şekillendirme yöntemlerinin (enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon gibi) kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır (Spontak ve Patel, 2000a).

Termoplastik elastomerler, elastomerlerin tüm özelliklerini taşımaktadır. Birbirlerinden tek farkları TPE'lerde kimyasal çapraz bağ yerine fiziksel çapraz bağlardan oluşan bir ağ yapısının olmasıdır. Fiziksel çapraz bağ yapabilme özelliği de bu malzemelerin elastomerlerden farklı kimyasal ve yapısal özellikler taşıdığını göstermektedir. Bu yüzden TPE'ler iki fazlı bir sisteme örnek olarak verilebilir (Spontak ve Patel, 2000b).

Elastik blok yüksek molar kütleli olmalı ve elastomerlerin tüm özelliklerini taşımalıdır. Sınırlayıcı (rijit) blok viskoz akış ve sürünmeye karşı dirençli olmalıdır. TPE'ler düşük modüle sahip esnek polimerlerdir. Oda sıcaklığında orijinal boyunun en az iki katı kadar uzayabilmektedir. Defalarca gerdirilebilirler ve üzerlerindeki kuvvet kaldırıldığında da büyük oranda orijinal hallerine dönebilmektedirler. TPE'ler iyi ısı, yağ ve yırtılma dayanımı, iyi adhezyon, ve düşük geçirgenlik gibi özellikleriyle birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca boyanabilirler ve farklı sertlik değerlerinde üretilebilirler. TPE'ler herhangi yapıştırıcı malzeme kullanılmadan polipropilen, polietilen gibi poliolefinlerle kalıplanabilmektedir. Poliamid, akrilonitril bütadien stiren gibi polimerler ile kullanılarak farklı mekanik özelliklere sahip karışımlar üretilebilmektedir. Elastomerik yapıdaki bu malzemelerindeki uzun zincirlerin hareketlilik ve esnekliği sayesinde zincirler deforme olmakta ve yapısal konfigürasyon değişikliği meydana gelebilmektedir. Bu sırada, uygulanan kuvvet etkisi ile zincirler oryante olmakta ve akmaya ve kopmaya karşı direnç göstermektedir (Das & Roy, n.d.).



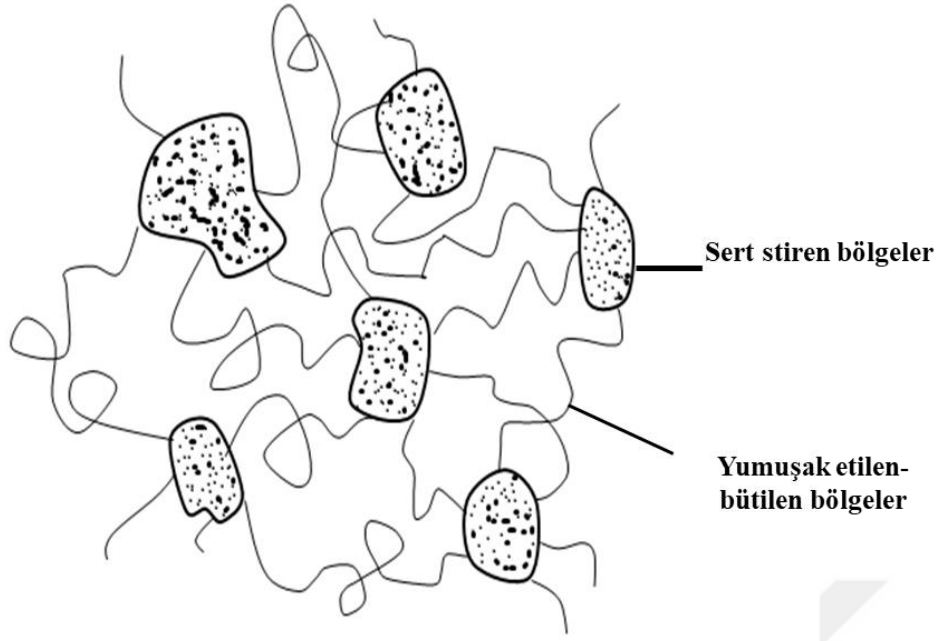
**Şekil 2.1** Termoplastiklerin rijit ve elastik bölgelerinin şematik gösterimi

TPE yapılarında bütadien, stiren gibi monomerler yer almaktadır. TPE'ler yapılarında bulunan blokların türüne göre termoplastik poliüretanlar, stiren esaslı ve poliamid esaslı TPE'ler gibi sınıflandırılabilirler. Bu çalışmada stiren esaslı TPE'ler kullanıldığı için bu konuda kısa bir özet verilecektir (El-Sonbatı, 2012).

Doğal kauçuğun ilerleyen teknolojiyle birlikte yetersiz kalmasına bağlı olarak polimer endüstrisinde yeni arayışlara gidilmiştir. Buna bağlı olarak emülsiyon

polimerizasyon yöntemiyle stiren-bütadien kauçuğu (SBR) geliştirilmiştir. Emülsiyon SBR olarak bilinen bu polimer lastik sanayinin temelini oluşturmuştur. Emülsiyon SBR içerisinde bu monomerler rastgele dağıtılmış ve bu monomerlerin kopolimer içerisindeki miktarları değiştirilerek değişik modifikasyonlar, değişik yapılar elde edilmiştir. Bunun dışında kullanılan başlatıcılar ve farklı polimerizasyon sistemleriyle modifikasyonu mümkün kılınmış ve ilerleyen zamanlarda ise bu stiren-bütadien kopolimerler çözelti polimerizasyonu işlemiyle üretilmeye başlanmıştır ve bu şekilde polimer yapı ve morfolojisi daha kontrol edilebilir olmuştur. Bu gelişmelerin ardından stiren çoklu blokların arasına elastik segmentler eklenerek yüksek mukavemet gösteren ve vulkanizasyon işlemi gerektirmeyen elastomerik özellikler gösteren termoplastik elastomerler geliştirilmiştir. Bu yapılar basit bir örnekle açıklanabilir. S-E-S yapısını ele alındığında stiren gruplarının uçlarda bulunduğu ve bir elastomerik yapı ile birbirine bağlandığı görülmektedir. Stiren esaslı blok kopolimerler Şekil 2.2' deki benzer bir morfolojiye sahiptirler. Sert stiren domain grupları elastik özellik gösteren fiziksel çapraz bağlar ile birbirlerine bağlanmışlardır. Bununla birlikte yalnızca bir tane sert segmenti olan blok kopolimerler (Örneğin S-E veya E-S-E) tamamen farklı özelliklere sahiptir. Bu yapılarda elastomer fazlar oluşmaz elastomer yapıların yalnız bir ucu sert segment ile birleştiğinde , elastik kısımlar bir birleriyle ağ yapısında sert alanlar oluştururlar. Bu yapılar termoplastik elastomer değil daha zayıf özellikler gösteren blok kopolimer esaslı malzemelerdir.

Stirenik blok kopolimerlerin kullanımı üretildikleri zamandan bu zamana önemli ölçüde artmıştır. 1995 yılında dünya çapında yılda yaklaşık 500.000 metrik ton iken 2000'li yılların başında bu rakam 700.000 metrik tona çıkmıştır. Ticari uygulamalarda stiren ile oluşturulan termoplastik elastomer yapılarında elastikiyet sağlayan dört farklı yapı kullanılmıştır. Bunlar polibütadien, poliizopren , poli(etilen-bütilen) ve poli-( etilen-propilen) yapılarıdır. Bu ilgili yapılar sırasıyla SBS , SIS , SEBS ve SEPS dir. Bu yapıların kauçuğun gösterdiği özelliklerin yanısıra yeniden işlenebilme özelliği vardır, ayrıca vulkanizasyon ile kimyasal çapraz bağlanmazlar, esnekliği yapılarındaki sert ve elastik grupların fiziksel çapraz bağlanmasıyla sağlanmaktadır. Bu özellikleri sayesinde işlemede kolaylık ve geri dönüşüm avantajı sağlamaktadırlar (Anil K. Bhowmick, y.y.).



**Şekil 2. 2** SEBS blok kopolimerinin şematik gösterimi

Aşağıdaki tabloda bazı TPE ve bileşenlerinin geçiş sıcaklıkları verilmiştir. (**Çizelge 2.1**)

**Çizelge 2. 1** Bazı TPE lerin geçiş sıcaklıkları (El-Sonbati, 2012).

TPE çeşidi	Elastomerik faz $T_g$ (°C)	Sert, termoplastikfaz $T_g$ veya $T_m$ (°C)
SBS	-90	95 ( $T_g$ )
SIS	-60	95 ( $T_g$ )
SEBS	-55	95 ( $T_g$ ) ve 165 ( $T_m$ )
SIBS	-60	95 ( $T_g$ ) ve 165 ( $T_m$ )

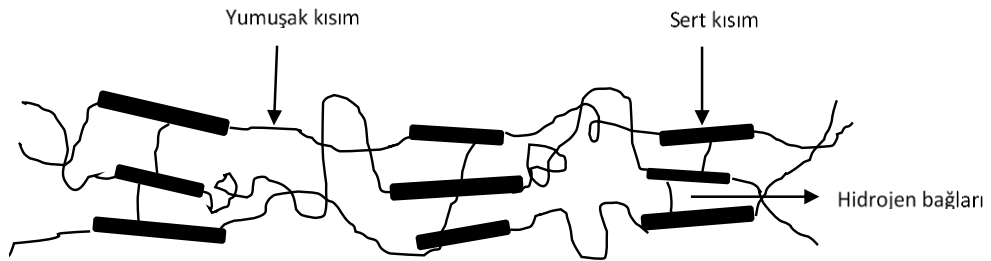
Poli(bütadien), gerekli mekanik dayanıma sahip olabilmesi için çapraz bağlanması gereken bir elastomerdır. Polistiren camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 100°C olan camsı bir polimerdir ve ortam sıcaklıklarında akma ve sürünmeye karşı direnç göstermektedir. Sadece  $T_g$  üzerindeki sıcaklıklarda kalıplanabilmektedir. Çizelge 2.1'de bazı TPE'lere ait  $T_g$  değerleri verilmektedir. Bütadien ve stirenden oluşan iki bloklü kopolimer bu iki fazın özelliklerini taşımaktadır. Bütadien oranı stirene kıyasla daha

yüksekse malzeme termoplastik elastomer özelliği gösterebilmektedir. Poli(stiren-bütadien- -stiren) (SBS) iki farklı faz içermektedir. Burada polibütadien sürekli faz, poli(stiren) ise kesikli fazdır. Herhangi bir kuvvet etkisi altında kesikli faz, hareketi sınırlayıcı fiziksel çapraz bağlı merkezler gibi davranırken, elastomerik faz yapının kuvvet etkisi altında deforme olmasına sebep olmaktadır (El-SOnbati, 2012).

TPE'lerin yapısındaki elastomer oranı fazla olduğundan tersinir deformasyon (elastomerden kaynaklanan) gösteren polimerler olarak tanımlanmaktadır. TPE'lerde sert bloklar arasında bulunan fiziksel çapraz bağlar sayesinde eski haline kolaylıkla dönme (rezilyans) durumu gözlenmektedir. Buradan da çapraz bağların tersinir olması gerektiği anlaşılmaktadır. Fiziksel çapraz bağlar kalıcı değildir ve ısı etkisi altında, sıcaklık artışı ile yok olmaktadır. Eğer sürekli faz termoplastik, kesikli faz elastomer ise, bu polimer, toklaştırılmış yapıya sahip bir termoplastik gibi davranmaktadır (El-SOnbati, 2012).

### 2.1.1 TPE sentezi ve işlenmesi

TPE'ler iki fazlı polimerlerdir. Tek adımlı ya da iki veya üç adımlı reaksiyonlarla sentezlenebilmektedirler. Tek adımlı endüstriyel metodlarda genellikle poliüretan sentezlenmektedir. Bu reaksiyonlarda rijit segment olarak diisosiyanat, elastik segment olarak da dioller kullanılmaktadır (Spontak ve Patel, 2000a).



Şekil 2. 3 Termoplastiküretanların rijit ve elastik bölgelerinin şematik gösterimi

(Das ve Roy, 2015)

Zincir büyümesi ile ilerleyen polimerizasyonlar da TPE eldesinde kullanılan tek adımlı metotlara örnek olarak verilebilmektedir. Poli(etilen-ko-büten) bu yöntem kullanılarak elde edilmektedir. Polietilen kristalizasyondan ötürü faz ayrımı meydana gelmektedir. Burada kristaller, rijit blokların oluşturduğu fiziksel çapraz bağlar sayesinde oluşmaktadır. Yüksek oranda dallanmış yapı da elastomerik özellikler göstermektedir. Prepolimer metodu olarak da bilinen iki adımlı reaksiyonla TPU

sentezlenebilmektedir. Bu iki metodu kıyaslırsak iki adımlı reaksiyonda sert segmentler daha iyi paketlenip daha düzenli hale gelebildiği için mekanik özellikler tek adımlı yöntemle kıyasla daha iyidir (Das ve Roy, 2015).

TPE'ler işlenmesinde termoplastikler için kullanılan tüm yöntemler (ekstrüzyon, basınçla kalıplama, enjeksiyon, film dökme vs.) kullanılabilir. Basınç ile kalıplama plastikleri şekillendirmede kullanılan ilk metodlardandır. Fakat günümüzde enjeksiyona kıyasla daha az kullanılmaktadır. Bu çalışmada da kullanılan TPE'lerin basınç ve ısı etkisiyle kalıplanması, genellikle yüksek erime noktaları nedeniyle daha uzun ısıtma ve soğutma süresi gerektirmektedir. Kalıplardan işlem öncesinde ısıtılmalı ve işlem tamamlandıktan sonra soğutma işlemi homojen ve optimum sürelerde gerçekleşmelidir (Das ve Roy, 2015).

### **2.1.2 TPE uygulama alanları**

TPE'ler hızlı ve kolay bir şekilde işlenebilirler. Bu avantajlarının yanı sıra hafiftirler, bazı uygulamalarda metallerin yerine kullanılabilirler, enerji absorbe etme yetenekleri dolayısıyla ses izolasyonu da sağlamaktadırlar. Elektriksel olarak yalıtkan oldukları için birçok elektrikli cihazda kullanılabilir (Das ve Roy, 2015).

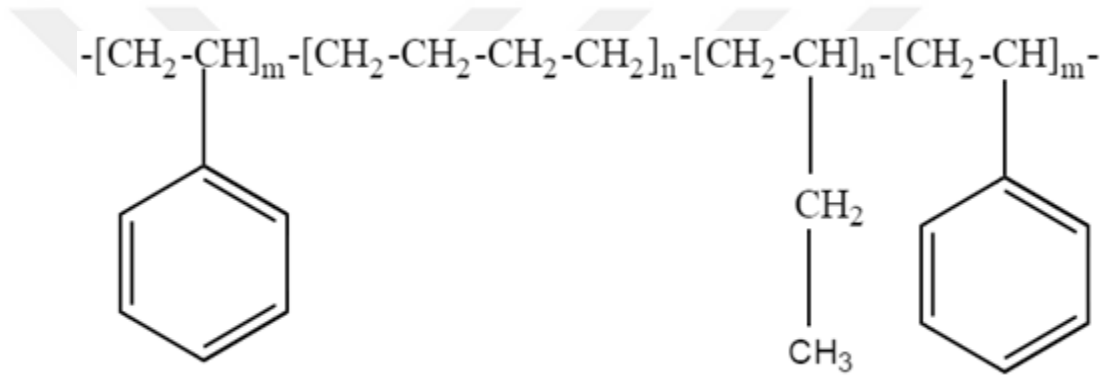
Uygulama alanları şu şekilde sıralanabilir

- Tarım
- Otomotiv, ulaşım
- Elektriksel uygulamalar
- Endüstriyel kontrol sistemleri
- Hidrolik ve pnömatik sistemler
- Denizcilik
- Medikaller,
- Güvenlik tesisatları

## **2.2 SEBS in Yapısı**

Stiren-etilen-bütülen-stiren blok kopolimeri (SEBS), dengeli elastikiyet, kolay işlenebilirlik iyi termal kararlılık gibi özellikler sergileyen ve yaygın olarak kullanılan termoplastik elastomerlerden birisidir (Lai, Chen ve Chen, 2008). SEBS

genellikle SBS yapısının orta bloğunun hidrojenasyonu işlemi ile elde edilmektedir. Kauçuk benzeri özellik gösteren ve eriyik işlenebilirliği olan bir termoplastik elastomer olarak geliştirilmiştir. Bu özellikler çoğunlukla mikrofaz ayrışması gösteren morfolojisinden kaynaklanmaktadır. Rijit polistiren (PS) alanlar, elastomerik bloklar arasında yüksek mukavemetli fiziksel çapraz bağ olarak işlev görürken, yumuşak poli(etilen-bütillen) (PEB) orta bloklar, klasik vulkanize kauçuklara benzer şekilde tüm sisteme elastikiyet kazandırmaktadır. Kimyasal yapısı Şekil 2.4’de verilen SEBS blok kopolimerlerinin çok yönlü özellikleri, orta blok gruplarına maleikanhidrit veya epoksi gibi fonksiyonel grupların aşılınmasıyla önemli ölçüde artırılabilir (Ansari, Neelanchery ve Ushus, 2013)(Lim, Lee, Kwon ve Choi, 2004).



Şekil 2. 4 SEBS blok kopolimerinin yapısı (Lai ve diğerleri, 2008).

Stiren-etilen / butilen-stiren (SEBS) triblok kopolimeri, yapıştırıcılar, sızdırmazlık malzemeleri, kaplamalar, otomotiv parçaları, mühendislik plastiklerindeki darbe modifikatörleri ve kablo yalıtımı gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ticari olarak önemli bir termoplastik elastomerdir. Bunun sebebi iyi mekanik özelliklerinin yanı sıra kolay işlenebilmesi ve geri dönüştürülebilmesidir (Lai ve diğerleri, 2008).

### 2.3 Polimer Esaslı Kompozitlerde Kullanılan Bazı Karbon Esaslı Dolgu Maddeleri

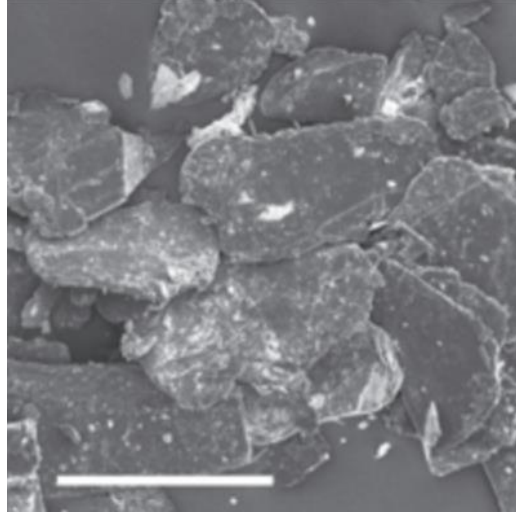
Literatür incelendiğinde grafit, grafen ve türevleri ve karbon nanolifleri gibi farklı karbon dolgular kullanılarak önemli miktarda çalışma karşımıza çıkmaktadır. Bu dolgu malzemeleri malzemenin ısı iletkenliği, elektriksel ve mekanik özellikleri de geliştirmektedir. Nano veya mikro boyutta olan bu dolgular polimerik matris içinde homojen bir şekilde dağıldığında ve polimerik matris ile ideal ara yüzey

oluşturduklarında takviyelendirici etki sağlayıp kompozitin maruz kaldığı yükün dağıtılmasını, malzemenin elastik modülünün ve kopma dayanımının artmasını sağlamaktadır. Polimer matris içerisinde dolgu maddesi dağıtıldığında, kompozitin elastik modülü; dolgunun elastik modülüne, yoğunluğuna, boyutuna, şekline, hacim oranına ve miktarına bağlı olarak kompozitin morfoloji ve özelliklerini etkilemektedir. Tek boyutlu ve genellikle nano boyuttaki dolguların yüzey alanları daha fazla olduğundan dolgu, daha fazla sayıda polimer zinciri ile etkileşime geçebilmekte ve daha etkili yük aktarımı sağlayabilmektedir. Bu da mekanik özelliklerin iyileşmesine neden olmaktadır. Nano boyutlu dolgu maddeleri belirli kritik hacim/ağırlık oranının üzerinde eklenirlerse dolgular arasında aglomerasyon meydana gelebilmekte bu da ara yüzey özelliklerinin bozulmasına ve mekanik özelliklerde gerilemeye sebep olmaktadır (Jinho Hong, y.y.).

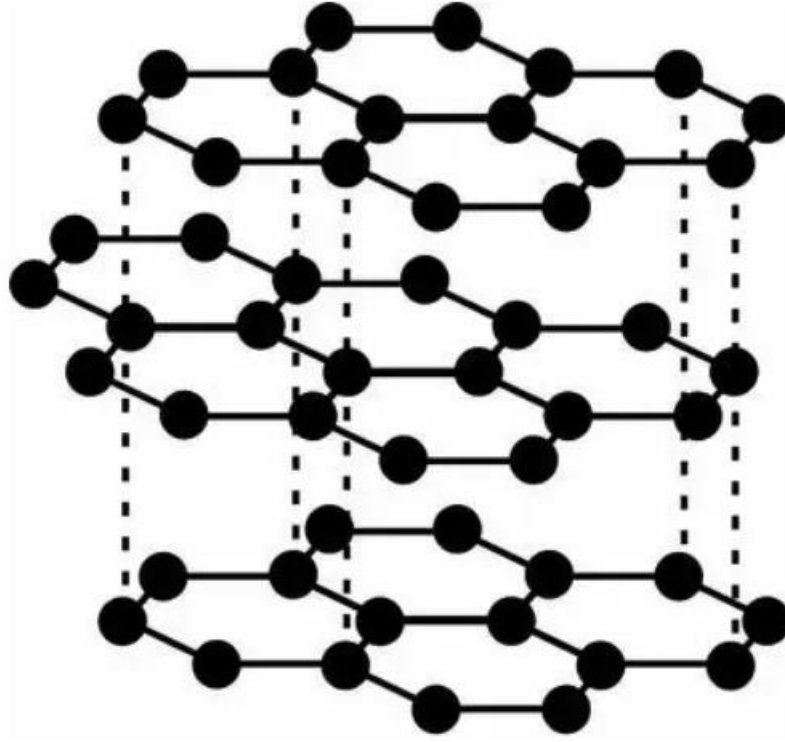
### 2.3.1 Grafit

Karbon, ismini latince karbo diye adlandırılan kömürden almaktadır. Eşsiz elektronik yapısının  $sp^3$ ,  $sp^2$  ve  $sp$  hibritleşmesine olanak sağlamasından ötürü diğer elementlerden daha kararlı allotroplar oluşturmaktadır. Karbonun en yaygın allotropik şekli doğada bol miktarda bulunan grafitir ve antik çağlardan beri elmas ile birlikte yaygın olarak bilinmektedir. Grafit  $sp^2$  hibridize karbon atomik tabakalardan oluşur ve bunlar zayıf van der Waals kuvvetleri ile bir arada durmaktadır. İki boyutlu (2D) petek kristal örgüsüne sahip, karbon atomlarının birbirlerine sıkıca bağlandığı tek tabakalı yapıya ise grafen denilmektedir. Bu isim Boehm, Setton ve Stumpp tarafından 1994 yılında verilmiştir (Boehm, Setton ve Stumpp, 1994). Grafit, termal ve elektriksel iletkenlik açısından anizotropik bir davranış sergilemektedir. Aralarında zayıf van der Waals etkileşimleri nedeniyle katmanlara dik olan yönde zayıf iletkenlik sergilerken, düzlemsel yani grafen katmanlarına paralel olan yönde metalik karakter sergilediği için yüksek iletkenlik göstermektedir (Chung, 2002). Grafen tabakasındaki karbon atomları, komşu karbon atomlarıyla  $sp^2$  orbitallerinin çakışmasıyla üç  $\sigma$  bağı oluştururken geri kalan  $p_z$  orbitalleri, düzlem içi iletkenlikten sorumlu, doldurulmuş  $\pi$  orbitalleri - değerlik bandı - ve boş  $\pi^*$  orbitalleri-iletkenlik bandı- oluşturmak üzere örtüşmektedir (Spyrou ve Rudolf, 2014).





Şekil 2.5 Grafitin SEM görüntüsü (500µm)(Hernandez ve diğerleri, 2008)



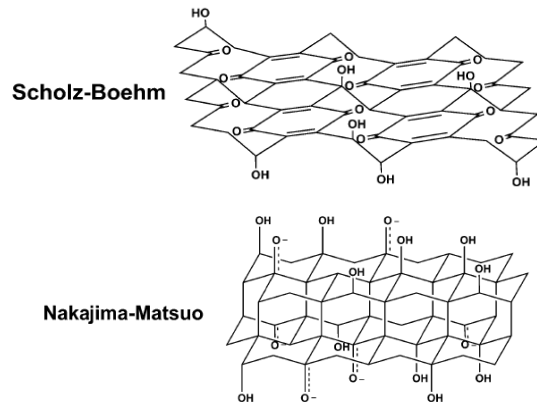
Şekil 2.6 Grafitin tabakalı yapısı(Hugh O. Pierson, y.y.)

### 2.3.2 Grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit

Grafen oksit (GO) doğada bolca bulunan grafitten kimyasal yollarla üretilmektedir. Diğer karbon esaslı nanomateriyallere kıyasla sahip olduğu birkaç mükemmel özellik bu malzemeyi önemli kılmaktadır. GO oksijen içeren fonksiyonel grupları sayesinde çevre dostu bir malzeme olarak kabul edilmekte olup H<sub>2</sub>O içerisinde homojen bir şekilde dağılmaktadır. Yapısındaki, yapısal hatalar aromatik yapı iskeleti organokatalizör ya da foto katalizörler gibi aktif türleri bağlamak için

bir şablon oluşturmaktadır. Bu malzeme grafinin okside edilmiş formu olup grafit ve kuvvetli okside edicilerin reaksiyonu ile üretilmektedir. Elektrokimyasal olarak hibrid bir materyaldir. Yapısındaki fonsiyonelgruplar ve hatalar yüzünden elektriksel iletkenliği iyi değildir.

Karakterizasyon tekniklerinin gelişmesiyle birlikte yapısal olarak birbirinden farklı birçok GO modeli ortaya atılmıştır. İlk GO modeli 1939 yılında Hofmann ve Holst tarafından sunulmuştur. Bu modele göre oksijen atomları altıgen tabakanın karbon atomlarına epoksi bağlantılarıyla bağlanmaktadır(Wong ve diğerleri, 2014).1947’de GO yapısındaki hidrojen atomlarını göz önüne alarak Ruess ve arkadaşları bir model önermiş ve taban düzlem yapısının  $sp^3$  hibritleşmesini göstermişlerdir (G. Ruess, 1946) Lerf ve arkadaşları nükleer manyetik rezonans (NMR) ve katı hal NMR spektrumlarını temel alarak aromatik ve büzüşmüş alanların rastgele dağılımını içeren bir model önermişlerdir (Lerf, He, Forster ve Klinowski, 1998). Nakajima, X-ışını kırınımından (XRD) elde edilen bilgiler doğrultusunda GO’nun florlanmasını konu alan çoklu bir model sunmuştur (T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, y.y.). Szabo ve arkadaşlarının önerdiği model C=C çift bağlarına bağlı düz karbonların şeritimsi dizilimini içermektedir. Bu fonsiyonel gruplar seçici organik kısımlar kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyon için reaktif-fonsiyonel gruplara olanak sağlamaktadır (Luo ve diğerleri, 2010).

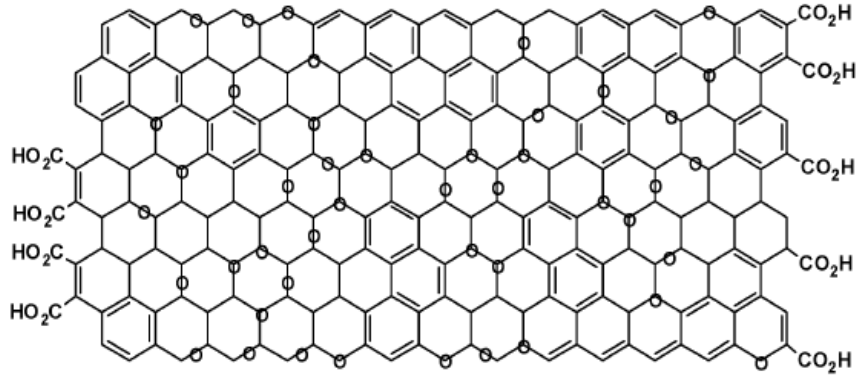


**Şekil 2.7** Scholz-Boehm ve Nakajima-Matsuo grafen oksit modelleri (Dreyer, Park, Bielawski ve Ruoff, 2010)

Grafen oksitin kimyasal yapısı, yıllar içinde önemli tartışmalara konu olmuştur ve bugüne kadar kesinleşmiş bir yapı mevcut değildir. Bunun birçok nedeni vardır ancak temelde yapının amorf ve stekiometrik olmayan atomik kompozisyonu, materyalleri karakterize etmek için kesin analitik tekniklerin bulunmaması ve

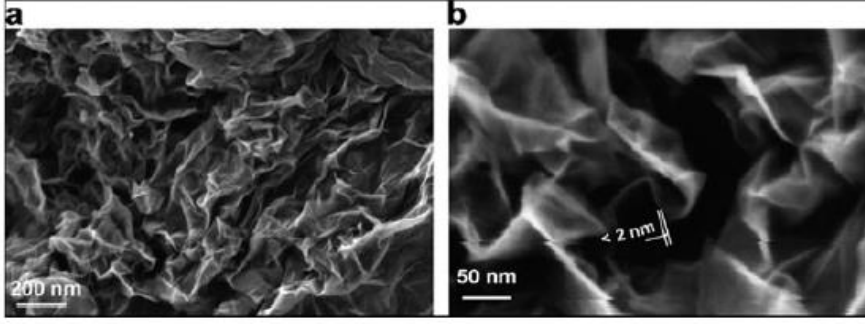
numunelerdeki materyallerin farklılığından kaynaklanmaktadır. Bu engellere rağmen , GO nun yapısını anlamaya yönelik büyük gayret gösterilmiş , bunun büyük bir kısmı başarıyla elde edilmiştir. Şekil 2.7 te de geçmişte ortaya konulmuş birkaç kafes tabanlı grafen oksit yapı modeli gösterilmektedir (T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, y.y.) .

Günümüzde ise grafen oksitin yeni modellemelerinde kafes tabanlı yapıdan ziyade amorf bir alternatif yapı üzerine yoğunlaşmıştır. Bu konuda en iyi modellerden birisi Lerf ve Klinowski'nin modelidir (Şekil 2.8). Anton Lerf ve Jacek Klinowski, grafen oksitin yapısı ve hidrasyonu ile ilgili birkaç çalışma yapmışlardır. Bu çalışmalar literatürde en çok karşılaşılan durumlardır.(He, Riedl, Lerf ve Klinowski, 1996) Lerf ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan ilk çalışmalarda materyali karakterize etmek için katı hal NMR spektroskopisini kullanmışlardır. Önceki modellemelerde temel olarak element bileşimi, reaktivite ve X-ışını kırınımı çalışmalarına dayandığı için bu çalışma bu alandaki ilk çalışmalardan olmuştur. Bir dizi farklı grafen oksit türevi hazırlayarak Lerf aynı zamanda malzemenin reaktivitesinde incelemiştir (Lerf ve diğerleri, 1998).



