KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİLİKON KAUÇUK/POSS NANOKOMPOZİTLERİNİN ÇAPRAZ BAĞLANMA KİNETİĞİNİN ÇEŞİTLİ MODELLERLE İNCELENMESİ

İLHAN KARAAĞAÇ

KOCAELİ 2017

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİLİKON KAUÇUK/POSS NANOKOMPOZİTLERİNİN ÇAPRAZ BAĞLANMA KİNETİĞİNİN ÇEŞİTLİ MODELLERLE İNCELENMESİ

İLHAN KARAAĞAÇ

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

Doç.Dr.Olcay MERT
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Yrd.Doç.Dr.İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 18.01.2017

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde otomobil endüstrisinde kullanılan tüm malzemelerin sağlaması gereken performans gereksinimleri gitgide artmaktadır. Silikon kauçuk, birçok endüstri dalında olduğu gibi, otomotiv sektöründe de özel performans koşullarında çalışabilen bir malzemedir. Bununla birlikte, mekanik dayanımı ve takviye edici elyaflara yapışma kabiliyetinin yetersiz olduğu da bilinmektedir. Bu özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çeşitli tipte polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) nano parçacıklarla takviye edilebilmektedir. POSS'ların silikonun çapraz bağlanma mekanizması üzerindeki etkisinin aydınlatılması, takviye edici etkilerinin optimizasyonu noktasında kilit rol oynamaktadır. Bu çalışmada, seçilen temel bir silikon kauçuk formülasyonuna, farklı oranlarda oktavinil-POSS (O-POSS), metakril-POSS (M-POSS) ve oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS) eklenerek, POSS varlığı, türü ve miktarının kompozitlerin vulkanizasyon kinetiğine etkisi, literatürde yaygın olarak kullanılan birinci derece, t25-t45 ve Isayev ve Deng kinetik modellerine göre incelenmiştir. Reaksiyon kinetik parametreleri, reolojik, mekanik ve yapışma özellikleri ile ilişkilendirilerek değerlendirilmiştir.

Uzun soluklu Yüksek Lisans çalışmamın her aşamasında değerli katkılarıyla beni yönlendiren, yakın ilgisiyle beni onurlandıran sayın Hocam Doç. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu süreçte çalışmalarım için gerekli zamanı tanıyan İzocam Ticaret ve Sanayii A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Deneysel çalışmama katkıda bulunan Kimya Müh. Işıl SERİN ve Kimya Müh. Hande DAĞTEKİN'e teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her aşamada olduğu gibi Yüksek Lisans öğrenimim boyunca da desteğini ve anlayışını esirgemeyen sevgili eşim Bağdagül KARAAĞAÇ'a, çalışma azmimin temel nedeni olan yavrularım Buğra ve Dila'ya da teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Ocak – 2017 İlhan KARAAĞAÇ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ v
ÖZET…….. vii
ABSTRACT viii
GİRİŞ……. 1
1. TEORİK KISIM 4
1.1. Silikon Kauçuk 4
1.2. Silika 6
1.3. Poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS) 8
1.4. Dikümil Peroksit (DCP) 11
1.5. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 11
1.5.1. Numune hazırlama (Dahili karıştırıcı, Banbury) 11
1.5.2. Karakterizasyon (Hareketli kalıp reometresi) 12
1.6. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Kinetiği 14
1.6.1. Vulkanizasyon 14
1.6.2. Vulkanizasyon kinetiği 19
2. LİTERATÜR TARAMASI 27
2.1. Silikon Kauçuk/POSS Nanokompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar 27
2.2. Vulkanizasyon Kinetiği Üzerine Yapılan Çalışmalar 31
3. MALZEME VE YÖNTEM 41
3.1. Malzemeler 41
3.2. Yöntem 43
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 51
4.1. Silikon/POSS Nanokompozitlerinin Reolojik Özellikleri 51
4.2. Silikon/POSS Nanokompozitlerinin Vulkanizasyon Kinetiği 54
4.2.1. Birinci derece reaksiyon kinetiği yaklaşımı 54
4.2.2. t25-t45 reaksiyon kinetiği yaklaşımı 57
4.2.3. Isayev ve Deng modeli yaklaşımı 59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 66
KAYNAKLAR 70
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER 76
ÖZGEÇMİŞ 77

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Silikon kauçuk tipleri ve çapraz bağlanma yöntemleri 5
Şekil 1.2. Silika yüzeyindeki gruplar 7
Şekil 1.3. POSS molekülünün anotomisi 9
Şekil 1.4. PP matris içinde homojen dağıtılmış POSS taneleri 10
Şekil 1.5. DCP'in kimyasal yapısı 11
Şekil 1.6. DCP'in termal dekompozisyonu 11
Şekil 1.7. Dahili karıştırıcı iç kesiti 12
Şekil 1.8. Hareketli kalıp reometresinde kalıbın şematik görünümü 13
Şekil 1.9. Standart reometre eğrisi 13
Şekil 1.10. Çapraz bağlanma reaksiyonu 14
Şekil 1.11. Doğal kauçuk kükürt vulkanizasyonu, çapraz bağlanma özellikleri (a) mono-sülfür, di-sülfür veya poli-sülfür çapraz bağı; (b) zincir sonlanması; (c) polimer zincirine tekrardan bağlanma (halkalı kükürt yapısı) 16
Şekil 1.12. Doymamışlık içeren kauçukların peroksit vulkanizasyonu, serbest radikaller ile çapraz bağ oluşumu 19
Şekil 1.13. Doymuş kauçukların peroksit vulkanizasyonu 19
Şekil 2.1. OPOSS ile RTV silikon kauçuğun çapraz bağlanması 29
Şekil 2.2. Miktar ile POSS' ların fiyat değişimini gösterir şema 31
Şekil 3.1. Harmanların isimlendirilmesi 43
Şekil 3.2. Laboratuvar ölçekli Banbury mikser 45
Şekil 3.3. TechDig 2.0® grafik işleme programı temel çalışma ekranı görüntüsü 46
Şekil 3.4. TechDig 2.0® programı aracılığı ile hesaplanan zaman-pişme düzeyi (t- α) ilişkileri-şematik gösterim 47
Şekil 3.5. OriginPro 8.0® programı lineer olmayan regresyon giriş ekranı 47
Şekil 3.6. OriginPro 8.0® programı kullanıcı tanımlı fonksiyon (User defined function) giriş ekranı 48
Şekil 3.7. OriginPro 8.0® programı iterasyon ekranı 49
Şekil 3.8. OriginPro 8.0® çözüm istatistiği ekranı 50
Şekil 4.1. O-POSS içeren karışımların 180°C'deki reometre eğrileri 53
Şekil 4.2. M-POSS içeren karışımların 180°C'deki reometre eğrileri 53
Şekil 4.3. OM-POSS içeren karışımların 180°C'deki reometre eğrileri 54
Şekil 4.4. Örnek bir karışım için t-α çalışma dosyası 55
Şekil 4.5. Örnek bir karışım için aktivasyon enerjisi hesaplama ekranı 55
Şekil 4.6. Origin Pro® 8.0 örnek bir eğri uydurma analiz sonuç ekranı 59
Şekil 4.7. Peroksitle çapraz bağlanmada metil grubu üzerinden zincir kesilmesi 62
Şekil 4.8. Doymuş kauçukların peroksitle çapraz bağlanmasında koajanın rolü 63

