KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

SİLİKON ELASTOMER/SÜREKLİ ELYAF KOMPOZİTLERİNDE ARAYÜZEY YAPIŞMASININ VE MATRİS ÖZELLİKLERİNİN FONKSİYONEL NANOPARÇACIKLAR İLE GELİŞTİRİLMESİ

HÜMEYRA ŞİRİN

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

SİLİKON ELASTOMER/SÜREKLİ ELYAF KOMPOZİTLERİNDE ARAYÜZEY YAPIŞMASININ VE MATRİS ÖZELLİKLERİNİN FONKSİYONEL NANOPARÇACIKLAR İLE GELİŞTİRİLMESİ

HÜMEYRA ŞİRİN

Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Prof. Dr. Nurseli UYANIK
Jüri Üyesi, İstanbul Teknik Üniversitesi .....

Prof. Dr. Ufuk YILDIZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Yrd. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 26.04.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Gelişen teknoloji ile birlikte sürekli artan beklentiler malzeme çalışmalarına hız kazandırmaktadır. Farklı endüstriyel alanlarda kullanılan esnek bir yapıya sahip kauçukların ağır şartlar (yüksek basınç ve sıcaklık) altında yüksek performans göstermeleri beklenmektedir. Bu doğrultuda kullanılacak kauçuklar yüksek sıcaklıkta basınç ve vibrasyona dayanmaları amacıyla çeşitli örülmüş/dokunmuş elyaflarla takviye edilmektedirler. Son yıllarda otomotiv endüstrisinde silikon/elyaf kompozitlerine geçiş dikkat çekerken, bu konuda yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Silikon kauçuk, esnek bir madde olmasına karşın, ticari uygulamalar için gerekli olan mekanik özellikleri karşılayamamaktadır. Bu eksiklik katkı maddeleri ve elyaflar ile desteklenmektedir.

Onunla çalışan şanslı öğrencilerden biri olarak tüm yüksek öğrenim hayatım boyunca tecrübesiyle, yardımları ve desteğiyle yanımda olan saygı değer hocam Doç. Dr. Güralp Özkoç'a üzerimdeki emekleri için çok teşekkür ederim.

Doktora tez izleme komitemde fikirleri ile yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen sevgili hocalarım Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç ve Yrd. Doç. Dr. Kemal Karadeniz'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteği ile yanımda olan değerli arkadaşım Dr. Mehmet Kodal'a teşekkür ederim.

Bölüm hocalarımıza ve bölümümüz araştırma görevlilerine verdikleri destek ve gösterdikleri anlayış için teşekkür ederim.

Bu süre zarfında labaratuarı beraber paylaştığım ve gerçekten çok samimi dostluklar edindiğim arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasını 113M258 No'lu araştırma projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, destek ve sevgilerini hissettiren sevgili eşim Ensar Çelik, annem Mualla Şirin ve babam Sabahattin Şirin'e hayatımda oldukları için sonsuz teşekkürler.

Nisan – 2016 Hümeyra ŞİRİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİLER 4
1.1. Silikon Kauçuk 4
1.2. Poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS) 7
1.3. Silika 10
1.4. Dikümil Peroksit (DCP) 12
1.5. Takviye Edici Elyaflar 13
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 16
1.6.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler 16
1.6.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury) 16
1.6.1.2. Sıcak pres 17
1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri 17
1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 17
1.6.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA) 19
1.6.2.3. Döner kalıp reometresi (MDR) 20
1.6.2.4. Çekme testi 22
1.6.2.5. Dinamik mekanik analiz (DMA) 24
1.6.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 25
1.6.2.7. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 26
1.6.2.8. Şişme derecesi ile çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi 27
1.6.2.9. Yağ dayanımı 28
1.6.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 29
1.6.2.11. Temas açısı ölçümü 30
2. LİTERATÜR TARAMASI 32
3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM 36
3.1. Malzemeler 36
3.2. Yöntem 38
3.2.1. Deneysel tasarım 40
3.2.2. Numunelerin üretimi 41
3.2.2.1. Harmanların hazırlanması 41
3.2.2.2. Harmanların pişirilmesi 42
3.2.3. Karakterizasyon 43

3.2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 43
3.2.3.2. Döner kalıp reometresi (MDR) 43
3.2.3.3. Çekme testi 43
3.2.3.4. Sertlik 44
3.2.3.5. Dinamik mekanik analiz (DMA) 44
3.2.3.6. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi 44
3.2.3.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 44
3.2.3.8. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) 44
3.2.3.9. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 45
3.2.3.10. Termal gravimetrik analiz (TGA) 45
3.2.3.11. Yağ dayanımı 45
3.2.3.12. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerji hesaplanması 45
3.2.3.13. H-yapışma testi 45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 48
4.1. Silika ve Peroksit Miktarının Tayini 48
4.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile çapraz bağlanma sıcaklığının belirlenmesi 48
4.1.2. Reometre ile optimum pişme süresinin belirlenmesi 51
4.1.3. Mekanik özellikler 52
4.2. SR/Silika/POSS Kompozitlerinin Karakterizasyonu 54
4.2.1. SR/DCP/POSS reaksiyon mekanizması 54
4.2.2. SR/silika/POSS kompozitlerinin ısıl özellikleri 58
4.2.3. Reometre ile optimum pişme süresinin belirlenmesi 65
4.2.4. Mekanik özellikler 67
4.2.5. Dinamik mekanik özellikler 70
4.2.6. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi 75
4.2.7. Kırılma ve faz morfolojisi 76
4.2.8. FTIR analizleri 81
4.2.9. TGA ile termal kararlılığın incelenmesi 89
4.2.10. Yağ dayanımının incelenmesi 93
4.3. Elyaf/Matris Yapışmasının İncelenmesi 94
4.3.1. RFL ile kaplanmamış Kevlar veya Rayon elyaf/matris yapışması 95
4.3.2. RFL ile kaplanmış Kevlar veya Rayon elyaf/matris yapışması 104
4.3.3. RFL ile kaplanmış veya kaplanmamış elyaf/matris yapışmasının karşılaştırılması 108
4.4. Elyaf/Matris Yapışmasının Termodinamik Yapışma İşi İle Korelasyonu 112
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 124
KAYNAKLAR 129
EKLER 143
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 148
ÖZGEÇMİŞ 151

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. SR üretim şeması 5
Şekil 1.2. Silikon kauçuk tipleri ve çapraz bağlanma yöntemleri 6
Şekil 1.3. Farklı silseskuiokzan yapıları 8
Şekil 1.4. POSS molekülünün kimyasal yapısı 9
Şekil 1.5. Çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarileri 10
Şekil 1.6. Silika yüzeyindeki gruplar 11
Şekil 1.7. DCP'nin kimyasal yapısı 12
Şekil 1.8. DCP'nin termal dekompozisyonu 13
Şekil 1.9. Kevlar'ın kimyasal yapısı 14
Şekil 1.10. Rayon'un kimyasal yapısı 14
Şekil 1.11. RFL'in kimyasal yapısı 15
Şekil 1.12. Dahili karıştırıcı iç kesiti 16
Şekil 1.13. Sıcak pres ile kalıplama 17
Şekil 1.14. DSC hücresinin kesit alanı 18
Şekil 1.15. DSC termogramından elde edilen termal geçişler 19
Şekil 1.16. TGA cihazının fırın bölümü 20
Şekil 1.17. Örnek bir TGA termogramı 20
Şekil 1.18. Standart pişme eğrisi 21
Şekil 1.19. Çekme testi cihazı 22
Şekil 1.20. Kauçukların tipik gerilme-gerinim eğrisi 23
Şekil 1.21. DMA'nın çalışma prensibi 24
Şekil 1.22. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi 25
Şekil 1.23. TEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi 27
Şekil 1.24. Test düzeneği 29
Şekil 1.25. FTIR cihazının çalışma prensibi 30
Şekil 1.26. Pürüzsüz homojen bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli 31
Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen aşamalar 39
Şekil 3.2. Harmanların isimlendirilmesi 40
Şekil 3.3. Laboratuar ölçekli Banbury mikser 42
Şekil 3.4. Pişirme kalıbı 43
Şekil 3.5. Elyaf takviyeli silikon harmanlarının pişirilmesi 46
Şekil 3.6. H-yapışma örneklerinin çekme testi 47
Şekil 4.1. DCP ve seçilmiş harmanların DSC termogramları 49
Şekil 4.2. Seçilmiş harmanların 160°C'de elde edilmiş pişme 51
Şekil 4.3. SR'nin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizması 55
Şekil 4.4. O-POSS varlığında SR'nin peroksitle çapraz bağlanma mekanizması 56
Şekil 4.5. M-POSS varlığında SR'nin peroksitle çapraz bağlanma mekanizması 57
Şekil 4.6. OM-POSS varlığında SR'nin peroksitle çapraz bağlanma mekanizması 58
Şekil 4.7. POSS parçacıklarının DSC termogramları (POM skala:20μm) 60
Şekil 4.8. DCP ve DCP/POSS karışımlarının DSC ile incelenmesi 62
Şekil 4.9. Referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin DSC termogramları 64
Şekil 4.10. Referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin DSC termogramları 64

Şekil 4.11. Referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin DSC termogramları 64
Şekil 4.12. Seçilmiş SR/silika/POSS karışımlarının 160°C'de pişme eğrileri.....66
Şekil 4.13. Seçilmiş harmanların gerilme-gerinim eğrisi 67
Şekil 4.14. Referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin a) Depo modülü ve b) tanδ spekturumları.....71
Şekil 4.15. Referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin a) Depo modülü ve b) tanδ spekturumları.....72
Şekil 4.16. Referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin a) Depo modülü ve b) tanδ spekturumları.....73
Şekil 4.17. SR, referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin DSC termogramları.....74
Şekil 4.18. SR, referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin DSC termogramları.....75
Şekil 4.19. SR, referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin DSC termogramları.....75
Şekil 4.20. Silikon esaslı kompozitlerin kırılma yüzey morfolojileri: a)SR/05P, b)SR/05P/5S, c)SR/05P/5S/3 O-POSS, d)SR/05P/5S/10 O-POSS, e)SR/05P/5S/3 M-POSS, f)SR/05P/5S/10 M-POSS, g)SR/05P/5S/3 OM-POSS, h) SR/05P/5S/10 OM-POSS (x1000, Skala:10 μm).....78
Şekil 4.21. SR/05P/5S/POSS esaslı kompozitlerin TEM görüntüleri: a) SR/05P/5S (Skala:500 nm), b)SR/05P/5S/3O-POSS, c)SR/05P/5S/10O-POSS, d)SR/05P/5S/3M-POSS, e)SR/05P/5S/10M-POSS, f)SR/05P/5S/3OM-POSS, g)SR/05P/5S/10OM-POSS (Skala:200 nm)..... 80
Şekil 4.22. Silikon ve silikanın FTIR spekturumları.....82
Şekil 4.23. O-POSS'un FTIR spekturumu 84
Şekil 4.24. M-POSS'un FTIR spekturumu 85
Şekil 4.25. OM-POSS'un FTIR spekturumu 86
Şekil 4.26. 1700 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} arasında elde edilen spektrum a)Pişirme öncesi, b)Pişirme sonrası 88
Şekil 4.27. 1200 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} arasında elde edilen spektrum a)Pişirme öncesi, b)Pişirme sonrası 89
Şekil 4.28. POSS'ların TGA termogramları 90
Şekil 4.29. Referans ve 3 phr POSS içeren SR/POSS kompozitlerinin TGA termogramları 91
Şekil 4.30. Referans ve 10 phr POSS içeren SR/POSS kompozitlerinin TGA termogramları 92
Şekil 4.31. Silikon kauçuğun termal bozunma mekanizması 93
Şekil 4.32. Takviye edici elyafların kimyasal yapısı a) Kevlar, b) Rayon.....96
Şekil 4.33. Elyaf/matris etkileşimleri.....97
Şekil 4.34. Çapraz bağlanmış SR ve referans karışımının Kevlar ile H-yapışma değerleri.....99
Şekil 4.35. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin Kevlar ile H-yapışma değerleri.....100
Şekil 4.36. H-yapışma örneklerinden elde edilen Kevlar yüzey topolojisi (skala:200 mikron) a) Referans, b)SR/10 phr O-POSS, c)SR/10 phr M-POSS, d)SR/10phr OM-POSS 101
Şekil 4.37. Çapraz bağlanmış SR ve referans karışımının Rayon ile H-yapışma değerleri.....102
Şekil 4.38. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin Rayon ile H-yapışma değerleri.....103

Şekil 4.39. H-yapışma örneklerinden elde edilen Rayon yüzey topolojisi (skala:200 mikron) a) Referans, b)SR/10 phr O-POSS, c)SR/10 phr M-POSS, d)SR/10phr OM-POSS 104
Şekil 4.40. RFL'in Kevlar/SR ve Kevlar/Referans yapışmasına etkisi 105
Şekil 4.41. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Kevlar ile H-yapışma değerleri 106
Şekil 4.42. RFL'in Rayon/çapraz bağlanmış SR ve Kevlar/referans yapışmasına etkisi 106
Şekil 4.43. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Rayon ile H-yapışma değerleri 107
Şekil 4.44. Sıcaklığın Kevlar/SR/OM-POSS yapışması üzerine etkisi 108
Şekil 4.45. Sıcaklığın Rayon/SR/OM-POSS yapışması üzerine etkisi 108
Şekil 4.46. Kevlar/SR/O-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi 109
Şekil 4.47. Rayon/SR/O-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi 110
Şekil 4.48. Kevlar/SR/M-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi 110
Şekil 4.49. Rayon/SR/M-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi 111
Şekil 4.50. Kevlar/SR/OM-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi 111
Şekil 4.51. Rayon/SR/OM-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi 112
Şekil 4.52. Kevlar/SR/O-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon 120
Şekil 4.53. Kevlar/SR/M-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon 120
Şekil 4.54. Kevlar/SR/OM-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon 121
Şekil 4.55. Rayon/SR/O-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon 122
Şekil 4.56. Rayon/SR/M-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon 122
Şekil 4.56. Rayon/SR/M-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon 123
Şekil 4.57. Rayon/SR/OM-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon 123
Şekil A.1. 1 phr DCP içeren kompozitlerin 160°C'de elde edilmiş pişme eğrileri 144
Şekil A.2. 2 phr DCP içeren kompozitlerin 160°C'de elde edilmiş pişme eğrileri 144
Şekil A.3. 3 phr DCP içeren kompozitlerin 160°C'de elde edilmiş pişme eğrileri 145
Şekil A.4. Referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin 160°C'de pişme eğrileri 145
Şekil A.5. Referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin 160°C'de pişme eğrileri 146
Şekil A.6. Referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin 160°C'de pişme eğrileri 146
Şekil B.1. O-POSS'un POM görüntüleri (skala: 50 µm) 147
Şekil B.2. OM-POSS'un POM görüntüleri (skala: 50 µm) 147

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. SR, TPE, EPDM, NR ve PU'nun özellikleri 7
Tablo 3.1. POSS türleri ve kimyasal yapıları 37
Tablo 3.2. Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan karışımlar ve isimlendirme 40
Tablo 3.3. Çalışmanın diğer aşamalarında hazırlanan karışımlar ve isimlendirme 41
Tablo 4.1. Peroksit ve silika içeren harmanların pişme karakteristikleri 51
Tablo 4.2. Karıştırma süresinin SR harmanlarının mekanik özellikleri üzerine etkisi 52
Tablo 4.3. Farklı miktarlarda peroksit ve silika içeren SR harmanlarının mekanik özellikleri (karıştırma süresi: 15 dak) 54
Tablo 4.4. Referans ve seçilmiş karışımların çapraz bağlanma entalpisi ve sıcaklığı 63
Tablo 4.5. SR/POSS harmanlarının pişme karakteristikleri 66
Tablo 4.6. 5 phr silika içeren SR/POSS kompozitlerinin mekanik özellikleri 69
Tablo 4.7. Referans ve seçilmiş kompozitlerin şişme testi sonuçları 76
Tablo 4.8. Silikon ve silika için FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 81
Tablo 4.9. POSS'ların FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikleri ve titreşim türleri 83
Tablo 4.10. POSS, referans ve SR/POSS kompozitlerinin belirli ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar 92
Tablo 4.11. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin şişme dereceleri 94
Tablo 4.12. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) 114
Tablo 4.13. Gösterge sıvılarının SR kompozitleri üzerinde ölçülen temas açıları 115
Tablo 4.14. Malzemelerin yüzey enerji bileşenleri 116
Tablo 4.15. Matris/Kevlar arasındaki termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi 117
Tablo 4.16. Matris/Rayon arasındaki termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi 118
Tablo 4.17. Matris/RFL arasındaki termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi 119

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_c : Kristallenme sıcaklığı, (°C)
$T_{c,b}$: Çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı, (°C)
$T_{c,t}$: Çapraz bağlanma pik sıcaklığı, (°C)
T_g : Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m : Erime sıcaklığı, (°C)
v_e : Çapraz bağ yoğunluğu
γ_i^{TOT} : Toplam yüzey enerjisi, (mJ/m^2)
γ_s^- : Bazik bileşen, (mJ/m^2)
γ_s^+ : Asidik bileşen, (mJ/m^2)
γ_s^{AB} : Asit-baz bileşeni, (mJ/m^2)
γ_s^{LW} : Dispersif bileşen, (mJ/m^2)
θ : Temas açısı

Kısaltmalar

ASTM : American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
DMSO : Dimetil Sülfoksit
M-POSS : Metakril-POSS
O-POSS : Oktavinil-POSS
OM-POSS : Oktamaleamik Asit-POSS
REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlandırılması)
RFL : Resorsinol Formaldehit Lateks

SİLİKON ELASTOMER/SÜREKLİ ELYAF KOMPOZİTLERİNDE ARAYÜZEY YAPIŞMASININ VE MATRİS ÖZELLİKLERİNİN FONKSİYONEL NANOPARÇACIKLAR İLE GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, termal kararlılığı, mekanik dayanımı ve yapışma özelliği arttırılmış nanokompozit esaslı silikon kauçuk (SR) formüllerinin geliştirilmesidir. Bu kapsamda silikonun çapraz bağlanması sırasında ağ yapısına doğrudan katılabilecek ve üzerinde bulunan polar ve/veya reaktif gruplar sayesinde takviye edici Kevlar ve Rayon elyaflar ile fiziksel veya kimyasal etkileşimde bulunabilecek Poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS) nanoparçacık türleri (oktavinil-POSS, metakril-POSS ve oktamaleamik asit-POSS) kullanılmıştır. Ayrıca, halihazırda kullanılan ve toksik etkileri bilinen resorsinol formaldehit lateks (RFL) ile sağlanan elyaf/elastomer matris yapışmasının, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı bilinen POSS'larla sağlanması hedeflenmiştir. Çalışmada POSS türünün yanı sıra, POSS yükleme oranı, takviye edici elyaf türü, elyafın RFL ile kaplanmış veya kaplanmamış olması, silika ve peroksit miktarı ve harmanlama süreci değişken olarak ele alınmıştır. SR harmanları dahili karıştırma ve basınçla kalıplama üretim teknikleri kullanılarak hazırlanmıştır. Harmanların ısıl, reolojik, mekanik ve morfolojik özellikleri POSS türü ve yükleme oranının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Elyaf/matris yapışma performansının belirlenmesi için H-yapışma testi uygulanmıştır. Bununla birlikte, elyaf/matris arayüzey etkileşimi temodinamik yapışma işi hesaplamaları ile de belirlenmiş ve H-yapışma değerleri ile termodinamik yapışma işi arasında korelasyonlar tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, POSS'ların %50 gerilme modülü ve Young Modülü gibi mekanik özellikleri ve termal dayanımı iyileştirdiği görülmüştür. POSS türünden bağımsız olarak taneciklerin SR matris içinde nanometre seviyesinde homojen olarak dağıldığı gözlemlenmiştir. Diğer yandan, yüksek yükleme oranlarında oktavinil-POSS ve metakril-POSS içeren SR kompozitlerinin H-yapışma kuvveti referansa kıyasla 3 kat artmış, hatta RFL ile kaplanmış elyaflarda elde edilen yapışma değerleri RFL kullanılmadan POSS'lar varlığında elde edilebilmiştir. Ayrıca oktavinil-POSS ve metakril-POSS nanokompozitleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma arasında kuvvetli bir korelasyon bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: H-yapışma, Mekanik Özellikler, POSS, Silikon Kauçuk, Termodinamik Yapışma İşi.

IMPROVEMENT OF INTERFACIAL ADHESION AND MATRIX PROPERTIES IN SILICONE ELASTOMER/CONTINUOUS FIBER COMPOSITES WITH FUNCTIONAL NANOPARTICLES

ABSTRACT

The aim of this work is to develop nanocomposite based silicon rubber (SR) formulations with improved thermal stability, mechanical strength and interfacial adhesion to reinforcing fibers such as Kevlar and Rayon. For this purpose, different poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (POSS) nanoparticle types (octavinyl-POSS, methacryl-POSS and octamaleamic acid-POSS) were used. Three POSS particles were able to join to peroxide vulcanization of SR and also able to chemically or physically interact with the reinforcing fibers of Kevlar and Rayon due to having polar and/or reactive groups on the POSS structure. Moreover, it is also aimed to replace resorsinol formaldehyde latex (RFL) application onto fibers to promote interfacial adhesion by using adhesion enhancer POSS particles in the matrix, since RFL has negative environmental effects and toxicity. In addition to POSS types, POSS loading level, RFL coated or uncoated reinforcing fiber types (i.e Kevlar or Rayon), compounding process conditions, silica and peroxide content and crosslinking process conditions were handled as experimental parameters. SR compounds were prepared by using conventional Banbury mixing and compression molding processes. The thermal, rheological, mechanical and morphological properties of the compounds were investigated. The fiber/matrix adhesion was examined by H-adhesion tests. Besides, fiber/matrix interfacial interactions were determined by thermodynamic work of adhesion (TWA) approach. The correlations between H-adhesion values and the TWA were studied to understand the adhesion mechanism. Mechanical and thermal tests revealed that Young modulus, modulus at 50% elongation and thermal stability of the composites were improved in the presence of POSS particles. Dispersion of POSS particles were homogeneous at nano-scale level in SR matrix. The H-adhesion values of octavinyl-POSS/SR and methacryl-POSS/SR with reinforcing fibers were increased 3 times with respect to reference recipe. It was shown that O-POSS and M-POSS can be used in the SR matrix as adhesion promoter instead of RFL coating onto the fibers. Besides, a strong correlation between H-adhesion and TWA was obtained for octavinyl-POSS/SR and methacryl-POSS/SR composites with reinforcing fibers composites.

Keywords: H-adhesion, Mechanical Properties, POSS, Silicone Rubber, Thermodynamic Work of Adhesion.

GİRİŞ

IUPAC'a (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) göre lastik gibi esneklik (rubber-like elasticity) gösteren polimerler olarak tanımlanan elastomerler (kauçuklar) [1] viskoelastik davranış ve düşük elastisite modülü gibi karakteristikler sergileyen malzemelerdir. Yüksek ısı dayanımı, ortam sıcaklığında deformasyon kolaylığı ve kopmadan önce sergiledikleri istisnai esneklik ve uzama elastomerlerin önde gelen özelliklerinden birkaçıdır. Bu özellikler elastomerleri otomotiv, sağlık, tüketim malı, havacılık ve uzay, elektronik ve enerji sektörlerini içeren farklı uygulama alanları adına üstün ve nispeten ucuz kılmaktadır. Öyle ki oldukça geniş olan bu ticari uygulamalar sebebiyle kauçuk endüstrisinin uluslararası yıllık gelirinin 2020 yılına kadar 56 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir [2].

Elastomerler kendi aralarında termplastik elastomerler (TPE), eriyik işlenebilir kauçuklar (MPR), termoplastik vulkanizatlar (TPV), sentetik kauçuklar ve doğal kauçuk olmak üzere sınıflandırılabilirler. Silikon kauçuğun da içinde bulunduğu sentetik kauçuk sınıfı ise elastomerlerin ikinci büyük sınıfını oluşturmaktadır. Herbir kauçuk tipi araç lastikleri, ayakkabı tabanı, tel/kablo kaplaması, mutfak araçları, yapıştırıcı, kişisel bakım ürünleri, medikal cihazlar, köpük, konveyör bandı, conta, o-ring ve daha birçok birbirinden farklı ürün uygulamalarında kullanılmaktadır [3].

Günümüzde gelişen teknoloji ile birlikte polimerlerin nano parçacıklar kullanılarak özelliklerinin bir hayli iyileştiği hibrit malzemeler sayesinde uygulama alanlarının genişlediği görülmektedir [4]. Yeni nesil nano parçacıklar karbon siyahı ve silika gibi geleneksel katkılar ile rekabet edebilmektedirler. Spesifik yüzey alanları oldukça yüksek olan bu partiküller, nano metrik boyut ve benzersiz özellikleri sayesinde doğa ve mühendislik bilimleri alanlarında yoğun olarak araştırılmaktadırlar [5]. Nano parçacıkların en önemli avantajı malzemeye sağladıkları iyileşmelerin düşük hacim fraksiyonlarında bile elde ediliyor olmasıdır. Bunun yanı sıra partiküllerin geometrik şekilleri ve boyutları kompozit özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır [6, 7]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde silika nano parçacıkları, tabakalı silikatlar, karbon siyahı, çok duvarlı karbon nanotüpler gibi farklı inorganik katkıların kullanıldığı yüksek performanslı elastomerik nanokompozit çalışmaları görülmektedir

[8-18]. Bu çalışmalar göstermiştir ki elastomerik bir malzemenin takviyesi ağırlıklı olarak kauçuğun çağraz bağlanma kimyasına, katkı maddesinin doğasına, katkı ve kauçuk matris arasındaki fiziksel/kimyasal etkileşime ve özellikle katkının matris içinde dispersiyon derecesine bağlıdır [19].

Yeni nesil takviye/katkı malzemeleri arasında yer alan Poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS) nano parçacıklar, sağladığı esnek kimyasal, fiziksel özellikler ve nispeten daha ekonomik oluşu sebebiyle diğer nano parçacıklardan (organokiller, nanosilika ve nanotüpler) ayrılmakta, polimerlerle birlikte gerek kopolimerizasyon, gerek aşılama, gerekse de harmanlama teknikleri ile bir arada kullanılarak polimerlerin mekanik, termal ve yanmazlık gibi özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadırlar. Özellikle polimer matris ile uyumlu POSS türlerinin kullanılması durumunda organokillerde ve nanotüplerde karşılaşılan dispersiyon güçlükleri ile de karşılaşılmamaktadır [20].

Son yıllarda otomotiv sektöründe emisyon değerlerinin aşağı çekilmesi ve araç ağırlığının azaltılması en önemli motivasyon haline geldiğinden mevcut düzenlemeler yerini yeni kısıtlamalara bırakmaktadır. Bu durum mevcut sistemlerin daha yüksek sıcaklık ve basınçta çalışması anlamına gelmektedir [21, 22]. Sıcaklığın ve basıncın artması akışkanı taşımakla görevli olan “elastomer turbo bağlantı hortumlarının” geliştirilmesini gerektirmektedir. Önceki sistemlerde bu parçaların akrilik kauçuk türevlerinden üretilmesi yeterliyken yeni düzenlemelere uyum sağlamak amacıyla elyaf takviyeli silikon hortumlara geçilecektir [23]. Silikon kauçuğuntermal dayanımı yeterli olmasına rağmen mekanik dayanım ve yaygın olarak kullanılan takviye edici Kevlar ve Rayon elyafa yapışma özellikleri sınırlıdır.

Bu doktora tezi kapsamında, mekanik dayanımı ve takviye edici elyaflara yapışma özelliği arttırılmış silikon formülasyonlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu sebeple silikon kauçuğun ağ yapısına kimyasal bağlar ile katılabilecek, böylelikle mekanik dayanımı geliştirebilecek ve aynı zamanda yüzeyindeki polar organik gruplar üzerinden takviye edici elyaf ile fiziksel veya kovalent etkileşimler kurarak matris/elyaf yapışmasını geliştirebilecek yeni nesil nano takviye malzemesi olan POSS’lar kullanılmıştır. Bunun yanı sıra seçilen POSS türlerinin matris olarak kullanılacak silikon kauçuk ile aynı solventlerde çözünüyor olması POSS’ların silikon matris ile uyum sağlayacağının bir göstergesidir. Çalışmalarda kullanılmak üzere takviye edici elyaf olarak yaygın kullanım alanına sahip Kevlar (para aramid) Rayon ve (selüloz asetat) tercih edilmiştir. Bununla birlikte gerek Kevlar, gerekse de Rayon

kimyasal yapıları gereği oldukça polar elyaflardır. Bu sebeple herhangi bir yardımcı ajan olmaksızın silikon ile kullanıldığında apolar yapıdaki silikon kauçuk ile herhangi bir yapışma sergilememektedirler. POSS'lar sayesinde matris/elyaf arasında daha güçlü bir arayüzey elde edilebileceği öngörülmüştür. Çalışmanın bir diğer amacı ise elyaf/elastomer matris yapışmasının halihazırda toksik ve olumsuz çevresel etkileri olan resorsinol formaldehit lateks (RFL) sağlanması yerine çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı bilinen POSS'larla elde edilebilmesidir.

Silikon harmanların hazırlanması için endüstriyel boyuta doğrudan uyarlanabilirliği göz önünde bulundurularak dahili karıştırma (banbury) ve basınçla kalıplama (pişirme) gibi konvansiyonel üretim teknikleri kullanılmıştır. Formülasyonlarda POSS türü, yükleme oranı ve elyaf türünün etkileri çeşitli testler ile incelenmiştir. Kullanılan diğer bileşenlerin (silika ve peroksit) oranları ise ön denemeler ile sabitlenmiştir.

Literatürde, silikon/POSS kompozitleri genellikle silikona termal kararlılık katmak amacıyla, ya silikona aşılanma yoluyla ya da silikonu çapraz bağlamak üzere kullanılmışlardır. Bu çalışmanın amacını oluşturan, POSS'lar yardımıyla silikon elastomerin takviye edici (Rayon ve Kevlar gibi) elyaflara yapışma özelliklerinin iyileştirilmesiyle ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Ayrıca yapılan çalışmalarda ya yerinde polimerizasyon yöntemi (in-situ polymerization) ya da çözeltiden dökme tekniği gibi pratik ancak endüstriyel uygulaması olmayan laboratuvar teknikleri uygulanmış, endüstride sıklıkla kullanılan mekanik karıştırma tekniklerinin kullanımının (banbury veya açık mil gibi) çok yaygın olmadığı görülmektedir. POSS türleri incelendiğinde, çoklu vinil grupları içerenlere az rastlanmaktadır. Çoklu vinil grupları ve polar fonksiyonel grupları aynı anda içeren POSS türlerinin kullanıldığı bir çalışma da literatürde mevcut değildir. Ayrıca, bu tip POSS'lar ile peroksitli çapraz bağlanma mekanizması da araştırılmamıştır. Bu noktada, tez çalışması literatürdeki çalışmalardan farklılık sergilemektedir.

Bu tezde, Bölüm 1'de teorik bilgiler veilmiştir. Bölüm 2'de çalışma kapsamında yapılan literatür araştırması paylaşılmıştır. Bölüm 3'te çalışmada kullanılan malzemeler ve deneysel tasarım hakkında bilgi verilmiş aynı zamanda üretim ve karakterizasyon sırasında kullanılacak deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Bölüm 4'te deneysel bulgular verilerek tartışılmıştır. Bölüm 5'te ise sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

1. TEORİK BİLGİLER

Bu bölümde tez çalışması kapsamında matris olarak kullanılan silikon kauçuk, nano katkı olarak kullanılan POSS, konvansiyonel katkı olarak kullanılan silika, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan dikümil peroksit, takviye edici elyaf olarak kullanılan Kevlar ve Rayon hakkında genel bilgiler verilmiş ve numune hazırlanmasının yanı sıra karekterizasyon amacıyla kullanılan teknikler tanıtılmıştır.

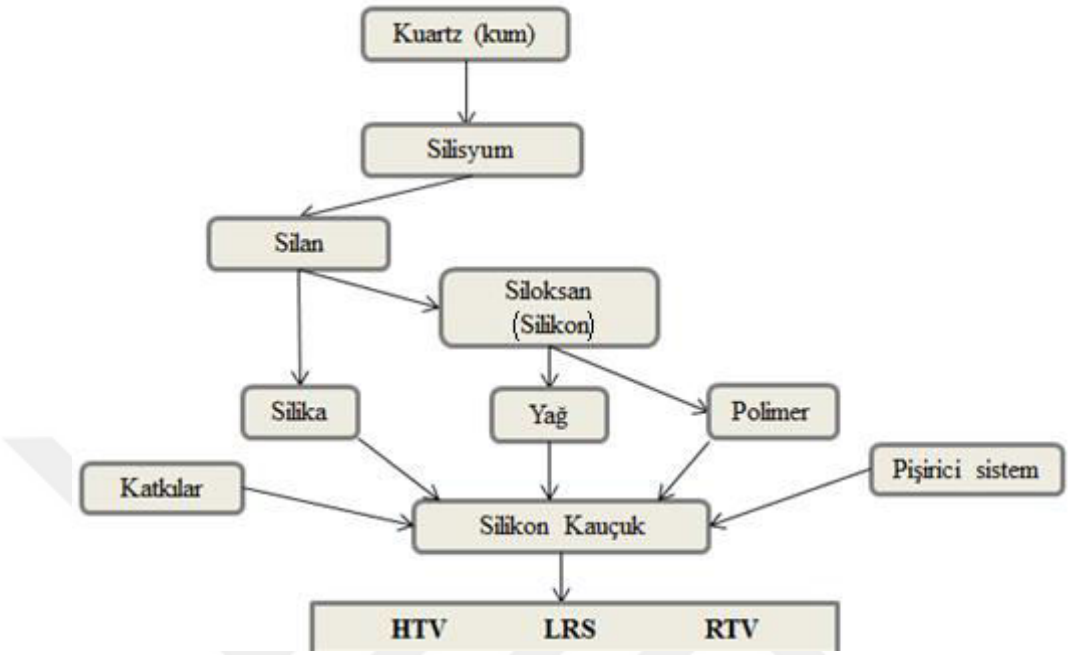
1.1. Silikon Kauçuk

Silikon II. Dünya Savaşı sırasında, askeri uygulamalar için yüksek sıcaklıklara dayanıklı malzeme ihtiyacını karşılamak için geliştirilmiştir. Sonraki yıllarda silikonlar üzerine çalışmalar devam etmiş ve malzemenin gerilme mukavemeti, esneme ve sarkma özellikleri sürekli geliştirilmiştir. Özellikle geniş sıcaklık aralıklarındaki dayanımı, silikonları diğer sentetik polimerlere göre daha üstün kılmıştır [24].

Silikon kauçuk çapraz bağlanma mekanizmaları, son ürün özellikleri ve uygulama alanlarına göre, oda sıcaklığında çapraz bağlananlar (RTV), yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlanabilenler (HTV) ve sıvı silikon kauçuklar (LSR) olmak üzere üçe ayrılırlar. RTV'ler oda sıcaklığında vulkanize olabilirlerken HTV'lerin pişirme sıcaklığı 100ºC'nin üzerindedir. HTV'ler aynı zamanda katı silikon kauçuklar olarak da adlandırılırlar. Viskoziteleri çok yüksektir ve oda sıcaklığında katı formdadırlar. LSR'ler ise enjeksiyonlu kalıplama cihazlarına yönelik geliştirilmişlerdir. LSR'ler de HTV'ler gibi yüksek sıcaklıklarda vulkanize olmaktadırlar. SR türleri arasında en çok kullanılan HTV türü silikonlardır [25].

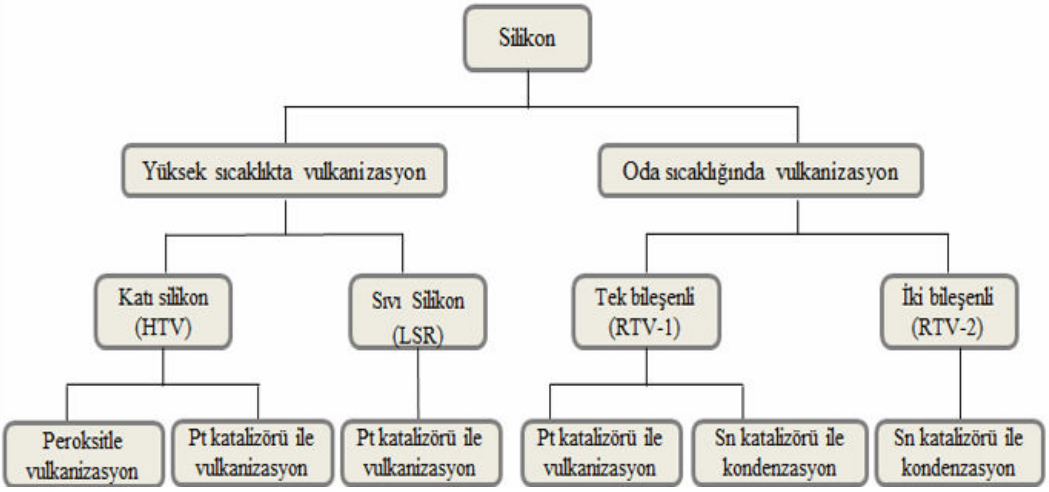
Silikon kauçuklar kumdan türetilen malzemelerdir. Silikonun temelini oluşturan kumun oksijen atomları ile işlem görmesi sonucu silikon kauçuk elde edilmiştir [24]. Şekil 1.1'de SR'nin üretim şeması ana hatlarıyla verilmiştir. Yüksek sıcaklıkta kumun yakılması ile elde edilen silisyumun metil klorür ile tepkimesi sonucunda çeşitli silanlar (dimetildiklorosilan vb.) elde edilmektedir. Bir sonraki aşamada elde edilen klorosilanların hidrolizi ile oligomer halinde silokzanlar sentezlenir ve ardından polimerizasyon/polikondenzasyon üzerinden yeterli zincir uzunluğuna kavuşturulur.

Silikon kauçuk çeşitli katkılar aracılığı ile kullanım alanına bağlı olarak istenilen özellikte üretilir [26].



Şekil 1.1. SR üretim şeması [27]

Dimetilsiloksan $(-(CH_3)_2SiO-)$ tekrarlanan birimlerinden oluşansilikon kauçuk, silisyum ve oksijen atomlarının iki metil grubuyla yer değişmesi sonucunda meydana gelir. Silikon kauçuğu diğer birçok elastomerden ayıran özelliği, ana zincirinde karbon atomu bulundurmamasıdır. Silikonlar, genellikle peroksitle serbest radikal polimerizasyonu ile vulkanize edilir. Ayrıca katalizör varlığında ve radyasyonla ile de vulkanize edilebilirler [28]. Farklı SR tipleri için kullanılan pişirme yöntemleri Şekil 1.2'de özetlenmiştir.



Şekil 1.2. Silikon kauçuk tipleri ve çapraz bağlanma yöntemleri [29]

Silikonların mekanik özellikleri zayıftır. Dolgusuz silikonun kopma dayanımı 0,3-0,5 MPa mertebelerindedir. Silikonları takviye etmek için genellikle silika kullanılır. Silika, kopma dayanımı değerlerini, yırtılma dayanımını ve aşınma direncini iyileştirir. Silikonda bulunan Si-O-Si bağları, C-C ve C-O bağlarına göre dönme hareketleri için çok daha az aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyarlar. Bu da silikonların çok düşük sıcaklıklarda dahi oldukça esnek olmasını sağlar ve esneklikleri sıcaklık değişimlerinden pek fazla etkilenmez. Bu özelliği ve ısıya dayanıklılığı, silikonları çok geniş sıcaklık aralığında çalışılabilen polimerler yapmaktadır [28]. Bunun yanı sıra, silikonlar son derece hidrofob polimerler olduğundan yapışma özellikleri zayıftır [30].

Silikon elastomerlerin önemli bir kısmı çapraz bağlanmış PDMS moleküllerinden, dolgulardan ve katkı maddelerinden üretilmektedir. Silikon elastomerlerde genellikle 0-40 phr oranında dolgu kullanılır [30].

SR'leri, diğer bazı sentetik polimerlere göre üstün kılan özellikleri şu şekilde sıralanabilir:

- Geniş sıcaklık aralığında ısıl dayanım (-55-250 ºC),
- Biyolojik ve çevresel uyumluluk,
- Esneklik,
- Kolay işlenebilirlik,
- Saydamlık,
- İyi mekanik özellikler,
- Değişken hava şartlarına ve ozona dayanıklılık,
- Fiziksel sabitlerin sıcaklık ile çok az değişmesi,
- Film oluşturma yeteneği,

- Hidrofobik davranış [29].

Tablo 1.1'de silikonun, diğer elastomerler ile genel bir performans karşılaştırması verilmektedir. Görüldüğü gibi silikonlar ısıl kararlılık ve soğukta esneklik yönünden diğer elastomerlere kıyasla üstün özelliklere sahiptir [30].

Tablo 1.1. SR, TPE, EPDM, NR ve PU'nun özellikleri [7]

	Kimyasal direnç	**Soğukta esneklik**	**Isıl kararlılığı (> 200 ºC)**	**Renklendirilebilirliği**
TPE	+/-	-	-	+
EPDM	+/-	-	-	-
NR	-	-	-	-
PU	+	-	-	++
SR	+	++	++	++

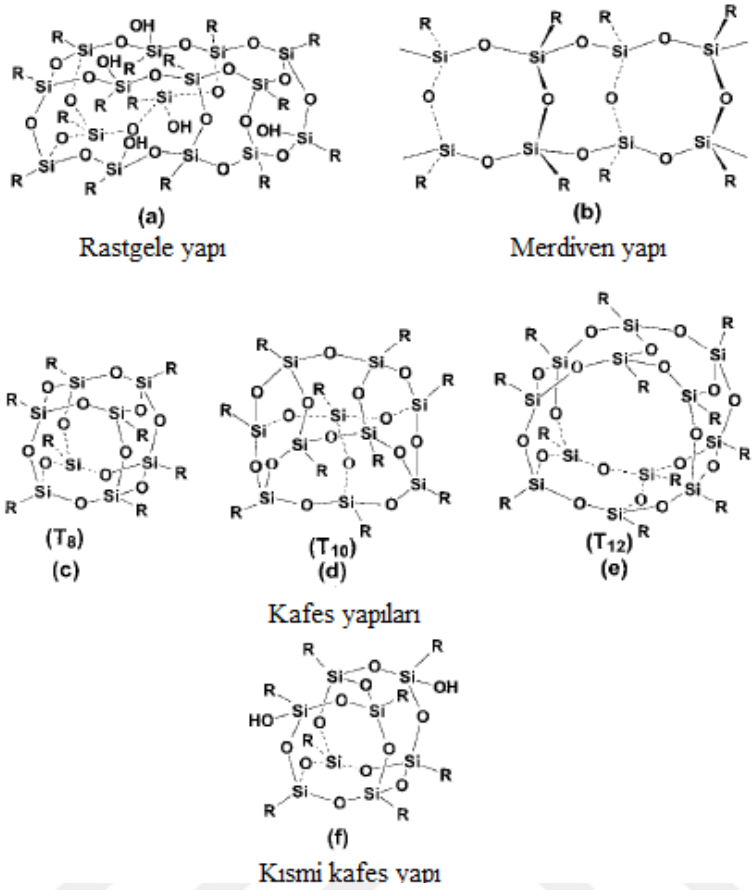
++ çok iyi, + iyi, - zayıf

SR'ler, ekstrüzyon, enjeksiyonlu kalıplama, kalenderleme ve basınçla kalıplama gibi üretim teknikleri ile işlenip şekillendirilebilirler. Bu işleme yöntemlerinden en çok kullanılanları ekstrüzyon ve basınçla kalıplamadır [28].

Silikonlar istenilen mekanik özelliklere ulaşmak için, bazı özel katkılar, dolgular ve pişirme ajanları ile açık veya kapalı sistemlerde karıştırılarak hamur haline getirilir. Bu hamur, sıcak presle pişirme, transfer kalıplama, enjeksiyonlu kalıplama, ekstrüzyon ve kalenderleme gibi işleme yöntemlerinden biri uygulanarak ısı etkisiyle son halini alır. Bu kauçuklar bahsedilen birçok olumlu özellikleri sayesinde otomotiv, medikal, elektronik ve hijyen sektöründe yaygın bir kullanım alanına sahiptirler [29].

1.2. Poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS)

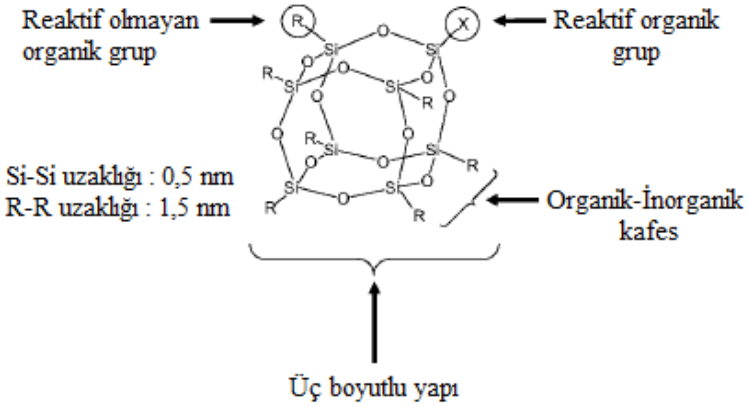
Silseskuiokzanlar ampirik formülleri $RSiO_{1,5}$ olan yapılardır. Formüllerinde bulunan R grubu hidrojen veya alkil, alkilen, arilen veya bunların organofonksiyonel türevlerini ifade etmektedir. Bu malzemeler rastgele, merdiven, kafes ve kısmi kafes yapılarında bulunabilmektedirler. Şekil 1.3'de çeşitli silseskuiokzan yapıları gösterilmektedir [31].



Şekil 1.3. Farklı silseskuiokzan yapıları

POSS'lar silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında, moleküler boyutları yaklaşık olarak 1 – 3 nm olan küresel şekilli hibrit yapılardır. Bununla birlikte silika ve diğer dolguların tersine, herhangi bir POSS molekülü kendisini polimerler, biyolojik sistemler veya yüzeyler ile uyumlu hale getiren organik gruplar içerir. Sıradan organik bileşiklerin tersine, uçucu organik bileşikler salmadıkları için kokusuz ve çevre dostu olarak bilinmektedirler [31-33].

POSS, silikon ve oksijenden oluşan inorganik kafes yapısına ve çok fonksiyonlu özelliklere sahiptir. POSS üzerinde bulunan organik grupların fonksiyonları Şekil 1.4'de gösterilmektedir.



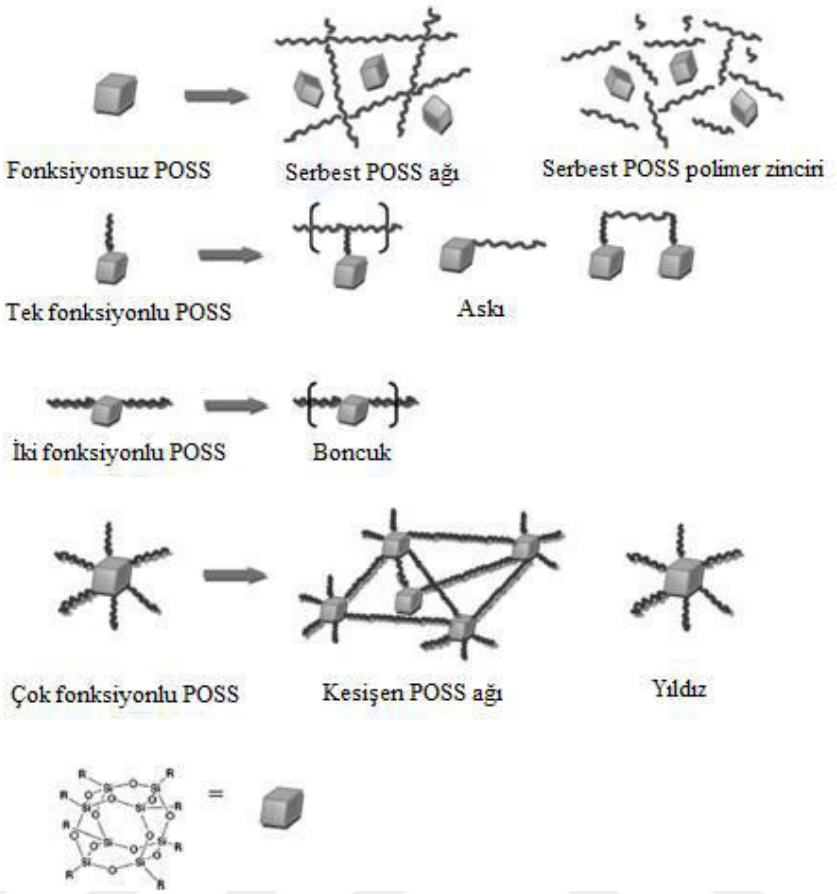
Şekil 1.4. POSS molekülünün kimyasal yapısı [33]

POSS'un inorganik iskeletinde bulunan R grubu çözünürlülüğü ve uyumluluğunu belirlerken X grubu da malzemenin reaktivitesini belirler. Bu gruplar farklılık göstermekle birlikte R grubu hidrojen, siloksi, halkalı, lineer alifatik veya aromatik gruplardan; X grubu hidroksil, alkoksil, asetat, peroksit, amin, izosiyanat, olefin, metakrilat, epoksi, siyanat, karbonat, karbonilklorür, sülfonilklorür ve daha birçok gruptan seçilebilmektedir [34]. Reaktif grup fonksiyonelliği hidrosilasyon, kondenzasyon, esterifikasyon, eterifikasyon, imidasyon, aminasyon, sülfonasyon gibi reaksiyonlar üzerinden ayarlanır [35].

POSS çoğunlukla hidrolitik kondenzasyon üzerinden sol-gel yöntemi ile $XSiY_3$ monomerinden sentezlenir. Burada X metil, fenil veya vinil gibi kimyasal olarak kararlı maddeyi ve Y ise klorür, hidroksil veya alkoksil gibi yüksek oranda reaktif olan malzemeyi gösterir. POSS sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [31, 36, 37].

$$nXSiY_3 + 1{,}5nH_2O \rightarrow (XSiO_{1,5})n + 3nHY$$

POSS parçacıklarının matris içindeki dağılımı ve boyutu intermoleküler etkileşimlerin tipine ve kuvvetine bağlıdır. Bu parçacıklar polimerizasyon, aşılama ve yüzeye bağlama gibi farklı yöntemlerle matrise bağlanabilmektedirler. Sahip oldukları fonksiyonel grupların sayısına bağlı olarak çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarisi elde edilebilmektedir. Şekil 1.5'de çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarileri gösterilmektedir [32, 33].



Şekil 1.5. Çeşitli polimer/POSS nanokompozit mimarileri [32]

Matris içinde moleküler seviyede dağılan, takviye edici özellikler sağlayan, termal ve kimyasal olarak silikonlardan daha dayanıklı olan POSS parçacıkları nano ölçekli şekil ve boyutları sayesinde polimer zincirinin hareketliliğini moleküler seviyede kontrol ederek polimerlere emsalsiz özellikler sağlarlar. POSS parçacıkları yüksek sıcaklıklarda akış kolaylaştırıcı gibi davranırken aynı zamanda bazen de fiziksel çapraz bağ yaparak termal hareketliliği yavaşlatabilmektedirler. Bunun yanı sıra polimerik malzemelerin içine POSS türevlerinin katılması kullanım sıcaklığı, oksidasyon direnci, yüzey sertleşmesi ve mekanik özellikleri iyileştirirken proses boyunca ısı gelişimi ve viskoziteyi düşürür [31, 33, 38].

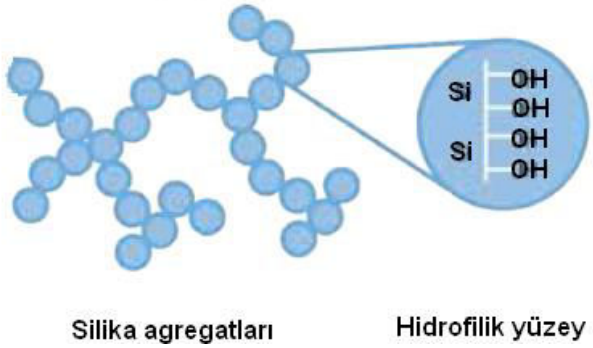
1.3. Silika

Kauçuk karışımlarında karbon siyahının ardından en çok kullanılan katkı maddesi silikadır [39]. Genel hatlarıyla silikanın eldesi cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silisinkatı sodyum silikata dönüşmesiyle başlar. Ardından sodyum silikat suda çözünür. Elde edilen bu karışım sülfirik asit ile tepkimeye sokulduğunda

amorf silika elde edilmiş olur. Ortamdan süzülerek ayrılan silika kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir [40].

Silika kullanımı yırtılma dayanımında iyileşme, ısı birikiminde (heat build-up) azalma ve lastik gibi çok katlı ürünlerde katların yapışmasını arttırma gibi avantajlar sağlar. Silikaların kauçuk karışımlarındaki kullanımını iki temel özellik belirler: ortalama partikül boyutu ve su tutma kapasitesi (extent of hydration). Silikalar aynı partikül boyutuna sahip karbon siyahları ile karşılaştırıldığında, bağlama ajanları (coupling agent) kullanılsa dahi aynı takviye edici özelliği göstermezler [41].

Silikaların partikül boyutu ortalama 10 μm ile 40 μm arasındadır ve kimyasal içeriğinde % 25 su mevcuttur. Bunun yanı sıra % 4 – 6 arası absorplanmış su bulundurabilirler. Hidroksil grupları bağlı silika yüzeyi oldukça polardır (Şekil 1.6) [42].



Şekil 1.6. Silika yüzeyindeki gruplar

Silika kendi içinde üç sınıfa ayrılmaktadır:

a.) Öğütülmüş mineral silika (ground mineral silica); tanecik boyutu genellikle 47 μm'nin altında olan, kauçuk karışımlarının ısı direncini arttırma amacıyla kullanılan ucuz bir katkıdır. Pişme hızı üzerine herhangi bir etkisi yoktur [42].

b.) Çöktürülmüş silika (precipitated silica); çöktürme işlemi ile elde edilir. Bu proses genel olarak saf kumun alkali füzyonu ve alkali tuz ile silika camın hazırlanmasını içerir. Ardından bu cam yüksek sıcaklıkta su içinde çözdürülür ve asit ile çöktürülür. Son olarak elde edilen çökelti filtreden geçirilerek yıkanır ve kurutulur [42].

c.) Dumanlanmış silica (fumed silica); SiH_4'ün veya $SiHMe_3$ ve SiH_2Me_2 gibi hibrit metil öncüllerin (precursor) yüksek sıcaklıkta O_2 ile dekompozisyonu sonucu elde edilir. Dumanlı silikanın oluşum reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir.

$nSiH_4 + 2nO_2 = nSiO_2 + 2nH_2O$

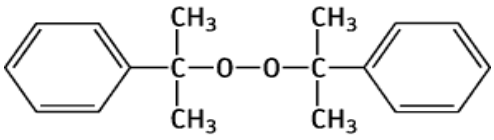
Dumanlı silikalar oldukça kararlı bir morfolojiye ve yüksek reaktiviteye sahiptiler. Fakat diğer katkılara kıyasla pahalı olmaları kullanımlarını kısıtlamaktadır [41].

Tüm olumlu etkilerine rağmen, silikanın silikon içerisinde homojen olarak dağıtılması güç bir işlemdir [43-45]. Silika yüzeyinin polar yapıda olması bu katkının polar olmayan standart kauçuklarla uyumsuzluğuna sebep olur. Ayrıca silika, yüzeyinde bulunan silanol gruplardan dolayı asidiktir ve bu sebeple pişirme geciktirebilir ve/veya yavaşlatabilir. Bu olumsuzluğu ortadan kalkması ve ayrıca polar ve hidrofilik yapısı nedeni ile silikanın kauçuk içerisinde dağılımındaki zorlukların giderilmesi amacı ile silan bağlayıcılar kullanılır [46].

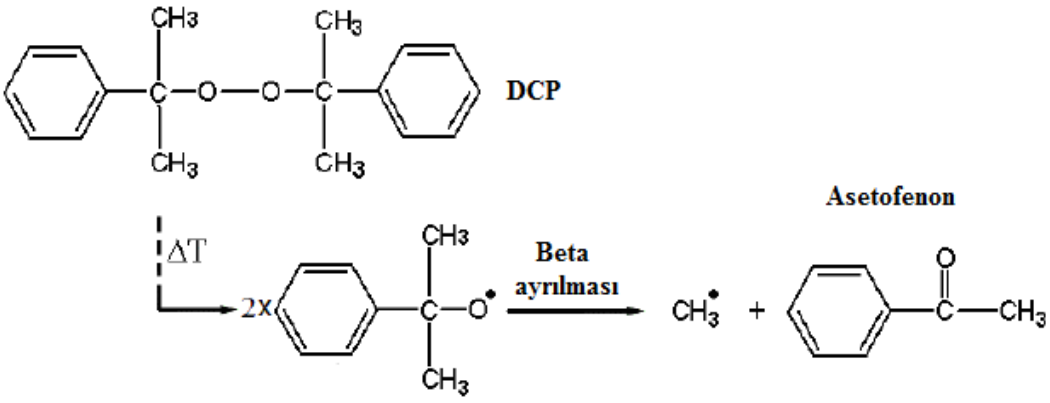
1.4. Dikümil Peroksit (DCP)

Yapısında çift bağ bulunmayan doymuş kauçuklar kükürt ve hızlandırıcılar ile pişirilemezler. Bu kauçukların pişirmeleri için organik peroksit kullanımı gereklidir. Farklı peroksit türleri mevcut iken herbir peroksitin performansı dekompozisyon sıcaklığına, kullanım miktarına ve aktif oksijen seviyesine bağlıdır. Serbest radikallerin oluşumu, peroksit ile çapraz bağlanma prosesi için itici güçtür [47]. Ayrıca peroksit ile pişirme sisteminde kükürt ile pişirme sisteminin tersine ZnO, stearik asit ve hızlandırıcıların kullanılmasına da gerek yoktur [42].

Organik peroksitler içinde DCP (Şekil 1.7) en yaygın kullanılanlardan birisidir. DCP, pişirme prosesinde termal dekompozisyona uğrar ve reaksiyonun başlama basamağı için gerekli olan serbest radikalleri oluşturur (Şekil 1.8). Ara ürün olarak oluşan asetofenonun kokusu ise oldukça hissedilirdir.