**Şekil 2.8** Günümüzdeki GO yapılarında grafitik taban düzlemi yapılarının çevresinde karboksilik asit varlığı veya yokluğuyla ilgili belirsizliği belirten Lerf-Klinowski modeli (Dreyer ve diğerleri, 2010)

Daha sonra Lerf ve arkadaşları materyalin karmaşıklığını daha iyi inceleyebilmek amacıyla GO'yu çeşitli reaktif türlerle reaksiyona sokmuşlardır. Çift bağların aromatik ya da konjuge olabileceğini tespit etmişlerdir. Bu modelde önceden yapılmış kızılötesi spektroskopik verileride dahil edilmemiş ve karboksilik asit gruplarının grafitik plakalarda çok düşük miktarda olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.9), (Lerf ve diğerleri, 1998).



**Şekil 2. 9** (a) Kümelenmiş indirgenmiş grafen oksit tabakalarının SEM görüntüsü  
(b) 2nm'lik bir kıvrımda üst sınır kalınlığına sahip tabakalar (Stankovich ve diğerleri, 2007)

### Grafen oksit sentezi

Grafit oksit ve katmanlar arası açılmış, interkele olmuş grafit bileşenlerinin sentezi üzerine ilk rapor 1840 yılında Alman bilim adamı Schafhaeutl tarafından yayınlanmıştır. Her fırsatta grafiti modifiye etmeye çalışan Schafhaeutl demir fırınlarından gelen safsızlığı yok etmeye çalışarak birçok deneme yapmıştır (Schafhaeutl, 1840),(Obeng ve Srinivasan, 2011). Grafit oksit ilk olarak 1859 yılında İngiliz kimyacı B.C Brodie tarafından hazırlanmıştır. Brodie tarafından yapılan bu reaksiyon dumanlı nitrik asit içerisinde bulamaç halindeki grafitte potasyum klorat  $KClO_3$  ilavesini içermektedir. Brodie, reaksiyon tamamlandıktan sonra ilk grafit flakelerin toplam kütlesinin arttığına dikkat çekmiştir (Gregor, David ve Meijler, 2018), (Jeong ve diğerleri, 2008). Elde edilen malzemenin karbon, hidrojen ve oksijen içermektedir. Brodie bu malzemeye grafik asit adını vermiştir. Bundan 40 yıl sonra L.Staudenmaier, Brodie'nin metodunu geliştirmeye yönelik çalışmalar yapmıştır. Staudenmaier potasyum klorat ilaveli sülfürik asit ve dumanlı nitrik asit karışımı ile grafitin işlem görmesini içeren çok adımlı bir prosedür geliştirmiştir. Daha sonra hazırlanan grafit oksit sülfat iyonlarını uzaklaştırmak amacıyla HCl çözeltisi içerisinde tekrardan dağıtılarak yıkanmış ve defalarca santrifüj edilmiştir (Poh ve diğerleri, 2012). Hoffman metodunda grafit oksidasyonu konsantre nitrik asit, sülfürik asit ve  $KClO_3$  yardımıyla gerçekleştirilirken Staudenmaier (Staud's) metodunda bu işlem dumanlı nitrik asit, sülfürik asit ve  $KClO_3$  ile yapılmıştır (Tuantranont, 2012). Staud's yönteminde proses birkaç gün sürmesine rağmen grafit oksidin oksitlenme derecesi daha fazladır. Potasyum klorat ve nitrik asit her iki yöntemde de kullanılmıştır. Nitrik asit iyi bilinen bir oksitleme ajanı olup aromatik

karbon yüzeylerle etkileşime girebilmektedir. Dahası nitrik asit  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  gazlarının salınımına neden olmaktadır. Benzer şekilde potasyum klorat ilave edilirken de patlamaya karşı gerekli tedbirler alınmalıdır. Hummer ve Offeman 1958 yılında grafit oksidasyonu ile alakalı bir yöntem öne sürmüşlerdir (Hummert ve Offeman, 1958). Hummer konsantre sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganattan oluşan susuz bir karışım kullanmıştır. Daha sonra permanganat ve manganez dioksitten kaynaklanan safsızlıkları yok etmek amacıyla süspansiyon hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ile işleme maruz bırakılmıştır (Ji Chen, Bowen Yao, Chun Li, y.y.). Grafiti oksitleyen bu işlem 1909 yılında ilk defa Charpy ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir (Schindler ve diğerleri, 2017). Sülfürik asit içerisindeki grafitin potasyum permanganatla oksidasyonu süresince  $45^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CO}_2$  salınımı gerçekleştiğini belirtilmiştir. Hummert metodu ise, birkaç gün ya da hafta yerine iki saatte gerçekleştirilmiştir. Tüm proses  $45^\circ\text{C}$ 'nin altında yapılmıştır. Bu yüzden Hummert metodu grafit oksidasyonu için en etkili yöntemdir. Elde edilen grafitik oksit kahverengimsi bir renktedir. Dimanganez heptoksit oluşumu sayesinde Hummert metodunda hızlı bir oksidasyon sağlanmıştır.  $\text{KMnO}_4$ 'ün kullanımının sebebi de grafitteki karbon atomlarını kolayca oksitleyebilmesidir (Shamaila, Sajjad ve Iqbal, 2016)

Hummert metodunda grafit konsantre sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganattan oluşan susuz karışım ile işlem gördükten sonra grafitik oksit elde edilmektedir. Tüm proses  $45^\circ\text{C}$ 'nin altında olacak şekilde iki saatten daha az bir zamanda tamamlanmakta olup sıcaklık sınırlamalarında gereken özen gösterilmektedir. 100 gram toz haldeki grafit ve 50 gram sodyum nitrat  $66^\circ$  Be 2.3 litre teknik sülfürik asit içerisine alınmış, ilave edilen kimyasallar 15 litrelik kavanoz içerisinde karıştırılmıştır ve güvenlik sebebi ile buz banyosunda  $0^\circ\text{C}$ 'ye soğutulmuştur. Karıştırma etkin bir şekilde devam ederken süspansiyona 300 gram potasyum permanganat ilave edilmiştir. Ekleme hızı  $20^\circ\text{C}$ 'yi aşmayacak şekilde kontrol altına alınmıştır. Daha sonra buz banyosu kaldırılmış ve süspansiyon sıcaklığı  $35\pm 3^\circ\text{C}$ 'ye getirilerek 30 dakika boyunca sabitlenmiştir. Reaksiyon devam ederken karışımın viskozitesi gitgide artmaya başlamıştır. Karışım 20 dakikanın sonunda küçük miktarda gaz çıkışı olarak macun kıvamını almıştır. Renk olarak da kahverengimsi griye dönmüştür. 30 dakikanın sonunda macun kıvamındaki karışıma 4.6 litre su yavaşça eklenmiş ve bunun sonucunda sıcaklık  $98^\circ\text{C}$ 'ye yükselmiş,

morumsu köpürmeler oluşmuştur. Kahverengiye dönen seyreltik süspansiyon 15 dakika boyunca bu sıcaklıkta tutulmuş, süspansiyona yaklaşık 14 litre ılık su ilavesi yapılarak biraz daha seyreltilmiştir. Permanganat ve manganez dioksit kalıntılarını azaltmak amacı ile de % 3 hidrojen peroksit ile işlem görmüştür. Uygulanan peroksit işlemi ile rengi parlak sarıya dönmüştür. Süspansiyon filtrelenerek sarı – kahverengi filtre keki şeklini almıştır. Filtreleme yapılırken yan reaksiyon olarak oluşturulan mellitik asitin çözünebilir tuzunun çökmesini engellemek için süspansiyon ılık olacak şekilde muhafaz edilmiştir. Sarımsı - kahverengi filtre keki toplamda 14 litre ılık su ile üç kez yıkandıktan sonra grafitik oksit süzgeç artığı yaklaşık % 0.5'i katı olacak şekilde 32 litre su içerisinde dağıtılmıştır. Kalan tuz safsızlıkları anyon ve kation değiştiricileri ile ortadan kaldırılmıştır. 40°C fosfor pentoksit ile vakum altında dehidrasyon yapıldıktan sonra santrifüj yöntemi ile kuru grafit oksit elde edilmiştir. İşlemin verimliliği oksijen/karbon oranından bulunmuştur. Grafit oksit numunelerindeki karbonun oksijene olan oranı 2.1 ile 2.9 arasında olanların verimli olduğu bildirilmiştir (Hummerts ve Offeman, 1958). Ayrıca suda süspansiyon halde bulunan ürünün rengi grafitin oksidasyon derecesinin bir kıstası olarak da kullanılabilir. Grafit oksit açısından en zengin olan ürünün parlak sarı bir renge sahip olduğu bildirilmiştir. Daha yüksek karbon-oksijen oranına sahip olanlara kıyasla daha az grafit oksit içeren numuneler de yeşil ile siyah arasında bir tona sahip olduğu bildirilmiştir (Shamaila ve diğerleri, 2016).

Grafit oksidasyonu için kullanılan farklı metodları anladıktan sonra araştırmacılar oksidasyon derecesi ve oksidasyon süresince grafit oksidin tabakalarına ayrılmasını, interkele olmasını geliştirmek amacıyla bu metodları modifiye etmişlerdir. Bu kısımda bu amaçla kullanılan bazı yöntemler verilecektir.

Staud ve arkadaşları grafit oksidasyonu için kullanılan farklı metodları analiz ettikten sonra araştırmacılar oksidasyon derecesi ve oksidasyon süresince reaksiyon verimini geliştirmek amacıyla bu metodları modifiye etmişlerdir. Staud's metodunda oksitleme ajanının miktarı arttırılmıştır. Artan oksitleme ajanının etkilerini incelemek amacıyla iki farklı grafen oksit hazırlanmıştır (Saini, Kumar, Anand ve Sood, 2016). Grafen oksit numunelerinden biri konsantre  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 'ün hacimsel oranı 1:2 olacak şekilde klasik Staud yöntemi izlenerek üretilmiştir. Modifiye edilen Staud metodunda ise bu oran 1:3'e yükseltilmiş ve yedi gün boyunca oksidasyon prosesi takip edilmiştir (Shamaila ve diğerleri, 2016). Oksidasyon ajan miktarının artışı ile

GO'nun tabalar arası mesafesinin arttığı yani karbon atomlarının daha iyi bir şekilde okside olduğu gözlemlenmiştir. Oksidasyon sonunda malzemenin yüzeyinde bulunan epoksi ve hidroksil grupları artmıştır (J. Sun ve diğerleri, 2015). Karboksil gruplarının grafit düzleminin köşelerinde yer aldığı bildirilmiştir (Lerf ve diğerleri, 1998). Yapılan bir başka çalışmada, grafit hacmini arttırmak için saf grafit mikrodalga işlemine tabi tutulmuştur. Modifiye Staud yönteminde mikrodalga ön işleme genişleyebilir GO sentezinde ilk adım olarak kullanılmıştır (Menéndez ve diğerleri, 2010).

Hummers metodunda son üründe oksidasyonu tamamlanmamış grafit bulunabilmektedir (Fan ve diğerleri, 2011). Bu problem başlatıcı olarak eksfoliyasyona uğramış grafit kullanımı ile azaltılabilmektedir (Drewniak ve diğerleri, 2016). Grafitin ön eksfoliyasyonuna yönelik çalışma ilk olarak 1998 yılında Kovtyukhova ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Grafit tozunu konsantre  $H_2SO_4$ ,  $K_2S_2O_8$  ve  $P_2O_5$  ile işleme tabi tutmuşlardır (Kovtyukhova ve diğerleri, 1999), (Ojha1, Anjaneyulu1 ve and Ashok K. Ganguli1, y.y.). Ön oksidasyona uğrayan grafitin oksidasyonu için Hummers metodu kullanılmıştır. Hummers metodunda yer alan hidrojen peroksit ilavesi ile kalıntı permanganat ve mangan dioksit azaltılmıştır (Lee, Oh, Ruoff ve Park, 2012). Koyu kahveden sarıya doğru bir renk değişimi olmuş ve oksidatif işlem son ürünlerdeki reaksiyona girmemiş grafiti ortadan kaldırmıştır (Kaniyoor, Baby ve Ramaprabhu, 2010). Oksijenin karbona olan oranında artış gözlenmiştir. Başlatıcı olarak ön oksidasyona uğrayan grafitin oksidasyon hızı saf grafitte kıyasla daha fazla olduğu bildirilmiştir (Jang ve diğerleri, 2013). Bunun ön oksidasyon işlemi ile yüzeydeki fonksiyonel grup oranının artması ve tabakaların düzeninin kısmen daha bozuk olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Morgan, 2005).

GO'nun özelliklerinin büyük oranda malzemenin pH'ına bağlı olduğu bildirilmiştir. Bunun sebebi de pH'ın GO'nun hidrofilitesini etkilemesidir. İstenen davranış pH 7 olduğunda gerçekleşmekte fakat pH 7 değeri tam olarak elde edilmesi zordur. pH'ın 5 olması için defalarca yıkama yapılmaktadır ve bu amaçla deiyonize su kullanılmaktadır (Raccichini, Varzi, Passerini ve Scrosati, 2014). Fazla miktarda ve iyi özelliklere sahip GO elde etmek için pH değerini ayarlamak oldukça önemlidir. Bu aşamada yıkama adımları büyük bir role sahiptir (Shih, Lin, Sharma, Strano ve Blankschtein, 2012).

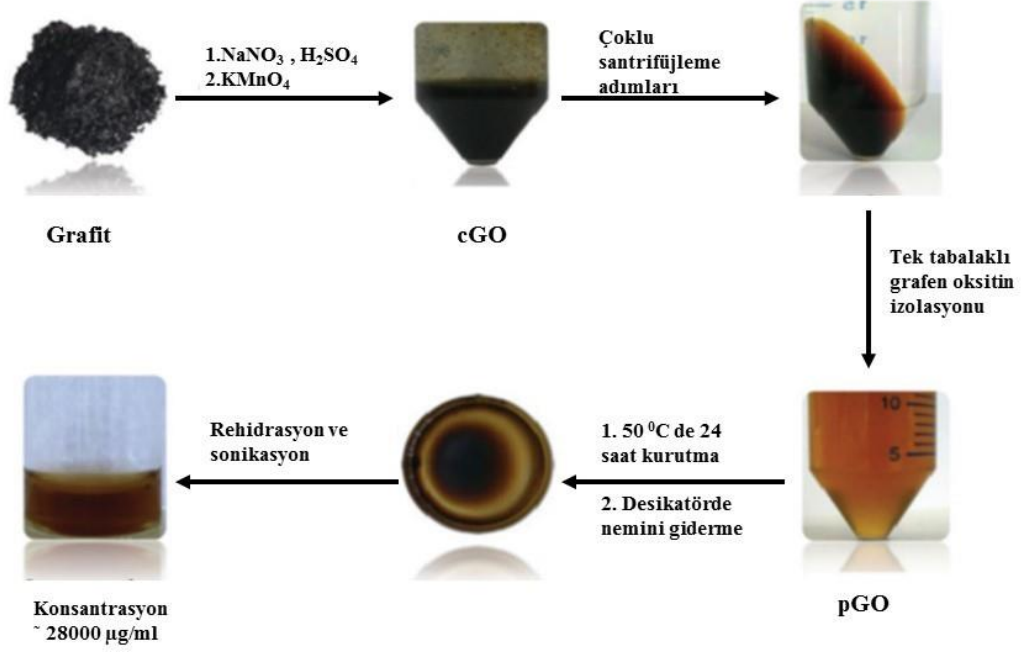
GO oksidasyonunun artırılmasının yanı sıra modifiye Hummers metodu kullanılarak büyük miktarlarda GO elde etmek mümkündür. Ön oksidasyon adımına sahip Hummers-Offeman, Staud ve Brodie metodlarında elde edilen karbon-oksijen oranları Çizelge 2.2’de gösterilmiştir (X. Sun ve diğerleri, 2008).

**Çizelge 2. 2** Farklı methotlarla hazırlanmış kurutulmuş grafen oksitin karşılaştırılması (X. Sun ve diğerleri, 2008)

Sentetik Teknikler	C (%)	O (%)	H (%)	Su (%)	Kül (%)	C/O <sub>atomik oran</sub>
Peroksidasyon HummersOffeman	45.2	46.5	2.3	-	-	1.3
Hummers-Offeman	47.06	27.97	-	22.99	1.98	2.25
Staud Methodu	52.11	23.99	-	22.22	1.90	2.89
Brodie Methodu	60.74	37.41	1.85	-	-	-

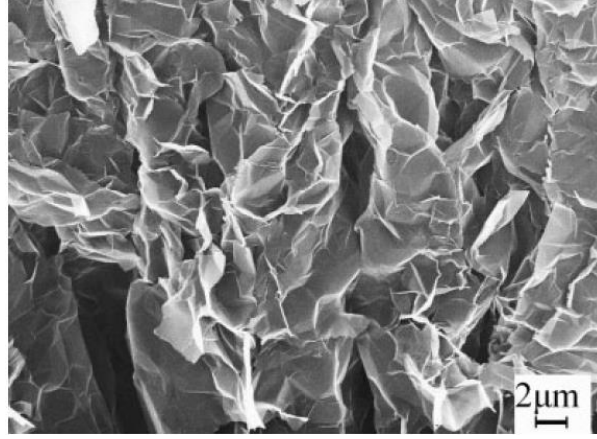
Grafit oksitin yıkanması klasik filtrasyon, santrifüj ve dializ yöntemleriyle yapılabilmektedir. Yüksek miktarda GO elde etmek için Chen arkadaşları tarafından huni ve filtre kağıdı kullanılarak yıkama işlemi modifiye edilmiştir (Becerril ve diğerleri, 2008),(D. Li, Müller, Gilje, Kaner ve Wallace, 2008), (Abdolhosseinzadeh, Asgharzadeh ve Seop Kim, 2015). HCl çözeltisi ile işlem yapıldığı için asit ve metal iyonları büyük oranda ortadan kaldırılmakta ve yüksek miktarlarda GO elde edilmektedir (Chen ve diğerleri, 2009). Benzer şekilde Boucetta ve arkadaşları da saf grafen oksitten sert kimyasalları uzaklaştırmak amacıyla Hummers metodundaki yıkama adımlarında bazı ilaveler yapmışlardır (Hasani ve diğerleri, 2015). Bu işlem ılık su ile tekrarlanan yıkama adımlarını ve çözünebilir mellitik asiti uzaklaştırma amaçlı yapılan santrifüj işlemi içermektedir (Ali-Boucetta ve diğerleri, 2013). Bu işlem sayesinde ürün Şekil 2.10’da gözle görünebilir bir şekilde farklı renklere sahip iki kısma ayrılmıştır. Alt kısım siyah parçacıkları içerirken üstteki kısım sarı-kahverengi arası bir renktedir. Bu yöntemle elde edilen GO’nun klasik yöntemle elde edilenlere kıyasla daha küçük ve daha ince olduğu bildirilmiştir (Hasani ve diğerleri, 2015).





**Şekil 2. 10** Grafitten grafen oksit sentezi ve kurutulması (Hasani ve diğerleri, 2015)

Hirata ve arkadaşları  $H_2SO_4$  ve  $H_2O_2$  içeren çözelti yardımıyla saflaştırma işlemini tekrarlayarak yıkama adımını modifiye etmişlerdir. Bu metodolojiden elde edilen ürünün ortalama kalınlığı birkaç nanometre, ortalama genişliğinin ise  $20 \mu m$  bandında olduğu bildirilmiştir (Hirata, Gotou, Horiuchi, Fujiwara ve Ohba, 2004). Büyük miktarda GO elde etmek için Sun ve arkadaşı, başlatıcı olarak ticari genişletilmiş grafit kullanarak ani genişleme yaratıp Hummers metodunu modifiye etmişlerdir. Genişlemiş grafit tam olarak okside olmayan arakatlı ve grafit ile grafit oksit arasında yer alan bir yapıdır (L. Sun ve Fugetsu, 2013). Şekil 2.11’de de gösterildiği gibi uzun ve bükülebilir şekliyle ötürü solucanımsı bir morfolojiye ve düşük yoğunluğa sahiptir (Y.-C. Li ve Chen, 2007). Bu yaklaşım daha az kimyasala gereksinim duyması, daha kısa sürmesi ve daha güvenli olması yüzünden avantajlı bulunmuş ve daha büyük miktarlarda GO elde edildiği belirtilmiştir (Krassowski, 2012).



**Şekil 2.11** Genişletilmiş grafitte SEM görüntüsü (Y.-C. Li ve Chen, 2007)

Genişletilmiş grafit grafitin Jones reaksiyon maddesi ( $H_2CrO_4/H_2SO_4$ ) gibi oksidasyon ajanlarıyla işlem görmesiyle üretilmektedir. Bu işlemler sonucu oluşan bazı fonksiyonel gruplar ve tabakalar arasındaki geniş boşluklar sayesinde genişletilmiş grafit hidrofilyk bir yapıya sahiptir (Krassowski, 2012). Bu da oksidasyon prosesini hızlı ve verimli yapmaktadır. Genişletilmiş grafit kullanılarak yapılan modifiye Hummers metodu birkaç sebepten ötürü çok daha etkili bir yöntemdir. Sülfürik asit ilavesinden önce potasyum permanganat ve grafitin karıştırılması reaksiyon verimini artırmaktadır. Ara sıcaklık reaksiyon aşaması buz banyosu ile gerçekleştirilmiş ve karışma durduğunda ani bir hacimsel genişleme ile reaksiyon sonlandırılmıştır. Bu aşama ani genişleme basamağı olarak tanımlanmıştır. Bu çalışmada sülfürik asitin grafitte olan oranı 20:1'e düşürülmüştür. Potasyum permanganat sülfürik asitle biraraya geldiğinde hacimsel genişleme meydana gelmiş ve koyu yeşil renge sahip, çok daha fazla reaktif olan dimanganez heptoksit üretilmiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklı hidroliz hidrojen peroksit ilave edilmeden süspansiyonda köpüğümsü ara ürünlerin oluşmasına neden olmaktadır. Buna bağlı olarak hem renk hem de hacim değişmiştir (Shamaila ve diğerleri, 2016).

Elektriksel iletkenlik, band aralık enerjisi, şeffaflık, optik özellikler ve yüzey yükü gibi GO'nun sahip olduğu özellikler GO levhaları üzerindeki oksijen miktarından büyük oranda etkilenmektedir. Bu fonksiyonel gruplar çinko oksit (ZnO), silikon dioksit ( $SiO_2$ ) ve titanyum dioksit ( $TiO_2$ ) gibi inorganik materyallerin büyümesi için çekirdeklenme ajanları gibi davranmaktadır. Bu yüzden GO levhalarının farklı uygulama alanlarında kullanımı için grafitin oksidasyonunu kontrol etmek ve oksijen

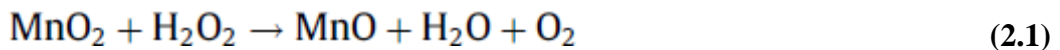
içeren fonksiyonel grup miktarını ayarlamak büyük önem taşımaktadır (Zhang ve diğerleri, 2009).

Shin ve çalışma arkadaşı modifiye Hummers metodu kullanarak farklı oksidasyon sıcaklıklarında GO levhaları hazırlamışlardır (Kang ve Shin, 2012). Uyguladıkları yöntemde önceden oksitlenmiş grafit tozu içerisine potasyum permanganat ve sülfürik asit ilavesinden sonra reaksiyon karışımı 35°C’de iki saat boyunca karıştırılmıştır. Çizelge 2.3’de de verildiği gibi daha yüksek oksidasyon sıcaklıklarında daha fazla fonksiyonel grupların oluştuğunu ortaya koymuştur. Tabakaların ayrılması prosesi süresince fonksiyonel gruplar ve kusurlu alanlar yüksek oksidasyon derecesiyle artmakta ve GO levhalarının bozulmasına yol açmaktadır. Benzer şekilde oksidasyon sıcaklığındaki artıştan dolayı GO’nun yüzey özelliklerini etkileyen zeta potansiyel değerleri artmıştır (Kang ve Shin, 2012).

**Çizelge 2. 3** Farklı sıcaklıklarda hazırlanan numunelerin elemental analizi. (Kang ve Shin, 2012)

Elementler	35 °C de Örnek	27 °C de Örnek	20 °C de Örnek
Karbon(%)	44.09	45.51	44.55
Oksijen (%)	49.92	48.93	47.16
Hidrojen(%)	3.30	2.96	3.02
C/O <sub>atomik oran</sub>	1.18	1.24	1.26

GO levhaları üzerindeki fonksiyonel grupları geliştirmek için Bannov ve arkadaşları uzun oksidasyon sürelerinden kaçınan modifiye Hummers metodu geliştirmişlerdir. (Bannov ve diğerleri, 2014). Daha fazla miktarda hidrojen peroksit ve su yerine buz kullanılmıştır. Su ilavesinin büyük oranda ısıya yol açtığı fakat büyük miktarlarda suya olanak sağlayan buz ilavesinde karışım sıcaklığındaki artışın kabul edilebilir düzeyde olduğu bildirilmiştir. (2.1)’ de görüldüğü gibi ortamda bolca bulunan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığından ötürü MnO<sub>2</sub> ile etkileşebilir ve aşağıdaki reaksiyon meydana gelmektedir. Bu sebeple GO yapısında oksijen içeren fonksiyonel grupları sayısı artmaktadır (Bannov ve diğerleri, 2014).

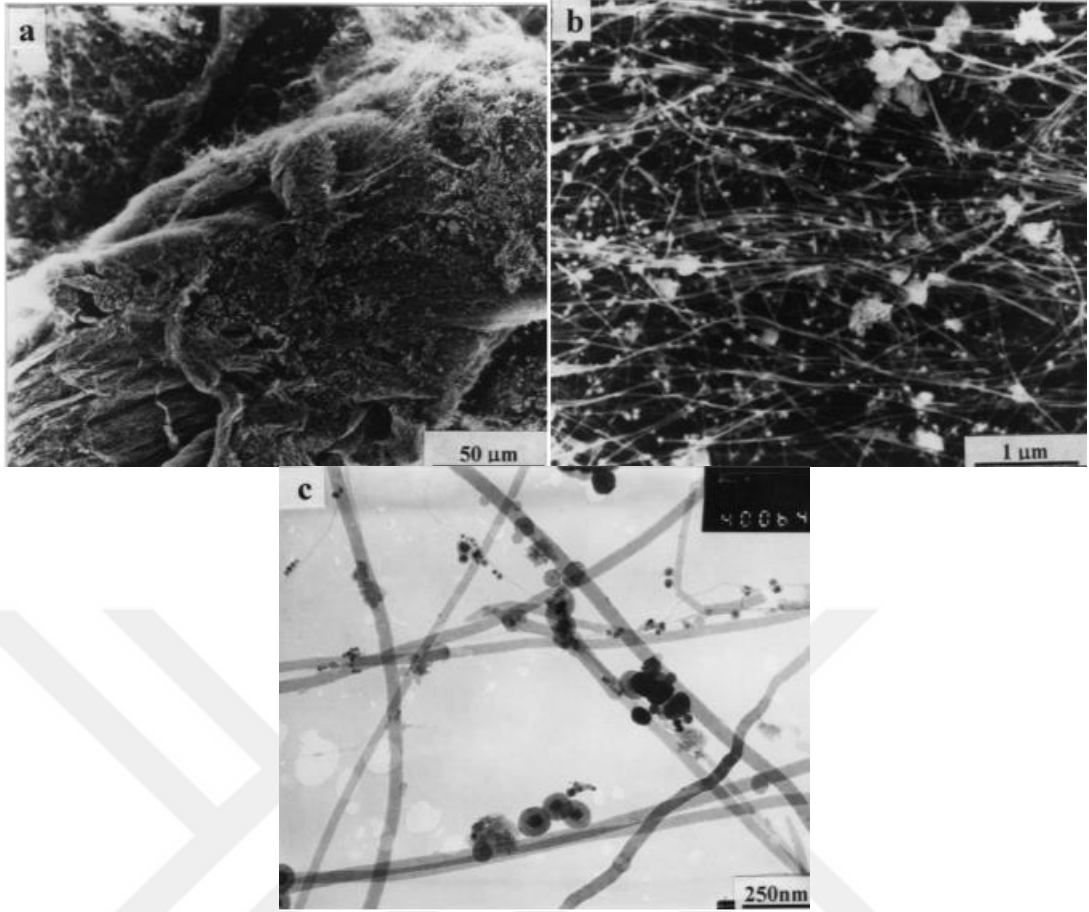


Hummers metodunda temel iki sorun bulunmaktadır. İlk olarak bu oksidatif işlem NO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gibi toksik gazların salınımına neden olmaktadır. İkinci olarak da GO’nun sentez ve saflaştırılmasında kullanılan suda kalan Na ve NO<sub>3</sub> iyonlarını

uzaklaştırmak oldukça zordur. Hummers metodundaki bu sorunları minimize etmek amacıyla Tour's ve arkadaşları (Bannov ve diğerleri, 2014). Hummers metodunu modifiye etmişlerdir. Bu çalışmada sodyum nitratı dahil etmeyip  $KMnO_4$  miktarını arttırmışlardır (Broughton ve Wentworth, 1947). Reaksiyon  $H_2SO_4/H_3PO_4$  karışımının hacimsel oranı 9:1 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu modifikasyon toksik gaz salınımını minimize etmiş ve reaksiyon verimini arttırmıştır (Higginbotham, Kosynkin, Sinitskii, Sun ve Tour, 2010). İyileştirilmiş bu metod klasik metoda kıyasla GO taban düzlemi üzerinde daha az kusur oluşumuna olanak sağlamıştır. Bunların yanında bir önceki işlemdeki kontrolsüz oksidasyon grafit levhalarında farklı şekil ve boyutlarda delik oluşabileceği belirtilmiştir (Mkhoyan ve diğerleri, 2009).