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. SR, TPE, EPDM, NR ve PU'nun özellikleri 6
Tablo 1.2. Vulkanizasyon için bazı peroksitler..... 18
Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler..... 41
Tablo 3.2. Harman reçeteleri..... 44
Tablo 4.1. Harmanların 180°C'deki reolojik özellikleri 52
Tablo 4.2. Birinci derece reaksiyon kinetiği yaklaşımına göre hesaplanan kinetik parametreler..... 56
Tablo 4.3. t25-t45 reaksiyon kinetiği yaklaşımına göre hesaplanan kinetik parametreler..... 58
Tablo 4.4. Isayev ve Deng modeline göre uydurulan reaksiyon mertebeleri..... 60
Tablo 4.5. Isayev ve Deng modeline göre uydurulan reaksiyon hızı ve aktivasyon enerjisi değerleri..... 61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

k	: Reaksiyon hız sabiti
A	: Sıklık faktörü
R	: İdeal gaz sabiti
t_{s2}	: Ön pişme süresi (scorch time)
$t_{c(90)}$	: Optimum pişme süresi
H_p	: DSC termogramında t zamanında ortaya çıkan entalpi
t_{10}	: Çaprazbağlanmanın %10 oranında gerçekleştiği süre
t_{50}	: Çaprazbağlanmanın %50 oranında gerçekleştiği süre
M_H	: Reometre Eğrisindeki en yüksek tork değeri
M_L	: Reometre Eğrisindeki en düşük tork değeri
M_t	: Reometre Eğrisinde t anındaki tork değeri
ΔH	: Toplam Vulkanizasyon Entalpisi
E_a	: Aktivasyon enerjisi
Sn	: Kalay

Kısaltmalar

Ac	: Hızlandırıcı Molekül
ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerikan Malzeme Test Birliği)
BR	: Butadiene Rubber (Bütadien Kauçuk)
DCP	: Dicumyl Peroxide (Dikümil Peroksit)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (Etilen Ppropilen Dien Monomer Kauçuğu)
EPM	: Etilen Propilen Kopolimeri
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GPC	: Gel Permeatin Spectroscopy (Jel Geçirgenliği Kromotografisi)
HDT	: Heat Deflection Temperature (Isı ile Bükülme Sıcaklığı)
HTV	: High Temperature Vulkanizate (Yüksek sıcaklıkta vulkanize olan)
LSR	: Liquid Sillicone Rubber (Sıvı haldeki silikon kauçuk)
M-POSS	: Metakril-POSS
MDR	: Moving Die Rheometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
ODR	: Ossilating Disc Rheometer (Salınımlı Disk Reometresi)
O-POSS	: Oktavinil-POSS
OM-POSS	: Oktamaleamik Asit-POSS
PDMS	: Poli(dimetilsiloksan)
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan
PP	: Polipropilen
Pt	: Platin

PU : Polyurethane (Poliüretan)
RFL : Resolsinol Formaldehit Lateks
RPA : Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
RTV : Room Temperature Vulkanizate (Oda sıcaklığında vulkanize olan)
SBR : Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuk)
SEM : Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elekton Mikroskobu)
SR : Sillicone Rubber (Silikon Kauçuk)
TEM : Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskopu)
TGA : Termal Gravimetrik Analiz
TPE : Termoplastik Elastomer
VOC : Volatile Organic Compound (Uçucu Organik Bileşen)

SİLİKON KAUÇUK/POSS NANOKOMPOZİTLERİNİN ÇAPRAZ BAĞLANMA KİNETİĞİNİN ÇEŞİTLİ MODELLERLE İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı, silikon kauçuk/polihedral oligomerik silsekuioksan (POSS) nanokompozitlerinin çapraz bağlanma kinetiğinin lineer ve lineer olmayan fenomenolojik modeller uyarınca incelenmesi, literatürde kükürtlü vulkanizasyon sistemi için tanımlanan modellerin, silikonun peroksit vulkanizasyonu kinetiğini tanımlamadaki başarısının incelenmesidir. Silikon kauçuğun, içinde kullanıldığı turbo motor hortumu gibi kompozit malzemelerde takviye edici liflerle uyumunun ve yapışmasının iyileştirilmesi hedeflenir. Bu amaçla, çapraz bağlanma sırasında ağ yapısına doğrudan katılabilecek veya üzerinde bulunan polar ve/veya reaktif gruplar sayesinde takviye edici elyafların başlıcalarıyla (Kevlar ve Rayon) fiziksel veya kimyasal etkileşimde bulunabilecek yapıdaki POSS'ların kullanılması mümkündür. Bu çalışmada, seçilen temel bir silikon kauçuk formülasyonuna oktavinil-POSS (O-POSS), metakril-POSS (M-POSS) ve oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS) eklenerek, POSS varlığı, türü ve miktarının kompozitlerin vulkanizasyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla, seçilen POSS oranları ile on üç farklı formülasyon, dahili karıştırıcı(banbury) kullanılarak hazırlanmıştır. Hareketli kalıp reometresinde (MDR) farklı sıcaklıklarda reometre eğrileri elde edilmiş ve eğrilerden yararlanılarak zamana bağlı reaksiyon ilerleme dereceleri belirlenmiştir. Reaksiyon verileri literatürde yaygın olarak kullanılan birinci derece, t25-t45 ve Isayev ve Deng kinetik modellerine göre değerlendirilmiştir. Birinci derece ve t25-t45 lineer modellerinin Silikon/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğini açıklamada yetersiz kaldığı, hem elde edilen kinetik parametrelerin matematiksel olarak anlamsızlığı, hem de doğrudan ölçülen reolojik özellikler ile uyum göstermemesine dayandırılarak ispatlanmıştır. Isayev ve Deng modeli, Silikon/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğini modellemede başarılı bir şekilde kullanılabilmiştir. Bu model uyarınca elde edilen kinetik parametrelerin, nanokompozitlerin reolojik özellikleri ile uyumlu olduğu, bununla birlikte POSS türü ve miktarına bağlı olarak reaksiyon mekanizmasında gerçekleşen değişimler hakkında önemli bilgiler verdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çapraz Bağlanma, POSS, Silikon Kauçuk, Vulkanizasyon Kinetiği.

INVESTIGATION OF CROSSLINKING KINETICS OF SILICONE RUBBER/POSS NANOCOMPOSITES THROUGH DIFFERENT MODELS

ABSTRACT

This study focus on investigating crosslinking kinetics of silicone rubber/poly oligomeric silsesquioksanes(POSS) nanocomposites by using linear and nonlinear phenomenoological models and also evaluating performance of these models on peroxide vulcanization system of silicone rubber. Silicon rubber is expected to be compatible with reinforcing fibers and to adhere them completely, in case it is used in composite materials such as turbo hoses. POSSs can be used for improving adhesion between silicon rubber and common reinforcing fibers (Kevlar and Rayon) by means of polar and/or reactive groups which are able to join the chemical structure during vulcanization. In this study, octavinyl-POSS (O-POSS), metacryl-POSS (M-POSS), and octamaleamic acid-POSS (OM-POSS) are incorporated to a reference silicon rubber compound in various ratios. Effects of POSS type and ratio on the vulcanization kinetics of the nanocomposites are studied. Thirteen different rubber compounds are prepared considering selected POSS ratios. Isothermal cure curves are obtained for various vulcanization temperatures by using a moving die rheometer (MDR). State of cure versus vulcanization time data was calculated from the cure curves. Data is evaluated in terms of common vulcanization kinetic models which are called first order, t_{25}-t_{45}, and Isayev and Deng models. It is revealed that first order and t_{25}-t_{45} vulcanization kinetic models are not able to well describe peroxide vulcanization of silicone rubber/POSS nanocomposites, considering mathematically insufficient kinetic parameters and also contradiction between kinetic parameters and measured rheological properties. Isayev and Deng model can be used for the nanocomposites, successfully; kinetic parameters are found to be well related to proposed reaction mechanisms and rheological variations due to POSS incorporation.

Keywords: Crosslinking, POSS, Silicone Rubber, Vulcanization Kinetics.