Şekil 1.7. DCP'nin kimyasal yapısı

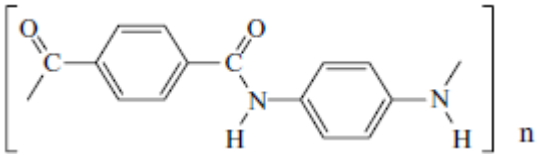


Şekil 1.8. DCP'nin termal dekompozisyonu [48]

1.5. Takviye Edici Elyaflar

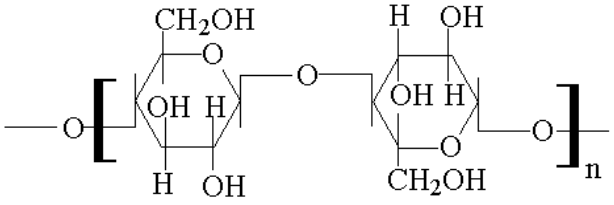
Elyafların görevi matris içinde ana yük taşıma elemanları olmalarıdır. Böylelikle yük transfer bölgeleri gibi davranarak malzemeyi dış etkilerden korurlar.

Aramid elyaf yüksek oranda kristalindir ve aromatik poliamit elyaf grubunda yer alır. Diğer takviye edici elyaflar arasında en düşük yoğunluk ve en yüksek çekme dayanımı ağırlık oranına sahip olan türdür. Bu grup arasında Kevlar ticari adıyla bilinen poli(p-fenilen teraftalamit) en çok kullanılan aramid elyafdır. Kimyasal yapısının % 85'ini amid grupları oluştururken, bu gruplar iki aromatik halkaya bağlı durumdadır (Şekil 1.9). Amid grubu ve aromatik halka arasındaki konjugasyon zincir rijitliğini arttırırken aynı zamanda diğer elyaflardan üstün olarak malzemeye yüksek kimyasal ve termal kararlılık kazandırır. Bu sayede Kevlar'ın dekompozisyon sıcaklığı 550°C'ye kadar yükselir. Elyaf yönlendirme prosesi boyunca Kevlar moleküllerinin büyük oranı filament ekseni yönünde oryante olur. Komşu moleküllerin oksijen ve hidrojen atomları arasında oluşan zayıf hidrojen bağlarımolekülleri enine yönde (elyaf ekseni boyunca) birlikte tutmaktadır. Bununla birlikte, yanal eksende moleküller arası van der Waals kuvvetleri mevcuttur. Bu kuvvetler sebebiyle filament oldukça anizotropiktir ve uzunlamasına sahip olduğu fiziksel ve mekanik özellikler radyal eksene kıyasla daha iyidir. Yüksek mukavemet ve modül sergileyen Kevlar, düşük termal iletkenlik ve oldukça yüksek vibrasyon sönümleme katsayısına sahiptir [49, 50].



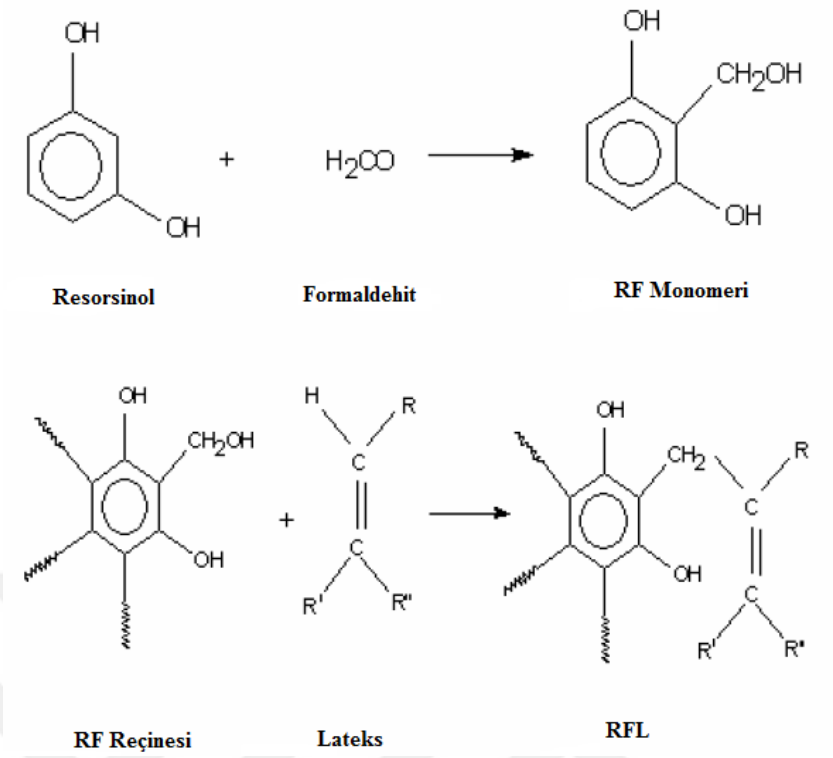
Şekil 1.9. Kevlar'ın kimyasal yapısı [49]

Rayon (selüloz asetat), kimyasal olarak pamuğa benzeyen ilk sentetik elyaftır. Her ne kadar kimyasal benzerlik bulunsa da üretimde kullanılan yöntemler pamuk ve rayonun özelliklerinifarklılaştırmaktadır. Rayon aynı zamanda rejenere selüloz veya asetat elyaf olarak da bilinmektedir. Rayon'un kimyasal yapısı selüloz molekülünün anhidroglukoz biriminden oluşur (Şekil 1.10). Endüstride kullanılan sürekli Rayon elyafı oldukça yüksek selüloz içeriğine sahip kağıt hamuru (wood pulp) veya pamuk linterinden üretilir. Rayon da Kevlar gibi yüksek oryantasyon derecesine sahiptir. Sahip olduğu ısıldirenç ve kauçuklar ile daha iyi yapışma sergilemesi, uygulamalarda Rayon'u ön plana çıkarmaktadır. Hidrofilik gruplar içermesi ise Rayon'u neme karşı hassas kılmaktadır [49, 51].



Şekil 1.10. Rayon'un kimyasal yapısı

Gerek Kevlar, gerekse de Rayon kimyasal yapıları gereği oldukça polar elyaflardır. Bu sebeple herhangi bir yardımcı ajan olmaksızın silikon ile kullanıldığında apolar yapıdaki silikon kauçuk ile iyi yapışma sergilememektedirler. Kauçuk matris ile yapışmalarını iyileştirmek amacıyla ise elyaflar pişirme öncesinde resorsinol formaldehit lateks (RFL) ile kaplanmaktadırlar. RFL ilk kez 1930'lu yıllarda kullanılmaya başlanan resorsinol - formaldehit reçinesi ve lateksin emülsiyon halidir. RFL iki aşamada hazırlanmaktadır: İlk aşamada, sulu resorsinol çözeltisi ve formaldehit karıştırılarak oda sıcaklığında bekletilir. Ardından reçine çözeltisi su – lateks karışımına eklenir (Şekil 1.11) [52].



Şekil 1.11. RFL'in kimyasal yapısı [53]

RFL'in içindeki lateks, kauçuk matris ile etkileşerek çapraz bağlanma sırasında reaktif bölgeler oluştururken, RF ise polariteyi arttırarak elyaf ile etkileşime girer. En yaygın kullanılan lateks stiren-bütadien-vinilpridin terpolimerinden oluşan latekstir. Uygulama esnasında elyaf RFL karışımından geçirilerek kurutulur, optimum sıcaklık ve zamanda fırında pişirilir [52, 54].

RFL'in sahip olduğu düşük viskozite pişirme prosesi başında fiberin tüm yüzeyinin ıslanmasını sağlarken, pişme işleminin ardından çözünmez hale gelir. Böylece üç boyutlu matris oluşturan RF elyafa gerekli olan ısı ve yorulma dayanımını kazandırır [55]. RFL'in içeriğinde bulunan kimyasallar arasında formaldehit maruz kalma şekline bakmaksızın tüm canlılar için oldukça toksiktir. Örneğin %37 formaldehit oranına sahip 30 ml'lik bir solüsyona ağızdan maruz kalınmasının yetişkin bir insanın ölümüne sebep olabildiği bilinmektedir. Göz, deri ve solunum yollarını tahriş edici özelliğe sahip formaldehitin buharını solumak akciğerlerde sıvı birikimine neden olan bronşların daralmasına sebep olmaktadır. Solüsyon halindeki formaldehit ise oldukça korozifdir ve yutulması durumunda özellikle gırtlak, yemek borusu ve mide gibi sindirim sistemi organlarında hasara neden olmaktadır [56]. Bu nedenle kabul edilebilir formaldehit emilim seviyesi gün geçtikçe düşürülmektedir. Bu düşüşe sebep olan itici gücü ise toplum bilinci oluşturmaktadır. Nitekim günümüzde tüketiciler resmi kısıtlamalara uygun tehlikeli olmayan ürünlere rağbet

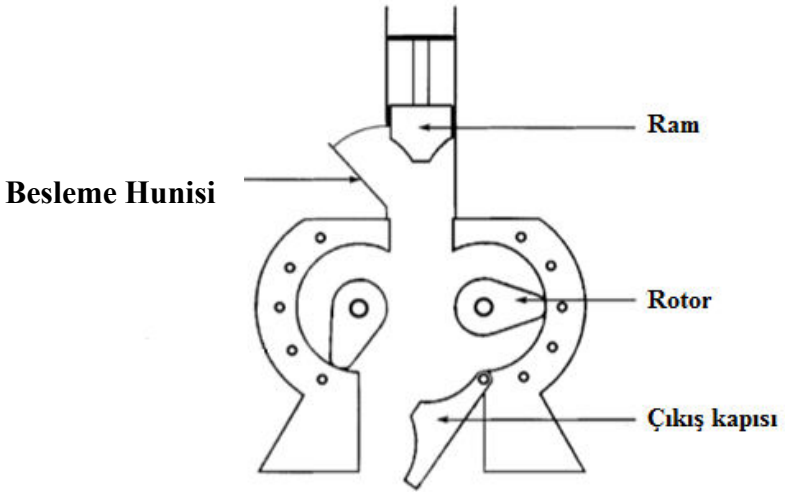
göstermektedirler. Dünya genelinde Kanser Araştırma Ajansı (IARC) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi birçok kuruluşun formaldehiti kanserojen olarak sınıflandırması beraberinde yeni regülasyonlar getirmiştir. Özellikle Avrupa'da 2007'den bu yana formaldehit REACH kapsamına alınmış ve kullanımının kısıtlanmıştır [57].

1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.6.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler

1.6.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury)

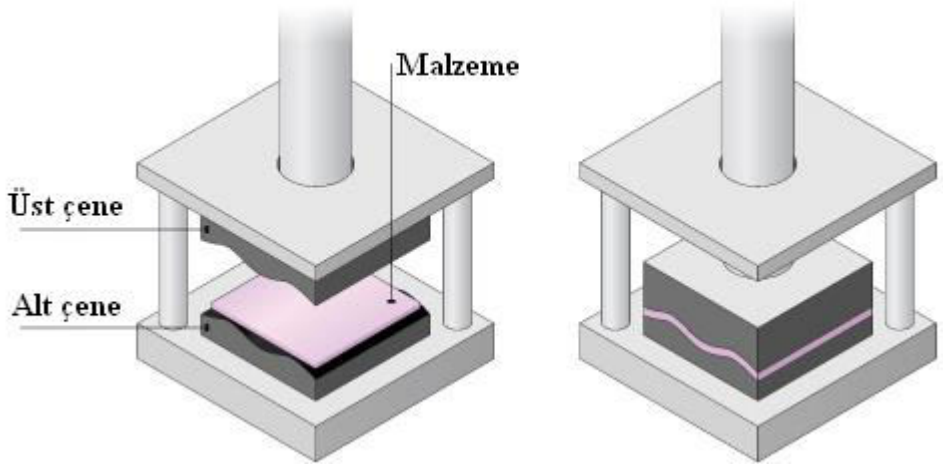
Dahili karıştırıcılar veya diğer ismiyle banbury'ler büyük miktarlarda üretim yapabilmesi, homojen karışmış harmanların hazırlanabilmesi, daha az iş gücü, enerji ve üretim maliyetine sahip olması sebebiyle kauçuk karışımı hazırlamada yaygın olarak kullanılan makinelerdir. Banbury'ye beslenen malzeme teğetsel çalışan bıçaklar arasında yüksek kayma kuvvetine maruz bırakılarak karıştırılır ve belirlenen süre sonunda karıştırma haznesinin altındaki kapaktan alınır (Şekil 1.12). Karıştırma boyunca rotor hızı, sıcaklık, tüketilen enerji ve karıştırma zamanı kontrol altında tutulması gereken parametrelerdir. Maksimum karıştırma sıcaklığı peroksit türüne (dolayısıyla peroksit bozunma sıcaklığına) ve çapraz bağlanmanın başladığı sıcaklığa bağlıdır [58, 59].



Şekil 1.12. Dahili karıştırıcı iç kesiti [60]

1.6.1.2. Sıcak pres

Sıcak pres şekil verme amacıyla tüm polimerik (termoplastikler, termosetler ve elastomerler) malzemeler için uygulanabilen bir ekipmandır. Elastomerler için ise hem şekil verme hem de vulkanizasyonun gerçekleşmesi amacıyla kullanılır. Cihaz direkt kalıp yüzeyi olarak görev alan iki levhadan oluşabilirken, düz iki levha arasına yerleştirilmiş kalıpların ısıtılması ile de kullanılabilmektedir (Şekil 1.13). Numune hazırlama aşamasında ilk olarak plakalar pişme sıcaklığına set edilir ve sıcaklık sabitlenene kadar beklenir. Ardından plakalar arasında yerleştirilmiş kauçuk önceden belirlenen pişme süresi boyunca basınç altında pişirilir. Süre sonunda plakalar arasından alınan numune su içine atılarak veya bir metal yüzeye bırakılarak oda sıcaklığına soğuması sağlanır [61, 62].



Şekil 1.13. Sıcak pres ile kalıplama

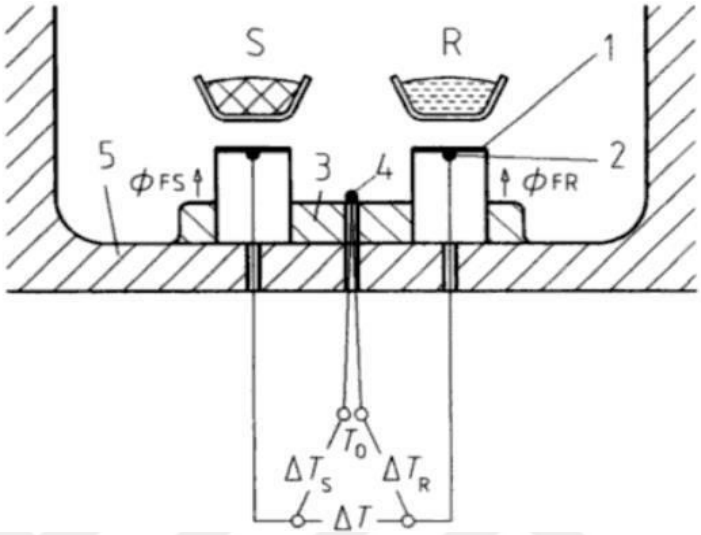
1.6.2. Karakterizasyon yöntemleri

1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), kontrollü bir sıcaklık taraması yapılarak numune ve referans arasındaki ısı akısı farkını sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntemdir. Bu yöntem örnek ile referansın sıcaklıklarının aynı tutulması temeline dayanır. DSC ile malzemenin termal geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristallenme sıcaklığı (T_c), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir [63].

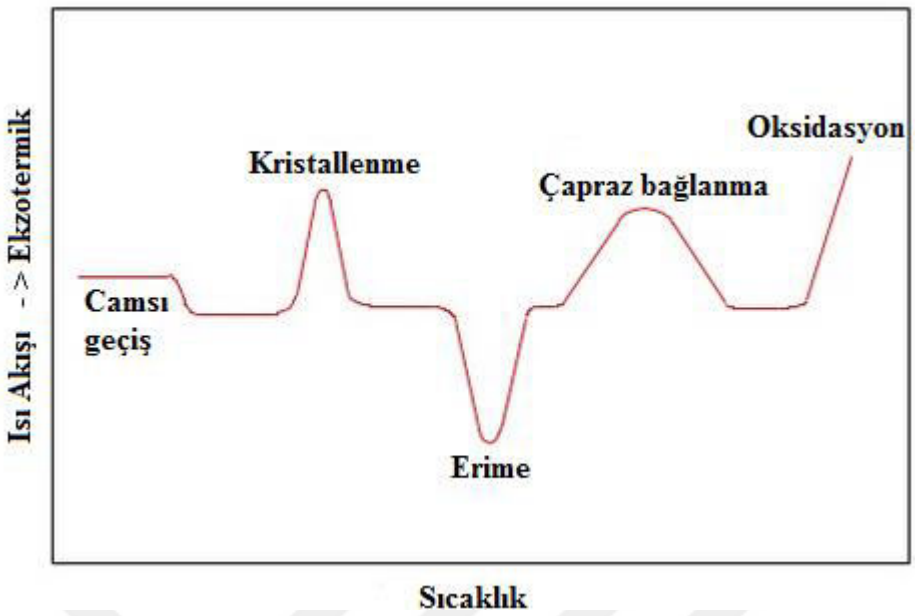
Bir DSC hücresinin kesit alanı Şekil 1.14'de verilmiştir. DSC'de referans ve örnek olmak üzere iki hazne (chamber) vardır. Referans haznesine boş kap, örnek

haznesine ise test numunesinin içine yerleştirildiği örnek kabı yerleştirilir. Ardından iki hazne de istenilen sıcaklığa ısıtılır veya soğutulur. Örnek ve referans madde arasında ortaya çıkan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilmeye çalışılır [64].



Şekil 1.14. DSC hücresinin kesit alanı: 1- Örnek ve referans örnek için yükseltilmiş platform, 2- Kromel ısıl eleman (thermocouple), 3- Bakır ve nikeden (konstantan) oluşan gövde, 4- Kromel-konstantan ısıl eleman, 5- Gümüş fırın [65]

Analiz sırasında örneğe aktarılan ısı akısı referansa aktarılan ısı akısından fazla olduğunda (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Tersi durumda ise (ekzotermik) negatif bir sinyal elde edilir [64]. Şekil 1.15'de DSC termogramından elde edilen tüm termal geçişler gösterilmiştir.



Şekil 1.15. DSC termogramından elde edilen termal geçişler

1.6.2.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

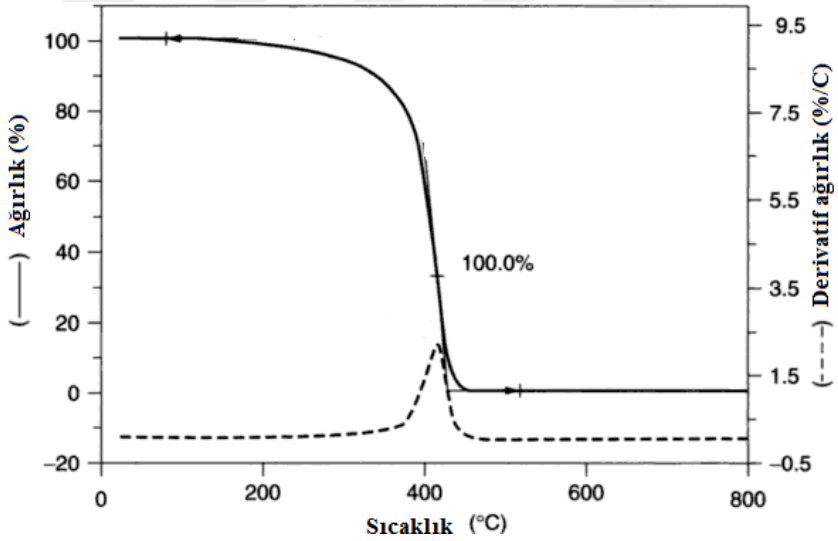
Termo gravimetrik analiz (TGA), bir maddenin kontrollü biçimde ısıtılması sırasındaki ağırlık değişimlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü ve yorumlandığı bir tekniktir [66]. TGA analizinde örneğin ağırlık kaybı sabit hızda (sıcaklık/zaman) sıcaklığın fonksiyonu ve sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu (izotermal veya statik termogravimetri) olmak üzere iki şekilde ölçülür [67]. Bu yöntem yaygın olarak polimerlerin ısıl kararlılıklarının değerlendirilmesi, kompozisyon analizi ve dekompozisyon modellerinden polimerleri tanımlama amacı için kullanılır [64].

TGA analizinde, analizi yapılacak örnek fırın içindeki teraziye (microbalance) yerleştirilir. Ardından kapatılan fırın bir program aracılığıyla kontrollü bir şekilde ısıtılır. Sıcaklık artışı ile birlikte örneğin ağırlığı sistem tarafından ölçülür ve veriler bir bilgisayara aktarılır. Şekil 1.16'da bir TGA cihazının fırın kısmı görülmektedir [64].



Şekil 1.16. TGA cihazının fırın bölümü [68]

Analiz sonucunda veriler bir TGA termogramı halinde elde edilir. Elde edilen bu termogram çeşitli sıcaklıklarda gerçekleşen termal bozunma hızları hakkında kantitatif bilgiler sunar. Klasik bir termogramda, örneğin termal kararsızlığı ile orantılı olarak meydana gelen bozunma reaksiyonlarının neden olduğu ağırlık kayıpları görülebilmektedir (Şekil 1.17) [64].



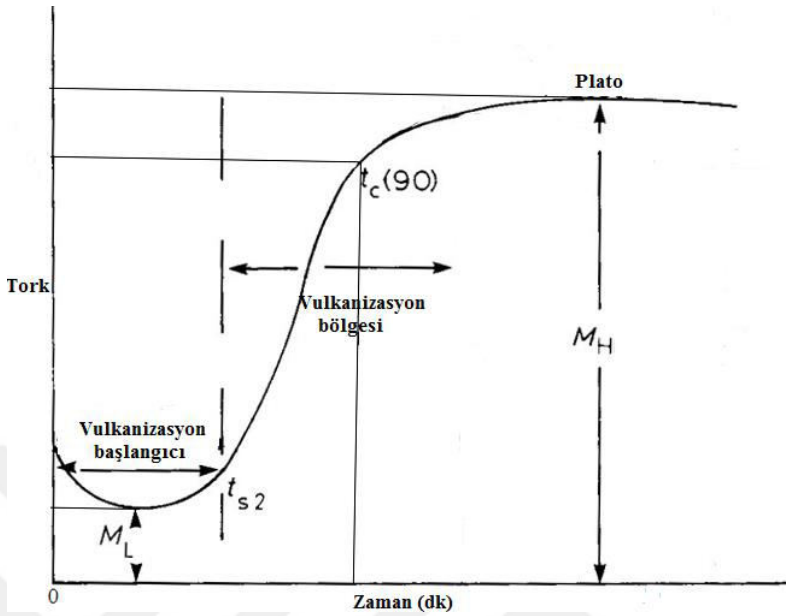
Şekil 1.17. Örnek bir TGA termogramı [69]

1.6.2.3. Döner kalıp reometresi (MDR)

Kauçuk karışımlarının optimum pişme sürelerinin belirlenmesi amacıyla döner kalıp reometresi kullanılmış ve karışımlara ait standart pişme eğrileri elde edilmiştir.

Reometre, kauçuk karışımının pişirme sırasındaki akma davranışını ölçerek reometre eğrisi veren ve kauçuğun pişme karakteristiklerinin değerlendirildiği bir cihazdır. Bu cihaz karışıma istenen sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygular ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki (dönme

momentindeki) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir [70]. Standart bir pişme eğrisi Şekil 1.18'de gösterilmektedir.



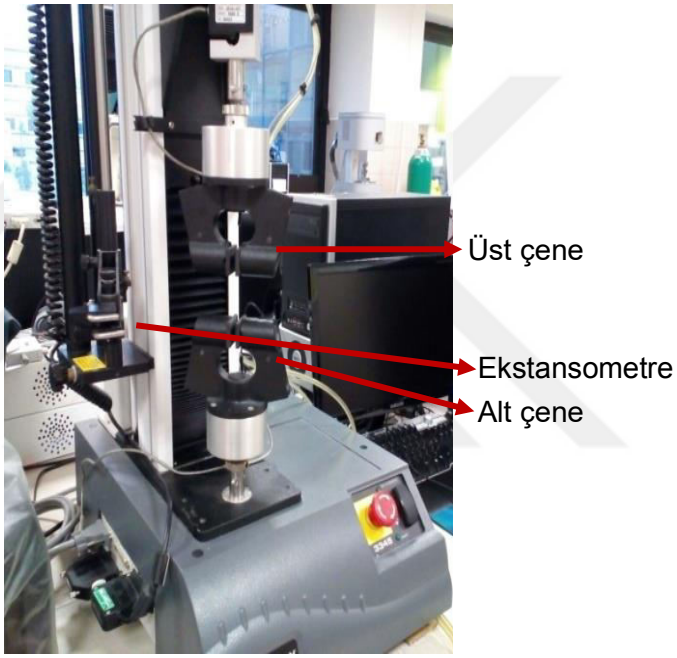
Şekil 1.18. Standart pişme eğrisi

Pişme eğrisinden elde edilen minimum tork (ML), karışımın viskozitesi ile ilgili bir büyüklüktür. Zamanla kauçuk karışımı vulkanize olmaya başlar ve elastik bir katı hale gelirken tork yükselir. t_{S2} karışımın ön pişme (scorch) süresini gösterir. Eğrinin plato bölgesine ulaşması pişmenin tamamlandığı ve oluşabilecek çapraz bağların tamamının oluştuğu anlamına gelir. Bu noktada karışımın maksimum dönme momenti (MH) elde edilir. Bazı kauçuk karışımlarında uzun süre ısıtmanın sebep olduğu reversiyon (reversion) meydana gelebilmektedir. Bu durumda zincir kesilmesi (chain scission) ve/veya çaprazbağların kırılması baskın hale gelerek karışımın maksimum torka ulaşmasının ardından eğride bir düşüş gözlenir. Diğer yandan kükürtlü sistemlerde karışımlar uzun pişme zamanlarında kavrulma (marching cure) olarak tanımlanan torkta artış sergileyebilmektedirler. Bu davranış karışımın başlangıçta birçok polisülfidik bağa sahip olduğunun göstergesidir. Artan pişme zamanıyla bu bağlar kırılabilir ve yerine monosülfidik ve disülfidik yeni çapraz bağlar oluşabilir. Böylece vulkanizattaki çapraz bağ yoğunluğu ve dolayısı ile modül artar [71]. Peroksit ile çapraz bağlanan sistemlerde ise vulkanizasyon gerçekleşmişken bir yandan da artan pişme zamanıyla peroksitin bozunmaya devam etmesi modül artışına sebep olabilmektedir.

Test sonunda MH ve ML değerlerine karşı gelen süreler arasında yer alan ve kauçuklarda optimum pişme süresi olarak değerlendirilen, çapraz bağlanmanın % 90'ının gerçekleştiği süre (t_{90}) kullanılarak karışımların pişirilir.

1.6.2.4. Çekme testi

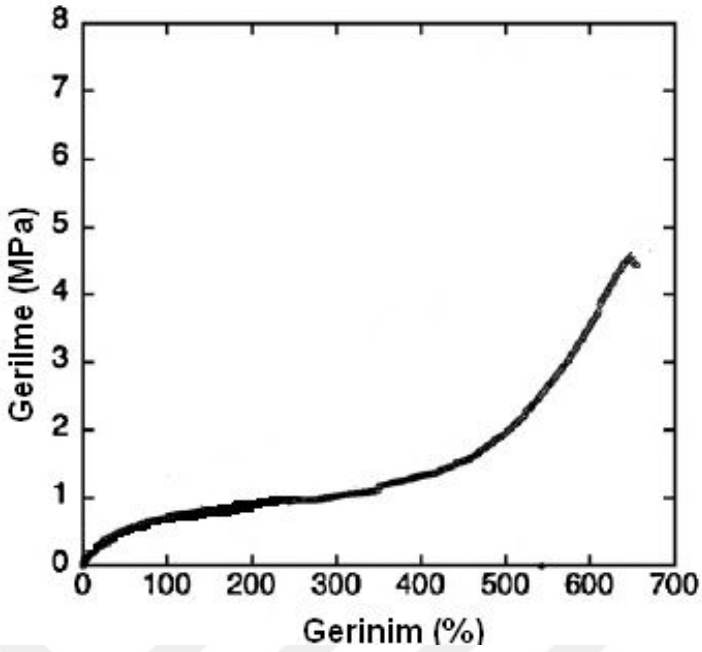
Çekme testi malzemenin mikro yapısı veya morfolojisinin bir fonksiyonu olan mekanik özelliklerinin belirlendiği bir testtir. Çekme cihazı sabit bir alt çene, hareketli bir üst çene ve ekstansometreden oluşur. Tipik bir çekme testi cihazı Şekil 1.19'da görülmektedir.



Şekil 1.19. Çekme testi cihazı [72]

Çekme testi standartlara göre hazırlanmış papyon (dog bone) örneğin sabit hızdaki deformasyon altında gerilimdeki değişimin deformasyona karşı ölçülmesi prensibine dayanır. Çekme testi sonucunda malzemelerin çekme dayanımı, kopma anındaki uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilmenin gerinimekarşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilme-gerinim eğrileri elde edilebilir [73].

Çekme testlerinden elde edilen gerilim-gerinim eğrileri örnek boyutlarından bağımsızdır. Gerilme-gerinim eğrisi altında kalan alan, malzemeyi koparmak için gerekli olan enerjiyle orantılıdır. Kauçuk malzeme gerilimlere maruz kaldığı sürece elastik özellik sergiler ve üzerinde gerilim ortadan kalktığında eski haline döner. Tipik bir gerilim-gerinim eğrisi Şekil 1.20'de görülmektedir [74, 75].



Şekil 1.20. Kauçukların tipik gerilme-gerinim eğrisi

Gerilme birim alana uygulanan kuvvettir. Malzemeye uygulanan çekme kuvvetinin malzemenin başlangıçtaki kesit alanına oranıyla hesaplanır. Denklik (1.1)'de görülen "σ" gerilimi (MPa), "F" uygulanan kuvveti (N), "A" ise malzemenin başlangıçtaki kesit alanını (mm^2) ifade etmektedir.

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{1.1}$$

Gerinim örneğin başlangıçtaki boyu ile anlık uzama boyundaki farkın başlangıçtaki boyuna oranıyla hesaplanır. Hesaplanan değer yüz ile çarpılarak yüzde uzama değeri bulunur. Denklik (1.2)'de, "ε" uzamayı, "L_0" uzama bölgesindeki ilk boyu (mm), "L" ise uzama bölgesinde oluşan uzunluğu (mm) ifade etmektedir.

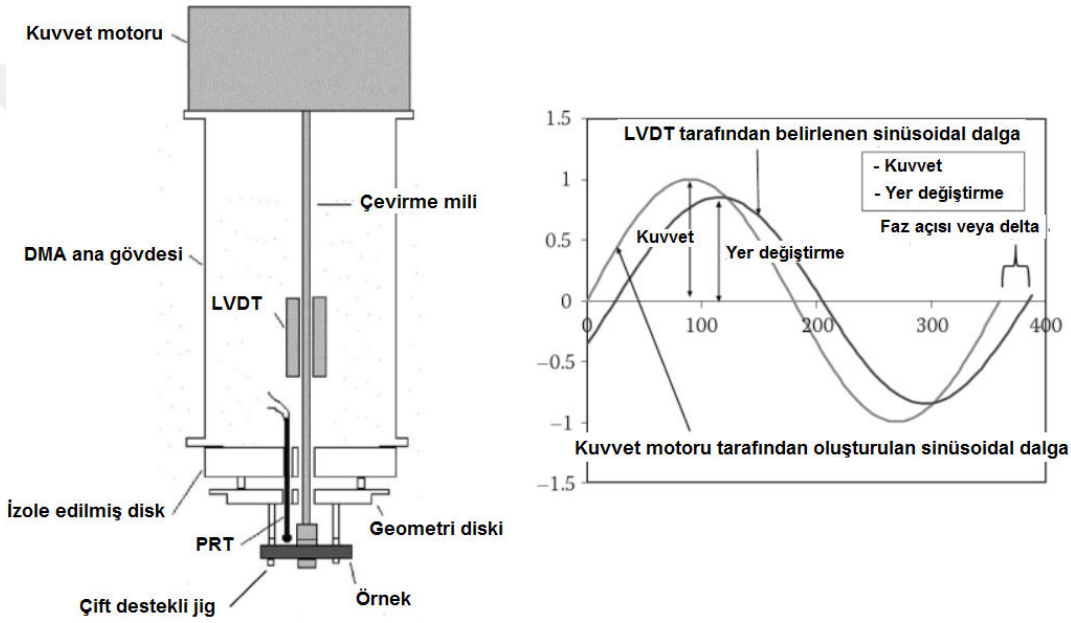
$$\epsilon = \left[\frac{L - L_0}{L_0}\right] = \frac{\Delta L}{L_0} \tag{1.2}$$

Elastisite modülü gerilme-gerinim eğrisinde elastik bölgedeki doğrunun eğiminden hesaplanır. Bu değer gerilimenin gerinime oranıyla bulunmaktadır. Denklik (1.3)'de, "E" elastisite modülünü (MPa), "Δσ" gerilme farkını, "Δε" ise gerinim farkını ifade etmektedir [73, 76].

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon} \tag{1.3}$$

1.6.2.5. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Dinamik mekanik analiz (DMA) test örneğine sinüsoidal bir titreşim kuvveti uygulanmasına ve örneğin bu kuvvete verdiği cevabın analiz edilmesi prensibine dayanır. DMA ile polimerik malzemelerin depo modülü (E'), kayıp modül (E''), kayıp faktör (tan δ), kompleks ve dinamik viskozite, camsı geçiş sıcaklığı gibi farklı reolojik özellikleri ve viskoelastik davranışları belirlenebilir. Örneğin uygulanan bu kuvvete verdiği cevaptan pekliği ve bu kuvveti ne kadar absorbe edebileceği hakkında bilgiedinilir. DMA analizinin avantajlarından bir tanesi sinüsoidal bir dalga uygulandığında her bir an için bir modül değeri elde edilebilmesidir [77].



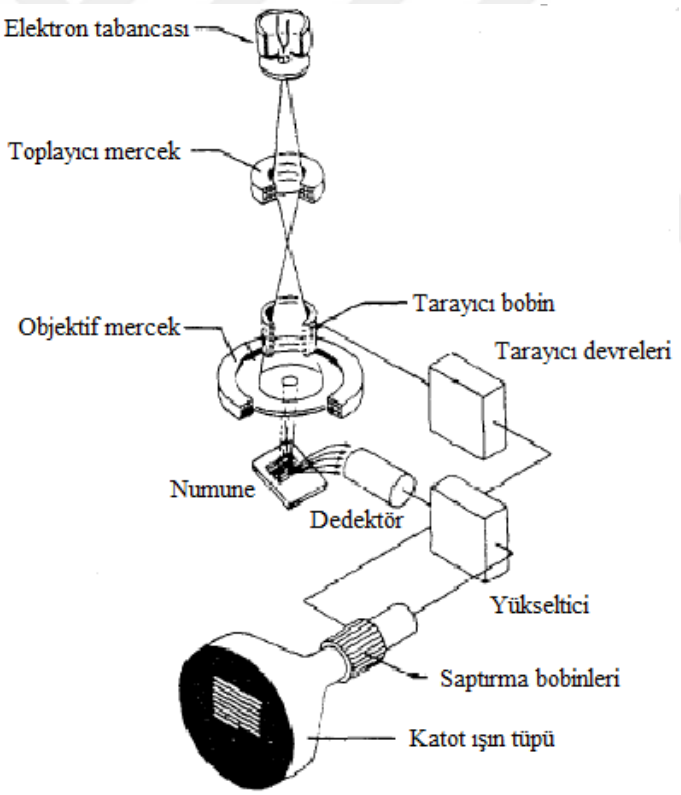
Şekil 1.21. DMA' nın çalışma prensibi [78]

DMA cihazında test örneğine uygulanan sinüsoidal kuvvete karşılık malzeme tarafından şekilde yer değiştirme (sinüsodial gerinim) olarak görülen bir cevap verilir (Şekil 1.21). Elde edilen gerilme ve gerinim sinüsoidal dalgaları arasındaki gecikmeden ya da bir başka ifadeyle faz açısından δ (delta) değeri elde edilir. Bu değerden örneğin viskoz davranışını gösteren kayıp modül (E'') belirlenir. Örneğin elastik davranışını temsil eden depo modülü (E') ise deformasyon pikinin genliğinden elde edilir. Kayıp modülün depo modülüne oranı ise tan δ olarak adlandırılan kayıp faktörü verir [20, 78].

1.6.2.6. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), örnek yüzeyinin elektron ışınları ile taranarak yüksek çözünürlüğe sahip yüzey görüntülerinin elde edildiği bir mikroskobi tekniğidir. SEM cihazının başlıca kısımlarını optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi oluşturur.

SEM'de optik kolonda bulunan elektron tabancasından çıkan elektron demeti, toplayıcı mercek ve numune üzerine odaklanmasını sağlayan objektif mercekten geçerek numune yüzeyine çarpar. Gelen ışın ile uyarılan numunede oluşan ışınım dedektör tarafından sinyal olarak algılanır, yükseltilir ve ikincil elektron ışınlarına geçiş için kullanılır. Bu ikincil ışın birincil ışınla senkronize edilip katot ışın tüpü üzerinde görüntü oluşturarak ekrana yansır. Böylece yüksek çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilir (Şekil 1.22) [79].



Şekil 1.22. SEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi [80]

SEM analizinde yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler elde etmek için elektron ışınlarından kaynaklanan yüzeyde aşırı yüklenmenin olmaması gerekir. Bu sebeple analizi yapılacak numune yüzeyi analiz öncesi kaplama işlemine tabi tutulur. Bu kaplama işlemi için iletken malzemeler (altın, paladyum, karbon vb.) kullanılır [81].

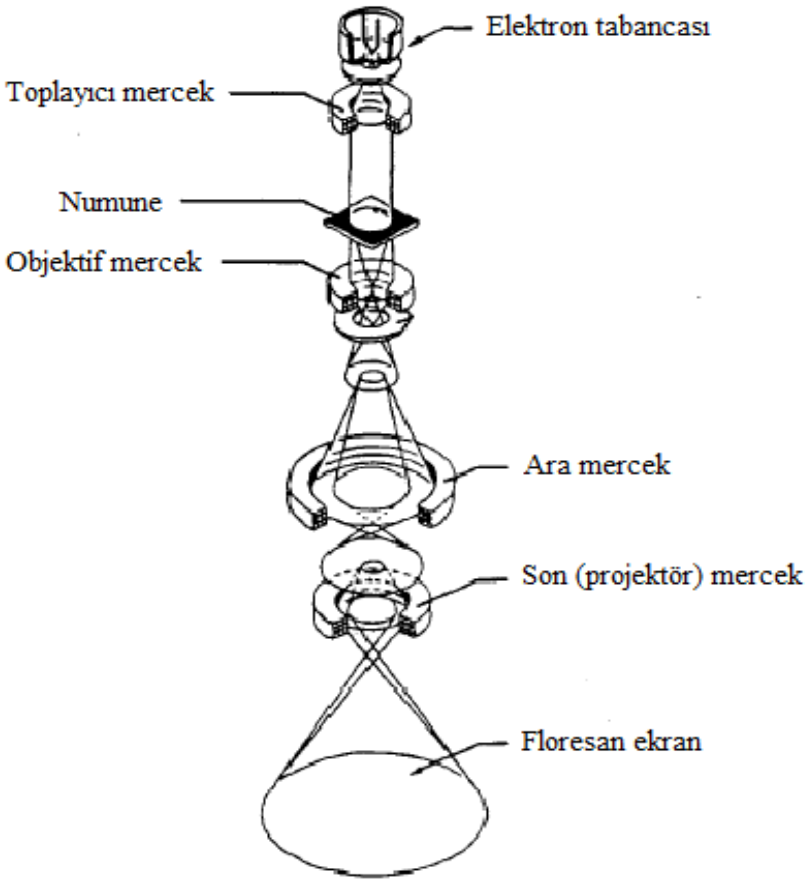
1.6.2.7. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), malzemede bulunan farklı element konsantrasyonlarının oluşturduğu kontrastlar aracılığıyla malzemenin atomik seviyesine kadar incelenebildiği bir elektron mikroskobudur.

TEM, özellikle uyumlu sistemlerde faz ayrımı derecesi ve kristal formu gibi detaylı morfolojik özelliklere ulaşmak için malzemenin iç mikro yapısının belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir [81, 82].

TEM, elektron kaynağı (elektron tabancası), görüntü üretim sistemi ve görüntü kayıt sistemi olmak üzere belli başlı üç kısımdan oluşur (Şekil 1.23). Elektron tabancası tarafından üretilen elektron demeti kolon boyunca ilk olarak toplayıcı mercek tarafından toplanarak numune üzerine düşer. Numune ve elektron tabancası arasında bulunan toplayıcı merceğin görevi ışının yoğunluğunu ve açısal açıklığını ayarlamaktır. Ardından objektif mercek üzerinde gerçek görüntü oluşur ve oluşan bu görüntü ara mercek yardımıyla kolon uzunluğunu artırmadan daha yüksek büyütmelere çıkılmasını sağlar. Son olarak istenilen büyüklüğe getirilen görüntü projektör mercek ile floresan ekrana düşer. Son yıllarda ise floresan ekran yerine çok düşük ışık akımı gerektiren katot ışın tüplü monitör tercih edilmektedir [79].

TEM uygulamasında hava moleküllerinin elektronları saçabilmesi nedeniyle yüksek vakum gereklidir. İyi bir TEM görüntüsü alabilmek için elektron ışınının yapı içine girmesine izin verecek örnek kalınlığının 100 nm'den az olması gerekir. Bu incelikte örnekler hazırlamak için ise genellikle modern ultramikrotomlar kullanılır. Ultramikrotomda örnek kesim işlemi için cam ve elmas olmak üzere iki tip bıçak kullanılır. Bu işlem öncesi örnek başlangıçta trapezoid şekline getirilinceye kadar traşlanır. Örnek hazırlama aşaması ise malzemenin özellikleri ve en önemlisi camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlıdır. Eğer analizi yapılacak örneğin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığından düşükse kesme işlemi kriyojenik ortamda (cryo-ultramicrotomy) gerçekleştirilir. Elmas veya cam bıçak ile kesilen örnekler bir grid üzerine alınır ve analize hazır hale getirilir [83].



Şekil 1.23. TEM cihazının bölümleri ve çalışma prensibi [80]

1.6.2.8. Şişme derecesi ile çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi

Çapraz bağ yoğunluğu elastomerik yapıların en önemli karakteristiklerinden birisidir. Elastomerlere ait modül, çekme dayanımı, dinamik mekanik özellikler ve şişme derecesi gibi özellikler önemli ölçüde çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır [84]. Bu doğrultuda birçok teknik mevcut iken, solvent içinde şişme derecesinin ölçümü ve gerilme-gerinim karakteristiklerinin tespiti en sık kullanılan tekniklerdir [85-87]. Her iki metot da kauçuk elastisite teorisine dayanmaktadır [89-91].

Şişme testi metodunda belli bir ağırlığa sahip kauçuk örnek çözücü içine daldırılır. Şişme dengesi yakalanana kadar çözücü içinde bekletilen örnek solvent içinden çıkartılır ve hafifçe kurulanarak tartılır. Denklik (1.4)'te gösterilen Flory-Rehner eşitliğine göre kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu (v_e) hesaplanır [92].

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} = \frac{-[\ln(1-\varphi)+\varphi+X_1\varphi^2]}{(V_0\varphi)^{1/3}} \qquad (1.4)$$

burada “M_c” çaprazbağlı noktalar arasındaki ortalama molekül ağırlığını (g/mol), “ρ” örnek yoğunluğunu (g/cm^3), “V_0” kullanılan solventin molar hacmini (toluen, 106,54 cm^3/mol) [93], "χ_1" polimer-solvent etkileşim parametresini (silikon-toluen için 0,465), "φ" ise pişmiş örneklerdeki polimerin hacim fraksiyonunu göstermektedir. "φ" Denklik (1.5) kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$\varphi = \frac{\left(\frac{W_0}{\rho}\right)}{\left[\frac{W_s - W_0}{\rho_1} + \frac{W_0}{\rho}\right]} \tag{1.5}$$

burada "W_0" örneğin ilk ağırlığı (g), "W_s" şişmiş örneğin ağırlığını (g), "ρ_1" ve "ρ" sırasıyla toluen ve kauçuk örneğin yoğunluğunu (g/cm^3) göstermektedir.

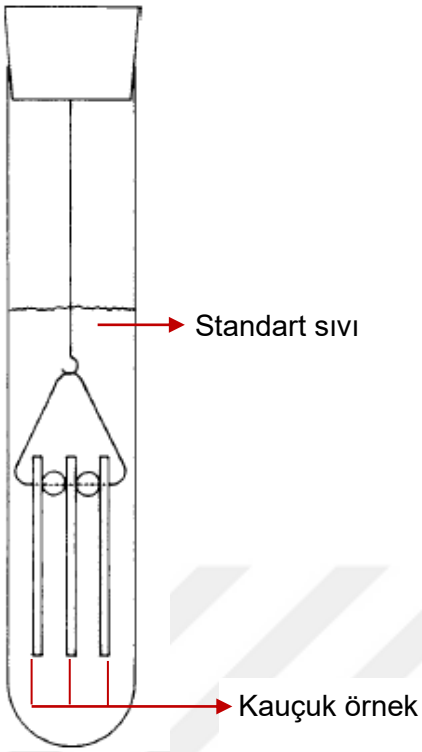
1.6.2.9. Yağ dayanımı

Yağ dayanımı ölçümleri sıcaklık ve zaman gibi tanımlanmış koşullar altında malzemelerin sıvılarla etkileşiminin belirlendiği bir test yöntemidir. Bu yöntem ile gerilme/gerinim özellikleri, sertlik, ağırlık, hacim ve örnek boyutu gibi fiziksel özelliklerdeki değişim test sıvısı içine daldırılmadan önce ve sonra ölçülerek farklılıklar belirlenir.

Ölçüm için boyutları 25x50x2 mm^3 olacak şekilde test örnekleri hazırlanır. Örnekler test sıvısı ile dolu olan bir kaba birbirlerine değmeyecek şekilde daldırılır (Şekil 1.24). Seçilen sıcaklık ve süre boyunca bekletilen örnekler test sonunda alınarak oda sıcaklığına soğumaları beklenir. Ardından aseton içine daldırılarak fazla yağ veya yabancı maddelerden temizlenir. Test sonucu ağırlık değişimleri Denklik (1.6)'ya göre tekrarlanan üç örneğin ortalaması alınarak hesaplanır.

$$\Delta M\ (\%) = \frac{(M_2 - M_1)}{M_1} \times 100 \tag{1.6}$$

burada “ΔM” ağırlık değişimini, “M_1” örneğin ilk ağırlığını ve “M_2” örneğin referans yağına daldırma işleminden sonraki ağırlığını göstermektedir [94].

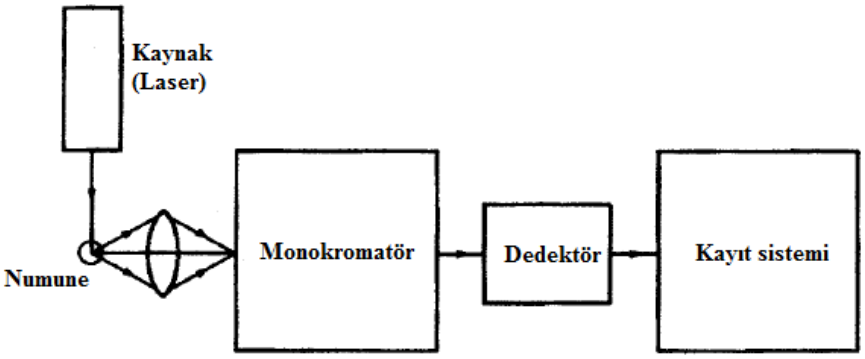


Şekil 1.24. Test düzeneği

1.6.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), malzeme içindeki fonksiyonel grupların türlerini tanımlamada kullanılan en etkin spektroskopik analiz yöntemidir. Bu teknikte molekül içindeki rotasyonel enerjinin yanı sıra belli atom veya atom gruplarının titreşim enerjilerine karşılık gelen örnek spektrumu referans spektrumu ile karşılaştırılarak bileşenler tanımlanır [95].

Bir malzemenin kızılötesi spektrumu, numene içinden kızılötesi radyasyonu geçirilerek belirli bir aralıkta her frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenerek oluşturulabilmektedir. Belirli titreşimden gelen radyasyon frekansı belirli moleküler titreşim frekansına eşitse molekül radyasyonu absorbe eder. Buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda görülen her pike karşılık gelen frekans numunede ki moleküllerin normal titreşim frekanslarından birine eşittir. FTIR cihazında tüm dalga uzunlukları örnek üzerinden aynı anda dedektöre geçer. Dedektör çift demetli girişim ölçerde bulunan aynaların birinin yer değiştirmesinin bir fonksiyonu olarak toplam iletilen yoğunluğu ölçer. Daha sonra çeşitli dalga boylarının ayırımı bir bilgisayar kullanılarak matematiksel olarak Fourier dönüşümü ile gerçekleştirilir (Şekil 1.25) [96].



Şekil 1.25. FTIR cihazının çalışma prensibi [96]

FTIR cihazında örnek ve referans malzeme üzerine düşen ışın yoğunlukları dedektör tarafından işlendikten sonra çıkış verisi ya transmitans ya da absorbans olarak elde edilir. Denklik (1.7) ve Denklik (1.8)'de bulunan I_S örnek ışını yoğunluğunu I_R referans ışını yoğunluğunu göstermektedir [80].

$$\text{Transmitans} = \frac{I_s}{I_R} \tag{1.7}$$

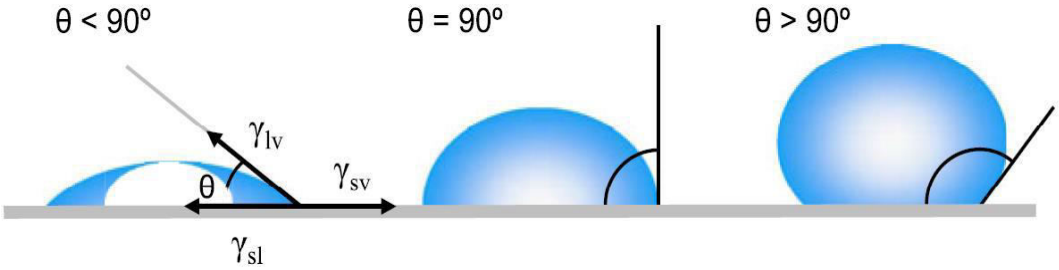
$$\text{Absorbans} = -\log\frac{I_S}{I_R} \tag{1.8}$$

1.6.2.11. Temas açısı ölçümü

Temas açısı ölçümleri yüzey heterojinitesi, yüzey enerjisi ve yüzey pürüzlülüğü ile ilgili bilgi veren bir tekniktir [97]. Bu açı katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği noktada sıvı tarafından oluşturulan geometrik bir açıdır. Dengede bulunan temas halindeki bu üç faz için en yaygın olarak bilinen Young eşitliği Denklik (1.9)'da gösterilmektedir [98].

$$\gamma_{SV}=\gamma_{SL}+\gamma_{LV}\cos\theta_Y \tag{1.9}$$

Burada "γ_{SV}" katı-buhar arasındaki yüzey gerilimini, "γ_{SL}" katı-sıvı arasındaki yüzey gerilimini, "γ_{LV}" ise sıvı-buhar arasındaki yüzey gerilimini ifade etmektedir. Ölçülen temas açısı değerinin küçüklüğü yüzeyin o denli ıslatılabilir olduğunun göstergesidir. Temas açısının 35°'den küçük olduğu durumlarda yüzeyin hidrofilik, 90°'den büyük olduğu durumlarda hidrofobik ve 35-90° arasında olduğu durumlarda ise kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilir (Şekil 1.26) [98, 99].



Şekil 1.26. Pürüzsüz homojen bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli [99]

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde, silikon kauçuk/POSS karışımlarıyla ilgili bazı çalışmalara rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle POSS'un silikon kauçuğa kattığı ilave termal kararlılık vurgulanmaktadır.

Liu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada farklı POSS türleri (trisilanolfenil-POSS, trisilanolizobütil-POSS ve monosilanolizobütil-POSS) kullanılarak POSS/metilsilikon nanokompozitlerinin termal kararlılığının arttırılması hedeflenmiştir [100]. Bu çalışmada kullanılan silikon oda sıcaklığında sıvı olup RTV türü bir silikon kauçuktur. Elde edilen kompozitler GPC, FTIR ve TEM ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, POSS/metilsilikon nanokompozitlerinin termal kararlılığı TGA ile incelenmiştir. TGA analiz sonuçları, metilsilikonun ısıl kararlılığının POSS'ların kullanımıyla önemli derecede iyileştirildiğini göstermektedir. Tüm POSS/metilsilikon nanokompozitleri içinde, kütlece %5 trisilanolizobütil-POSS içerenler en yüksek ısıl kararlılığı sergilemiştir. FTIR analiz sonuçları silanol-POSS türleri ile metilsilikon reçine arasında kondenzasyon temelli bir kimyasal bağlanma olduğunu göstermektedir. TEM analizi ise silanol-POSS türlerinin matris içinde moleküler seviyede dağıldığını göstermektedir. Yine aynı grubun öncekine çok benzer, 2007 yılında yayınlanmış makalelerinde, farklı oranlarda monosilanolizobütil-POSS içeren polimetilsiloksan (PMS)/monosilanolizobütil-POSS hibrit kopolimerlerini hazırlandığı ve PMS homopolimer ile karşılaştırıldığı ifade edilmektedir [101]. TGA sonuçları, saf PMS polimeri ile kıyaslandığında PMS/POSS hibrid kopolimerlerinin daha iyi ısıl kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Isıl kararlılığın artması, Si-OH etkisinin elimine edilmesine, polimer matriste POSS moleküllerinin nano ölçekli bariyer etkisine ve polimer zincir hareketliliğinin azalmasına bağlanmıştır.

Bir diğer çalışmada yine aynı araştırmacı grup hidroksil son gruplu metil silikon ile trisilanolizobütil-POSS'un reaksiyonu ile farklı oranda POSS içeren kompozitleri sentezlemişlerdir. Metilsilikon reçinesinin ısıl kararlılığına POSS molekülünün etkilerini incelemişlerdir. Trisilanolizobütil-POSS ile güçlendirilmiş metilsilikonun termal kararlılığının arttığı rapor edilmiştir [102].

Chen ve arkadaşları divinilhekza[(trimetoksisilil)etil]-POSS'u (DVPS) sentezledikten sonra, oktavinil-POSS'u (O-POSS) çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanarak oda sıcaklığında çapraz bağlanan RTV türü bir silikon kauçuğun ısıl ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [103]. POSS'ların polimerin üç boyutlu yapısına kovalent bağlanma ile katıldığı FTIR spektroskopisi ile gösterilmiştir. O-POSS çapraz bağlayıcısı ile hazırlanan RTV silikon kauçuğun çekme dayanımı, kopmada uzama ve modül gibi mekanik özellikleri sık kullanılan bir çapraz bağlayıcı ajan, tetraetoksisilan (TEOS), ile hazırlanan PDMS polimeri ile kıyaslandığında daha yüksek değerler sergilemiştir. Yapıda POSS gruplarının bulunması, RTV silikonun termo-oksidatif dayanımının gelişmesini sağlamıştır.

Literatürdeki bir başka güncel çalışmada, silika ve POSS bir arada kullanılarak RTV silikonun termal stabilite ve mekanik özelliklerine etkileri incelenmiştir [104]. Saf PDMS esnek bir madde olmasına karşın ticari uygulamalar için gerekli olan mekanik özellikleri gösterememektedir. Silika, silikon kauçuk türlerinde çekme dayanımı, modül ve sertlik gibi mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla çeşitli bağlayıcılar ile birlikte kullanılan partikül esaslı, güçlendirici takviye maddesidir [105-110]. Çalışmada çapraz bağlayıcı olarak divinil-hekza[(trimetoksisilil)etil]-POSS (DVPS) ve güçlendirici katkı maddesi olarak ise silika ve polimer matris olarak ise PDMS kullanılmıştır. TGA analizleri ve mekanik testler ışığında POSS ve silika arasındaki sinerjistik etkinin, RTV silikon kauçuğun ısıl kararlılığının ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde etkili olduğu belirlenmiştir.

2007 yılında yayınlanan bir başka çalışmada, eriyik karıştırma yöntemi ile HTV türü poli(metilvinilsiloksan)/POSS kompozitleri hazırlamışlardır. POSS moleküllerinin elastomer matristeki dağılımı üzerinde, bazı proses parametrelerinin etkilerini incelemişlerdir [111]. Çalışmada oktaisobütil-POSS ve çapraz bağlayıcı ajan olarak 2,5-bis-*tert*-bütil-2,5-dimetilhekzan peroksit kullanılmıştır. Kullanılan silikon HTV türü bir silikondur. Düşük sıcaklıklarda hazırlanan karışımlarda, POSS kristalleri silikon kauçuk matrisinde düzensiz büyük kristalin agregatlar halinde dağılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda hazırlanan karışımlarda ise, ısı etkisiyle silikon kauçukta çözünen POSS kristalleri daha düzenli hale geçmiştir. Soğutma işlemi esnasında ise, çözünen bazı POSS kristalleri hekzahedral ya da taneciğe benzer bir yapıda kristallenmiştir. Aynı zamanda yüksek karıştırma sıcaklıklarında, bazı POSS moleküllerinin silikon kauçuk ile etkileşime girmiş olabileceği belirtilmektedir. Silikon kauçuğun pişirilmesi işlemi boyunca reometretork değerinin azalması, POSS moleküllerinin silikon kauçukla reaksiyon vermiş olabilmesine ve bu durumun

silikonun ağ yapısını gizlemesine bağlanmıştır. Pişirme işleminin ilk aşamalarında POSS kristallerinin çözünmeye başlamıştır. Fakat çözünebilirlik oluşan ağ yapıdan dolayı azalmıştır.

Bir diğer çalışmada, okta[(trimetoksisilil)etil]-POSS (OPS) sentezlendikten sonra RTV türü bir seri silikon kauçuğu çapraz bağlamak amacıyla kullanılmıştır. FTIR ile çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleştiği gösterilmiştir. Yapılan çalışmada konvensiyonel çapraz bağlayıcılar (TMOS, TEOS ve MTMOS) ile kıyaslandığında OPS ile çapraz bağlanmış RTV silikonun ısıl kararlılığının ve mekanik özelliklerinin daha iyi olduğu rapor edilmiştir [112].