### **2.3.3 Karbon Nanolifleri**

Karbon nanoliflerin tarihi çok eskilere dayanmaktadır. 1889'da yayınlanan bir patentte, karbon filamentlerin, metalik bir kroze kullanılarak karbon ihtiva eden gazlardan oluşturulduğu bildirilmektedir. Robertson, metan ve metal yüzeylerin etkileşiminin nispeten düşük sıcaklıklarda grafit karbonu oluşturduğunu ilk tanımlayan kişiler arasındadır. 20. yüzyılın ilk 80 yılında, çoğunlukla karbon filamentleri veya ipliksi karbon olarak adlandırılan karbon nanoliflerin oluşum aşamalarında bazı zorluklar yaşanmıştır. Lifler genellikle karbon içeren gazların geri kazanımı için kullanılan metalik katalizörler yardımıyla oluşmaktadır. 1980'lerde, polimerlerde katkı maddesi ve katalizör destek malzemesi gibi uygulamalar için karbon nanoliflerin kullanımı araştırılmıştır. Üretimde liflerin yüzey yapısı (grafitteki bazal ve kenar düzlemleri), liflerin çapı ve uzunluğu, dokusu, mekanik mukavemeti ve elyafların aglomerasyon oluşturma eğilimi vs. gibi faktörler kontrol edilmek suretiyle farklı özellikteki liflerin üretilmesi sağlanmaktadır. Karbon nanoliflerin çapları genellikle 3-200 nm; uzunlukları ise 0.1-1000  $\mu m$  aralığında değişmektedir (De jong ve geus, 2000).



**Şekil 2. 12** (a)Bir karbon nanolif sarmalının SEM görüntüsü (b)CNF iplikçiklerinin bir kısmının genişlemesi (c) çubuk benzeri yapıdaki karbon nanoliflerin TEM görüntüsü(Ci ve diğerleri, 2001)

Şekil 2.12’de verilen karbon nanolifleri, olağanüstü mekanik ve elektriksel özellikleri nedeniyle üstün özellik gerektiren mühendislik uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır (De jong ve geus, 2000). Yüksek çekme mukavemeti ve yüksek elastik modülü çelikten yaklaşık 10 kat daha fazladır (Mordkovich, y.y.). Mekanik dayanımının yanısıra CNF’ler arzu edilen elektriksel iletkenlik özellikleride bulunmaktadır. CNF’ler bu özelliklerinden dolayı birçok araştırmaya konu olmuştur. Bir uygulamada polimerlere katkı maddesi olarak CNF’lerin kullanılması sonucunda yüksek mukavemetli polimer nanokompozitlerin oluşturulduğu gözlemlenmiştir (Sandler et al. 2003; Hammel et al. 2004). Diğer uygulamalarda ise karbon-lityum pillerde nanopartiküler olarak kullanılmasıdır (Mordkovich, y.y.).

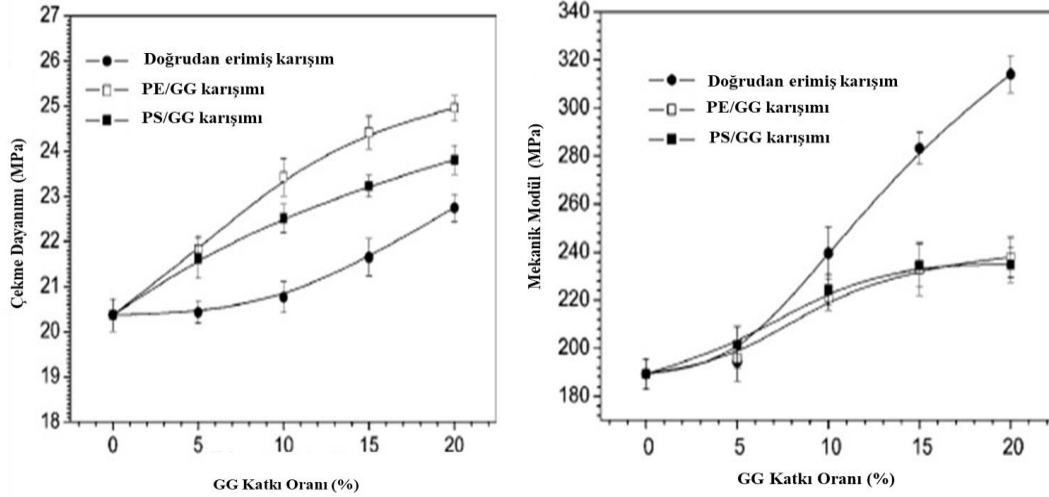


### 3. GRAFİT ve TÜREVLERİNİ İÇEREN MEKANİK ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER

#### 3.1. Termoplastik Kompozitler

Literatür incelendiğinde grafit ve türevleri ile termoplastik polimerlerle yapılan oldukça fazla sayıda çalışma karşımıza çıkmaktadır. Bu çalışmalar genellikle yüksek yoğunluklu polietilen, polistiren, poliamid, polipropilen, polivinilklorür gibi ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılan polimerlerin kullanılmasıyla yapılmıştır (Y.-C. Li ve Chen, 2007).

Bu çalışmalardan birisinde Chao Li ve arkadaşları, yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) ve polistiren (PS), farklı miktarlarda genişletilmiş grafitleri (GG) ilave edilmiş ve ekstrüzyonda proses edip, farklı kompozisyonlara sahip malzemeler üretmişlerdir. Bu çalışmada iki farklı polimerde genişletilmiş grafitin polimerler içerisinde dağılımına bağlı olarak elektriksel ve mekanik özelliklerde meydana gelen değişimler incelenmiştir (Y.-C. Li ve Chen, 2007). Burada kullanılan grafit akordeon benzeri bir yapıya sahip genişletilmiş grafitir. Kullanılmadan önce 2 saat boyunca 100 °C'de kurutulmuştur. Kompozitleri hazırlamak için yüksek yoğunluklu polietilen, reçine polietilen ve polistiren kullanılmıştır. Kütlece %60 oranında genişletilmiş grafit içeriği, %2 polietilen varlığında 190 °C'de, 30 dakika boyunca iki silindri karıştırıcıda YYPE ile eritilerek harmanlanmıştır. Daha sonra harmanlanan YYYPE/GG kompoziti tek vidalı ekstrüderde 150 °C'de ekstrüde edilerek pelet haline getirildi. Diğer yandan polistiren kompozitlerde aynı koşullar altında hazırlanmıştır. Diğer bir numune ise doğrudan reçine halde bulunan YYPE ile ekstrüzyon edilerek elde edilmiştir (Y.-C. Li ve Chen, 2007).



**Şekil 3. 1** PE / GG/YYPE kompozitlerinin dolgu maddesi miktarına bağlı a) mukavemet b)elastik modül değerleri (Y.-C. Li ve Chen, 2007)

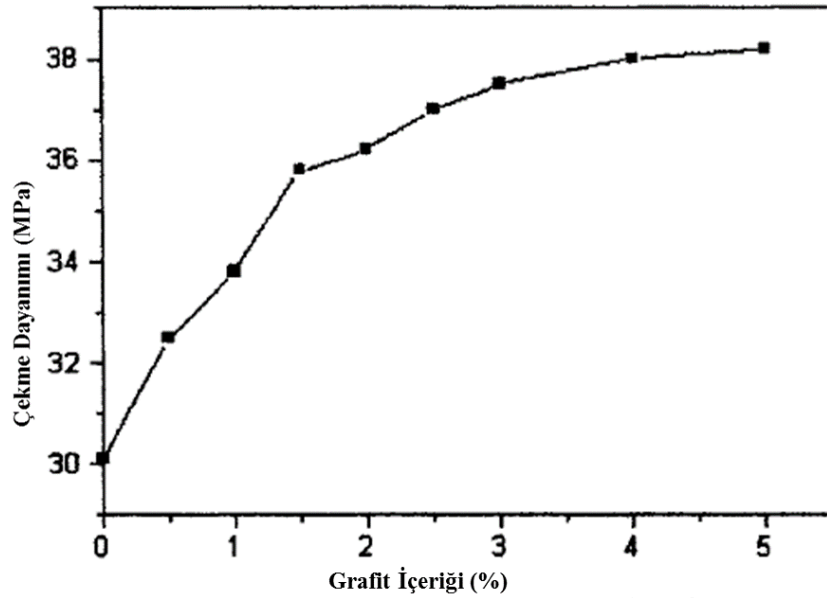
Şekil 3.1'den de görüldüğü gibi, YYPE'de ve PS'de dolgu madde konsantrasyonunun artması ile hem mukavemet hem de elastik modülde artış gözlenmiştir. Ancak polistiren yapılarında artışın polietilen yapılarına göre daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi oldukça yüksek sıcaklıkta eriyik hale geçen polistirenin eriyik ekstrüzyon karıştırma işlemi sırasında genişletilmiş grafitlerin büyük bir tahribat nedeniyle meknaik verilerdeki artış sınırlı olmuştur. Polistirenlerin eriyik haldeyken viskozitesi oldukça düşük olmasıyla birlikte genişletilmiş grafitlerin kolaylıkla karışmasına karşın uğradıkları tahribat nedeniyle mekanik verilerdeki artış sınırlı olmuştur. Daha düşük erime noktasına sahip olan polietilenlerde ise bu tahribat oluşmamıştır (G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, 2003) , (G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, C.L. Wu, J.R. Lu, P.P. Wang, 2004).

Dolgu maddesi konsantrasyonunun artması, polimer ile GG arasındaki arayüzey etkileşiminin azalmasına neden olmuştur. Şekil 3.1'deki çekme dayanımı ve elastik modül eğrileri, direkt ekstrüzyonla eritme işleminin masterbatch dolumlu metoda kıyasla daha yüksek etkileşime imkan sağladığı gösterilmiştir. Bunun sebebinin eriyik haldeki PS ve YYPE molekülleri içerisine genişletilmiş grafitlerin daha iyi dağılmasıdır (Y.-C. Li ve Chen, 2007).

Yapılan bir başka çalışmada, polistiren polimeri ve genişletilmiş grafit kullanılmıştır. Çalışmanın amacı grafit cinsinin, miktarının, proses koşullarının kompozitin mekanik ve morfolojik özelliklerine olan etkisinin incelenmesidir. Toz halindeki



polistiren ile yine toz halindeki genişletilmiş grafit ile metal bir kap içerisine konulmuş ve kap sıkıca kapatılmıştır. Ardından bu karışım 30 dk boyunca 150 °C'ye ısıtılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır, soğuduktan sonra 5 dk boyunca ikili silindirde karıştırılmış ve 4 mm kalınlığında dikdörtgen plakalar elde edilmiştir. Bu karışımlar %0,5-1-1,5-2-2,5-3-4 ve 5 olarak hazırlanmış ve bunlara çekme testi uygulanmıştır. Şekil 3.2' de de görüldüğü gibi grafit oranının artması ile birlikte çekme mukavemetinde de artış gözlemlenmiştir. Kompozitin çekme mukavemeti, saf polimerinkinden daha yüksek çıkmıştır. Rijit grafit levhaların varlığı, polimer matris çekme modülünü arttırmıştır. Bu da grafit levhalarının takviyelendirici etkisi olduğunu göstermektedir (Chang, Shin ve Ryu, 2004).

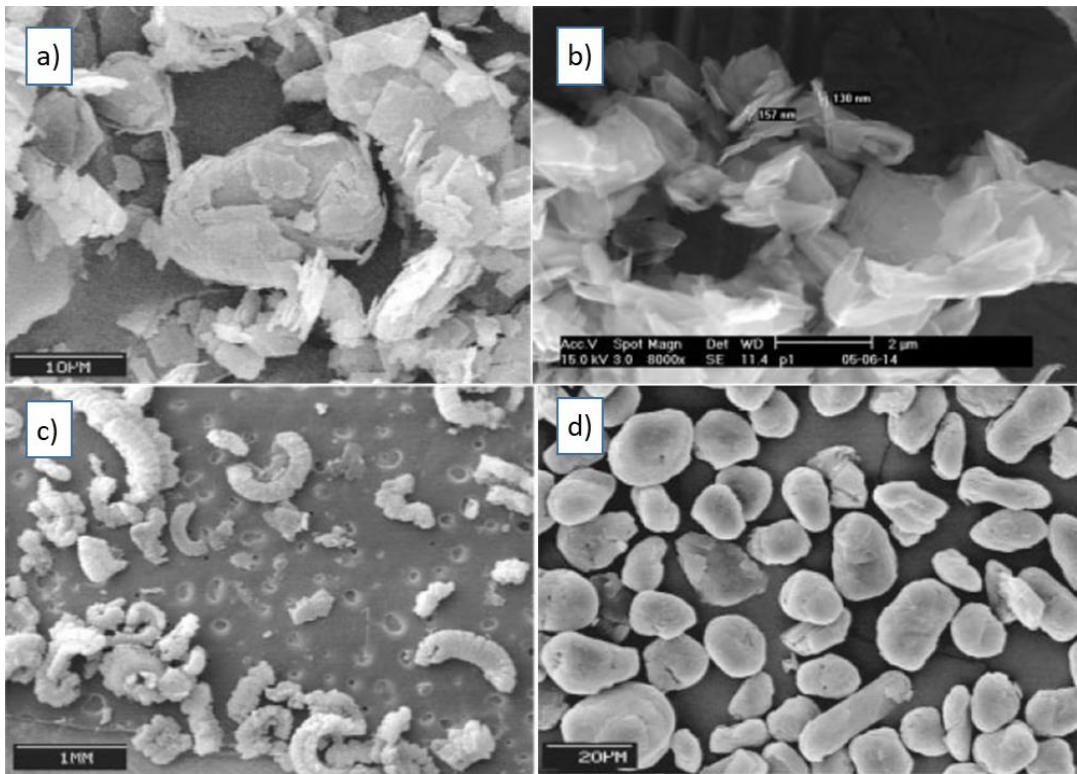


Şekil 3. 2 PS ile genişletilmiş grafit kompozitin çekme mukavemetinin grafit içeriğine bağlı değişimi (Chang ve diğerleri, 2004)

### 3.2 Elastomerik Kompozitler

Yang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, farklı şekil ve ebattaki 4 farklı grafit toz dolgu maddesinin %20-40-60 oranları akrilonitril bütadien kauçuğuyla (NBR, akrilonitril içeriği %26) karıştırılmıştır. Bu çalışmada farklı boyutlardaki grafitlerin NBR kauçuğu içerisinde dağılmasının incelenmesi ve bu dağılmaya bağlı olarak mekanik özelliklerindeki değişimlerin incelenmesi amaçlanmıştır. Kullanılan farklı grafit türlerinin SEM görüntüleri Şekil 3.3'te

verilmiştir. Bu dört farklı grafitten Şekil 3.3 a'da bulunan parçacıklı tabakadan oluşan düzenli mikrometre grafitin çapı 5-10 mm ve kalınlığı 1 mm civarındadır. Şekil 3.3 b'de verilen küçük boyutlu alt mikrometre (sub-mikron) grafitin çapı 2 mm'den az kalınlığı ise 130 ve 157 nm civarındadır. Şekil 3.3 c'de genişletilmiş grafit görülmektedir bu yapı temelde paralel levhalar halindedir ve geniş bir yelpazede farklı boyutlarda çok gözenekli halde dağılmıştır, kalınlıkları ise nanometre boyutunda görülmektedir. Şekil 3.3 a'da gösterildiği gibi normal grafitten daha büyük, yuvarlak şekle ve boyuta sahiptir (Du, Xiao, Meng ve Hay, 2004), (Inagaki ve Suwa, 2001).

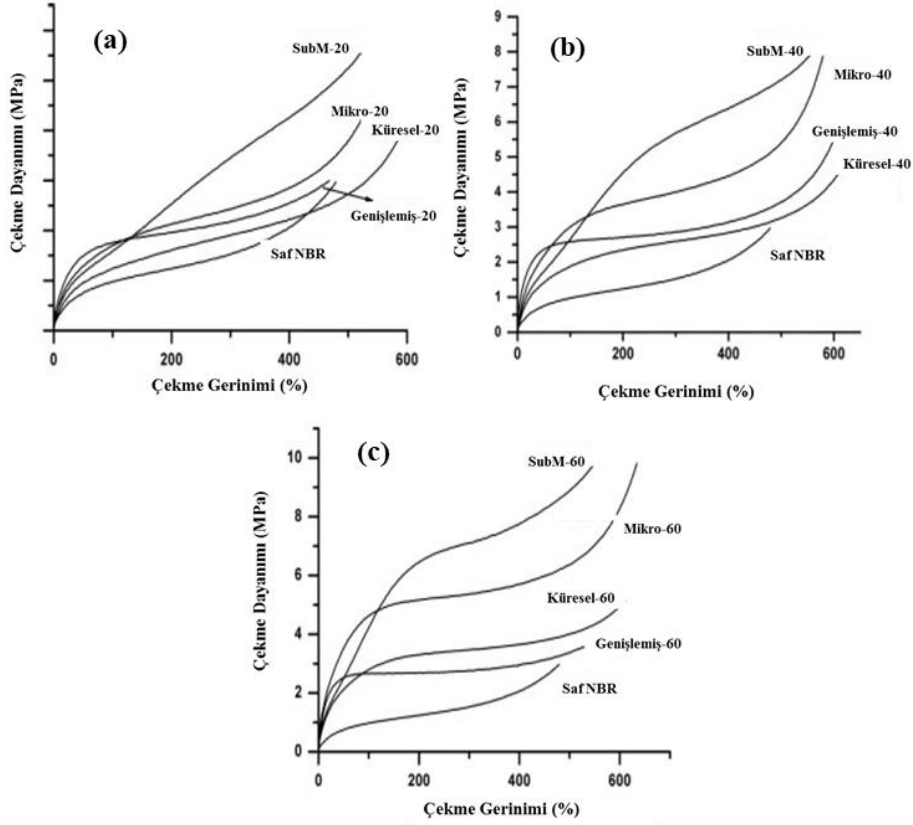


**Şekil 3.3** a) Düzenli grafit b) alt mikrometre grafit c) genişletilmiş grafit d) küresel grafit (Yang, Tian, Jia, Zhang ve Li, 2006)

Numuneler hazırlanırken öncelikle ikili silindir arasında dolgu maddeleri ile birlikte karıştırılmıştır. Daha sonra ASTM D2084 standartlarına göre titreşimli disk reometresi kullanılarak, elde edilen karışımlar için uygun kütleme standartları belirlenmiştir. Buna göre numuneler 160 °C'da 15 MPa basınçla numuneler vulkanize ederek hazırlanmıştır. Sonuçlar Şekil 3.4'de verilmektedir. Şekilden 3.4'de görüldüğü gibi, her bir eğri için başlangıç bölgelerinden teğet çekerek bunların eğimleri alınarak elastik modüller hesaplanmıştır. Beklendiği gibi, bu grafit dolgu maddelerinin NBR kauçuğuna ilavesi elastik modülünü arttırılmıştır. Aynı

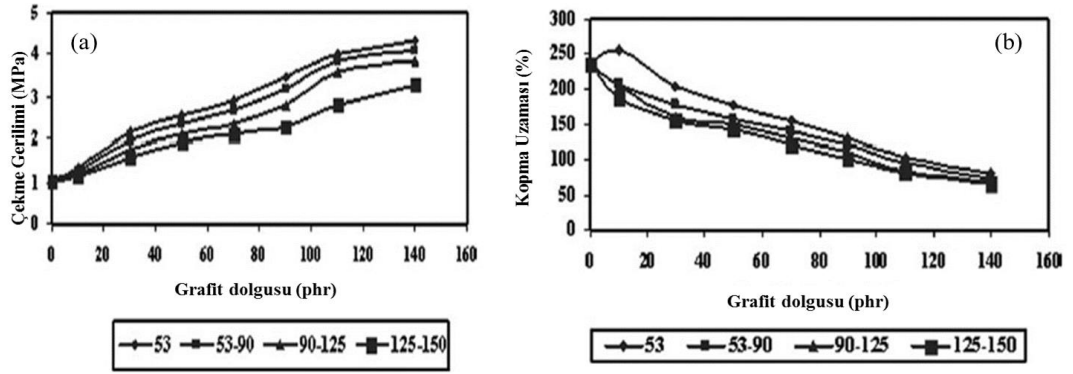
yüklemede, farklı dolgu maddesi içeren vulkanizatların elastik modülünü karşılaştırdığımızda, genişletilmiş grafitin en yüksek değere sahip olduğu bulunmuştur. Böyle düşük gerilme aralığında, daha büyük dolgu partikülleri yüklü kuvveti etkin biçimde taşıyabilmektedir. Genişletilmiş grafit parçacıklarının polimerin içerisinde büyük miktarda dağılmış olması da elastik modülün yüksek olmasına sebep olmuştur. Ancak genişletilmiş grafit ile kauçuğun arasındaki yapışma çok zayıf olmasından dolayı dolgu miktarı %60'a çıktığında en düşük gerilme mukavemeti gözlenmiştir. Tüm numuneler dolgu maddesi oranına bakılmaksızın daha yüksek dayanıma sahiplerdir. Çekme testinde takviyelendirme özelliği en iyi olan numunelerin, en küçük partikül boyutuna sahip grafiti içeren kompozitler olduğu görülmektedir. Her yükleme seviyesinde, gerilme arttıkça altmikrometre grafitli vulkanizatlar için eğriler diğerlerinden daha hızlı yükselmiştir. Özellikle %300 uzamada, gerilme oldukça yüksektir. Bunun sebebinin ise ufak partikül boyutlarının kompozit vulkanizat oluşumu sırasında çapraz bağlanmaların daha iyi olmasıdır. Her bir dolgu maddesi türü ile, belirli uzatmada (örneğin,% 100,% 300) sertlik, modül ve çekme mukavemetinin, dolgu maddesi içeriğinin artmasıyla arttığı sonucuna varılmıştır. Daha fazla dolgu ilavesi yapılırken kopma uzamasında da bir dereceye kadar artış görülmüştür (Yang ve diğerleri, 2006), (Panaitescu et al., 2014).

Şekil 3.4 te görüldüğü gibi bütün dolgu miktarlarında en yüksek çekme mukavemetini en küçük partikül boyutuna sahip olan altmikrometre grafiti göstermiştir. Bunun sebebi küçük partikül boyutunun yapı içerisinde daha iyi dağılmasıdır. Buna paralel olarak bir büyük yapıya sahip olan grafitin dayanımı da ikinci en yüksek mukavemeti göstermiştir. Küresel grafit ise genişletilmiş grafitte göre daha iyi çekme dayanımına sahiptir. Genişletilmiş grafitin polimerle etkileşiminin küresel grafitte göre daha az olması buna neden olmuştur (Yang ve diğerleri, 2006).



**Şekil 3. 4** Vulkanizatların gerilim-gerinim grafikleri (a) 20 phr dolgu maddesi (b) 40 phr dolgu maddesi; (c) 60 phr. dolgu maddesi içeriğine sahip kompozitler

Ismail ve arkadaşları, yapılan çalışmada stiren bütadien kauçuğu (SBR) ve grafit kullanılmıştır. Çalışmanın amacı grafit cinsinin, miktarının, proses koşullarının mekanik ve morfolojik özelliklerine olan etkisinin incelenmesidir. Kauçuk bileşenleri önceden karıştırılarak iki silindirli karıştırıcı ile hızı 24 devir/dk karıştırılmıştır. Karışımın vulkanizasyonu için daha önceden belirlenmiş ( $T_{90}$ ) optimumum kür süresinde 4 MPa basınç altında  $152^{\circ}\text{C}$ 'de vulkanize edilmiş ve 2mm kalınlığında kauçuk tabakalar elde edilmiştir. Daha sonra numulere (Zwick 1425) çekme makinesinde oda sıcaklığında gerilme mukavemeti ve uzama testleri yapılmıştır. Bu analizlere ait sonuçlar Şekil 3.5'de verilmektedir. Bunlara göre grafit dolgu oranının artmasıyla birlikte numunelerin çekme gerilimi artmıştır. Ancak çekme geriliminin artmasına karşın numunelerin kopma uzamaları azalmıştır. Bu iki şekilden de gösterildiği gibi, grafitin parçacık boyutu arttıkça, SBR / grafit bileşiklerinin kopma uzamasındaki gerilme mukavemeti ve uzaması azalmıştır. En küçük boyutta ise en yüksek çekme gerilimi gözlemlenmiştir. Kopma uzamasındaki bu artış, küçük grafit parçacıklarının plastik ile etkileşimdeki kayma etkisinden kaynaklanmaktadır (Ismail ve Khalaf, 2011).

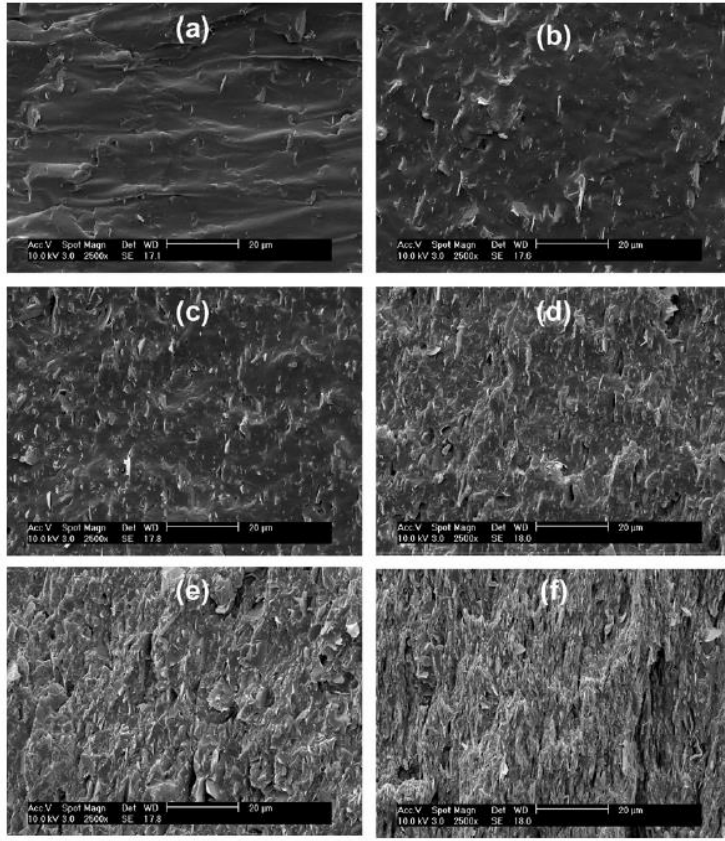


**Şekil 3. 5** (a) SBR vulkanizatların çekme mukavemetinin farklı parçacık boyutlarına (53-150  $\mu\text{m}$ ) sahip grafit yüklemesiyle değişimi. (b) Farklı parçacık boyutlarına (53-150  $\mu\text{m}$ ) sahip grafit yüklemesi ile SBR vulkanizatların kopma uzamasının değişimi (Ismail ve Khalaf, 2011)

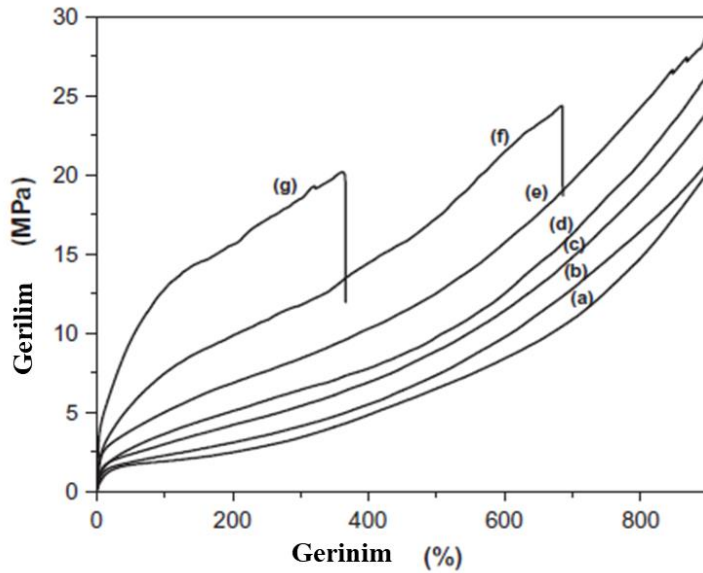
### 3.3 Termoplastik Elastomer Esaslı Kompozitler

Yapılan bir başka çalışmada, eriyik polimer ile pul formudaki grafit nano levhalar (xGnPs) karıştırılarak, (SEBS) nanokompozitleri hazırlanmıştır. xGnP'nin SEBS matrisinde dağılımı taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiş ve okside olmuş xGnP ile matris arasındaki arayüzeyin iyi olduğu gözlenmiştir. Bu da mekanik özelliklerdeki iyileşmeyi açıklamaktadır (Rath ve Li, 2011).

Şekil 3.6'da bütün dolgu konsantrasyonlarındaki kompozitlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Buna göre yüksek konsantrasyonlarda meydana gelen aglomerasyon görülmektedir. Dolgusuz SEBS elastomerinin elastik modülü 9.22 MPa iken, kütlece % 40 xGnPs ile takviyelendirilmiş kompozit modülünün 81.7 MPa olduğu görülmüştür (Rath ve Li, 2011).



**Şekil 3. 6** (a) kütlece % 1 xGnPs, (b) kütlece % 3 xGnPs, (c) kütlece % 5 xGnPs, (d) kütlece % 10 xGnPs, (e) kütlece % 20 wt xGnPs içeren, SEBS / xGnPs nanokompozitlerinin kırılmış yüzeyinin FESEM görüntüleri (Rath ve Li, 2011)



**Şekil 3. 7**(a) kütlece% 0 xGnPs ile, (b) kütlece % 1 xGnPs ile, (c) kütlece % 3 xGnPs ile, (d) kütlece % 5 xGnPs ile (e) kütlece % 10 xGnPs, (f) kütlece % 20 xGnPs ve (g) kütlece % 40 xGnPs ler için stress-strain eğrileri.

Bununla birlikte, ağırlıkça %20 ve %40 gibi yüksek konsantrasyonlarda mukavemetteki azalma, lokalize küme veya aglomerat sıklığının fazla olması ile açıklanmıştır (Rath ve Li, 2011). Şekil 3.7'den de görüldüğü gibi dolgu konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak elastik modüllerde bir artış görülmüştür. %10 konsantrasyonuna kadar kopma uzamalarında da bir azalma görülmemiştir ancak daha yüksek konsantrasyonlarda yukarıda bahsedilen sebeplerden dolayı bir azalma meydana geldiği gözlemlenmiştir (Rath ve Li, 2011).