GİRİŞ

Kauçuklar, günlük hayatımızın birçok alanında vazgeçilmez bir mühendislik malzemesidir. Kauçuklar, elastik özellik gösteren, elastomerler grubunda yer alan, çapraz bağlanabilen (vulkanize olabilen), yüksek sıcaklıklarda ve kuvvet altında akış özelliği gösteren polimerlerdir. ASTM D-1566:1993 standardında elastomerler, "uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla neredeyse orijinal boylarına hemen geri dönen makromoleküler bir malzeme" olarak tanımlanmaktadır. Kauçuklar bazı bitkilerin sütümsü özsuyundan (lateks) doğal olarak ya da petrolden sentetik olarak elde edilen malzemelerdir [1-3].

Farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerdeki kauçuk ürünlere olan taleplerin artması ve istenilen özelliklerin tek bir kauçuk türü tarafından karşılanamaması, birçok sentetik kauçuk türürün geliştirilmesine neden olmuştur. Silikon kauçuk, hibrit (organik/inorganik) yapıdaki sentetik kauçuklar arasında yer alır. Geniş sıcaklık aralıklarındaki dayanımı ile tanınır. İyi elektrik yalıtımı özelliği ve biyolojik olarak inert oluşu da önemli özellikleri arasındadır. Bununla birlikte silikon kauçuk, içinde kullanıldığı kompozit malzemelerde diğer bileşenlere zor yapışır. Turbo motor hortumu üretimi gibi uygulamalarında farklı takviye edici elyaflarla uyumu, iyi bir arayüzey ve dolayısıyla iyi mekanik özellikler elde edebilmek için yetersizdir.

Silikon kauçuğun takviye edici liflere yapışmasının geliştirilmesi için, çapraz bağlanması sırasında ağ yapısına doğrudan katılabilecek veya üzerinde bulunan polar ve/veya reaktif gruplar sayesinde takviye edici elyafların başlıcalarıyla (Kevlar ve Rayon) fiziksel veya kimyasal etkileşimde bulunabilecek yapıdaki poli oligomerik silseskuioksanların (POSS) kullanılması mümkündür.

Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde tamamlanan bir doktora tezinde, POSS türü ve yükleme oranlarının, içinde kullanıldığı silikon kauçuk hamurlarının takviye edici elyaflara yapışması üzerindeki etkisi çalışılmıştır. Oktavinil POSS (O-POSS) ve metakril POSS (M-POSS) içeren silikon kauçuk

kompozitlerinin H-yapışma değerleri, POSS içermeyen referans kompozitlere kıyasla üç kat kadar yüksek ölçülmüştür; hatta resorsinol formaldehit lateks (RFL) ile kaplanmış elyaflarda elde edilen yapışma değerleri, RFL kullanılmadan POSS'lar varlığında elde edilebilmiştir [4].

POSS nanoparçacıklar, sağladığı esnek kimyasal ve fiziksel özellikler ile nispeten ekonomik oluşu nedenleriyle diğer nanoparçacıklardan (organokiller, nanosilika ve nanotüpler) ayrılmakta, polimerlerle birlikte gerek kopolimerizasyon, gerek aşılama, gerekse de harmanlama teknikleri ile bir arada kullanılarak polimerlerin mekanik, termal, yanmazlık gibi özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadırlar.

Tipik bir silikon kauçuk formülasyonunda silikon, takviye edici dolgu olarak silika, çapraz bağlayıcılar, stabilizörler ve gerekir ise proses yardımcıları ve bağlayıcılar yer almaktadır. Silikonun ısı ve basınç eşliğinde gerçekleştirilen çapraz bağlanma reaksiyonu, genellikle peroksit vulkanizasyonu ile gerçekleştirilir. POSS'ların katılmasının, vulkanizayon reaksiyon kinetiği üzerinde etkili olduğu düşünülmektedir. Vulkanizasyon kinetiğinin aydınlatılması, reaksiyon mekanizmasının anlaşılmasında, proses koşulları, ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerinin mekanizma ile ilişkilendirilmesinde önemli katkılar sağlamaktadır.

Vulkanizasyon reaksiyonunun kinetik olarak değerlendirilmesi amacıyla çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir. Bu modeller temelde iki başlık altında toplanır. Bunlar, mekanistik kinetik yaklaşım ve ampirik (deneysel, fenomenolojik) kinetik yaklaşımlardır. Mekanistik yaklaşımda, vulkanizasyon sürecinde meydana gelen kimyasal reaksiyonları tanımlamak ve modellemek amacı ile vulkanizasyon reaksiyonu esnasında tükenen ve açığa çıkan miktarların değişimini incelenmektedir. Vulkanizasyon reaksiyonu dengesi içerisindeki kimyasal türlerin ve miktarlarının değişimi matematiksel eşitlikler halinde ifade edilerek, reaksiyon hızının sıcaklık ve süre ile ilişkilendirilmesine çalışılmaktadır. Ampirik kinetik yaklaşımda ise çeşitli deneysel yöntemler ile elde edilen vulkanizasyon reaksiyonu verilerini kullanılarak, eğri uydurma yöntemi aracılığı ile regresyon modelleri oluşturulmaya çalışılmaktadır. Regresyon modellerine ait parametreler ise lineer olmayan (non-linear) prosedürler uygulanarak hesaplanmaktadır.

Bu çalışmada, literatürde ilk defa ön deneyler ile belirlenen temel bir silikon kauçuk formülasyonuna oktavinil-POSS (O-POSS), metakril-POSS (M-POSS) ve oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS) eklenerek, POSS varlığı, türü ve miktarının kompozitlerin vulkanizasyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Harman hazırlama işlemi dahili karıştırıcıda (banbury) gerçekleştirilmiş, reometre yardımıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen reometre eğrileri değerlendirilerek lineer ve lineer olmayan fenomenolojik modeller uyarınca vulkanizasyon kinetiği incelenmiştir. Literatürde kükürtlü vulkanizasyon için tanımlanan modellerin silikonun peroksit vulkanizasyonu kinetiğini tanımlamadaki başarısı değerlendirilmiştir.

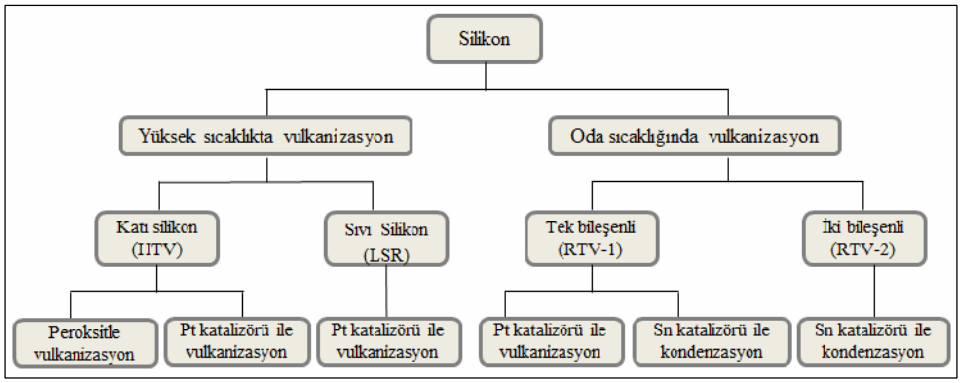
Tezin birinci bölümünde çalışmada temel alınan teorik bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde silikon kauçuk/POSS nanokopozitleri ve vulkanizasyon kinetiği olmak üzere iki farklı alanda literatür taraması paylaşılmıştır. Bölüm 3'te tez çalışmasında kullanılan malzemeler, deneysel ve nümerik teknikler anlatılmıştır. Bölüm 4'te bulgular tartışılmış ve Bölüm 5'te ise sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.

1. TEORİK KISIM

Bu bölümde, tez çalışmasında çapraz bağlanma kinetiğinin incelendiği silikon kauçuk esaslı kauçuk hamurlarında kullanılan bileşenler hakkında bilgi verilmiş, numune hazırlama, karakterizasyon ve modellemede kullanılan teknikler/araçlar tanıtılmıştır. Bileşenler; temel matris silikon kauçuk, işlenebilirliği kolaylaştırmak üzere eklenen ve takviye edici özellikte olan dolgu maddesi silika, çapraz bağlanma mekanizması üzerinde etkili olması beklenen nano katkı POSS ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılan dikümil peroksittir.