Theodore ve arkadaşları oktasilan-POSS (OS-POSS) ve OS-POSS çekirdeğine bağlı iki hepta(izobütil) içeren POSS (süper-POSS) molekülü ile çapraz bağlanmış PDMS silikon üretmiş ve özelliklerini konvansiyonel ajanlar ile çapraz bağlanmış kauçuklar ile karşılaştırmışlardır. POSS esaslı çapraz bağlayıcıların kimyasal olarak PDMS'e bağlandığı katı faz HNMR ile doğrulanmıştır. OS-POSS çapraz bağlayıcısı içeren PDMS nanokompozitleri konvansiyonel (tetrakisdimetilsiloksisilan (TDSS)) çapraz bağlayıcı içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek mekanik özelliklere sergilemiştir. Bunun yanında, hacim fraksiyonun daha yüksek olmasından dolayı süper-POSS içeren PDMS kompozitleri TDSS ve OS-POSS içerenlere kıyasla daha yüksek mekanik dayanım değerlerin göstermiştir [113].

Literatürde matrisin reaktif polar gruplar ile modifiye edilerek kauçuk/elyaf arayüzeyinin geliştirildiği bazı çalışmalar mevcuttur. Örneğin El-Wakil tarafından yapılan çalışmada, maleik anhidrit ile modifiye edilmiş doğal kauçuk kullanılarak EPDM ve poliester elyaf arasındaki yapışma incelenmiştir. Maleik anhidrit ile modifiye edilmiş doğal kauçuğu içeren EPDM karışımının bunları içermeyen EPDM karışımına kıyasla daha yüksek soyulma dayanımı değerine sahip olduğu bulunmuştur [114]. Literatürde yine kauçuk harmanına silan bağlayıcılar eklenerek kauçuk/elyaf arayüzeyinin iyileştirilmeye çalışıldığı çalışmalara rastlanmaktadır. Örneğin silikon kauçuk/sentetik elyaf kompozitleri konulu US 2003/0104226 A1 numaralı patent kapsamında, silikon kaplı dokumadan üretilen hava yastığı üretiminde silikon kauçuk organofonksiyonelsilan, silika ve benzoil peroksit ile atmosferik basınçta sıcak hava ile çapraz bağlanmıştır. Elde edilen ürünlerde silikon kauçuk ile sentetik elyaf arasında yapışmanın geliştiği gösterilmiştir [115].Benzer nitelikte diğer patentli çalışmalarda da, kauçuk karışımına eklenen silan ve vinil,

alkil, alkenil gibi uç gruplara sahip organik türevlerin yapışmayı iyileştirdiği gösterilmiştir [116, 117].

Özetlenen çalışmalardan da anlaşılacağı gibi literatürde, silikon/POSS kompozitleri genellikle silikona termal kararlılık katmak amacıyla, ya silikona aşılanma yoluyla ya da silikonu çapraz bağlamak üzere kullanılmışlardır. Bu tez çalışmasının amacını oluşturan, POSS'lar yardımıyla silikon elastomerin takviye edici (Rayon ve Kevlar gibi) elyaflara yapışma özelliklerinin iyileştirilmesiyle ilgili bir çalışmaya literatürde rastlanmamaktadır. Bu anlamda tez çalışması orijinaldir. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda ya yerinde polimerizasyon yöntemi (in-situ polymerization) ya da çözeltiden dökme tekniği gibi laboratuvar teknikleri uygulanmış, endüstride sıklıkla kullanılan mekanik karıştırma tekniklerinin kullanılması (banbury veya açık mil gibi) çok yaygın değildir. Bu çalışmada izlenen yöntem özellikle endüstriyel uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilmesi için dahili karıştırma tekniklerinin kullanılmış olması yönünden avantajlıdır. Literatürde kullanılan POSS türleri incelendiğinde, çoklu vinil grupları içerenlere az rastlanmaktadır. Çoklu vinil grupları ve polar fonksiyonel grupları aynı anda içeren POSS türlerinin kullanıldığı bir çalışma da literatürde mevcut değildir. Ayrıca, bu tip POSS'lar ile peroksitli çapraz bağlanma mekanizması araştırılmamıştır. Bu noktada, çalışma literatürdeki çalışmalardan farklılık sergilemektedir. Sürekli elyaf takviyeli kompozitlerle ilgili olarak ise literatürde POSS'ların arayüzey yapışmasını iyileştirdiğiyle ilgili sınırlı sayıda çalışma vardır [75-78]. Ancak bu çalışmalar termoset esaslı matrislerin elyafa yapışması ile ilgilidir. Literatürde POSS'ların kauçuk/elyaf arayüzeyini iyileştirmek amacıyla kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamaktadır.

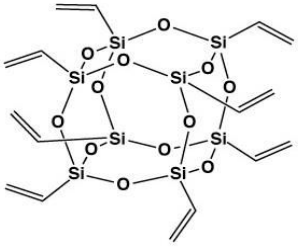
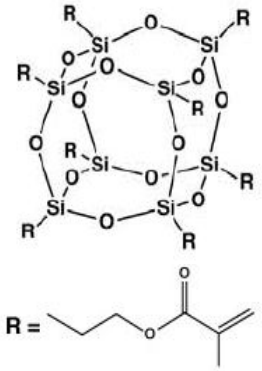
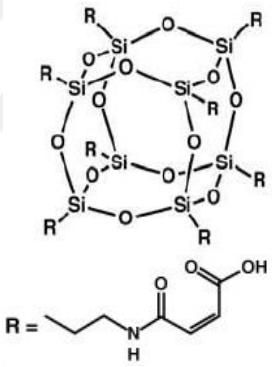
3. MALZEMELER, YÖNTEM ve DENEYSEL TASARIM

3.1. Malzemeler

Çalışmada silikon kauçuk olarak Wackers firmasının HTV tipi, vinil-metil uç grup içerikli, yüksek viskoziteli, dahili karıştırma ve ekstrüzyon uygulamaları için uygun olan ELASTOSIL® R401/70 kodlu ürünü kullanılmıştır. Yoğunluğu 1,18 g/cm^3 olan ve transparan bir görüntüye sahip ürün 70 Shore A sertliğe sahiptir. Tetrahidrofuran (THF), kloroform, dimetilformamit (DMF) gibi solventlerde çözünebilmektedir.

Nanoparçacık olarak üç farklı POSS (Hybride Plastics Inc., USA) türü kullanılmıştır. POSS türleri seçilirken silikonun çapraz bağlanması sırasında ağ yapısına doğrudan katılabilecek ve ayrıca üzerinde bulunan polar ve/veya reaktif gruplar sayesinde takviye edici Kevlar veya Rayon elyaflar ile fiziksel veya kimyasal etkileşimde bulunabilecek türler olmasına dikkat edilmiştir. Kullanılan POSS türleri ve kimyasal yapıları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. POSS türleri ve kimyasal yapıları

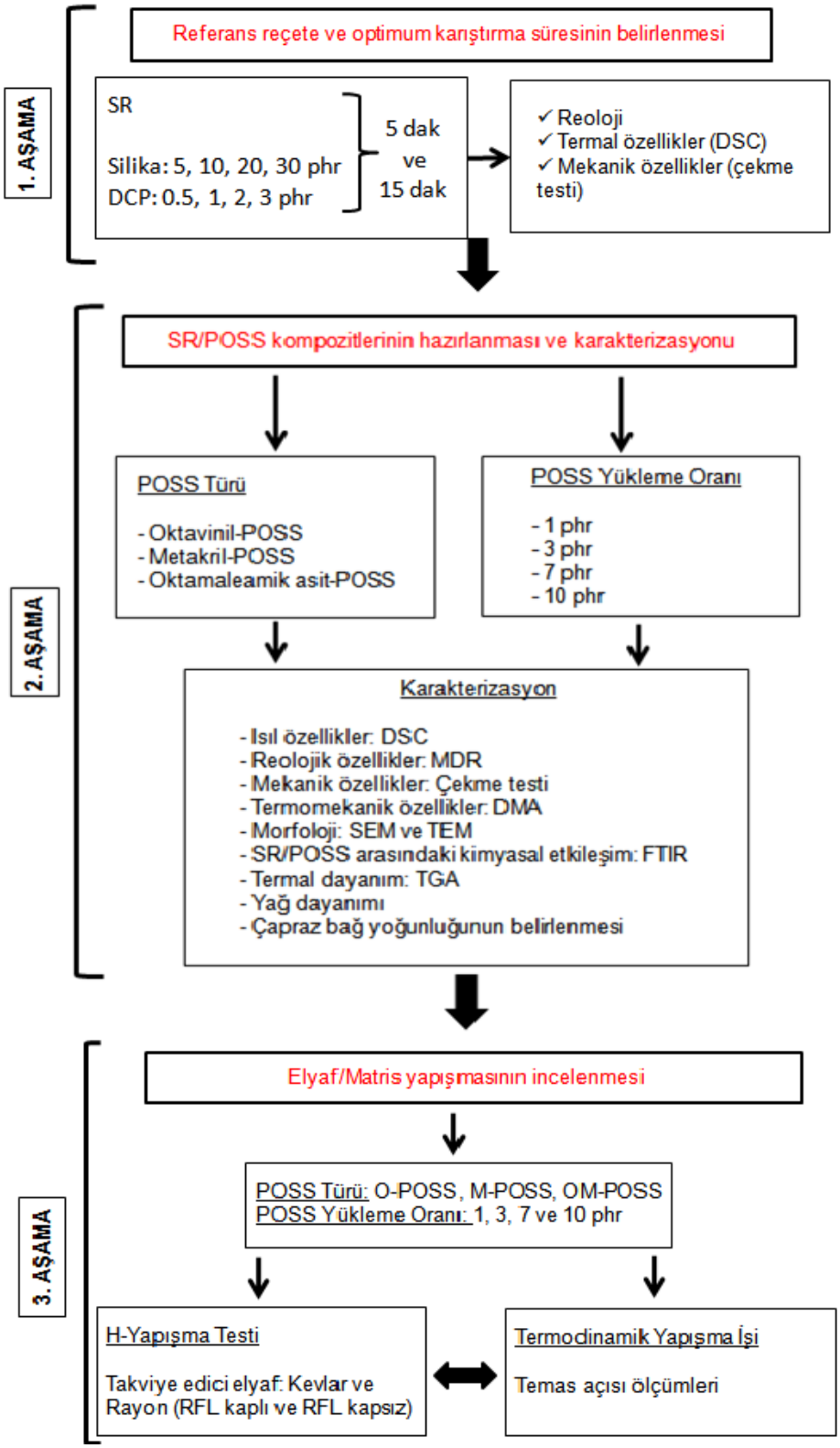
Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikleri ve Açıklama
Oktavinil-POSS (O-POSS)	HybridPlastics, Inc. USA		MA:633,05 Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform Görünüm: Beyaz toz
Metakril-POSS (M-POSS)			MA:1433,97 Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform, Aseton, Asetonitril, Etanol Görünüm: Renksiz sıvı
Oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS)			MA:1657,89 Çözündüğü Solventler: DMF, DMSO Görünüm: Beyaz toz

Çalışmada, silikanın matrise yapışmasını arttırmak için silan bağlayıcı ajanlar ile modifiye edilmiş (silanlanmış) silika (VP Coupsil® 6508, Evonik Industries) kullanılmıştır. Beyaz toz halindeki silikanın sıkıştırılmış yoğunluğu 220 g/L olup, silan içeriği %7,8'dir.

Çapraz bağlayıcı olarak kullanılan DCP Pergan'dan (Türkiye), bükümlü iplik halindeki takviye edici Kevlar ve Rayon elyaflar Kordsa Global'den (Türkiye) temin edilmiştir.

3.2. Yöntem

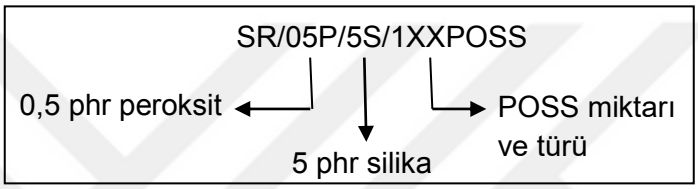
Tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında, uygun silika ve peroksit miktarına karar vermek amacıyla farklı yükleme oranları ile çalışılmıştır. Aynı zamanda bu aşamada karıştırma süresinin mekanik özellikler üzerine etkisi incelemek amacıyla 5 dak. ve 15 dak. olmak üzere iki farklı karıştırma süresi belirlenmiştir. Çalışmanın ilerleyen aşamalarında belirlenen karıştırma süresi kullanılarak harmanlar hazırlanmıştır. Karar aşamasında elde edilen bulgular mekanik özellikler bölümünde tartışılmıştır (Bölüm 4.1.3). Hazırlanan harmanlarınısıl, reolojik, mekanik, morfolojik ve yağ dayanımı özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın son aşamasında Kevlar ve Rayon ile yapışma örnekleri hazırlanmış ve H-yapışma testleri gerçekleştirilmiştir. Karışımların yüzey enerji ölçümleri yapılmış ve termodinamik yapışma işi hesaplandıktan sonra elde edilen sonuçlarla H-yapışma değerleri arasında korelasyonlar belirlenmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen aşamalar

3.2.1. Deneysel tasarım

Çalışmanın ilk aşamasında silika oranı 5, 10, 20 ve 30 phr, peroksit oranı ise 0,5, 1, 2 ve 3 phr olacak şekilde tüm kombinasyonlar kullanılarak harmanlar hazırlanmıştır. Bu harmanlar arasından özellikler kıyaslanarak bir referans silikon reçetesi belirlenmiş, tüm değişkenlerin (POSS türü ve POSS yükleme oranı) etkisi, elde edilen harmanların özelliklerinin bu referans hammadde özellikleri ile kıyaslanması yoluyla değerlendirilmiştir. Ardından belirlenen reçeteye farklı yükleme oranlarında (1, 3, 7 ve 10 phr) üç farklı POSS türü girilmiştir. Ön denemeler ile belirlenen referans reçetede 0,5 phr peroksit ve 5 phr silika kullanılmıştır. Hazırlanan harman adlarının tanımlanmasına yönelik örnek gösterim Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Harmanların isimlendirilmesi

Tablo 3.2'de çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan, Tablo 3.3'de ise ikinci ve üçüncü aşamasında hazırlanan harmanların listesi gösterilmektedir.

Tablo 3.2. Çalışmanın ilk aşamasında hazırlanan karışımlar ve isimlendirme

Silikon kauçuk (phr)	Dikümül peroksit (phr)	Silika (phr)	İsimlendirme
100	0,5	-	SR/05P
100	0,5	5	SR/05P/5S
100	0,5	10	SR/05P/10S
100	0,5	20	SR/05P/20S
100	0,5	30	SR/05P/30S
100	1	-	SR/1P
100	1	10	SR/1P/10S
100	1	20	SR/1P/20S
100	1	30	SR/1P/30S
100	2	-	SR/2P
100	2	5	SR/2P/5S
100	2	10	SR/2P/10S
100	2	20	SR/2P/20S
100	2	30	SR/2P/30S
100	3	-	SR/3P
100	3	10	SR/3P/10S
100	3	20	SR/3P/20S
100	3	30	SR/3P/30S

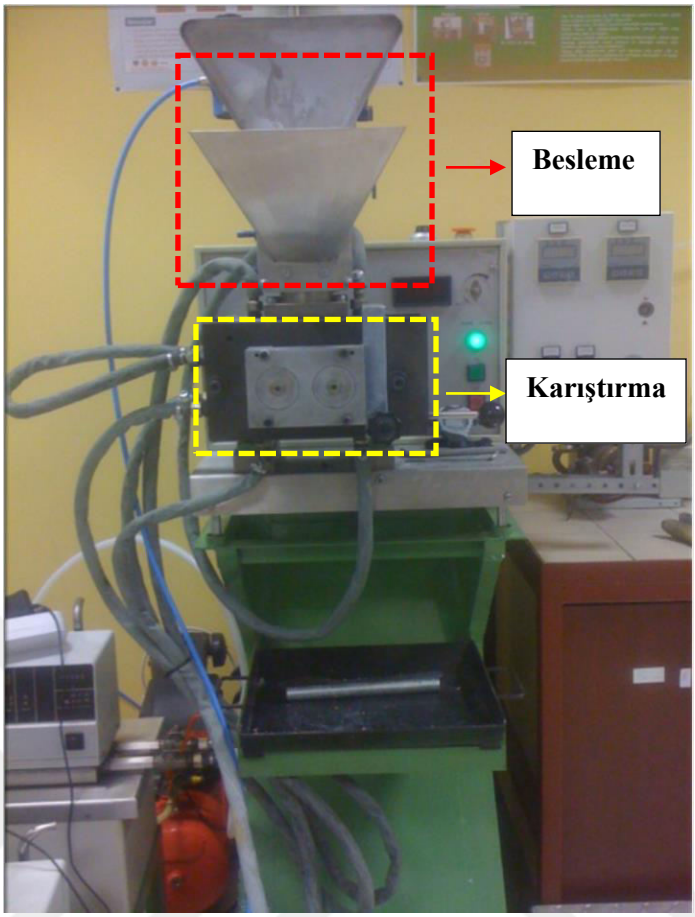
Tablo 3.3. Çalışmanın diğer aşamalarında hazırlanan karışımlar ve isimlendirme

Silikon kauçuk (phr)	Dikümül peroksit (phr)	Silika (phr)	POSS (phr)	İsimlendirme
100	0,5	5	-	SR/05P/5S
100	0,5	5	1	SR/05P/5S/1XXPOSS
100	0,5	5	3	SR/05P/5S/3XXPOSS
100	0,5	5	7	SR/05P/5S/7XXPOSS
100	0,5	5	10	SR/05P/5S/10XXPOSS

3.2.2. Numunelerin üretimi

3.2.2.1. Harmanların hazırlanması

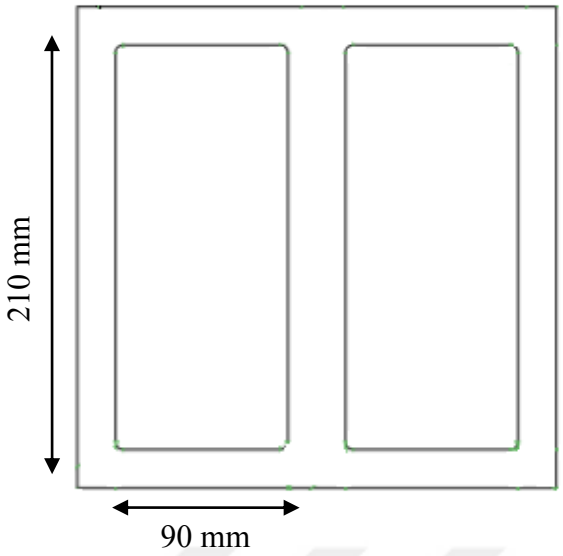
Silikon harmanları Brabender tipi dahili karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.3). Karıştırıcı 300 cm^3 karıştırma hacmine sahiptir ve besleme bölümüne basınç uygulanabilmektedir. Su ve yağ aracılığı ile ısıtma ve soğutma yapılabilmektedir. Karıştırma sırasında silikon hamurunun ön pişmeye sebebiyet vermeyecek kadar düşük, ancak akışkanlığı sağlayacak kadar da yüksek bir sıcaklığın belirlenmesi önemlidir. Harman hazırlama sırasındaki optimum çalışma sıcaklığı, banbury karıştırma hızı ve karıştırma süresi sırasıyla 50°C, 50 rpm ve 15 dak olacak şekilde model reçeteler üzerinde yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir. Ön denemeler ile ilgili bilgi ileriki bölümlerde verilmektedir.



Şekil 3.3. Laboratuar ölçekli Banbury mikser

3.2.2.2. Harmanların pişirilmesi

Banbury'de hazırlanan her bir harman MDR ile belirlenen optimum pişme süreleri (t_{90}) uyarınca hidrolik preste pişirilmiştir. Fiziksel ve mekanik testler için gerekli olan örnekler, 2 mm kalınlığa sahip kalıp (Şekil 3.4) içinde pişirildikten sonra standart test örnekleri için üretilmiş kauçuk kesme bıçakları yardımıyla kesilerek alınmıştır. Çalışmalar sırasında pres sıcaklığı 160°C ve pres basıncı 60 bar olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Pişirme kalıbı

3.2.3. Karakterizasyon

3.2.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri MettlerToledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan harmanların optimum çapraz bağlanma sıcaklıkları ve çapraz bağlanma entalpileri hesaplanmıştır. Bu amaçla 25 - 250°C aralığında 10°C/dak ısıtma hızında ve süpürücü gaz olarak azot kullanılarak DSC termogramları elde edilmiştir.

3.2.3.2. Döner kalıp reometresi (MDR)

Hazırlanan harmanların reolojik özellikleri ve optimum pişme sürelerinin belirlenmesinde Pioneer model MDR (Alpha Technologies) kullanılarak, ASTM D5289'da belirtilen test prosedürü uygulanmıştır. Bu methoda göre cihaz önceden ısıtılmış çeneler arasına yerleştirilen örneğe salınım gerilimi uygular ve torktakiartışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir. Böylelikle kauçuk karışımın %90'ının çapraz bağlandığı süre (t_{90}) belirlenir.

3.2.3.3. Çekme testi

Pişmiş örneklerin çekme testi ASTM D412 standardı uyarınca 500 mm/dak çekme hızında Instron (Model 3345) çekme test cihazı ile yapılmıştır. Kopma dayanımı, kopmada uzama, elastik modül, %50, %100 ve %300 uzamadaki gerilme modülü

(tensile modulus) değerlerinin elde edildiği deneylerde sonuçlar 5 paralel örneğin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.2.3.4. Sertlik

Örneklerin Shore A türünden sertliklerini belirlemek amacıyla ASTM D2240 standardı izlenmiş, çekme testinde olduğu gibi aynı bileşim için 5 farklı örneğin sertlik değerlerinin ortalaması alınmıştır.

3.2.3.5. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Seçilmiş örneklerin dinamik mekanik analizi Perkin Elmer Diamond DMA model ile gerçekleştirilmiştir. Örnekler -150°C to 100°C sıcaklık aralığında frekans 1 Hz ve ısıtma hızı 5°Cmin^{-1} olacak şekilde test edilmiştir. Belirlenen sıcaklık aralığında örneklerin depo modülü (E') ve tan delta (tanδ) değerleri elde edilmiştir.

3.2.3.6. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi

Referans ve seçilmiş kauçuk örnekler 4 gün boyunca toluen içinde bekletilmiştir. Şişme dengesine ulaşan örnekler ardından toluen içinde çıkartılmış ve kurulanarak tartılmıştır. Örneklerin çapraz bağ yoğunluğu Flory-Rehner denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Örnek yoğunlukları ise Mettler Toledo marka yoğunluk kiti ile Arşimet prensibine göre ölçülmüştür.

3.2.3.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

POSS parçacıkları içeren kompozitlerin yüzey morfolojileri ve ara yüzey etkileşimleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) (JEOL JSM 6060) ile incelenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin çekme testi sonucunda elde edilen kopma yüzeyleri analiz öncesi altın ile kaplanmıştır.

3.2.3.8. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Matris içinde silika ve/veya POSS dağılımlarının nanometre ölçeğinde incelenmesi amacıyla geçirimli elektron mikroskobu (TEM) (FEI Tecnai G2) kullanılmıştır. Analiz öncesi numuneler ultramikrotomda su havuzlu bir elmas bıçak ile 75-100 nm kalınlıkta kesilmiştir. Kesim işlemi kriyojenik ortamda -120°C sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.9. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskobisi

Silikonun çapraz bağlanması sırasında gerçekleşen yapısal değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometrisi (FTIR) ile yapılmıştır. Analiz için Perkin ElmerSpectrum 100 model FTIR kullanılmıştır. Örnekler ATR ünitesindeki elmas kristal üzerine yerleştirilmiş ve 400-4000 cm^{-1}aralığında IR spektrumları alınmıştır.

3.2.3.10. Termogravimetrik analiz (TGA)

Üretilen silikon kompozitlerin ısıl kararlılığı Termal Gravimetrik Analiz (TGA) (TA Q50) tekniği ile incelenmiştir. Analiz ortamı olarak azot kullanılan analizde numuneler oda sıcaklığından 800°C'ye kadar 20°C/dak hızla ısıtılmışlardır.

3.2.3.11. Yağ dayanımı

Referans ve farklı POSS yükleme oranlarına sahip kompozitlerin yağ dayanımlarının belirlenmesinde ASTM D471 standardı izlenmiş ve örnekler ASTM IRM 901 referans yağı içinde 150°C'de 1 hafta bekletilerek ağırlık değişimleri üzerinden şişme dereceleri ölçülmüştür.

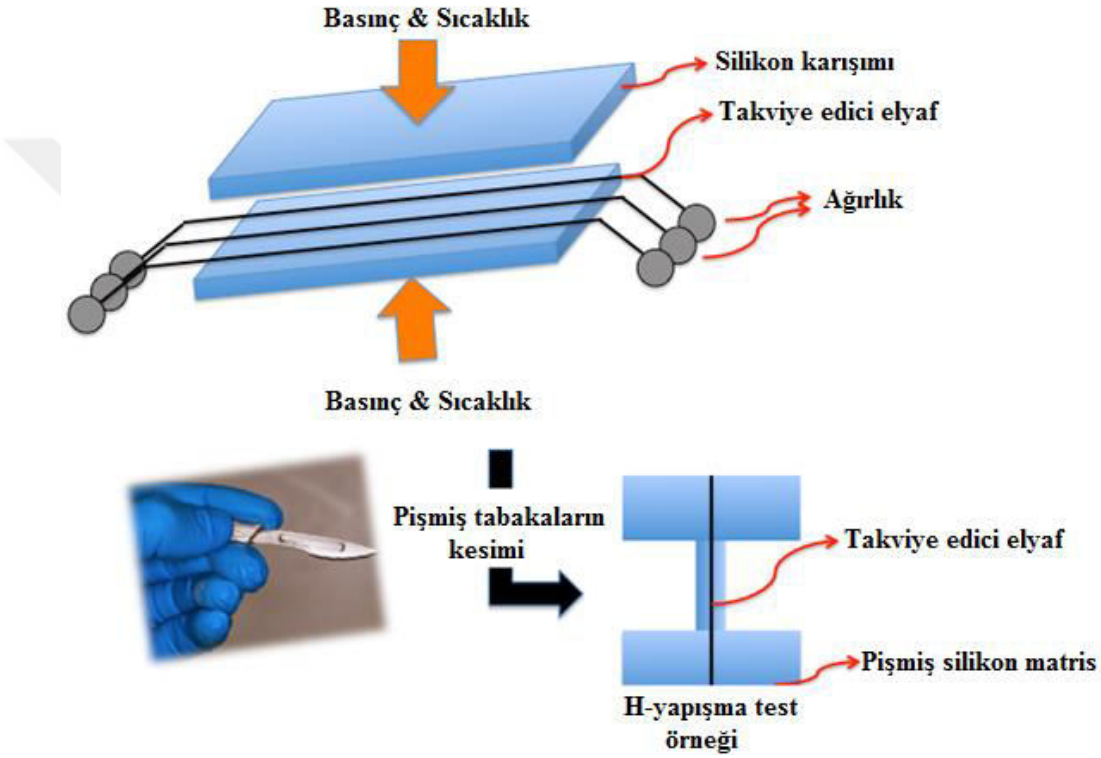
3.2.3.12. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerjisi hesaplanması

Örneklerin temas açısı ölçümleri KSV AttensionThetaLite model bir temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liftshitz-van der Waals etkileşimleri için gösterge sıvısı olarak diiodometan, asit-baz komponentinin belirlenmesi için etilen glikol ve deiyonize su kullanılmıştır. Örnek yüzeyi üzerine her bir gösterge sıvısından 10 µl miktarında damlatılarak 5 farklı noktadan ölçüm alınmış, ortalama değerler raporlanmıştır. Her bir kompozisyonun ortalama temas açısının belirlenmesinin ardından Bölüm 4.4'de bahsedilen yaklaşımlar kullanılarak kompozitlerin yüzey enerji ve elyaf/matris yapışma işi değerleri hesaplanmıştır.

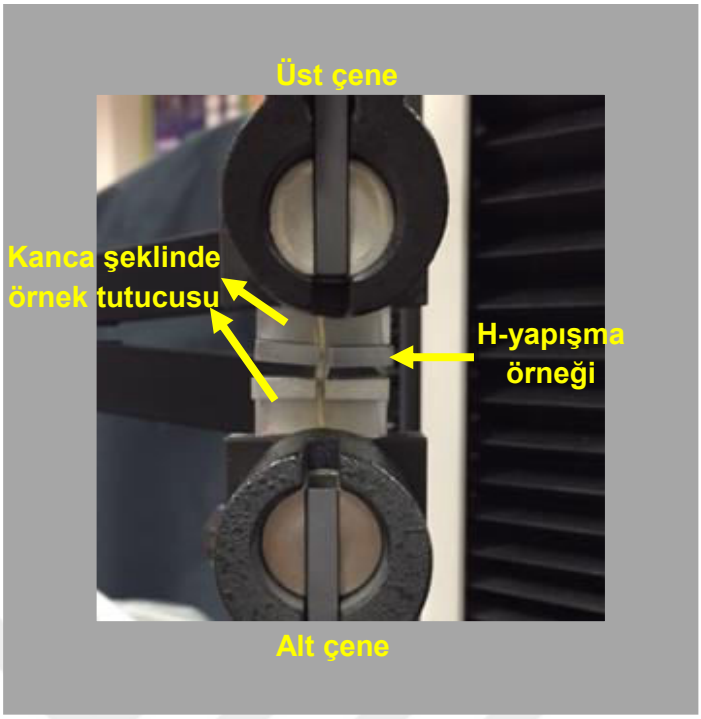
3.2.3.13. H-yapışma testi

Bu metot kauçuklar ile takviye edici elyaflar arasındaki yapışmanın ölçümünü kapsamaktadır. H-yapışma örneklerinin hazırlanması aşamasında ilk olarak 2 cm derinliğindeki kalıp içine bir miktar SR karışımı yerleştirilmiş ve üzerine elyaf gömülmüştür. Elyafın her iki ucuna ASTM D4776 standardına uygun olacak şekilde 50'şer gramlık ağırlık bağlanarak ön germe uygulanmıştır. Ardından en üst kısma tekrar bir kauçuk karışımı yerleştirilmiştir. Her bir kompozisyon için belirlenen

sürelerde karışımlar kalıp içinde pişirilmiş ve bu süre sonunda kalıp presten çıkartılarak örnekler soğumaya bırakılmıştır. Ortasında elyaf bulunan dikdörtgen çerçeve şeklindeki SR kompozitleri son aşama olarak H şeklinde kesilmiştir (Şekil 3.5). Kesilen örnekler çekme cihazının çenelerine yerleştirilmiş ve elyafın matristen ayrılması sağlanmıştır (Şekil 3.6). Cihazın verdiği maksimum kuvvet H-yapışma kuvveti olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar 5 paralel örneğin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Elyaf takviyeli silikon harmanlarının pişirilmesi



Şekil 3.6. H-yapışma örneklerinin çekme testi

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler üç alt bölümde paylaşılmıştır. Çalışmanın ilk bölümünde, uygun silika ve peroksit miktarına karar vermek amacıyla hazırlanan karışımlara uygulanan termal, reolojik ve mekanik test sonuçları tartışılmıştır. Aynı zamanda bu bölümde karıştırma süresinin mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir. İkinci kısımda belirlenen karıştırma süresi kullanılarak referans reçete üzerinden hazırlanan harmanların ısıl, reolojik, mekanik, morfolojik ve yağ dayanımı özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın son bölümünde ise Kevlar ve Rayon ile hazırlanan yapışma örneklerinin H-yapışma test sonuçları paylaşılmış, karışımların yüzey enerji ölçümleri verilmiş ve termodinamik yapışma işi hesapları tartışıldıktan sonra elde edilen sonuçlarla H-yapışma değerleri arasında korelasyonlar belirlenmiştir.

4.1. Silika ve Peroksit Miktarının Tayini

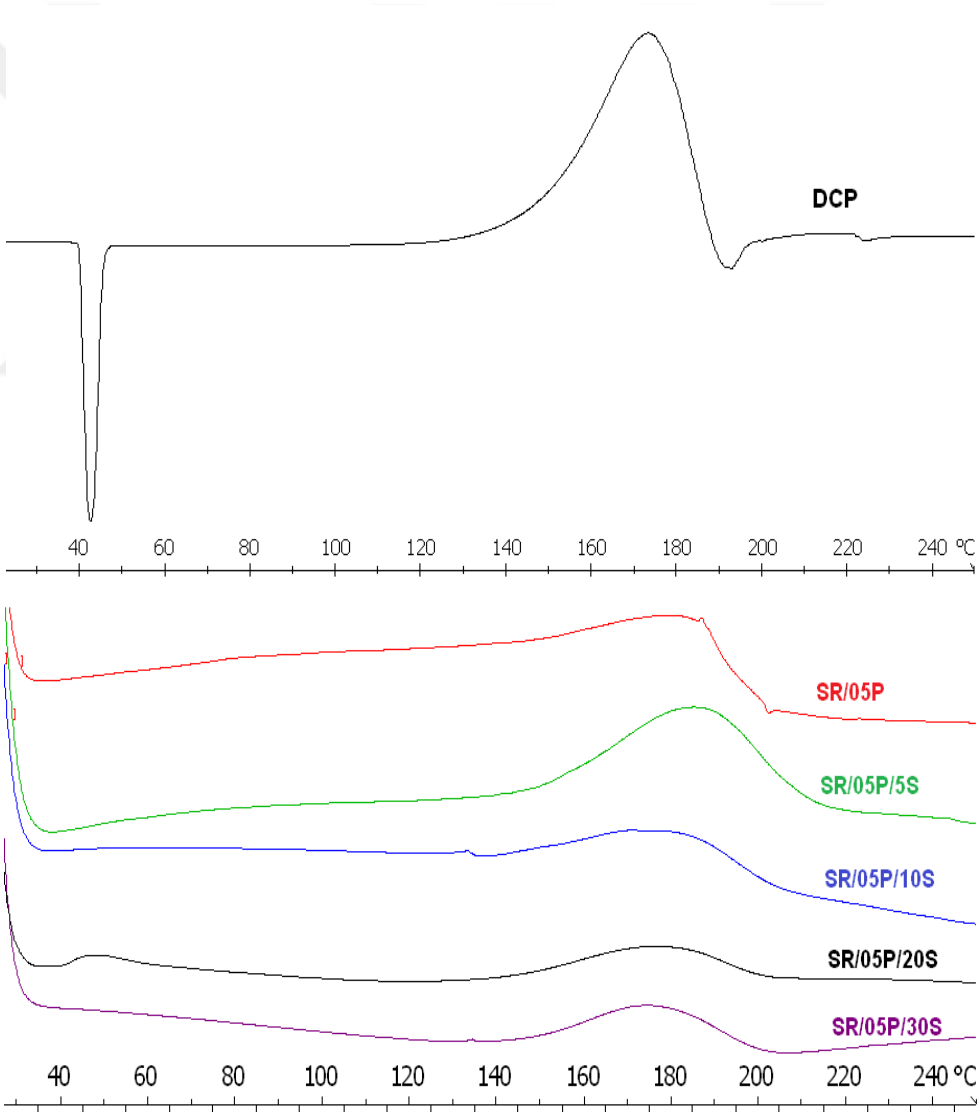
Bu aşamada farklı oranlarda silika ve peroksit kullanılarak harmanlar hazırlanmış, pişme öncesi termal özelliklerive reolojisi incelenmiş, böylelikle pişirme koşulları tayin edilmiş, ardından ise pişmiş karışımların çekme testleri ile mekanik özellikleri değerlendirilmiştir. Böylelikle uygun miktarlar belirlenerek referans reçete oluşturulmuştur. Aynı zamanda karıştırma süresinin mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiş ve optimum karıştırma süresi belirlenmiştir.

4.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile çapraz bağlanma sıcaklığının tayini

Hazırlanan harmanların optimum çapraz bağlanma sıcaklıklarını belirlemek amacıyla DSC analizi yapılmıştır. Bu sayede, tüm reçeteler için belirlenen ortak sıcaklıkta, en uygun pişme süresi boyunca (Bölüm 4.1.2'de tartışılmaktadır) pişirme ile eşdeğer çapraz bağlanma dereceleri elde edilebilmiştir. Çapraz bağlanma reaksiyonu, termogramlardaki çapraz bağlanma ekzotermi ile incelenmiştir. Dikümil peroksit'in (DCP) ve seçilmiş harmanların DSC termogramları Şekil 4.1'de verilmektedir.

DCP'nin DSC termogramı incelendiğinde 130°C'de dekompozisyon reaksiyonunun başladığı ve reaksiyonun 200°C'de tamamlandığı görülmektedir. Ayrıca yine bu termogramdan DCP'in 40 - 45°C bandında eridiği de görülmektedir. 0,5 phr peroksit içeren SR ve farklı silika miktarı ile hazırlanmış karışımların çapraz bağlanma reaksiyonları iseyaklaşık 135 – 220°C arasında gerçekleşmektedir.

DSC analizi sonucunda tüm harmanların ortak pişirilme sıcaklığı 160°C olarak belirlenmiştir. Bu sıcaklık SR/silika/POSS kompozitleri için de geçerlidir. Kompozitlere ait DSC termogramları Bölüm 4.2.2'de tartışılmıştır. Seçilen pişirme sıcaklığı olan 160°C, aynı zamanda DCP'nin dekompoze olarak çapraz bağlanmayı başlatabilmesi için de yeterli bir sıcaklıktır.



Şekil 4.1. DCP ve seçilmiş harmanların DSC termogramları

4.1.2. Reometre ile optimum pişme süresinin belirlenmesi

Hazırlanan harmanların reolojik özellikleri ve optimum pişme süreleri MDR tipi bir reometre kullanılarak belirlenmiştir.

Çapraz bağlayıcı ajan eklenmiş tüm harmanlar, DSC termogramlarına göre 160 °C olarak belirlenmiş pişirme sıcaklığında izotermal olarak test edilmiş ve ML, MH, t_{90} ve pişme genliği (cure extent) değerleri belirlenmiştir. Çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkili olan pişme genliği [60] Denklik (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

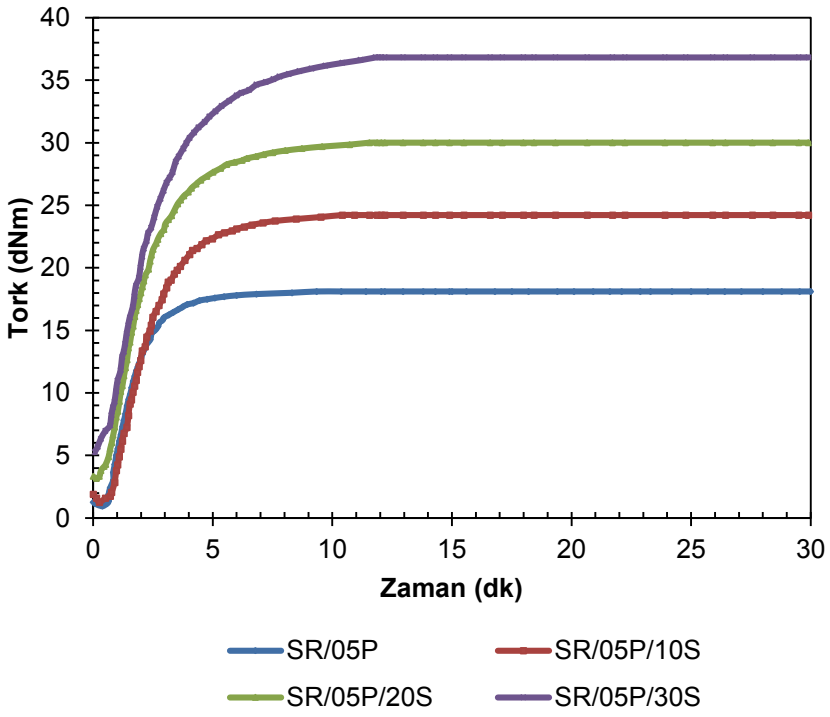
Pişme genliği = MH – ML (4.1)

Çalışma kapsamında, karıştırma süresinin belirlenmesininardından (Bölüm 4.1.3'de tartışılmaktadır) hazırlanan harmanların pişme karakteristikleri karşılaştırılmıştır. Tablo 4.1'de görüldüğü üzere, aynı peroksit miktarına sahip harmanlar kıyaslandığında, silika miktarının 5 phr'dan 30 phr'a artmasıyla birlikte genel olarak MH değerleri de artmış, bu artışlara paralel olarak, pişme genliği değerlerinde de artış tespit edilmiştir. Seçilmiş harmanların pişme eğrileri Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Tüm harmanların pişme eğrileri ise Ek-A'da gösterilmektedir. Sabit silika miktarına sahip harmanların pişme özelliklerine bakıldığında ise peroksit miktarındaki artış ile pişme genliği değerlerinde kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Diğer yandan düşük peroksit miktarlarında (0,5 ve 1 phr) silika varlığının optimum pişme süresini arttırdığı, bu miktar arttığında (2 ve 3 phr) ise pişme süresinin kısaldığı görülmektedir. Yapılan bu ön denemeler ile uygun peroksit ve silika miktarı için öngörüde bulunulmuştur. Referans reçete oluşturulurken silika miktarının mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen bulgular çekme testi sonuçlarının tartışıldığı bölümünde ele alınmıştır.

Pişirme süresinin belirlenmesinde MDR sonucu elde edilen t_{90} değerleri kullanılmıştır. Tüm karışımlar MDR yardımıyla belirlenen pişme süreleri kullanılarak pişirilmiş ve standart test örnekleri elde edilmiştir.

Tablo 4.1. Peroksit ve silika içeren harmanların pişme karakteristikleri

Malzeme	ML (dNm)	MH (dNm)	t_{90} (min)	Pişme genliği (dNm)
SR/05P	0,85	18,03	3,26	17,17
SR/05P/5S	1,04	26,22	3,47	25,19
SR/05P/10S	1,18	24,65	5,00	23,48
SR/05P/20S	1,91	29,25	3,11	27,34
SR/05P/30S	3,79	37,78	3,82	33,98
SR/1P	0,64	17,68	4,01	17,04
SR/1P/10S	1,44	25,95	3,06	24,51
SR/1P/20S	2,23	30,81	3,63	28,58
SR/1P/30S	4,00	39,86	3,71	35,86
SR/2P	0,83	19,50	2,45	18,67
SR/2P/5S	0,98	24,95	2,34	23,97
SR/2P/10S	1,24	27,16	2,17	25,91
SR/2P/20S	2,39	29,96	2,14	27,57
SR/2P/30S	3,43	28,60	2,31	35,18
SR/3P	0,77	19,21	2,11	18,45
SR/3P/10S	1,25	25,63	2,04	24,38
SR/3P/20S	1,82	31,19	1,93	29,37
SR/3P/30S	3,61	40,26	2,23	36,65



Şekil 4.2. Seçilmiş harmanların 160°C'de elde edilmiş pişme eğrileri

4.1.3. Mekanik özellikler

Uygun karıştırma süresi, peroksit ve silika miktarına karar vermek amacıyla hazırlanan çapraz bağlı SR harmanlarının mekanik özellikleri çekme testi ile incelenmiştir. Tablo 4.2'de sırasıyla 5 ve 15 dak. karıştırılan harmanlardan seçilmiş örneklerin %50 modül, %100 modül, Young modülü değerlerinin peroksit ve silika miktarı ile değişimi verilmiştir.

Karıştırma süresinin mekanik özellikler üzerine olan etkisi incelendiğinde, aynı kompozisyondaki harmanların 15 dak. karıştırılması ile elde edilen çekme testi sonuçlarının daha iyi olduğu görülmektedir. Örneğin 5 dak. karıştırılan SR/2P/10S harmanının kopma dayanımı 12,5 MPa iken, aynı harman 15 dak. karıştırıldığında kopma dayanımı 15,5 MPa değerine yükselmektedir. %50, %100 ve Young modülü değerlerinde de aynı trend görülmektedir. Özellikle karıştırma süresi arttığında malzemelerin Young modülü değerleri kayda değer şekilde artış göstermektedir. Elde edilen bu bulgular karıştırma süresinin artmasıyla karıştırma verimliliğin, dolayısıyla silika dağılımının matris içinde iyileştiğinin bir göstergesidir. Bu sonuçlara dayanarak çalışmanın ilerleyen bölümlerinde harmanlama esnasında karıştırma süresi 15 dak. olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.2. Karıştırma süresinin SR harmanlarının mekanik özellikleri üzerine etkisi

Malzeme	Karıştırma Süresi	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%50Modül (MPa)	%100 Modül (MPa)	Young Modülü (MPa)
SR/05P/10S	**5 dak**	13,1 ± 0,6	672 ± 30	2,5 ± 0,0	3,1 ± 0,0	4,3 ± 0,8
	15 dak	12,1 ± 0,9	460 ± 30	3,3 ± 0,0	4,2 ± 0,1	11,3 ± 1,1
SR/1P/10S	**5 dak**	12,3 ± 0,3	621 ± 11	2,4 ± 0,0	3,1 ± 0,0	4,2 ± 0,4
	15 dak	14,4 ± 0,2	518 ± 13	3,4 ± 0,1	4,3 ± 0,1	9,7 ± 0,6
SR/2P/10S	**5 dak**	12,5 ± 0,4	604 ± 15	2,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1	4,3 ± 0,3
	15 dak	15,5 ± 1,1	468 ± 14	3,8 ± 0,3	5,0 ± 0,5	10,6 ± 0,8
SR/3P/10S	**5 dak**	12,2 ± 0,3	538 ± 34	2,6 ± 0,1	3,4 ± 0,1	5,3 ± 0,6
	15 dak	13,3 ± 1,4	479 ± 21	3,1 ± 0,2	4,1 ± 0,4	8,2 ± 0,4

Tablo 4.3'de karıştırma süresi 15 dak. olan farklı miktarlarda silika ve peroksit içeren harmanların kopma dayanımı, %50 modül, %100 modül, Young modülü değerlerinin peroksit ve silika miktarı ile değişimi verilmiştir. Karışımlardaki peroksit miktarının mekanik özellikler üzerine etkisi incelendiğinde, aynı miktarda silika içeren karışımlar dikkate alındığında bu karşımların artan peroksit miktarıyla birlikte kopma

dayanımı, %50 modül, Young modülü ve sertlik değerleri başta olmak üzere mekanik özelliklerinde kayda değer bir değişimin olmadığı görülmektedir. Örneğin 10 phr silika içeren harmanlar (bu harmanlarda peroksit miktarı 0,5, 1, 2 ve 3 phr olacak şekilde değişmekte) göz önünde bulundurulduğunda kopma dayanımları 13 – 15 MPa arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, optimum çapraz bağ yoğunluğuna 0,5 phr peroksit kullanımı ile erişilebildiğini göstermektedir. Bu nedenle çalışmaların devamında peroksit miktarı 0,5 phr olarak sabitlenmiştir.

Çapraz bağlı SR harmanların kopma dayanımları silika miktarındaki artış ile birlikte düşmektedir. Genellikle takviye edici dolgular sahip oldukları birim hacim başına yüzey alanı ve etkili stres transferi sayesinde kompozitin kopma dayanımını kayda değer şekilde iyileştirirler. Ancak katkıların topaklanması (aglomerasyon), bu topakların birer gerilme birikim noktası (stress concentrator) olarak davranarak zayıf bölgelerin oluşmasına sebebiyet vermesine, böylelikle de malzemenin dayanımının düşmesine sebep olmaktadır [118]. Silika miktarının artması ile kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen düşüş bu olay ile açıklanabilir. Kopma dayanımına benzer olarak, silika miktarının artışı kopmada uzama değerlerini de düşürmektedir. Bu düşüş yine gerilme yoğunlaşması ve ara yüzey yapışmasının yetersiz olmasından kaynaklanan, dolgunun matristen erken ayrılması (debonding) olayı ile açıklanabilir.

Kompozitlerin modülleri matrise bağlanmış üç boyutlu ağın sertliği rijitliği ile artış gösterir [119]. Harmanların %50 ve %100 uzamadaki modül değerleri beklenildiği gibi silika miktarı ile artmaktadır. Aynı şekilde Young modülü ve sertlik değerleri silika miktarı ile orantılı olarak artış göstermektedir [120, 121].

Çekme testi sonucunda uygun silika ve peroksit miktarı belirlenirken özellikle Young modülü ve kopma dayanımı değerleri etkili olmuştur. Günümüzde turbo bağlantı hortumu olarak kullanılmakta olan malzemelerin Young modülü değerleri 2,8 MPa ile 4,2 MPa arasında değişirken kopma dayanımı değerleri ortalama 8 - 12 MPa arasında değişmektedir [122, 123]. Silika kullanımının silikonun işlenebilirliliğini kolaylaştırdığı düşünüldüğünde hem istenilen modül değerinin yakalanılmasına hem de kopma dayanımında düşüş olmadan istenilen özelliklerin elde edilmesine yardımcı olduğu görülmüştür (Tablo 4.3). SR/05P/5S'nin modül değeri istenilen aralıkta olup, kopma dayanımı da çapraz bağlanmış silikonun kopma dayanımı değerine en yakın olması sebebiyle çalışmanın devamında referans olarak kullanılmıştır.

Tablo 4.3. Farklı miktarlarda peroksit ve silika içeren SR harmanlarının mekanik özellikleri (karıştırma süresi: 15 dak)

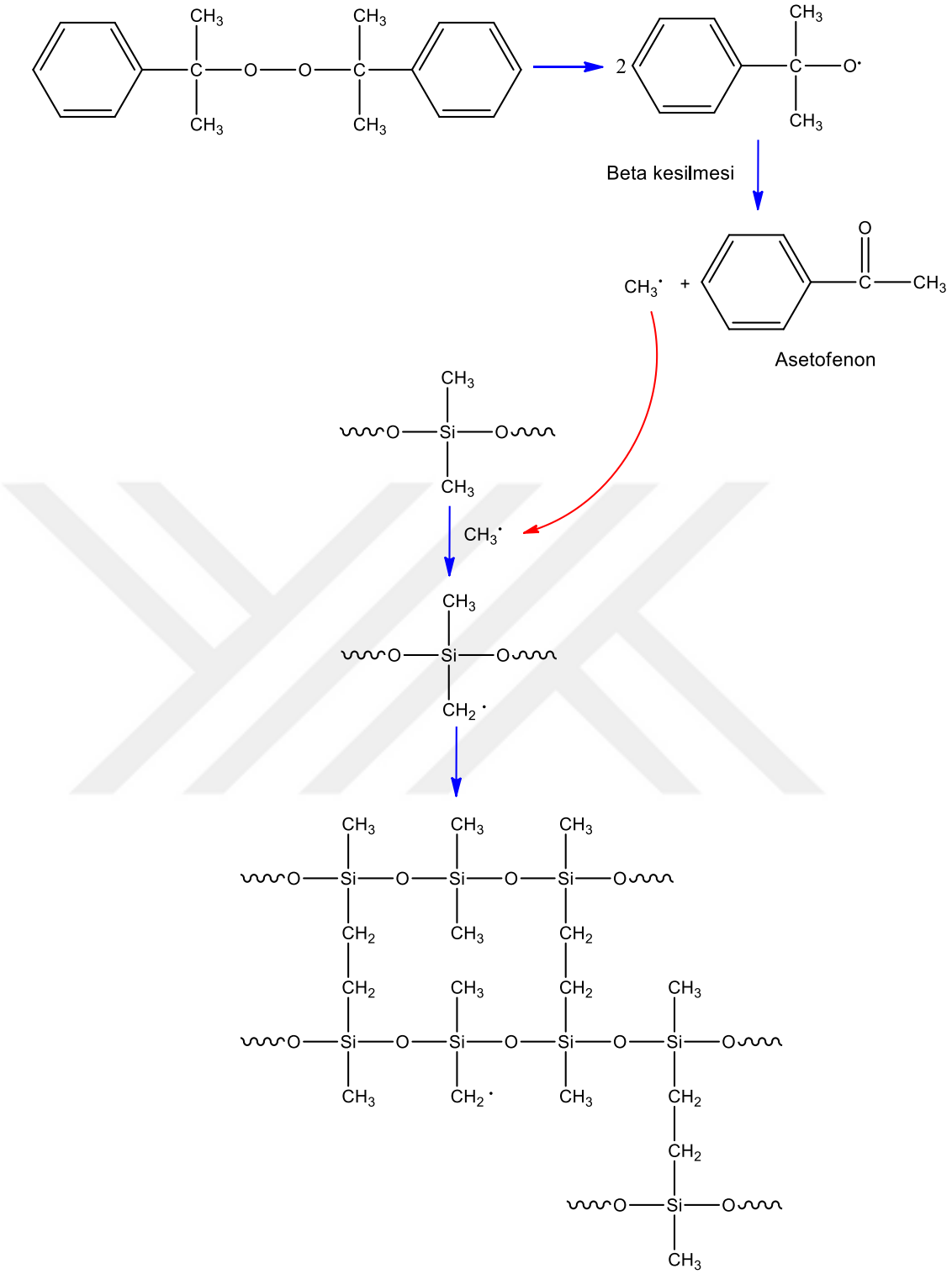
Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%50 Modül (MPa)	%100 Modül (MPa)	Young Modülü (MPa)	Sertlik (Shore A)
SR/05P	16,1 ± 0,7	928 ± 20	1,7 ± 0,1	2,2 ± 0,7	2,3 ± 0,1	57,5 ± 1,1
SR/05P/5S	15,6 ± 0,7	656 ± 26	2,7 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,8 ± 0,8	62,0 ± 1,5
SR/05P/10S	12,2 ± 0,9	460 ± 30	3,4 ± 0,0	4,3 ± 0,1	11,4 ± 1,1	68,3 ± 1,1
SR/05P/20S	12,4 ± 0,9	203 ± 11	7,1 ± 0,4	8,9 ± 0,6	30,2 ± 1,6	74,9 ± 2,3
SR/05P/30S	8,1 ± 0,4	64 ± 23	7,9 ± 0,1	-	62,2 ± 2,4	83,0 ± 1,2
SR/1P	18,0 ± 0,9	833 ± 35	2,2 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2,8 ± 0,1	58,5 ± 1,2
SR/1P/10S	14,4 ± 0,2	518 ± 13	3,4 ± 0,1	4,3 ± 0,1	9,7 ± 0,6	69,5 ± 1,1
SR/1P/20S	11,7 ± 0,9	349 ± 18	4,3 ± 0,1	5,4 ± 0,1	16,2 ± 1,3	75,7 ± 0,7
SR/1P/30S	9,2 ± 0,6	142 ± 26	7,5 ± 0,7	8,2 ± 0,7	46,2 ± 1,9	83,3 ± 1,5
SR/2P	20,5 ± 0,2	786 ± 6	2,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1	3,4 ± 0,1	58,3 ± 0,8
SR/2P/5S	15,1 ± 0,4	661 ± 26	2,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,6 ± 0,1	63,5 ± 1,9
SR/2P/10S	15,5 ± 1,1	468 ± 14	3,8 ± 0,3	5,0 ± 0,5	10,6 ± 0,8	69,0 ± 0,6
SR/2P/20S	12,0 ± 0,7	277 ± 9	5,1 ± 0,2	6,5 ± 0,3	19,7 ± 0,6	75,4 ± 1,1
SR/2P/30S	9,6 ± 1,3	79 ± 10	9,0 ± 1,1	-	65,9 ± 7,5	83,5 ± 0,5
SR/3P	17,9 ± 0,3	802 ± 19	1,9 ± 0,1	2,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	57,4 ± 0,5
SR/3P/10S	13,3 ± 1,4	479 ± 21	3,1 ± 0,3	4,1 ± 0,4	8,2 ± 0,4	69,2 ± 0,6
SR/3P/20S	11,7 ± 1,2	139 ± 19	8,1 ± 0,5	10,2±0,8	36,7 ± 3,0	78,3 ± 0,4
SR/3P/30S	9,9 ± 0,7	63 ± 21	9,3 ± 0,7	-	66,3 ± 8,4	80,0 ± 1,0

4.2. SR/Silika/POSS Kompozitlerinin Karakterizasyonu

Bu bölümde üç farklı POSS türü ile belirlenen referans reçete üzerinden gidilerek hazırlanan kompozitler incelenmiş ve POSS türü ve miktarının etkileri gözlemlenmiştir.

4.2.1. SR/DCP/POSS reaksiyon mekanizması

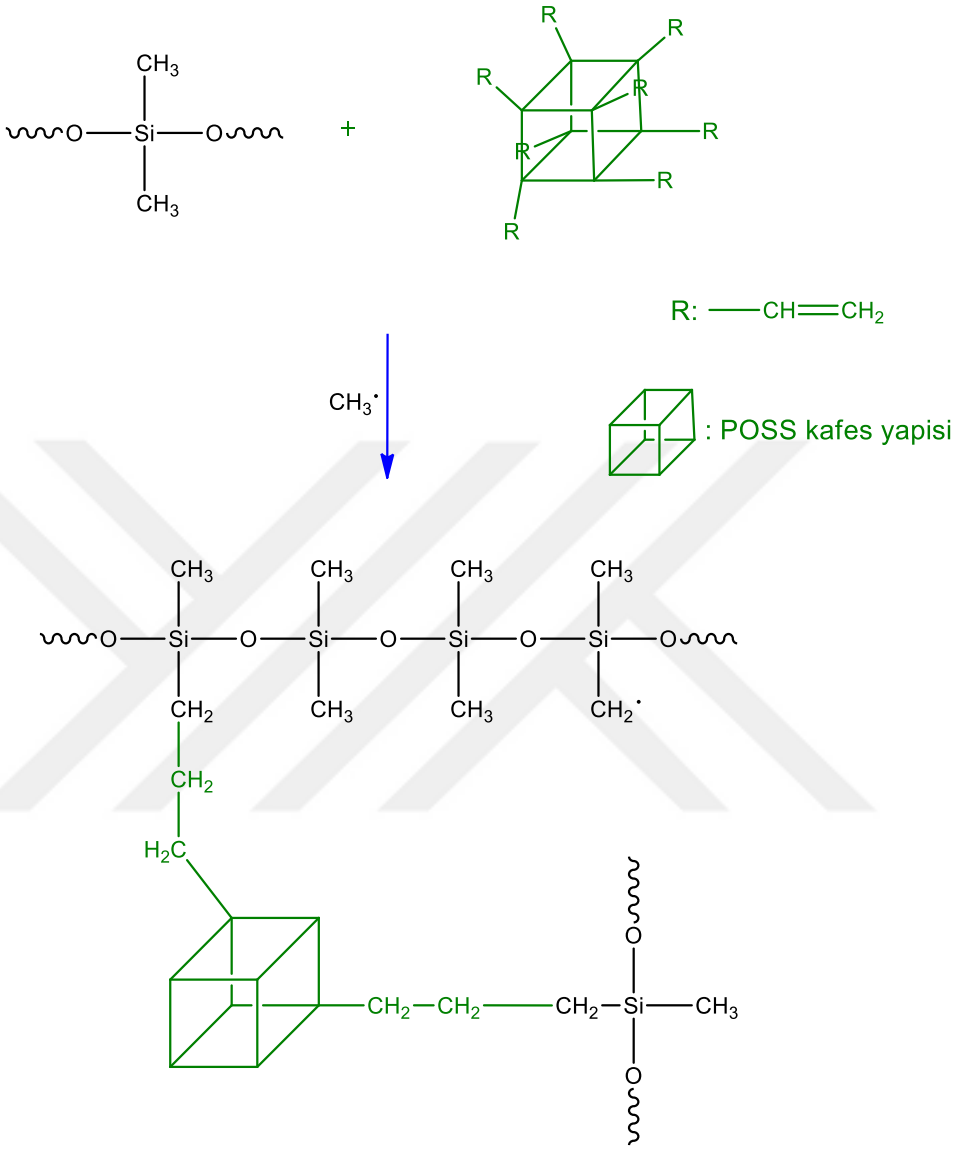
SR'nin peroksit ile çapraz bağlanma reaksiyonu çoklu bir mekanizma ile gerçekleşir. Mekanizmanın ilk aşamasında DCP uygun sıcaklıkta dekompoze olarak serbest radikaller oluşur. Ardından serbest radikaller SR üzerindeki -CH_3 gruplarından H-atomu koparır. Bu basamağı iki makro-radikalik SR zincirinin birleşme reaksiyonu takip eder ve çapraz bağlı SR zincirleri oluşur (Şekil 4.3) [124].