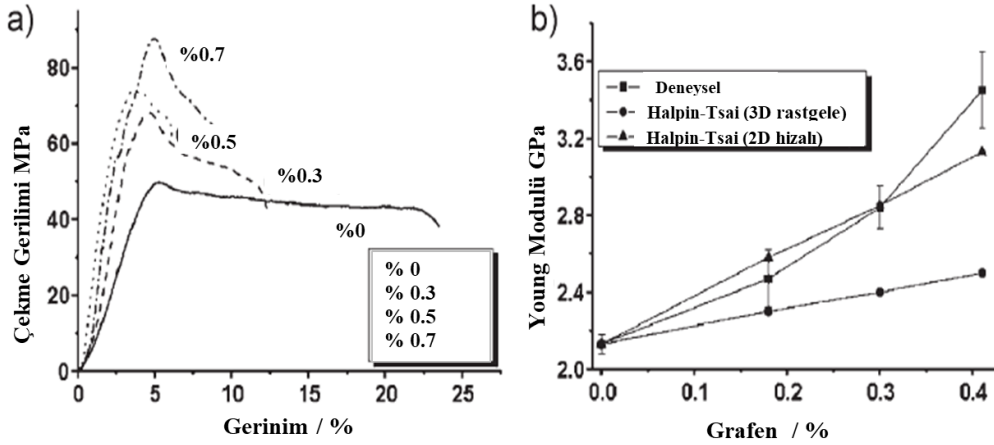
## 4. GRAFEN ve TÜREVLERİNİ İÇEREN MEKANİK ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER

### 4.1 Termoplastik Kompozitler

Son yıllarda grafenin üstün özelliklerinden dolayı, grafen ve türevleri üzerine birçok kompozit çalışması yapılmıştır. Bu çalışmalardan birinde, Liang ve arkadaşları, basit bir su çözeltisi işleme yöntemi kullanarak grafen oksit GO ile poli (vinil alkol) (PVA) nanokompozitleri hazırlamıştır. Nanodolgu olan grafen ile matris PVA arasında verimli yük transferi olmuş ve moleküler seviyede dağıtılan grafen esaslı nano kompozitin mekanik özellikleri önemli ölçüde geliştirilmiştir. Yalnızca kütlece % 0.7 oranında GO'nun eklenmesiyle çekme mukavemetinde % 76'lık bir artış ve Young modülünde % 62'lik bir iyileşme elde edilmiştir. Nanokompozitin mekanik performansının, yüksek aspekt oranlarına sahip grafen levhaları, PVA matrisindeki grafen levhalarının moleküler seviyedeki dağılımı ve grafen ile PVA matrisi arasında H-bağlanması nedeniyle güçlü ara yüzey yapışması nanokompozitin mekanik özelliklerini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Şekil 4.1 a'da GO/PVA nanokompozitinin mekanik performansı, saf PVA matrisine kıyasla belirgin şekilde artmıştır. Örneğin, ağırlıkça % 0.7 (hacimce %0.41) GO ile çekme mukavemeti % 49.9'dan 87.6 MPa'ya yükselmiştir.(Şekil 4.1a) ve elastik modülü % 2.13'den 3.45 GPa'ya çıkarak % 62 artmıştır. (J. Liang ve diğerleri, 2009).

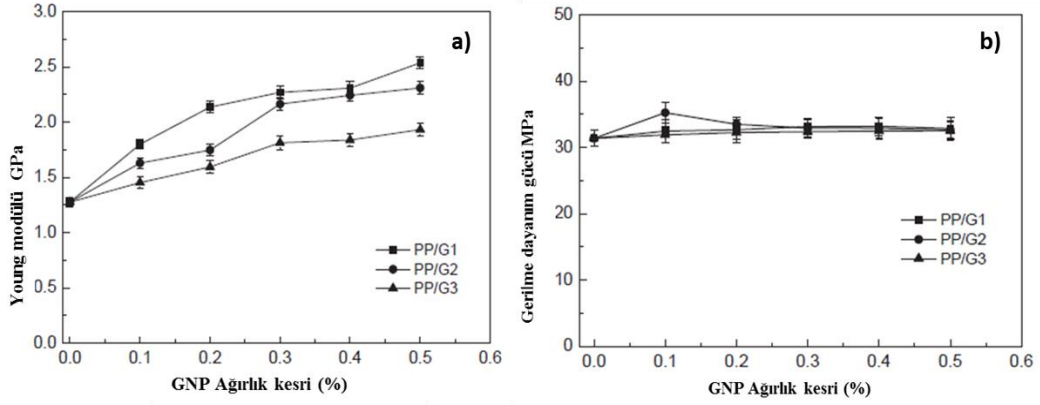
Bir başka çalışmada yine Liang ve arkadaşları, farklı boyutlara sahip üç çeşit grafen nano plakalarla (GNP) ile ayrı ayrı takviyelendirilen polipropilen (PP) kompozitlerin çekme özellikleri incelemiştir. Grafen nano levhalarının ağırlık kesrinin artması ile kopma uzama değerleri düşerken, kompozitlerin elastik modül değerlerinin arttığı, kompozitlerin akma dayanım ve çekme dayanım değerlerinin az oranda arttığı tespit edilmiştir. Kompozitlerin takviye edilmesindeki başarı, nispeten büyük arayüzey alanına ve matris ile grafen nano plakaları arasındaki arayüzeyin iyi olmasına bağlanmıştır. Üç kompozit yapısının elastik modül değerlerinin, grafen nano levha ağırlık kesrinin artması ile arttığı sonucuna varılmıştır. Bu, grafen nanoplakalarının polipropilen üzerinde rijitleştirici etkisi olduğunu göstermiştir. Partikül boyutu

küçüldükçe aynı hacim kesrindeki dolgu ilavesinde kompozitte daha fazla sayıda partikül yer almaktadır. Buna göre partikül boyutları G1, G2 ve G3 olarak kodlanmıştır. G1 olarak kodlanan parçacıklarının yanal boyutu en küçükken, G3 olarak kodlanan parçacıklarının yanal boyutu en büyük büyüktür. Ağırlıkça sadece% 0.7 ağırlıkta GO, nanokompozitin gerilme mukavemeti % 76 artarak 49.9'dan 87.6 MPa'ya yükselmiştir. Parçacık boyutu en ufak olan G1 kompozitleri daha iyi arayüzey etkileşimi göstermiştir. (J.-Z. Liang, Du, Tsui ve Tang, 2016).



**Şekil 4. 1** (a)Farklı GO ağırlık yüklemeleri ile grafen / PVA nanokompozitlerin temsil ettiği stres-gerinim davranışı (b) nanokompozit filmlerin deneysel Young modülü, Halpin-Tsai modelinden elde edilen hesaplanan veriler, GO tabakalarının polimer matrisi boyunca 3D ağ olarak rastgele dağılmış olduğu hipotezi ve Halpin-Tsai modeli ile elde edilen hesaplanan veriler hipotez altında GO Kompozit filmin yüzeyine paralel hizalanan tabakalar (J. Liang ve diğerleri, 2009)

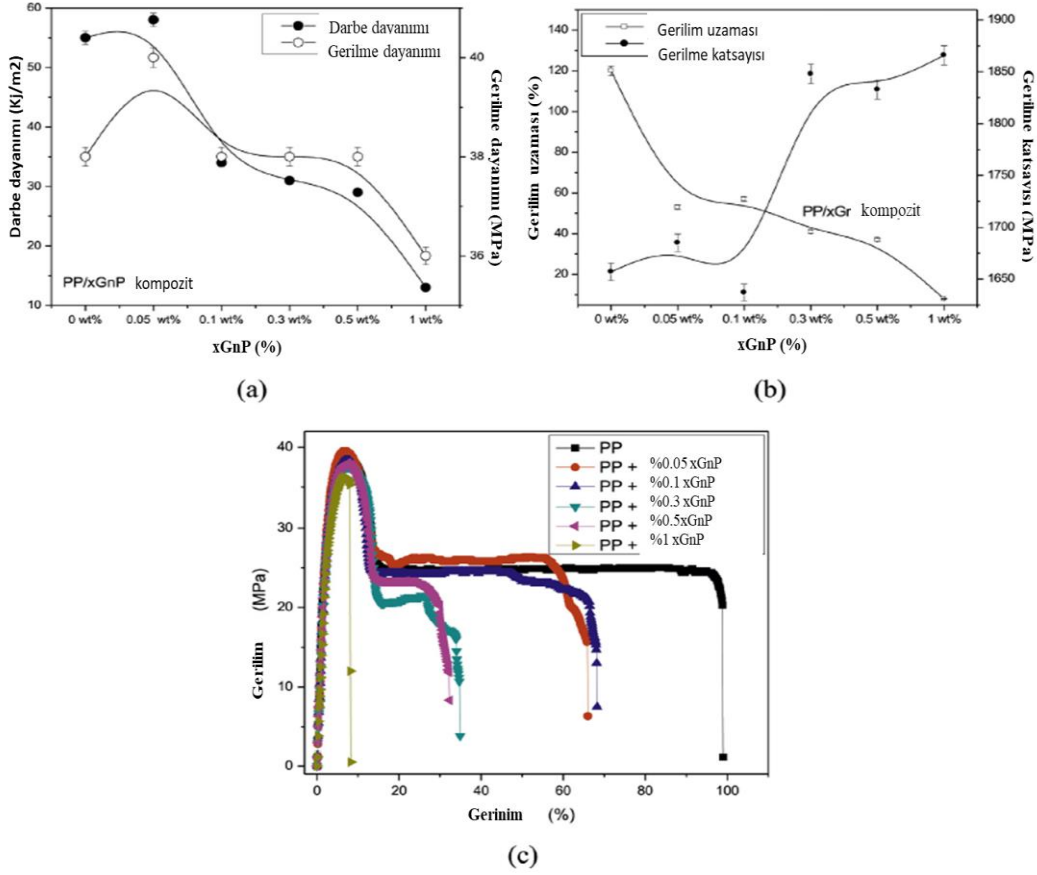
Grafen nanoplakalar (xGnP) ile PP ve PP/SEBS karışımlarından oluşan nanokompozitler eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. xGnP'nin ilave edilmesi ile, PP'nin rijitliği ve kristinalitesi artmıştır. Şekil 4.3a'da, PP/xGnP kompozitlerinin darbe ve çekme mukavemetini göstermektedir. Darbe mukavemeti kütlece % 0.05 xGnP ilavesiyle çok az artmış daha sonra keskin bir azalma olmuştur. Çekme dayanımında ise önce epey bir artış daha sonra azalış gözlenmiştir.



**Şekil 4. 2** (a) Elastik modülün ve çekme dayanımının GNP'nin kütle kesrine bağlılığı  
(b) Gerilme dayanımının GNP'nin kütle kesrine bağlılığı (J.-Z. Liang ve diğerleri, 2016)

PP/xGnP kompozitlerinin kopma noktasındaki gerilme dayanımları ve uzamaları Şekil 4.3 b'de gösterilmiştir. PP'nin çekme uzaması, kütlece %0.05 xGnP ilave edildiğinde önemli ölçüde azalmıştır. Öte yandan modül kütlece %0.1'lik xGnP ilavesine kadar neredeyse hiç değişmemiş, daha yüksek konsantrasyonlarda artış gözlenmiştir (J. Liang ve diğerleri, 2009).

Saf PP/SEBS karışımı ve hibrid kompozitlerinin darbe ve çekme mukavemeti Şekil 4.3'te gösterilmiştir. SEBS, PP'yi toklaştırıp darbe mukavemetini %100'den fazla arttırmıştır. PP/SEBS karışımına xGnP ilavesi, kompozitin darbe mukavemetini az oranda arttırmıştır. Saf PP'nin çekme mukavemeti, ağırlıkça %20'lik SEBS ile karıştırıldığında yaklaşık %25 oranında azalmıştır. Buna karşın hibrit kompozitlerin çekme mukavemetleri hemen hemen hiç değişmemiştir. PP/SEBS karışımı ve hibrit kompozitlerin çekme modülü ve çekme uzaması Şekil 4.2'de gösterilmektedir. Karışımların çekme uzaması, saf PP'ye kıyasla yaklaşık %275 artmıştır. Ağırlıkça %0.05 xGnP'nin ilavesi, PP/SEBS karışımının uzamasını arttırdığı ve bu dolgu oranının üzerine çıkıldığında önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Karışım işleminden sonra PP'nin çekme modülü azalmıştır. Ancak, xGnP ilavesinin önemli bir etkisi yoktur. (Parameswaranpillai ve diğerleri, 2015) XGnP'nin PP'ye eklenmesi elastik modülünü artırmış, ancak darbe mukavemeti, çekme mukavemeti ve kopma uzamasını azaltmıştır. Kütlece %20'lik SEBS ile PP'nin karıştırılması, darbe mukavemetini ve çekme uzamasını önemli ölçüde arttırmış, PP/SEBS karışımına xGnP ilavesi de kompozitin tokluğuna katkıda bulunmuştur (Parameswaranpillai ve diğerleri, 2015).



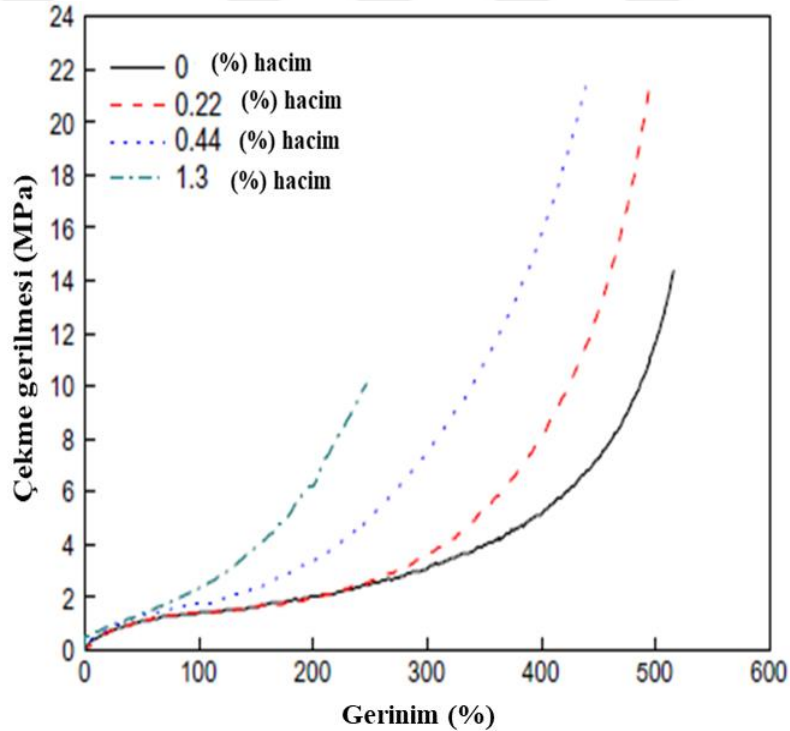
Şekil 4. 3 PP/xGnP kompozitlerin mekanik özellikleri (J.-Z. Liang ve diğerleri, 2016).

## 4.2 Elastomerik Kompozitler

Yapılan bir çalışmada Iliut ve arkadaşları, grafenin, 20 mikronluk ince elastomer filmlerini güçlendirme amacıyla kullanılabileceğini, kütlece %0.1'lik gibi çok düşük bir grafen yüklemesinde elastik modülde %50'nin üzerinde bir artış olurken, kopmadaki uzamayı da arttırdığı tespit edilmiştir. PU için, maksimum çekme mukavemetinde 65'e varan oranda artış ve kütlece %0.2 yüklemeye maksimum uzamada %6'lık bir artış gözlemlenmiştir. Belli herhangi bir uzama için çekme modülünün en az %35 oranında arttığı gözlemlenmiştir; %100 uzamada elde edilen endüstri standart sonuçları tablolarında gösterilmiştir. Doğal kauçuk için, %0.08'lik dolgu ilavesinde maksimum çekme mukavemetinde %35'lik artış ve maksimum uzamada %7'lik bir artış gözlemlenmiştir. Aynı uzama değerlerinde küçük iGO plakaları büyük iGO plakalarına kıyasla daha yüksek bir elastik modülü göstermiştir.

Bununla birlikte, küçük boyutlu iGO plaka ilavesi maksimum çekme mukavemeti ve maksimum uzamada azalmaya sebep olmuştur (Iliut, Silva, Herrick, McGlothlin ve Vijayaraghavan, 2016).

Bu alanda yapılan bir başka çalışmada ise Bai ve arkadaşları grafen oksit (GO)/hidrojenlenmiş karboksilatlı nitril bütadien kauçuk (HXNBR) kompozitleri, çözelti-karışım yöntemi ile hazırlamıştır. Şekil 4.4'te hacimce %0.44 GO nanoplaka ilavesi, HXNBR'nin %200 uzamadaki çekme mukavemet ve modülünü %50 ve %100'deki uzamaya kıyasla çok daha fazla arttırdığı gösterilmektedir. Bu sonucun GO nanolevhalarının yüzeyleri üzerindeki oksijen içeren fonksiyonel gruplar ile HXNBR'deki karboksil grupları arasındaki güçlü arayüzey etkileşimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bai, Wan, Zhang ve Zhai, 2011).

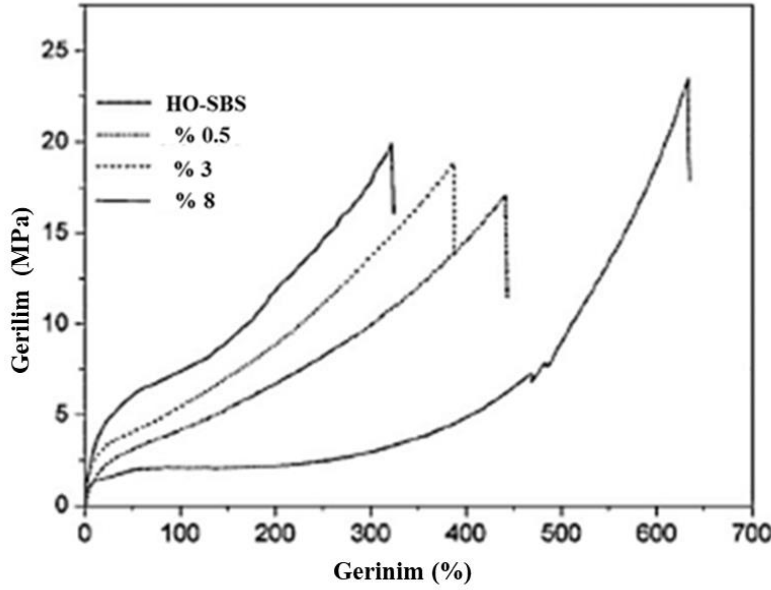


Şekil 4. 4 Farklı GO hacim oranına sahip GO / HXNBR kompozitler için stres-gerinim davranışı.

### 4.3 Termoplastik Elastomer Esaslı Kompozitler

İndirgenmiş grafen oksit (iGO) ve hidroksillenmiş stiren-bütadien-stiren triblok kopolimer (HO-SBS) esaslı esnek ve elektro-iletken nanokompozitler çözelti karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi iGO ilavesi,

iGO/HO-SBS nanokompozitlerinin termal stabilitesini geliştirirken mekanik özelliklerini biraz düşürmüştür (Xiong ve diğerleri, 2012) .



**Şekil 4.5** HO-SBS ve bunların nanokompozitlerinin gerilim uzama eğrisi

Bu çalışmada SBS kloroform çözücü içerisinde 1:10 oranında çözülmüş ve yüksek hızlı karıştırıcıda karıştırılmıştır. Elde edilen bu kompozitler kurutulduktan sonra 2 mm kalınlığında filmler halinde basılmıştır.

**Çizelge 4. 1** HO-SBS ve nanokompozitlerin mekanik özellikleri (Xiong ve diğerleri, 2012)

Örnekler	$\sigma_{100}$ (MPa)	TB (MPa)	EB (%)
SBS-OH	2.32	18.06	632.60
%0.5 iGO	3.26	11.36	447.05
%3 iGO	5.05	13.58	385.57
%8 İgo	7.48	16.78	318.26

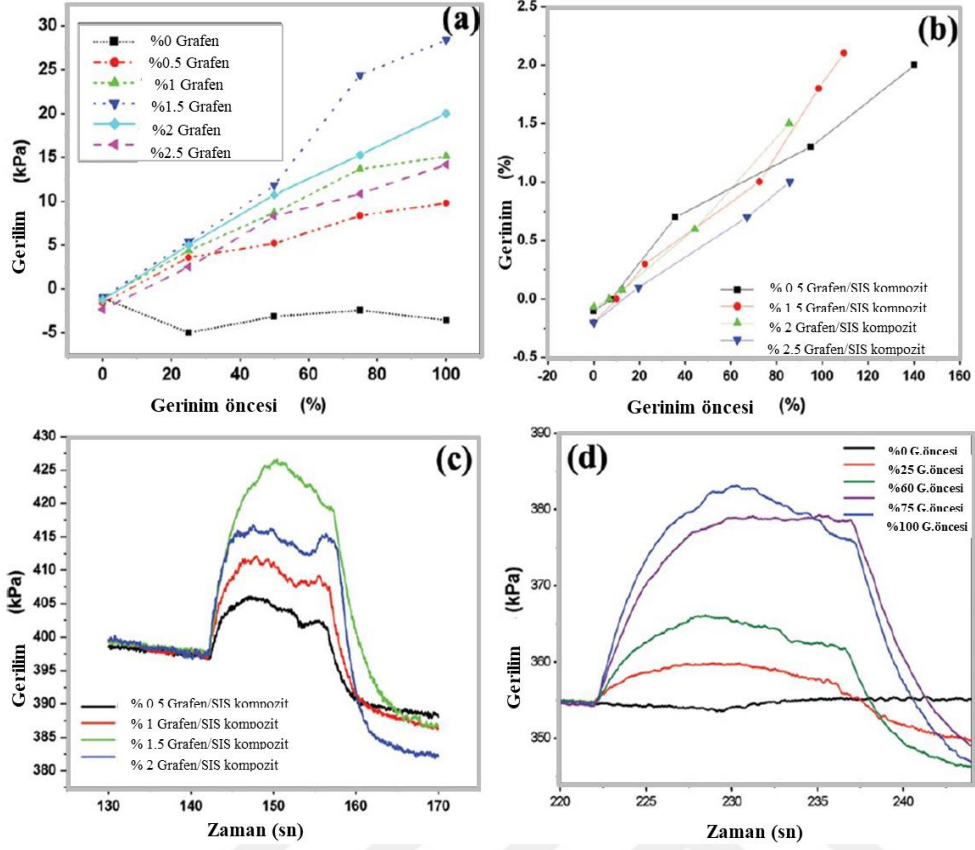
Çizelge 4.1’de HO-SBS nanokompozitlere ait mekanik değerler verilmiştir. Buna göre dolgu miktarındaki artışa bağlı olarak %100 uzamadaki çekme gerilmelerinde bir artma trendi gözlemlenmiştir. Aynı zamanda kopma noktasındaki uzama değerlerinde azalma olduğu görülmüştür. Buna artan dolgu oranının sebep olduğu düşünülmektedir (Xiong ve diğerleri, 2012).

Termoplastik elastomer kompozitler hazırlanırken gerek iletkenlik gerekse mekanik özelliklerinden dolayı grafen sıkça tercih edilmektedir. Bu çalışmalardan bir

diğerinde optomekanik aktüatörler üzerine bir çalışma yapılmıştır. Aktüatörler SIS matrisine yerleştirilmiş grafen plakalar içeren nanokompozitlerden elde edilmiştir. Bu aktüatörler %3.1'e kadar gerdirildiklerinde maksimum fotomekanikal gerilim 28.4 kPa olarak bulunmuştur.

Termoplastik elastomer esaslı kompozit karbon türevi malzemelerle hazırlanan kompozitlerinde bazı sorunlarla karşılaşabilmektedir. Bu problemten biri olan aglomerasyonu önlemek amacıyla yapılan bir çalışmada grafenin aglomere olmasını önlemek amacıyla ilk olarak oktadesilamin ile modifiye edilmiştir. Ayrıca bu işlemde sonra polimer matris ile grafen arasındaki uyumluluk da artırılmıştır. Daha sonra, bu çözelti maleik anhidrit graflanmış SEBS (SEBS-g-MAH) ile karıştırılmış ve grafen/SEBS-g-MAH nanokompoziti elde edilmiştir. Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi ağırlıkça %0.5 grafen eklendiğinde çekme mukavemeti 1.94 ila 3.28 MPa arasında olup %69 oranında artmıştır. Buna ek olarak kütlece %2'likte çekme dayanımı artarken, %4'ten itibaren çekme dayanımı düşmeye başlamıştır. Fakat hala SEBS/-g-MAH dan yüksek kalmıştır (Shi ve diğerleri, 2014).

Termoplastik polyester elastomerlerin kompozitleri hakkında da literatürde bir çok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan birinde ise yüzeyi fonksiyonelleştirilmiş ve fonksiyonelleştirilmemiş grafen nanolevhalarla termoplastik polyester elastomerler (TPEE) eriyik karıştırma yöntemi ile hazırlanmıştır. Sonuçlar, grafen nanoplaka varlığının TPEE'nin elastik modülünü, verimini ve çekme mukavemetini arttırdığını göstermiştir. Her iki kompozit de, ağırlıkça % 0.1 grafen nanoplaka yüklemesinde maksimum mukavemet değerlerine ulaşmıştır. Bu nedenle, saf TPEE ile mekanik özellik karşılaştırması için, kütlece % 0.1 GNS, TPEE-f-GNS-0.1 ve TPEE-GNS-0.1 içeren iki numune alınmıştır. Kompozit numuneleri, saf TPEE'den daha yüksek modül, verim ve çekme mukavemet değerlerine sahip olup bu veri de GNS ilavesinin takviyelendirici olma özelliğini kanıtlamıştır (Qiu ve diğerleri, 2016).



**Şekil 4. 6** a) grafen dolgularındaki gerinim öncesi gerilim grafiği b) grafen/SIS kompozit gerinim öncesi gerilim grafiği c) grafen/SIS kompozit gerinim öncesi gerilim/zaman grafiği d) grafen/SIS kompozit gerinim öncesi zaman grafiği (Ansari ve diğerleri, 2013).

Grafen/SIS nanokompozitlerin Fotomekanik gerinimleri şekil 4.6’da verilmiştir. Düşük ön gerinmelerde , tüm kompozitler IR ışımada neredeyse benzer bir uzama göstermiştir. Ağırlıkça %1.5 grafen/SIS içeren nanokompozitler için maksimum uzama %3.1 olarak bulunmuştur. Ayrıca, ağırlıkça %0.1’den düşük grafen yüklemesi ile bile SIS in mekanik özelliklerinde belirgin bir gelişme gözlemlenmiştir.



## 5. KARBON NANOLİF İÇEREN MEKANİK ÖZELLİKLERİ GELİŞTİRİLMİŞ POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER

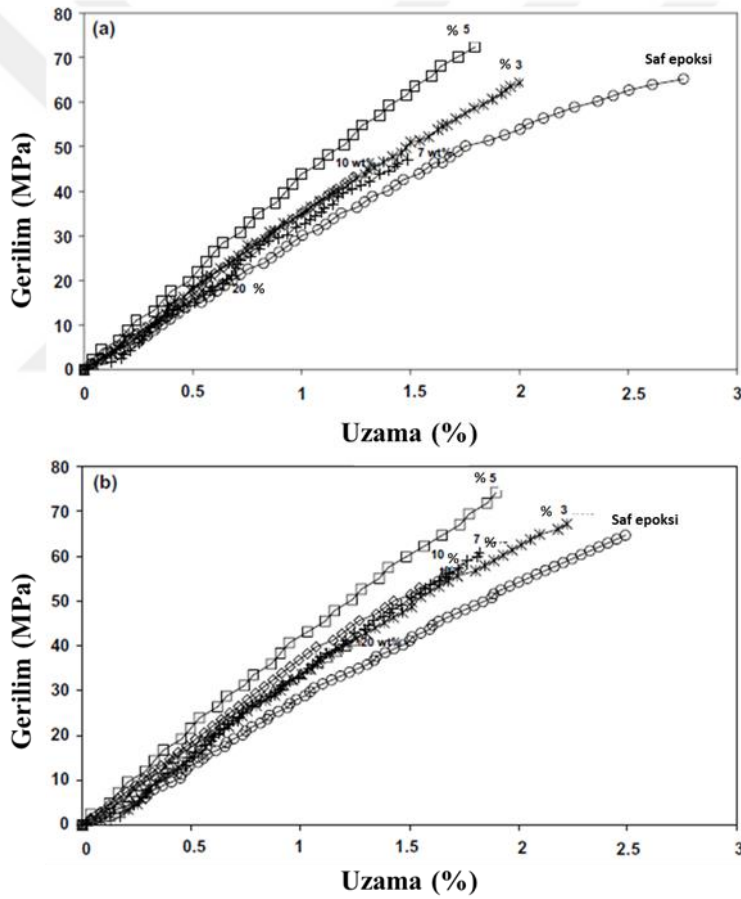
Karbon nanoliflerinin güçlendirici ve takvilendirici etkisi bilim dünyasında kabul görmüş ve bu alanda bu etkilerinden dolayı birçok çalışma yapılmıştır.

Bu çalışmalardan birinde farklı oranlardaki karbon nanolifler (Kimyasal buhar çökeltme yöntemi ile üretilen karbon nanolif, VGCNF) ile epoksi kompozitleri imal edilmiş ve bunların mekanik özellikleri incelenmiştir. Karbon nanolifleri, kimyasal buhar çökeltme yöntemi ile sentezlenmiş ve yüksek kristaliniteye sahiptir. 150 nm çapında ve 10-20 µm uzunluğundadır (Showa Denko). Bu çalışmada kullanılan matris, epoksi polimer esaslı Bisfenol A reçinesidir (Epikote 825) ve bir aromatik sertleştirici olan (Trietilentetramin) 'dir. Epoksi matrisi bir aromatik sertleştirici ile karıştırılmıştır; hacimce 1.5 birim aromatik sertleştirici ile 20 birim reçine karıştırılmıştır.