1.1. Silikon Kauçuk

Silikon kauçuklar 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 [5]. Silikon kauçuklar çapraz bağlanma mekanizmalarına ve koşullarına göre, oda sıcaklığında çapraz bağlananlar (RTV) ve yüksek sıcaklıklarda çapraz bağlanabilenler (HTV) olmak üzere ikiye ayrılırlar. RTV' ler oda sıcaklığında çapraz bağlanabilir fakat HTV' lerin çapraz bağlanma sıcaklığı 100 ºC'nin üzerindedir. HTV' ler katı silikon kauçuklar olarak da adlandırılırlar. Viskoziteleri çok yüksektir ve oda sıcaklığında katı formdadırlar. Çoğu silikon kauçuk, dimetilsiloksan $(-(CH_3)_2SiO-)$ tekrarlanan birimlerinden oluşmaktadır. Silisyum ve oksijen atomlarının iki metil grubuyla yer değişmesi sonucunda meydana gelir. Silikon kauçuğu diğer birçok kauçuk tipinden ayıran özelliği, ana zincirinde karbon atomu bulundurmamasıdır. Silikonlar, genellikle peroksitle serbest radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlanırlar [6]. Farklı silikon tipleri için kullanılan çapraz bağlanma yöntemleri Şekil 1.1' de özetlenmiştir.



Şekil 1.1. Silikon kauçuk tipleri ve çapraz bağlanma yöntemleri

Silikonların mekanik özellikleri zayıftır. Dolgusuz silikonun kopma dayanımı 0,3 – 0,5 MPa mertebelerindedir. Silikonları takviye etmek için genellikle silika kullanılır. Silika, silikonun kopma dayanımını, 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 [6]. Bunun yanı sıra, silikonlar son derece hidrofob polimerler olduğundan yapışma özellikleri zayıftır [8].

Silikon kauçuk esaslı malzemelerin önemli bir kısmı çapraz bağlanmış PDMS moleküllerinden, dolgulardan ve katkı maddelerinden üretilmektedir. 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. Silikonlar birçok olumlu özellikleri sayesinde özellikle otomotiv sektöründe yaygın bir kullanım alanı bulmaktadırlar [8].

Tablo 1.1. SR, TPE, EPDM, NR ve PU'nun özellikleri [8]

	Kimyasal direnç	Soğukta esneklik	Isıl kararlılığı (@ 200ºC)	Renklendirilebilirliği
Termoplastik elastomer (TPE)	+/-	-	-	+
Etilen Propilen Dien Monomeri (EPDM)	+/-	-	-	-
Doğal Kauçuk (NR)	-	-	-	-
Poliüretan (PU)	+	-	-	++
Silikon Kauçuk (SR)	+	++	++	++

++ çok iyi, + iyi, - zayıf

1.2. Silika

Kauçuk karışımlarında karbon siyahından sonra en çok kullanılan dolgu maddesi silikadır [9]. Silika üretimi, cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silisin katı sodyum silikata dönüştürülmesiyle başlar. Ardından sodyum silikat suda çözünür. Elde edilen bu karışım sülfürik asit ile tepkimeye sokularak amorf silika elde edilir. Ortamdan süzülerek ayrılan silika, kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir. Aşağıda sodyum silikata dönüşüm ve sülfirik asit tepkimerleri verilmiştir [10].

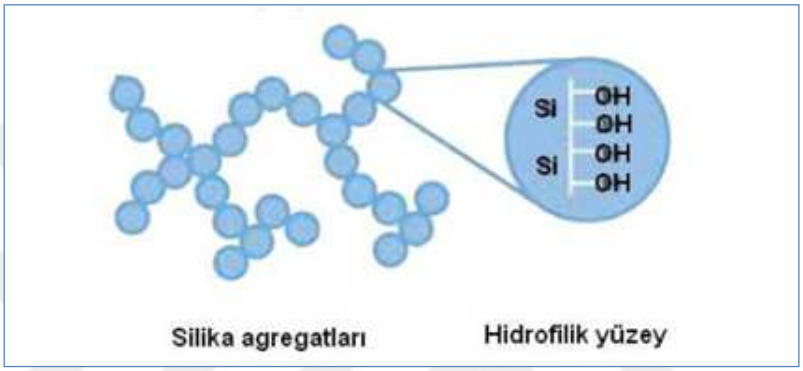
$$Na_2CO_3.nSiO_2 \rightarrow Na_2(SiO_2)_nO + CO_2 \quad (1.1)$$

$$Na_2(SiO_2)_nO + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + nSiO_2 + H_2O \quad (1.2)$$

Silika kullanımı, silikon kauçukta işlenebilirliği kolaylaştırma, yırtılma dayanımında artış, ısı birikiminde (heat build-up) azalma ve otomobil lastiği gibi çok katlı ürünlerde katmanların birbirine yapışmasını iyileştirme gibi avantajlar sağlar. Silikanın kauçuk karışımlarında kullanılabilirliğini iki temel özellik belirler: ortalama tanecik boyutu ve su tutma kapasitesi (extent of hydration). Silikalar aynı tanecik

boyutuna sahip karbon siyahları ile karşılaştırıldığında, silan bağlayıcı ajanlar (silane coupling agents) ile kauçuk matrise bağlansalar dahi, en iyi ihtimalle karbon siyahı ile eşit takviye özelliği sergileyebilirler [11].

Silikaların tanecik boyutu ortalama 10 µm ile 40 µm arasındadır ve kimyasal yapısında %25 kadar su bulunur. Bunun yanısıra %4-6 kadar absorblanmış su bulundurabilirler. Hidroksil gruplarınca zengin silika yüzeyi oldukça polardır (Şekil 1.2) [12].



Şekil 1.2. 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 ısıl direncini arttırmak amacıyla kullanılan ucuz bir katkıdır. Pişme hızı üzerine herhangi bir etkisi yoktur.

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 çözülür ve asit ile çöktürülür. Son olarak elde edilen çökelti filtreden geçirilir, yıkanır ve kurutulur.

c) Dumanlanmış silika (Fumed silica): SiH_4'ün veya $SiHMe_3$ ve SiH_2Me_2 gibi hibrit metil öncülerin (precursor) yüksek sıcaklıkta O_2 ile dekompozisyonu sonucu elde edilir. Dumanlanmış silikanın oluşum reaksiyonu aşağıda gösterilmektedir:

$$nSiH_4 + 2nO_2 \rightarrow nSiO_2 + 2nH_2O \qquad (1.3)$$

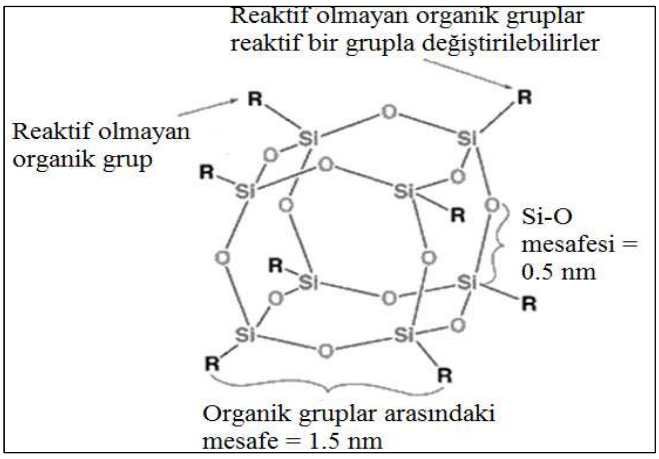
Dumanlanmış silikalar oldukça kararlı bir morfolojiye ve yüksek reaktiviteye sahiptirler. Fakat diğer silika türlerine göre pahalı olmaları kullanımlarını kısıtlamaktadır [4].