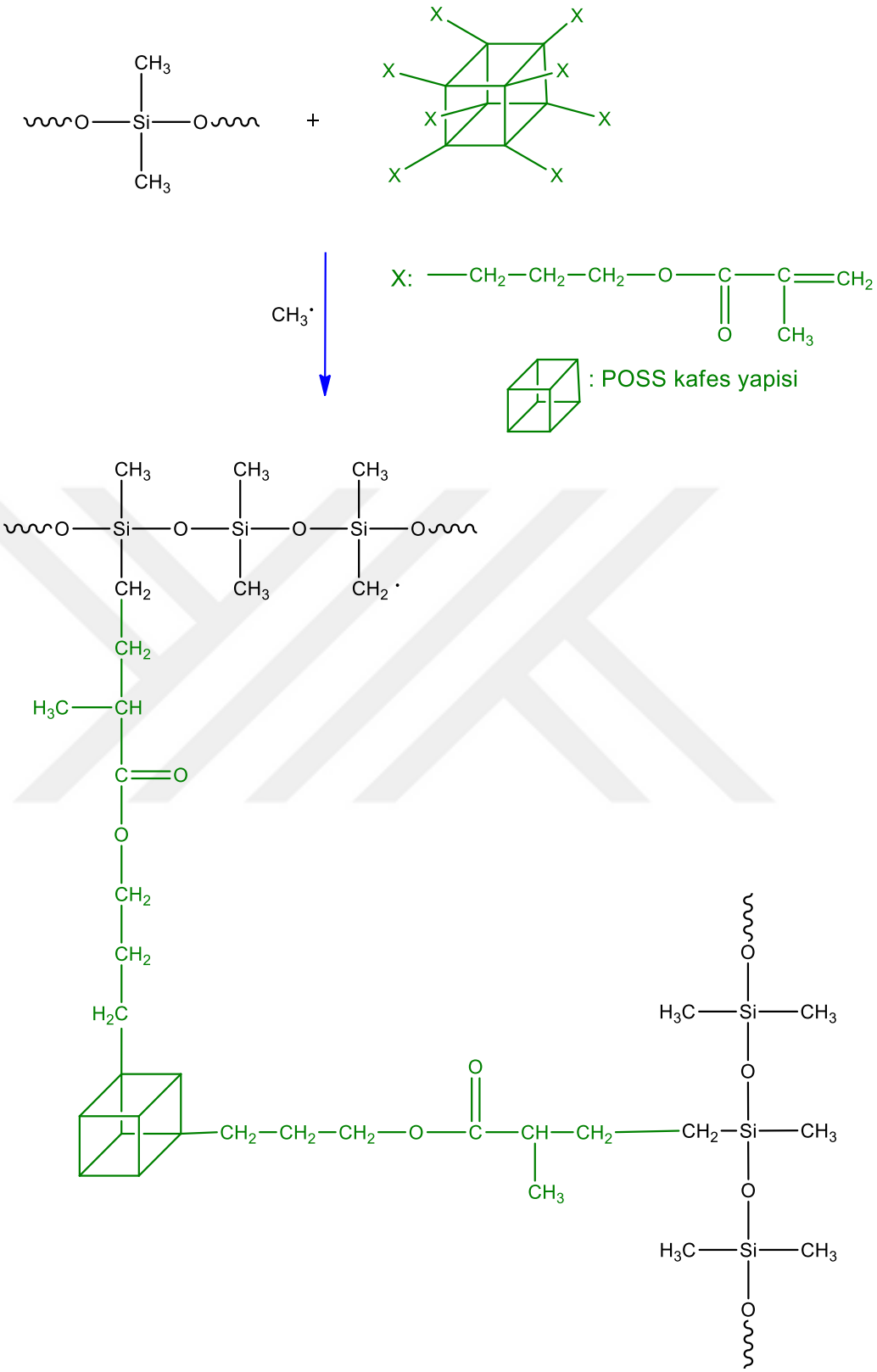
Şekil 4.3. SR'nin peroksit ile çapraz bağlanma mekanizması [124]

SR/POSS kompozitlerinde için ise POSS türüne bağlı olarak SR/POSS arasındaki olası çapraz bağlanma etkileşimleri Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmektedir. Peroksitin bozunmasıyla oluşan radikallerin Si-CH_3'ü tercihen POSS'ların yapılarındaki -C=C- grubu ile etkileşmeleri, bu reaksiyonun aktivasyon enerjisinin, ilk reaksiyondan daha

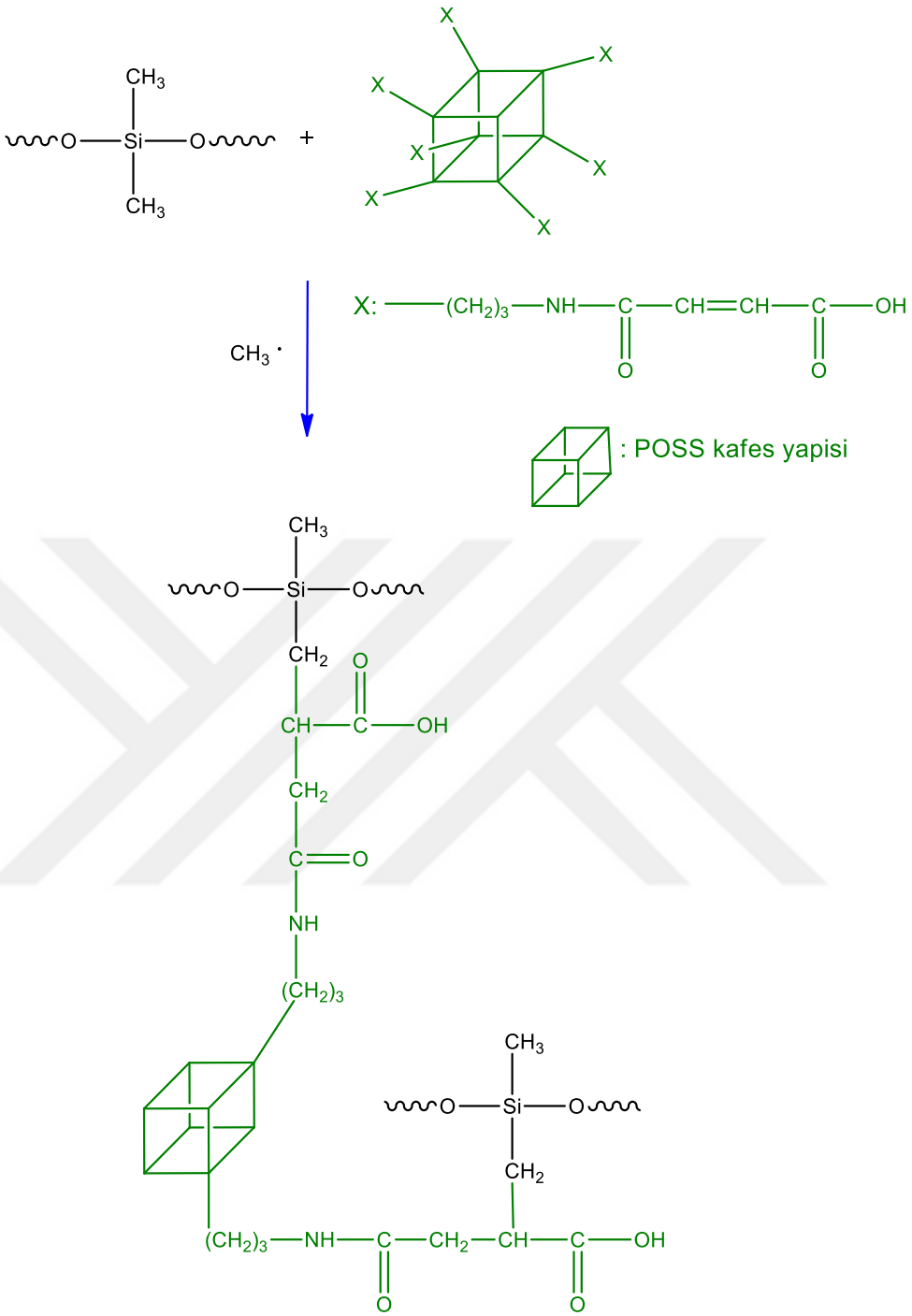
düşük olmasına bağlanabilir [125]. Bu sırada oluşan radikalik POSS'lar ise yerinde (in-situ) çapraz bağlayıcı olarak davranır.



Şekil 4.4. O-POSS varlığında SR'nin peroksitle çapraz bağlanma mekanizması



Şekil 4.5. M-POSS varlığında SR'nin peroksitle çapraz bağlanma mekanizması



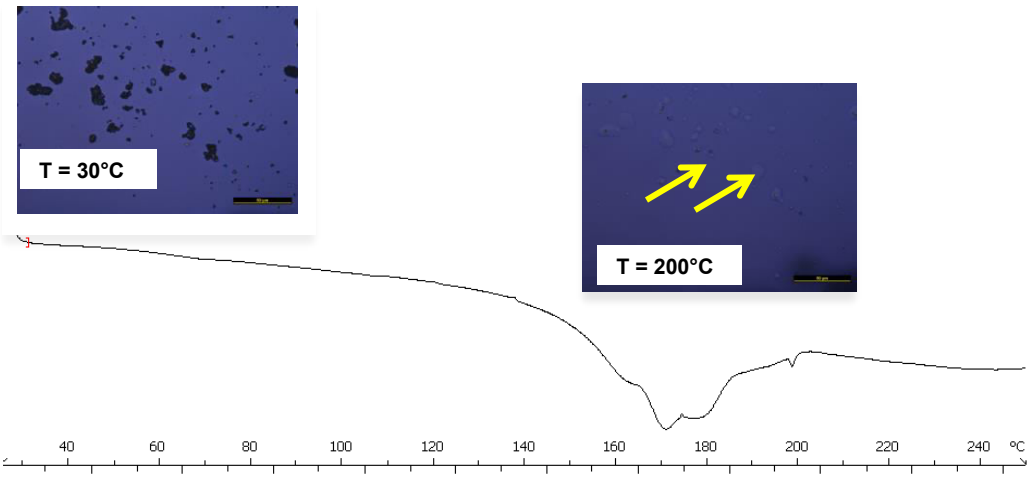
Şekil 4.6. OM-POSS varlığında SR'nin peroksitle çapraz bağlanma mekanizması

4.2.2. SR/silika/POSS kompozitlerinin ısıl özellikleri

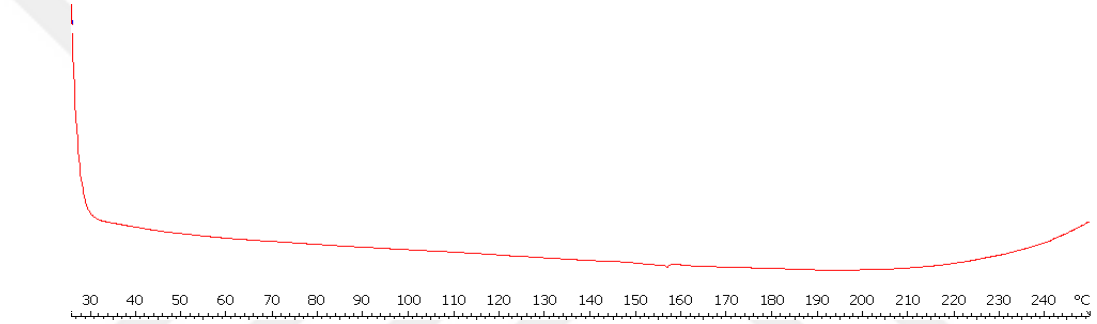
Kullanılan POSS türlerinin ve seçilmiş kompozitlerin çapraz bağlanma davranışları DSC ile incelenmiştir. Kompozitlerin termal davranışları; çapraz bağlanma sıcaklıkları ve çapraz bağlanma entalpileri üzerinden değerlendirilmiştir. Aynı zamanda POSS parçacıklarının pişme prosesi boyunca sahip olduğu faz evreleri

optik mikroskop yardımıyla da incelenmiş ve bu taneciklerin DCP ile bir arada bulundukları durumda oluşan etki hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

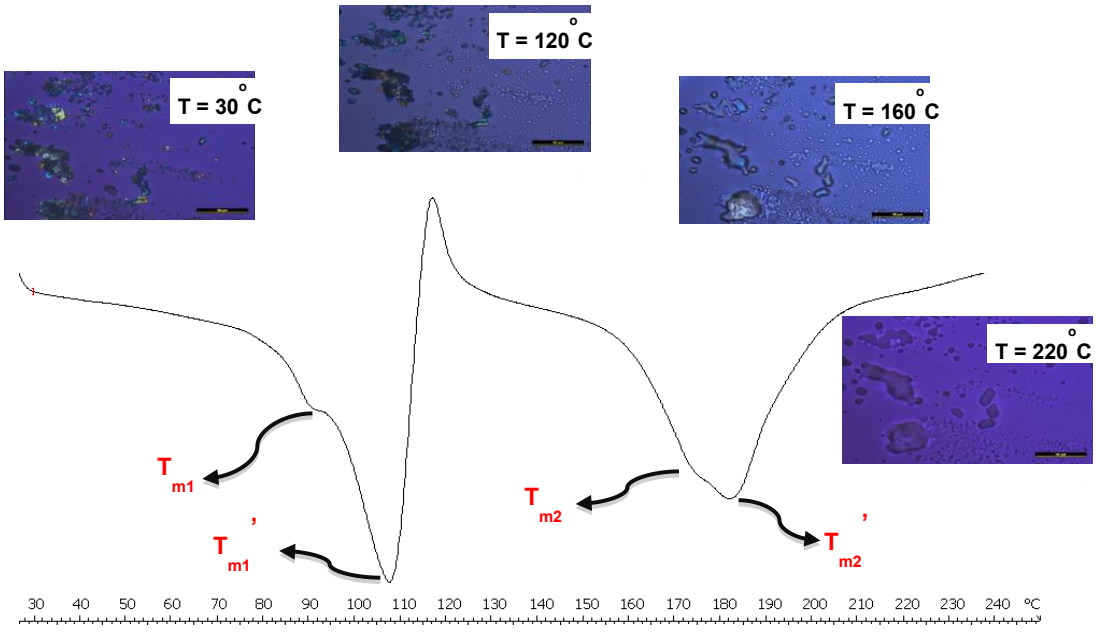
Kullanılan üç farklı POSS parçacığının DSC termogramı Şekil 4.7'de verilmiştir. O-POSS'a ait DSC termogramında 170°C civarında erime sıcaklığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.7a). Erime endoterminin tek bir tepeden oluşmaması ise farklı kristal yapıların varlığına işarettir. Polarize optik mikroskop (POM) görüntülerinde O-POSS'un başlangıçta katı kristalin agregatlar halinde bulunduğu görülürken, pişme sıcaklığına ulaşıldığında kristallerin bir kısmının tamamen eridiği ve bir kısmının erimeye devam ettiği görülmektedir (Şekil 4.7a T=170°C'de çekilen POM görüntüsü). Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan M-POSS ise çalışılan aralıkta herhangi bir termal geçiş sergilememiştir (Şekil 4.7b). OM-POSS'un DSC termogramına bakıldığında ise 110°C ve 180°C'de farklı kristal türlerinin varlığının işaret eden iki ayrı erime tepesi görülmektedir (Şekil 4.7c). Erime tepelerinin yanı sıra ana tepeler (T_{m1}' and T_{m2}') ve omuz tepeler (T_{m1} and T_{m2}) olmak üzere iki farklı erime (bimodal melting) davranışı dikkat çekmektedir. Bu davranış aynı kristal yapının farklı mükemmellik/düzenlilik seviyesine sahip türlerinin olmasından ileri gelmektedir. OM-POSS'un optik mikroskop görüntülerinde başlangıçta kristal agregalarının yığın halinde bulunduğu, artan sıcaklıkla birlikte bazı kristallerin öncelikle eridiği görülmektedir (T=120°C'de çekilen POM görüntüsü, Şekil 4.7c). Bununla birlikte aynı evrede hala bazı katı kristal grupların varlığı POM resminde görülmektedir. Sıcaklık artmasıyla birlikte ikinci erime endotermine ulaşıldığında ise tüm OM-POSS partikülleri sıvı faza geçmektedir (T=160°C ve T=220°C 'de çekilen POM görüntüleri, Şekil 4.7c). O-POSS ve OM-POSS'a ait büyültülmüş POM görüntüleri Ek-B'de verilmektedir.



(a) O-POSS



(b) M-POSS



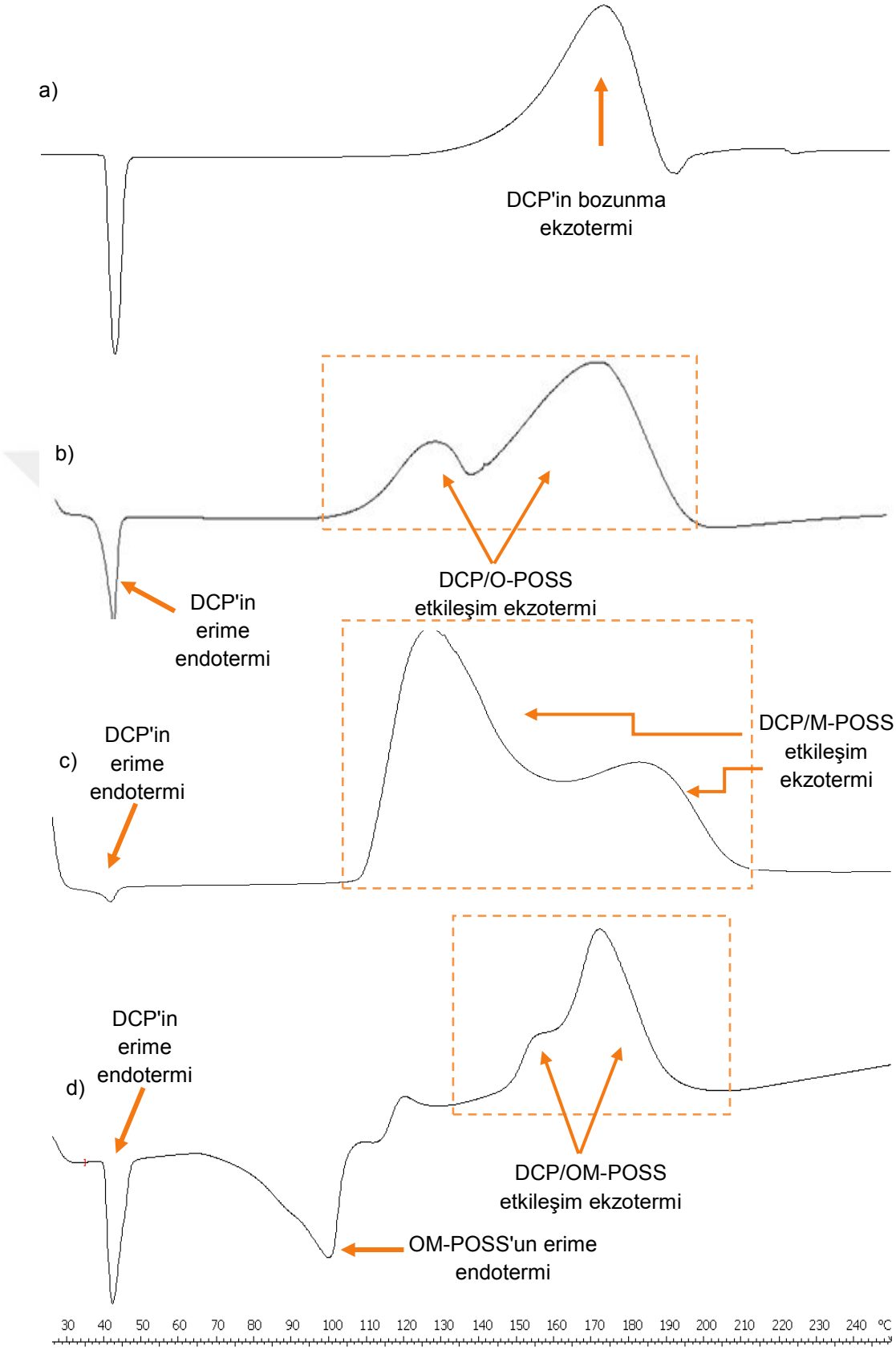
(c) OM-POSS

Şekil 4.7. POSS parçacıklarının DSC termogramları (POM skala: 50 µm)

Peroksit ve POSS'lar arasındaki kimyasal etkileşim DSC ile incelenmiştir (Şekil 4.8). Termogramlarda 40°C civarında gözlenen endoterm DCP'e ait erimeye aittir. Sıcaklık 120°C'ye ulaştığında DCP'in dekompozisyonu başlamaktadır (Şekil 4.8a). Ardından oluşan radikaller POSS'ların yapısındaki -C=C- grupları ile etkileşmektedir.

DCP ve O-POSS arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyon yaklaşık 110°C'de bir omuz olarak gözlemlenmektedir. Sıcaklık 180°C'ye çıktığında DCP'in dekompozisyon ekzotermine ait ana pik görülmektedir (Şekil 4.8b).

DCP/M-POSS sisteminde ise reaksiyon 105°C'de başlarken, radikaller ile M-POSS arasındaki reaksiyondan kaynaklanan ısı üretimi (ekzotermik reaksiyon entalpisi) DCP'nin dekompozisyonu sonucu oluşan ısı üretiminden (ikinci ekzoterm piki) daha yüksektir (Şekil 4.8c). DCP/OM-POSS arasındaki etkileşime bakıldığında 90°C-100°C arasında OM-POSS'a ait erime endotermi görülmekte ve ekzotermik reaksiyon 155°C'de başlamaktadır (Şekil 4.8d). M-POSS'un tersine O-POSS ve OM-POSS'un radikaller ile reaksiyonuna ait entalpi ikinci ekzoterme ait entalpiden daha düşüktür.



Şekil 4.8. DCP ve DCP / POSS karışımlarının DSC ile incelenmesi a) DCP, b)DCP/O-POSS, c) DCP/M-POSS, d) DCP/OM-POSS

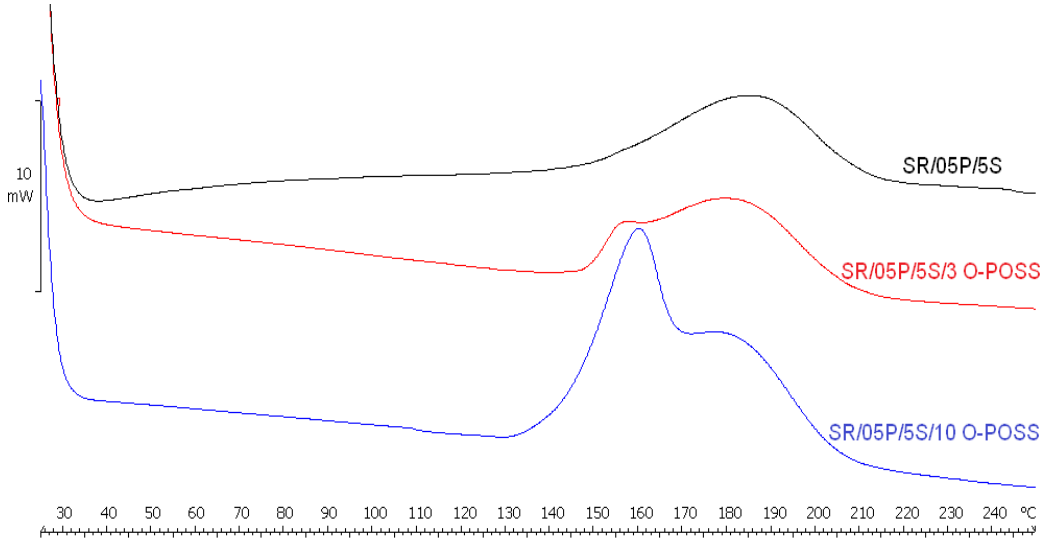
3 ve 10 phr oranında POSS içeren referans reçetenin çapraz bağlanma reaksiyonları DSC ile incelenmiştir. POSS varlığında 3 phr OM-POSS içeren karışım haricinde çapraz bağlanma reaksiyonunun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmeye başladığı görülmektedir (Şekil 4.9 - 4.11). Referans için bu sıcaklık 150°C iken, SR/O-POSS kompozitlerinde 146°C ve SR/M-POSS içeren kompozitlerde ise 128°C'dir. Aynı zamanda bu değerler O-POSS ve M-POSS miktarının artışı ile düşmektedir. Diğer karışımlardan farklı olarak SR/OM-POSS karışımları yaklaşık 110°C civarında bir erime endotermi göstermiştir. Daha düşük sıcaklıkta ortaya çıkan bu erime termogramı OM-POSS'a ait erime piki olduğu görülmektedir (Şekil 4.11c).Bunun yanı sıra O-POSS ve M-POSS varlığında çapraz bağlanma entalpisi artış göstermektedir (Tablo 4.4). Bu aynı zamanda daha yüksek çapraz bağ verimliliği anlamına da gelmektedir. Diğer yandanOM-POSS içeren karışımların referansa kıyasla daha düşük çapraz bağ entalpisine sahip olması ise daha düşük pişme genliğine sahip olduklarının bir göstergesidir [126].

DSC sonuçları çapraz bağlanma sıcaklığının belirlenmesi için de önemlidir. Bu bulgular sonucunda denemeler boyunca belirlenen pişme sıcaklığının SR/POSS karışımları için de uygun olduğu görülmüştür.

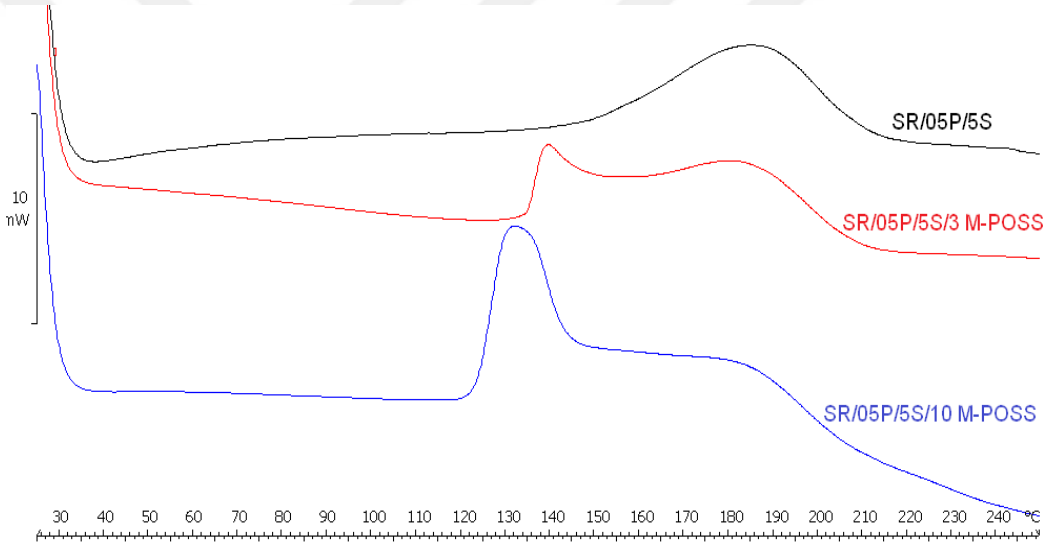
Tablo 4.4. Referans ve seçilmiş karışımların çapraz bağlanma entalpisi ve sıcaklığı

Malzeme	Δ**H** (J/g)	$T_{c,b}$* (°C)	$T_{c,t}$** (°C)
SR/05P/5S	12,9	150,7	189,3
SR/05P/5S/3 O-POSS	12,8	146,2	156,6 - 180,1
SR/05P/5S/10 O-POSS	32,1	142,1	159,8 - 183,2
SR/05P/5S/3 M-POSS	15,9	128,0	139,2 - 184,0
SR/05P/5S/10 M-POSS	19,1	119,8	131,9 - 182,0
SR/05P/5S/3 OM-POSS	8,5	151,8	183,4
SR/05P/5S/10 OM-POSS	8,2	145,5	188,2

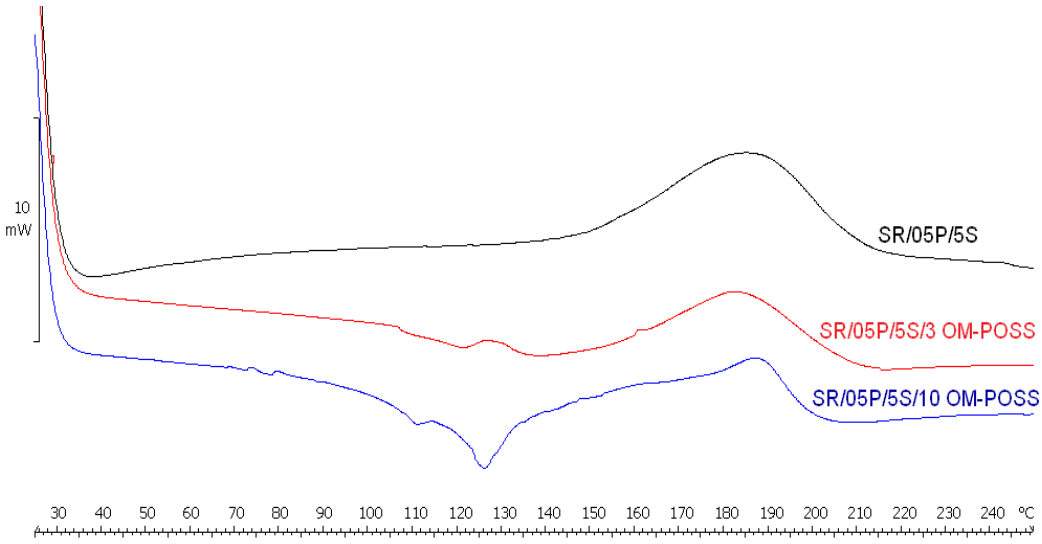
***** Çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı
****** Çapraz bağlanma pik sıcaklığı



Şekil 4.9. Referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin DSC termogramları



Şekil 4.10. Referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin DSC termogramları



Şekil 4.11. Referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin DSC termogramları

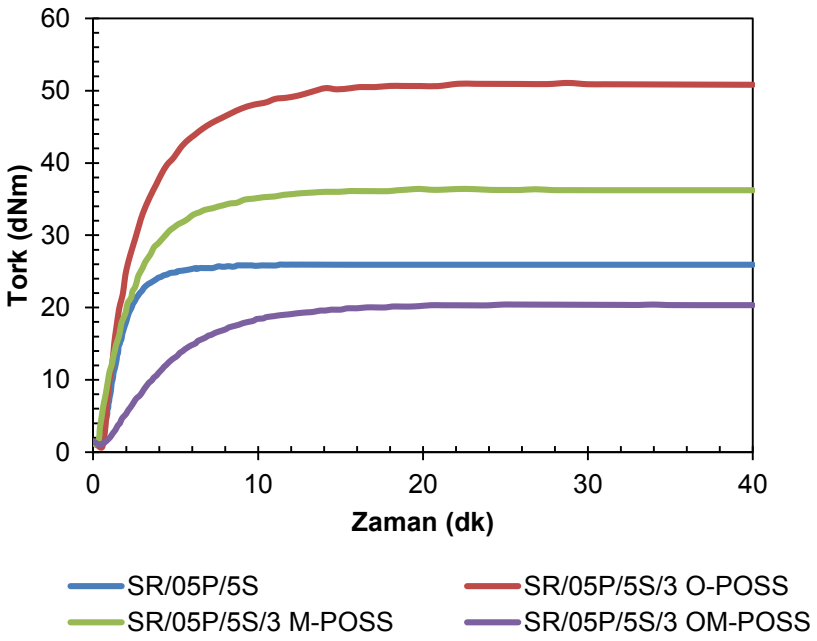
4.2.3. Reometre ile optimum pişme süresinin belirlenmesi

Referans reçete üzerinde hazırlanan SR/POSS karışımlarının pişme karakteristikleri Tablo 4.5'de verilmektedir. Referans harman olan SR/05P/5S kompozitinin pişme genliği değeri 25,19 dNm olarak hesaplanmıştır. Bu değer karışıma O-POSS ve M-POSS eklenmesiyle artış göstermektedir. Pişme genliği değerindeki bu artış POSS miktarı ile orantılı olarak devam etmektedir. Bu bulgu çapraz bağ yoğunluğunun O-POSS ve M-POSS miktarı ile arttığının göstergesidir. OM-POSS içeren kompozitlerin pişme genliği değerlerine bakıldığında ise referansa kıyasla düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. Bu düşüş OM-POSS miktarındaki artış ile artmaktadır. Bununla birlikte optimum pişme süresi (t_{90}) OM-POSS miktarı ile ortalama iki kat artış göstermektedir. Seçilmiş örneklere ait pişme eğrileri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Farklı yükleme oranlarında hazırlanan tüm SR/POSS kompozitlerinin pişme eğileri Ek-A'da gösterilmektedir. Referans reçeteye OM-POSS eklenmesiyle birlikte ortaya çıkan çapraz bağ yoğunluğundaki düşüş ve optimum pişme süresindeki artış OM-POSS'un peroksit ile reaksiyonuna atfedilebilir. Asidik yüzeye sahip dolgular ya da katkı maddelerinin varlığında, karışımdaki peroksitin bir miktarı çapraz bağlanma tepkimesine katılmadan diğer bileşenlerle etkileşerek harcanır. Bu durum, çapraz bağlanma tepkimesinin gecikmesine ve bu sürede oluşabilecek çapraz bağ miktarında, bir başka deyişle pişme genliğinde düşüşe neden olur [111, 127, 128]. OM-POSS'un tek başına silikon formülasyonlarında kullanılmasında ortaya çıkan bu olumsuzluğa rağmen, söz konusu asidik grupların, takviye malzemeleri (endüstriyel bez) ile son ürün üretiminde kevlar ve rayon elyaflarla reaksiyona girerek ara yüzeyi iyileştirmede

harcanacağı ve çapraz bağlanma tepkimesini etkilemeyeceği beklenmektedir. MDR yardımıyla belirlenen pişme süreleri kullanılarak tüm SR/silika/POSS karışımları preste pişirilmiş ve standart test örnekleri elde edilmiştir.

Tablo 4.5.SR/POSS harmanlarının pişme karakteristikleri

Malzeme	ML(dNm)	MH (dNm)	t_{90} (min)	Pişme genliği (dNm)
SR/05P/5S	1,04	26,22	3,47	25,19
SR/05P/5S/1 O-POSS	1,03	37,75	6,85	36,72
SR/05P/5S/3 O-POSS	0,96	51,22	7,55	50,26
SR/05P/5S/7 O-POSS	0,95	77,05	8,08	76,10
SR/05P/5S/10 O-POSS	0,91	91,89	6,93	90,98
SR/05P/5S/1 M-POSS	1,09	39,68	5,68	38,60
SR/05P/5S/3 M-POSS	1,05	36,47	6,26	35,42
SR/05P/5S/7 M-POSS	0,93	39,63	6,86	38,70
SR/05P/5S/10 M-POSS	0,77	49,48	7,21	48,71
SR/05P/5S/1 OM-POSS	1,03	22,75	8,45	21,72
SR/05P/5S/3 OM-POSS	1,02	21,98	10,38	20,96
SR/05P/5S/7 OM-POSS	1,12	18,97	9,46	17,87
SR/05P/5S/10 OM-POSS	0,98	18,07	8,47	17,09

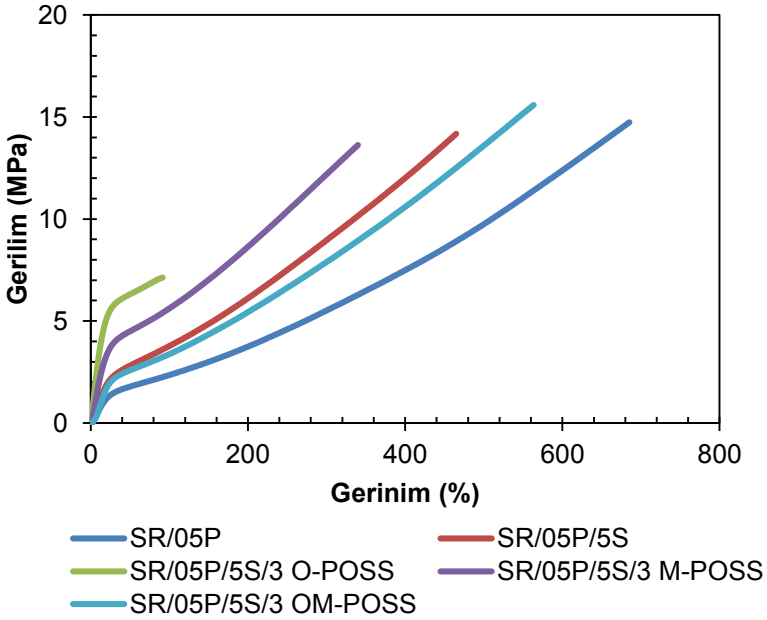


Şekil 4.12. Seçilmiş SR/silika/POSS karışımlarının 160°C'de pişme eğrileri

4.2.4. Mekanik özellikler

Partikül takviyeli polimer nanokompozitlerinin mekanik özellikleri yüksek oranda partikül boyu, partikül-matris arayüzey yapışması ve partikül yüklemesine bağlıdır [129]. Rijit inorganik parçacıklar çoğu zaman polimer matrislerden daha yüksek pekliğe (stiffness) sahiptirler. Böylelikle mikro veya nano boyuttaki bu parçacıklar ile matrisin Young modülü iyileştirilebilmektedir [130-138]. Bununla birlikte, malzemenin dayanımı ise partikül ve matris arasındaki stres transferine bağlıdır. İyi bir şekilde bağlanmış partiküller sayesinde uygulanan gerilim etkili bir biçimde matristen partiküllere aktarılır [139]. Bu da gözle görülür bir dayanım artışına sebep olur [140-143]. Ancak, matrise zayıf bir şekilde bağlanmış mikro-parçacıklar malzemenin dayanımında düşüşe sebep olmaktadırlar [145-151]. Bununla birlikte, SR kompozitlerinin mekanik özellikleri için bu etkenlerin yanında ön plana çıkan bir diğer faktör ise: çapraz bağlanmış üç boyutlu ağın üniform bir şekilde dağılmasıdır [104, 121, 152].

En yüksek kopma dayanımlarına göre seçilmiş harmanların gerilme-gerinim eğrileri Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Hazırlanan tüm harmanlar kauçukların sahip olduğu standart çekme davranışını sergilemektedir. Ayrıca çapraz bağlı silikon kauçuğun Young modülünün silika ve POSS içeriğiyle arttığı görülmektedir. Şekil 4.13'den görüleceği üzere, en düşük uzama değerine sahip olan kompozitler O-POSS içerenlerdir.



Şekil 4.13. Seçilmiş harmanların gerilme-gerinim eğrisi

Tablo 4.6'da 5 phr silika içeren SR/POSS kompozitlerine ait kopma dayanımı, %50 modül, %100 modül, Young modülü değerlerinin POSS miktarı ile değişimi verilmiştir. POSS içeren kompozitlerin mekanik özellikleri referans ile kıyaslanmıştır.

SR/O-POSS kompozitlerinde kopma dayanımı referansa kıyasla düşüş göstermekle birlikte, bu düşüş O-POSS miktarı ile artmaktadır. Kopmada uzama değerleri kopma dayanımı ile aynı trende sahiptir. Bu durum, yapısında herhangi bir reaktif grup bulundurmayan O-POSS'un silikon ile etkileşiminin diğer iki POSS türüne kıyasla daha zayıf olmasından ve parçacıkların kendi aralarında bir araya gelme eğilimi sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Bu davranış Bölüm 4.2.5'deki morfoloji analiz sonuçlarında detaylıca gösterilmektedir. O-POSS'un kendi içinde bağlanması matris içinde homojen dağılmasını engelleyerek çaprazbağ etkisini azaltmakta ve gerilime maruz kaldığında matris içinde çatlakların oluşumuna neden olacak kusurlar gibi davranmasına neden olmaktadır [153-155]. Ayrıca O-POSS miktarının artışı ile artan kopma uzaması bu bulguyu desteklemektedir. Literatürde benzer bulgular rapor edilmiştir [156, 157]. Diğer yandan, O-POSS ilavesi modül ve sertlik değerlerinde artışa sebep olmuştur. Sertlik değerlerindeki bu artışın olası agregat halindeki partiküllerin daha yüksek modüle sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [158]. POSS partiküllerinin sahip olduğu yüksek modül sebebiyle SR/O-POSS kompozitlerinin sertlik değerlerinin artan O-POSS miktarı ile orantılı olarak artış gösterdiği görülmektedir.

M-POSS içeren SR kompozitlerinin kopma dayanımı değerlerine bakıldığında özellikle 3 ve 7 phr POSS içeren kompozitlerin referansa göre standart sapma sınırları içinde kaldığı görülmektedir. SR/O-POSS sistemine benzer olarak %50, %100 ve Young modülü değerlerinde artış gözlenirken, bu artış SR/O-POSS kompozitlerine nazaran daha düşük kaldığı görülmektedir (Tablo 4.6).

5 phr silika içeren OM-POSS nanokompozitlerinde ise düşük POSS yükleme oranları ile birlikte kopma dayanımı referansa kıyasla daha yüksek değerlere ulaşmıştır. Diğer yandan, OM-POSS ilavesi karışımların kopmada uzama değerlerini arttırmıştır. Kopmada uzama değerlerindeki bu artışın kompozitlerin çapraz bağ yoğunluğundaki azalmadan kaynaklandığı düşünülmektedir. OM-POSS'un çapraz bağ yoğunluğu üzerine olan etkisi Bölüm 4.2.3'de tartışılmıştır. Diğer POSS türlerini içeren kompozitlerin tersine SR/OM-POSS kompozitlerinin modül ve sertlik değerleri referansa kıyasla bir miktar düşüş sergilemiştir.

Tablo 4.6. 5 phr silika içeren SR/POSS kompozitlerinin mekanik özellikleri

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	% 50Modül (MPa)	%100 Modül (MPa)	Young Modülü (MPa)	Sertlik (Shore A)
SR/05P/5S	15,6 ± 0,7	656 ± 26	2,6 ± 0,0	3,4 ± 0,0	3,7 ± 0,8	62 ± 1
SR/05P/5S/1O-POSS	11,7 ± 1,3	310 ± 48	5,1 ± 0,2	6,3 ± 0,3	18,5 ± 1,3	72 ± 1
SR/05P/5S/3O-POSS	7,0 ± 0,5	116 ± 17	6,0 ± 0,4	6,9 ± 0,5	28,6 ± 1,9	77 ± 1
SR/05P/5S/7O-POSS	7,2 ± 0,2	30 ± 5	-	-	52,5 ± 1,4	84 ± 1
SR/05P/5S/10O-POSS	7,8 ± 1,2	18 ± 3	-	-	-	88 ± 0
SR/05P/5S/1M-POSS	9,5 ± 0,1	284 ± 11	4,6 ± 0,2	5,5 ± 0,2	18,2 ± 1,2	73 ±2
SR/05P/5S/3M-POSS	14,3 ± 0,7	457 ± 21	4,4 ± 0,1	5,3 ± 0,1	15,0 ± 0,5	71 ± 0
SR/05P/5S/7M-POSS	14,4 ± 1,1	437 ± 28	5,0 ± 0,3	5,9 ± 0,3	18,8 ± 1,7	73 ± 0
SR/05P/5S/10M-POSS	11,9 ± 1,3	350 ± 62	5,2 ± 0,2	6,0 ± 0,4	23,8 ± 1,2	75 ± 1
SR/05P/5S/1OM-POSS	16,0 ± 0,4	745 ± 48	2,6 ± 0,1	2,4 ± 1,1	2,6 ± 0,0	62 ± 1
SR/05P/5S/3OM-POSS	16,5 ± 0,2	749 ± 10	2,5 ± 0,0	3,2 ± 0,0	2,5 ± 0,0	60 ± 1
SR/05P/5S/7OM-POSS	14,1 ± 0,4	719 ± 24	2,5 ± 0,0	3,1 ± 0,1	3,8 ± 0,5	61 ± 1
SR/05P/5S/10OM-POSS	13,0 ± 0,7	735 ± 42	2,4 ± 0,1	3,0 ± 0,1	4,6 ± 1,6	58 ± 0

4.2.5. Dinamik mekanik özellikler

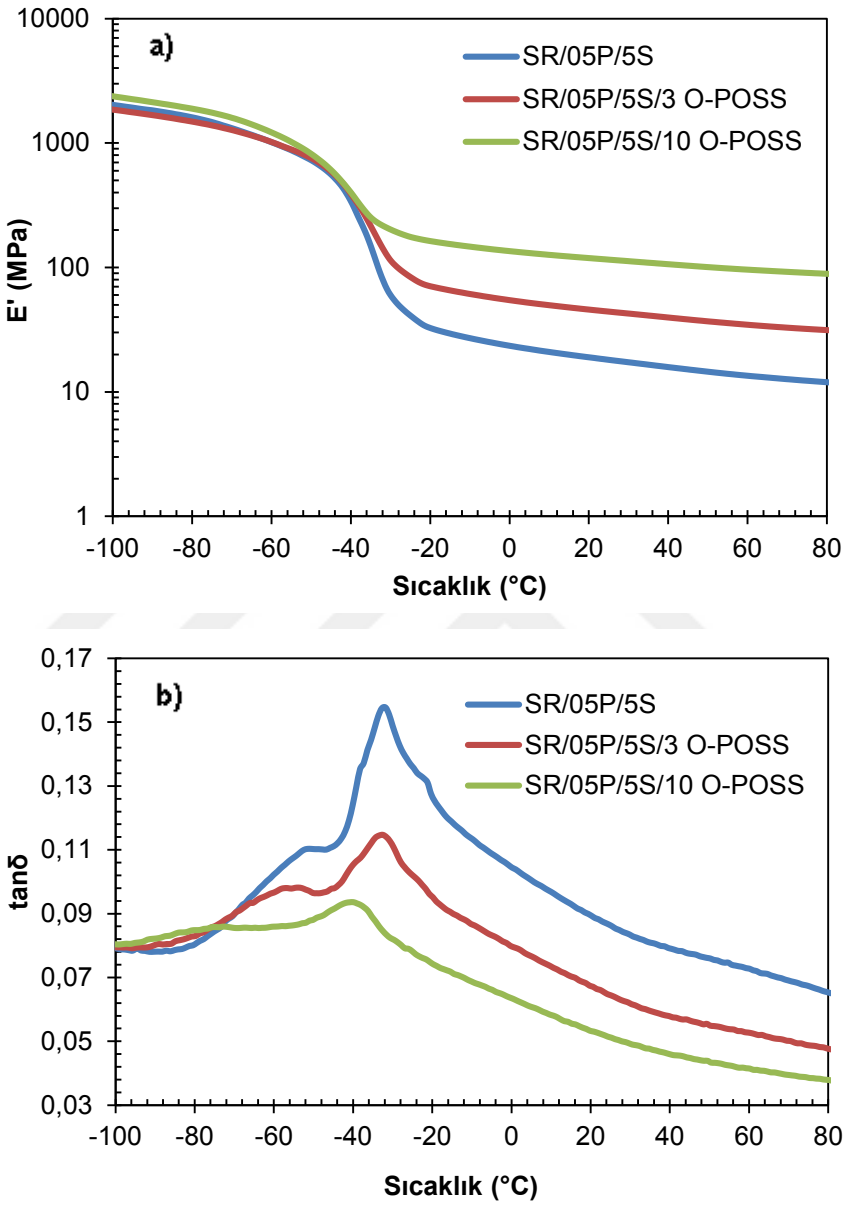
SR kompozitlerinin dinamik mekanik özellikleri DMA ile incelenmiştir. Depo modülü ve kayıp faktörüne (tanδ) ait spekturumlar Şekil 4.14, 4.15 ve 4.16'da gösterilmektedir.

Silikon kauçuğun ana zincirini oluşturan esnek -Si-O- bağları sebebiyle malzemenin camsı geçiş sıcaklığı -120°C' nin altındadır. Bu nedenle analiz sadece camsı geçiş sıcaklığının hemen üzerinde kauçuk bölgesinden (rubbery plateau) başlayıp erime akış bölgesine (melt flow region) doğru gerçekleştirilmiştir. Kauçuk bölgesinde, SR/O-POSS ve SR/M-POSS kompozitlerinin depo modülü referansa kıyasla artış göstermektedir (Şekil 4.14a, 4.15a). Bu iki POSS türleri kıyaslandığında, en yüksek artışın O-POSS içeren SR kompozitlerinde elde edildiği görülmektedir. Depo modülündeki yükseliş POSS miktarı ile orantılı olarak silikon zincir hareketliliğin kısıtlanması sonucu rijitliğin artışından kaynaklanmaktadır. SR/OM-POSS kompozitlerine bakıldığında, 3 phr OM-POSS içeren kompozitin depo modülü referans ile hemen hemen aynı iken OM-POSS miktarının artışı ile depo modülünün bir miktar arttığı görülmektedir (Şekil 4.16a). Bu eğilim rijitliğin bir miktar arttığını gösterse de diğer POSS türlerine kıyasla OM-POSS'un çapraz bağ yoğunluğunda düşüşe sebep olması bu etkiyi azaltmaktadır.

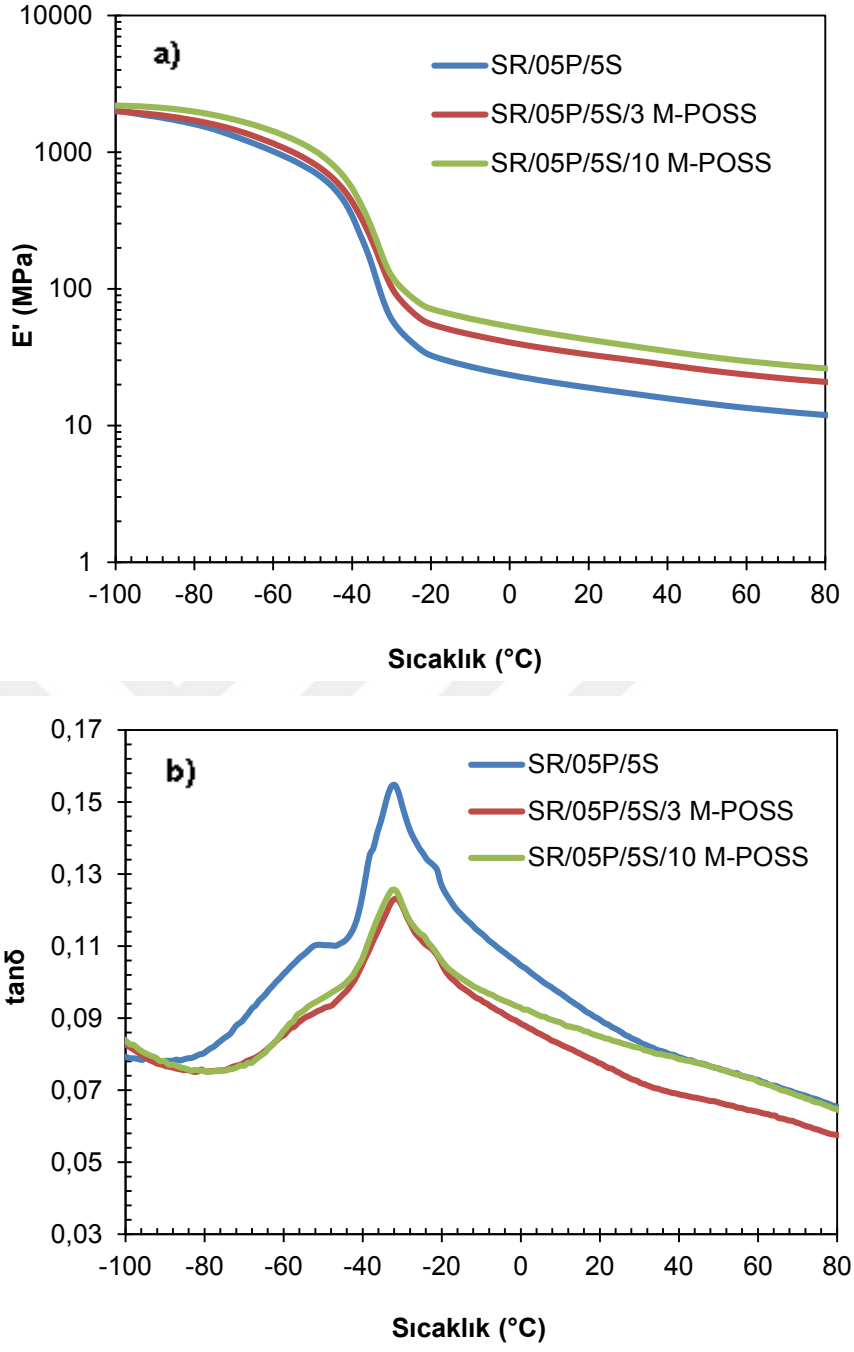
Düşük sıcaklıklarda kauçukların rijitliğine ilişkin temel olaylar ikinci derece geçişler [159] ve kristalizasyondur [160]. Silikon kauçuk zincir düzenliliği ve çaprazbağ derecesine bağlı olarak hem çapraz bağlı hem de çapraz bağlanmamış formda kristallenebilir. Bu kristallerin erimesi DMA veya DSC ile izlenebilmektedir. Şekil 4.14b, 4.15b ve 4.16b'de referans ve seçilmiş kompozitlere ait tanδ spektrumu gösterilmektedir. -100°C and 0°C arasında görülen relaksasyon tepeleri silikon kristallerinin erimesine karşılık gelmektedir [161]. Referans karışımın -54°C ve -32°C'de olmak üzere iki geçiş sergilediği görülmektedir. POSS varlığında SR' ye ait ikinci tepe noktasında önemli değişiklikler olmazken, 10 phr O-POSS ve tüm yükleme oranlarında OM-POSS içeren kompozitlerde ilk geçiş daha düşük sıcaklıklara kaymaktadır. Bu kayma geçiş sıcaklığındaki değişime bağlanabilir. Geçiş sıcaklıklarındaki değişim ise nanoparçacıkların sebep olduğu konformasyonel değişimler ve kristal yapıdaki düzensizliklerden kaynaklanmaktadır.

Silikon kauçuğun soğuk toleransı camsı geçiş sıcaklığı, PDMS molekül zincirinin düzenliliği ve esnekliği ile belirlenen düşük kristallenme sıcaklığı ile ilişkilidir.

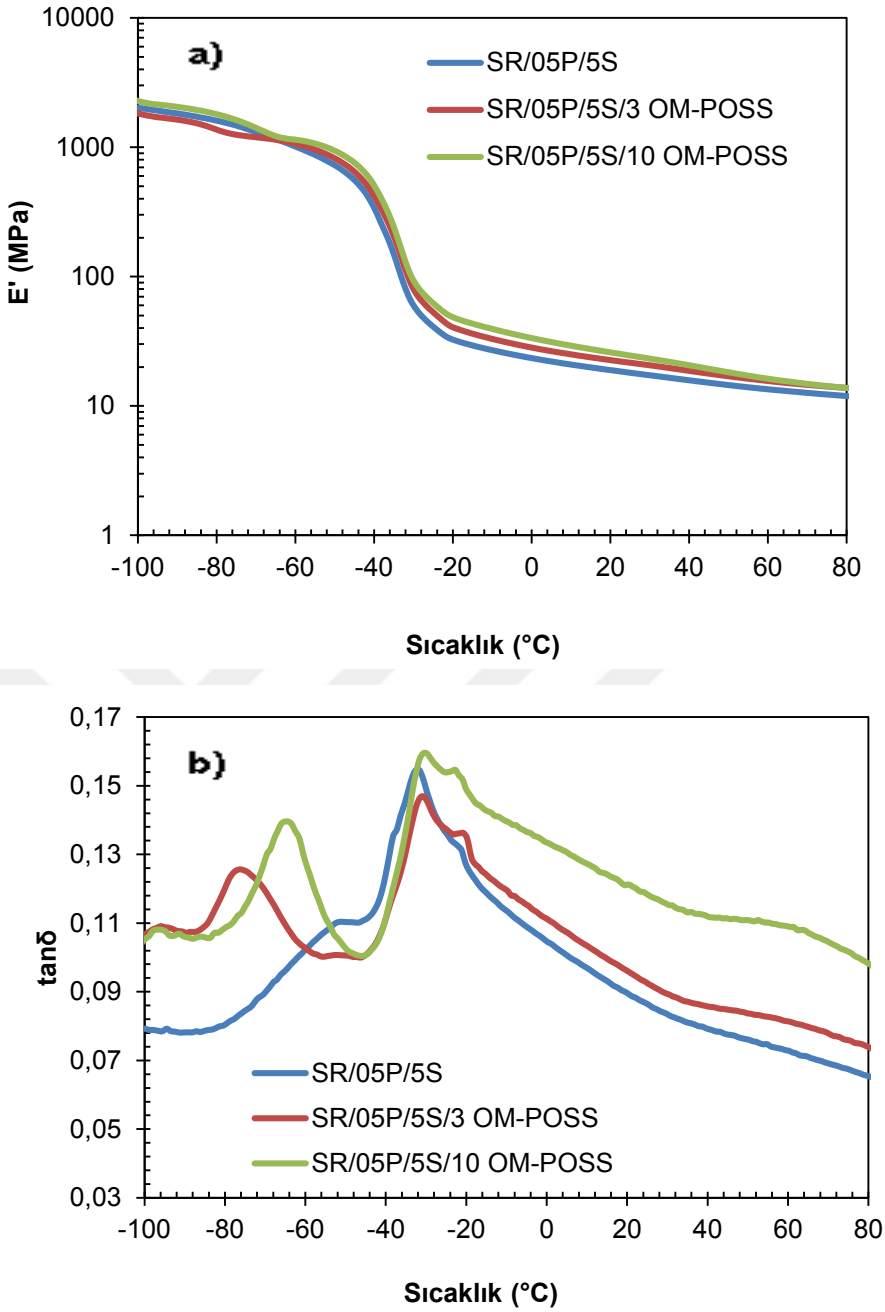
PDMS'in molekül zincirinin yapısına büyük moleküler birimler katarak düzenliliğini bozmak kristalizasyon işleminin engellenmesine sebep olur ve böylelikle SR'nin soğuk dayanımı iyileştirilebilir [162].