Epoksi reçine/VGCF kompozitlerinin numuneyi hazırlamak için iki yöntem uygulanmıştır. Birinci yöntemde, düşük viskoziteli epoksiyi yapmak için asetonda seyreltilmiş düşük viskoziteli epoksi reçinesini kullanılmıştır. CNF kullanılmadan önce, 24 saat süreyle 120°C'de vakumda kurutulmuştur. CNF aseton ile sonifikasyonda dağıtılmış ve karıştırma işlemi oda sıcaklığında, 15 dakika boyunca 1000 dev/dk ile yapılmıştır. Sonra, karışıma epoksi reçinesi ilave edilmiştir. Sonifikasyon ve karıştırma işlemleri oda sıcaklığında, 1000 dev/dk'da 15 dakika daha sürdürülmüştür. Asetonun buharlaştırılması için, karışımlar 3 saat boyunca 80 ° C'de bir vakum fırınına yerleştirilmiş ve asetonun tamamen buharlaştırılmasından sonra, 60 ° C'de 30 dakika boyunca karışım bir vakum fırınına yerleştirilmiştir. Sertleştirici ilave edildikten sonra, karışımlar 10 dakika boyunca oda sıcaklığında elle karıştırılmıştır. Daha sonra karışım, yapıda bulunan hava kabarcıklarını gidermek için oda sıcaklığında 10 dakika vakum fırınına koyulmuştur. Karışım jelleşme durumuna geldiğinde, kalan boşluklarını azaltmak için iki metal plakanın arasına basınç altında preslenmiş ve 0.12 ile 0.17 mm arasında sabit bir kalınlıkta tutulmuştur. Nanokompozit levhalar farklı CNF oranlarında muhtevaları ile

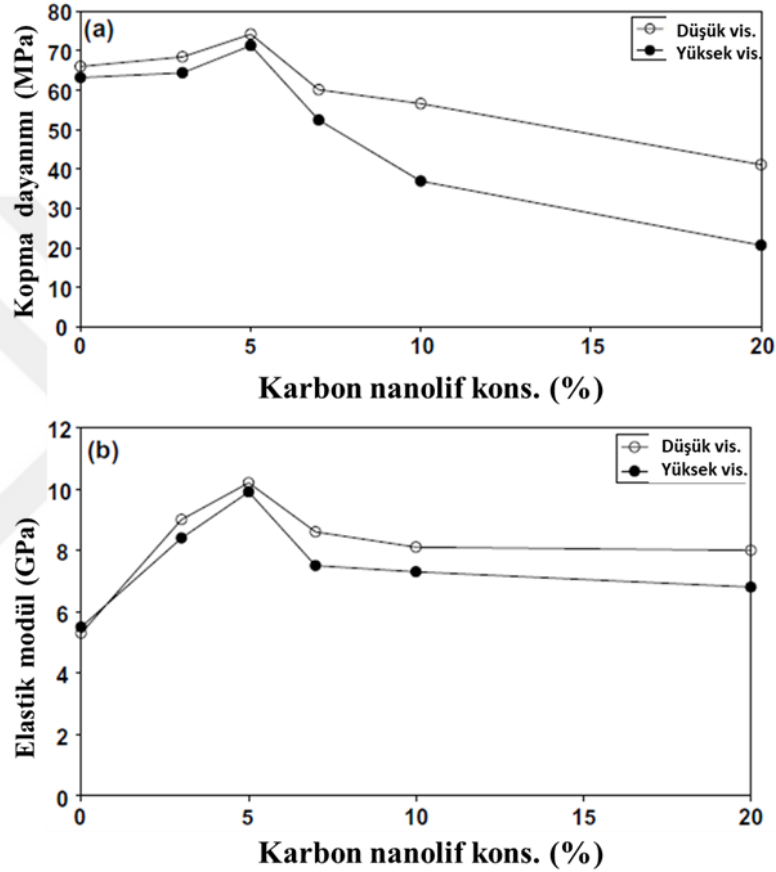
hazırlanmış ve 16 saat oda sıcaklığında ve 120 ° C'de 3 saat kürlenmiştir. İkinci yöntemde ise oldukça viskoz bir epoksi reçine kullanılmıştır. Yüksek viskoziteli epoksi nanokompozit levhaları imal etmek için, aynı işlem, aseton ile işleme tabi tutulmadan daha önce bahsedildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

Mekanik testlerde kritik nokta % 5 nanokompozit levhalar hakkında daha kesin sonuçlar elde etmek için, her iki malzeme ağırlıkça % 3 ve 7 CNF oranlarında imal edilmiştir. Çekme testi örnekleri 50x10x0.15 mm<sup>-3</sup> boyutunda hazırlanmıştır. Çekme mukavemeti ve elastik modülü, ISO 527-3'e standartlarına göre ve bir Shimadzu çekme test cihazı (AGS-J) kullanılarak 1 mm/dakika çekme hızında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 (a) yüksek ve (b) düşük viskoziteli epoksi kompozitleri için VGCNF yüklemesinin bir fonksiyonu olarak temsil eden gerilme-uzama eğrileri.

Polimerik matrisin, yüksek ve düşük viskoziteli epoksi kompozitlerinin % 0, 3, 5, 7, 10 ve 20 CNF içeren kompozitin gerilme-uzama eğrileri Şekil (a) ve (b) 'de gösterilmektedir. Bu sonuçlar, yüksek ve düşük viskoziteli saf epoksi kompozitleri için maksimum gerilme direncinin sırasıyla % 2.8 ve% 2.5 olduğunu ve mekanik davranışlarının neredeyse aynı olduğunu göstermektedir. CNF içeriği arttıkça kopma uzaması azalmış, kopma mukavemeti artmıştır. Her ikisi için de gerilme mukavemeti ve elastik modülü şekil 5.2' de (a) ve (b) 'de verilmektedir.



**Şekil 5.2** Yüksek ve düşük viskoziteli epoksi kompozitlerin (a) gerilme mukavemeti ve (b) Elastik modülüne CNF konsantrasyonunun etkisi.

CNF'in takviyelendirici etkisinin kopma dayanımı ve elastik modülü maksimum değere %5 CNF konsantrasyonunda çıktığı görülmüştür. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise mekanik özelliklerde azalma olmuştur. Bu azalmanın üç ana nedeni vardır; ilk olarak, CNF'nin dağılımı, ağırlıkça% 5 kompozitte daha homojen olmuştur. ikinci olarak, CNF içeriği arttıkça, % polimer oranı azalmaktadır. Üçüncü olarak, boşluklar mekanik özellikleri azaltıcı olarak başka bir etki oluşturabilir. CNF

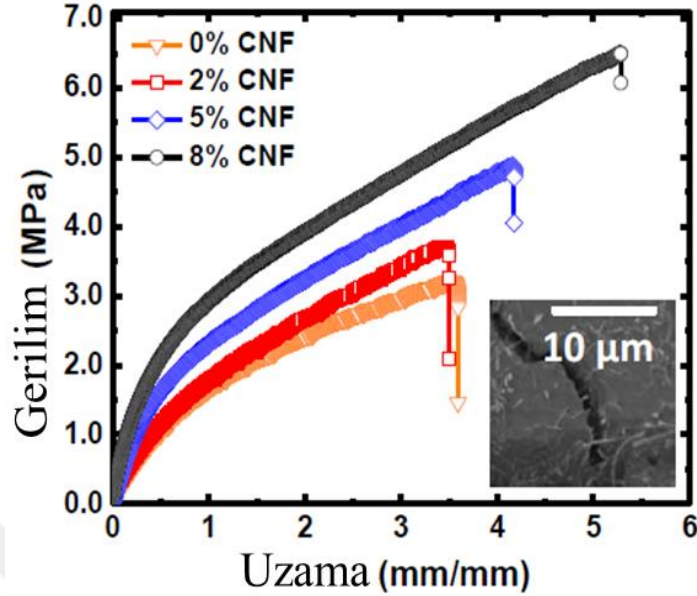
içeriği arttıkça yapıdaki hava kabarcıklarının arttığı gözlenmiştir. Bu boşlukların mekanik özellikleri azaltıcı etki gösterdiği bildirilmiştir.

Her iki kompozitdeki mekanik özellikler karşılaştırıldığında, yüksek mekanik özellikler düşük viskoziteli matristen üretilen kompozitlerde gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, dolgu maddesinin düşük viskoziteli matrisin içinde daha iyi bir şekilde dağılmış ve bu durumda daha az gözenek oluşmuştur. Ayrıca, yüksek viskoziteli epoksi kompozitlerin mekanik özelliklerinin ağırlıkça% 5'in ardından çarpıcı bir şekilde azaldığını gözlemlenmiştir. Kopma sırasında çatlaklar sadece CNF içeriği ağırlıkça %10 ve ağırlıkça %20 olan yüksek viskoziteli epoksi nanokompozitlerde gözlenmiştir. Bu çatlaklar, CNF oranının düşük olduğu bölgelerde meydana gelmiş ve zayıf CNF-epoksi arayüzeyi boyunca yayılmıştır. Lif konsantrasyonunun artması ile ortamdaki reçinenin dolgu maddesini homojen bir şekilde sarmamış, ve ıslatamamış olması da mekanik özelliklerdeki azalmanın sebebi olarak verilmiştir.

Karbon nanolifleri ile yapılan çalışmalardan birinde ise Toprakçı, CNF içeren iletken plastisol (plastikleştirilmiş polivinil klorür-pPVC) kompozitler geliştirmiş ve bu malzemelerin mekanik ve elektriksel özelliklerini incelemiştir. Çalışmada farklı moleküler ağırlığa sahip PVC polimeri, plastikleştirici ve farklı oranlarda CNF içeren kompozitler ısı ve basınç etkisinde kalıplama yöntemiyle elde edilmiştir. Mekanik özelliklerin CNF, plastisol olan Bis(2-etilhekzil (DOS-dioktil sebekat) içeriği ve matrisin molekül ağırlığından etkilendiği bulunmuştur. (Toprakçı, 2012).

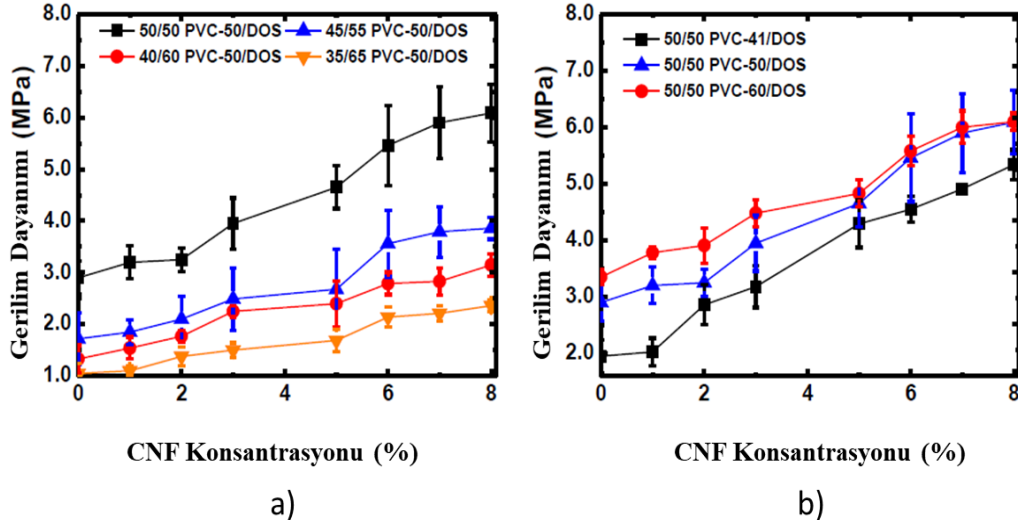
Bu çalışmada plastizol hazırlamak için kullanılan üç farklı molekül ağırlığına sahip PVC reçineleri Solvay şirketinden (Brüksel, Belçika) temin edilen ticari isimleri Solvin 367, 372 ve 376 olan polimerlerdir. Bu polimer reçineleri PVC-41, PVC-50 ve PVC-60 olarak adlandırılmıştır. Plastizol olarak DOS, termal stabilizatör olarak ise epoksitlenmiş soya yağı (ESO) kullanılmıştır. CNF,  $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  yüzey alanı sahip ve en/boy oranı 100 ila 150 arasında değişmektedir. Kompozit filmlerin gerilme-uzama davranışı, 1708 ASTM standartlarına uygun karakterize edilmiş ve MTS 3G genel yükleme standardı kullanılmıştır. Her bir kompozit tipi için, 5 numune, yük uzatma davranışı açısından test edilmiştir, sonuçlar Şekil'de verilmektedir (Toprakçı, 2012).

Çeşitli CNF içeriği olan PVC-CNF kompozitlerinin (PVC-50, 50/50 PVC / DOS) tipik gerilme-uzama davranışı Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



**Şekil 5.3** CNF'nin (% ağırlıkça) içeriğinin bir fonksiyonu olarak, gerilme-uzama davranışı PVC-50 (50/50 PVC / DOS) ve kompozitin SEM görüntüsü, PVC matrisindeki CNF'lerin takviye edici etkisi (Toprakçı, 2012)

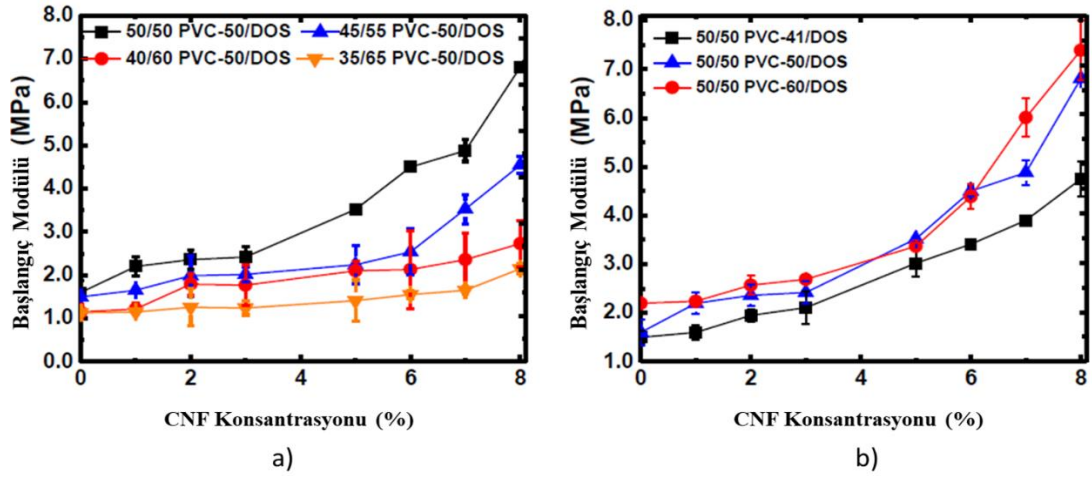
Kompozitlerin çekme mukavemeti, CNF (ağırlıkça%) içeriği, PVC/DOS oranı ve PVC'nin moleküler ağırlığının bir fonksiyonu olarak Şekil 5.3'de sunulmuştur. Polimer sistemin yük taşıma kapasitesi, gerilme matristen elyaflara aktarılmasıyla arttığı için, bütün PVC molekül ağırlıkları ve PVC oranları için artan CNF içeriğiyle birlikte, kuvvetin arttığı görülmüştür. Dolgu maddesinin bir polimerik sisteme dahil edilmesiyle, dolgu maddelerinin yüksek modülüne ve polimerik matris ile partiküller arasındaki kuvvetli etkileşimlere bağlı olarak mekanik özelliklerin değiştiği bilinmektedir (Kuriger, Alam, Anderson ve Jacobsen, 2002), (Grossman, 2008), (Palmeri, Putz ve Brinson, 2010). Kompozitlerdeki takviye mekanizması, önemli ölçüde dolgu maddesi ve polimerik matrise bağlıdır. Yükün sürekli olarak uygulaması sırasında, bir noktada plastik deformasyon oluşmakta ve matris gerilime dayanamamaktadır. Bunun ardından mikro çatlak oluşumu meydana gelir. Yük arttıkça, mikro çatlaklar lifler ile matris arasındaki ara yüzeye yayılmaktadır. Nanoliflerin rolü, bu noktada, matrise önemli bir köprü oluşturarak ve kompozitin mukavemetini sağlamak olmuştur. Sonuç olarak kompozitin yük taşıma kapasitesi artmış, mikro çatlak oluşumu engellenmiş/azaltılmıştır. (Riichiro Saito, G. Dresselhaus, 1998), (Yangyong Wang, Tao Hua, Bo Zhu, Qiao Li, 2011).



Şekil 5.4 (a) PVC-50 için PVC / DOS oranları ve çeşitli CNF içeriğine sahip plastisol kompozitlerin gerilme mukavemetinin değişimi (b) 50/50 PVC / DOS oranı için çeşitli PVC matrisler için çekme mukavemetinin karşılaştırılması

CNF'in takviye mekanizmasına katkısı lif/matris ara yüzeyi tarafından belirlendiğinden yükün matristen dolgu maddesine aktarılması, ara yüzeydeki bağlanmayla ilgilidir ve bu da ara yüzeyin mukavemetini ve kompozitin genel özelliklerini belirlemiştir. (Palmeri ve diğerleri, 2010), (Stuart M. Lee, 1992). Bu etki neredeyse tüm dolgu maddeleri için görülmekle birlikte; nano dolgularda yüksek en / boy oranı ve yüzey alanı nedeniyle geliştirici etkisi daha fazla olmuştur. Yüksek en-boy oranı ve yüzey alanı dolgu maddesi ve matris arasındaki toplam temas alanını artırır ve bu da kompozit boyunca arayüzeyi direkt olarak değiştirmiş ve mekanik özellikleri arttırmıştır (Palmeri ve diğerleri, 2010), (L.-H. Sun, Ounaies, Gao, Whalen ve Yang, 2011).

Şekil 5.4'den anlaşılacağı gibi, artan DOS miktarı ile çekme mukavemeti azalmıştır. Plastikleştiriciler, polimerin amorf bölgelerine nüfuz etmektedir, ayrıca serbest hacmi artırarak polimerlerde molekül içi kuvvetler (kohezyon) ve dolaşıklık oranını düşürmekte ve böylece zincirlerin hareketinin kolaylaşması ile birlikte, mekanik özelliklerin de gerilemesine neden olmuştur. (Palmeri ve diğerleri, 2010), (L.-H. Sun ve diğerleri, 2011).



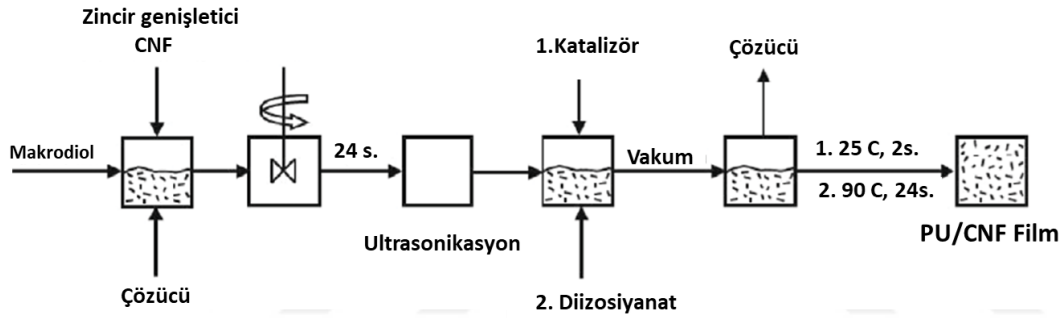
**Şekil 5.5** Çeşitli CNF içeriğine sahip plastisol kompozitlerinin başlangıç modüllerinin ve a) PVC-41 için PVC / DOS oranları değişimi b) 50/50 PVC / DOS oranı için çeşitli PVC matrisleri için başlangıç modülünün karşılaştırılması

PVC'nin üç farklı molekül ağırlığı arasında, PVC-60 en yüksek çekme mukavemetini dayanımı göstermiştir (Şekil 5.4), artan polimer zinciri uzunluğu ve dolaşıklığı dayanımı artırmaktadır. Bu gözlemler doğrultusunda, Şekil 5.5'te sunulan elastik modülü verileri benzer eğilimleri göstermektedir. Elastik modüldeki artış, muhtemelen daha zayıf matris ve lif/matris arayüzeyine neden olan daha yüksek seviyedeki plastikleşmeyi belirten, en az plastikleştirici içeriğine sahip kompozitler için daha belirgindir. PVC-41 için en yüksek değer 5 MPa civarında bulunmasına rağmen; PVC-60 için aynı bileşim yaklaşık 7.5 MPa başlangıç modülünü göstermiştir (Toprakçı, 2012).

Bir başka karbon esaslı dolgu maddelerinden olan karbon nanolifleri ile ilgili yapılan çalışmalardan birinde ise Poliüretan - karbon nanolif (PU / CNF) elastomerler çeşitli oranlarda hazırlanmış ve karakterize edilmiştir. Poliüretan elastomerik matris, 1,6-diizosiyanathekzan ve bütan-1,4-diol polibütadien esaslı makrodiolden yapılmıştır. Karbon nanolifleri (ağırlıkça% 2.25'e kadar) monomerler karışımına, poliüretan oluşumundan önce dağıtılmıştır. Nanolif yoğunluğunun fonksiyonel özelliklere etkisi, mikroskopik, termal, mekanik ve elektriksel tekniklerle incelenmiştir. Çalışmada, terminal segmentli primer hidroksil grupları olan sıvı düşük molekül ağırlıklı polibütadien kullanılmıştır. Karbon nanolif çapı 80-150nm, uzunluğu 30µm ve saflığı% 95-98'dir. Sert segmentlerin kaynağı olarak 1,6-diizosiyanatohekzan (HDI) ve bütan-1,4-diol (BD) kullanılmış ve ayrıca katalizör olarak, dibütiltin dilaurat kullanılmıştır (Špírková ve diğerleri, 2014).

Tüm PU ve CNF/PU nanokompozitleri, hidroksil gruplarının eşit mol oranında hazırlanmıştır. PU'ların % 81'i yumuşak ve % 19'u sert segment içermektedir. Nanokompozitler en fazla % 2.25 CNF içermektedir. CNF/PU nanokompozit hazırlama için aşağıdaki yöntem kullanılmıştır: CNF, çözücünün mevcudiyetinde karışım makrodiol (MD)/Zincir, BD uzatma maddesine kondu, kısa süre 2000 rpm'de karıştırıldı ve 24 saat süreyle bırakılmıştır. Daha sonra karışım 5 dakika ultrasonik banyoda tutulmuştur. Sonunda, katalizör ve HDI birleştirilmiş ve kısa süre karıştırılmıştır. Karışım, 500 µm kalınlığında, inert atmosferde 25 ° C'de 2 saat ve daha sonra 90 ° C'de 24 saat bırakılmıştır (Špírková ve diğerleri, 2014).

PU numunelerinin hazırlanması için şu formül kullanılmıştır: CNF/PU + ağırlıkça % CNF. CNF/PU 0.05, ağırlıkça % 0.05 CNF içeren PU nanokompozit anlamına gelmektedir. CNF/PU hazırlama şeması şekil 5.6'da verilmiştir.



**Şekil 5.6** PU / CNF nanokompozit hazırlama şeması (Špírková ve diğerleri, 2014)

Mekanik özelliklerin ölçülmesi için Instron model 5800 cihazı kullanılmıştır. Dambıl biçiminde hazırlanan numuneler (toplam numune uzunluğu 35 mm, daralan parçanın uzunluğu ve genişliği: 12 ve 2 mm, kalınlık 0.5 mm) 0.167 mm/s test hızında ve oda sıcaklığında test edilmiştir. Gösterilen değerler en azından beş numunedan elde edilen ortalamalardır.

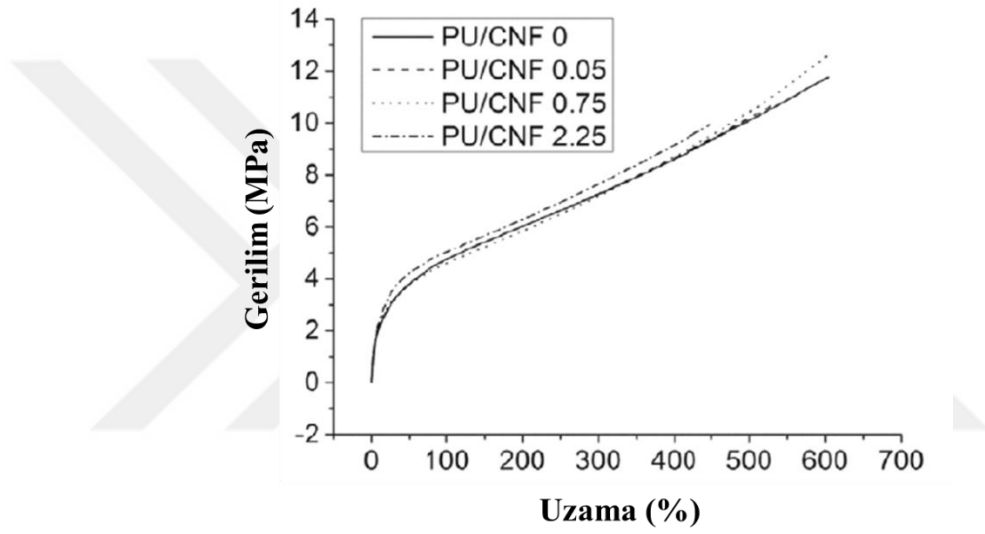
**Çizelge 5.1** PU ve PU-CNF nanokompozitlerinin gerilim özellikleri (Špírková ve diğerleri, 2014)

Numuneler	Gerilim uzaması (MPa)	Kopma anındaki uzama (%)	Elastik Modül (MPa)	Tokluk (mj/mm <sup>3</sup> )
CNF/PU	11.7 ± 0.4	605±25	48.2 ± 2.8	44.8 ± 3.1
CNF /PU 0.05	10.8 ± 0.2	527±26	46.6 ± 5.8	36.7 ± 2.7
CNF /PU 0.75	12.0 ± 0.5	607±16	59.7 ± 1.7	43.0 ± 2.1
CNF /PU 2.25	9.9 ± 1.1	450±50	51.3 ± 5.7	30.1 ± 5.8

Yapılan çalışmada belirtildiği üzere, hazırlama prosedüründeki küçük farklılıklar ve bileşim PU ve PU nanokompozitlerin özelliklerinin değişmesinde çarpıcı



değişikliklere neden olabilmektedir. PU ve CNF/PU nanokompozitlerin özellikleri Çizelge 5.1'de özetlenmiştir. Hazırlanan tüm CNF /PU oldukça iyi elastomerik karakter gösteren malzemelerdir. Gerilme-uzama özelliklerine göre, tüm CNF /PU nanokompozitleri saf PU matrisinin %450'ye kadar gerilime kadar uzadığı görülmektedir. Nanokompozit CNF/PU 0.75 tüm çekme özelliklerine saf PU matrisine çok benzer özellikler göstermektedir; farklılıkların deneysel hatalardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, CNF /PU 0.05 olan kompozit ve özellikle CNF/PU 2.25'deki kopma anındaki gerilme incelendiğinde, saf PU'ya kıyasla tokluğun azaldığı gözlemlenmiştir (Špírková ve diğerleri, 2014).



Şekil 5.7 PU matrisinin ve PU-CNF nano kompozitlerinin gerilim-uzama değerleri



## 6. MALZEME ve DENEYSEL YÖNTEM

### 6.1 Kullanılan Malzemeler

Hazırlanan kompozitlerde polimer olarak termoplastik elastomer blok kopolimer olan SEBS in iki farklı molekül ağırlığı kullanılmıştır. Kullanılan bu SEBS polimerleri TAİPOL'den temin edilmiştir. Bu polimerleri molekül ağırlıkları A polimeri için 160000 g/mol, B polimeri içinse 55000 g/mol dır. Her iki SEBS içinde elastik segment olan etilen bütülen ile rijit segment olan stiren oranları sırasıyla kütlece %20/80 dır.

Dolgu maddesi olarak ise iki farklı ürün kullanılmıştır. Bunlardan ilki Grafit (Merck) diğeri ise bu grafitten hidrazin hidrat methodu ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksittir. Kullanılan grafitin çapı 20-70 µm aralığındadır. Kompozit hazırlanırken polimer çözücüsü olarakta Merck marka Toluen kullanılmıştır.

İndirgenmiş grafen oksit sentezinde ise kullanılan kimyasallar şu şekildedir;

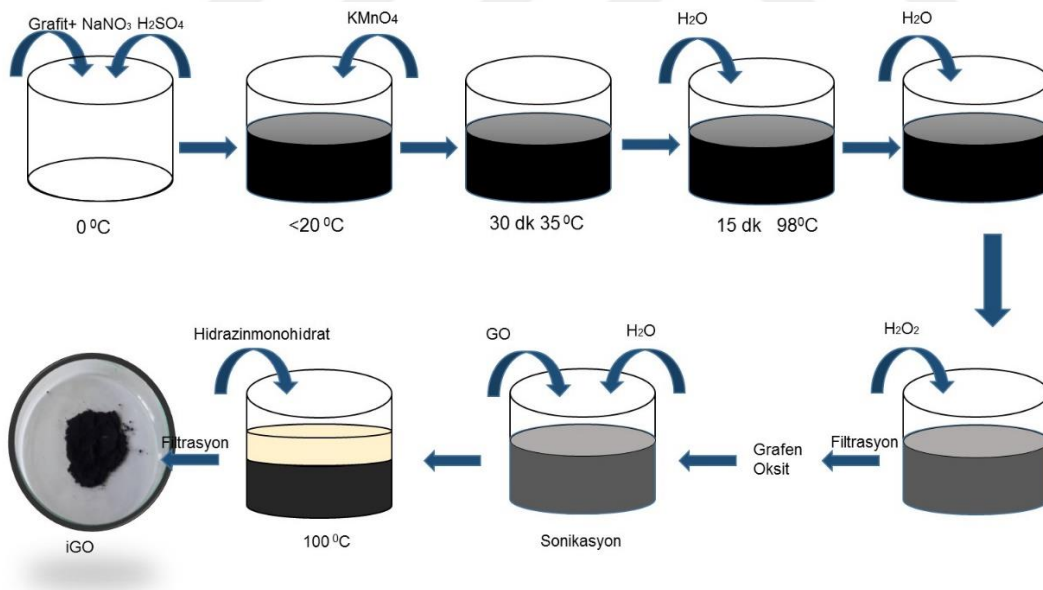
**Çizelge 6. 1** iGO sentezinden kullanılan kimyasallar

KİMYASALLAR		
Hidrazinmonohidrat (Merck)		
Grafit (Merck)		
Hidrojen peroksit		%30
(Merck)		
Saf su		
Potasyumpermanganat		
(Merck)		
Sülfirik asit %95-97 (Merck)		
Sodyum nitrat (Merck)		
Hidroklorik asit		%37
(Merck)		

## 6.2 Yöntemler

### 6.2.1 İndirgenmiş grafen oksit sentezi

Bu metotta grafen oksit sentezi modifiye Hummers yöntemiyle Şekil 6.1’ de verildiği gibi yapılmıştır. Bunun için öncelikle kaba eklenen sülfirik asit  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ye kadar soğutulduktan sonra üzerine grafit ve sodyum nitrat eklenmiştir. Ardından bu şekilde 30 dk boyunca karıştırılmış ve karıştırma işlemi devam ederken üzerine sıcaklık  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  yi aşmayacak şekilde yavaş yavaş potasyum permanganat ilavesi yapılmıştır, 30 dk boyunca  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$  de karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu işlemden sonra sıcaklık  $98\text{ }^{\circ}\text{C}$  yi geçirilmeyecek biçimde yavaşça saf su ilavesi yapılmıştır. Bu karışım soğuduktan sonra oksitleyici olan hidrojen peroksit eklendi. Sonrasında filtrasyon işlemiyle birlikte grafen oksit (GO) elde edilmiştir. Bu grafen oksitin üzerine su ilavesi ve 1 saat sonikasyon işlemi yapılmıştır. Sonikasyon işleminin ardından hidrazinmonohidrat ilave edilip karışım  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  ye ısıtılmıştır. Soğutma işleminin ardından filtrasyon işlemi ve saf su ile yıkama yapılarak iGO elde edilmiştir. Ardından iGO vakum etüvde kurutulmuştur.



Şekil 6.1 Modifiye Humers yöntemi ile indirgenmiş grafen oksit eldesi.