Tüm olumlu etkilerine rağmen, silikanın silikon içinde homojen dağıtılması güç bir işlemdir [13-15]. Silika yüzeyinin polar yapıda olması, polar olmayan standart kauçuklarla uyumsuzluğuna sebep olur. Ayrıca silika, yüzeyinde bulunan silanol gruplarından dolayı asidiktir ve bu sebeple pişmeyi geciktirebilir. Bu olumsuzluğun ortadan kaldırılması ve ayrıca polar ve hidrofilik yapısı nedeni ile silikanın kauçuk içinde dağılımındaki zorlukların giderilmesi amaçları ile silan bağlayıcılar kullanılır [16].

1.3. Poli(hedral oligomerik silseskuioksan) (POSS)

Polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS)'lar yapısal olarak kafes şeklinde moleküllerdir. Kapalı formülleri $(RSiO_{1,5})_n$ olan silikon ve oksijenin oluşturduğu polihedral iskeletler olarak algılanabilir. Burada n, 4'ten büyüktür ve çoğunlukla da 8'dir. Yapıdaki R grubu çok farklı fonksiyonel gruplardan oluşabilir. Bu gruplar, alkiller, olefinler, alkoller, esterler, anhidritler, asitler, aminler, imidler, epoksiler, tioller, sülfonatlar, floroalkiller, silanoller, siloksitler (siloxides) veya POM-kafes yapısına bağlı bir metal olabilir [17]. Bundan dolayı, limitsiz sayıda POSS çeşidi bulunmaktadır. Bununla birlikte farklı R grupları sayesinde POSS'ların farklı polimer matrislerdeki çözünürlüğü ve reaktivitesi gibi kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir. POSS molekülleri 1,5 nm çapında ve yaklaşık 1000 Da moleküler ağırlıktadır. Bu sebeple POSS molekülleri neredeyse birçok polimer zincirin de moleküler boyutlardadır (Şekil 1.3) [18].

POSS'lar polimer matrislere eklendiklerinde fiziksel veya kimyasal bağlar ile (yapıdaki R grubunun türüne bağlı olarak) zincirlere bağlanıp zincir hareketliliğini azaltarak polimerin mekanik, termal ve boyutsal kararlılık özelliklerini modifiye edebilirler [18]. Genel olarak POSS'ların termoplastiklere ilave edilmesi ile servis sıcaklığı değerlerinde, modülde ve yanma geciktiricilik özelliklerinde gelişmeler elde edilmektedir [20-23]. Bunun yanı sıra POSS'lar çekirdeklenme ajanı olarak davranarak da kristallenebilen polimerlerde kristallenme davranışını geliştirebilmektedirler [24].

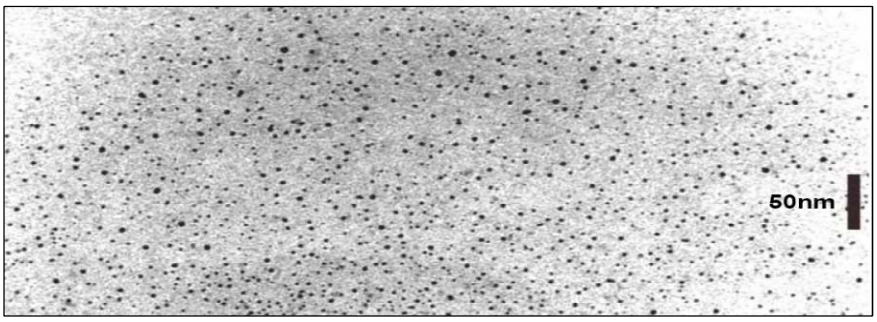


Şekil 1.3. POSS molekülünün anotomisi [17]

POSS'lar bir katalizör veya yüzey işlemcisi olarak ppm mertebesinde veya %1'den az oranda kullanılırlar. Halbuki bazı uygulamalarda ağırlıkça %50'den daha fazla POSS kullanılabilir. POSS genelde ağırlıkça %1-10 arasında kullanılmaktadır. Elastomerler, termosetler ve yüzey kaplayıcılar için POSS, ağırlıkça %10-80 arasında kullanılır. Termoplastikler içinse ağırlıkça %0,5-10 arasında kullanılmaktadır [17, 25].

Diğer taneciklerin aksine POSS, matris ile arasında iyi bir uyum varsa çözünebilirdir. Benzer şekilde, POSS'un polaritesi içine katıldığı ortam polaritesine yakınsa polimerde veya kaplayıcılarda çözünebilir [17, 26]. Eğer POSS'un polaritesi ve matris tam olarak eşleşirse, POSS, polimer içinde domain olacaktır. Karışabilir karışımlarda, domainler nano boyutta (nanoskobik) olurken, daha az uyumlu karışımlarda mikro seviyede (mikroskobik) olacaktır. Örneğin Şekil 1.4'te, PP matris içinde homojen bir şekilde dağıtılmış olan POSS tanecikleri görülmektedir. Daha az uyumlu POSS'lar için daha fazla karıştırma enerjisi gereklidir. POSS, çift vidalı bir ekstrüderde yüksek karıştırma hızlarında dağıtılabilir [17].

POSS'lar nano boyutlu tanecikler değildirler. POSS'un nano ölçekli boyutları, plastik veya kauçukta dağıtıldıklarında elde edilir. Erime ve kaynama sıcaklığı olan, doğal olarak çözücülerde çözünebilen moleküllerdir. POSS'un toksikliği "muhtemel en düşük kategori (lowest possible category)" olarak belirlenmiştir [17, 27].



Şekil 1.4. PP matris içinde homojen dağıtılmış POSS taneleri [17]

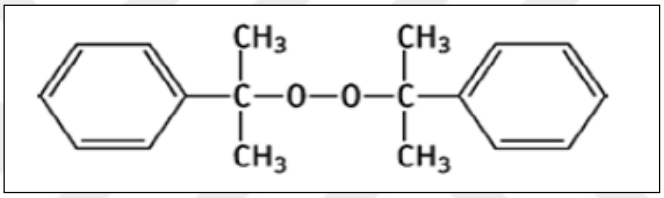
POSS'un silika kısmı inert ve serttir. Fakat etrafındaki organik gruplar matrisle uyumluluk sağlar ve işlenebilirliği kolaylaştırır. Bundan dolayı, POSS bir organik-inorganik hibrit olarak kabul edilir. POSS bazen bir dolgu maddesi, bazen de bir molekül olarak düşünülebilir. Örneğin, inorganik dolgu maddeleri gibi inert ve kırılgandır; aynı zamanda dolgu maddelerinden farklı olarak polimerlerde çözünebilir. Normal dolgu maddeleri, özellikle nano dolgu maddeleri aglomere olurlar. Aglomerasyon oluştuğunda polimerlerde zayıf noktalar (gerilim konsantrasyon bölgeleri) meydana gelir ve bu durum zayıf darbe direncine ve kopmada uzamaya yol açar. Bir molekül olarak POSS, polimerde 1-3 nm iskeletinde çözünerek diğer katkı maddelerinde görülmeyen performans avantajları sağlar. Normal organik moleküller polimere eklendiğinde, genellikle plastikleştirici gibi davranırlar ve modül, akma dayanımı ve HDT/vicat sıcaklığını azaltırlar. POSS'un polimerde çözünebilmesi için polimerin polaritesine uygun yan gruplar içermesi gerekmektedir. Yanlış seçim POSS ve matris arasında faz ayrılmasına neden olacaktır. Bununla birlikte, yüksek molekül ağırlıklarından dolayı uçucu organik bileşik (VOC) emisyonu göstermezler [17, 26, 27].

Silika içerdiği için aşındırıcı etkisi olduğu düşünülebilir. Fakat, talka benzer şekilde Mohs sertlik değeri yaklaşık 1'dir ve proses ekipmanlarında herhangi bir aşındırıcı etki göstermez. Bundan dolayı, POSS'un yüksek oranda yüklenmesi mümkündür. POSS'ların çoğu beyaz katı toz (powder) iken, bazıları renksiz sıvıdır. Tozlar nano boyutta değildirler, genelde 1-100 mikron aralığında olan mikron boyutlu aglomeratlardır.