Şekil 4.14. Referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin a) Depo modülü ve b) tanδ spekturumları



Şekil 4.15. Referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin a) Depo modülü ve b) tanδ spekturumları

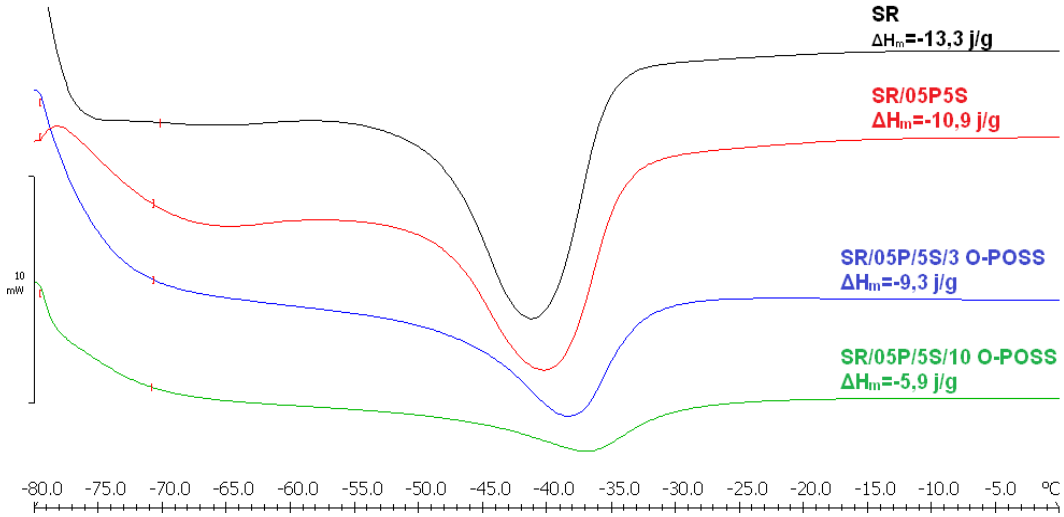


Şekil 4.16. Referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin a) Depo modülü ve b) tanδ spekturumları

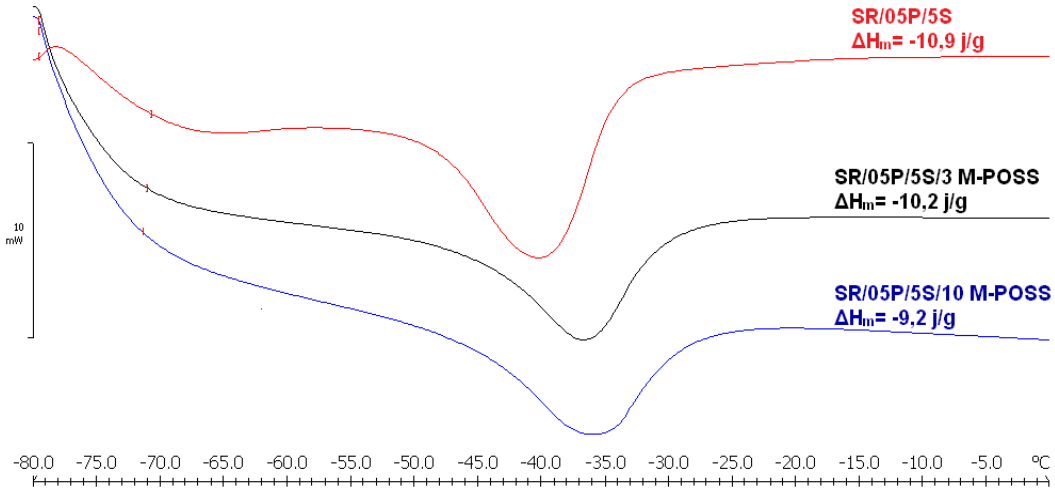
SR, referans ve SR/POSS kompozitlerinin DSC ısıtma termogramları Şekil 4.17, 4.18 ve 4.19'da gösterilmektedir. Bu aşamada örnekler öncelikle -80°C'ye soğutulmuş ve ardından 10°C/dak hızla oda sıcaklığına ısıtılmıştır. Yapısında çapraz bağlar olmasına rağmen sahip olduğu yüksek molekül ağırlığından dolayı SR'nin çapraz bağ noktaları arasında kalan bölgelerde kristallenme görülebilmektedir. DSC termogramlarında -50°C ile -35°C arasında gözüken endotermler bu kristallerin erimesine karşılık gelmektedir. DMA analizinde

gözlemlenen ilk geçiş ise teknik farklılıklar sebebiyle DSC analizinde görülmemektedir. Termogramlarda pişmemiş SR ve referansın erime noktaları değişmemektedir. SR/O-POSS ve SR/M-POSS endotermleri incelendiğinde POSS içeriğinin artışı ile erime noktasının referansa kıyasla daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir (Şekil 4.17 ve 4.18). Bu bulgu doğrultusunda O-POSS ve M-POSS'un daha mükemmel kristal oluşumuna sebep olduğu söylenebilir. Diğer yandan 3 phr OM-POSS içeren kompozitin erime noktası referans ile aynı iken, OM-POSS miktarı 10 phr olduğu durumda erime sıcaklığı ortalama 5°C düşüş sergilemektedir (Şekil 4.19). Bu kristal büyümesini ve mükemmelliğini kısıtlayan kimyasal veya fiziksel olarak bağlanmış OM-POSS partikülleri ile ilişkili olabilir.

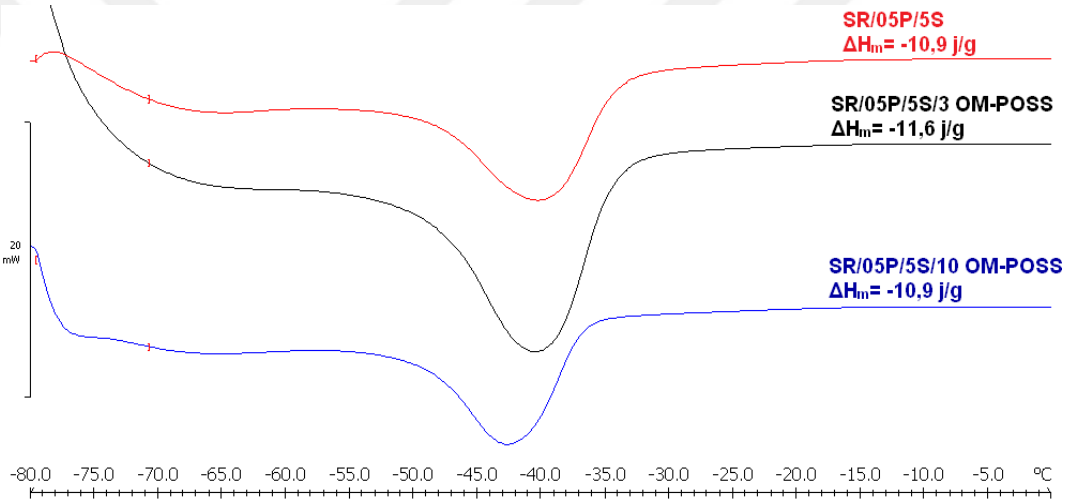
Kristallenme derecesi spesifik erime entalpisine karşılık gelen DSC eğrisi altında kalan alan ile orantılıdır. Her bir kompozitin entalpi (ΔH_m) değerleri ilgili şekil üzerinde gösterilmektedir. En yüksek kristalinitenin pişmemiş (uncrosslinked) SR'de elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.17). Karıştırma (compounding) ve çapraz bağlanma prosesinin kristallenme derecesi azalttığı referansın sahip olduğu değerden anlaşılmaktadır. Sisteme O-POSS ve M-POSS girdiğinde, tüm yükleme oranlarında kristalinitenin azaldığı entalpi değerlerinden görülmektedir. Diğer yandan düşük yükleme oranında OM-POSS erime entalpisini arttırırken yükleme oranı 10 phr olduğunda kompozitin entalpi değeri referans ile aynı değere sahip olmaktadır. Kristalinitedeki bu düşüş POSS taneciklerinin zincir hareketliliğini engellemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.17. SR, referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin DSC termogramları



Şekil 4.18. Referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin DSC termogramları



Şekil 4.19. Referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin DSC termogramları

4.2.6. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi

Seçilmiş örneklerin çaprazbağ yoğunluklarının belirlenmesi amacıyla şişme testi gerçekleştirilmiş ve çaprazbağ yoğunlukları (v_e) hesaplanmıştır.

Referans ve POSS içeren kompozitlere ait M_c ve v_e değerleri Tablo 4.7'de gösterilmektedir. M_c değerlerine bakıldığında örneklerin çapraz bağ noktaları arasındaki ortalama molekül ağırlığının farklılık gösterdiği görülmektedir. Referansın M_c değeri 498 g/mol iken O-POSS ve M-POSS içeren kompozitlerde bu değer düşüş sergilemiştir. Bu eğilim v_e değerlerinden de anlaşılabileceği gibi çapraz bağ yoğunluğunun artışının ve polimer molekülleri arasındaki serbest hacmin azalmasının bir göstegesidir. Aynı zamanda O-POSS ve M-POSS miktarının artışı ile orantılı olarak çapraz bağ yoğunluğu artmaktadır. Çapraz bağ yoğunluğundaki bu

artış POSS partikülleri ve matris arasındaki güçlü arayüzey etkileşimleri üzerinden elastomer molekül zincirlerindeki fiziksel ve kimyasal çapraz bağların oluşumunu desteklemektedir [163-165]. Diğer yandan OM-POSS içeren kompozitlerde ise çapraz bağ yoğunluğunun düştüğü görülmektedir. OM-POSS'un sahip olduğu bu özelliğin reolojik ve mekanik özellikler üzerine etkisi ilgili bölümlerde tartışılmıştır.

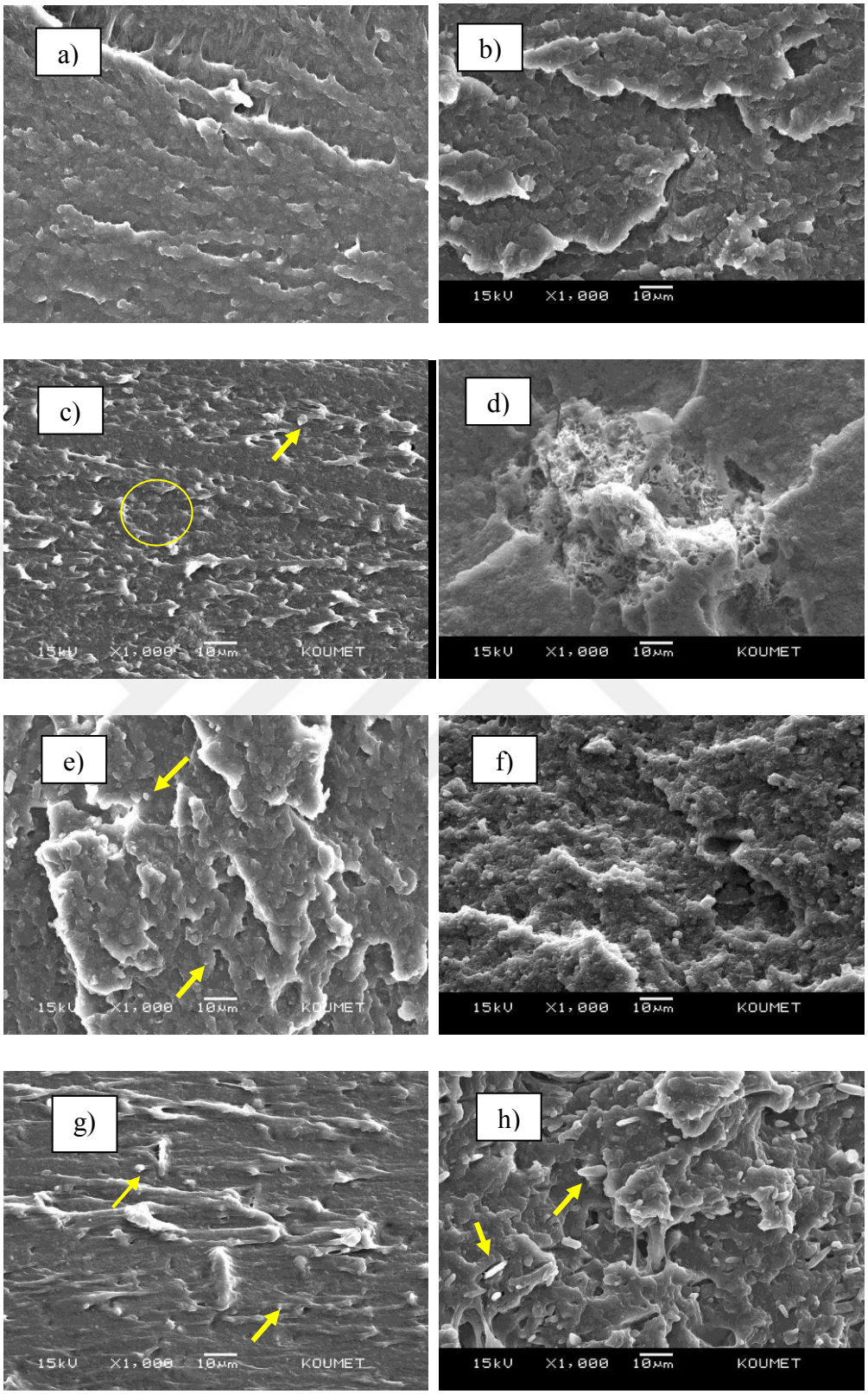
Tablo 4.7. Referans ve seçilmiş kompozitlerin şişme testi sonuçları

Malzeme	W_0 (g)	ρ (g/cm^3)	W_s (g)	φ (%)	M_c (g/mol)	v_e x 10^{-3} (mol/cm^3)
SR/05P/5S	4,977	1,192	10,685	38,8	499	2,4
SR/05P/5S/3 O-POSS	4,708	1,227	8,511	46,6	336	3,6
SR/05P/5S/10 O-POSS	4,880	1,165	7,536	57,7	186	6,3
SR/05P/5S/3 M-POSS	4,779	1,135	9,498	43,6	365	3,1
SR/05P/5S/10 M-POSS	5,275	1,197	9,868	45,4	350	3,4
SR/05P/5S/3 OM-POSS	5,329	1,225	11,878	36,5	584	2,1
SR/05P/5S/10 OM-POSS	5,184	1,254	11,562	35,9	619	2,0

4.2.7. Kırılma ve faz morfolojisi

Hazırlanan silikon esaslı harmanların kırılma yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.20a-h'de çapraz bağlanmış silikon, referans karışım ve 3-10 phr POSS içeren SR kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri gösterilmektedir. SR/05P karışımında daha düz, paralel çatlakların yer aldığı bir yüzey morfolojisi görülmektedir. Referans karışımda ise kırılma nispeten daha dolambaçlı bir şekildedir (Şekil 4.20b). Genel olarak bakıldığında SR/POSS kompozitlerinde çok az sayıda mikron boyutlarında küresel POSS taneciğine rastlanmıştır (Şekil 4.20c-h). Bu doğrultuda POSS taneciklerinin SR içinde iyi dağıldığı söylenebilir [166]. Detaylı olarak incelendiğinde 3 phr POSS içeren SR kompozitlerinde tane büyüklüğü 1 – 2 mikron olan POSS'ların yanı sıra tane büyüklükleri nanometre seviyesinde olan taneciklere de rastlanmaktadır (Şekil 4.20c, e ve g). Bu gözlem tüm POSS türleri için geçerlidir. POSS içeriğinin artması durumunda parçacıkların bir araya gelme eğilimi sergilediği ve boyutlarının arttığı görülmektedir. Örneğin, SR/O-POSS sisteminde tane büyüklüğü 50 mikron olan O-POSS parçacığı göze çarpmaktadır ki bu da O-POSS'un yüksek yükleme oranlarına çıkıldığında kendi içinde mikron boyutlu küresel kümeler halinde dağıldığını göstermektedir [104, 120, 152, 167, 168]. Diğer yandan M-POSS'un yüksek yükleme oranında matris içindeki tane büyüklüğü 2 – 8

mikron civarında iken, OM-POSS tanecikleri diğer POSS türlerinden farklı olarak matris içinde elyafımsı şekilde olduğu görülmektedir (Şekil 4.20h). O-POSS ve M-POSS içeren kompozitlerde referans örneğe benzer bir yapı göze çarpmakla birlikte, çatlakların nispeten kısaldığı görülmektedir. Çekme testi sonucunda gözlemlenen OM-POSS'un plastikleştirici etkisi SEM görüntüsü ile de desteklenmiştir. Kopma sonrası yüzeyde uzamış yapılar görülmektedir (Şekil 4.20g). SEM analizi sonucunda POSS tanecikleri ve silikon arasındaki ara yüzey etkileşiminin iyi olduğu tespit edilmiştir.

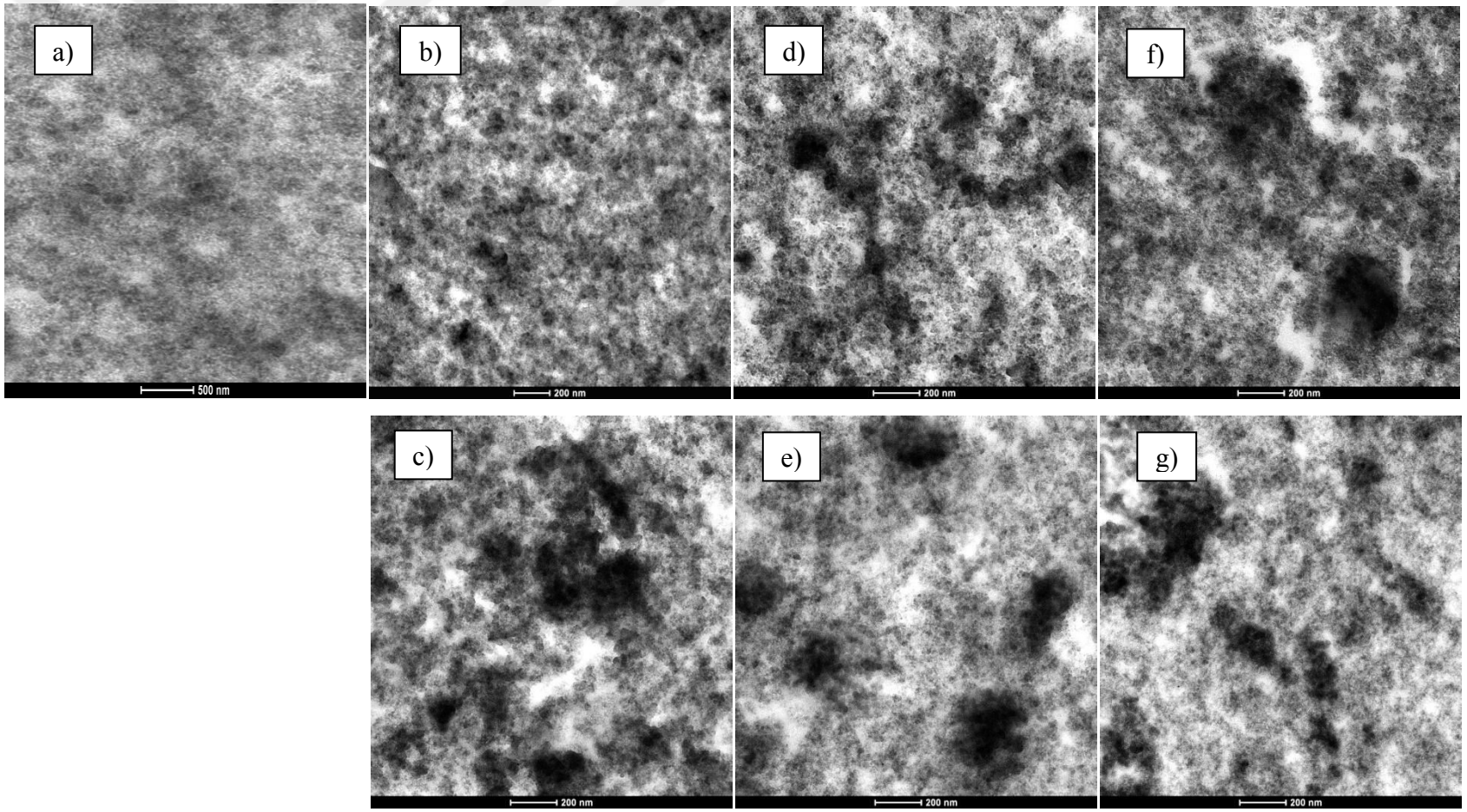


Şekil 4.20. Silikon esaslı kompozitlerin kırılma yüzey morfolojileri: a)SR/05P, b)SR/05P/5S, c)SR/05P/5S/3OPOSS, d)SR/05P/5S/10OPOSS, e)SR/05P/5S/3MPOSS, f)SR/05P/5S/10MPOSS, g)SR/05P/5S/3OMPOSS, h)SR/05P/5S/10OMPOSS (x1000, Skala:10 µm)

Hazırlanan silikon esaslı harmanlarda POSS dağılımının nanometre seviyesinde incelenebilmesi amacıyla TEM analizi yapılmıştır. Şekil 4.21'de referans, 3 phr ve 10 phr POSS içeren SR kompozitlerinin TEM fotoğrafları görülmektedir.

Referans karışımda silika tanelerinin dağılımının oldukça homojen gerçekleştiği Şekil 4.21a'dan anlaşılmaktadır. POSS içeren karışımlarda ise POSS ilavesi ile POSS türünden bağımsız olarak seyrek olarak görülen siyah topaklanmalara rastlanılmaktadır. Bu topaklanmaların önde gelen sebebi, matris ile POSS tanecikleri arasındaki polarite farkıdır. Ayrıca çapraz bağlanma sırasında POSS taneciklerinin DCP ile etkileşerek kendi aralarında da çapraz bağlanmaları gerçekleştirebilme olasılıkları da göz önüne alınmaktadır [28, 169, 170].

Düşük POSS yükleme oranlarına sahip SR/POSS kompozitlerinde, çok az sayıda küçük topak bulunurken, matris içinde 30 – 100 nm boyutlarındadağılan POSS taneciklerine de rastlanmıştır (Şekil 4.21b, d ve f). O-POSS ile hazırlanmış SR kompozitinde dağılımın diğer türlere göre özellikle düşük yükleme oranlarında daha iyi olduğu görülmektedir. Yüksek yükleme oranına (Şekil 4.21c, e ve f) çıkıldığında, tüm POSS türlerinde topak (agregat) büyüklüklerinin arttığı ve parçacıkların topaklanma eğilimi sergilediği göze çarpmaktadır [100, 127, 153]. Bununla birlikte topak boyutları POSS türüne göre farklılık gösterirken en büyüğünün 250 nm civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21. SR/05P/5S/POSS esaslı kompozitlerin TEM görüntüleri: a) SR/05P/5S (Referans) (Skala: 500 nm), b)SR/05P/5S/3OPOSS, c)SR/05P/5S/10OPOSS, d)SR/05P/5S/3MPOSS, e)SR/05P/5S/10MPOSS, f)SR/05P/5S/3OMPOSS, g)SR/05P/5S/10OMPOSS (Skala:200 nm)

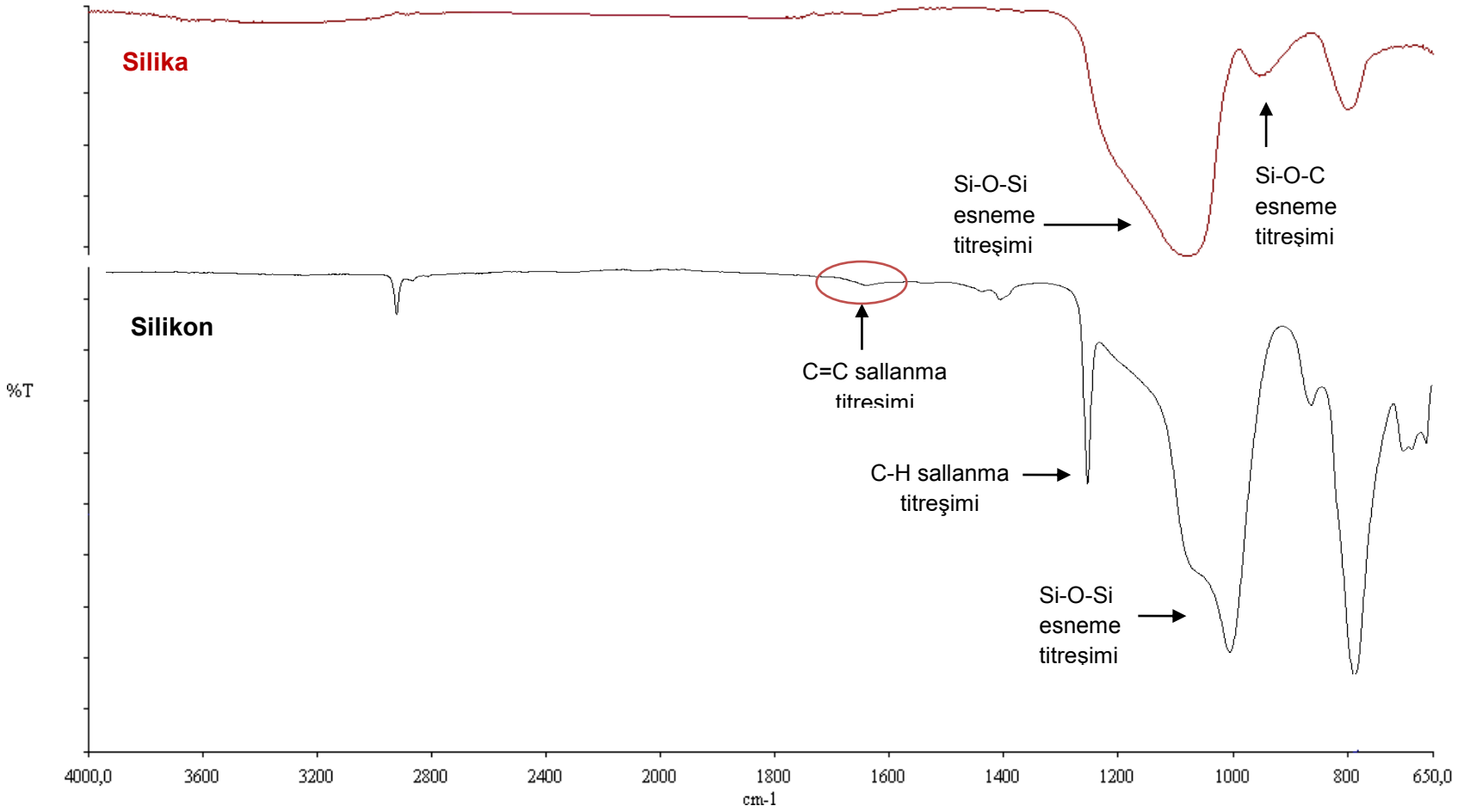
4.2.8. FTIR analizleri

Çapraz bağlanma sırasında gerçekleşen yapısal değişikliklerin incelenmesi amacı ile FTIR analizi yapılmıştır. POSS'ların çapraz bağlanma reaksiyonuna katılıp katılmadığının belirlenebilmesi için %3 DCP ve %50 POSS içeren model karışımlar hazırlanmıştır.

Çalışmada kullanılan silikon kauçuk ve silikaya ait FTIR spekturumları Şekil 4.22'de verilmiştir. Silikanın spektrumunda 1078 cm^{-1}, 954 cm^{-1} ve 797 cm^{-1}'de görülen absorpsiyon bantları ve silikon kauçuğun spektrumunda 2959 cm^{-1}, 1650 cm^{-1}, 1259 cm^{-1} ve 1008 cm^{-1}'de ön plana çıkan absorpsiyon bantlarına ait titreşim türleri Tablo 4.8'de açıklanmaktadır. Silika spektrumunda karbona bağlı grupların absorpsiyon bantlarına rastlanmış olmasının sebebi kullanılan silikanın yüzeyinin silan bağlayıcılar ile modifiye edilmiş olmasıdır. Silikonda ise C=C esneme titreşimine ait absorpsiyon bandı, yapı içinde vinil metil gruplarının olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.8. Silikon ve silika için FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Madde	Dalga sayısı (cm-1)	Titreşim türü
Silikon kauçuk	2959	C-H esneme titreşimi
	1650	C=C esneme titreşimi
	1529	C-H deformasyon titreşimi
	1008	Si-O-Si esneme titreşimi
Silika	1078	Si-O-Si esneme titreşimi
	954	Si-O-C esneme titreşimi
	797	$-CH_2$ makaslama titreşimi

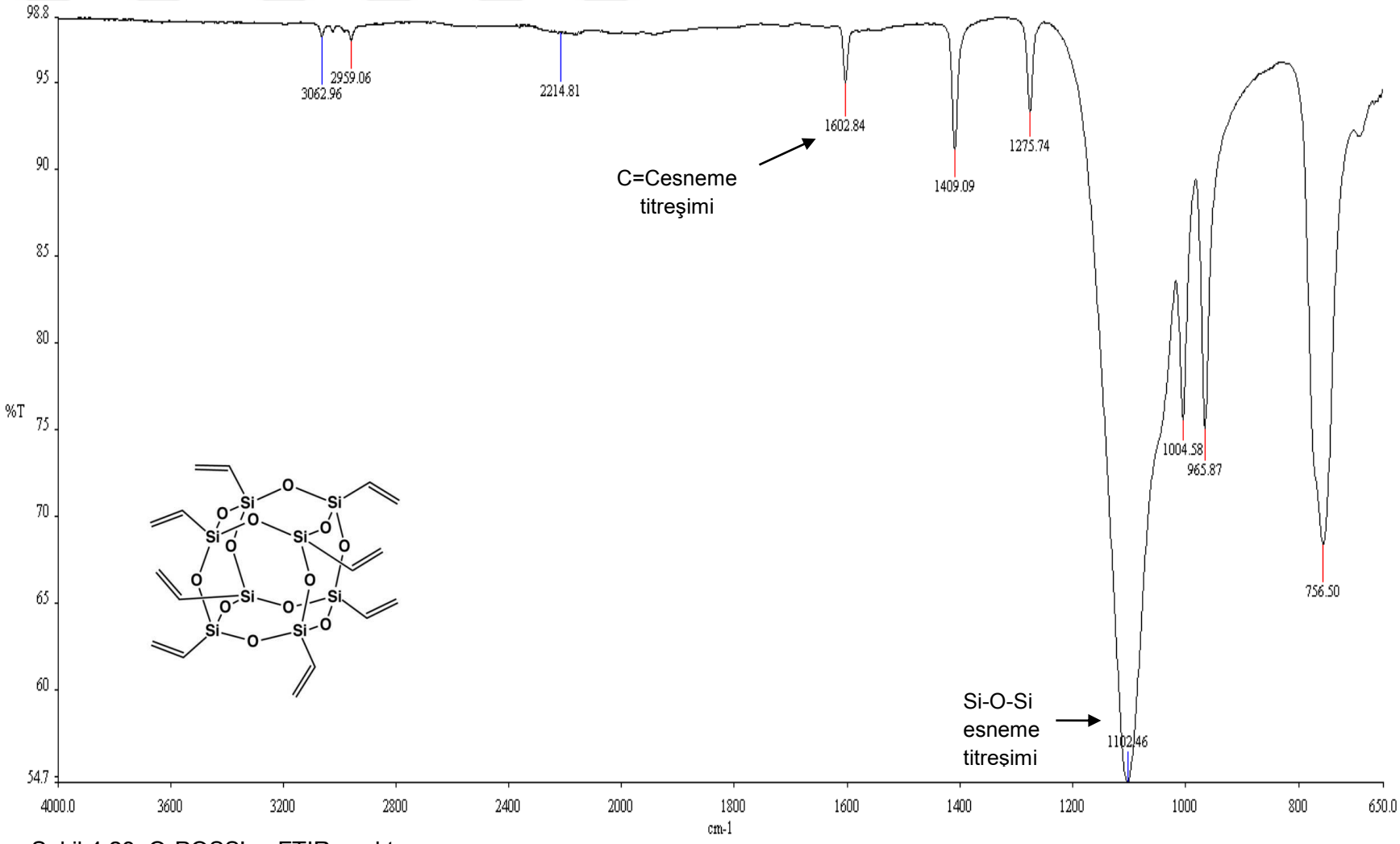


Şekil 4.22. Silikon ve silikanın FTIR spekturumları

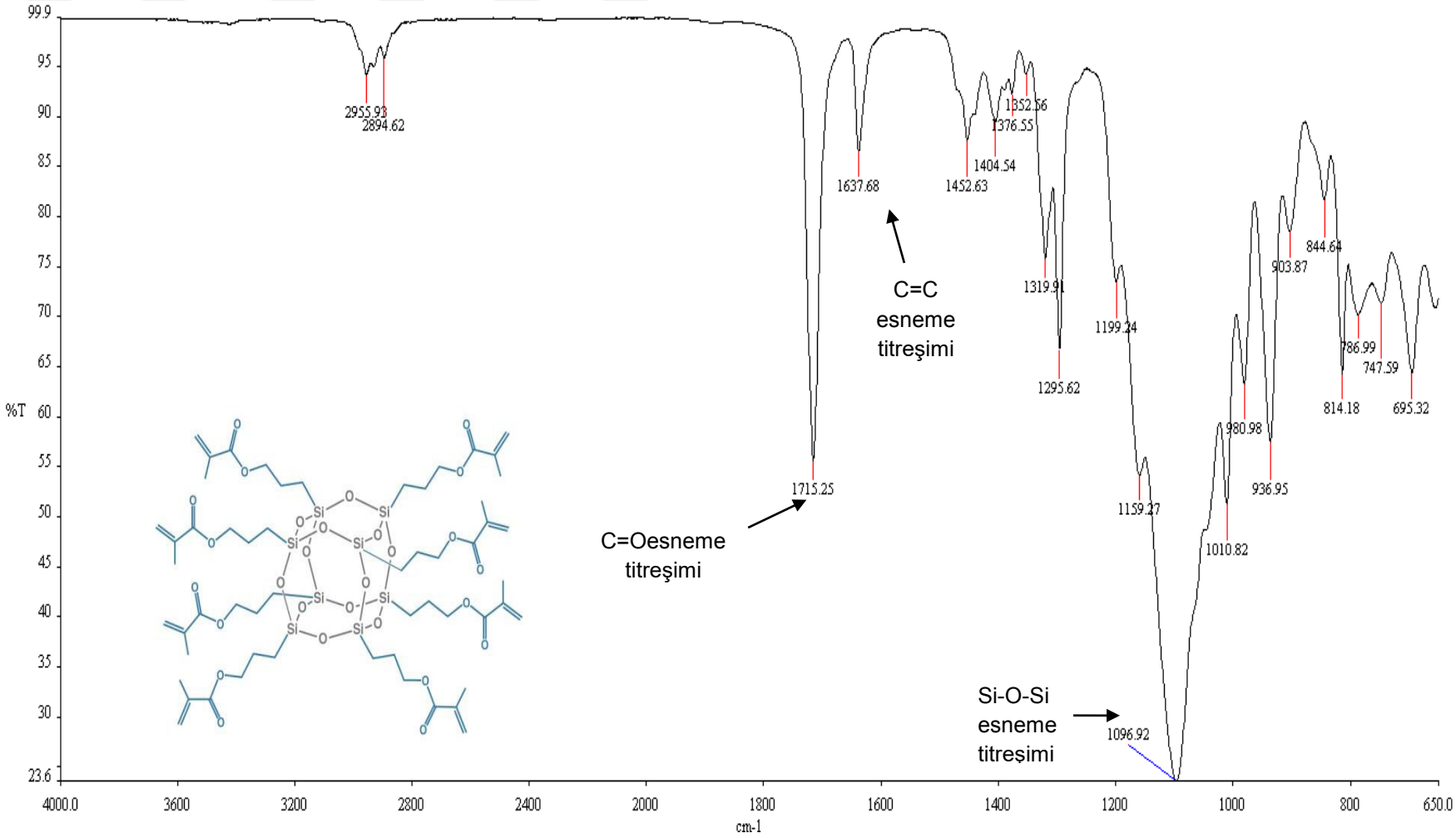
O-POSS'un spekturumunda (Şekil 4.23) 1602 cm^{-1}, 1409 cm^{-1}, 1275 cm^{-1}, 1102 ve 1004cm^{-1}, 965 cm^{-1} ve 756 cm^{-1}'de görülen spesifik absorpsiyon bantları, M-POSS'un FTIR spekturumunda (Şekil 4.24) ön çıkan absorpsiyon bantları ve OM-POSS'un yapısında bulunan spesifik yapıların absorpsiyon bantlarına(Şekil 4.25) ait titreşim türleri Tablo 4.9'da açıklanmaktadır.

Tablo 4.9. POSS'ların FTIR analizinde elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

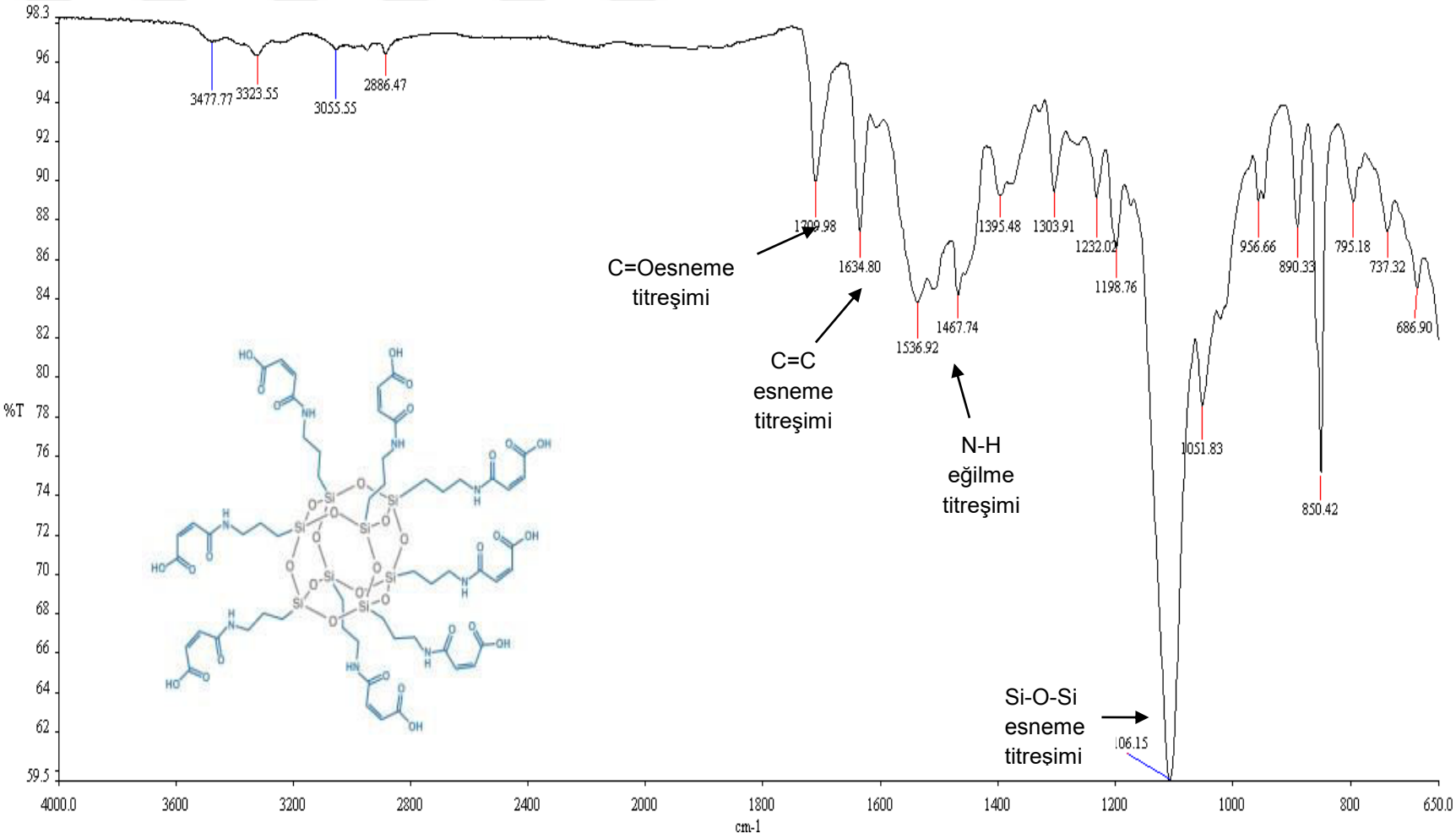
Madde	Dalga sayısı (cm-1)	Titreşim türü
O-POSS	1602	C=C esneme titreşimi
	1409	CH_2 düzlem içi yana sallanma titreşimi
	1275	C-H sallanma titreşimi
	1102 - 1004	Si-O-Si esneme titreşimi
	965	CH_2 düzlem dışı öne-arkaya sallanma titreşimi
	756	CH_2 düzlem içi makaslama titreşimi
M-POSS	1715	C=O esneme titreşimi
	1637	C=C esneme titreşimi
	1452	CH_2 sallanma titreşimi
	1404	C-H öne-arkaya sallanma titreşimi
	1319 - 1295	CH_2 düzlem içi sallanma titreşimi
	1096	Si-O-Si esneme titreşimi
	980	C-O esneme titreşimi
OM-POSS	1709	C=O esneme titreşimi
	1634	C=C esneme titreşimi
	1536	N-H eğilme titreşimi
	1395	O-H sallanma titreşimi
	1106	Si-O-Si esneme titreşimi



Şekil 4.23. O-POSS'un FTIR spekturumu

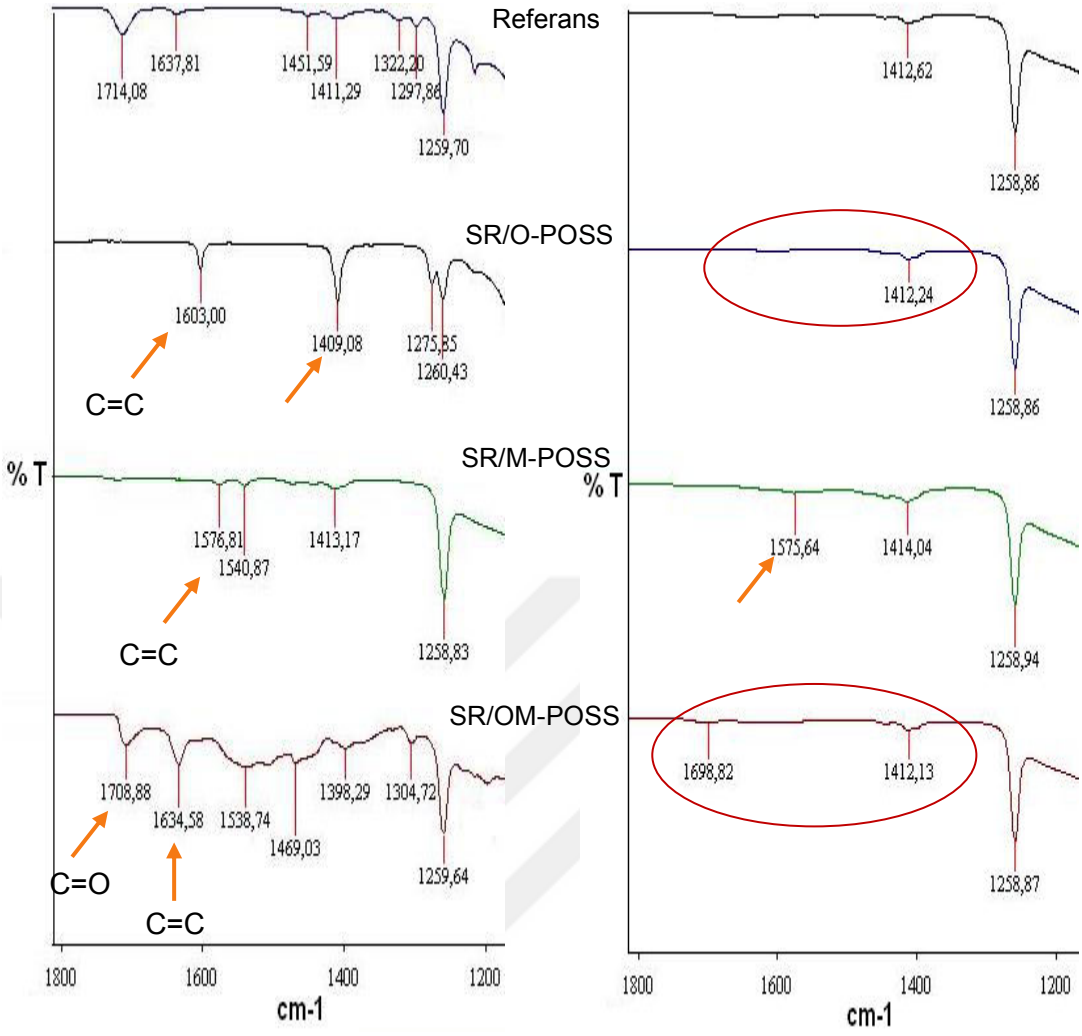


Şekil 4.24. M-POSS'un FTIR spekturumu



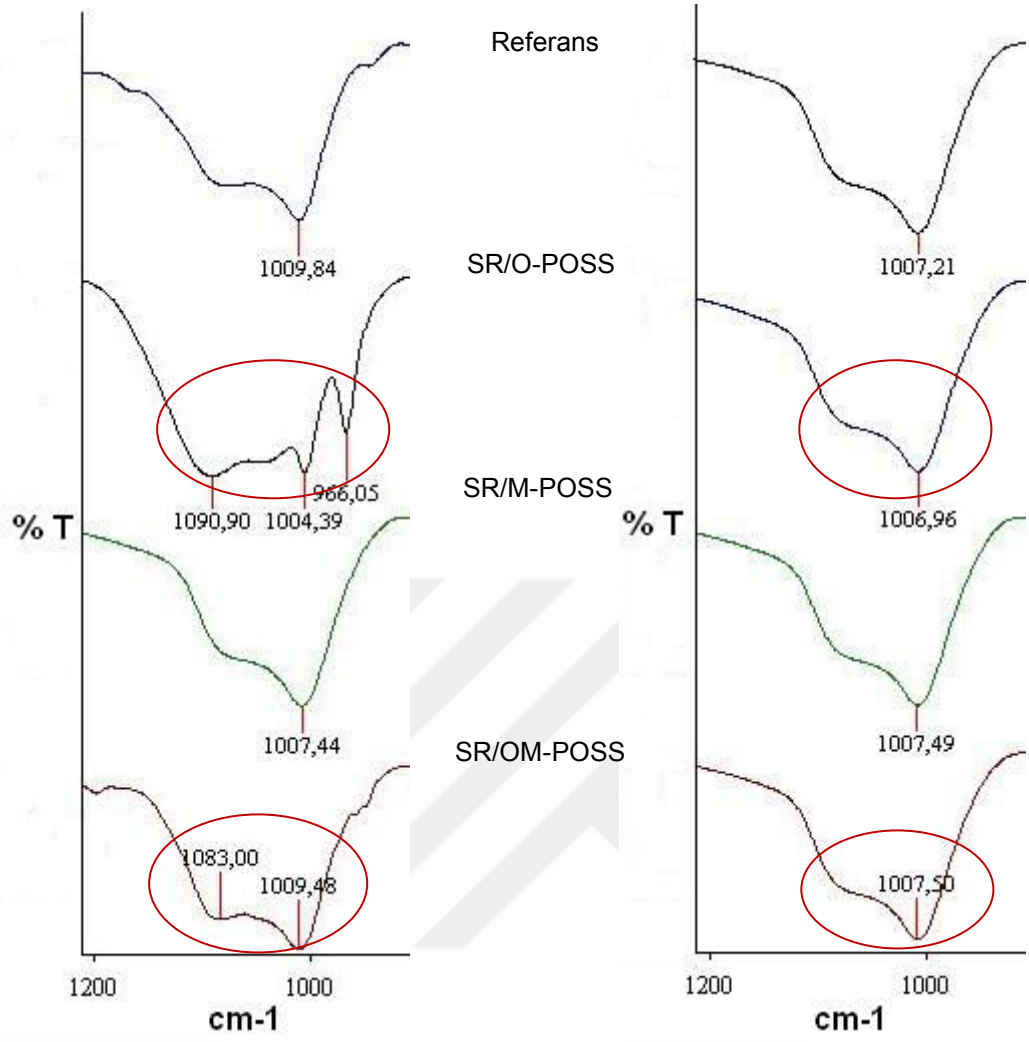
Şekil 4.25. OM-POSS'un FTIR spekturumu

Çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında kullanılan POSS türlerinin bağ yapısı üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla karışımların pişirilme öncesi ve sonrası spekturumları çekilmiştir. Kompozitlerin pişmesi ardından elde edilen spektrumda 1700 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasında ve 900 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasında yapısal değişimler görülmektedir (Şekil 4.26 ve 4.27). Değişikliğin meydana geldiği 1700-1200 cm^{-1}aralığına odaklanıldığında, SR/O-POSS kompozitine ait spektrumda pişme öncesi 1603 cm^{-1}'de görülen C=C grubuna ait esneme titreşiminden kaynaklanan bandın pişme sonrası tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.26). Bu bandın kaybolması aynı zamanda O-POSS'un SR ana zincirine bağlandığının göstergesidir [154]. Diğer yandan M-POSS içeren kompozite ait spekturumda pişme öncesi 1576 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1}' de görülen C=C esneme titreşimlerinin pişme sonrası yok olduğu görülmüştür. Bu eğilim M-POSS'un yapısındaki C=C bağlarının Si-O-Si zincirine bağlanması sonucu oluşan moleküler içi etkileşimden kaynaklanmaktadır [100, 154]. OM-POSS içeren kompozitin yapısındaki C=O (1708 cm^{-1}), C=C (1634 cm^{-1}) ve N-H (1469-1538 cm^{-1}) bağına ait absorpsiyon bantları ise pişirme sonrası yok olmuşlardır. Burada C=C pikinin ortadan kaybolması OM-POSS'un SR ile çapraz bağlanmasından kaynaklanırken, C=O pikinin ortadan kaybolması ise kompozitlerin pişirme sıcaklığında bu grubun bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu bulgu Bölüm 4.2.9'da TGA analizi sonuçlarında tartışılmaktadır. Bunun yanı sıra OM-POSS'un yapısındaki N-H bağına ait pikin pişme sonrası ortadan kaybolması yine OM-POSS'un yapısında bulunan karboksilik asit grupları ile sekonder amin grupları arasındaki olası çapraz bağlanmayı kuvvetlendirmektedir [171] (Şekil 4.26). 1200 cm^{-1} - 900 cm^{-1}aralığında ise Si-O-Si bağları üzerinden oluşan değişiklikler dikkat çekmektedir (Şekil 4.27). Bu noktada M-POSS içeren kompozite ait absorpsiyon bandında büyük bir değişiklik gözlemlenmezken, O-POSS içeren kompozitin pişirme öncesi 1090 cm^{-1}'de sahip olduğu Si-O-Si asimetrik esneme titreşimi bandı pişirme sonrası 1011 cm^{-1} simetrik esneme titreşimi bandına kaymıştır. Asimetrik esneme titreşimi bandında oluşan bu kayma SR/OM-POSS kompozitinde de görülse de SR/O-POSS kompozitinde olduğu kadar dikkat çekici değildir. C=C piklerinin kaybolması ile birlikte Si-O-Si bandında oluşan bu kaymalar POSS'ların SR'nin ağ yapısına katıldığının bir göstergesidir [101, 103, 112, 121].



(a) (b)

Şekil 4.26. 1700 cm^{-1} ve 1200 cm^{-1} arasında elde edilen spektrum a) Pişirme öncesi, b) Pişirme sonrası



(a) (b)

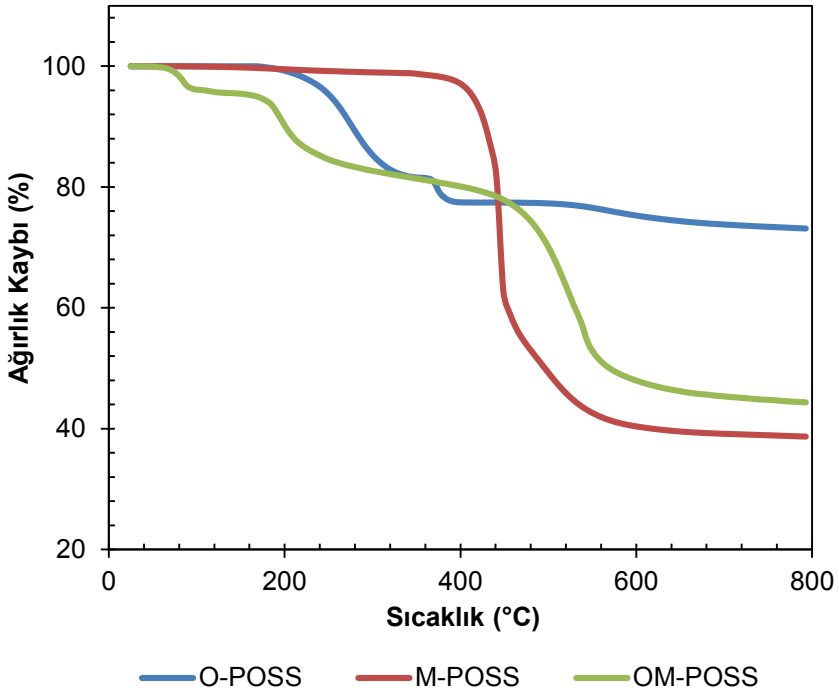
Şekil 4.27. 1200 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} arasında elde edilen spektrum a) Pişirme öncesi, b) Pişirme sonrası

4.2.9. TGA ile termal kararlılığın incelenmesi

Çalışmada kullanılan POSS türlerinin ve seçilmiş kompozitlerin termal kararlılıkları TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30'da POSS'lar ve SR/POSS kompozitlerine ait sıcaklık ile ağırlık kaybı değişimleri verilmiştir.

POSS'ların TGA termogramlarına bakıldığında M-POSS'un dekompozisyonu tek aşamada gerçekleşirken O-POSS'un iki ve OM-POSS'un üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.28). En erken bozunmaya başlayan OM-POSS'un ağırlık kaybının 100ºC'de başlaması, bu kayıpların büyük oranda absorbe edilen rutubetin uzaklaşması sonucu gerçekleştiği fikrinin oluşmasına sebep olmuştur. Bu düşünceyi doğrulamak amacıyla OM-POSS'un yapısındaki rutubet miktarı nem ölçme cihazı kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla toz halindeki OM-POSS'dan bir miktar alınarak

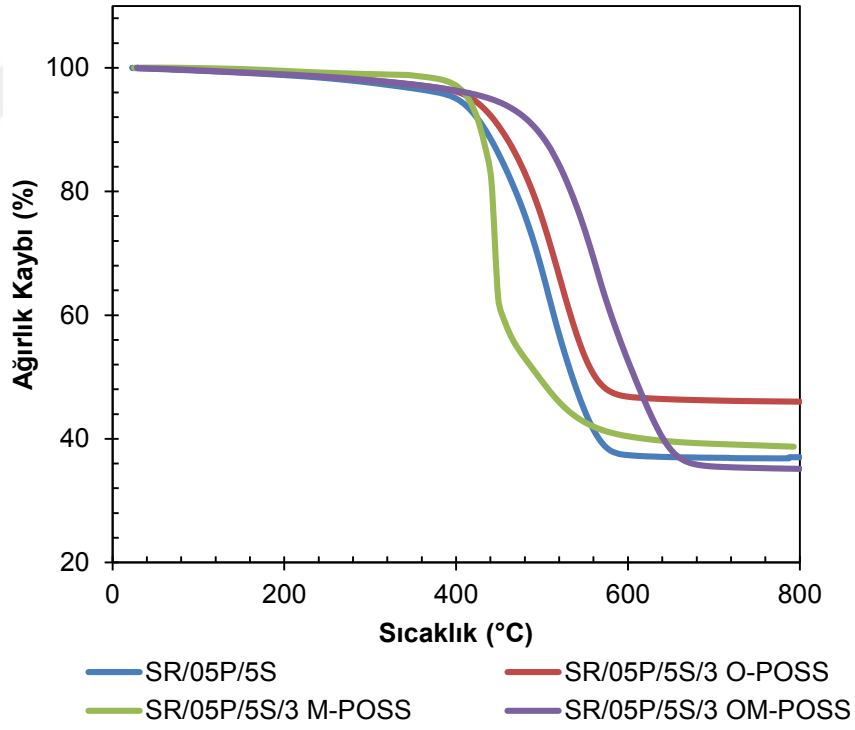
100ºC'de 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Süre sonunda OM-POSS'un ağırlığının %6,8'ini kaybettiği görülmüştür. Bu değer OM-POSS'un TGA termogramında görülen değer ile paralellik sergilemektedir. Ayrıca 100ºC ile 200ºC arasında OM-POSS'a ait bir başka bozunma basamağı görülmektedir. Bu basamak özellikle OM-POSS'un yapısındaki kararsız karbonil grubunun harman karıştırma sıcaklığı olan 160ºC'de dekompoze olarak yapıdan ayrıldığını göstermektedir [172]. Bununla birlikte, POSS'ların %5 ve 10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklık değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir. Tablo 4.10'a bakıldığında OM-POSS'un T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları diğer POSS türlerine kıyasla daha düşük iken termal dayanımı en iyi olan POSS türünün M-POSS olduğu görülmektedir. POSS'ların TGA verileri değerlendirilirken pişirme sıcaklığı olan 160ºC'deki ağırlık kayıpları düşünüldüğünde üç POSS türünün de henüz ağırlıklarının %5'ini bile kaybetmedikleri görülmektedir. Aynı zamanda POSS'ların 800ºC'deki kül kalıntısı değerleri bu parçacıkların termal dayanımlarının bir hayli yüksek olduğunu göstermektedir.