### 6.2.2 Grafit/iGO/CNF polimer kompozitlerde kullanılan çözeltilerinin hazırlanması

Çalışmanın bu aşamasında grafit, iGO, CNF ile polimer çözeltilerinin hazırlanması amaçlanmıştır. Şekil 6.3’de verildiği gibi, ilk olarak toluen içerisinde granül halde

bulunan A polimeri kütleye 1:3 oranında polimer:çözücü ile karıştırılarak; B polimeri ise kütleye 1:2 oranında polimer:çözücü ile manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve polimer çözeltileri elde edilmiştir. Daha sonrasında grafit/iGO/ CNF toluen içerisinde yüksek kayma hızına sahip olan Şekil 6.2’de görülen Mazerutar marka karıştırıcı ile 90 sn lik periyotlarla iki kez karıştırılmıştır. Ardından toluen içerisinde önceden çözdüğümüz polimer-çözücü karışımı hassas biçimde ilave edilmiş ve yine yüksek kayma hızına sahip karıştırıcı ile aynı süre ve periyota karıştırılmıştır. Bundan sonra akışkan halde bulunan kompozit petri kaplarına boşaltılarak kurumaya bırakılmıştır. Kuruma işlemi öncelikle laboratuvar ortamında bir süre bekletildikten sonra vakumlu etüve alınarak bir gün boyunca devam edilmiştir. Bu işlem değişik grafit, iGO ve CNF konsantrasyonlarında yapılmıştır. Bu konsantrasyonlar grafit dolgulu matris için kütleye %2-45, iGO için ise kütleye %2-30’dur. Karbon nanolifler için ise % 1-7 ‘dir. Daha önce yapılmış olan ve İdil Kuruğağaç’ın yüksek lisans çalışmasında (Kuruğağaç, 2017) bulunan iletken kompozitlerin mekanik özellikleri bu tez kapsamında incelendiği için, bu oranlar kullanılmıştır.



**Şekil 6.2** Yüksek deformasyonlu planetary çalkalama ve karıştırma cihazı



**Şekil 6.3** Çözeltilerin hazırlanması ve kompozitlerin film haline getirilmesi.

### 6.2.3 Kompozit filmlerin hazırlanması

Hazırlanan ve kurutulan kompozit malzemeleri film haline getirebilmek amacıyla sıcak presleme işlemi uygulanmıştır. Ancak bu işlemden önce A ve B SEBS polimer malzemelerinin işleme sıcaklığını tespit amacıyla eriyik akış indeksleri (EAI) CEAST 7023.000 cihazı ile ölçülmüş buna bağlı işlem sıcaklıkları elde edilmiştir. Her iki farklı molekül ağırlığına sahip polimer içinde işlem sıcaklığı 180 °C olarak belirlenmiştir. A polimeri için Şekil 6.4'te verilen sıcak preste 180 °C de 3,5 MPa arasında 5 dk boyunca basma işlemi yapıldı. Aynı şekilde B polimeri içinde sıcak preste 180 °C de 2,5 MPa arasında 3 dk boyunca basma işlemi yapıldı. Bu işlemler sonucunda 0.30-0.60 mm kalınlık aralığında ince filmler elde edildi.



Şekil 6.4 Sıcaklık kontrollü manuel pres cihazı

## 6.3 Karakterizasyon

### 6.3.1 Moleküler ağırlığın belirlenmesi

Polimerlerin moleküler ağırlıkları Yalova Üniversitesi Araştırma Laboratuvarlar'ında bulunan Viscotek jel geçirgenlik kromatografisi cihazı ile belirlenmiştir. Analiz için, HPLC grade THF ile 3mg/ml oranında çözeltiler hazırlanmış ve cihazın içerisine yerleştirilmiştir.

### 6.3.2 Eriyik akış indeksinin tespit edilmesi

Eriyik akış indeksinin belirlenmesi için test cihazı CEAST 7023.000 kullanılmıştır. Cihaz test için belirlenen sıcaklığa getirilmiş ve numuneler Şekil 6.5'teki cihazın haznesine yeterli miktarda konulmuştur. Numunenin üstüne cihazın piston kısmı

kapatılmış ve sonrasında 5 kg'lık ağırlık konulmuş ve test başlatılmıştır. Bu işlemlerden sonra 10 dakika boyunca gerçekleşen akış miktarı tespit edilmiştir.



Şekil 6.5 Eriyik akış indeksi cihazı

### 6.3.3 Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

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

### 6.3.4 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Üretilen iGO ve diğer dolgu maddelerinin ve kompozitlerin morfolojileri alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (Field Emission Scanning Electron Microscopy, FESEM) ile gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'ndaki JEOL JSM-6400 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analiz 20 kV'de yapılmıştır. Numuneler, analizden önce Au/Pd alaşımı ile sputter kaplama tekniği ile 3-6 nm kalınlığında kaplanmıştır. iGO, grafit ve karbon nanolifleri numuneleri analiz öncesinde etanol içerisinde karıştırılıp plastik pipet ile taşıyıcıların üzerine bırakılmıştır.

### 6.3.5 Film kalınlığının ölçülmesi

Mekanik karakterizasyon öncesi numunelerin kalınlığı Asimeto (Şekil 6.6) ve Mitutoyo marka dijital kalınlık ölçerler kullanılarak belirlenmiştir. 10 farklı yerden ölçüm yapıp, ortalaması alınmıştır.



Şekil 6.6 Dijital kalınlık ölçme cihazı

### 6.3.6 Mekanik karakterizasyon

Çekme testi film formundaki kompozitlere uygulanmıştır. Çekme testi yapılmadan önce belirli standarda göre hazırlanan numune, cihaza yerleştirilmiş ve istenilen çekme hızında istenilen mesafeye kadar çekme testi uygulanmaktadır. Test sonrası elde edilen grafikte yatay eksen (X eksen) uzamaya bağlı (uzama mm/mm, % uzama vb.) değerleri içerirken, dikey eksen (Y eksen) mukavemete bağlı (kuvvet, gerilim vb.) değerleri içermektedir.

Kullanılmış olan test cihazı Devotrans basma çekme cihazıdır (Şekil 6.7). Çekme testlerinde film formunda kullanılan numunelerin genişliği 5 mm, kalınlığı 0.3 mm – 0.6 mm aralığında ve numunenin sıkıştırıldığı çeneler arası mesafe 22.3 mm'dir. Test 50 mm/dk çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Bu test hızının seçilmesinin sebebi, termoplastik elastomerlerin bazı durumlarda %800-%1200 gibi çok yüksek kopma uzamalarına ulaşmasıdır. Bu durumda test hızının yavaş olması ile bir numuneye ait analiz süresi saatlerce olabilmektedir. Bu boyutların seçilmesinin sebebi ise, yüksek kopma uzamasında daha büyük numunelerin cihazın kapasitesinin dışında bir uzunluğa ulaşabilme riskidir.

Başlangıçta numuneye 0.1 N değerinde ön yük uygulanmış ve sonrasında 50 mm/dk hızda, numune kopana kadar çekme işlemi uygulanmıştır. Test sonrası “gerinim (%) – kuvvet (N) grafiği” elde edilmiştir. Kuvvet verileri, numunenin kesit alanına



bölünerek (genişlik x kalınlık), gerilim verileri elde edilmiş ve “gerinim (%) – gerilim (kPa)” grafiği çizilmiştir. Elde edilen gerilim değeri mühendislik gerilimidir (engineering stress). Bu grafiğin analiz edilmesi ile numunelerin elastik modülü, %100-300-600 uzamalarda gerilim değeri belirlenmiştir. Testler 3 defa tekrarlanmış ve ortalaması alınmıştır.



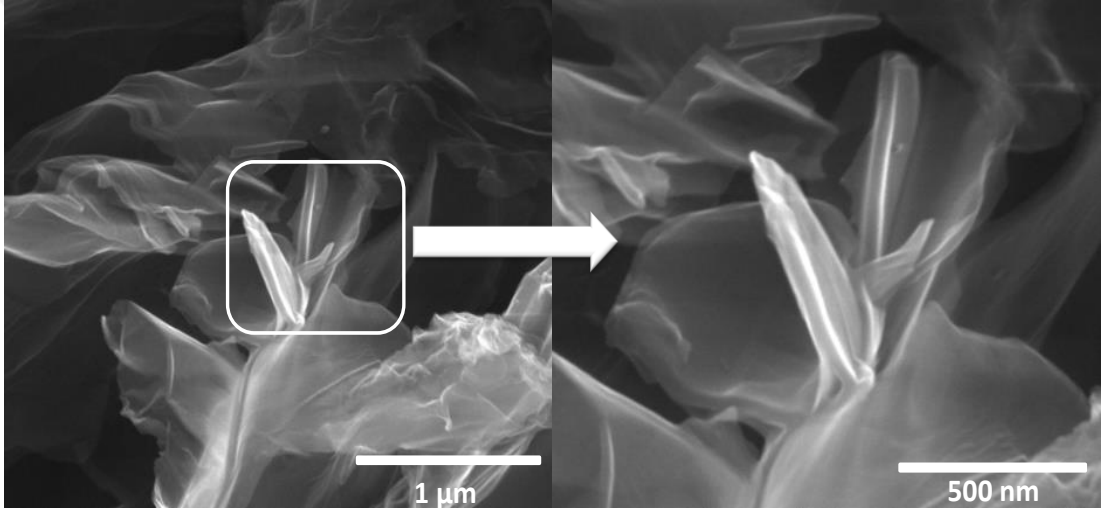
**Şekil 6.7** Basma-çekme cihazı



## 7. BULGULAR ve TARTIŞMA

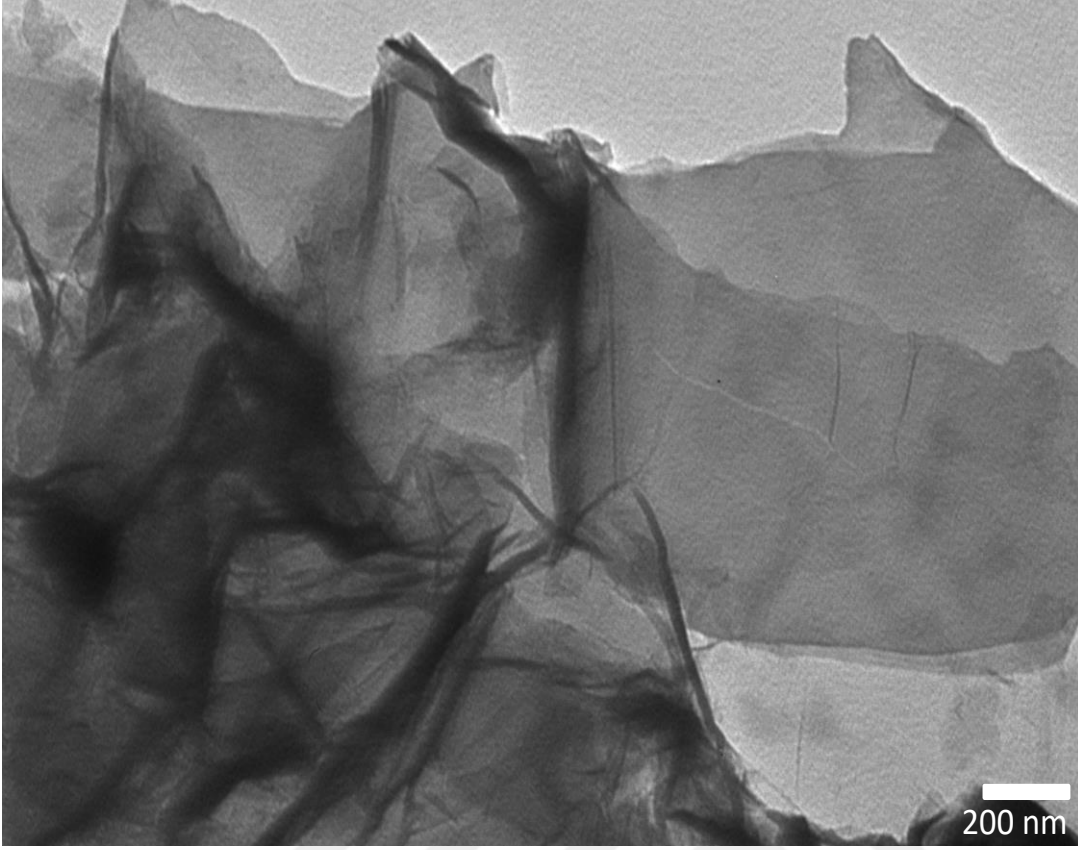
### 7.1 İndirgenmiş Grafen Oksit Hazırlanması ve Karakterizasyonu

iGO eldesinde kullanılan grafitin parçacık boyutu 5-75  $\mu\text{m}$  arasında değişmektedir. Bu grafitten, modifiye Hummers yöntemi ile elde edilen iGO'ya ait taramalı elektron mikroskopuna ait görüntüleri Şekil 7.1'de görülmektedir. Şekilden de açık bir şekilde gözlemlendiği gibi, iGO numuneleri birçok tabakadan oluşmakta ve kenarları bükülmüş, katlanmış kumaş şeklindedir (Kuruagaç, 2017).



Şekil 7.1 iGO'ya ait taramalı elektron mikroskop görüntüleri.

Şekil 7.2'de iGO'ya ait TEM görüntüleri verilmiştir. Her iki şekilden de görüldüğü gibi ürettiğimiz iGO'ların morfolojisi daha önce yapılan araştırmalarda rapor edilen morfoloji ile benzerlikler göstermektedir (Nossol ve diğ., 2014). Sonuç olarak modifiye Hummers yöntemi ile grafit tabakalarının arası açılmış ve parçacıkların yüzey alanı/hacim oranı artırılmıştır (Kuruagaç, 2017).



**Şekil 7.2** iGO'ya ait TEM görüntüsü

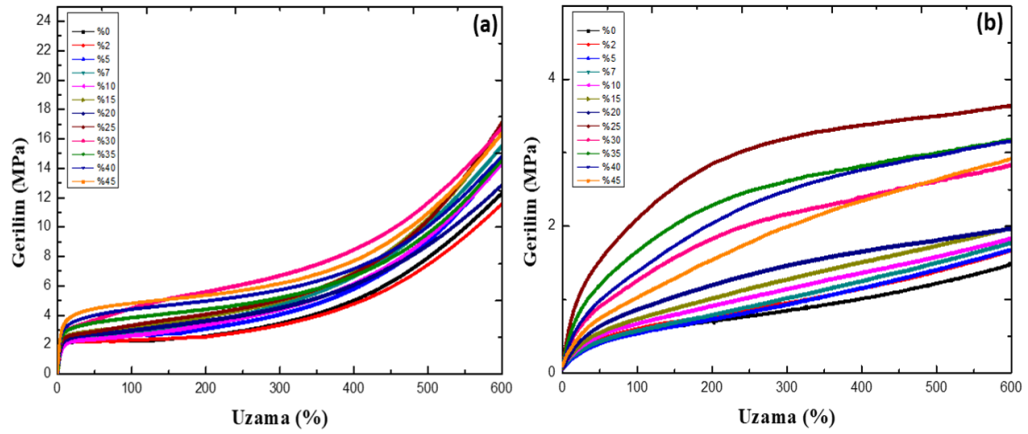
## **7.2 Kompozitlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu**

Bu bölümde yapılan çalışma grafit, iGO ve CNF içeren kompozitler üç ana başlık altında ele alınmıştır. Morfolojik ve mekanik analiz sonuçları ilgili başlıkların altında yer almaktadır.

### **7.2.1 Grafit içeren kompozitler**

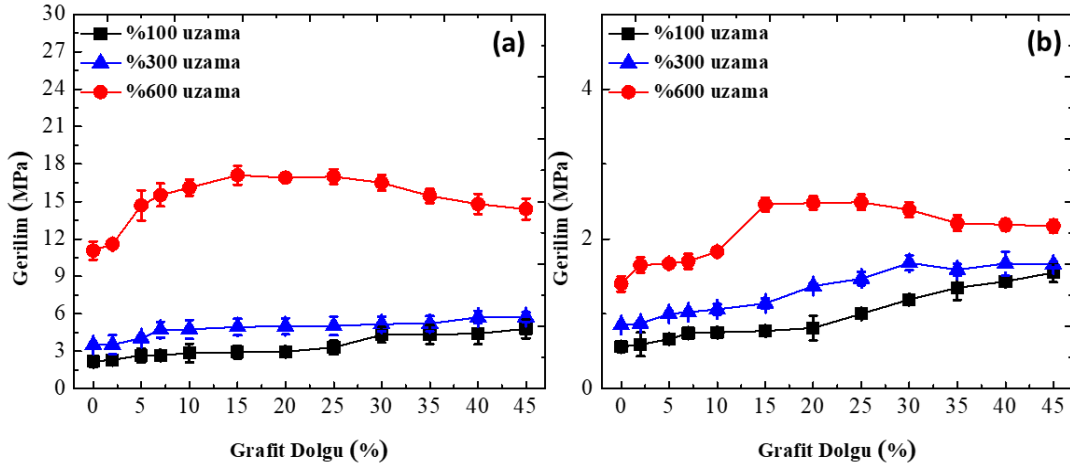
#### **Mekanik Özellikler**

SEBS A ve SEBS B polimerine ait %0-45 grafit dolgusu içeren kompozitlere ait mekanik özellikler Şekil 7.3'de verilmektedir.



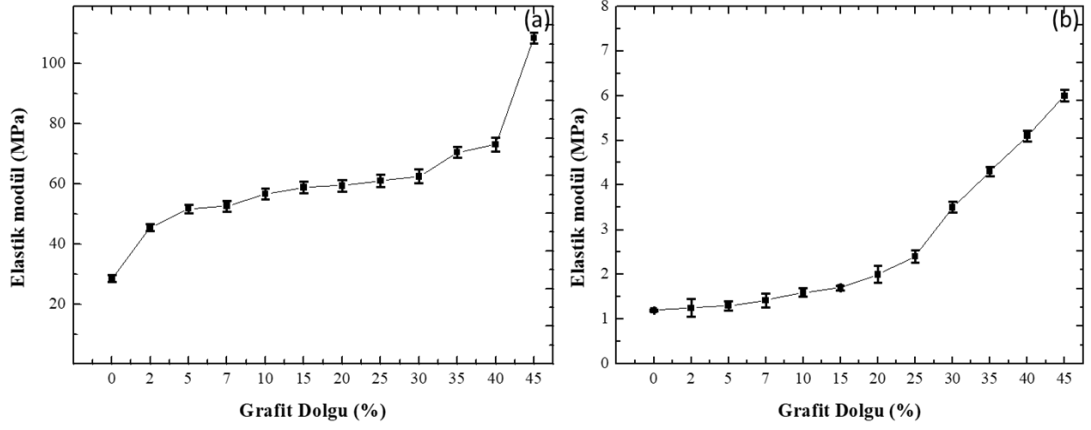
**Şekil 7.3** a) Grafit içeren SEBS-A polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği

Şekil 7.3'te dolgu maddesi konsantrasyonunun % 600 uzama değerinde mekanik dayanıma olan etkisi görülmektedir. SEBS-A ve SEBS-B polimerlerinin kompozitlerinde grafit konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak gerilim değerleride artmaktadır. Bunun sebebinin dolgu ile polimerik matrisin iyi bir ara yüzey etkileşimine sahip olmasıdır. Ancak iki polimer kompozitinde de %25 grafit konsantrasyonundan sonra gerilim değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebinin kompozitte grafit miktarının artması ile birlikte, polimer matrisinin hacimce azalması ve matrisin dolgu maddelerini bağlayıcı özelliğinde meydana gelen gerilemeden kaynaklandığı düşünülmektedir (Chang ve diğerleri, 2004). Grafit dolgulu SEBS-A ve SEBS-B polimerinin mekanik sonuçları karşılaştırıldığında iki polimer kompozitleri için de benzer mekanik sonuçlar elde edilmektedir. Ancak daha yüksek molekül ağırlığına sahip olan SEBS-A polimer kompozitlerinde mekanik değerler daha yüksektir. Şekil 7.3'de de görüldüğü gibi kopma öncesi makro moleküler zincirler uzamakta, kuvvet yönüne paralel şekilde yönlenebilmektedir. Burada yönlenme durumunu etkileyen faktörlerden birisi de makro moleküllerin uzunluğu yani molekül ağırlığıdır. Daha yüksek molekül ağırlığına sahip polimerde zincir boyları daha uzun olduğundan, mekanik dayanımı daha yüksek olmaktadır. Büyük molekül ağırlığına sahip SEBS-A polimerinin daha yüksek mekanik değerlere sahip olmasının sebebi bunlar olduğu düşünülmektedir (Yang ve diğerleri, 2006).



**Şekil 7.4** a) Grafit içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri

Şekil 7.4'deki gerilim-uzama grafiklerinden ekstrete edilmiş % 100, 300 ve 600 uzamadaki gerilim değerleri grafit konsantrasyonuna bağlı olarak verilmektedir. Şekil 7.4'den görüldüğü gibi, yapıdaki grafit dolgu miktarının artmasına paralel olarak %100 ve %300'deki uzamalarda gerilim miktarının %45 grafit konsantrasyonuna kadar arttığı iki polimer içinde görülmektedir. Ancak %600 uzamalarda ise bu artış % 25 grafit miktarına kadar artış gösterip bu değerden sonra azalmaya başlamıştır. Bu durum yüksek konsantrasyonlarda, aşırı dolgu maddesi içeriğinden kaynaklı, polimer matrisi ve dolgu maddesi arasındaki etkileşimin bozulduğunu göstermektedir (Yang ve diğerleri, 2006). % 100 ve %300 uzamalarda gerilimlerin artmasının sebebi daha önce belirtildiği gibi grafitin polimer içerisinde homojen şekilde dağılarak polimer matris ara yüzeyi ile iyi bir etkileşime sahip olmasıdır.



**Şekil 7.5** a) Grafit içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül

Şekil 7.5’de SEBS-A ve SEBS-B polimerlerine ait farklı grafit dolgusu oranlarındaki elastik modül değerleri verilmektedir. Bu değerler incelendiğinde iki polimer kompoziti için de grafit miktarının artması ile birlikte elastik modüllerde artış meydana gelmiştir. Dolgu içermeyen SEBS-A polimerinde elastik modül değeri Çizelge 7.1’den de görüldüğü gibi 32 MPa iken %45 grafit içeren kompozitte bu değer 108 MPa olmuştur. Yine grafit içermeyen SEBS-B polimerinde elastik modül değeri Çizelge 6.2’den görüldüğü gibi 1.1 MPa iken % 45 grafit içeren kompozitinde bu değer 6 MPa olmuştur. Grafit dolgulu kompozitlerin elastik modül değerlerinin iyileşmesinin sebebi dolgu miktarının artması ile birlikte içerdiği rijit madde miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Chang ve diğerleri, 2004).

**Çizelge 7.1** SEBS-A polimerini içeren grafit kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri

Dolgu Maddesi Konsantrasyonu (%)	Elastik Modül (MPa)	% Artış	%100 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%300 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%600 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış
0	28.55	-	2.1	-	3.49	-	11.05	-
2	45.42	41.9	2.30	9.52	3.52	0.85	11.59	48
5	51.67	61.2	2.65	26.6	4.03	15.4	14.68	32.8
7	52.61	64.4	2.66	26.7	4.72	35.2	15.51	40.3
10	56.65	76.9	2.84	35.2	4.75	36.1	16.11	45.7
15	58.80	83.4	2.92	39.0	4.94	41.5	17.10	54.7
20	59.43	85.6	2.97	41.4	4.99	42.9	16.90	52.9
25	61.05	90.6	3.30	57.1	5.03	44.1	16.98	53.6
30	62.47	95	4.31	105.2	5.17	48.1	16.50	49.3
35	70.45	120	4.33	106.1	5.21	49.2	15.44	39.7
40	73.07	128.1	4.40	109.5	5.72	63.9	14.80	33.9
45	108.45	238.7	4.80	128.5	5.73	64.1	14.39	30.2

Çizelge 7.1’ de SEBS-A polimer kompozitlerinin elastik modül ve %100-300-600 uzamadaki gerilim değerlerini incelediğimizde dolgusuz polimerdeki elastik modül ile %45 grafit dolgulu kompozitteki elastik modül arasında %238 bir artış olduğu görülmektedir. Aynı şekilde %100 uzamadaki dolgusuz polimer ile %45 grafit dolgusu içeren polimer gerilimleri arasında %128 bir artışın olduğu gözlemlenmektedir. Aynı değerler için %300 uzamada bu artış %64 iken, %600 uzamada ise %30 da kalmıştır. Bu artış azalmasının sebepleri önceden bahsedildiği gibi dolgu maddesinin artışına bağlı olarak meydana gelen polimer matrisi ile dolgu arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %600 uzamadaki en yüksek artışın %53 ile %25 grafit dolgusunda olduğu görülmektedir. Yine önceden bahsedildiği



gibi bu dolgu miktarındaki polimer matrisi ara yüzeyi ile grafit dolgu malzemesi arasındaki etkileşimin iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 7.2** SEBS-B polimerini içeren grafit kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri

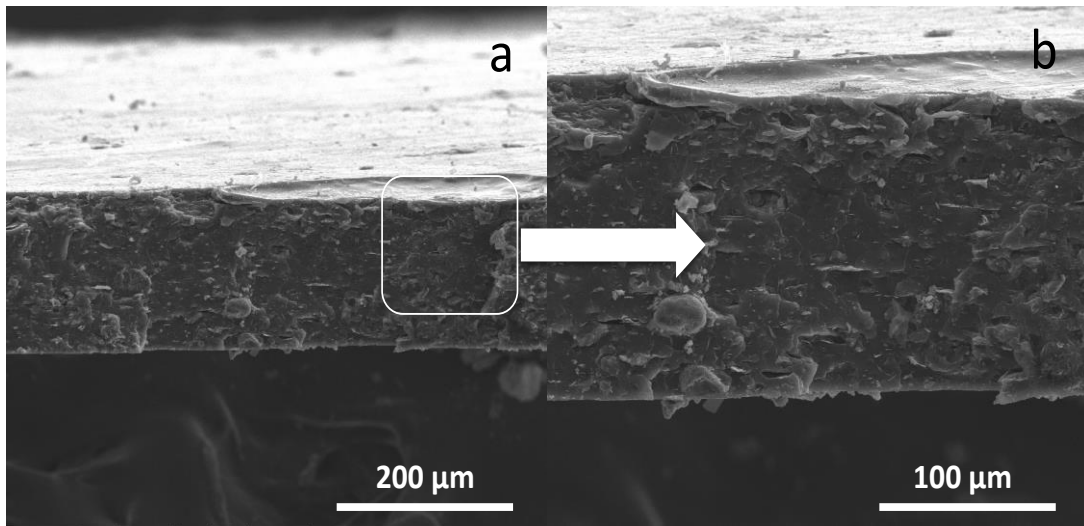
Dolgu Maddesi Konsantrasyonu (%)	Elastik Modül (MPa)	% Artış	%100 Uzamada ki Gerilim (MPa)	% Artış	%300 Uzamada ki Gerilim (MPa)	% Artış	%600 Uzamada ki Gerilim (MPa)	% Artış
0	1.2	-	0.56	-	0.85	-	1.4	-
2	1.25	4.7	0.59	5.3	0.87	2.4	1.65	17.9
5	1.3	8.9	0.66	17.9	1	17.6	1.67	19.3
7	1.42	19.0	0.74	32.1	1.02	20	1.7	21.4
10	1.6	34.1	0.75	33.9	1.06	24.7	1.83	30.7
15	1.7	42.5	0.77	37.5	1.14	34.1	2.46	75.7
20	2	67.6	0.81	44.6	1.37	61.2	2.48	77.1
25	2.4	101.1	1.01	80.4	1.47	72.9	2.49	77.8
30	3.5	193.4	1.19	112.5	1.68	97.6	2.39	70.7
35	4.3	260.4	1.35	141.1	1.59	87.0	2.21	57.8
40	5.1	327.4	1.43	155.4	1.67	96.4	2.19	56.4
45	6	402.9	1.55	176.8	1.66	95.3	2.17	55

Çizelge 7.2’ de SEBS-B polimer kompozitlerinin elastik modül ve %100-300-600 uzamadaki gerilim değerlerini incelediğimizde dolgusuz polimerdeki elastik modül ile %45 grafit dolgulu kompozitteki elastik modül kıyaslandığında %402 oranında bir artış olduğu görülmektedir. Aynı şekilde %100 uzamadaki dolgusuz polimer ile %45 grafit dolgusu içeren polimer gerilimleri arasında %176 bir artışın olduğu gözlemlenmektedir. Aynı değerler için %300 uzamada bu artış %95 iken, %600 uzamada ise %55 da kalmıştır. Bu artış azalmasının sebepleri önceden bahsedildiği

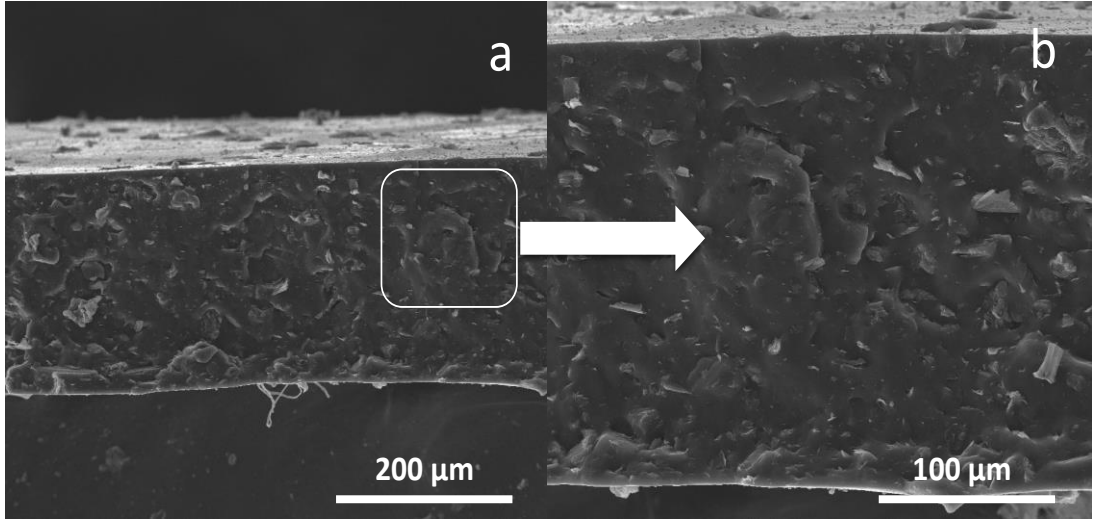
gibi dolgu maddesinin artışına bağlı olarak meydana gelen polimer matrisi ile dolgu arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %600 uzamadaki en yüksek artışın %77.8 ile %25 grafit dolgusunda olduğu görülmektedir. Bu değerden sonra matris dolgu maddesi ara yüzey özellikleri bozulmaya başlamaktadır. % olarak azalmalar yüksek konsantrasyonlarda daha fazla olmuştur çünkü fazla miktardaki rijit grafit miktarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

### Morfolojik Özellikler

Yapılan morfoloji analizde grafitin iki farklı polimer matris içinde dağılımı, oryantasyonu, dolgu maddesi ile polimer ara yüzey özellikleri, polimer matrisin morfolojisi incelenmiştir. Şekil 7.6'da ve Şekil 7.7'de % 25 grafit/SEBS-A ve %25 grafit/SEBS-B kompozitine ait görüntüler verilmektedir. Görüntülerde koyu gri-siyah olarak görünen kısım polimer matrisi; beyaz açık renkli kısımlar da grafit parçacıklarına aittir. Şekillerden de anlaşıldığı üzere, dolgu maddesi her hangi bir doğrultuda oryante olmadan matris içinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Polimer dolgu maddesini homojen bir şekilde sarmaktadır. Bunun en önemli sebebi yüksek karıştırma işleminin ardından belirli sıcaklıkta yapılan basınçla kalıpla işlemidir. Bu sayede polimer eritilmiş ve basınç altında iyi bir ara yüzey oluşumu sağlanmıştır (Kuruoğaç, 2017).