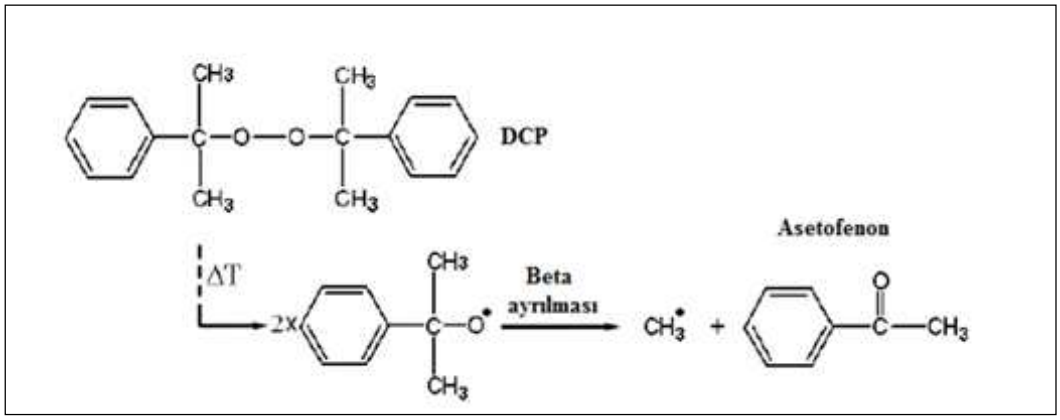
1.4. Dikümil Peroksit (DCP)

Yapısında çift bağ bulunmayan doymuş kauçuklar kükürt ve hızlandırıcılar ile pişirilemezler. Bu kauçukların pişmeleri için genellikle organik peroksitler kullanılır. Farklı peroksit türleri mevcut iken her bir peroksitin performansı dekompozisyon sıcaklığına, kullanım miktarına ve aktif oksijen seviyesine bağlıdır. Serbest radikallerin oluşumu, peroksit ile çapraz bağlanma reaksiyonu için itici güçtür [28].

Organik peroksitler içinde DCP (Şekil 1.5) en yaygın kullanılanlardan birisidir. DCP, pişme prosesinde termal dekompozisyona uğrar ve reaksiyonun başlama basamağı için gerekli olan serbest radikalleri oluşturur (Şekil 1.6). Ara ürün olarak oluşan asetofenonun kokusu ise oldukça hissedilirdir.



Şekil 1.5. DCP'in kimyasal yapısı



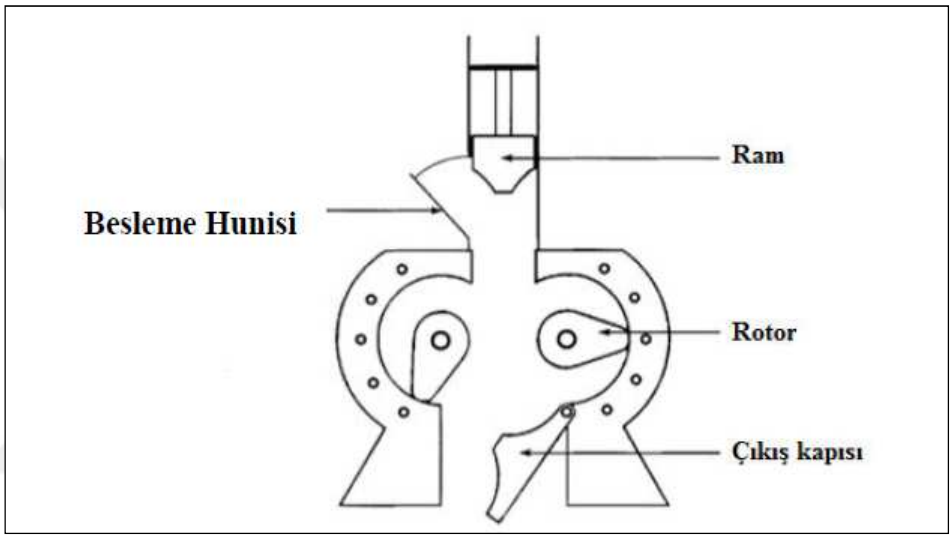
Şekil 1.6. DCP'in termal dekompozisyonu [29]

1.5. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.5.1. Numune hazırlama (Dahili karıştırıcı, Banbury)

Dahili karıştırıcılar veya diğer ismiyle Banbury'ler, büyük miktarlarda üretim yapabilmesi, homojen karışmış harmanların hazırlanabilmesi, daha az işgücü, enerji

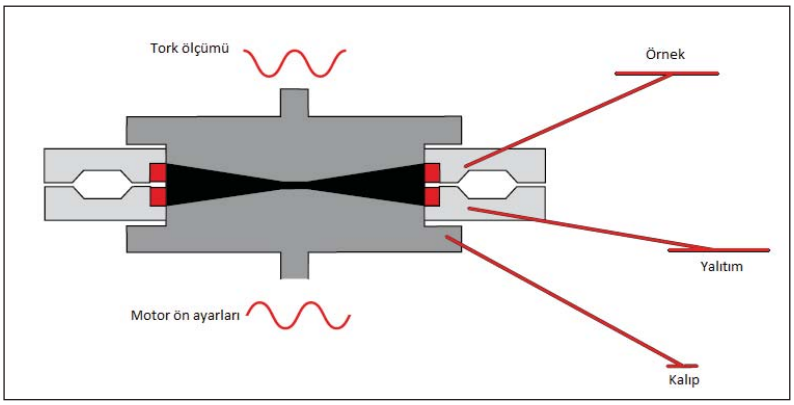
ve üretim maliyetine sahip olması sebebiyle kauçuk karışımı hazırlamada yaygın olarak kullanılan makinelerdir. Dahili karıştırıcıya beslenen malzeme, teğetsel çalışan bıçaklar arasında yüksek kayma kuvvetine maruz bırakılarak karıştırılır ve belirlenen süre sonunda karıştırma haznesinin altındaki kapaktan alınır (Şekil 1.7). 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 [30, 31].



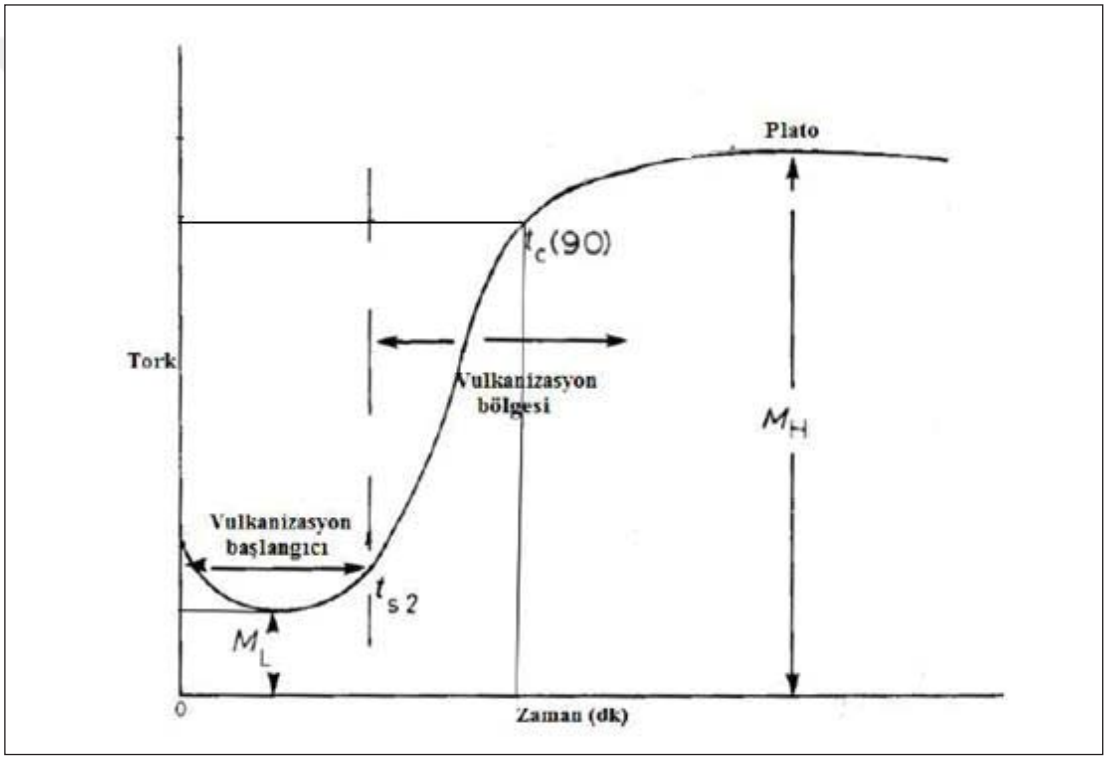
Şekil 1.7. Dahili karıştırıcı iç kesiti [32]