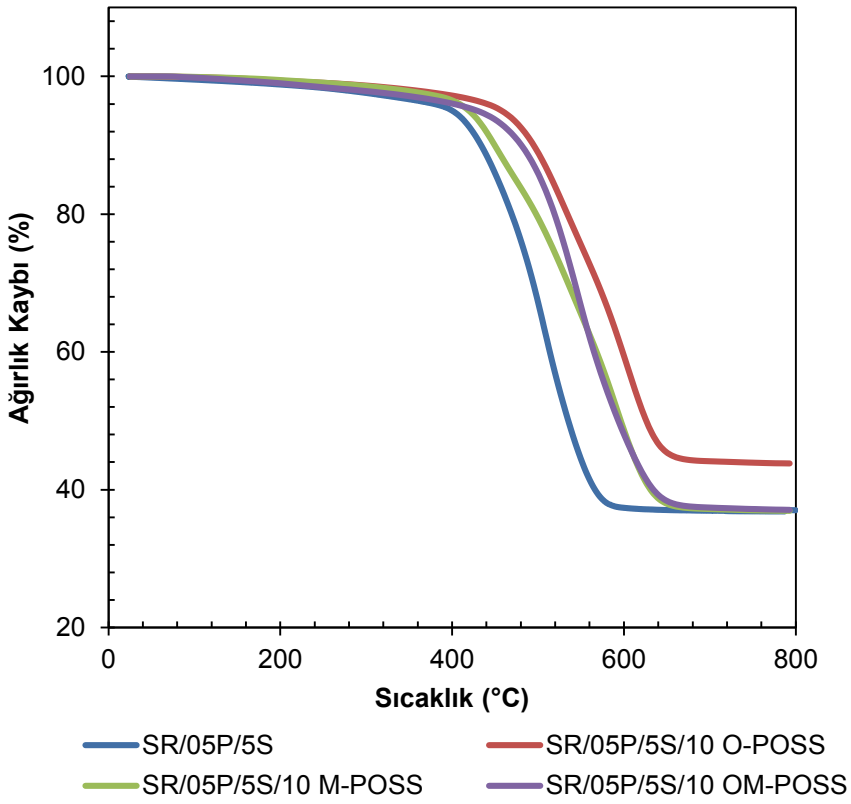
Şekil 4.28. POSS'ların TGA termogramları

Şekil 4.29 ve 4.30'da 3 phr ve 10 phr POSS ile hazırlanmış SR/POSS kompozitlerinin TGA termogramları görülmektedir. Referans ve POSS içeren kompozitlerin bozunma eğrilerine bakıldığında dekompozisyonun tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. Referans karışımın bozunma reaksiyonunun büyük kısmı 400 – 580°C arasında gerçekleşirken, 3 phr M-POSS içeren kompozit hariç

tüm kompozitlerde TGA eğrisinin daha yüksek sıcaklıkları doğru kayması POSS parçacıklarının kompozitlerin termal kararlılığını artırdığını göstermektedir. Literatürde çeşitli silikon/POSS kompozitleri ile ilgili çalışmalarda POSS'ların kompozitlerin termal kararlılığını arttırıcı etkisinden bahsedilmektedir [100, 101, 173, 174]. SR/O-POSS kompozitlerinin ağırlıkça %5 ve 10'unu kaybettiği bozunma sıcaklıkları referansa kıyasla artış sergilerken, bu artış O-POSS miktarı ile orantılı olarak değişmektedir (Tablo 4.10). Diğer yandan, referansın %37 olan kül içeriği O-POSS varlığında %46'ya ulaşmıştır. SR/M-POSS kompozitlerinde ise T_{d5} ve T_{d10} bozunma sıcaklıkları kısmı bir artış sergilerken, kül içerikleri referans ile aynı değerlere sahiptir. OM-POSS içeren kompozitlerde T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları artış göstermekle birlikte, 10 phr OM-POSS içeren kompozitde termal kararlılık artışının üç boyutlu ağ bir başka deyişle çapraz bağ yoğunluğundaki azalma sebebiyle bir miktar düştüğü söylenebilir. Ayrıca SR/M-POSS kompozitlerinde olduğu gibi SR/OM-POSS kompozitlerinin kül kalıntısı oranları referans ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 4.29. Referans ve 3 phr POSS içeren SR/POSS kompozitlerinin TGA termogramları



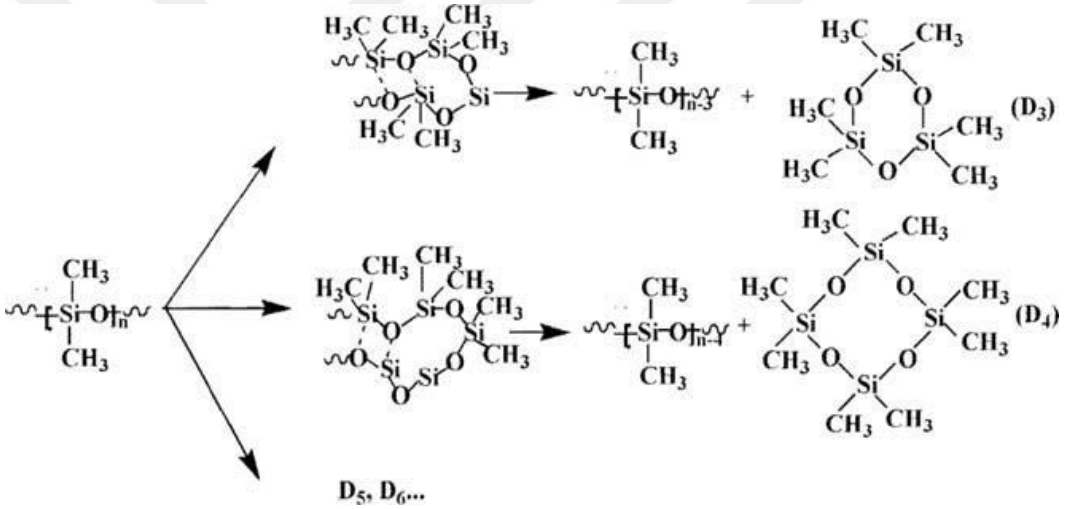
Şekil 4.30. Referans ve 3 phr POSS içeren SR/POSS kompozitlerinin TGA termogramları

Tablo 4.10. POSS, referans ve SR/POSS kompozitlerinin belirli ağırlık kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar

Malzeme	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	Kalıntı kül (%)
O-POSS	256,3	280,6	73
M-POSS	416,0	423,8	39
OM-POSS	168,9	201,0	44
SR/05P/5S	400,2	433,6	37
SR/05P/5S/3 O-POSS	418,2	452,4	46
SR/05P/5S/10 O-POSS	457,1	496,6	44
SR/05P/5S/3 M-POSS	416,8	429,7	39
SR/05P/5S/10 M-POSS	424,3	449,9	37
SR/05P/5S/3 OM-POSS	439,7	493,8	35
SR/05P/5S/10 OM-POSS	426,5	480,4	37

Matris içinde çapraz bağlı üç boyutlu ağın oluşumu ve bu ağın homojen şekilde dağılmasının yanı sıra POSS ile silikon arasındaki etkileşim termal kararlılığın attırılmasında rol oynayan önemli etkenlerdir. Oluşan bu üç boyutlu ağ yapısı PDMS

zincirinin esnekliğini azaltır ve siklik oligomerlerin oluşumunu engeller. Bu sayede termal bozunma sıcaklıklarını geciktirir. Silikon kauçuğun termal bozunma mekanizması Şekil 4.31'de gösterilmektedir. PDMS inert bir ortamda ısıtldığında depolimerizasyona uğrayarak oligomerlerine parçalanır. Bu oligomerlerin içinde tetramer (D_4) ve pentamer (D_5) gibi oligomerlerin yanında en çok bulunan ürün ise trimer siklik oligomeridir (D_3) [175]. Bu geçiş basamağı bozunma prosesi boyunca PDMS zincirinin herhangi bir noktasında oluşabilir ve bozunma arta kalan zincirin siklik oligomer oluşumuna izin vermeyecek kadar kısaldığında sona erer [176, 177]. Bu süreçte siklik geçiş basamağı hız kısıtlayıcı basamak olarak adlandırılır. Yani siklik geçiş basamağına ne kadar kolay geçilirse silikon kauçuğun termal dayanımı o kadar zayıf olur [125]. Yapılan çalışmada, özellikle SR/O-POSS ve SR/OM-POSS kompozitleri için bu etki söz konusu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.31.Silikon kauçuğun termal bozunma mekanizması [178]

4.2.10. Yağ dayanımının incelenmesi

Sıcaklık ve zaman gibi tanımlanmış koşullar altında malzemelerin sıvılarla etkileşimi hakkında bilgi edinmek için yağ dayanım ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Referans ve SR/POSS kompozitleri ASTM D471 standardı uyarınca IRM 901 referans yağı içinde 150°C'de 1 hafta bekletilmiş ve ağırlık değişimleri hesaplanmıştır. Kompozitlerin şişme dereceleri Tablo 4.11'de verilmektedir.

Tablo 4.11'de görüldüğü üzere referansın şişme derecesi % 2,8 olarak hesaplanmıştır. O-POSS içeren kompozitlerin şişme derecelerine bakıldığında tüm yükleme oranlarında referansa kıyasla daha yüksek değerler aldığı görülmektedir. Diğer yandan M-POSS düşük oranlarda kullanıldığında şişmeyi azaltmıştır. Bununla

birlikte M-POSS miktarının artışı ile şişme derecesi yükselmiş ve 10 phr içeren kompozitin şişme derecesi referanstan daha yüksek değere ulaşmıştır. Yağın içinde meydana gelen daha yüksek şişme, kauçuk matrislerin daha kuvvetli polar davranışlara sahip olmasının göstergesidir [179, 180]. Sisteme OM-POSS'un eklenmesi ile SR/05P/5S/10OM-POSS kompozitinin dışında şişme derecesi değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Literatürde de benzer şekilde, nanokil içeren kauçuk karışımlarında yüksek dolgu oranının şişme derecesini düşürdüğünden bahsedilmektedir [181, 182]. POSS türleri kıyaslandığında M-POSS'un yağ dayanımını bir miktar arttırdığı söylenebilir.

Tablo 4.11. Referans ve SR/ POSS kompozitlerinin şişme dereceleri

Malzeme	ΔM (%)
SR/05P/5S	2,8 ± 0,1
SR/05P/5S/1 O-POSS	3,0 ± 0,1
SR/05P/5S/3 O-POSS	2,9 ± 0,2
SR/05P/5S/7 O-POSS	3,5 ± 0,5
SR/05P/5S/10 O-POSS	3,2 ± 0,5
SR/05P/5S/1 M-POSS	2,1 ± 0,3
SR/05P/5S/3 M-POSS	2,5 ± 0,4
SR/05P/5S/7 M-POSS	2,6 ± 0,1
SR/05P/5S/10 M-POSS	2,9 ± 0,3
SR/05P/5S/1 OM-POSS	3,1 ± 0,2
SR/05P/5S/3 OM-POSS	3,1 ± 0,1
SR/05P/5S/7 OM-POSS	3,0 ± 0,1
SR/05P/5S/10 OM-POSS	2,4 ± 0,2

4.3. Elyaf/Matris Yapışmasının İncelenmesi

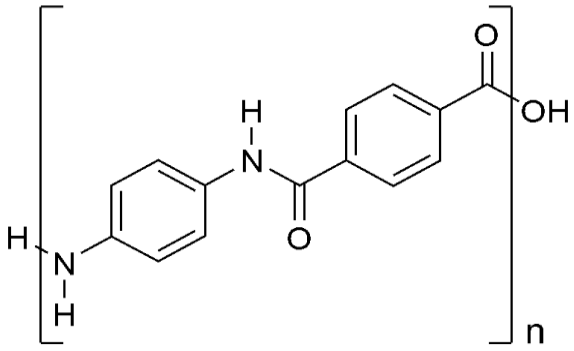
Bu bölümde RFL kapsız Kevlar ve Rayon ile RFL kaplı Kevlar ve Rayon elyaf/matris yapışması sonuçları bulunmaktadır. Aynı zamanda RFL'in etkisini görebilmek amacıyla RFL kapsız elyaf/matris ve RFL kaplı elyaf/matris yapışması kıyaslanmaktadır. Ardından termodinamik yapışma işi hesaplanarak elde edilen H-yapışma değerleri ile korelasyonu verilmektedir.

4.3.1. RFL ile kaplanmamış Kevlar veya Rayon elyaf/matris yapışması

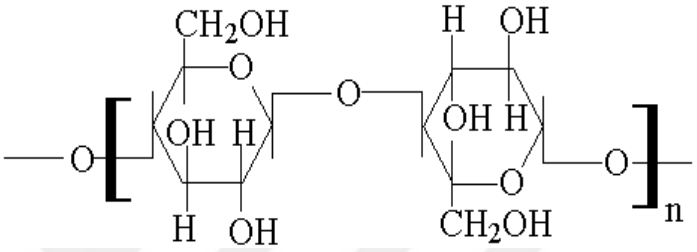
Bu çalışmanın amaçlarından biri de hali hazırda toksik ve olumsuz çevresel etkileri olan RFL ile sağlanan elyaf/elastomer matris yapışmasının, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı bilinen POSS'larla elde edilebilmesidir. Bu nedenle ilk aşamada RFL ile kaplanmamış elyaflar ile SR kompozitleri arasındaki yapışma incelenmiştir.

ASTM D4776'ya göre hazırlanan H-şeklindeki örnekler universal test cihazı ile teste tabi tutulmuş, elyafın matristen ayrıldığı maksimum yük değerleri kaydedilmiştir. Matris ve elyaf arasındaki fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimler yapışma üzerindeki en büyük etkendir. Çalışmada kullanılan elyafların kimyasal yapıları Şekil 4.32'de; SR/POSS kompozitleri ile Kevlar veya Rayon arasındaki olası etkileşimler ise Şekil 4.33'de gösterilmektedir. O-POSS herhangi bir reaksitf veya polar grup içermediğinden burada şematize edilmemiştir.

Şekilde M-POSS ile Kevlar'ın karboksilik asit (-COOH), amit [-NH-(C=O)-] ve amin ($-NH_2$) grupları (Şekil 4.33a) [183], ve Rayon'un hidroksil (-OH) grupları (Şekil 4.33b) ile olası H-bağı etkileşimleri [184] görülmektedir. Ayrıca OM-POSS'un yapısındaki karboksilik asit ve karbonil gruplarının Kevlar'ın amit [-NH-(C=O)-], karboksilik asit (-COOH) ve/veya amin ($-NH_2$) grupları (Şekil 4.33c) ile H-bağı yaptığı ve ayrıca Rayon'daki hidroksil grupları (Şekil 4.33d) ile H-bağı ve ester bağı oluşturduğu [185] gösterilmektedir.

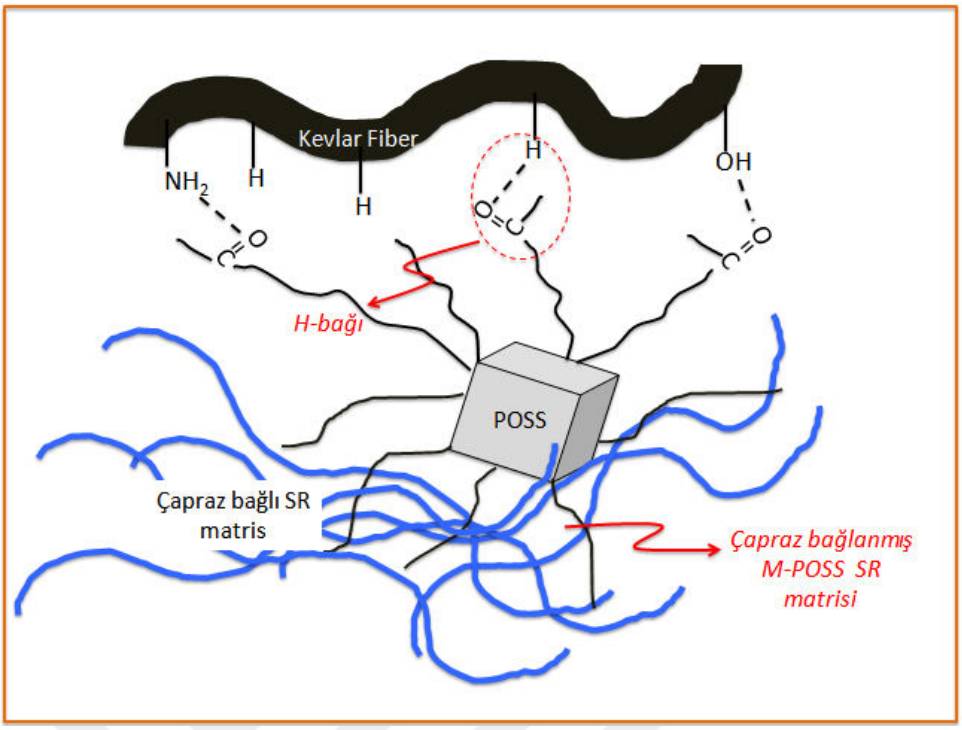


(a)

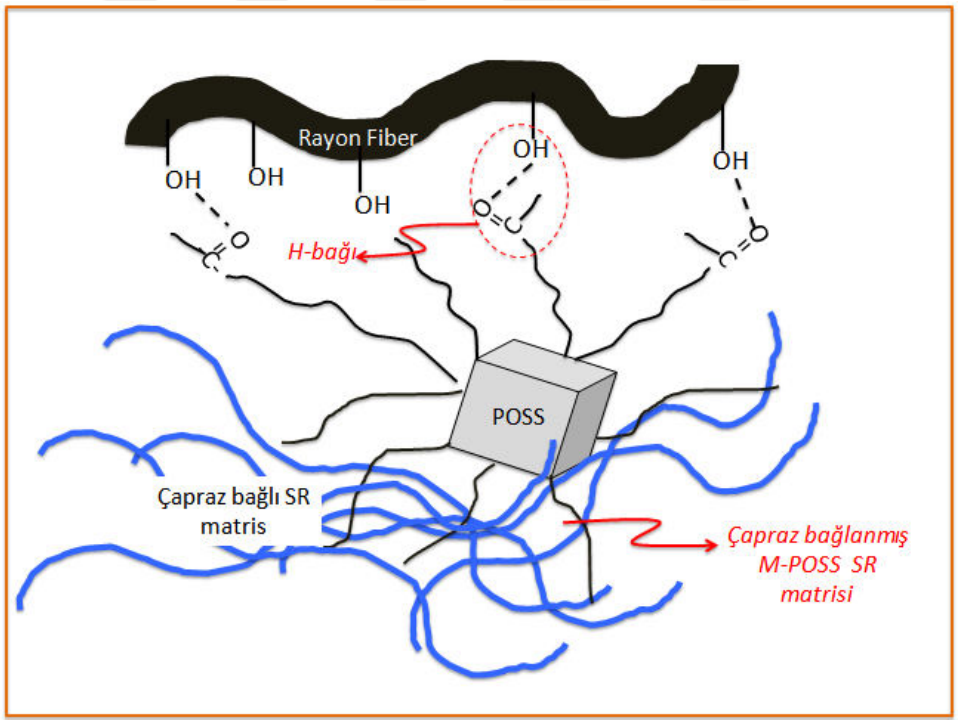


(b)

Şekil 4.32. Takviye edici elyafların kimyasal yapısı a) Kevlar, b) Rayon

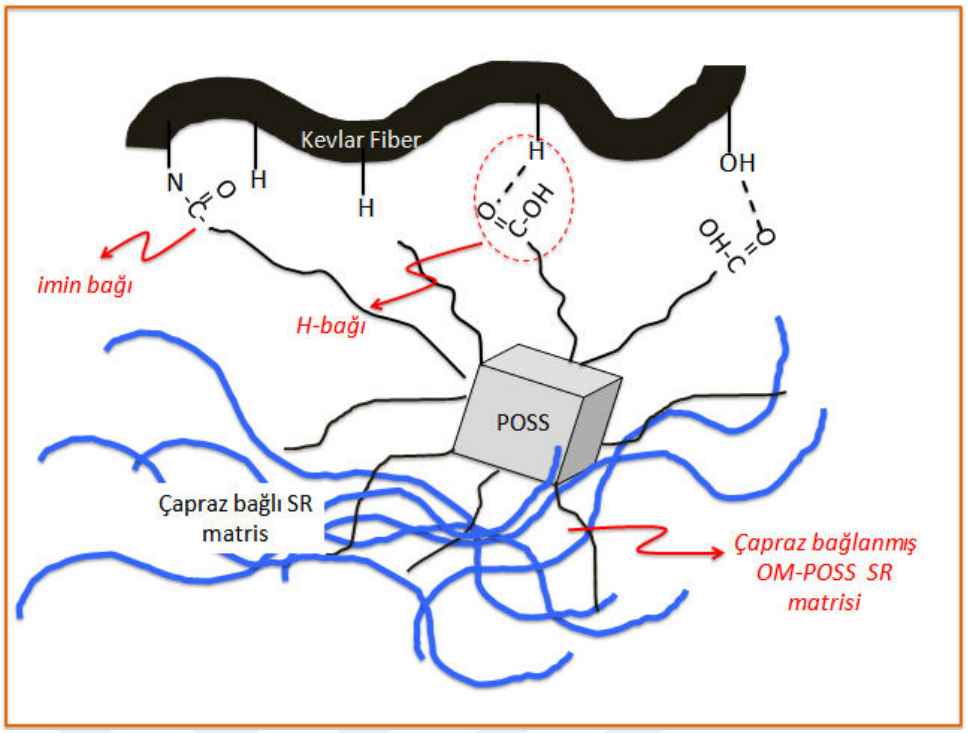


a) Kevlar/SR/M-POSS

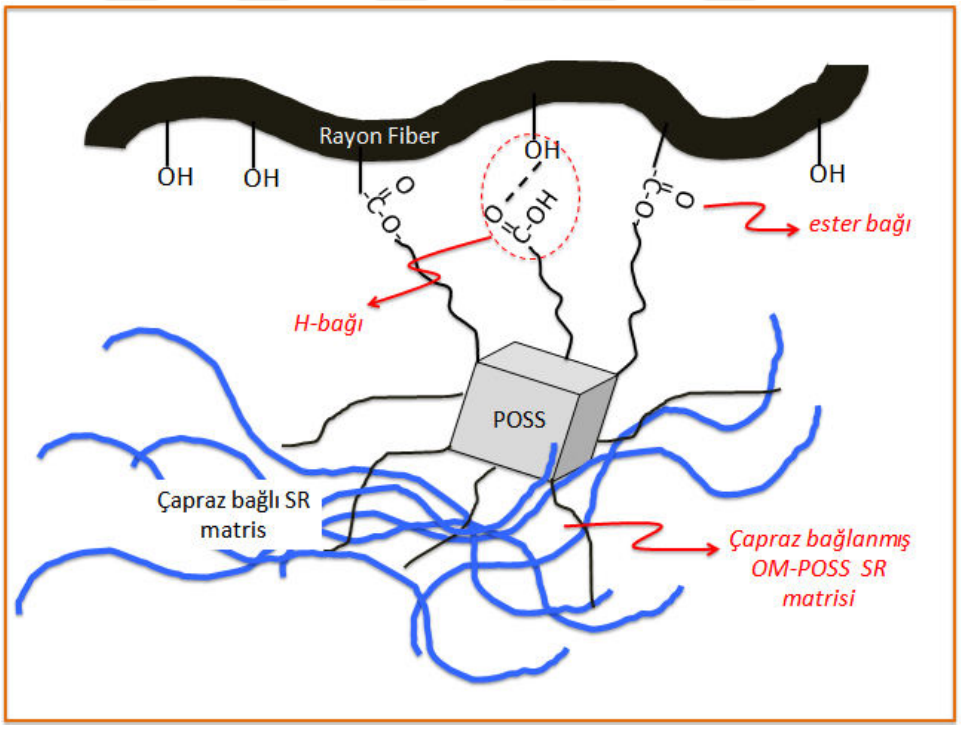


b) Rayon/SR/M-POSS

Şekil 4.33. Elyaf/matris etkileşimleri



c) Kevlar/SR/OM-POSS

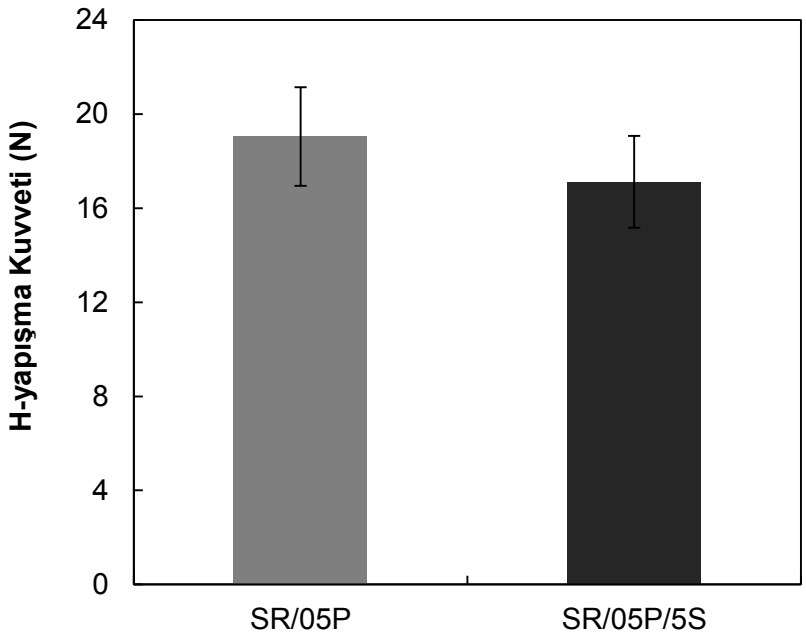


d) Rayon/SR/OM-POSS etkileşimi

Şekil 4.33. (Devam) Elyaf/matris etkileşimleri

Şekil 4.34'de çapraz bağlanmış ve 5 phr silika içeren referans karışım ile Kevlar arasındaki yapışma değerleri verilmektedir. Çapraz bağlı SR ile Kevlar arasındaki yapışma değeri yaklaşık 19 N iken silikanın etkisi ile referansın yapışma değeri

yaklaşık olarak 17 N olarak elde edilmiştir. Standart sapma değerlerine bakıldığında, bu iki karışımın yapışma değerleri arasında kayda değer bir fark olmadığı görülmektedir.

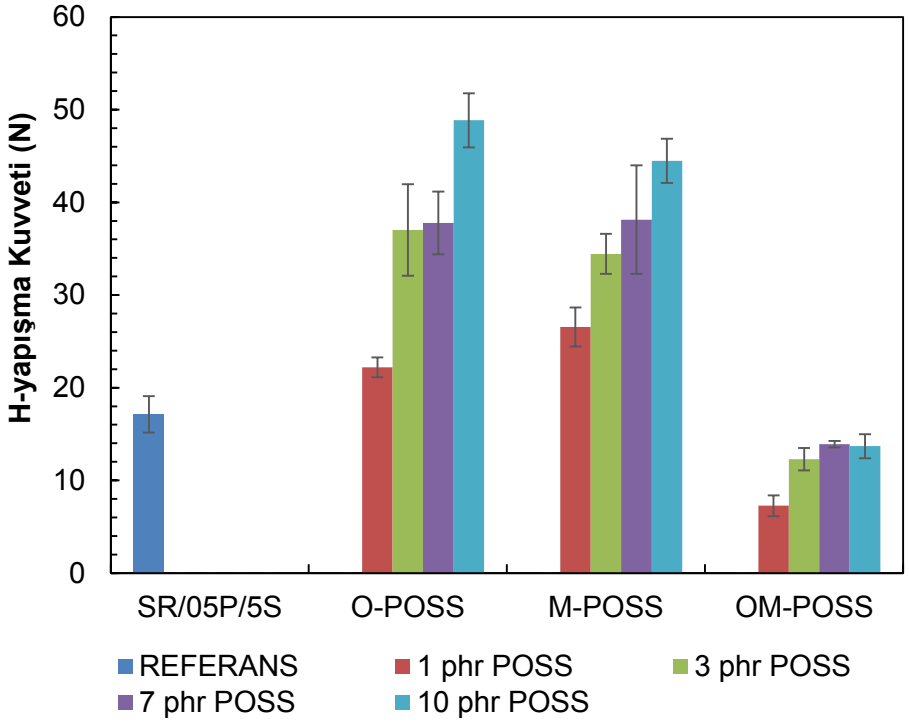


Şekil 4.34. Çapraz bağlanmış SR ve referans karışımının Kevlar ile H-yapışma değerleri

Kevlar/Referans ve Kevlar/SR/POSS kompozitleri arasındaki yapışma değerleri ise Şekil 4.35'de gösterilmektedir. POSS içeren kompozitlerin yapışma değerleri referans ile kıyaslanmıştır. SR/O-POSS kompozitlerinin yapışma değerlerine bakıldığında tüm yükleme oranlarında referansa kıyasla artış elde edilmiştir. Bu artış yükleme miktarı ile orantılı bir şekilde artarak devam ederken, 10 phr O-POSS içeren kompozit için bu değer 50 N değerine çıkmıştır. Aynı eğilim M-POSS için de geçerlidir. M-POSS'un varlığı SR kompozitinin Kevlar ile yapışmasını iyileştirmektedir. Diğer POSS türlerini içeren kompozitlerin tersine SR/OM-POSS kompozitlerinin H-yapışma değerleri referansa kıyasla düşüş sergilemektedir. OM-POSS miktarındaki artış ile yapışma değerleri artış gösterse de, referans ile kıyaslandığında düşük bir değer sergilediği görülmektedir.

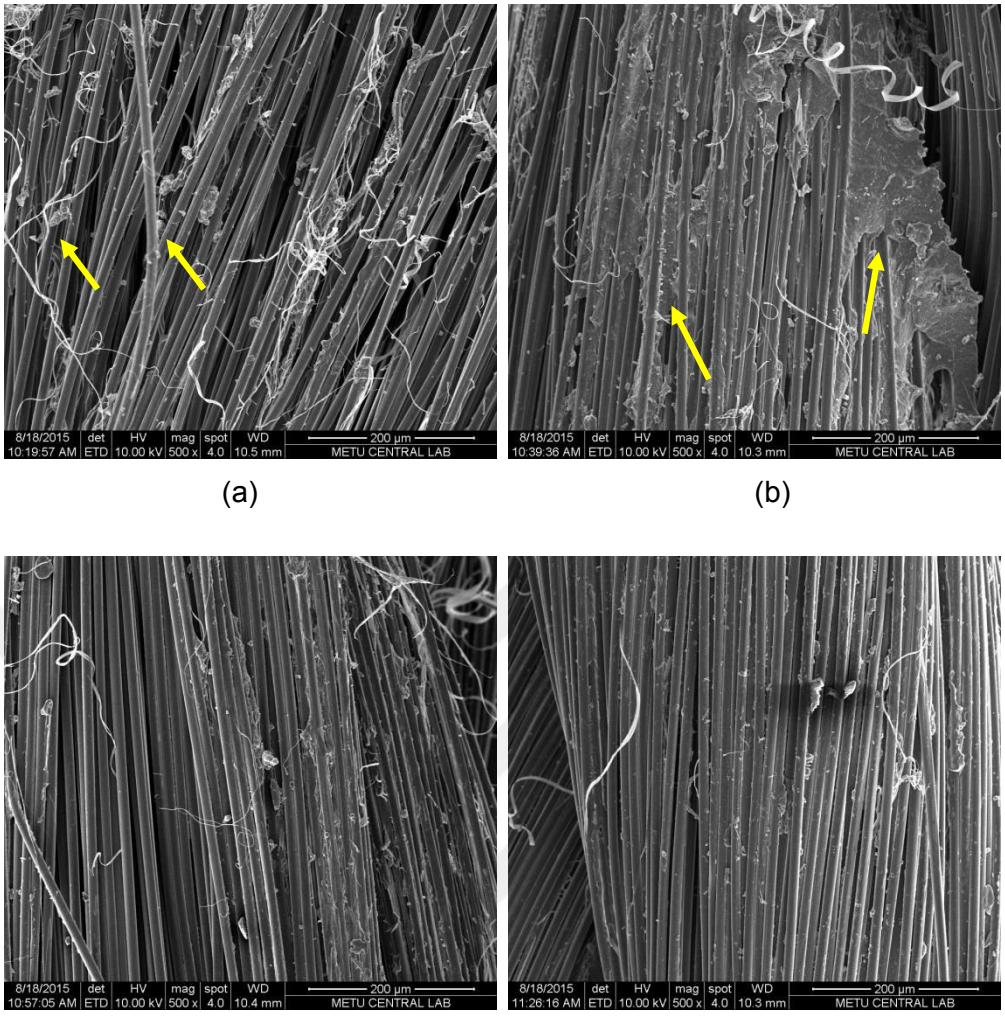
OM-POSS içeren karışımların H-yapışma değerlerindeki bu azalış TGA analizinde de gösterildiği gibi OM-POSS'un pişirme sıcaklığı bölgesinde takviye edici elyaflar ile etkileşime girecek fonksiyonel gruplarının bozunarak yapıdan ayrılmasına bağlanabilir. Bu nedenle sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla seçilmiş kompozitler daha düşük bir sıcaklıkta pişirilerek H-yapışma testleri

gerçekleştirilmiştir. Pişirme sıcaklığının Matris/SR/OM-POSS yapışmasına etkisi Bölüm 4.3.2' de tartışılmıştır.



Şekil 4.35. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin Kevlar ile H-yapışma değerleri

Seçilmiş kompozitlerde H-yapışma testinin ardından matristen ayrılan elyaf yüzeyi SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.36'da Kevlar ile takviye edilmiş referans karışımın arayüzey topolojisi gösterilmektedir. Referans içinden ayrılan Kevlar yüzeyinde az miktarda polimer kalıntısı görülmekle birlikte elyafların birbirinden ayrıldığı görülmektedir (Şekil 4.36a). Elyaf yüzeyinde yapışma testi sonrası polimer kalıntısı görülmesi, kırılmanın matristen meydana geldiğini, elyaf matris arayüzeyinin matristen daha güçlü olduğunu gösterir. POSS içeren matrislerden ayrılan elyaf yüzeylerine bakıldığında özellikle SR/O-POSS kompozitinde elyaf üzerinde yoğun bir polimer tabakası gözlemlenmektedir (Şekil 4.36b). Aynı polimer kalıntısı SR/M-POSS kompozitinden ayrılan Kevlar üzerinde rastlansa da kalıntının miktarı SR/O-POSS'a kıyasla daha azdır (Şekil 4.36c). SR/OM-POSS ile Kevlar arasındaki yapışmanın referansa kıyasla daha zayıf olduğu elyaf yüzeyinin pürüzsüzlüğünden ve herhangi bir kalıntı bulunmamasından anlaşılmaktadır (Şekil4.36d). SEM görüntüleri H-yapışma testinden elde edilen sonuçları desteklemektedir.

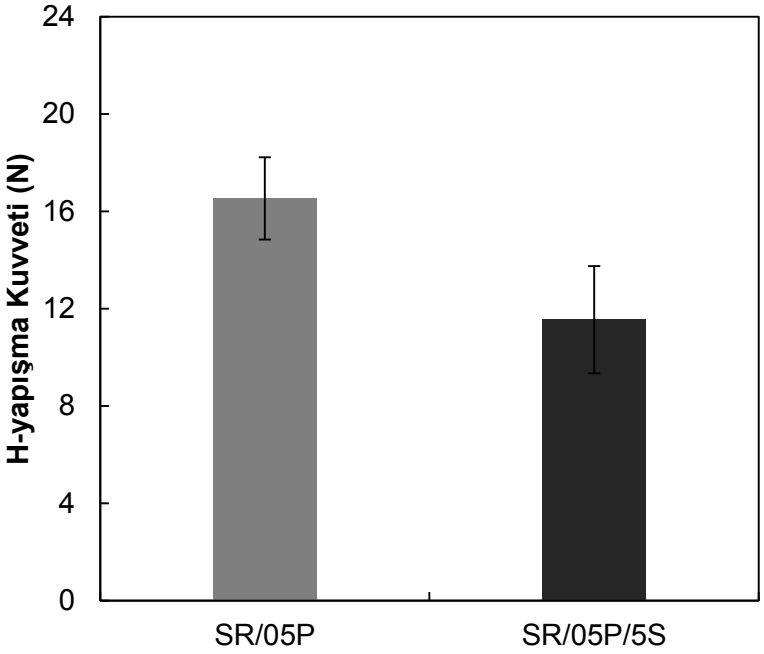


(a) (b)

(c) (d)

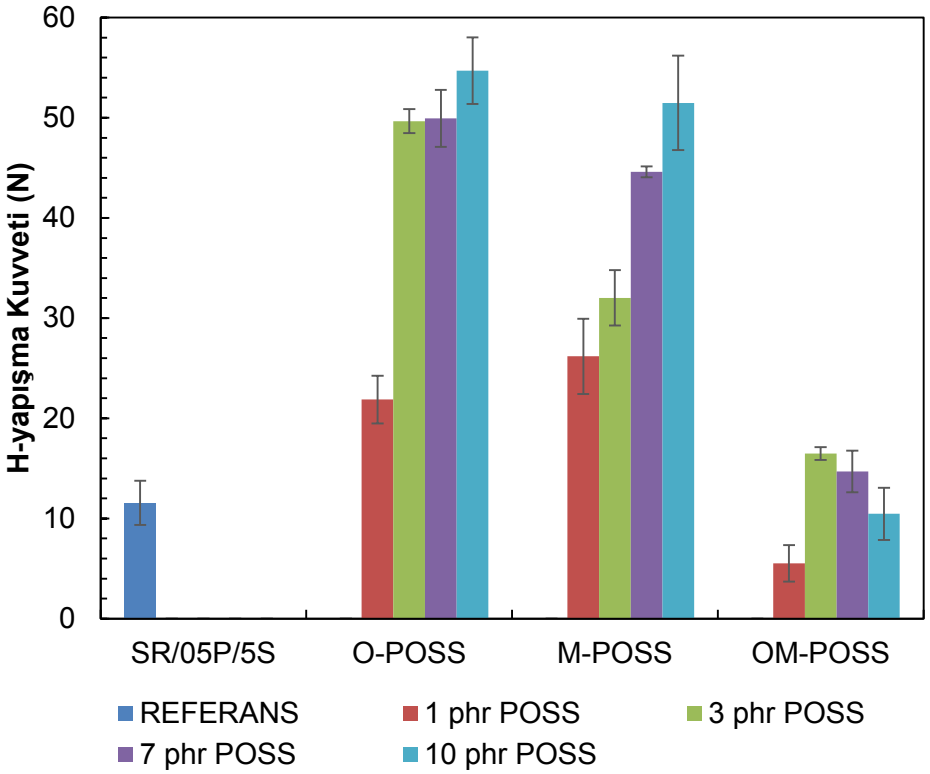
Şekil 4.36. H-yapışma örneklerinden elde edilen Kevlar yüzey topolojisi (skala: 200 mikron) a)Referans, b)SR/10 phr O-POSS, c)SR/10 phr M-POSS, d) SR/10 phr OM-POSS

Şekil 4.37'den görüleceği üzere, takviye edici elyaf olarak Rayon kullanıldığı durumda da silika yine aynı etkiyi göstermiş ve referansın H-yapışma değeri çapraz bağlı SR'ye göre bir miktar düşüş göstermiştir.



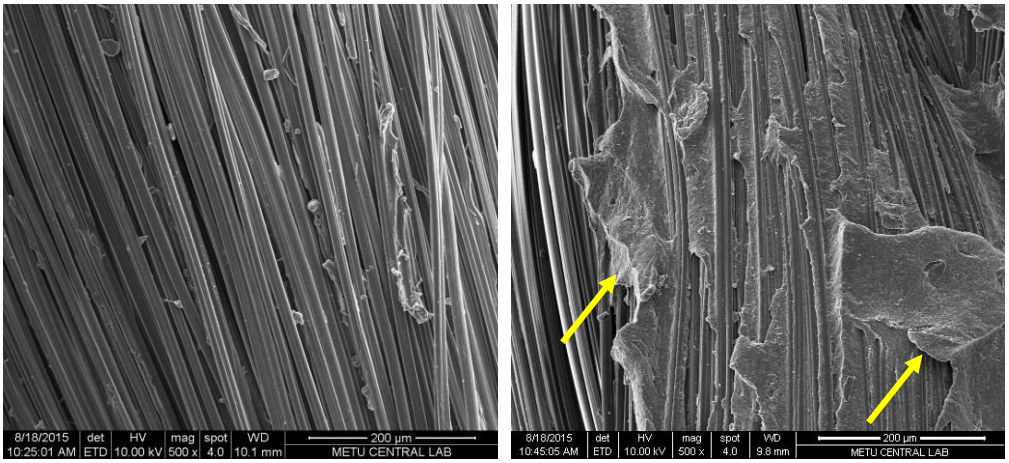
Şekil 4.37. Çapraz bağlanmış SR ve referansın Rayon ile H-yapışma değerleri

Rayon/matris yapışmasında, O-POSS ve M-POSS içeren kompozitlerin H-yapışma değerleri referanstan daha yüksek değerler alırken, bu iyileşme yine POSS yükleme oranının artması ile birlikte artmaktadır. SR/OM-POSS kompozitlerinde ise, 1 phr POSS içeren kompozit haricinde yapışma değerleri referansa kıyasla iyileşme göstermektedir. En yüksek değer 3 phr OM-POSS içeren kompozitte elde edilmiştir. Bu durum, OM-POSS'un matris içinde dağılımının Rayon yüzeyi ile daha iyi bir şekilde etkileşmesine yol açan yüksek yüzey alanına sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. OM-POSS'un daha yüksek yükleme oranlarında ise arayüzey alanını azaltan aglomerasyondan kaynaklanan bir miktar düşüş olmaktadır. Bununla birlikte yapışma kuvveti referansa kıyasla daha yüksektir. Ancak bu iyileşme diğer POSS türlerine göre çok düşük seviyede kalmıştır (Şekil 4.38).

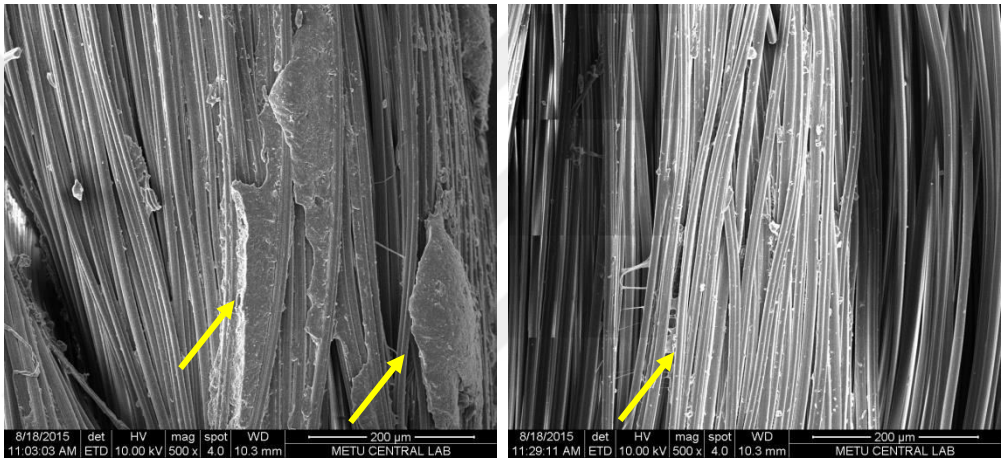


Şekil 4.38. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin Rayon ile H-yapışma değerleri

H-yapışma örneklerinden elde edilen Rayon yüzeyleri Şekil 4.39'da gösterilmektedir. Referanstan ayrılan Rayon yüzeyinin pürüzsüz olduğu ve üzerinde yapışmadan kaynaklanan polimerik bir kalıntı olmadığı görülmektedir (Şekil 4.39a). Bunun tam tersi bir durum O-POSS ve M-POSS içeren matrislerden ayrılan Rayon yüzeyinde matris kalıntısı bir tabaka halinde dikkat çekmektedir (Şekil 4.39b-c). Kırılma matriste meydana gelmiştir. OM-POSS'lu sistemde elyaf yüzeyinde polimer tabaka oluşumundan ziyade kopma boyunca elyaflar arasında mikron seviyede gerilmiş kauçuk filamanlar göze çarpmaktadır (Şekil 4.39d). Bu bulgular SR/POSS kompozitleri ile Rayon elyaf arasında Şekil 4.33'de bahsedilen yapışma etkileşimlerini desteklemektedir.



(a) (b)



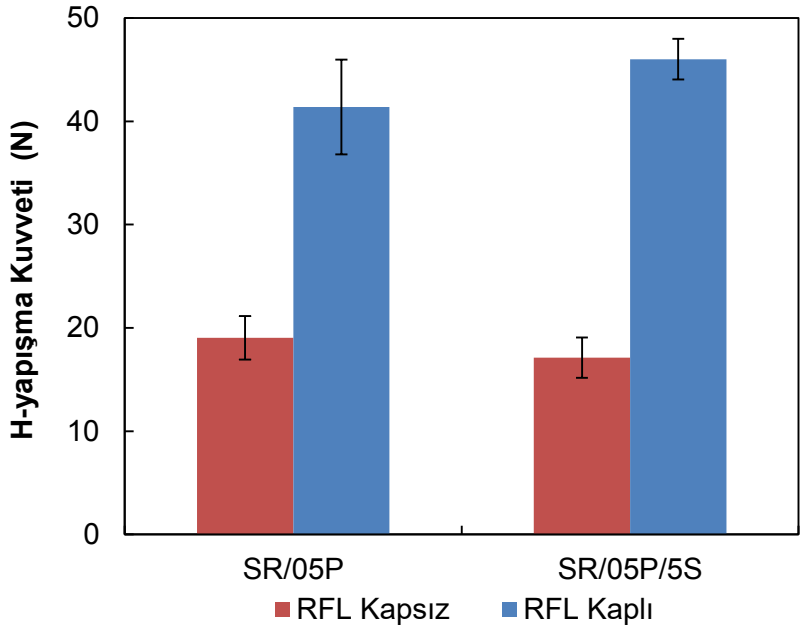
(c) (d)

Şekil 4.39. H-yapışma örneklerinden elde edilen Rayon yüzey topolojisi (skala: 200 mikron) a)Referans, b)SR/10 phr O-POSS, c)SR/10 phr M-POSS, d)SR/10 phr OM-POSS

4.3.2. RFL ile kaplanmış Rayon veya Kevlar elyaf/matris yapışması

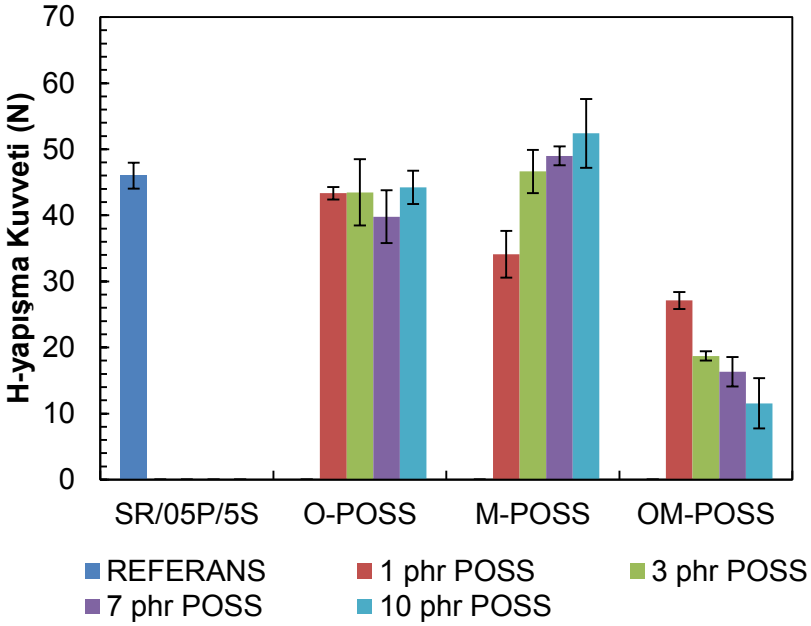
Kauçuk ve sentetik elyaflar arasındaki yapışma derecesi hem elyafın yüzey morfolojisi hem de iki malzemenin spesifik yapışmasına bağlıdır. Spesifik yapışma ise polimer ve elyaf arasındaki moleküller arası çekimden meydana gelmektedir. Sentetik elyaflar ile etkileşim olmaması durumunda yapışma problemleri ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle yapışmanın gerçekleşmesi için bağlayıcı sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Literatürde de mevcut olan resorsinolün yerini alabilecek yeni bağlayıcı sistemler geliştirilmeye çalışılsa da ara yüzey olarak en çok kullanılan bağlayıcı sistemi resolsinoldür [186-189]. Bu aşamada, RFL ile kaplanmış elyaf/matris yapışması incelendikten sonra, RFL kullanmaksızın POSS'lar aracılığıyla elyaf/matris arayüzey etkileşiminin elde edilip edilemeyeceği incelenmiştir.

Şekil 4.40'da RFL ile kaplanmış Kevlar ve RFL içermeyen Kevlar ile takviye edilmiş referans ve 5 phr silika içeren çapraz bağlanmış karışımın H-yapışma değerleri görülmektedir. Referansın yapışma değeri çapraz bağlanmış SR'ye kıyasla kısmen yüksek olmakla birlikte, standart sapmalar da göz önünde bulundurulduğunda çapraz bağlanmış ve referans olan SR kompozitinin yapışma değerleri arasında fark görülmemektedir. Elyaf yüzeyinin RFL ile kaplanması yapışma değerlerini iki kat artırmıştır.



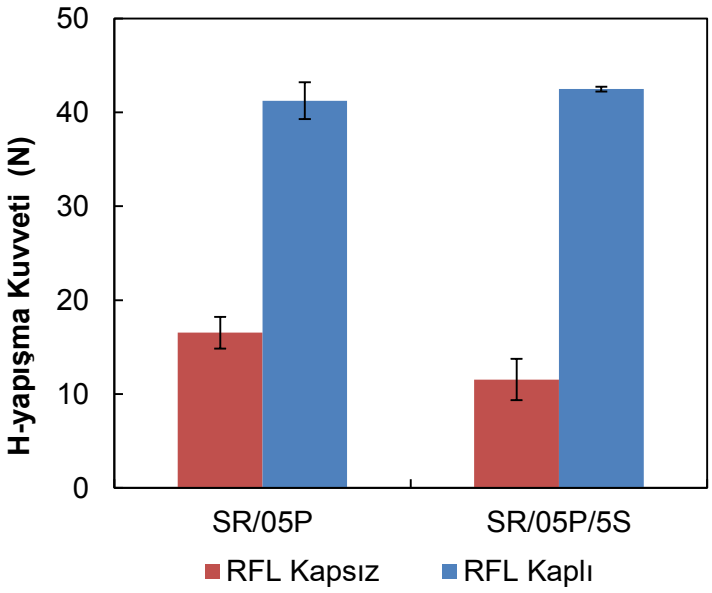
Şekil 4.40. RFL'in Kevlar/SR ve Kevlar/Referans yapışmasına etkisi

RFL kaplı Kevlar/referans ve RFL kaplı Kevlar/SR/POSS kompozitlerinin yapışma değerleri iseŞekil 4.41'de gösterilmektedir. SR/O-POSS kompozitleri ile Kevlar arasındaki yapışma üzerine RFL'in kaydadeğer bir etkisi olmamakla birlikte, yapışma değerleri referans ile benzerlik göstermektedir. M-POSS içeren kompozitlerde ise düşük yükleme oranında yapışma değerleri referanstan daha düşük değerler sergilerken RFL'in varlığının yapışmayı iyileştirmediği görülmektedir. Yüksek M-POSS miktarları kullanıldığında H-yapışma kuvvetinde bir miktar iyileşme görülmekte ve referans değerine ulaşmaktadır. OM-POSS kullanımında ise, elyaf ve matris arasındaki yapışma referansa kıyasla düşüş sergilemektedir. Bu düşüş OM-POSS miktarının artışı ile orantılı şekilde devam etmektedir. Elyafın RFL ile kaplanması OM-POSS'un elyaf ile etkileşimini kısıtlayarak yapışma mekanizmasını negatif yönde etkilemektedir.



Şekil 4.41. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Kevlar ile H-yapışma değerleri

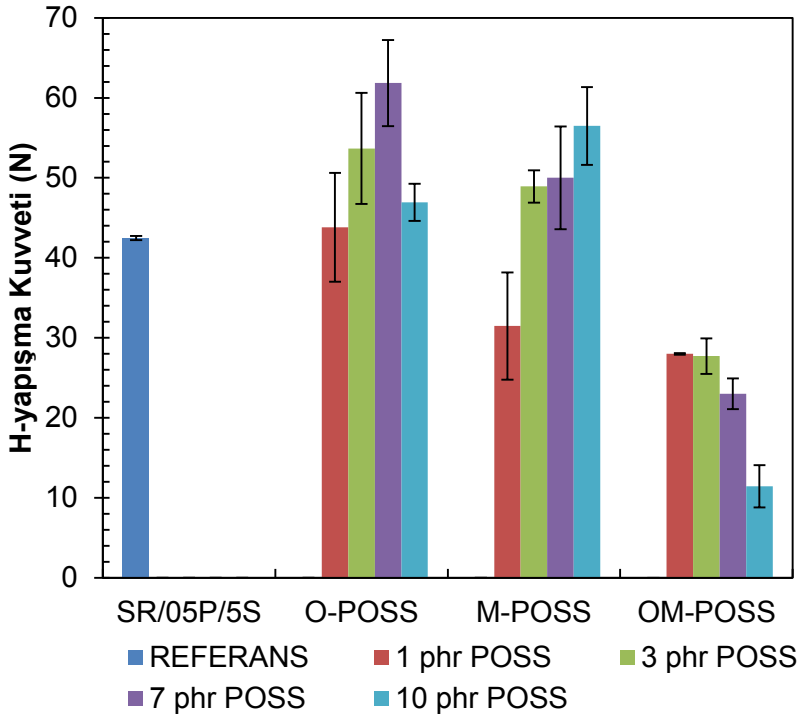
Takviye edici elyaf olarak RFL kaplı Rayon kullanıldığı durumda çapraz bağlanmış SR ve referans arasındaki yapışma değerlerinin hemen hemen aynı olduğu görülmektedir (Şekil 4.42).



Şekil 4.42. RFL'in Rayon/çapraz bağlanmış SR ve Kevlar/referans yapışmasına etkisi

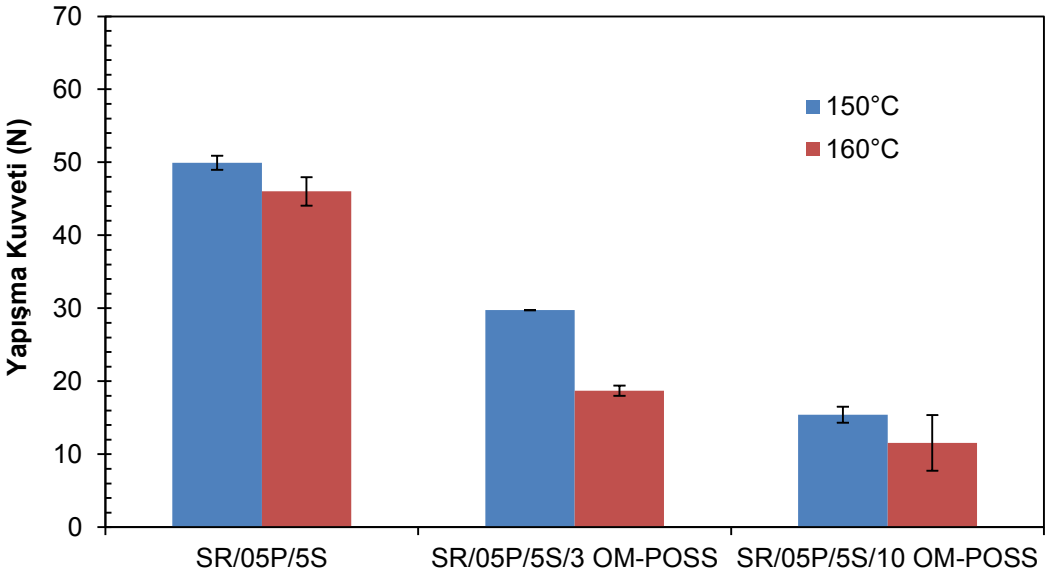
RFL kaplı Rayon ile kompozitler arasındaki yapışma Kevlar ile kompozitler arasındaki yapışma kuvveti ile aynı eğilime sahiptir. Bu davranış yapışma mekanizmasının RFL üzerinden gerçekleşmesinin bir sebebidir. OM-POSS'un

Rayon/matris yapışması üzerine olan negatif etkisi Kevlar/matris yapışmasında olduğu gibi dikkat çekmektedir (Şekil 4.43).

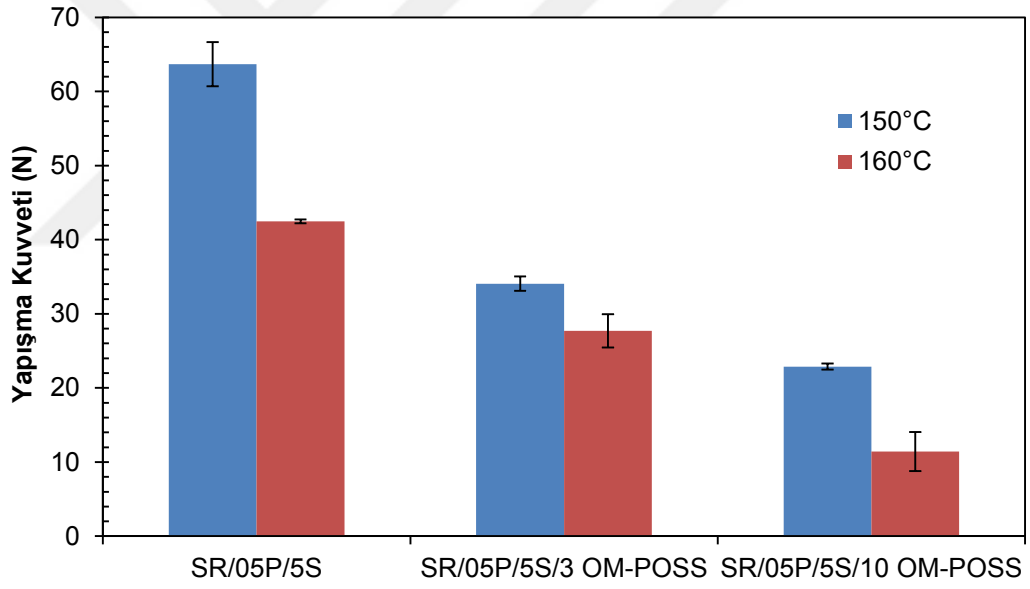


Şekil 4.43. Referans ve SR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Rayon ile H-yapışma değerleri

Sıcaklığın etkisinin incelenmesi amacıyla seçilmiş SR/OM-POSS kompozitleri daha düşük bir sıcaklıkta pişirilerek H-yapışma testleri gerçekleştirilmiştir. Pişirme sıcalığı belirlenirken çapraz bağlanma reaksiyonun başladığı minimum sıcaklık dikkate alınarak bu değer 150°C olarak belirlenmiştir. Pişirme sıcaklığının Matris/SR/OM-POSS yapışmasına etkisi Şekil 4.44 ve 4.45' de gösterilmektedir. Referans ve kompozitler daha düşük sıcaklıkta pişirildiği durumda hem Kevlar hem de Rayon ileyapışmanın iyileştiği görülmektedir.