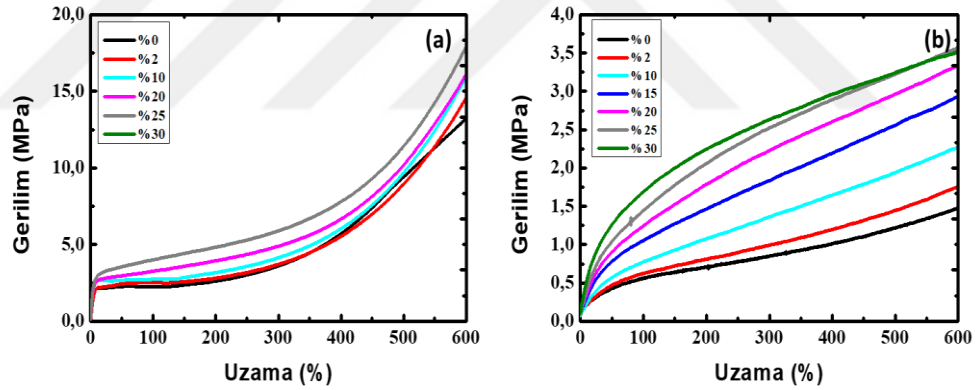
Şekil 7.6 : % 25 grafit/SEBS-A kompozit



Şekil 7.7 : % 25 grafit/SEBS-B kompozit

### 7.2.2 iGO içeren kompozitler

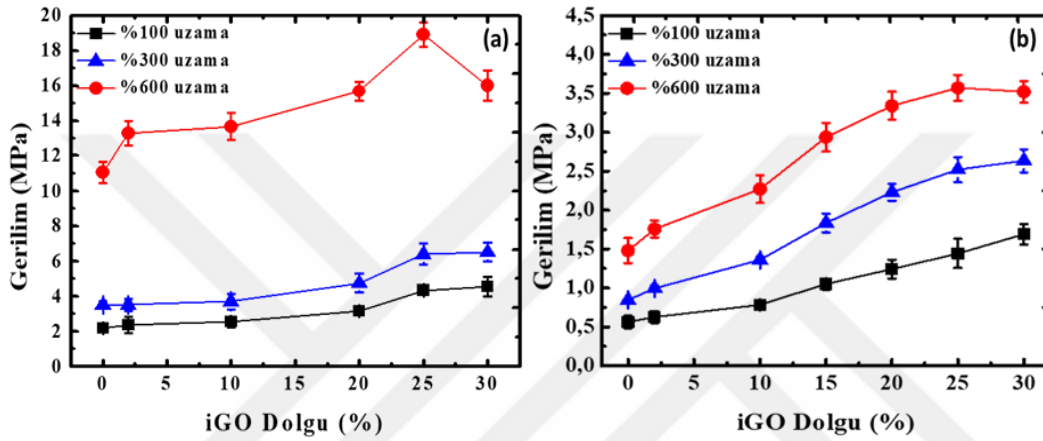
SEBS-A ve SEBS-B polimerine ait %0-30 iGO dolgusu içeren kompozitlere ait mekanik özellikler Şekil 7.8’de verilmektedir.



Şekil 7.8 a) iGO içeren SEBS-A polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği b) iGO içeren SEBS-B polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği

Farklı oranlarda iGO içeren SEBS-A ve SEBS-B kompozitlerine ait gerilim-uzama grafikleri Şekil 7.8’te verilmektedir. Burada dolgu madde miktarının mekanik dayanıma etkisi görülmektedir. SEBS-A ve SEBS-B polimer kompozitlerin ikisinde de benzer biçimde mekanik dayanım dolgu miktarının artması ile artmaktadır. Ancak SEBS-A polimerinin mekanik değerlerinin daha yüksek olduğu Çizelge 7.3’den

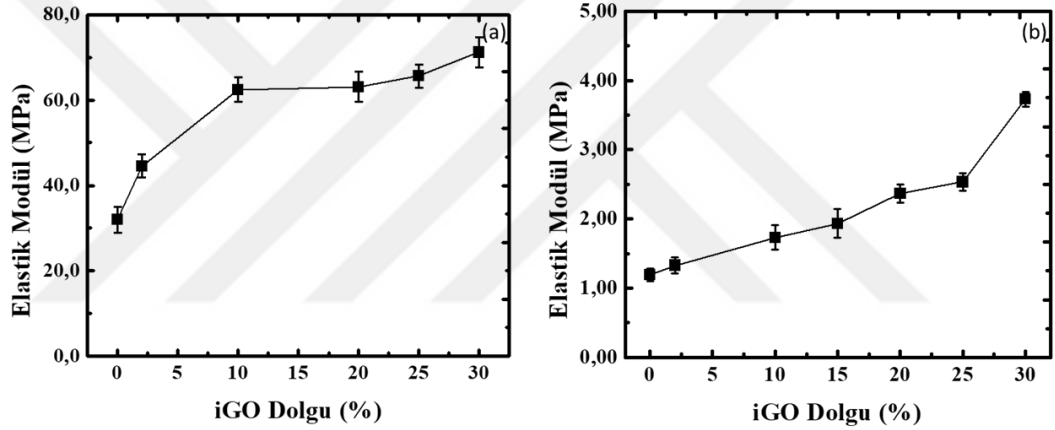
incelendiği gibi görülmektedir. Bunun sebebi bir önceki bölümde bahsedildiği gibi SEBS-A polimerinin daha yüksek molekül ağırlığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. %25 dolgu miktarından sonra ise gerilim değerlerinde bir miktar azalma olduğu görülmektedir. Ancak bu düşüşün grafit dolgusundaki kadar yüksek olmadığı görülmektedir. Buna ise çok daha küçük boyutlara sahip olan iGO'nun homojen olarak karışması ve polimer matrisi ile daha iyi bir ara yüzey etkileşimine sahip olduğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Mekanik dayanımın bu artışı iGO'nun mekanik dayanımı artırıcı etkisini göstermektedir (J. Liang ve diğerleri, 2009).



**Şekil 7.9** a) iGO içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri b) iGO içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri

Şekil 7.9' dan görüldüğü gibi iGO konsantrasyonunun artması ile birlikte %100 ve %300 uzamada gerilim değerleri SEBS-A ve SEBS-B kompozitler için artmaktadır. %600 uzamada ise gerilim değeri bir noktadan sonra iki grup içinde düşmektedir. %100 ve %300 uzamalarda değerlerin artmasının sebebi iGO'nun polimer matrisi içerisinde homojen şekilde dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %25 iGO dolgu oranına kadar gerilim değerlerinin arttığı gözlemlenmektedir. Bunun nedeni iGO dolgusunun geniş yüzey alanına sahip olması ve polimerlerin matrisi ile uyumlu bir ara yüzey etkileşimine sahip olmasıdır. %600 uzamalarda ise %30 dolgu miktarına çıkıldığı zaman gerilim değerlerinde her iki polimer içinde düşüş meydana gelmektedir. Buna ise dolgu miktarının artması ile iGO ların polimerler içerisinde kümelenmesi ve polimer matrisinin bağlayıcı özelliğinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (J.-Z. Liang ve diğerleri, 2016).

Polimer kompozitleri daha ayrıntılı biçimde incelendiğinde %25 konsantrasyona kadar %100-300-600 uzamada her ikisi içinde gerilim değerleri artarken %30 iGO konsantrasyonunda tüm uzama değerlerinde daha düşük gerilim elde edilmiştir. Bunun sebebi, dolgu maddelerinin belirli bir konsantrasyondan sonra aglomerasyon oluşturdıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı zamanda SEBS-A ve SEBS-B polimerleri karşılaştırıldığında SEBS-A kompozitlerinin daha yüksek gerilim değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise SEBS-A nin molekül ağırlığının SEBS-B' den yüksek olmasıdır. Yüksek polimer ağırlığına sahip polimerler, zincirler arası etkileşimin daha fazla olması yüzünden, uygulanan kuvvetlere daha fazla mukavemet göstermektedir (Parameswaranpillai ve diğerleri, 2015).



**Şekil 7.10** a) iGO içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül b) iGO içeren SEBS-B polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül

Şekil 7.10' de ise iGO dolgu oranına bağlı olarak elastik modüllerin değişimi gösterilmektedir. iGO dolgu oranının artmasıyla birlikte hem SEBS-A hemde SEBS-B polimer kompozitlerinin elastik modüllerinin arttığı görülmektedir. Elastik modül dolgu maddesi içermeyen SEBS-A polimerinde Çizelge 7.3'de görüldüğü gibi 32 MPa iken %30 iGO dolgulu kompozitte 71 MPa olmuştur. Aynı şekilde SEBS-B polimerinde Çizelge 7.4'de görüldüğü gibi katkısız polimerin elastik modülü 1.1 MPa iken %30 iGO dolgulu kompozitte 3.7 MPa olmuştur. Elastik modüldeki bu iyileşmenin sebebi iGO nun polimerin içerisinde iyi ve homojen bir şekilde

dağılması ve polimer matrisiyle etkileşiminin iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (J.-Z. Liang ve diğerleri, 2016).

**Çizelge 7.3** SEBS-A polimerini içeren iGO kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri

Dolgu Maddesi Konsantrasyonu (%)	Elastik Modül (MPa)	% Artış	%100 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%300 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%600 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış
0	32	-	2.18	-	3.49	-	11.05	-
2	44.5	39.0	2.35	7.7	3.50	0.28	13.27	20.1
10	62.4	95	2.53	16.1	3.69	5.7	13.67	23.7
20	63.1	97.1	3.15	44.4	4.73	35.5	15.68	41.9
25	65.6	105	4.34	99.0	6.39	83.1	18.92	71.2
30	71.1	122	4.55	108.7	6.51	86.5	15.99	44.7

Çizelge 7.3' de SEBS-A polimer kompozitlerinin elastik modül ve %100-300-600 uzamadaki gerilim değerlerini incelediğimizde dolgusuz polimerdeki elastik modül ile %30 iGO dolgulu kompozitteki elastik modül arasında %122 bir artış olduğu görülmektedir. Aynı şekilde %100 uzamadaki dolgusuz polimer ile %30 iGO dolgusu içeren polimer gerilimleri arasında %108 bir artışın olduğu gözlemlenmektedir. Aynı değerler için %300 uzamada bu artış %86 iken, %600 uzamada ise %44'te kalmıştır. Bu artış azalmasının sebepleri önceden bahsedildiği gibi dolgu maddesinin artışına bağlı olarak meydana gelen polimer matrisi ile dolgu arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %600 uzamadaki en yüksek artışın %71 ile %25 iGO dolgusunda olduğu görülmektedir. Yine önceden bahsedildiği gibi bu dolgu miktarındaki polimer matrisi ara yüzeyi ile iGO dolgu malzemesi arasındaki etkileşimin iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 7.4** SEBS-B polimerini içeren iGO kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri

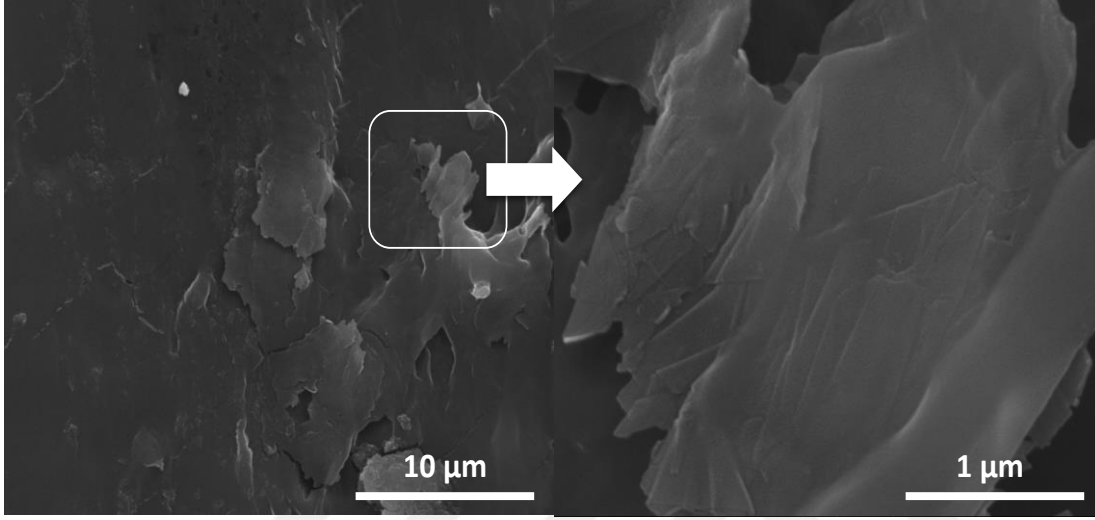
Dolgu Maddesi Konsantrasyonu (%)	Elastik Modül (MPa)	% Artış	%100 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%300 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%600 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış
0	1.19	-	0.56	-	0.84	-	1.48	-
2	1.33	11.7	0.62	10.7	0.99	17.8	1.75	18.2
10	1.73	45.3	0.78	39.2	1.36	61.9	2.27	53.3
15	1.94	63.0	1.05	87.5	1.83	117.8	2.93	97.9
20	2.35	97.4	1.24	121.4	2.22	164.2	3.34	125.6
25	2.56	115.1	1.44	157.1	2.52	200	3.57	141.2
30	3.78	217.6	1.69	201.7	2.63	213.0	3.52	137.8

Çizelge 7.4’ te SEBS-B polimer kompozitlerinin elastik modül ve %100-300-600 uzamadaki gerilim değerlerini incelediğimizde dolgusuz polimerdeki elastik modül ile %30 iGO dolgulu kompozitteki elastik modül arasında %217 bir artış olduğu görülmektedir. Aynı şekilde %100 uzamadaki dolgusuz polimer ile %30 iGO dolgusu içeren polimer gerilimleri arasında %201 bir artışın olduğu gözlemlenmektedir. Aynı değerler için %300 uzamada bu artış %213 iken, %600 uzamada ise %137’de kalmıştır. Bu artış azalmasının sebepleri önceden bahsedildiği gibi dolgu maddesinin artışına bağlı olarak meydana gelen polimer matrisi ile iGO dolgu arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %600 uzamadaki en yüksek artışın %141 ile %25 iGO dolgusunda olduğu görülmektedir.

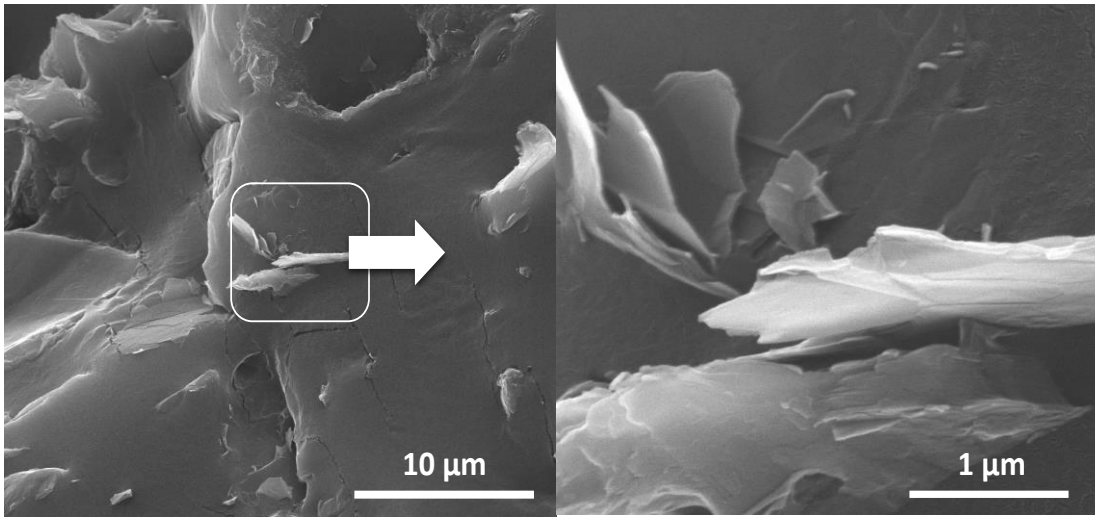
### **Morfolojik Özellikler**

Yapılan morfoloji analizde iGO’nun iki farklı polimer matris içinde dağılımı, oryantasyonu, dolgu maddesi ile polimer ara yüzey özellikleri, polimer matrisin morfolojisi incelenmiştir. Şekil 7.11’de ve Şekil 7.12’de % 25 iGO/SEBS-A ve %25 iGO/SEBS-B kompozitine ait görüntüler verilmektedir. Görüntülerde koyu gri-siyah

olarak görünen kısım polimer matrisi; beyaz açık renkli kısımlar da iGO'lara aittir. Şekillerden de anlaşıldığı üzere, iGO her hangi bir doğrultuda oryante olmadan her iki matris içinde belirli bir konsantrasyon değerine kadar homojen bir şekilde dağılmıştır. Bunun en önemli sebebi daha önce de belirtildiği gibi, yüksek karıştırma işleminin ardından belirli sıcaklıkta yapılan basınçla kalıpla işlemidir (Kuruagaç, 2017)



Şekil 7.11 : % 25 iGO/SEBS-A kompozit

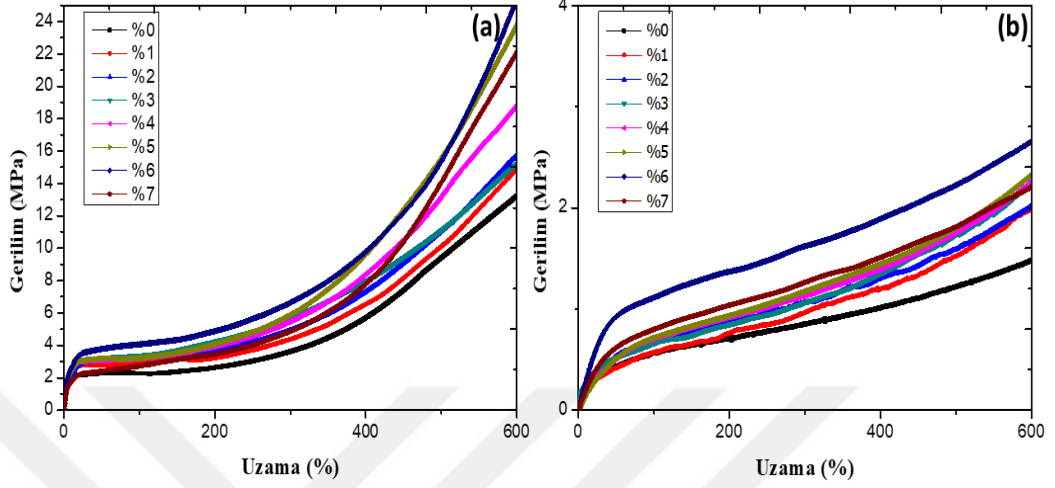


Şekil 7.12 : % 25 grafit/SEBS-B kompozit



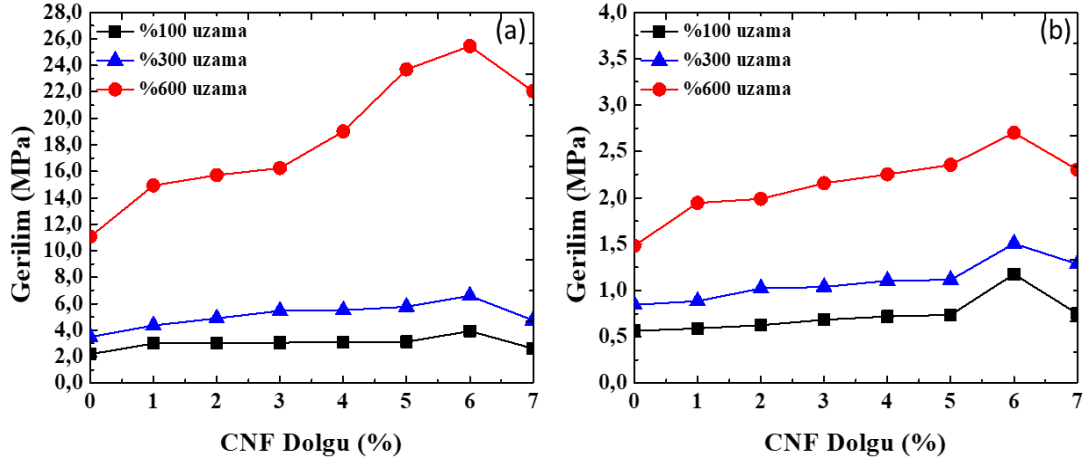
### 7.2.3 CNF içeren kompozitler

SEBS A ve SEBS B polimerine ait %0-7 CNF dolgusu içeren kompozitlere ait mekanik özellikler Şekil 7.13'de verilmektedir.



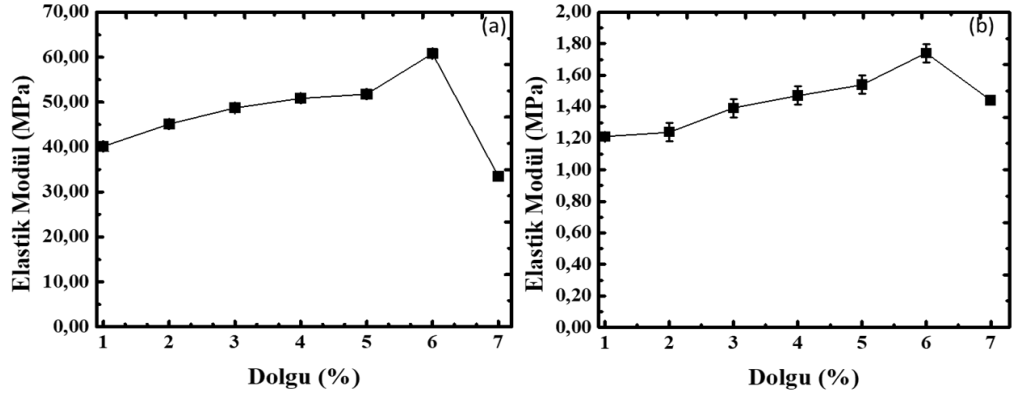
**Şekil 7.13** a) Karbon nanolif SEBS-A polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği b) Grafit içeren SEBS-B polimerine ait % 600 uzamaya kadar dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim-gerinim grafiği

Şekil 7.13'de CNF içeren SEBS-A ve SEBS-B kompozitlerine ait gerilim-uzama eğrileri verilmektedir. Grafikler incelediğimizde diğer mekanik değerlere paralel olarak, % 6 dolgu miktarına kadar bir artış olduğu ancak bu değerden sonra düşüş meydana geldiği görülmektedir. Bunun sebebi ise daha önceden de belirtildiği gibi dolgu miktarının artması ile birlikte polimer matrisinin hacimce azalmasıyla bağlayıcı özelliğini kaybetmesi olduğu düşünülmektedir (Sandler et al. 2003; Hammel et al. 2004). SEBS-A polimerinin mekanik değerlerinin SEBS-B den daha yüksek olmasının sebebi ise yine önceden belirtildiği gibi molekül ağırlığının yüksekliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Toprakçı, 2012), (Špírková ve diğerleri, 2014), (Choi ve diğerleri, 2005).



**Şekil 7.14** a) Karbon nanolif içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri b) Karbon nanolif SEBS-B polimerine ait kompozitlerin % 100, 300 ve 600 gerinimlerde dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı gerilim değerleri

Şekil 7.14’da %1-7 arasında değişen konsantrasyonlardaki karbon nanolif dolgulu iki farklı molekül ağırlığına sahip polimerin %100, %300 ve %600 uzamadaki gerilim oranları verilmektedir. Bu veriler ışığında grafiklerde de görüldüğü gibi % 6 dolgu oranına kadar bütün uzama değerlerindeki gerilimlerde doğrusal bir artış meydana gelmektedir. Ancak dolgu miktarının %7’ye çıktığında gerilim değerlerinde tüm uzama değerlerindeki gerilimlerde azalma olmaktadır (Choi ve diğerleri, 2005). Bu durum iki polimer kompoziti için de benzerlik göstermektedir. Bunun sebebi polimer matrisi içerisinde miktarı artmaya başlayan karbon nanolif dolgularının, polimer ile dolgu maddesi arasındaki etkileşimi azaltarak, azalan polimer hacminin bağlayıcı özelliğini kaybetmesi olduğu düşünülmektedir (Mordkovich, y.y.), (Špírková ve diğerleri, 2014).



**Şekil 7.15** a) Karbon nanolif içeren SEBS-A polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül b) Karbon nanolif SEBS-B polimerine ait kompozitlerin dolgu maddesi konsantrasyonuna bağlı elastik modül değerleri

Şekil 7.15 incelendiğinde elastik modülün dolgu miktarına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, yine Şekil 7.14’de olduğu gibi %6 karbon nanolif dolgu miktarına kadar bir artış meydana gelmektedir. %7 konsantrasyonunda elastik modüllerde iki polimer içinde azalma meydana gelmektedir. SEBS-A polimerinin dolgu olmaksızın elastik modül değeri Çizelge 7.5’de de görüldüğü gibi 32 MPa oluyorken %6 dolgu oranında bu 60 MPa ya yükselmektedir. SEBS-B polimerinde ise dolgu içermeyen polimerde elastik modül değeri ise Çizelge 7.6’da görüldüğü gibi 1.1 MPa iken %6 karbon nanolif dolgusunda bu 1.74 MPa’ya yükselmiştir. Bu bize karbon nanolif katkısının mekanik mukavemeti takviyelendirici etkisini göstermektedir. Ancak bu değerden sonra meydana gelen azalma meydana gelmektedir, buna ise aglomerasyon ve dolgu maddesi ile polimerin arayüzey özelliklerinin bozulması neden olmaktadır(Mordkovich, y.y.), (Choi ve diğerleri, 2005).

**Çizelge 7.5** SEBS-A polimerini içeren CNF kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri

Dolgu Maddesi Konsantrasyonu (%)	Elastik Modül (MPa)	% Artış	%100 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%300 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%600 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış
0	32	-	2.18	-	3.49	-	11.05	-
1	40.13	25.4	2.99	37.1	4.35	24.6	14.92	35.0
2	45.11	40.9	3.02	38.5	4.89	40.1	15.69	41.9
3	48.69	52.1	3.05	39.9	5.45	56.1	16.23	46.8
4	50.85	58.9	3.08	41.2	5.50	57.5	19.01	72.0
5	51.78	61.8	3.12	43.1	5.76	65.0	23.69	114.3
6	60.79	89.9	3.93	80.2	6.59	88.8	25.45	130.3
7	33.45	4.53	2.61	19.7	4.74	35.8	22.03	99.3

Çizelge 7.5’ de SEBS-A polimer kompozitlerinin elastik modül ve %100-300-600 uzamadaki gerilim değerlerini incelediğimizde dolgusuz polimerdeki elastik modül ile %6 CNF dolgulu kompozitteki elastik modül arasında %89.9’luk bir artış olduğu görülmektedir. Aynı şekilde %100 uzamadaki dolgusuz polimer ile %6 CNF dolgusu içeren polimer gerilimleri arasında %80’lik bir artışın olduğu gözlemlenmektedir. Aynı değerler için %300 uzamada bu artış %88 iken, %600 uzamada ise %130 olmuştur. Bu artış azalmasının sebepleri önceden bahsedildiği gibi dolgu maddesinin artışına bağlı olarak meydana gelen polimer matrisi ile dolgu arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %7 CNF dolgulu kompozitte ise elastik modül ve uzama değerlerinde belirli bir azalma görülmektedir. Bunun sebebinin ise önceden bahsedildiği gibi artan dolgu hacminin polimer matrisinin bağlayıcı özelliğini sınırlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Toprakçı, 2012), (Choi ve diğerleri, 2005).