1.5.2. Karakterizasyon (Hareketli kalıp reometresi)

Hareketli kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR), kauçuk karışımlarının pişme (çapraz bağlanma,vulkanizasyon) sırasındaki akma davranışlarını ölçerek, elde edilen reometre eğrisinden vulkanizasyon karakteristiklerinin değerlendirildiği bir cihazdır. Reometre, karışıma istenen sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygular ve çapraz bağ miktarındaki artışın sonucu olarak torktaki (dönme momenti) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir [33]. Reometre cihazındaki kalıp görünümü, şematik olarak Şekil 1.8'de verilmiştir. Şekil 1.9'da ise tipik bir reometre eğrisi görülmektedir.



Şekil 1.8. Hareketli kalıp reometresinde kalıbın şematik görünümü



Şekil 1.9. Standart reometre eğrisi

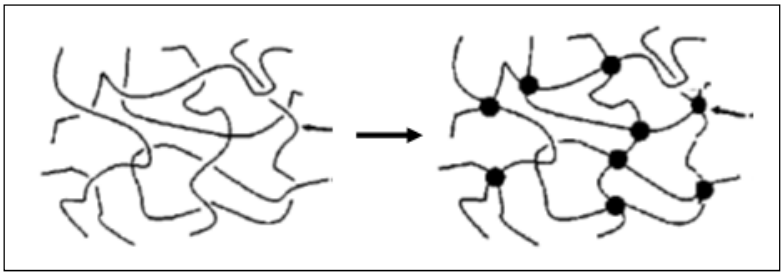
Reometre eğrisinden elde edilen minimum tork (ML), karışımın viskozitesi ile ilgili bir büyüklüktür. Zamanla kauçuk karışımı vulkanize olmaya başlar ve elastik bir katı haline gelirken tork yükselir. ts_2, karışımın ön pişme (scorch) süresini gösterir. Eğrinin plato bölgesine ulaşması pişmenin tamamlandığı, bu koşullarda oluşabilecek çapraz bağların tamamının oluştuğu anlamına gelir. Bu noktada karışımın maksimum dönme momenti (MH) elde edilir. Bazı kauçuk karışımlarında uzun süre ısıtmanın neden olduğu reversiyon (reversion) meydana gelebilmektedir. Bu durumda zincir kesilmesi (chain scission) ve/veya çapraz bağların 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 genellikle karışımın başlangıçta birçok polisülfidik bağa sahip olduğunun, artan pişme zamanıyla bu bağların kırılarak yerine mono ve disülfidik yeni çapraz bağların oluşarak çapraz bağ yoğunluğu ve dolayısıyla modülün arttığının bir göstergesidir [34]. Çapraz bağ tiplerinin değişmesi nedeniyle olabildiği gibi kavrulma, bazen de reçineli pişirme sitemlerinde, kullanılan reçine sisteminin vulkanizasyonun farklı dönemlerinde aktive olması nedeniyle de meydana gelebilir. Peroksit ile çapraz bağlanan sistemlerde ise bu durum sık gözlenmez. Test sonunda, ML ve MH değerlerine karşı gelen süreler arasında yer alan ve kauçuklarda optimum pişme süresi olarak değerlendirilen, çapraz bağlanmanın %90'ının gerçekleştirği süre (t_{90}) elde edilir. Kauçuk karışımlarının pişirilmesi sırasında bu süre dikkate alınır.

1.6. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Kinetiği

1.6.1. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, kauçuğun uygun çapraz bağlayıcı (pişirici) maddelerle ısı ve basınç etkisinde kalıplandığında kimyasal yapı değişikliğine uğraması (Şekil 1.10) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip olma durumuna gelmesi reaksiyonudur.



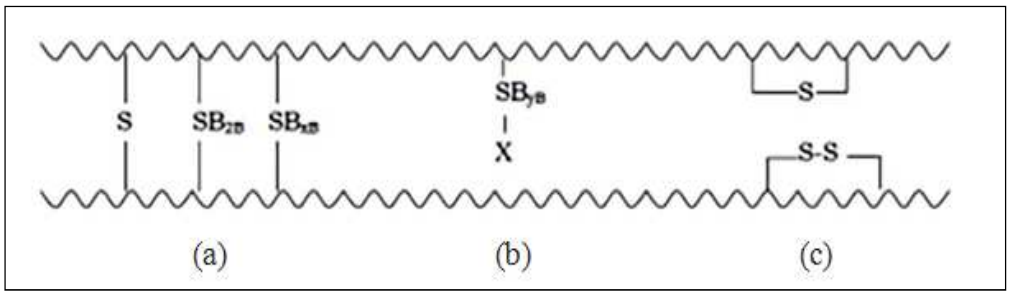
Şekil 1.10. Çapraz bağlanma reaksiyonu [35]

Kauçuk hamuru vulkanizasyon öncesi viskoelastik özelliklere sahip bir akışkan olup, elastikliği ve dayanımı düşüktür. Polimer zincirleri birbirlerine dolaşık bir şekilde bulunsa da, gerilim altında, viskoz bir akışa yol açarak konformasyonlarını kolayca değiştirebilmektedir. Vulkanizasyon veya diğer bir ifade ile pişme, polimer zincirlerinin bir ağ şeklinde birbirine bağlanması ve böylelikle kauçuk hamurunun viskoz bir akışkandan, yüksek dayanım gösteren, elastik bir katı haline dönüşmesi

sürecidir. Kalıcı şekil değiştirme ve histeresis azalırken, kopma dayanımı, yırtılma dayanımı, sertlik ve modül değerleri artmaktadır. Kauçuk hamuru özellikleri sadece kauçuk tipi ile değil, çapraz bağların türü ve yoğunluğuna da sıkı bir şekilde bağlıdır. Vulkanizasyon başlıca kükürt ile ve peroksit ile olmak üzere iki yolla gerçekleştirilmektedir. Diğer vulkanizasyon türleri dinamik vulkanizasyon, metal oksit vulkanizasyonu, reçine vulkanizasyonu ve radyasyon ile vulkanizasyon olarak sayılabilir [35-39]. Çapraz bağ oluşumu, kükürt radikallerin allilik ve benzil hidrojenlerine tutulması ile meydana gelmektedir. Hem allilik hem de benzil hidrojenlerin varlığı nedeniyle çapraz bağ oluşumu meydana gelmektedir; çünkü birbirine yakın bozunma enerjilerine sahiptirler. Kükürt, allilik hidrojen ve benzil hidrojenlerinin bağ bozunma enerjileri sırasıyla 54, 77 ve 77,5 kcal/mol'dür ve daha düşük bağ enerjileri için termal bozunmaya uğramak daha kolay olmaktadır. Bu nedenle, kükürt radikallerinin kauçuk molekülündeki allilik hidrojenler ile reaksiyona girmesi, yapıdaki diğer hidrojenler ile reaksiyona girmesine göre çok daha kolay olmaktadır.