Şekil 4.44. Sıcaklığın Kevlar/SR/OM-POSS yapışması üzerine etkisi

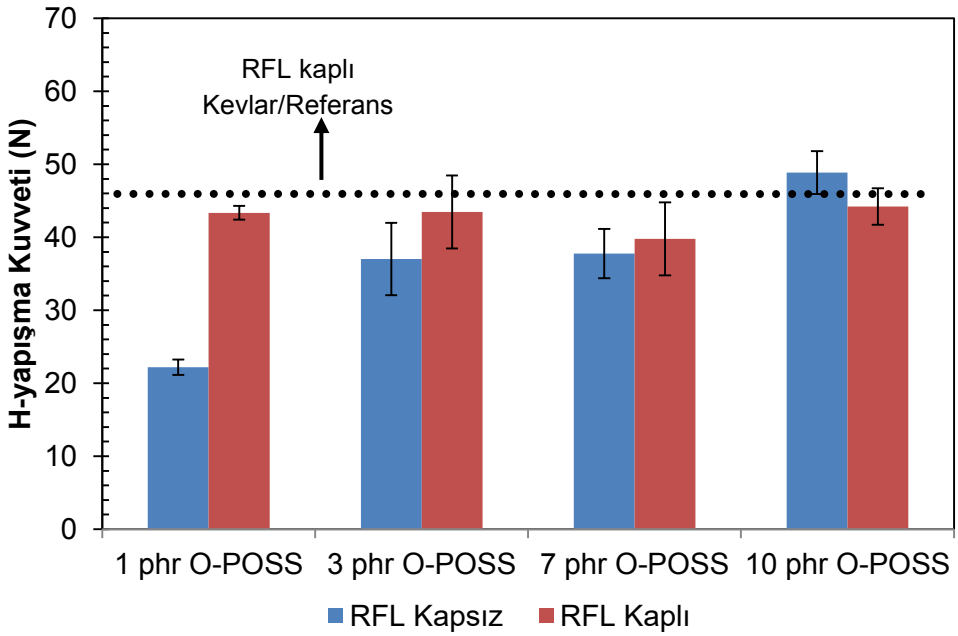


Şekil 4.45. Sıcaklığın Rayon/SR/OM-POSS yapışması üzerine etkisi

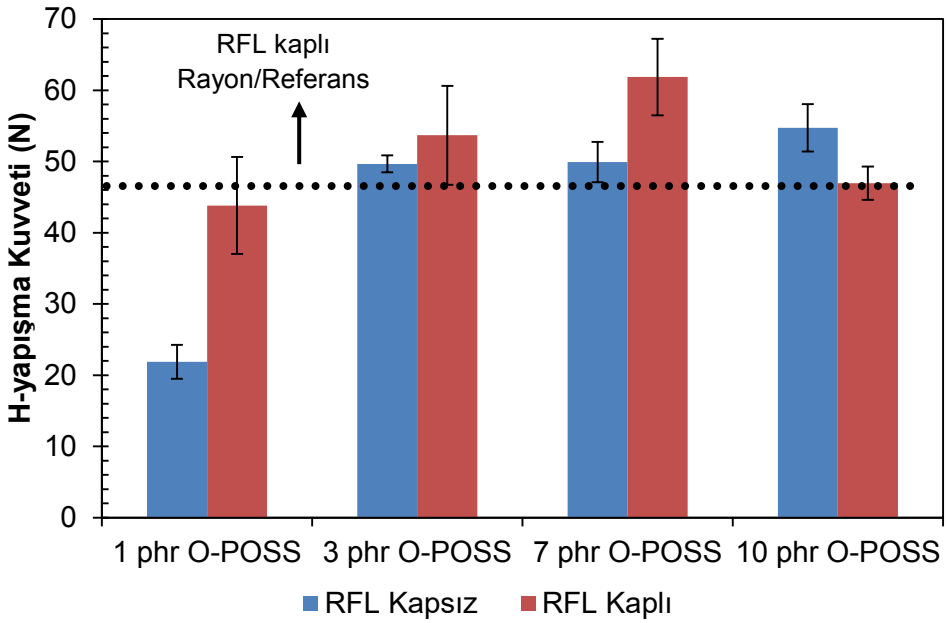
4.3.3. RFL ile kaplanmış veya kaplanmamış elyaf/matris yapışmasının karşılaştırılması

Hazırlanan SR/POSS kompozitlerine yapılan H-yapışma testlerinin sonucunda POSS ilavesinin matris ve RFL ile kaplanmamış takviye edici elyafın yapışmasına etkileri belirlenmiştir. Ardından RFL ile kaplanmış elyaflar ile aynı şekilde hazırlanan örneklere uygulanan yapışma testleri POSS'ların RFL yerine kullanılıp kullanılamayacaklarını tespit etmek için olanak sağlamıştır.

Şekil 4.46 ve Şekil 4.47'de SR/O-POSS kompozitleri ile Kevlar ve Rayon arasındaki yapışma üzerine RFL'in etkisi kıyaslanmaktadır. Ayrıca herbir grafik üzerinde RFL kaplı elyaf ile referans arasındaki yapışma değeri gösterilmektedir. Kevlar/SR/O-POSS yapışması incelendiğinde, düşük yükleme oranlarında RFL'in etkisi ön plana çıkarken, O-POSS miktarının artışı yapışmanın iyileşmesine sebep olmaktadır. 10 phr O-POSS içeren sistemde RFL ile kaplanmamış Kevlar yapışması RFL kaplı olandan daha yüksek değere sahiptir. Aynı zamanda bu kompozitin yapışma değeri referans değerini de geçerek RFL'in etkisini tek başına sergilemektedir. Bu bulgu O-POSS'un yüksek yükleme miktarlarında kullanıldığında RFL'in yerini alabileceğini göstermektedir. Bu eğilim Rayon/SR/O-POSS kompozitlerinin yapışma sonuçlarında da devam etmektedir (Şekil 4.47). O-POSS miktarının artışı ile birlikte yapışma kuvveti artmakta ve 10 phr içeren sistemde RFL ile kaplanmamış elyafın sahip olduğu yapışma değeri RFL kaplı olan elyafın sahip olduğu değeri geçmektedir.

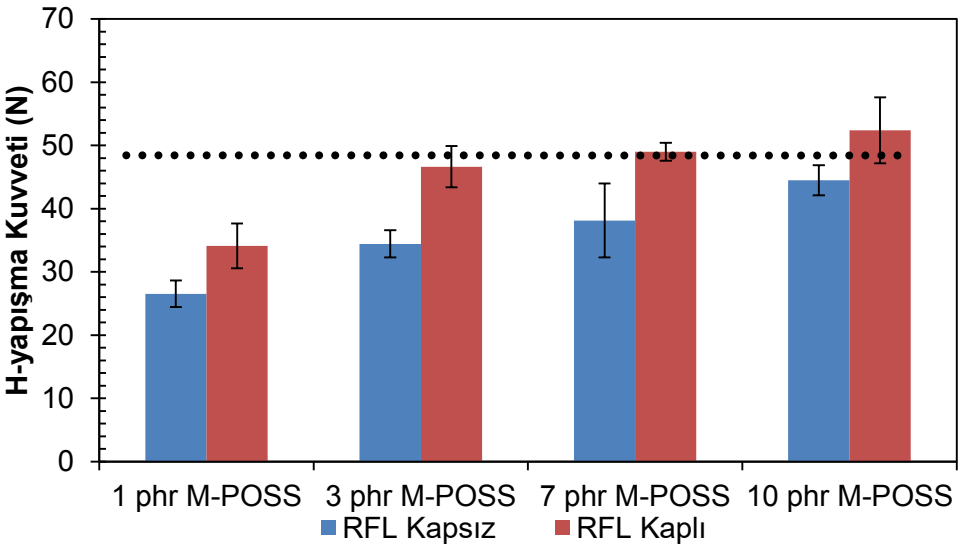


Şekil 4.46. Kevlar/SR/O-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi

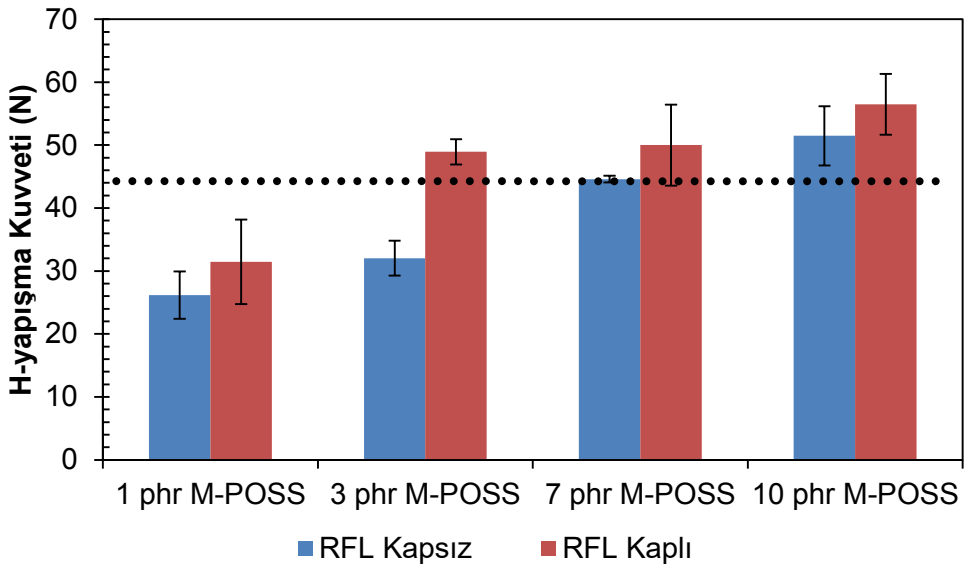


Şekil 4.47. Rayon/SR/O-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi

M-POSS varlığında kompozitlerin hem Kevlar hem de Rayon ile yapışma değerleri RFL'in etkisinin gerisinde kalırken, M-POSS içeriğinin artışı ile birlikte yapışma özellikleri iyileşmektedir (Şekil 4.48 ve Şekil 4.49). Kevlar ile olan yapışmaya bakıldığında 10 phr M-POSS içeren kompozitin RFL kullanılmadığı durumda referansı yakaladığı görülmektedir (Şekil 4.48). Rayon ile olan yapışmada ise 7 phr M-POSS içeren kompozit referans değerini yakalarken, M-POSS miktarı 10 phr'a çıktığında yapışmanın referansa kıyasla yaklaşık % 23 arttığı tespit edilmiştir (Şekil 4.49).

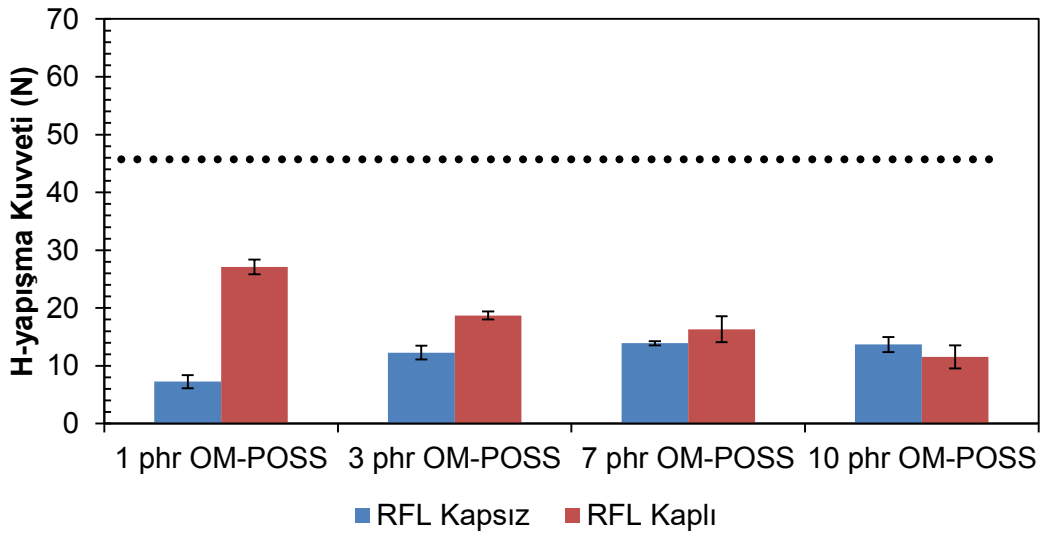


Şekil 4.48. Kevlar/SR/M-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi

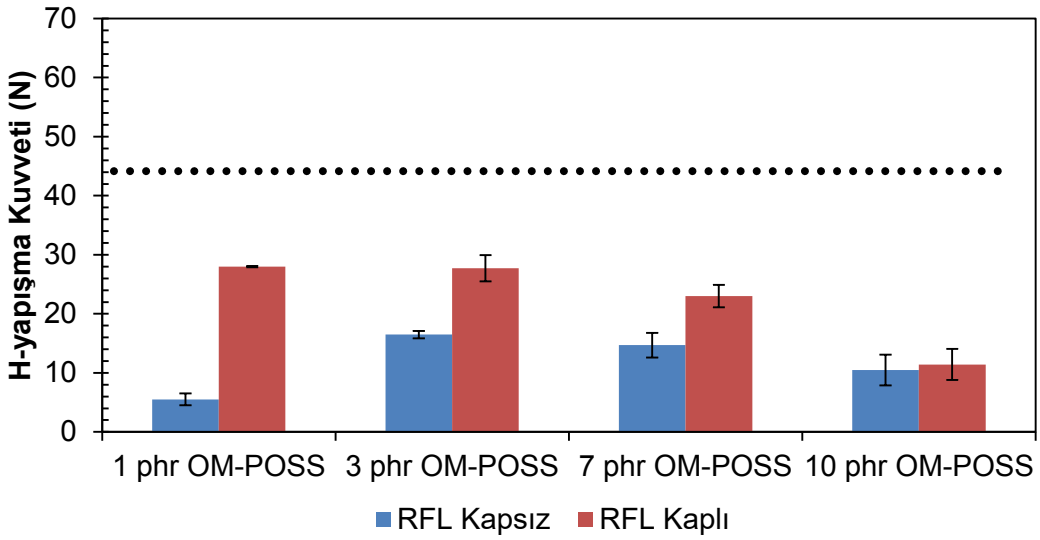


Şekil 4.49. Rayon/SR/M-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi

Şekil 4.50'de SR/OM-POSS kompozitinin RFL kapsız ve kaplı Kevlar ile arasında elde edilen yapışma değerleri kıyaslanmaktadır. Genel olarak bakıldığında elyafın RFL ile kaplanmasının özellikle düşük POSS yükleme oranlarında yapışmayı iyileştirdiği görülmektedir. Ancak POSS miktarı arttıkça RFL'in yapışma üzerine büyük bir etkisinin olmadığı söylenebilir. Bu bulgular Rayon/SR/OM-POSS kompozitleri arasındaki yapışma değerleri için de geçerlidir (Şekil 4.51). Hem Kevlar hem de Rayon ile olan yapışma üzerinde OM-POSS'un herhangi bir pozitif etkisi olmadığı ve kompozitlerin yapışma değerlerinin referans değerinin altında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.50. Kevlar/SR/OM-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi



Şekil 4.51. Rayon/SR/OM-POSS kompozitlerinin yapışmasına RFL'in etkisi

4.4. Elyaf/Matris Yapışmasının Termodinamik Yapışma İşi İle Korelasyonu

Temas açısı yüzey heterojinitesi, yüzey enerjileri ve yüzey pürüzlülüğü ile ilgili bilgi veren önemli bir fizikokimyasal göstergedir [190]. Temas açısı katı, sıvı ve gaz fazlarının kesiştiği sınır noktasında sıvı tarafından oluşturulan geometrik bir açıdır. Denge halinde ve temas halindeki bu üç faz için bilinen en genel eşitlik Young eşitliğidir ve Denklem (4.2)'deki gibi verilir [191];

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \quad (4.2)$$

Burada gösterilen γ_{SV}, γ_{SL} ve γ_{LV} sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arasında meydana gelen arayüzey gerilimi yani yüzey serbest enerjisidir. Temas açısı büyüklüğü adezyon ile kohezyon kuvvetleri arasındaki farka bağlıdır. Sıvı molekülerinin kendi içerisindeki çekim kuvveti (kohezyon kuvvetleri), sıvı ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetinden (adezyon kuvvetleri) ne kadar büyükse yüzeyler arasındaki temas açısı değeri de o kadar yüksek olur. Bu değer ne kadar küçük ise de yüzey o kadar daha fazla ıslatılabilir [192]. Temas açısının 35°'den küçük olduğu durumlarda yüzeyin hidrofilik, 90°'den büyük olduğu durumlarda hidrofobik, 35-90° arasında olduğu durumlarda ise kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilir [191, 193].

Dolgu içeren kompozitlerde arayüzeydeki kimyasal/fiziksel etkileşimleri aydınlatmak amacıyla termodinamik yapışma enerjisi yaklaşımı yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [194-198]. Yapışma işi olarak da adlandırılan bu yöntemde, temas halinde bulunan iki fazın yüzey özellikleri kullanılarak, arayüzeydeki termodinamik yapışma

teorik olarak belirlenir. Bu yaklaşımda ara fazda gerçekleşen atomlar arası ve moleküller arası kuvvetlerden dolayı iki faz birbirine yapışır ve her iki malzeme arasında kuvvetli bir etkileşim sağlanır [196-199].

Metalik olmayan (i) bir malzemenin toplam yüzey enerjisinin, γ_i^{TOT}, iki kısımdan oluştuğu düşünülebilir: Liftshitz-van der Waals (LW), γ_i^{LW}, ve asit-baz bileşeni, γ_i^{AB} [195, 196, 200]. Toplam yüzey enerjisi ise Eşitlik (4.3)'de gösterildiği gibi bu ikisinin toplamından elde edilir;

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (4.3)$$

Asit-baz terimi birbirine benzemeyen iki türün (bir Lewis asiti ve bir Lewis bazı) etkileşimine doğan bir özelliktir. γ_i^{AB} iki bileşenden oluşur: serbest yüzey enerjisinin Lewis asidi bileşeni, γ_i^+, ve Lewis bazı bileşeni, γ_i^-. Bu ikisi birlikte serbest yüzey enerjisinin asit-baz bileşeni olan γ_i^{AB}' yi verirler;

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-) \quad (4.4)$$

Eğer (i) fazı sadece γ_i^+ veya γ_i^-' ye sahipse bu bileşen (i) fazının toplam yüzey serbest enerjisine katılmaz ve temas eden fazın (j) zıt bileşeni ile etkileşir. γ_i^{AB}, γ_i^+ ve γ_i^- değerleri, temas açısı θ ve "Young eşitliği" kullanılarak hesaplanır [153, 154, 159];

$$(1 + \cos\theta)\gamma_i^{TOT} = 2[(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW})^{1/2} + (\gamma_i^+ \gamma_j^-)^{1/2} + (\gamma_i^- \gamma_j^+)^{1/2}] \quad (4.5)$$

Katı bir yüzeyin (i) LW bileşeni, katı yüzey üzerinde polar olmayan bir sıvının (j) temas açısından bulunabilir. Bu durumda $\gamma_j^{TOT} = \gamma_j^{LW}$ olur ve Eşitlik (4.5) aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$(1 + \cos\theta)\gamma_j^{TOT} = 2(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW)1/2} \quad (4.6)$$

Eşitlik (4.6) kullanılarak katı bir yüzeyin LW bileşeni, polar olmayan sıvının temas açısı belirlenerek hesaplanabilir.

Asidik ve bazik yüzey parametreleri (γ_L^+ ve γ_L^-) ve polar olmayan yüzey bileşeninin γ_L^{LW} bulunması için katı (S) ile temas halindeki γ_L yüzey gerilimine sahip bipolar bir sıvı (L) kullanıldığı durumda eşitlik aşağıdaki hali alır;

$$(1 + \cos\theta_L)\gamma_L^{TOT} = 2[(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{1/2} + (\gamma_L + \gamma_S^-)^{1/2} + (\gamma_L^- \gamma_S^+)^{1/2}] \quad (4.7)$$

Eşitlik (4.7) aynı zamanda ikinci bir bipolar sıvı için de yazılabilir. Katının γ_S^- ve γ_S^+ parametreleri ve katı yüzeyinden ölçülen θ_1 ve θ_2 açıları kullanılarak eş zamanlı iki eşitlik oluşturulur ve daha sonra bu eşitlikler γ_S^- ve γ_S^+ için eş zamanlı olarak çözülür [200].

Temas halindeki fazların, örneğin çalışmada kullanılan polimer matris (faz-1) ve takviye edici elyaf (faz-2) için bilinen yüzey enerjisi bileşenlerinden, faz-1 ve faz-2 arasındaki yapışma işi (W_a) Eşitlik (4.8) kullanılarak dispersif bileşen (LW) ve asit/baz bileşenlerinin toplamından hesaplanabilir [201]:

$$W_a^{TOT} = W_a^{LW} + W_a^{AB}$$
$$= 2[(\gamma_1^{LW}\,\gamma_2^{LW})^{1/2} + (\gamma_1^{+}\,\gamma_2^{-})^{1/2} + (\gamma_1^{-}\,\gamma_2^{+})^{1/2}] \quad (4.8)$$

Fazlar arası etkileşimleri belirlemek için kullanılan gösterge sıvılarına ait yüzey gerilim değerleri Tablo 4.12'de verilmektedir. Kullanılan gösterge (test) sıvılarından etilen glikol ve deiyonize su polar, diiodometan ise apolar yapıdadır.

Tablo 4.12. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) [202]

Yüzey Gerilimi Bileşeni	Diiodometan	Etilen Glikol	Deiyonize Su
γ_L^{TOT}	50,8	48,0	72,8
γ_L^{LW}	50,8	29,0	21,8
γ_L^{AB}	-	19,0	51,0
γ_L^{-}	-	47,0	25,5
γ_L^{+}	-	1,9	25,5

SR bazlı kompozitlere uygulanan yüzey enerjisi ölçümleri sonucunda elde edilen temas açısı ölçümleri Tablo 4.13'de görülmektedir. Denklem (4.7)'de bu değerler yerine konularak SR kompozitlerin yüzey enerji komponentleri hesaplanmıştır (Tablo 4.13). Deneylerde kullanılan Kevlar ve Rayon'un yüzey enerji komponentlerinin ölçümü için tensometreye yerleştirilen lif çapının en fazla 100 µm olması gerekmektedir. Çalışmada kullanılan elyaflar bükülmüş multifilaman olduğundan tek bir lif çapının yetersiz gelmesi yüzey enerji ölçümlerinin gerçekleştirilmesine izin vermemiş, yüzey enerji komponentleri literatürden alınmıştır [203, 204]. Elyafların kaplanması işleminde kullanılan RFL ise Kordsa Global'den temin edilerek cam lameller üzerine kaplanmış ve ardından kurutulmuştur. Devamında temas açısı ölçümleri gerçekleştirilerek yüzey enerjisi bileşenleri hesaplanmıştır.

Tablo 4.13. Gösterge sıvılarının SR kompozitleri üzerinde ölçülen ortalama temas açıları

Malzeme	Temas Açısı (θ)		
	Diiodometan	Etilen Glikol	Deiyonize Su
SR/05P	95,2	101,2	92,1
SR/05P/5S	98,5	94,8	99,2
SR/05P/5S/1 O-POSS	80,2	85,5	99,0
SR/05P/5S/3 O-POSS	78,4	84,1	99,8
SR/05P/5S/7 O-POSS	80,2	91,8	95,0
SR/05P/5S/10 O-POSS	81,0	89,5	89,0
SR/05P/5S/1 M-POSS	84,5	91,0	94,5
SR/05P/5S/3 M-POSS	80,7	77,9	96,8
SR/05P/5S/7 M-POSS	78,5	79,0	97,8
SR/05P/5S/10 M-POSS	71,7	74,3	90,7
SR/05P/5S/1 OM-POSS	83,8	75,1	87,7
SR/05P/5S/3 OM-POSS	80,4	89,4	86,5
SR/05P/5S/7 OM-POSS	74,8	83,3	81,8
SR/05P/5S/10 OM-POSS	69,4	84,6	83,7

SR kompozitlerinin, takviyi edici elyaf (Kevlar ve Rayon) ve RFL'in yüzey enerji bileşenleri Tablo 4.14'de verilmektedir. Çapraz bağlanmış SR'nin dispersif komponentinin sayısal değeri asit-baz komponentinin değerinden büyük olduğu görülmektedir. Bu bulgu çapraz bağlanmış silikonun apolar ve hidrofobik özellikte bir kauçuk olduğunu göstermektedir. Çapraz bağlanmış silikonun deiyonize su ile verdiği temas açısı değerine (92,1°) bakıldığında bu bulgu doğrulanmaktadır. γ_S^{AB} bileşeni değeri incelendiğinde, bazik bileşenin daha baskın olduğu gözlenmektedir. Bu silikonun ana zincirinde bulunan elektronca zengin siloksan bağından kaynaklanmaktdır. Sisteme silika eklendiğinde, çapraz bağlanmış SR'nin hem bazik hem de asidik bileşeninde düşüş olmaktadır. Bu nedenle toplam serbest yüzey enerjisi düşmektedir.

SR/POSS kompozitlerinin yüzey bileşen değerlerine bakıldığında, tüm POSS türleri SR'nin dispersif bileşen değerini arttırmaktadır. Yapılarında polar gruplar bulunan M-POSS ve OM-POSS ve apolar silikona kıyasla daha polar olan O-POSS bu artışa sebep olmaktadır. Asit-baz bileşen değerinin ise genellikle yükseldiği görülmektedir. OM-POSS yapısındaki maleamik asit ve karbonil grupları sebebiyle SR/OM-POSS kompozitlerinde asit-baz komponenti değerlerine kıyasla daha yüksektir.

Tablo 4.14. Malzemelerin yüzey enerji bileşenleri

Malzeme	Bazik Bileşen γ_s^- (mJ/m^2)	Asidik Bileşen γ_s^+ (mJ/m^2)	Asit-Baz Bileşeni γ_s^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen γ_s^{LW} (mJ/m^2)	Toplam Yüzey Enerjisi γ_s^{TOT} (mJ/m^2)
SR/05P	21,62	0,43	6,14	10,5	16,6
SR/05P/5S	9,48	0.04	1,35	9,23	10,6
SR/05P/5S/1 O-POSS	4,77	0,00	0,26	17,38	17,6
SR/05P/5S/3 O-POSS	3,75	0,01	0,41	18,34	18,7
SR/05P/5S/7 O-POSS	10,76	0,29	3,53	17,4	20,9
SR/05P/5S/10 O-POSS	16,64	0,27	4,29	16,97	21,3
SR/05P/5S/1 M-POSS	11,36	0,09	2,06	15,23	17,3
SR/05P/5S/3 M-POSS	3,82	0,35	2,31	17,13	19,4
SR/05P/5S/7 M-POSS	3,5	0,18	0,81	18,25	19,1
SR/05P/5S/10 M-POSS	6,55	0,06	1,29	21,95	23,2
SR/05P/5S/1 OM-POSS	10,43	0,42	4,19	15,61	19,8
SR/05P/5S/3 OM-POSS	19,98	0,4	5,65	17,28	22,9
SR/05P/5S/7 OM-POSS	21,9	0,31	5,28	20,21	25,5
SR/05P/5S/10 OM-POSS	19,62	0,71	7,49	23,2	30,7
Kevlar [201]	0,02	12,32	0,91	11,12	12,03
Rayon [200]	18,50	0,80	7,70	44,90	52,60
RFL	38,93	0,28	6,60	46,68	53,28

Referans ve SR/POSS kompozitleri ile Kevlar arayüzeyinde hesaplanan termodinamik yapışma işi değerleri Tablo 4.15'de verilmiştir. Dispersif bileşen değerlerine bakıldığında POSS türünden bağımsız olarak tüm yükleme oranlarında bu değerin referansa kıyasla arttığı görülmektedir. Bu değer referans için 20,3 mJ/m^2 iken SR/POSS kompozitlerinde 26 – 32 mJ/m^2 arasında değişmektedir. Diğer yandan asit-baz bileşen değerlerindeki değişim ise 13 – 33 mJ/m^2 aralığındadır. SR/POSS sistemlerinde OM-POSS ve Kevlar arasındaki asit-baz komponentinin diğer POSS türleri ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Bundan dolayı SR/OM-POSS sistemleri ve Kevlar arasındaki yapışma işi değerleri diğer Kevlar/SR/POSS sistemleri ile kıyaslandığında artış göstermiştir. Bu sonuç doğrultusunda toplam yapışma işine asit-baz komponentlerinden, bir diğer değişle polar etkileşimlerden kaynaklanan W_{AD}^{AB}'nin katkısının daha fazla olduğu söylenebilir. Aynı zamanda Kevlar'ın yapısında bulunan karboksilik asit ve amin gibi polar grupların yapışmayı belirleyen bir diğer etken olduğu görülmektedir.

Tablo 4.15. Matris/Kevlar arasındaki termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi

Elyaf/Matris	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Toplam Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)
SR/05P/5S - Kevlar	21,7	20,3	42,0
SR/05P/5S/1 O-POSS – Kevlar	13,6	28,6	42,2
SR/05P/5S/3 O-POSS – Kevlar	15,3	27,8	43,1
SR/05P/5S/7 O-POSS – Kevlar	23,2	27,8	51,0
SR/05P/5S/10 O-POSS – Kevlar	28,8	27,5	56,3
SR/05P/5S/1 M-POSS – Kevlar	13,9	27,6	41,5
SR/05P/5S/3 M-POSS – Kevlar	13,6	28,5	42,1
SR/05P/5S/7 M-POSS – Kevlar	18,1	31,2	49,3
SR/05P/5S/10 M-POSS – Kevlar	23,7	26,0	49,7
SR/05P/5S/1 OM-POSS – Kevlar	22,9	26,4	49,3
SR/05P/5S/3 OM-POSS – Kevlar	31,5	27,7	59,2
SR/05P/5S/7 OM-POSS – Kevlar	33,0	30,0	63,0
SR/05P/5S/10 OM-POSS – Kevlar	31,3	32,1	63,4

Tablo 4.16'da Rayon/matris arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri görülmektedir. POSS içeren kompozitlerde yapışmaya etki eden dispersif bileşen değerleri referansa kıyasla artış göstermektedir. Bu artış özellikle M-POSS ve OM-POSS içeren kompozitlerde POSS miktarı ile orantılı olarak değişmektedir. Asit-baz bileşen değerlerine bakıldığında farklı yükleme oranlarında O-POSS ve M-POSS yapışmaya etki ederken, OM-POSS'un yapısındaki -COOH gruplarının Rayon üzerindeki -OH grupları ile olası etkileşimi asit-baz bileşen değerlerinin diğer kompozitlere kıyasla yüksek olmasına sebep olmuştur. Rayon/matris arasındaki toplam yapışma işine dispersif bileşenlerden, bir başka deyişle Van der Waals etkileşimlerinden kaynaklanan W_{AD}^{LW}'nin katkısı daha fazladır. Bu etki, Rayon yani selüloz asetatın yapısında bulunan asetil gruplarının neden olduğu sterik etkilerden kaynaklanmaktadır [205]. POSS varlığında oluşan polar etkileşim ve van der Waals kuvvetleri toplam yapışma işnin referansa kıyasla artışına sebep olmaktadır.

Tablo 4.16. Matris/Rayon arasındaki termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi

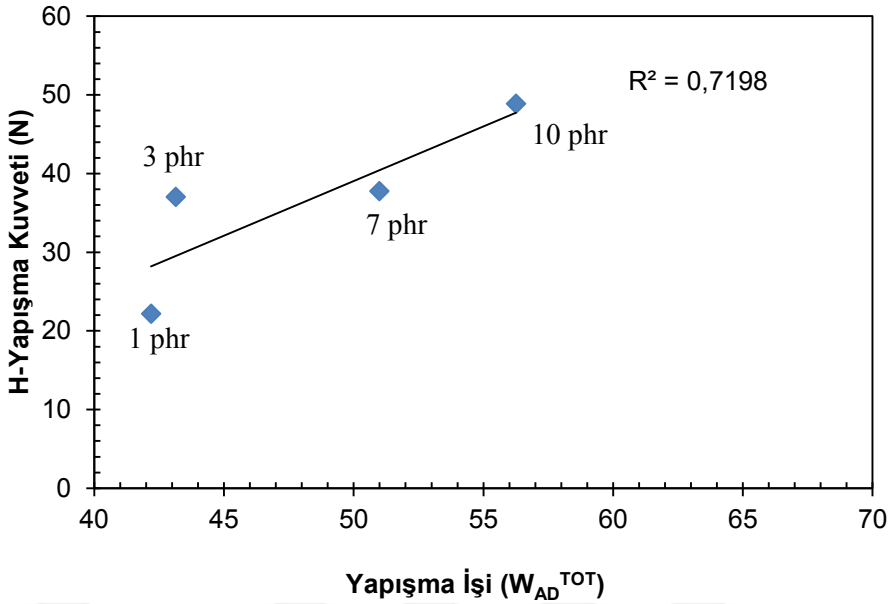
Elyaf/Matris	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Toplam Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)
SR/05P/5S - Rayon	7,2	40,7	48,0
SR/05P/5S/1 O-POSS - Rayon	4,4	55,9	60,3
SR/05P/5S/3 O-POSS - Rayon	4,4	57,4	61,8
SR/05P/5S/7 O-POSS - Rayon	10,5	55,9	66,4
SR/05P/5S/10 O-POSS - Rayon	11,8	55,2	67,0
SR/05P/5S/1 M-POSS – Rayon	8,6	52,3	60,9
SR/05P/5S/3 M-POSS – Rayon	8,6	55,5	64,0
SR/05P/5S/7 M-POSS – Rayon	7,1	57,3	64,3
SR/05P/5S/10 M-POSS – Rayon	6,7	62,8	69,5
SR/05P/5S/1 OM-POSS – Rayon	11,3	52,9	64,3
SR/05P/5S/3 OM-POSS – Rayon	13,4	55,7	69,1
SR/05P/5S/7 OM-POSS – Rayon	13,2	60,2	73,5
SR/05P/5S/10 OM-POSS - Rayon	15,2	64,5	79,7

Çalışmada RFL'in yapışma üzerine etkisi H-yapışma testleri ile belirlenirken aynı zamanda termodinamik yapışma üzerine etkisi de incelenmiştir (Tablo 4.17). RFL, elyaf ve matris arasında yapışmayı sağlayan arayüzey olduğundan hesaplamalar matris ve RFL üzerinden gerçekleştirilmiştir. POSS türü farketmeksizin RFL/matris arasındaki toplam yapışma işireferanstan daha yüksek değerler alırken bu artış POSS miktarı ile orantılıdır. Yapışma bileşenlerine bakıldığında dispersif bileşenlerin RFL/matris yapışmasında etkili olduğu görülmektedir.

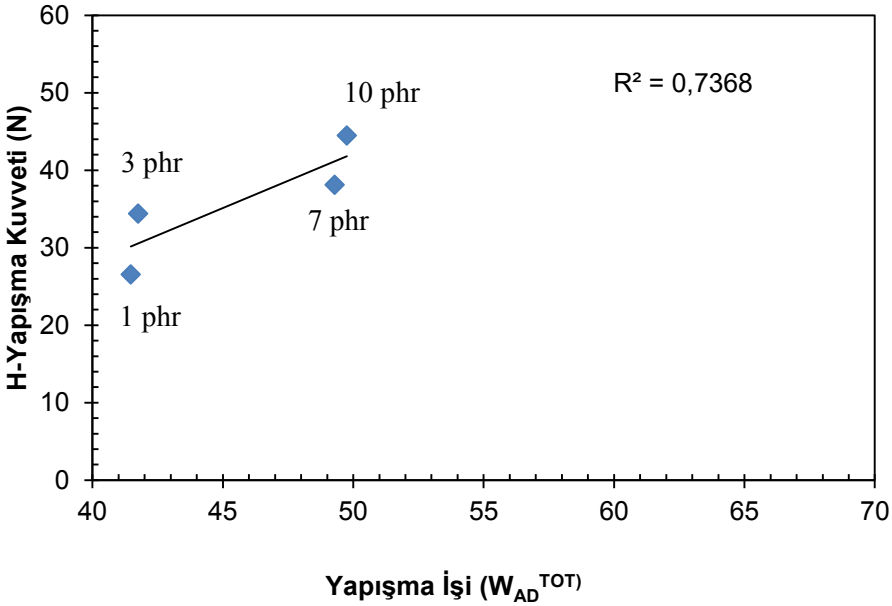
Tablo 4.17. Matris/RFL arasındaki termodinamik yapışma işinin POSS türüne göre değişimi

Elyaf/Matris	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Toplam Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)
SR/05P/5S - RFL	5,8	41,5	47,3
SR/05P/5S/1 O-POSS - RFL	3,1	57,0	60,0
SR/05P/5S/3 O-POSS - RFL	3,4	58,5	61,9
SR/05P/5S/7 O-POSS - RFL	10,2	57,0	67,2
SR/05P/5S/10 O-POSS - RFL	10,8	56,3	67,1
SR/05P/5S/1 M-POSS – RFL	7,4	53,3	60,7
SR/05P/5S/3 M-POSS – RFL	9,4	56,6	66,0
SR/05P/5S/7 M-POSS – RFL	7,4	58,4	65,8
SR/05P/5S/10 M-POSS – RFL	5,8	64,0	69,9
SR/05P/5S/1 OM-POSS – RFL	11,5	54,0	65,5
SR/05P/5S/3 OM-POSS – RFL	12,6	56,8	69,4
SR/05P/5S/7 OM-POSS – RFL	12,0	61,4	73,4
SR/05P/5S/10 OM-POSS - RFL	15,2	65,8	81,0

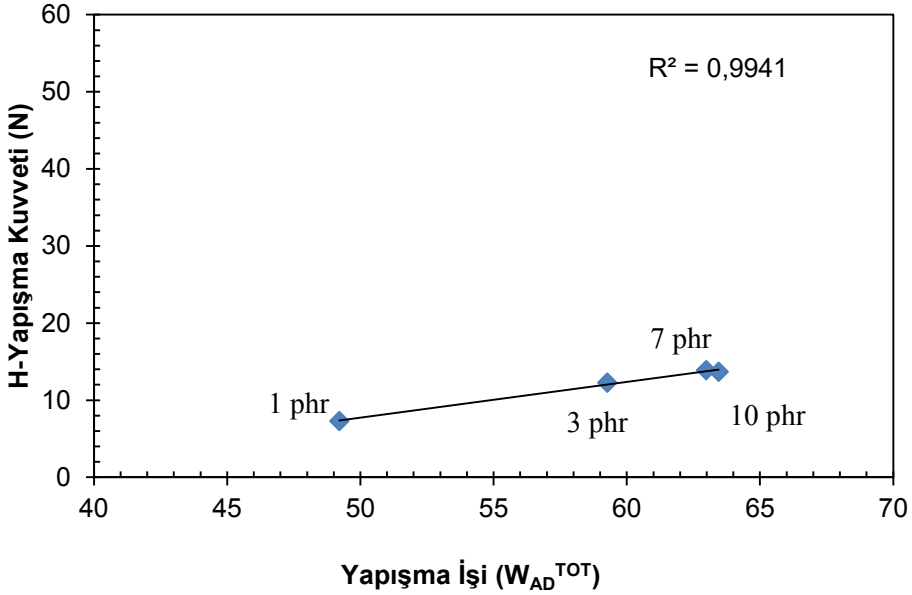
Çalışmanın son aşamasında arayüzey etkileşimleri ile H-yapışma arasındaki ilişkinin belirlenebilmesi için korelasyon olup olmadığı incelenmiştir. Şekil 4.52 - 4.54'de POSS türü ve yükleme oranına göre Kevlar/matris sistemlerine ait H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasında elde edilen korelasyonlar görülmektedir. Tüm POSS türlerinde arayüzey etkileşiminin artmasıyla birlikte H-yapışma değerlerinin de arttığı görülmektedir. Bununla birlikte POSS yükleme oranının artmasıyla da korelasyondan sapma olmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.52. Kevlar/SR/O-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon

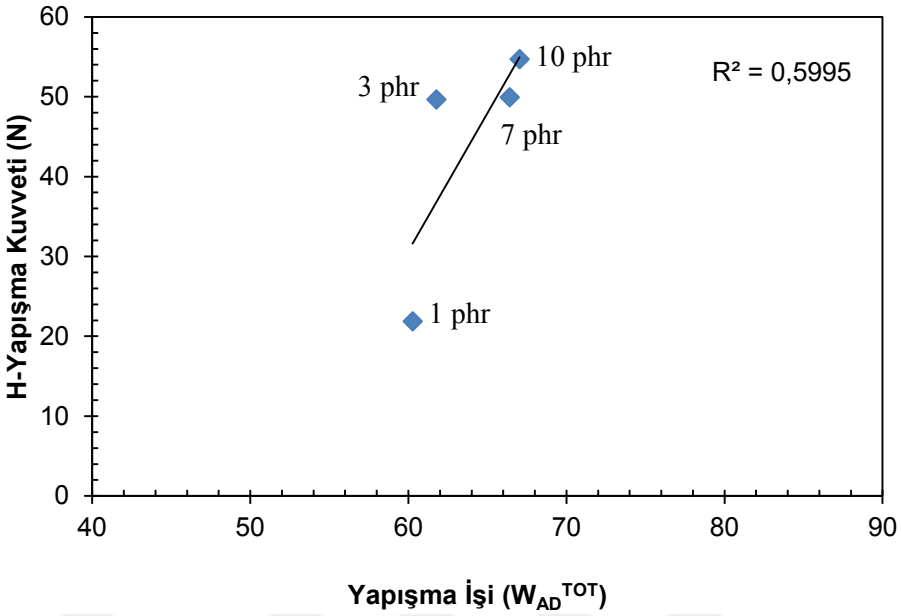


Şekil 4.53. Kevlar/SR/M-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon

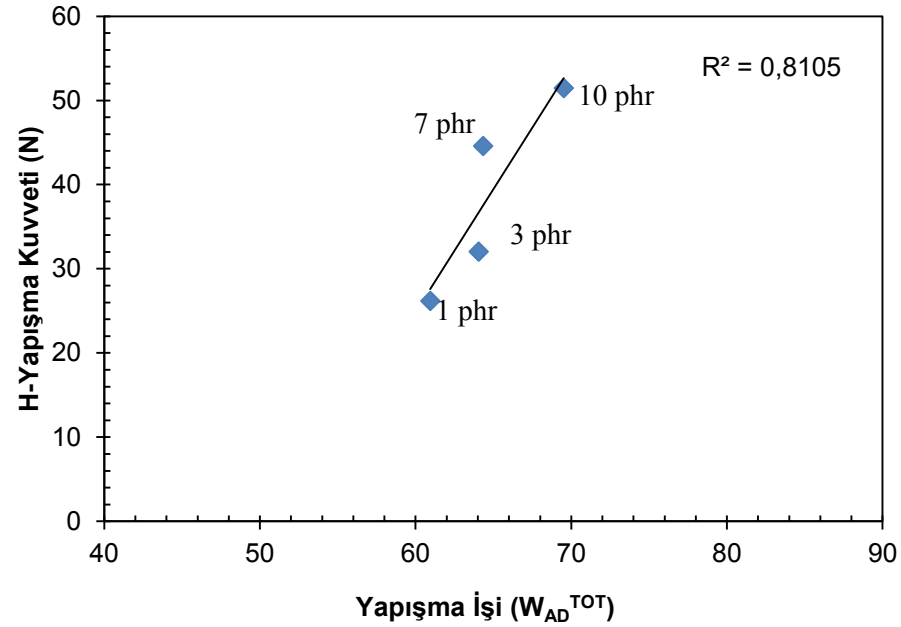


Şekil 4.54. Kevlar/SR/OM-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon

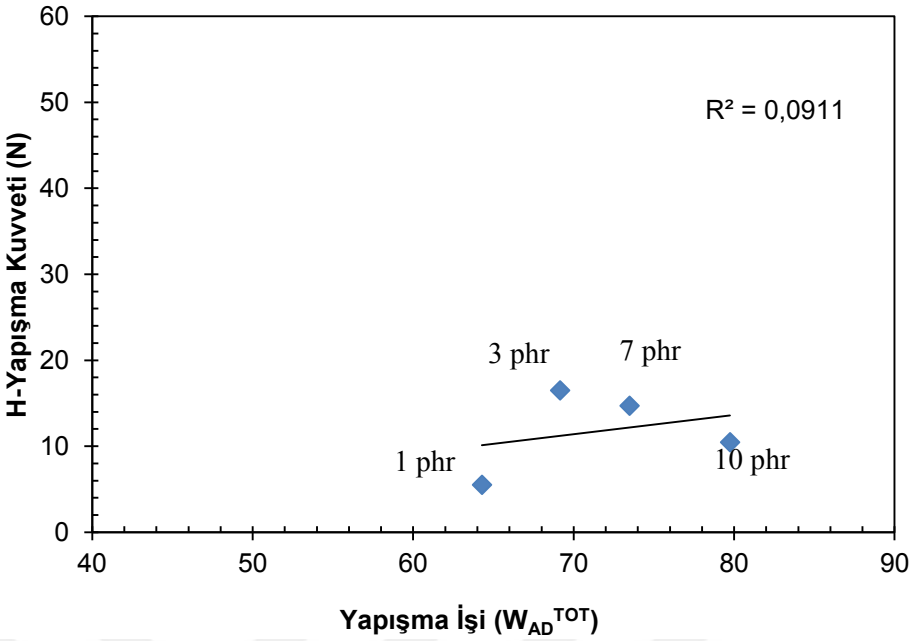
Rayon/matris sistemi incelendiğinde de genel olarak Kevlar/matris sistemine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Rayon/SR/POSS arasındaki termodinamik yapışmanın artışı ile birlikte H-yapışma değerleri de artmaktadır (Şekil 4.55 ve Şekil 4.56). Bununla birlikte, bu davranışın OM-POSS içeren sistemde var olmadığı görülmektedir. Diğer POSS türlerini içeren kompozitler ile Rayon arasındaki termodinamik yapışmaişi ve H-yapışma kuvveti değerleri arasında korelasyon mevcut iken, OM-POSS içeren sistemlerde bu korelasyonun olmadığı belirlenmiştir (Şekil 4.57). Elde edilen bu bulgular tüm Kevlar/matris ve Rayon/SR/O-POSS ile Rayon/SR/M-POSS sistemlerinde termodinamik yapışma ve H-yapışma kuvveti arasında lineer bir etkileşim olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.55. Rayon/SR/O-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon



Şekil 4.56. Rayon/SR/M-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon



Şekil 4.57. Rayon/SR/OM-POSS sistemleri için H-yapışma kuvveti ile yapışma işi arasındaki korelasyon

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında turbo bağlantı hortumları gibi hem yapışmanın hem de termal dayanımın yüksek olması hedeflenen uygulamalarda kullanılmak üzere silikon kauçuk reçetesi geliştirilmiştir. Farklı fonksiyonel gruplara sahip POSS nano-parçacıklar kullanılarak takviye edici elyaflar Kevlar ve Rayon ile yapışma iyileştirilmiştir. Çalışmalarda üç farklı POSS türü (O-POSS, M-POSS ve OM-POSS) dört farklı yükleme oranında (1 phr, 3 phr, 7 phr, 10 phr) kullanılmıştır. Kullanılan POSS türlerinin karışımların mekanik, ısıl, reolojik özelliklerine ve elyaf/matris arasındaki arayüzey etkileşimi üzerine etkileri incelenmiştir. Elyaf/matris yapışması kapsamında halen RFL kaplanarak kullanılan Kevlar ve Rayon'un matris ile yapışmasının POSS'lar ile elde edilip edilemeyeceği üzerine çalışılmıştır. Yapışma değerleri H-yapışma testleri ile belirlenmiş ve aynı zamanda termodinamik yapışma işi ile korelasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma ile literatürde ilk defa;
- Çoklu vinil grupları ve polar fonksiyonel grupları aynı anda içeren POSS türleri ile çalışılmıştır. Ayrıca, bu tip POSS'lar ile peroksitli çapraz bağlanma mekanizması ilk defa araştırılmış ve çalışma bu bağlamda farklılık sergilemiştir.
- POSS'lar yardımıyla silikon elastomerin takviye edici elyaflara yapışma özelliklerinin iyileştirilmesi araştırılmıştır. Bu kapsamda polar ve/veya reaktif gruplar sayesinde takviye edici Kevlar veya Rayon elyaflar ile fiziksel veya kimyasal etkileşimlerde bulunabilecek POSS türleri seçilmiştir.
- POSS ve diğer katkı maddelerinin silikon matris içinde dağılımının sağlanması için Banbury'de optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın başlangıcında referans reçeteyi belirlemek amacıyla farklı yükleme oranlarında (5, 10, 20 ve 30 phr) silika ve peroksit (0,5, 1, 2, ve 3 phr) kullanılarak harmanlar hazırlanmış ve bu harmanların pişme öncesi termal özellikleri ve reolojisi incelenmiştir. Böylelikle pişirme koşulları tayin edilmiş, ardından ise harmanlar bu koşullar altında pişirilmiştir. Aynı zamanda 5 dak ve 15 dak. olmak üzere karıştırma süresinin mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiş ve elde edilen mekanik

özellikler doğrultusunda 15 dak' lık karıştırma süresinin uygun olduğu belirlenmiştir. Pişirilmiş karışımların çekme testleri ile değerlendirilen mekanik özellikleri sonucunda uygun silika ve peroksit miktarları belirlenerek referans reçete oluşturulmuştur.

DSC analizi sonuçlarında, POSS'ların SR'nin çapraz bağlanma reaksiyonun daha düşük sıcaklıkta başlamasına olanak sağladığı görülmüştür. Bunun yanısıra O-POSS ve M-POSS varlığında daha yüksek çapraz bağ verimliliği anlamına da gelen çapraz bağlanma entalpisinin artış gösterdiği belirlenmiştir. Diğer yandan OM-POSS içeren karışımların referansa kıyasla daha düşük çapraz bağ entalpisine sahip olduğu görülmüştür.

Reometre ile yapılan testler sonucunda POSS'ların optimum pişme süresini uzattıkları ve OM-POSS haricindeki POSS'ların referansın pişme genliğinin bir başka deyişle çapraz bağ yoğunluğunun artışına sebep olduğu tespit edilmiştir.

TGA analizi sonuçları tüm POSS türlerinin referansa kıyasla ısıl dayanımı arttırdığını göstermiştir. Aynı zamanda termal dayanım arttırılırken mekanik özelliklerin kötüleşmemesi de bir avantaj sağlamıştır.

Çekme testi sonuçları incelendiğinde, kullanılan O-POSS ve M-POSS'un referansın %50, %100 ve Young modülü değerlerini arttırırken, farklı yükleme oranlarında kopma dayanımını da iyileştirdiği görülmüştür. Böylelikle mekanik testler sonucunda hazırlanan SR kompozitlerinin turbo motorlarda kullanılabilmesi için gerekli olan Young modülü ve kopma dayanımı değerlerinin POSS türlerinin ilavesi ile sağlanabildiği tespit edilmiştir.

SEM ve TEM ile incelenen yüzey morfolojilerinde matris içerisinde seyrek olarak mikron üstü POSS parçacıkların bulunduğu ancak genel olarak parçacıkların matris içerisinde nano seviyede dağıldığı görülmüştür.

Kullanılan POSS taneciklerinin silikonun ağ yapısına katılıp katılmadığının tespiti için FTIR ile yapısal analiz gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda POSS'ların yapısında bulunan -C=C- bağları sayesinde çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında silikon kauçuğun yapısına katılıdığı belirlenmiştir.

Çalışma sonunda geliştirilen formülasyonların turbo motorlarda kullanılabileceği düşünüldüğünde yağ dayanımı önemli bir özellik haline dönüşmektedir. Yapılan yağ dayanımı testleri sonucunda, O-POSS ve OM-POSS içeren kompozitlerin genel

olarak daha fazla şişme derecesine sahip olduğu görülmüştür. M-POSS'un ise kompozitlerin yağ dayanımını bir miktar iyileştirdiği gözlemlenmiştir.

Elyaf/matris yapışması incelemesinde elde edilen sonuçlara bakıldığında, O-POSS ve M-POSS varlığında RFL kapsız Kevlar ile matris arasında H-yapışma kuvvetinin referansa kıyasla iyileştiği bulunmuştur. Rayon/matris yapışmasına bakıldığında ise tüm POSS türlerinin yapışmayı iyileştirdiği görülmüştür. Yapışmadaki iyileşme SEM ile elyaf yüzeylerinin topolojisinin incelenmesiyle desteklenmiştir. RFL kaplı ve RFL kapsız kompozitlerin yapışma değerleri kıyaslandığında O-POSS ve M-POSS içeren kompozitlerin RFL kullanılmaksızın referans değerini yakaladığı, hatta yüksek yükleme oranlarında referansı geçtiği görülmüştür. Bununla birlikte OM-POSS referansın altında kalmış ve istenilen değerlere ulaşılamamıştır.

Üretilen kompozitlerin yüzey enerji ölçümleri yapılmış ve Kevlar/matris ve Rayon/matris arası termodinamik yapışma işi hesaplanmıştır. Bunun sonucunda termodinamik yapışma işi ile H-yapışma kuvveti arasındaki korelasyonlar kurulmuştur. O-POSS ve M-POSS içeren kompozitlerde arayüzey etkileşimin artmasıyla birlikte H-yapışma kuvvetinin de arttığı ve aralarında lineer bir korelasyon olduğu tespit edilmiştir.

Takviye edici elyaflar ile kauçuklar arasındaki yapısal uyumsuzluktan dolayı arayüzey etkileşimin yetersiz seviyelerde kalması bu iki malzemenin birbirlerine yapışmasını engellemektedir. Bu nedenle kauçuk ve elyaflar arasında iyi bir yapışma sağladığı için RFL çözeltisine daldırma yöntemi endüstriyel ölçekte sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak RFL ile kaplama işlemi birçok kimyasal maddenin kullanıldığı, zaman alıcı ve zahmetli bir işlemdir. Poliester elyafların kimyasal yapısında polar ve hidrojen bağlı gruplarının eksikliğinden dolayı RFL'ye daldırma işlemi tek başına yeterli değildir. Aramid elyaflarda ise büyük aromatik gruplar sterik olarak amid fonksiyonel gruplarını engeller. Bundan dolayı, hem poliester hem de aramid elyaflar RFL ile muamele edilmeden önce bir ön daldırma (epoksi veya izosiyanat muamelesi) işlemine tabi tutulurlar. RFL çözeltisi hazırlandıktan sonra, elyafların yüzeyinin RFL ile kaplanması ise aşamalı ve birçok faktörün göz önüne alınması gereken işlemler dizisidir. Bu faktörler arasında, elyaf yüzeyine kaplanan madde miktarı, elyaflar pişirme fırınından geçerken ön daldırma işlemi yapılıyorsa eğer (elyaf türüne bağlı olarak) ön daldırma pişirme sıcaklığı, RFL pişirme sıcaklığı, elyaf yüzeyindeki çekme kuvvetleri ve fırında kalma süresi sayılabilir. Bu parametrelerin tamamı her bir takviye edici elyaf türüne, RFL türüne ve kullanılan

kauçuk türüne göre optimize edilmelidir. Bunlara örnek olarak ise; formaldehit/reçine ve reçine/lateks oranının belirlenmesi, kauçuk lateks türü, asiditenin ayarlanması, pişme süresinin sıcaklığı ve süresinin ayarlanması, çevresel etmenler (nem gibi) gibi değişkenler örnek olarak verilebilir. RFL'nin hazırlama aşamasından elyafların kaplama aşamasına kadar olan süreçler oldukça fazla uygulamanın yapıldığı pragmatik işlemlerden oluşmaktadır. Dolayısıyla RFL'nin çevreye olan zararlarına ilave olarak, RFL çözeltisi hazırlarken çok sayıda kimyasal madde kullanılmakta ve bu işlemler uzun bir zaman almaktadır. Bununla birlikte, RFL çözeltisi hazırlandıktan sonra elyafların yüzeyinin RFL ile kaplanması işleminde pek çok faktör göz önüne alınmak durumundadır. Özetle, elyafların yüzeylerinin RFL ile kaplanması işlemi ciddi çevresel problemler yaratmanın yanında zaman alıcı ve maliyetli bir işlemdir.

RFL daldırma sisteminin toksik kimyasallar kullanımından dolayı çevre ve insan sağlığını tehdit eden problemlere neden olması, zaman ve efor gerektiren, yüksek maliyetli ve çok aşamalı prosesler içermesi yöntemin ciddi dezavantajları olarak sayılabilir. Bu dezavantaj doğrultusunda RFL ile sağlanan elyaf/elastomer matris yapışmasının, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı bilinen POSS'larla elde edilmesi çalışmanın amaçlarından bir tanesini oluşturmuştur. Tez çalışması sonucunda istenilen yapışmanın elde edilebilmesi için RFL yerine POSS'ların kullanılabileceği gösterilmiştir. Bunun yanısıra POSS'ların direkt hamur hazırlama aşamasında sisteme ilave edilmesi RFL'de kullanılan ek daldırma prosesinin ortadan kaldırılmasına olanak sağlamıştır. Böylece, çevre dostu ürünler elde edilebildiği gibi, zamandan ve maliyetten de ciddi kazançlar sağlanmıştır.

Bu çalışmanın devamı niteliğinde, ileriye dönük yapılabilecek çalışmalar kapsamında ise;

- İstenilen özelliklerin elde edilebilmesi adına çalışma sıcaklığı dikkate alınarak POSS türlerinin seçilmesi önerilmektedir. Bu bağlamda, POSS türleri seçilirken SR'nin çapraz bağ yapısına katılabilecek ve kullanılan takviye edici elyaflar ile kimyasal veya H-bağı yapabilecek türlerin seçilmesine dikkat edilmelidir. Burada POSS'ların nispeten yüksek olan fiyatı önem arz edebilmektedir. Ancak bu durum POSS'ların endüstriyel ölçekte kullanılması ile bertaraf edilebilir.
- Bu tez çalışmasında silan ajanlar ile modifiye edilmiş bir silika türü kullanılmıştır. Farklı partikül çapına sahip silika türleri kullanılarak SR'nin mekanik özellikleri üzerine etkisi incelenebilir.
- Silikanın kauçuk matris ile uyumlaştırılması aşaması karıştırma sırasında silan ajanlar kullanılarak silanizasyon prosesi üzerinden gerçekleştirilebilir.