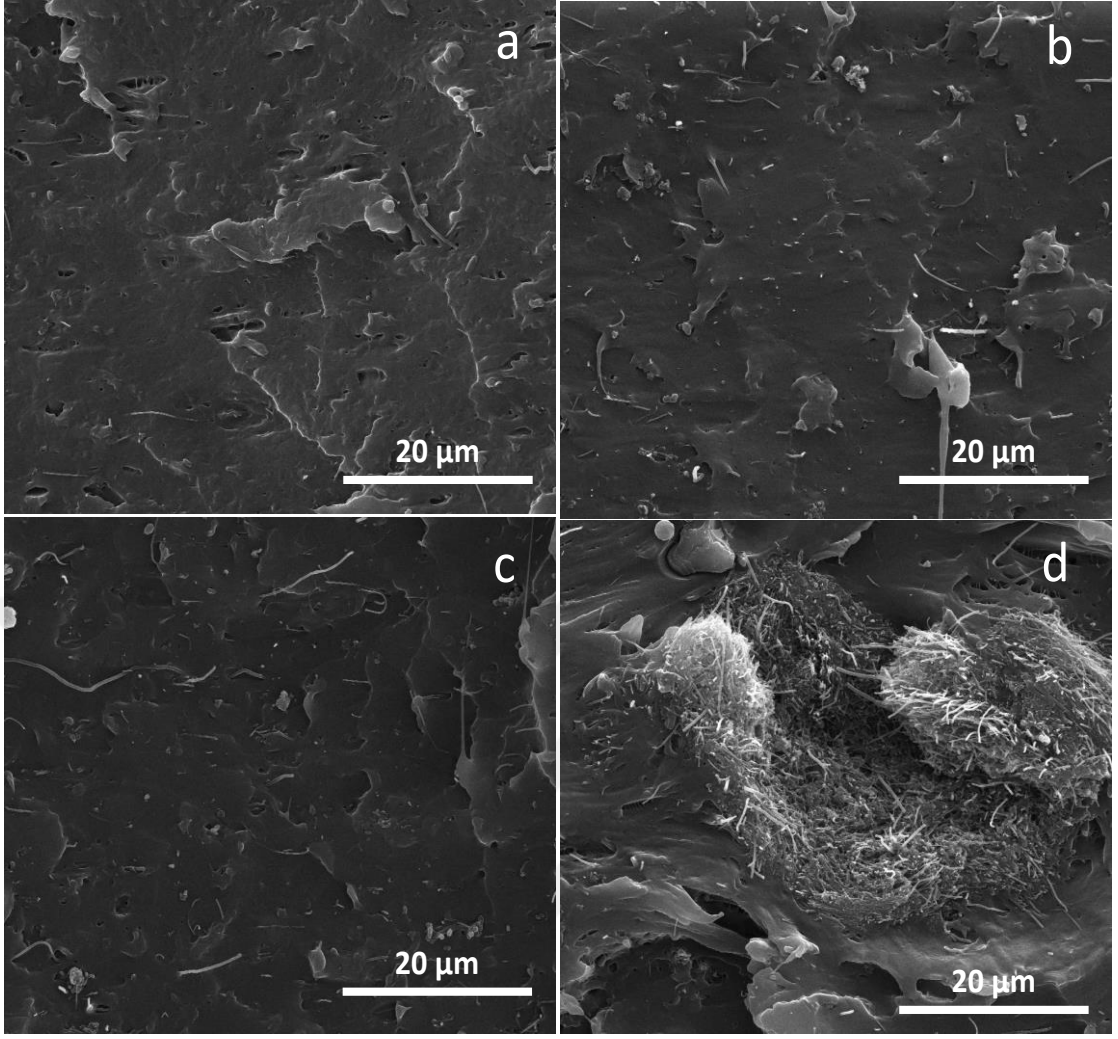
**Çizelge 7.6** SEBS-B polimerini içeren CNF kompozite ait elastik modül ve %100, 300 ve 600 uzama değerlerindeki gerilim değerleri

Dolgu Maddesi Konsantrasyonu (%)	Elastik Modül (MPa)	% Artış	%100 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%300 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış	%600 Uzamadaki Gerilim (MPa)	% Artış
0	1.19	-	0.56	-	0.84	-	1.48	-
1	1.21	1.7	0.58	3.5	0.88	4.7	1.94	31.0
2	1.24	4.2	0.62	10.7	1.02	21.4	1.98	33.7
3	1.39	16.8	0.68	21.4	1.03	22.6	2.15	45.2
4	1.47	23.5	0.71	26.7	1.10	30.9	2.25	52.0
5	1.54	29.4	0.73	30.3	1.11	32.1	2.35	58.7
6	1.74	46.2	1.17	108.9	1.50	78.5	2.69	81.7
7	1.44	21.0	0.74	32.1	1.28	52.3	2.30	55.4

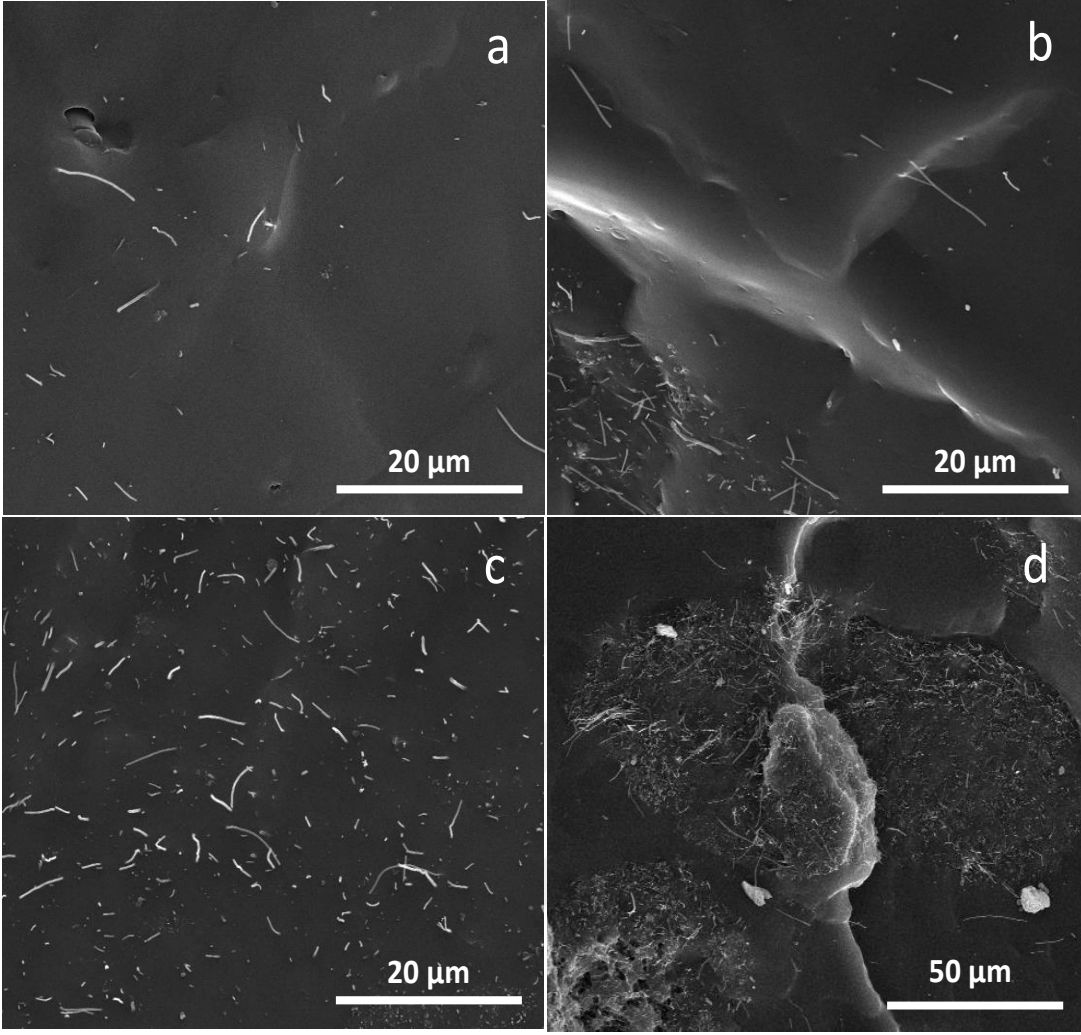
Çizelge 7.6'te SEBS-B polimer kompozitlerinin elastik modül ve %100-300-600 uzamadaki gerilim değerlerini incelediğimizde dolgusuz polimerdeki elastik modül ile %6 CNF dolgulu kompozitteki elastik modül arasında %46'lık bir artış olduğu görülmektedir. Aynı şekilde %100 uzamadaki dolgusuz polimer ile %6 CNF dolgusu içeren polimer gerilimleri arasında %108'lik bir artışın olduğu gözlemlenmektedir (Choi ve diğerleri, 2005). Aynı değerler için %300 uzamada bu artış %78 iken, %600 uzamada ise %81 olmuştur. Bu artış azalmasının sebepleri önceden bahsedildiği gibi dolgu maddesinin artışına bağlı olarak meydana gelen polimer matrisi ile CNF dolgu arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. %7'lik CNF dolgulu kompozitte ise SEBS-A polimerine benzer şekilde gerilme değerlerinin azaldığı görülmektedir (Toprakçı, 2012).

## Morfolojik Özellikler

Yapılan morfoloji analizde CNF'lerin iki farklı polimer matris içinde dağılımı, oryantasyonu, dolgu maddesi ile polimer ara yüzey özellikleri, polimer matrisin morfolojisi incelenmiştir. Şekil 7.16'da ve Şekil 7.17'de % 1-7 CNF /SEBS-A ve %1-7 grafit/SEBS-B kompozitine ait görüntüler verilmektedir. Görüntülerde koyu gri-siyah olarak görünen kısım polimer matrisi; beyaz açık renkli kısımlar da CNF liflerine aittir. Şekillerden de anlaşıldığı üzere, CNF her hangi bir doğrultuda oryante olmadan her iki matris içinde belirli bir konsantrasyon değerine kadar homojen bir şekilde dağılmıştır. Bunun en önemli sebebi yüksek karıştırma işleminin ardından belirli sıcaklıkta yapılan basınçla kalıpla işlemidir. Bu sayede polimer eritilmiş ve basınç altında iyi bir arayüzey oluşumu sağlanmıştır(Kuruoğaç, 2017). Görüntülerden net bir şekilde anlaşıldığı gibi %7 CNF içeren kompozitlerde aglomerasyon gözlenmiştir. Bu durum mekanik özelliklerdeki azalmayı destekleyici bir kanıttır. Dolgu maddesi konsantrasyonun artması ile etkin bir karışma olmamakta ve polimer-dolgu etkileşimi azalmakta ve mekanik dayanım değerleri düşmektedir(Choi ve diğerleri, 2005).



Şekil 7.16 : a) %1, b)%3, c)%5, d) %7 CNF/SEBS-A kompozit.



Şekil 7.17 : a) %1, b)%3, c)%5, d) %7 CNF/SEBS-B kompozit.



## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 8.1 Sonuç

Termoplastik elastomerlerde hem yumuşak hem de rijit yapılar içermesinden kaynaklı olarak birçok uygulamada sıklıkla kullanılmaktadır. Son yıllarda farklı içeriklerin ilavesi ile mekanik dayanımlarını artırmak için en çok çalışma yapılan polimerlerdendir. Bu tez çalışmasında karbon içerikli katkı maddeleri ile TPE kompozitler üretilmiş ve bu kompozitlerin mekanik özellikleriyle birlikte yapısal özellikleride incelenmiştir. Bu çalışmada farklı molekül ağırlığına sahip iki SEBS polimeri, üç farklı karbon esaslı dolgu maddesi ile kompozitler elde edilmiştir. Bu kompozitlerin ise mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Yapılan çalışmadaki amaç farklı molekül ağırlığındaki polimerler ile farklı dolgu maddeleri ile üretilen kompozitlerin mekanik ve morfolojik özelliklerinin incelenmesidir. Bu amaçla iki farklı SEBS polimeri ile grafit, iGO ve CNF karbon esaslı dolguları kullanılmıştır. Grafit SEBS-A içeren kompozitlerin dolgu maddesi miktarı %0-45, iGO/SEBS-A kompozitlerinin %0-30, CNF ile elde edilen SEBS-A matrisli kompozitlerin ise %0-7 arasında değişmektedir. SEBS-B matrisli kompozitlerde bu oranlarda hazırlanmıştır. Bu kompozitlerin çekme testleri yapılmıştır. Farklı dolgu maddelerinin mekanik ve morfolojik olarak etkilerinin farklı olduğu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde kullanılan karbon esaslı dolgu maddelerinin, mekanik özelliklerinin olduğu tespit edilmiştir. Buna göre iGO ve grafit dolgularında yüksek konsantrasyonlara kadar mekanik değerlerde iyileşme gözlemlenirken, karbon nanoliflerde ise daha düşük konsantrasyonda aglomerasyona uğramıştır.

## 8.2 Öneriler

Tez çalışması içeriğinde üretilen karbon esaslı kompozitler, mekanik özelliklerin artması bakımından bir çok alanda kullanılabilme özelliğine sahiptir. Bu alanlar;

- İletken kompozitler
- Esnek elektrotlar
- Güçlendirilmiş ve takviye edilmiş elastik kompozitler
- Biyosensörler
- Kimyasal sensörler
- Sıcaklık sensörleri
- İletken kaplamalar
- Giyilebilir sensörler

Elde edilen kompozitlerin mekanik ve morfolojik sonuçları, bu alanlarda kullanılabilme potansiyeline sahip olabileceğini göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H. ve Seop Kim, H.** (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 5(1), 10160. doi:10.1038/srep10160
- Ali-Boucetta, H., Bitounis, D., Raveendran-Nair, R., Servant, A., Van den Bossche, J. ve Kostarelos, K.** (2013). Purified Graphene Oxide Dispersions Lack In Vitro Cytotoxicity and In Vivo Pathogenicity. *Advanced Healthcare Materials*, 2(3), 433–441. doi:10.1002/adhm.201200248
- Anil K. Bhowmick, H. S.** (y.y.). *Handbook of Elastomers*.
- Ansari, S., Neelanchery, M. M. ve Ushus, D.** (2013). Graphene/poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) nanocomposite optical actuators. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(6), 3902–3908. doi:10.1002/app.39666
- Bai, X., Wan, C., Zhang, Y. ve Zhai, Y.** (2011). Reinforcement of hydrogenated carboxylated nitrile-butadiene rubber with exfoliated graphene oxide. *Carbon*, 49(5), 1608–1613. doi:10.1016/j.carbon.2010.12.043
- Bannov, A. G., Timofeeva, A. A., Shinkarev, V. V., Dyukova, K. D., Ukhina, A. V., Maksimovskii, E. A. ve Yusin, S. I.** (2014). Synthesis and studies of properties of graphite oxide and thermally expanded graphite. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 50(2), 183–190. doi:10.1134/S207020511402004X
- Becerril, H. A., Mao, J., Liu, Z., Stoltenberg, R. M., Bao, Z. ve Chen, Y.** (2008). Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano*, 2(3), 463–470. doi:10.1021/nn700375n
- Boehm, H. P., Setton, R. ve Stumpp, E.** (1994). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(9). doi:10.1351/pac199466091893
- Broughton, D. B. ve Wentworth, R. L.** (1947). Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide Solutions with Manganese Dioxide. I. *Journal of the American Chemical Society*, 69(4), 741–744. doi:10.1021/ja01196a003
- Chang, Y.-W., Shin, J.-Y. ve Ryu, S. H.** (2004). Preparation and properties of styrene-ethylene/butylene-styrene(SEBS)-clay hybrids. *Polymer International*, 53(8), 1047–1051. doi:10.1002/pi.1480
- Chen, T., Zeng, B., Liu, J. L., Dong, J. H., Liu, X. Q., Wu, Z., ... Li, Z. M.** (2009). High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. *Journal of Physics: Conference Series*, 188, 12051. doi:10.1088/1742-6596/188/1/012051
- Choi, Y.-K., Sugimoto, K., Song, S.-M., Gotoh, Y., Ohkoshi, Y. ve Endo, M.** (2005). Mechanical and physical properties of epoxy composites reinforced by vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*, 43(10), 2199–2208. doi:10.1016/j.carbon.2005.03.036
- Chung, D. D. L.** (2002). Review Graphite. *Journal of Materials Science*, 37(8), 1475–1489. doi:10.1023/A:1014915307738
- Ci, L., Wei, J., Wei, B., Liang, J., Xu, C. ve Wu, D.** (2001). Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method. *Carbon*, 39(3), 329–335. doi:10.1016/S0008-6223(00)00126-3

- Das, T. ve Roy, S.** (2015). Heat sensing Thermoplastic Elastomer Based on Polyolefins for Encapsulation Applications. Thermoplastic Elastomers - Synthesis and Applications içinde . InTech. doi:10.5772/61691
- DE JONG, K. P. ve GEUS, J. W.** (2000). Carbon Nanofibers: Catalytic Synthesis and Applications. *Catalysis Reviews*, 42(4), 481–510. doi:10.1081/CR-100101954
- Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M. ve Setkiewicz, M.** (2016). Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors*, 16(1), 103. doi:10.3390/s16010103
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. ve Ruoff, R. S.** (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39(1), 228–240. doi:10.1039/B917103G
- Du, X. S., Xiao, M., Meng, Y. Z. ve Hay, A. S.** (2004). Facile synthesis of exfoliated and highly conductive poly(arylene disulfide)/graphite nanocomposites. *Polymers for Advanced Technologies*, 15(6), 320–323. doi:10.1002/pat.457
- El-Sonbati, A. Z. (2012).** THERMOPLASTIC ELASTOMERS. Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia.
- Fan, Z.-J., Kai, W., Yan, J., Wei, T., Zhi, L.-J., Feng, J., ... Wei, F.** (2011). Facile Synthesis of Graphene Nanosheets via Fe Reduction of Exfoliated Graphite Oxide. *ACS Nano*, 5(1), 191–198. doi:10.1021/nn102339t
- G. Ruess, Ü. (1946).** Graphitoxo hydroxyd (Graphitoxo), (graphitodoxy).
- G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, C.L. Wu, J.R. Lu, P.P. Wang, and X. F. C.** (2004). Synthesis Techniques for Polymer Nanocomposites.
- G.H. Chen, D.J. Wu, W.G. Weng, and C. L. W.** (2003). Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites.
- Gregor, R., David, S. ve Meijler, M. M.** (2018). Chemical strategies to unravel bacterial–eukaryotic signaling. *Chemical Society Reviews*. doi:10.1039/C7CS00606C
- Grossman, R. F. (2008).** HANDBOOK OF VINYL FORMULATING (SECOND.). CANADA.
- Hasani, A., Sharifi Dehsari, H., Amiri Zarandi, A., Salehi, A., Taromi, F. A. ve Kazeroni, H.** (2015). Visible Light-Assisted Photoreduction of Graphene Oxide Using CdS Nanoparticles and Gas Sensing Properties. *Journal of Nanomaterials*, 2015, 1–11. doi:10.1155/2015/930306
- He, H., Riedl, T., Lerf, A. ve Klinowski, J.** (1996). Solid-State NMR Studies of the Structure of Graphite Oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, 100(51), 19954–19958. doi:10.1021/jp961563t
- Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M., Blighe, F. M., Sun, Z., De, S., ... Coleman, J. N.** (2008). High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3(9), 563–568. doi:10.1038/nnano.2008.215
- Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V., Sinitskii, A., Sun, Z. ve Tour, J. M.** (2010). Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*, 4(4), 2059–2069. doi:10.1021/nn100118m
- Hirata, M., Gotou, T., Horiuchi, S., Fujiwara, M. ve Ohba, M.** (2004). Thin-film particles of graphite oxide 1: Carbon, 42(14), 2929–2937. doi:10.1016/j.carbon.2004.07.003
- Hugh O. Pierson. (y.y.).** Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes.
- Hummers, W. S. ve Offeman, R. E. (1958).** Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017
- Iliut, M., Silva, C., Herrick, S., McGlothlin, M. ve Vijayaraghavan, A.** (2016).

- Graphene and water-based elastomers thin-film composites by dip-moulding. *Carbon*, 106, 228–232. doi:10.1016/j.carbon.2016.05.032
- Inagaki, M. ve Suwa, T. (2001).** Pore structure analysis of exfoliated graphite using image processing of scanning electron micrographs. *Carbon*, 39(6), 915–920. doi:10.1016/S0008-6223(00)00199-8
- Ismail, M. N. ve Khalaf, A. I. (2011).** Styrene-butadiene rubber/graphite powder composites: Rheometrical, physicomechanical, and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(1), 298–304. doi:10.1002/app.33101
- Jang, H. D., Kim, S. K., Chang, H., Choi, J.-W., Luo, J. ve Huang, J. (2013).** One-Step Synthesis of Pt-Nanoparticles-Laden Graphene Crumples by Aerosol Spray Pyrolysis and Evaluation of Their Electrocatalytic Activity. *Aerosol Science and Technology*, 47(1), 93–98. doi:10.1080/02786826.2012.728302
- Jeong, H.-K., Lee, Y. P., Lahaye, R. J. W. E., Park, M.-H., An, K. H., Kim, I. J., ... Lee, Y. H. (2008).** Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 130(4), 1362–1366. doi:10.1021/ja076473o
- Ji Chen, Bowen Yao, Chun Li, G. S. \*. (y.y.).** An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. ScienceDirect.
- Jinho Hong, D. W. P. and S. E. S. (y.y.).** A Review on Thermal Conductivity of Polymer Composites Using Carbon-Based Fillers: Carbon Nanotubes and Carbon Fibers. Department of Chemical Engineering, Inha University, 253 Yonghyundong, Namgu, Incheon 402-751, Korea.
- Kang, D.-W. ve Shin, H.-S. (2012).** Control of size and physical properties of graphene oxide by changing the oxidation temperature. *Carbon letters*, 13(1), 39–43. doi:10.5714/CL.2012.13.1.039
- Kaniyoor, A., Baby, T. T. ve Ramaprabhu, S. (2010).** Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry*, 20(39), 8467. doi:10.1039/c0jm01876g
- Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V. ve Gorchinskiy, A. D. (1999).** Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials*, 11(3), 771–778. doi:10.1021/cm981085u
- Krassowski, d. w. (2012).** “Expandable Graphite Flake as an Additive for a New Flame Retardant Resin”. Graftech International Holdings LTD (UCAR Carbon Company, Inc. at time of publishing).
- Kuriger, R. J., Alam, M. K., Anderson, D. P. ve Jacobsen, R. L. (2002).** Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(1), 53–62. doi:10.1016/S1359-835X(01)00070-7
- Kuruğaç, İ. (2017).** Termoplastik Elastomer Kompozitlerin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. *Yalova Üniversitesi*, 112.
- Lai, S.-M., Chen, W.-C. ve Chen, C.-M. (2008).** Preparation, structure, and properties of styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors. *European Polymer Journal*, 44(11), 3535–3547. doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.09.002
- Lee, S., Oh, J., Ruoff, R. S. ve Park, S. (2012).** Residual acetone produces explosives during the production of graphite oxide. *Carbon*, 50(3), 1442–1444. doi:10.1016/j.carbon.2011.10.045
- Lerf, A., He, H., Forster, M. ve Klinowski, J. (1998).** Structure of Graphite Oxide Revisited II. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477–4482.

doi:10.1021/jp9731821

- Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B. ve Wallace, G. G.** (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101–105. doi:10.1038/nnano.2007.451
- Li, Y.-C. ve Chen, G.-H.** (2007). HDPE/expanded graphite nanocomposites prepared via masterbatch process. *Polymer Engineering & Science*, 47(6), 882–888. doi:10.1002/pen.20772
- Liang, J.-Z., Du, Q., Tsui, G. C.-P. ve Tang, C.-Y.** (2016). Tensile properties of graphene nano-platelets reinforced polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 95, 166–171. doi:10.1016/j.compositesb.2016.04.011
- Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T. ve Chen, Y.** (2009). Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Advanced Functional Materials*, 19(14), 2297–2302. doi:10.1002/adfm.200801776
- Lim, S. T., Lee, C. H., Kwon, Y. K. ve Choi, H. J.** (2004). Polystyrene- b -Poly(Ethylene- r -butylene)- b -Polystyrene Triblock Copolymer/Organoclay Nanocomposites and Their Phase Characteristics. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 43(3), 577–589. doi:10.1081/MB-120030007
- Luo, J., Cote, L. J., Tung, V. C., Tan, A. T. L., Goins, P. E., Wu, J. ve Huang, J.** (2010). Graphene Oxide Nanocolloids. *Journal of the American Chemical Society*, 132(50), 17667–17669. doi:10.1021/ja1078943
- Menéndez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G. ve Bermúdez, J. M.** (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1–8. doi:10.1016/j.fuproc.2009.08.021
- Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., ... Chhowalla, M.** (2009). Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide. *Nano Letters*, 9(3), 1058–1063. doi:10.1021/nl8034256
- Mordkovich. (y.y.).** GRAPHITE, GRAPHENE, AND THEIR POLYMER NANOCOMPOSITES. (Prithu Mukhopadhyay ve Rakesh K. Gupta, Ed.). 6000 Broken Sound Parkway NW , Suite 300 Boca Raton: CRC Press.
- Morgan, P.** (2005). *Carbon Fibers and Their Composites*. Materials Engineering (C. 27). CRC Press. doi:10.1201/9781420028744
- Obeng, Y. ve Srinivasan, P.** (2011). Graphene: Is It the Future for Semiconductors? An Overview of the Material, Devices, and Applications. *Interface magazine*, 20(1), 47–52. doi:10.1149/2.F05111if
- Ojha1, K., Anjaneyulu1, O. ve and Ashok K. Ganguli1, 2.** (y.y.). Graphene-based hybrid materials: synthetic approaches and properties. SPECIAL SECTION: CARBON TECHNOLOGY, 1Department of Chemistry, Indian Institute of Tech.
- Palmeri, M. J., Putz, K. W. ve Brinson, L. C.** (2010). Sacrificial Bonds in Stacked-Cup Carbon Nanofibers: Biomimetic Toughening Mechanisms for Composite Systems. *ACS Nano*, 4(7), 4256–4264. doi:10.1021/nn100661a
- Parameswaranpillai, J., Joseph, G., Shinu, K. P., Sreejesh, P. R., Jose, S., Salim, N. V. ve Hameed, N.** (2015). The role of SEBS in tailoring the interface between the polymer matrix and exfoliated graphene nanoplatelets in hybrid composites. *Materials Chemistry and Physics*, 163, 182–189. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.07.028
- Poh, H. L., Šaněk, F., Ambrosi, A., Zhao, G., Sofer, Z. ve Pumera, M.** (2012). Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with

- consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties. *Nanoscale*, 4(11), 3515. doi:10.1039/c2nr30490b
- Qiu, Y., Wang, J.,** Wu, D., Wang, Z., Zhang, M., Yao, Y. ve Wei, N. (2016). Thermoplastic polyester elastomer nanocomposites filled with graphene: Mechanical and viscoelastic properties. *Composites Science and Technology*, 132, 108–115. doi:10.1016/j.compscitech.2016.07.005
- Raccichini, R., Varzi, A.,** Passerini, S. ve Scrosati, B. (2014). The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nature Materials*, 14(3), 271–279. doi:10.1038/nmat4170
- Rath, T. ve Li, Y. (2011).** Nanocomposites based on polystyrene-b-poly(ethylene-r-butylene)-b-polystyrene and exfoliated graphite nanoplates: Effect of nanoplatelet loading on morphology and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(12), 1995–2002. doi:10.1016/j.compositesa.2011.09.002
- Riichiro Saito, G. Dresselhaus, M. S. D. (1998).** Physical Properties of Carbon Nanotubes. (M. S. D. Riichiro Saito, G. Dresselhaus, Ed.). Tokyo.
- Saini, A., Kumar, A., Anand, V. K. ve Sood, S. C. (2016).** Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummer's Method and its Reduction using Hydrazine Hydrate. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 40(2), 67–71. doi:10.14445/22315381/IJETT-V40P211
- Schafhaeuti, C. (1840).** Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Gallungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. *Journal für Praktische Chemie*, 21(1), 129–157. doi:10.1002/prac.18400210117
- Schindler, S., Vollnhals, F.,** Halbig, C. E., Marbach, H., Steinrück, H.-P., Papp, C. ve Eigler, S. (2017). Focused electron beam based direct-write fabrication of graphene and amorphous carbon from oxo-functionalized graphene on silicon dioxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(4), 2683–2686. doi:10.1039/C6CP08070G
- Shamaila, S., Sajjad, A. K. L. ve Iqbal, A. (2016).** Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*, 294, 458–477. doi:10.1016/j.cej.2016.02.109
- Shi, H., Shi, D., Li, C.,** Luan, S., Yin, J. ve Li, R. K. Y. (2014). Preparation of functionalized graphene/SEBS-g-MAH nanocomposites and improvement of its electrical, mechanical properties. *Materials Letters*, 133, 200–203. doi:10.1016/j.matlet.2014.06.161
- Shih, C.-J., Lin, S.,** Sharma, R., Strano, M. S. ve Blankschtein, D. (2012). Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir*, 28(1), 235–241. doi:10.1021/la203607w
- Špírková, M., Duszová, A.,** Poręba, R., Kredatusová, J., Bureš, R., Fáberová, M. ve Šlouf, M. (2014). Thermoplastic polybutadiene-based polyurethane/carbon nanofiber composites. *Composites Part B: Engineering*, 67, 434–440. doi:10.1016/j.compositesb.2014.08.009
- Spontak, R. J. ve Patel, N. P. (2000a).** Thermoplastic elastomers: Fundamentals and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(5–6), 333–340. doi:10.1016/S1359-0294(00)00070-4
- Spontak, R. J. ve Patel, N. P. (2000b).** Thermoplastic elastomers: fundamentals and applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5(5–6), 333–340. doi:10.1016/S1359-0294(00)00070-4

- Spyrou, K. ve Rudolf, P. (2014).** An Introduction to Graphene. Functionalization of Graphene içinde (ss. 1–20). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/9783527672790.ch1
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., ... Ruoff, R. S. (2007).** Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7), 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034
- Stuart M. Lee. (1992).** Handbook of Composite Reinforcements.
- Sun, J., Yang, N., Sun, Z., Zeng, M., Fu, L., Hu, C. ve Hu, S. (2015). Fully Converting Graphite into Graphene Oxide Hydrogels by Preoxidation with Impure Manganese Dioxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(38), 21356–21363. doi:10.1021/acsami.5b06008
- Sun, L.-H., Ounaies, Z., Gao, X.-L., Whalen, C. A. ve Yang, Z.-G. (2011).** Preparation, Characterization, and Modeling of Carbon Nanofiber/Epoxy Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials*, 2011, 1–8. doi:10.1155/2011/307589
- Sun, L. ve Fugetsu, B. (2013).** Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Materials Letters*, 109, 207–210. doi:10.1016/j.matlet.2013.07.072
- Sun, X., Liu, Z., Welsher, K., Robinson, J. T., Goodwin, A., Zaric, S. ve Dai, H. (2008).** Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano Research*, 1(3), 203–212. doi:10.1007/s12274-008-8021-8
- T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. D. (y.y.).** Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. Department of Colloid Chemistry, Department of Physical Chemistry, Department of Organic Chemistry, and Nanostructured Materials Research Group of the Hungarian Academy of Sciences, University of Szeged, H-6720 Szeged, Hungary, Department of Atomic Physic. doi:10.1021/cm060258+
- Toprakçı, H. A. K. (2012).** Piezoresistive Properties of Polivinil Chloride Composites. N.C.S.U.
- Tuantranont, A. (2012).** Nanomaterials for Sensing Applications: Introduction and Perspective (ss. 1–16). doi:10.1007/5346\_2012\_41
- Wong, C. H. A., Sofer, Z., Kube ova, M., Ku era, J., Mat jkova, S. ve Pumera, M. (2014).** Synthetic routes contaminate graphene materials with a whole spectrum of unanticipated metallic elements. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(38), 13774–13779. doi:10.1073/pnas.1413389111
- Xiong, Y., Xie, Y., Zhang, F., Ou, E., Jiang, Z., Ke, L., ... Xu, W. (2012).** Reduced graphene oxide/hydroxylated styrene–butadiene–styrene tri-block copolymer electroconductive nanocomposites: Preparation and properties. *Materials Science and Engineering: B*, 177(14), 1163–1169. doi:10.1016/j.mseb.2012.05.012
- Yang, J., Tian, M., Jia, Q.-X., Zhang, L.-Q. ve Li, X.-L. (2006).** Influence of graphite particle size and shape on the properties of NBR. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4), 4007–4015. doi:10.1002/app.24844
- Yangyong Wang, Tao Hua, Bo Zhu, Qiao Li, W. Y. and X. T. (2011).** Novel fabric pressure sensors: design, fabrication, and characterization. IOP Publishing Ltd.
- Zhang, L., Liang, J., Huang, Y., Ma, Y., Wang, Y. ve Chen, Y. (2009).** Size-controlled synthesis of graphene oxide sheets on a large scale using chemical exfoliation. *Carbon*, 47(14), 3365–3368. doi:10.1016/j.carbon.2009.07.045



## ÖZGEÇMİŞ

**Ad soyad** :Eren AYDEMİR  
**Doğum yeri ve tarihi** :ÜSKÜDAR/12.06.1991  
**E-posta** :aydmrern@gmail.com  
**Lisans** :Kocaeli Üniversitesi-Kimya Bölümü  
**Yüksek Lisans** :Yalova Üniversitesi-Polimer Mühendisliği

### TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Aydemir E., Toprakci O., Toprakci H., 2016: Fabrication and Characterization of Mechanical Properties Thermoplastics Elastomer Based Composites, 2nd International Conference of Advanced and Fuctional Material Technologies October 20-22, Antalya,TURKEY