- Farklı peroksit türleri kullanılarak çapraz bağlanma reaksiyonu mekanizması ve malzeme özellikleri üzerine etkileri incelenebilir.
- POSS'lar ile birlikte çok fonksiyonlu yardımcı ajanlar (coagent) kullanılarak ağ yapısındaki çapraz bağ yoğunluğunu arttırılabilir ve buna bağlı olarak malzeme özellikleri iyileştirebilir. Ayrıca daha iyi yapışma sonuçları alınabilir.

KAYNAKLAR

[1] McNaught A. D., *Compendium of Chemical Terminology*, Blackwell Science, Oxford, 1997.

[2] Market Study: Synthetic Rubber (uc-4905), Ceresana, http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/syntheticrubber/ market-study-synthetic-rubber/, (Ziyaret tarihi: 19 Aralık 2015).

[3] Harper C. A., Elastomers & Composites, *Handbook of Plastics,* 4th ed., McGraw-Hill, NewYork, 2002.

[4] Bhowmick A. K., *Current Topics in Elastomers Research,* CRC PressTaylor & Francis Group, Florida, 2008.

[5] Njguna J., Pielichowski, K., Desai, S., Nanofiller-reinforced Polymer Nanocomposites, *Polymer for Advanced Technologies,* 2008, **19,** 947-959.

[6] Mittal V., Polymer Layered Silicate Nanocomposite, *Materials,* 2009, **2,** 992-1057.

[7] Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J., Graphene/elastomer nanocomposites, *Carbon,* 2015, **95**, 460-484.

[8] Koerner H., Price G., Pearce N. A., Alexander M., Vaia R. A., Remotely actuated polymer nanocomposites stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers, *Nat. Mater.,* 2004, **3**(2), 115-120.

[9] Bokobza L., Multiwall carbon nanotube elastomeric composites: a review, *Polymer,* 2007, **48**(17), 4907-4920.

[10] Dannenberg E. M., *Carbon Black, Physics, Chemistry, and Elastomer Reinforcement,* John Wiley & Sons Inc., New York, 1977.

[11] Leblanc J. L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Prog. Polym. Sci.,* 2002, **27**(4), 627-687.

[12] Frogley M. D., Ravich D., Wagner H. D., Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers, *Compos. Sci. Technol.,* 2003, **63**(11), 1647-1654.

[13] Donnet J. B., Nano and microcomposites of polymers elastomers and their reinforcement, *Compos. Sci. Technol.,* 2003, **63**(8), 1085-1088.

[14] Boonstra B. B., Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review, *Polymer,* 1979, **20**(6), 691-704.

[15] Edwards D. C., Polymer-filler interactions in rubber reinforcement, *J. Mater. Sci.,* 1990, **25**(10), 4175-4185.

[16] Joly S., Garnaud G., Ollitrault R., Bokobza L., Mark J. E., Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber, *Chem. Mater.,* 2002, **14**(10), 4202-4208.

[17] Ponnamma D., Sadasivuni K. K., Grohens Y., Guo Q., Thomas S., Carbon nanotube based elastomer composites e an approach towards multifunctional materials, *J. Mater. Chem*., 2014, **2**(40), 8446-8485.

[18] Sherif A., Qingshi M., Liqun Z., Izzuddin Z., Peter M., Jun M., Elastomeric composites based on carbon nanomaterials, *Nanotechnology,* 2015, **26**(11), 112001.

[19] Basu D., Das A., Stöckelhuber K. W., Wagenknecht U., Heinrich G., Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elstomer composites, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**, 594-626.

[20] Kodal M., Plastikleştirilmiş poli(laktik asit) temelli nanokompozitlerin fiziksel özellikleri ve kristalizasyon davranışının incelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 10059926.

[21] Tuttle A., High-Boost and Two-Stage Turbo Power Systems, *3rd International Conference Applying ISO 26262*, Munich, Germany, 20-22 March 2013.

[22] Mazza E. M., Innovative charging technology-Sophisticated downsizing concepts-Methods of performance improvement, *5th International Conference Advanced Downsizing and Turbocharging,* Berlin, Germany, 9-11 March 2013.

[23] Dipino M. A., Advances in Fluorosilicone Compounds for Turbocharger Hose Liners and other Transportation Applications, *International Silicone Conference,* Dearborn, MI-USA, 4-5 April 2006.

[24] İspir E., Serin S., Polisilikonlar ve kullanım alanları, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi,* 2006, **9**(2), 46-50.

[25] Rauwendaal C., *Polymer extrusion,* 4th ed., Krugzell: Hanser Gardner Publications., Cincinnati, 2001.

[26] Colas A., Silicones:Preparation, properties and performance, Dow Corning, https://www.dowcorning.com/content/publishedlit/01-3077.pdf/ (Ziyaret tarihi: 16 Eylül 2015).

[27] Yıldız S. Poli(laktik asit)'in silikon kauçuk ile toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323188.

[28] Rodgers B. *Rubber compounding; chemistry and applications*, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2004.

[29] Jerschow P., *Silicone elastomers,* 1st ed., Rapra Technology Limited, Shawbury, 2001.

[30] Mark H. F., *Encyclopedia of polymer science and technology,* 3rd ed., John Wiley & Sons. Inc., Chichester, 2004.

[31] Li G., Wang L., Hanli N,, Pittman C. U., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers, *J. Inorganic and Organometallic Polymers,* 2001, **11**(3), 123-154.

[32] Kuo S. W., Chang F. C., POSS Related Polymer Nanocomposites, P*rogress in Polymer Science,* 2011, **36,** 1649-1696.

[33] Koo J. H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications,* McGraw Hill, New York, 2006.

[34] Lichtenhan J. D., Feher F. J., Schwab J. J., Zheng S., Reactive Grafting and Compatibilization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *United States Patent Application*, US 6933345 B1, 2005.

[35] Laine R. M., Tamaki R., Choi J., Well-Defined Nanosized Building Blocks for Organic/Inorganic Nanocomposites, *United States Patent Application*, US 2003/0120099 A1, 2003.

[36] Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation, *Thermochimica Acta,* 2006, **440,** 36-42.

[37] Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Based Polymers, *Applied Organometallic Chemistry,* 1998, **12,** 707-713.

[38] Phillips S. H., Haddad T. S., Tomezak S. J., Developments in Nanoscience: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Polymers, *Current Opinion in Solid State & Material Science,* 2004, **8,** 21-29.

[39] Öter M., Düşük Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) İçerikli İşleme Yağları ile Lastik Hamurları Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011, 212638.

[40] Karaagaç B., Deniz V., Kauçuk, Farklı Silan Bağlayıcılarının Silika Dolgulu Lastik Hamurlarına Etkileri, *Kauçuk,* 2014, **8,** 36-41.

[41] Donnet J. B., Custodero E., Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers, Editors: Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., *The Science and Technology of Rubber,* 3rd ed., Elsevier Academic Press, London, 367-400, 2005.

[42] Dalgakıran E., Continuous Compounding of Silica Filled Rubber in A Twin Screw Extruder, M. Sc. Thesis, Istanbul Technical University, Istanbul, 2010, 106257.

[43] Simpson R. B., *Rubber Basics,* Rapra Technology Ltd, UK, 2002.

[44] Yan H., Sun K., Zhang Y., Zhang Y., Effect of nitrile rubber on properties of silica-filled natural rubber compounds, *Polymer Testing*, 2005, **24,** 32-38.

[45] Choi S. S., Improvement of properties of silica-filled natural rubber compounds using polychloroprene, *J. Applied Polymer Science,* 2002, **83,** 2609-2616.

[46] Meon W., Blume A., Luginsland H. D., Uhrlandt S., Silica and Silanes, Editor: Rodgers B., *Rubber Compounding,* Marcel Deccer, New York, 2004.

[47] Valadares L. F., Leite C. A. P., Galembeck F., Preparation of Natural Rubber–Montmorillonite Nanocomposite in Aqueous Medium: Evidence for Polymer–Platelet Adhesion, *Polymer,* 2006, **47**, 672-678.

[48] Mani S., Fundamentals aspects of crosslinking control of PDMS rubber at high temperatures using TEMPO nitroxide, PhD Thesis, Claude Bernard Lyon University, France, 2011.

[49] Lewin M., *Handbook of Fiber Chemistry,* 3rd ed., CRC Press, New York, 2007.

[50] Mallick P. K., *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design,* CRC Press, New York, 2008.

[51] Wootton D. B., *The Application of Textiles in Rubber,* Rapra Technology, UK , 2001.

[52] Wennekes W. B., Adhesion of RFL-treated cords to rubber, Ph.D. Thesis, University of Twente, Holland, 2008.

[53] Aytaç A., Naylon 6.6/Poliester Melez Kordların Tasarımı ve Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007, 304879.

[54] Duddey J. E., Resins, Editor: Brendan Rodgers, *Rubber Compounding: Chemistry and Applications,* Marcel Dekker, New York, 445-487, 2004.

[55] Gillberg G., Sawyer L. C., Promislow A. L., Tire cord adhesion - a TEM study, *J. Appl.Polym. Sci.,* 1983, **28**, 3723-3743.

[56] http://www.inchem.org/documents/iarc/vol88/volume88.pdf/, (Ziyaret Tarihi: 19 Kasım 2015).

[57] Cevahir N., Şen A., Resorcinol-formaldehyde-free dip, European Chemical Agency, http://echa.europa.eu/regulations/reach/legislation/ (Ziyaret tarihi: 1 Ekim 2015).

[58] Thomas S., Stephen R., *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications,* John Wiley & Sons, Singapur, 2010.

[59] White J., De S. K., Naskar K., *Rubber Technologist's Handbook Vol.2,* Smithers Rapra Technology, UK, 2009.

[60] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Tecnology Limited, UK, 1999.

[61] Brüning K., *In-situ structure characterization of elastomers during deformation and fracture,* Springer, Switzerland, 2014.

[62] Brown R., *Handbook of Polymer Testing*, Marcel Dekker, New York, 1999.

[63] Chartoff R. P., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons Inc., New York, 1-86, 2005.

[64] Nairn J. A., *Polymer Characterization,* University of Utah Press, Utah, 127-139, 2003.

[65] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., *Diffrential Scanning Calorimetry*, 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 2003.

[66] Xanthos M., Todd D. B., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* 3rd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2005.

[67] Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials,* Springer, Berlin, 428-449, 2005.

[68] Thermogravimetric Analysis, Indiamart, http://trade.indiamart.com/ details.mp?offer=1967668355/ (Ziyaret tarihi: 17 Ekim 2015).

[69] Stuart B. H., *Polymer Analysis,* 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2003.

[70] Uzan G., Styrene - butadiene rubber / halloysite nanotubes nanocomposites modified by itaconic acid, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İsanbul, 2013, 352422.

[71] Gent A. N., *Engineering with Rubber: Hox to Design Rubber Componenets*, 3rd ed., Hanser Publication, Munich, 2012.

[72] Tensile testing, Shimadzu, http://www.shimadzu.com/an/test/index.html/ (Ziyaret tarihi: 22 Ekim 2015).

[73] Davis J. R., *Tensile Testing,* 2nd ed., ASM International, USA, 1-12, 2004.

[74] Brostow W., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* John Wiley and Sons Inc., New York, 334-369, 2005.

[75] Thomas S., Stephen R., *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications,* John Wiley & Sons, Singapur, 2010.

[76] Ebewele R. O., *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press, New York, 2000.

[77] Karak N., *Fundamentals of polymers: raw materials to finish products*, 1st ed., PHI Publishing, New Delhi, 2009.

[78] Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis-A Practical Introduction*, 2nd ed., CRC Press-Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008.

[79] Croft W. L., *Under The Microscope:A Brief History of Microscopy,* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 73-90, 2006.

[80] Cheremisinoff N. P., *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis,* 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 33-72, 1996.

[81] Carraher C. E., *Polymer Chemistry,* 6th ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2003.

[82] Hsu S. L., Vibrational Spectroscopy, Editors: Mark, H. F., Bikales N. M., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* 3rd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 311-381, 2005.

[83] Simon G. G., *Polymer Characterization Techniques and Their Application to Blend,* Oxford University Press, UK, 236-369, 2003.

[84] Mark J. E., Experimental determinations of crosslink densities, *Rubber. Chem. Technol.,* 1982, **55,** 762-773.

[85] Oikawa H., Murakami K., Some comments on the swelling mecha-nism of rubber vulcanizates, *Rubber. Chem. Technol.,* 1987, **60,** 579-588.

[86] Mullins L., Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part III, *J. Appl. Sci.,* 1959, **2**, 1-9.

[87] Kusano T., Tamura S., Murakami K., Recent chemorheological studies on rubber vulcanizates, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.,* 1974, **46**, 251-287.

[88] Mark J. E., Erman B., *Rubberlike Elastcity—A Molecular Primer*, Wiley-Interscience, New York, 1988.

[89] Treloar L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity,* 3rd ed., Clarendon Press, Oxford, 1975.

[90] Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry;* Cornell University Press, New York, 1953.

[91] Flory P. J., Rehner J., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks (I) rubberlike elasticity, *J. Chem. Phys.,* 1943, **11**, 512–520.

[92] Parker W. O , Ferrando A., Ferri D., Canepari V., Cross-link density of a dispersed rubber measured by 129e chemical shift, *Macromolecules,* 2007, **40,** 5787–5790.

[93] ASTM D471, Standart Test Method for Rubber Property: Effect of Liquids, *American Society for Testing and Materials,* Pennsylvania, 2013.

[94] Burches B. J., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* John Wiley and Sons Inc., 189-222, 2005.

[95] Bower D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1st ed., Cambridge University Press, UK, 41-43, 2002.

[96] Kodal M., Plastikleştirilmiş poli(laktik asit) temelli nanokompozitlerinin fiziksel özellikleri ve kristalizasyon davranışının incelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 10059926.

[97] Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation, *Rev. Adv. Mater. Sci.,* 2007, **16,** 10-26.

[98] Yuan Y., Lee T. R., Contact angle and wetting properties, Editors: Bracco G., Holts B., *Surface Science Techniques,* 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1-34, 2013.

[100] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites, *Composites Science and Technology,* 2007, **67,** 2864-2876.

[101] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Influences of MonoSilanolIsobutyl-POSS on thermal stability of polymethylsilxoane, *Journal of Material Science,* 2007, **42,** 5544–5550.

[102] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Effects of TriSilanolIsobutyl-POSS on thermal stability of methylsilicone resin, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91,** 2731-2738.

[103] Dongzhi C., Jiaorong N., Shengping Y., Weibing W., Yalan Z., Jun L., Chi H., Thermal behavior and mechanical properties of novel RTV silicone rubbers using divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker, *Polymer Degradation and Stability,* 2010, **95,** 618-626.

[104] Dongzhi C., Yan L., Chi H., Synergistic effect between POSS and fumed silica on thermal stabilities and mechanical properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers, *Polymer Degradation and Stability,* 2012, **97,** 308-315.

[105] Demir M. M., Menceloglu Y. Z., Erman B., Effect of filler amount on thermoelastic properties of poly(dimethylsiloxane) Networks, *Polymer,* 2005, **46,** 4127-4134.

[106] Ogoshi T., Fujiwara T., Bertolucci M., Galli G., Chiellini E., Chujo Y., Wynne K. J., Tapping mode AFM evidence for an amorphous reticular phase in a condensationcured hybrid elastomer: alpha, omega-dihydroxypoly(dimethylsiloxane)/poly(diethonysiloxane)/fumed silica nanoparticles, *J. American Chemical Society*, 2004, **126,** 12284-12285.

[107] Inagi S., Ogoshi T., Miyake J., Bertolucci M., Fujiwara T., Galli G., Chiellini E., Chujo Y., Wynne K. J., Appearing, disappearing, and reappearing fumed silica nanoparticles: tapping-mode AFM evidence in a condensation cured polydimethylsiloxane hybrid elastomer, *Chemistry of Materials,* 2007, **19,** 2141-2143.

[108] Paquien J. N., Galy J., Gerard J. F., Pouchelon A, Rheological studies of fumed silica polydimethylsiloxane suspensions, *Colloids and Surfaces A,* 2005, **260**, 165-172.

[109] Frounchi M., Dadbin S., Panahinia F., Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber, *Nuclear Instruments Methods B,* 2006, **243,** 354-358.

[110] Yilgor E., Eynur T., Kosak C., Bilgin S., Yilgor I., Malay O., Menceloglu Y., Wilkes G. L., Fumed silica filled poly(dimethylsiloxane-urea) segmented copolymers: preparation and properties, *Polymer*, 2011, **52**, 4189-4198.

[111] Liu L., Tian M., Zhang W., Zhang L., Mark J. E., Crystallization and morphology study of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polysiloxane elastomer composites prepared by melt blending, *Polymer*, 2007, **48**, 3201-3212.

[112] Dongzhi C., Shengping Y., Pengfei F., Yalan Z., Chi H., Xiaojun W., Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using octa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker, *Reactive and Functional Polymers*, 2011, **71,** 502–511.

[113] Baumann T. F., Jones T. V., Wilson T., Saab A. P., Maxwell R. S., Synthesis and Characterization of Novel PDMS Nanocomposites Using POSS Derivatives as Cross-Linking Filler, *J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47,** 2589–2596.

[114] El-Wakil A. A., Enhancement of Adhesion between EPDM and Polyester Fabric by Using Natural Rubber Modified by Maleic Anhydride, *International Journal of Polymer Science,* DOI:10.1155/2011/591948.

[115] Yaginuma A., Yoshida M., Nakamura T., Air bag forming silicon rubber composition and silicone rubber coated fabric, *United States Patent Application Publication*, US 2003/0104226 A1, 2003.

[116] Singh B., Sediak J. A., Additives for improving tire cord adhesion and toughnessof vulcanized rubber compositions, *United States Patent*, US 5,298,539, 1994.

[117] Chiou J. J., Staple silicone coated fabric without adhesion promoter, *United States Patent*, US 5,700,532, 1997.

[118] Huang Z. J., Effects of filler–filler and polymer–filler interactions on rheological and mechanical properties of HDPE–wood composites, *Appl. Polym. Sci.,* 2009, **111,** 2806-2812.

[119] Guirong P., Mark J. E., Schaefer D. W., Synthesis and characterization of fillers of controlled structure based on polyhedral oligomeric silsesquioxane cages and their use in reinforcing siloxane elastomers, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2003, **41**(24), 3314-3323.

[120] Chen D., Liu Y., Zhang H., Zhou Y., Huang C., Xiong C., Influence of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) on Thermal and Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane (PDMS) Composites Filled with Fumed Silica, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2013, **23**, 1375-1382.

[121] Chen D., Huang C., Hu X., Preparation and Characterization of Novel Polydimethylsiloxane Composites used POSS as Cross-Linker and Fumed Silica as Reinforcing Filler, *Polym. Comp.*, DOI 10.1002/pc.22511.

[122] Lawson D., Recent advances in fluorosilicone rubber for turbocharger hose liners, *Automotive Fuel Containment Conference*, Hannover, Germany, 6-7 December 2005.

[123] Turbo / CAC Application Silicone Hose**,** Silflex, http://www.silflex.com/datasheets/Turbo_CAC_Application_Silflex.pdf/ (Ziyaret tarihi: 7 Ocak 2016).

[124] Maiti S., De S., Bhowmick A. K., Quantitative estimation of filler distribution in immiscible rubber blends by mechanical damping studies, *Rubber. Chem. Technol.*, 1992, **65**(2), 293-302.

[125] Wu J., Wu Z. L., Yang H., Zheng Q., Crosslinking of low density polyethylene with octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane as the crosslinker, *RSC Advances* , 2014, **4**, 44030.

[126] Karaagac B., Use of Ground Pistachio Shell as Alternative Filler in Natural Rubber / Styrene – Butadiene Rubber-Based Rubber Compounds, *Polymer Composites*, 2014, **35,** 245-252.

[127] Meng Y., Wei Z., Liu L., Liu L., Zhang L., Nishi T., Ito K., Significantly improving the thermal stability and dispersion morphology of polyhedral oligomeric silsesquioxane/polysiloxane composites by in-situ grafting reaction, *Polymer,* 2013, **54,** 3055-3064.

[128] Dluzneski P. R., Peroxide vulcanization of elastomers, *Rubber Chem. and Tech.*, 2001, **74**(3), 451-493.

[129] Fu S. Y., Feng X. Q., Lauke B., Mai Y-W., Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites, *Composites: Part B*, 2008, **39**, 933-961.

[130] Zhu Z. K., Yan Y., Yin J., Qi Z. N., Preparation and properties of organosoluble polyimide silica hybrid materials by sol-gel process, *J. Appl. Polym. Sci*., 1999, **73**, 2977-2984.

[131] Dekkers M. E. J., Heikens D., The effect of interfacial adhesion on the tensile behaviour of polystyrene - glass -bead composites , *J. Appl. Polym. Sci.,* 1983, **28**, 3809-1385.

[132] Fu S. Y., Lauke B., Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre calcite particle ABS composites, *Composite Part A*, 1998, **29A**, 575-583.

[133] Fu S. Y., Lauke B., Analysis of mechanical properties of injection molded short glass fibre (SGF)/calcite/ABS composites, *J. Mater. Sci. Technol*., 1997, **13,** 389-396.

[134] Eirich F. R., Some mechanical and molecular aspects of the performance of composites, *J. Appl. Polym. Sci. Apply. Polym. Symp*., 1984, **39,** 93-102.

[135] Radford K. C., The mechanical properties of an epoxy resin with a second phase dispersion, *J. Mater. Sci.,* 1971, **6,** 1286-1291.

[135] Spanoudakis J., Young R. J., Crack propagation in a glass particle- filled epoxy resin. Part 1. Effect of particle volume fraction and size, *J. Mater. Sci.,* 1984, **19**, 473-486.

[137] Amdouni N., Sautereau H., Gerard J. F., Epoxy composites based on glass-beats: Mechanical-properties, *J. Appl. Polym. Sci*., 1992, **46**, 1723-1735.

[138] Wang M., Berry C., Braden M., Bonfield W.,Young's and shear moduli of ceramic particle filled polyethylene, *J. Mater. Sci. Mater. Med*., 1998, **9**, 621-624.

[139] Hsueh C. H., Effects of Aspect Ratios of Ellipsoidal Inclusions on Elastic Stress Transfer of Ceramic Composites, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **72**, 344-347.

[140] Young R. J., Beaumont P. W. R., Effect of composition upon fracture of silica particle-filled epoxy–resin composites, *J. Mater. Sci.*, 1977, **12**, 684-692.

[141] Pukanszky B., Voros G., Mechanism of interfacial interactions inparticulate filled composites, *Compos. Interf.,* 1993, **1,** 411-427.

[142] Nakamura Y., Yamaguchi M., Okubo M., Matsumoto T., Effects of particle size on mechanical and impact properties of epoxy resin filled with spherical silica, *J. Appl. Polym. Sci.,* 1992, **45**, 1281-1289.

[143] Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., Varlet J., Nanofillers in *polymeric* matrix: a study on silica reinforced PA6, *Polymer*, 2001, **42,** 8759-8768.

[144] Ou Y., Yang F., Yu Z. Z., A new conception on the toughness of nylon 6/silica nanocomposite prepared via in situ polymerization, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 1998, **36,** 789-795.

[145] Liang J. Z., Li R. K. Y., Tjong S. C., Tensile fractur morphological analysis of glass bead filled low density polyethylene composite, *Plast. Rubber. Compos. Process Appl*., 1997, **26**, 278-282.

[146] Chacko V. P., Farris R. J., Karasz F. E., Dynamic mechanical spectrometry of nylon-12, *J. Appl. Polym. Sci.,* 1983, **28,** 2701-2705.

[147] Tjong S. C., Xu S. A., Ternary polymer composites: PA6,6/maleated SEBS/glass beads, *J. Appl. Polym. Sci.,* 2001, **81,** 3231-3237.

[148] Danusso F., Tieghi G., Strength versus composition of rigid matrix particulate composites, *Polymer,* 1986, **27,** 1385-1390.

[149] Levita G., Marchetti A., Lazzeri A., Fracture of ultrafine calcium carbonate/polypropylene composites, *Polym. Compos.,* 1989, **10**, 39-43.

[150] Nicolais L., Narkis M., Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region, *Polym. Eng. Sci.,* 1971, **11,** 194-199.

[151] Nicolais L., Nicodemo L., The effect of particles shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites, *Int. J. Polym. Mater.,* 1974, **3**, 229-235.

[152] Chen D., Yi S., Wu W., Zhong Y., Liao J., Huang C., Shi W., Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using Vinyl-POSS derivatives as cross linking agents, *Polymer,* 2010, **51**, 3867-3878.

[153] Joshi V., Srividhya M., Dubey M., Ghosh A. K., Saxena A., Effect of Functionalization on Dispersion of POSS-Silicone Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/APP.39112.

[154] Zhang Y., Li Y., Zheng J., Guo H., Guan X., Lu M., Wu K., Liang L., Synthesis and characterization of vinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane-reinforced silicone resin with three-dimensional cross-linking structure, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/APP.42187.

[155] Zhang F. A., Lee D. K., Pinnavaia T. J., Mesostructured silica for the reinforcement and toughening of rubbery and glassy epoxy polymers, *Polymer*, 2009, **50**, 4768-4774.

[156] Fu B. X., Gelfer M. Y., Hsiao B. S., Physical gelation in polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) molecules, *Polymer*, 2003, **44***(*5*),* 1499–1506.

[157] Bharadwaj R., Berry R., Farmer B., Molecular dynamics simulation study of norbornene-POSS polymers, *Polymer,* 2000, **41**(19), 7209-7221.

[158] Liu Q., Shao L., Fan H., Long Y., Zhao N., Yang S., Zhang X., Xu J., Characterization of maxillofacial silicone elastomer reinforced with different hollow microspheres, *J. Mater. Sci.,* 2015, **50**, 3976-3983.

[159] Boyer R. F., Spencer R. S., Second-order transi- tion effects in rubber and other high polymers. Editors: Mark H, Whitby GS, *Advances in Colloid Sci. II.,* Interscience Publishers Inc, New York, 1946.

[160] Wood A., Crystallization phenomena in natural and synthetic rubbers, Editors: Mark H., Whitby G. S., *Advances in Colloid Sci II.,* Interscience Publishers Inc, New York, 1946.

[161] De Jaeger R., Gleria M., Silicones in Industrial Applications, *Inorganic Polymers*, Nova Science Publishers, New York, 61-161, 2007.

[162] Zhao M., Feng Y., Li Y., Li G., Wang Y., Han Y., Sun X., Tan X., Fabrication of Siloxane Hybrid Material with High Adhesion and High Refractive Index for Light Emitting Diodes (LEDs) Encapsulation, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.,* 2014, **51**, 639–645.

[163] Frounchi M., Dadbin S., Panahinia F., Comparison between electron-beam and chemical crosslinking of silicone rubber, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2006, **243,** 354–358.

[164] Song L., Fang S., Zhan J., Hu Y., Wu J., Preparation and Characterization of c-Irradiated Crosslinked Silicone Rubber/Organoattapulgite Composites, *Polym. Comp.*, 2010, **31**(3), 405-410.

[165] Dai L., Zhang Z., Zhao Y., Liu H., Xie Z., Effects of polymeric curing agent modified with silazanes on the mechanical properties of silicone rubber, *J. Appl. Polym. Sci,* 2009, **111,** 1057-1062.

[166] Liu Y., Shi Y., Zhang D., Li J., Huang G., Preparation and thermal degradation behavior of room temperature vulcanized silicone rubber-g-polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Polymer,* 2013, **54,** 6140-6149.

[167] Shi Y., Gao X., Zhang D., Liu Y., Huang G., Synthesis and thermal properties of modified room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber using

polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as a cross linking agent, *Royal. Soc. Chem.,* 2014, **4**, 41453-41460.

[168] Moghadam M. K., Morshedian J., Ehsani M., Laine R. M., Kuang L. Y., Umehara N., Effects of Ph12SQ on the thermal stability and mechanical properties of high temperature vulcanized (HTV) silicone rubber, *Trans. Dielectr. Electr. Insul.,* 2014, **21**(1), 244-252.

[169] Ni Y,, Zheng S. X., Nie K. M., Morphology and thermal properties of inorganic-organic hybrids involving epoxy resin and polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Polymer,* 2004, **45,** 5557–5568.

[170] Teo J. K. H., Teo K. C., Pan B., Xiao Y., Lu X., Epoxy/Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) hybrid networks cured with and anhyride: Cure kinetics and thermal properties, *Polymer,* 2007, **48,** 5671-5680.

[171] Daga W. K., Anderson E. R., Gido S. P., Watkins J. J., Hydrogen Bond Assisted Assembly of Well-Ordered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Block Copolymer Composites, *Macromolecules,* 2011, **44**, 6793-6799.

[172] Haubner K., Morawski J., Olk P., Eng L. M., Ziegler C., Adolphi B., Jaehne E., The route to functional graphene oxide, *Chem. Phys. Chem.,* 2010, **11**, 2131-2139.

[173] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Influence of Methacryl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on the Thermal and Mechanical Properties of Methylsilicone Resin, *J. Appl. Polym. Sci.,* 2008, **110**, 2989–2995.

[174] Yang D., Zhang W., Yao R., Jiang B., Thermal stability enhancement mechanism of poly(dimethylsiloxane) composite by incorporating octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Polym. Degrad. and Stab.,* 2013, **98,** 109-114.

[175] Thomas T. H., Kendrick T. C., Thermal degradation in controlled atmospheres, *Polym. Sci. Part A Polym. Phys.,* 1969, **7**(3), 537-49.

[176] Camino G., Lomakin S. M., Lageard M., Thermal polydimethylsiloxane degradation: Part 2. The degradation mechanisms, *Polymer,* 2002, **43**(7), 2011-2015.

[177] Camino G., Lomakin S. M., Lazzari M., Polydimethylsiloxane thermal degradation: Part 1. Kinetic aspect, *Polymer,* 2001, **42**(6), 2395-402.

[178] Zhang D., Huang G., Shi Y., Zhang G., Liu Y., Polyhedral oligomeric silsesquioxane/silica/polydimethylsiloxane rubber composites with enhanced mechanical and thermal properties, *J. Apply. Polym. Sci.*, DOI: 10.1002/APP.42173.

[179] Gelling I. R., Modification of natural rubber latex with peracetic acid, *Rubber Chem. Technol.,* 1985, **58**, 86-96.

[180] Ismail H., Suzaimah S., Styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber blends: dynamic properties, curing characteristics and swelling studies, Polym. Testing, 2000, **19,** 879-878.

[181] Abdul Kader, M., Bhowmick, A. K., Thermal ageing, degradation and swelling of acrylate rubber, fluororubber and their blends containing polyfunctional acrylates, *Polym. Degrad. Stab.,* 2003, **79**, 283–295.

[182] Rajasekar R., Pal K., Heinrich G., Das A., Das C. K., Development of nitrile butadiene rubber–nanoclay composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer, *Materials and Design,* 2009, **30**, 3839–3845.

[183] Huggins M. T., Salzameda N. T., Lightner D. A., Amide to carboxylic acid hydrogen bonding: the dipyrrinone receptor, *Supramolecular Chem.,* 2011, **23**(3), 226-238.

[184] Schuster P., LCAO-MO studies on hydrogen bonding: The interaction between carbonl and hydroxyl groups, *Quantum Chemistry,* 1969, **3**(6), 851-871.

[185] Hamann M. T., Otto C. S., Scheuer P. J., Dunbar D. C., Kahalalides: Bioactive Peptides from a Marine Mollusk Elysia rufescens and its algal diet bryopsis sp., *J. Org. Chem.,* 1996, **61**(19), 6594-6600.

[186] Borroff E. M., Khot R. S., Wake W. C., Adhesion of Rubber and Textiles - Effect of Amount of Spun Staple Yarn in Textile, *Ind. Eng. Chem.,* 1951, **43,** 439-442.

[187] Lawandy S. N., Younan A. F., Darwish N. A., Shehata A. B., Mounir A., Effect of bonding systems on the adhesion of butyl rubber to polyester fabric, *Adhes. Sci. Technol.,* 1997, **11**(7), 921-928.

[188] Pokluda I., Osoha J., Using different types of cresols to replace resorcinol in HRH bonding system, *International rubber conference (IRC),* Goteborg, Sweden, 15-19 October 1986.

[189] Lawandy S. N., Younan A. F., Shehata A. B., Darwish N. A., Mounir A., Use of an aliphatic hydrocarbon to improve adhesion in butyl rubber-proofed polyester fabric, *Adhes. Sci. Technol.,* 1997, **11**(12), 1577-1587.

[190] Menard K. P., *Dynamic Mechanical Analysis-A Practical Introduction*, 2nd ed., CRC Press-Taylor and Francis Group, Boca Raton, 2008.

[191] Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobicity of silicone rubber used for outdoor insulation, *Rev. Adv. Mater. Sci.,* 2007, **16,** 10-26.

[192] Kemaloğlu Doğan Ş., Biyomalzeme olarak kullanılabilecek poli(laktik asit)/poliüretan polimer karışımları, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, Türkiye, 2014, 360869.

[193] Yuan Y., Lee T. R., Contact angle and wetting properties, Editors: Bracco G., Holts B., *Surface Science Techniques,* 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1-34, 2013.

[194] Ge C., Shi L., Yang H., Tang S., Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Barite Nanocomposites, *Polym. Composite,* DOI: 10.1002/pc.20937.

[195] Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E., Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach, *Polymer,* 2004, **45,** 8957-8966.

[196] Akbay A. R., Bayramli E., The effect of surface activation in polymer matrix carbon fiber interactions, *J. Adh.,* 1995, **50,** 155-164.

[197] Park S. J., Jin J. S., Lee J. R., Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites, *J. Adh. Sci. Technol.,* 2000, **14,** 1677-1689.

[198] Park S. J., Jin J. S., Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.,* 2003, **41,** 55-62.

[199] Pisanova E., Mader E., Acid-base interactions and covalent bonding at a fiber-matrix interface: contribution to the work of adhesion and measured adhesion strength, *J. Adh. Sci. Technol.,* 2000, **14,** 415-436.

[200] Akovali G., Torun T. T., Bayramli E., Erinç N. K., Mechanical properties and surface energies of low density polyethylene-poly(vinyl chloride) blends, *Polymer,* 1998, **39,** 1363-1368.

[201] Van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K., Additive and non additive surface tension components and interpretation of contact angles, *Langmuir,* 1988, **4,** 884-891.

[202] Fan C-W., Lee S-C., Surface Free Energy Effects in Sputter-Deposited WNx Films, *Materials Transactions,* 2007, **48**(9), 2449-2453.

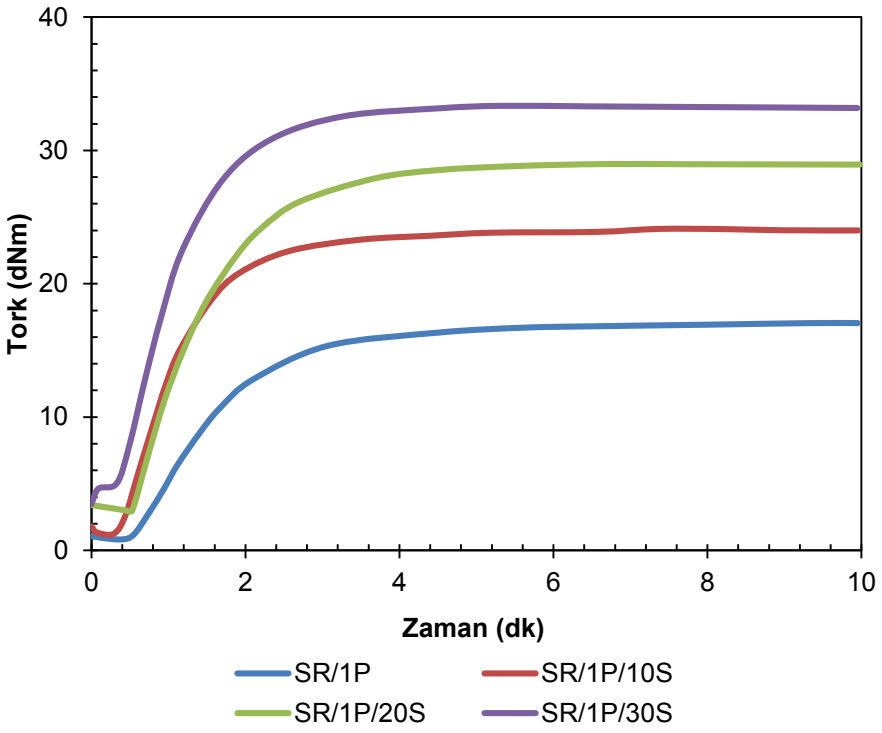
[203] Van Oss C. J., *Interfacial Forces in Aqueous Media, 2nd ed.*, CRC Press, Boca Raton, 2006.

[204] Hao W., Yao X, Ke Y., Ma Y., Li F., Experimental Characterization of contact angle and surface energy on aramid fibers, *J. Adhes. Sci. Tech.,* 2013, **27**(9), 1012-1022.

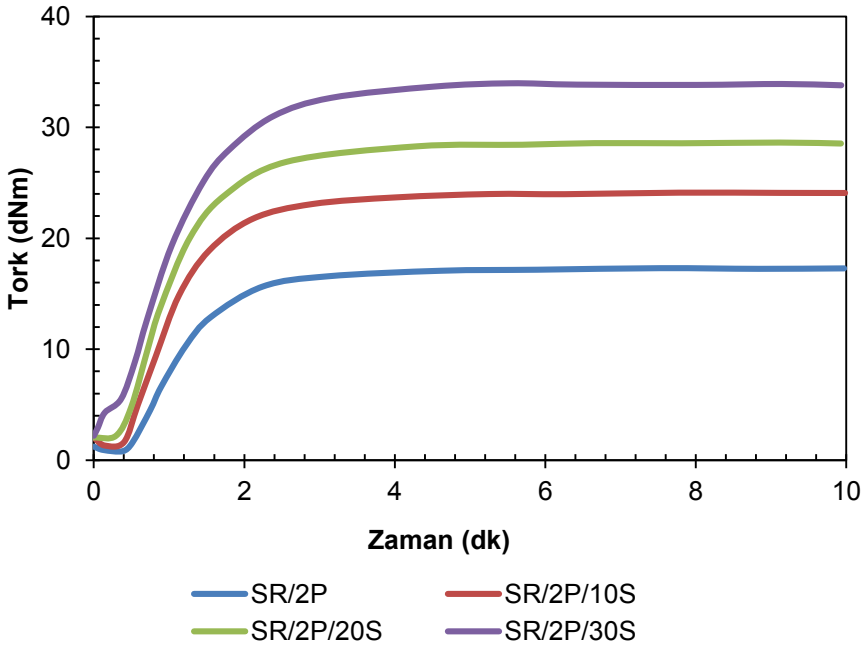
[205] Henglein F. H., *Chemical Technology,* 1st ed., Pergamon Press, Germany, 1969.

EKLER

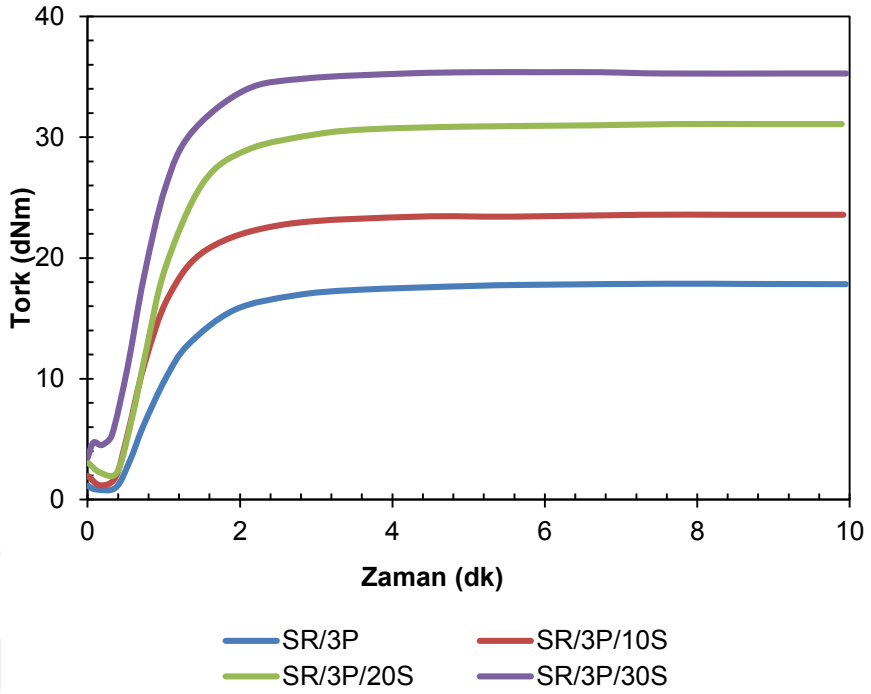
EK-A



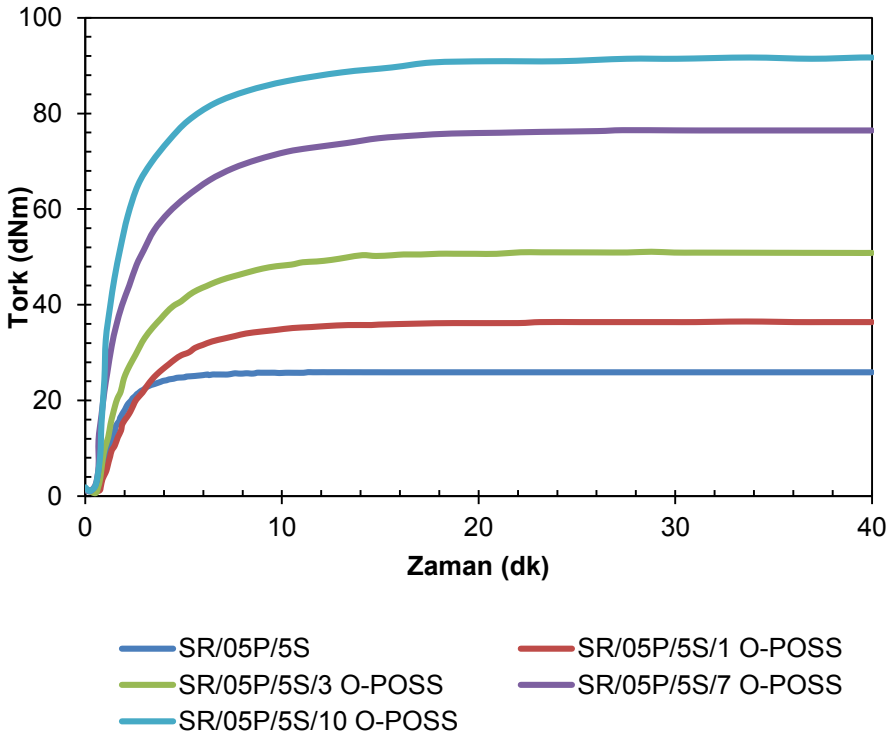
Şekil A.1. 1 phr DCP içeren kompozitlerin 160°C'de elde edilmiş pişme eğrileri



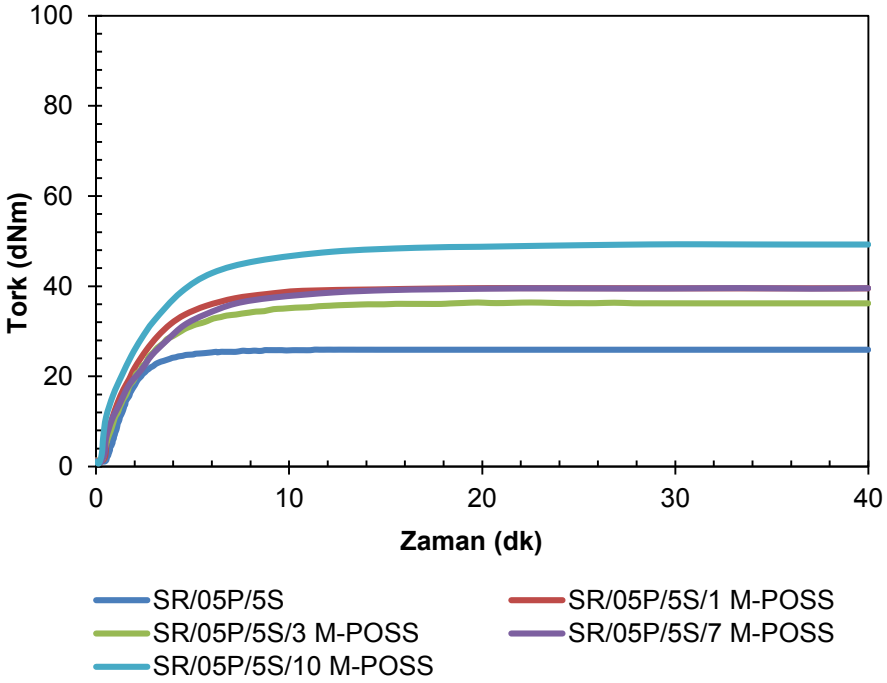
Şekil A.2. 2 phr DCP içeren kompozitlerin 160°C'de elde edilmiş pişme eğrileri



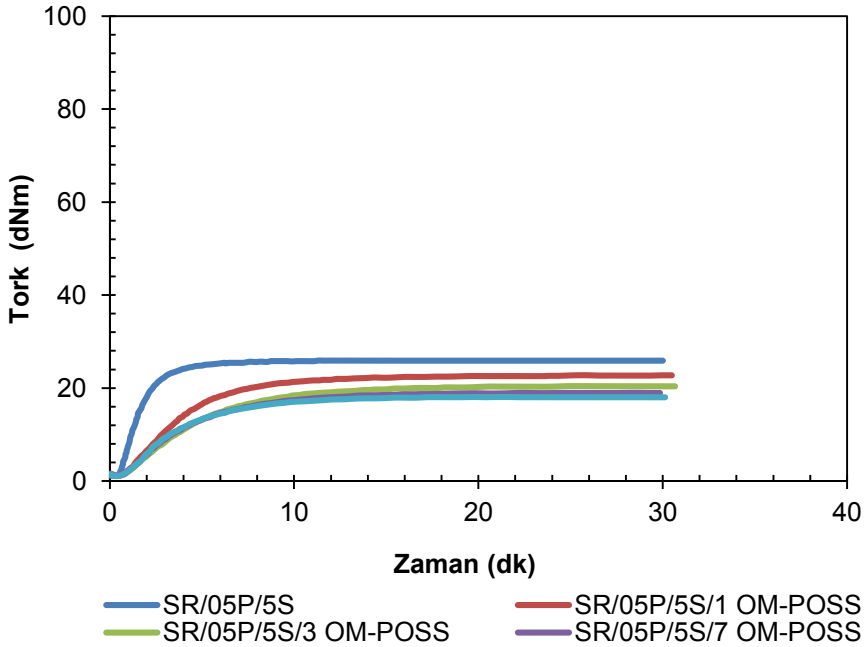
Şekil A.3. 3 phr DCP içeren kompozitlerin 160°C'de elde edilmiş pişme eğrileri



Şekil A.4. Referans ve SR/O-POSS kompozitlerinin 160°C'de pişme eğrileri

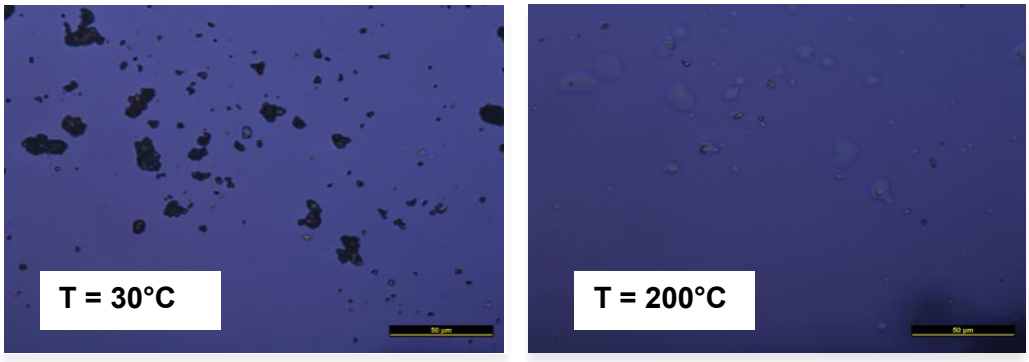


Şekil A.5. Referans ve SR/M-POSS kompozitlerinin 160°C'de pişme eğrileri

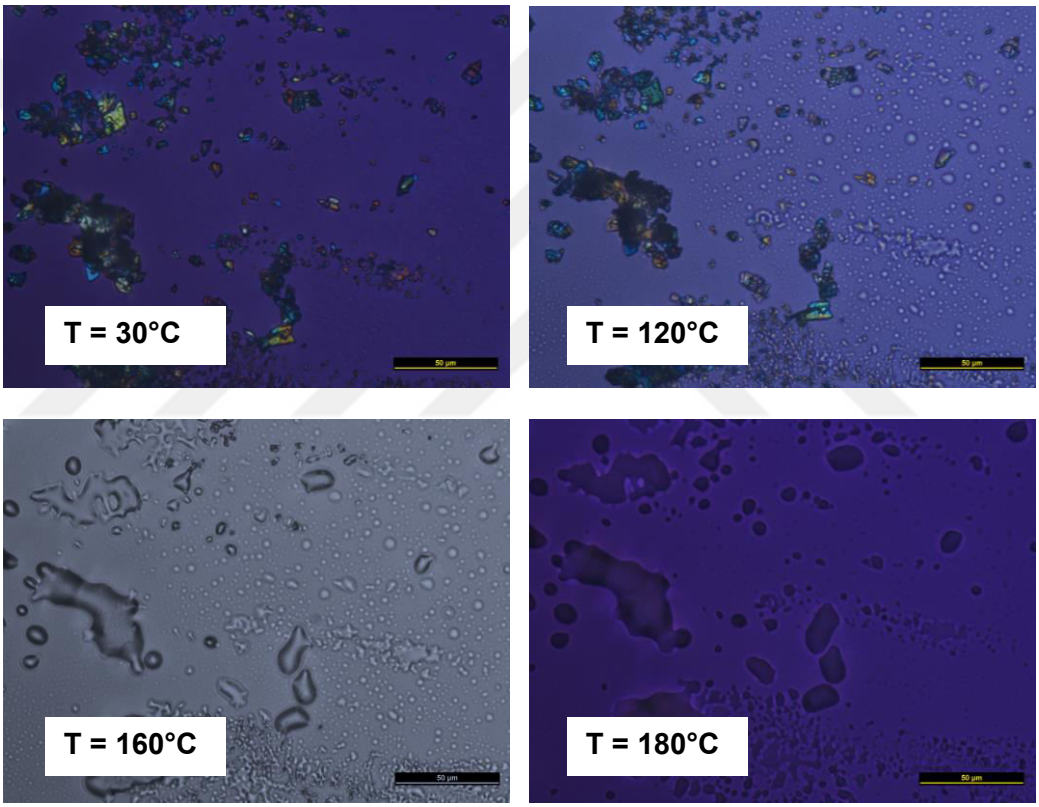


Şekil A.6. Referans ve SR/OM-POSS kompozitlerinin 160°C'de pişme eğrileri

EK-B



Şekil B.1. O-POSS'un POM görüntüleri (skala: 50 µm)



Şekil B.2. OM-POSS'un POM görüntüleri (skala: 50 µm)

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Sirin H.,** Kodal M., Karaagac B., Ozkoc G., Effects of Octamaleamic Acid-POSS Used as the Adhesion Enhancer on the Properties of Silicone Rubber/Silica Nanocomposites, *Comp. Part B: Engineering,* 2016, **98,** 370-381.

[2] **Sirin H.,** Tuna B., Ozkoc G., The Effects of Thermomechanical Cycles on the Properties of PLA/TPS Blends, *Advances in Polymer Technology*, 2014, **33**(S1), 21458-21466.

[3] **Sirin H.,** Turan D., Gurdag S., Ozkoc G., POSS reinforced PET based composite fibers: “Effect of POSS type and loading level", *Composites Part B: Engineering,* 2013, **53,** 395 - 403.

[4] Turan D., **Sirin H.,** Gurdag S., Ozkoc G., A modified method for processing and characterization of organoclay-based poly(ethylene terephthalate) nanocomposite fibers, *Polym. Comp.,* 2013, **34**(6), 887-896.

[5] Turan D., **Sirin H.**, Ozkoc G., Effects of POSS particles on the mechanical, thermal, and morphological properties of PLA and Plasticised PLA, *J. Appl. Polym. Sci.,* 2011, **121**(2), 1067-1075.

[6] Kodal M., **Sirin H.,** Ozkoc G., Effect of reactive and nonreactive POSS types on the mechanical, thermal and morphological properties of plasticized poly(lactic acid), *Polym. Eng. Sci.,* 2014, **54**, 264-275.

[7] **Sirin H.,** Kodal M., Ozkoc G., The influence of POSS type on the properties of PLA, *Polym. Composite*, DOI: 10.1002/pc.23319.

[8] Kodal M., **Sirin H.,** Ozkoc G., Non-isothermal crystallization kinetics of PEG plasticized PLA/G-POSS nanocomposites, *Polym. Comp.,* DOI: 10.1002/pc.23704.

[9] **Şirin H.,** Kodal M., Karaagac B., Özkoç G., Investigations of POSS based silicone rubber composites and adhesion of reinforcing fiber, *IV. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyum-Sergi ve Çalıştayı*, İzmir, Türkiye, 7-9 Mayıs 2015.

[10] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., Effects of hydroxyl-POSS on the non-isothermal crystallization kinetics of plasticized PLA, *IV. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyum-Sergi ve Çalıştayı*, İzmir, Türkiye, 7-9 Mayıs 2015.

[11] **Sirin H.,** Kodal M., Karaagac B., Ozkoc G., Adhesion between reinforcing fibers and silicone rubber/POSS nanocomposites, *The 31th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-31)*, Jeju Island, South Korea, 7-11 Jun 2015.

[12] **Sirin H.,** Turan D., Gurdag S., Ozkoc G., The comparison of PET/Clay and PET/POSS nanocomposite fibers, *The 31th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-31)*, Jeju Island, South Korea, 7-11 Jun 2015.

[13] Kodal M., **Sirin H.,** Ozkoc G., Correlation between crystallization rate and interfacial interactions in plasticized PLA/POSS nanocomposites, *The 31th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-31)*, Jeju Island, South Korea, 7-11 Jun 2015.

[14] **Şirin H.,** Kodal M., Karaağaç B., Özkoç G., Polyhedral oligomeric silsesquioxanes/silicone rubber composites, *1st Turkey-Japan Workshop on Polymeric Composite Material*, Istanbul, Turkey, 12-13 May 2014.

[15] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., Non-isothermal crystallization kinetics of plasticized PLA/POSS composites, *1st Turkey-Japan Workshop on Polymeric Composite Material*, Istanbul, Turkey, 12-13 May 2014.

[16] **Şirin H.,** Kodal M., Karaağaç B., Özkoç G., POSS/silicone rubber nanocomposites: The comparison of chemical groups of POSS, *1st JointTurkey-Germay Workshop on Polymeric Nanocomposites*, Istanbul, Turkey, 29-31 August 2014.

[17] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., Non-isothermal crystallization kinetics of PLA/A-POSS nanocomposites, *1st Joint Turkey-Germay Workshop on Polymeric Nanocomposites*, Istanbul, Turkey, 29-31 August 2014.

[18] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G.,Effects of octaisobutyl-POSS particles on the non-isothermal crystallization kinetic of PLA and plasticized PLA, *22ndAnnual International Conference on Composites or Nano Engineering (ICCE- 22)*, Valletta, Malta, 13-19 July 2014.

[19] Kodal M., **Sirin H.,** Ozkoc G., Effects of screw speed on the properties of plasticized PLA/POSS composites, *AIP Conference Proceedings*, 2014, **1593**, 420-423.

[20] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., Plastikleştirilmiş poli(laktik asit)/epoksi-POSS nanokompozitlerinin izotermal olmayan kristalizasyon davranışının incelenmesi, *V. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Tokat, Türkiye, 1-4 Eylül 2014.

[21] **Sirin H.,** Kodal M., Sudemen B., Ozkoc G., Enviromentally-friendly citrate ester based plasticizers for poly(lactic acid): “Structure-property relationship”, *The 29th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-29)*, Nürnberg, Germany, 15-19 July 2013.

[22] Kodal M., **Sirin H.,** Ozkoc G., Effects of screwspeed on theproperties of plasticized PLA/POSS composites, *The 29th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-29)*, Nürnberg, Germany, 15-19 July 2013.

[23] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., Properties of plasticized PLA/POSS composites: Effects of residence time in compounding, *1st InternationalSymposium on Plastic and Rubber Technologies and Exhibition*, Ankara, Turkey, 29-31 May 2013.

[24] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., Short- and long-term thermal properties of plasticized PLA composites, *44th IUPAC World Chemistry Congress*, Istanbul, Turkey, 11-16 August 2013.

[25] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., Effects of residence time in compounding on the mechanical, thermal and morphological properties including hydroxyl and epoxy POSS particles, *4th International Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL 2013)*, Rome, Italy , 1-3 October 2013.

[26] **Şirin H.,** Turan D., Gürdag S., Özkoç G., POSS nanoparçacık takviyeli PET esaslı nanokompozit endüstriyel liflerin üretimi ve karakterizasyonu, *10'ncu Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-10)*, İstanbul, Türkiye, 3-6 Eylül 2012.

[27] Kodal M., **Şirin H.,** Özkoç G., PLA"nın mekanik, morfolojik ve ısıl özelliklerine POSS nano parçacıklarının etkisi, *III. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyum-Sergi ve Çalıştayı*, İzmir, Türkiye, 9-11 Kasım 2012.

[28] Kodal M., **Sirin H.,** Ozkoc G., Comparison of reactive and non-reactive POSS types on the mechanical, thermal and morphological properties of PLA and plasticized PLA, *The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28)*, Pattaya, Tailand, 11-15 December 2012.

[29] **Sirin H.,** Turan D., Gurdag S., Ozkoc G., Thermal, mechanical and morphological properties of TPE/POSS nanocomposites, *2nd Frontiers in Polymer Science,* Lyon, France, 29-31 May 2011.

[30] Taskin T., **Sirin H.,** Ozkoc G., Effects of recycling on the properties of PLA/Thermoplastic Starch blends, The 27th *International Conference of Polymer Processing Society (PPS-27),* PPS, Marrakech, Morocco, 9-14 May 2011.

[31] **Sirin H.,** Turan D., Gurdag S., Ozkoc G., Influence of POSS nanofiller on the properties of PLA and plasticized PLA, *The 26th PPS Istanbul Regional Meeting,* Istanbul, Turkey, 20-23 October 2010.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Sakarya'nın Arifiye ilçesinde doğdu. Orta ve lise öğrenimini Mithatpaşa Şükrü Ayna Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde basladığı yüksek lisans öğrenimini 2011 yılında tamamladı. 2011 yılında başladığı doktora öğrenimi devam etmektedir.