Kükürt, vulkanizasyon reaksiyonunda birkaç farklı şekilde bağlanabilmektedir (Şekil 1.11). Çapraz bağ, monosülfür, disülfür veya polisülfür yapıda meydana gelmektedir (Şekil 1.11a); fakat aynı zamanda zincir, çapraz bağ oluşturmadan da sonlandırılabilir (Şekil 1.11b). Halkalı monosülfür veya disülfür olarak da polimer zincirine tekrardan bağlanabilir (Şekil 1.11c). Hızlandırıcı kullanılmayan kükürtlü vulkanizasyonda, herbir çapraz bağ başına 40 ile 50 arasında kükürt atomu düştüğü düşünülmektedir. Ama geleneksel hızlandırıcılı kükürt vulkanizasyonunda bu oran 10 ile 15'e, hatta etkin vulkanizasyon sistemi için 4 ile 5'e kadar düşürülebilmektedir [2, 35, 40].

Vulkanizasyon reaksiyonunun mekanizması uzun yıllardır üzerinde çalışılan ve hala aydınlatılamayan noktaları bulunan bir konudur. Kükürt ve hızlandırıcı kullanılarak gerçekleştirilen pişme tepkimesi dizisinin mekanizması yaygın olarak dört adımda incelenmektedir.



Şekil 1.11. Doğal kauçuk kükürt vulkanizasyonu, çapraz bağlanma özellikleri (a) mono-sülfür, di-sülfür veya poli-sülfür çapraz bağı; (b) zincir sonlanması; (c) polimer zincirine tekrardan bağlanma (halkalı kükürt yapısı) [40]

Birinci adımda, pişiricilerin birbiri ile etkileşimi sonucu aktif kükürtleyici ara bileşikler oluşur (Denklem 1.4). Burada *Ac*, hızlandırıcı molekülünü belirtmektedir. Başlangıçta kükürt molekülü 8 atomlu halka şeklindedir. Hızlandırıcılar bu halkayı açarak etkin hale getirirler. İki hızlandırıcı molekülü arasındaki kükürt molekülü atom sayısı, pişme tepkimesinin karakterine göre farklılık gösterebilir.

$$Ac + S_8 \rightarrow Ac{-}S_8{-}Ac \quad (1.4)$$

İkinci adımda polimer zincirlerinin aktif kükürtleyici bileşiklerle etkileşerek, hızlandırıcı grupları ile sonlanmış iki kükürt asılı (pendant) gruplar oluşur (Denklem 1.5). Burada RH, kauçuk zincirini (organik yapı) belirtmektedir.

$$Ac{-}S_x{-}Ac + RH \rightarrow R{-}S_x{-}\,Ac \quad (1.5)$$

Üçüncü adımda çoklu kükürt bağları oluşur (Denklem 1.6).

$$R{-}S_x{-}Ac \rightarrow R{-}S_x{-}R \quad (1.6)$$

Dördüncü ve son adım ise ağ yapının doyması ve etkin olmayan çapraz bağların oluşmasına neden olan yarışan yan tepkimelerin meydana geldiği adımdır (Denklem 1.7a-1.7d). Isıl bozunma da bu tepkimelerin oluşmasını tetikler.

$$R{-}S_x{-}Ac \rightarrow \text{Halkalı kükürt} + \text{Dienler} + ZnS \ \text{(Bozunma)} \quad (1.7a)$$

$$R{-}S_x{-}Ac \rightarrow R{-}S{-}Ac + S_{x-1} \ \text{(Kükürt çıkışı)} \quad (1.7b)$$

$$R{-}S_y{-}R \rightarrow R{-}S{-}R + S_{y-1} \ \text{(Tekli kükürt bağı ile çapraz bağlanma)} \quad (1.7c)$$

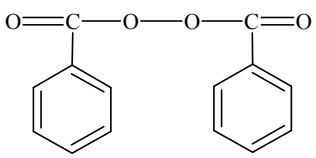
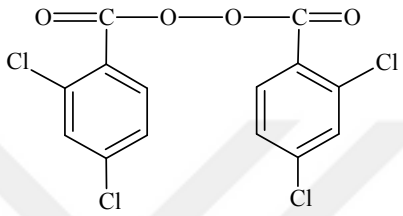
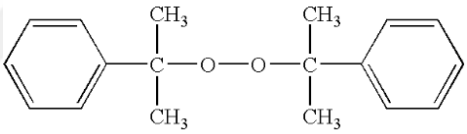
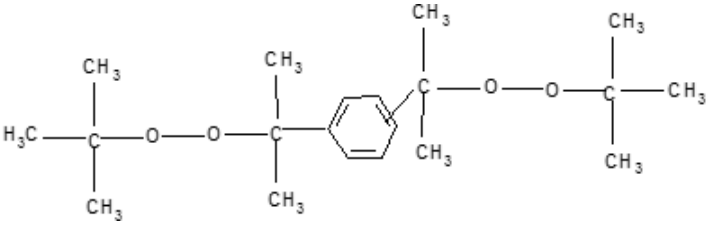
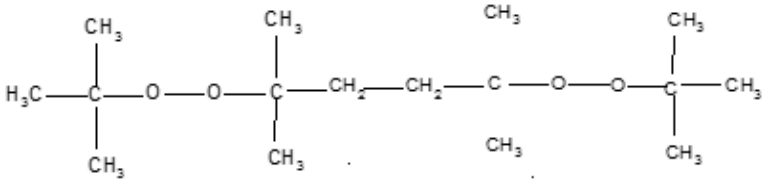
$$R{-}S_{x+y}{-}R + Ac{-}Sz{-}Ac \rightarrow R{-}S_x{-}R + Ac{-}S_{y+z} \ \text{(Kükürt değişimi)} \quad (1.7d)$$

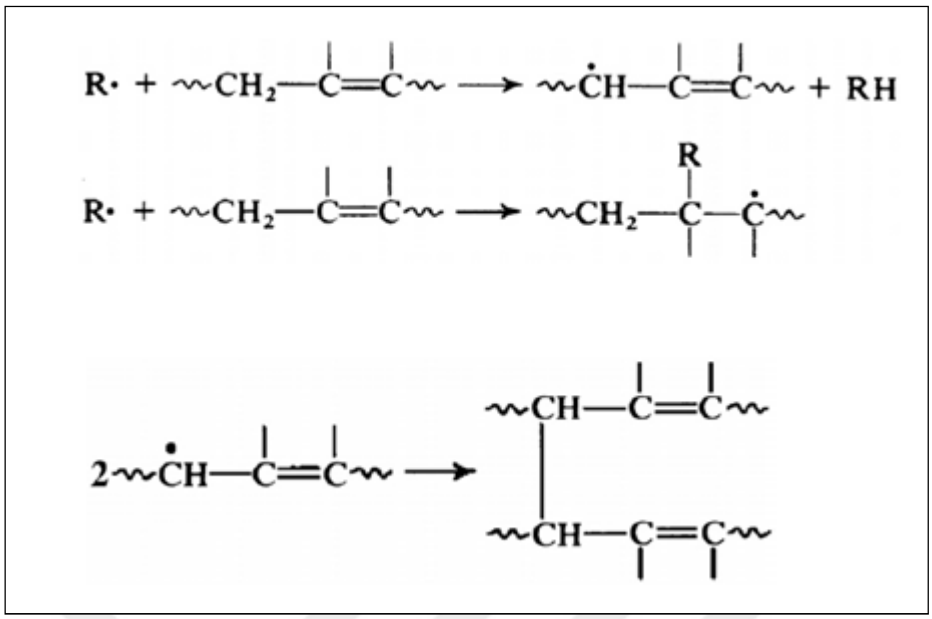
Peroksit vulkanizasyonu, kükürt vulkanizasyonundan farklı olarak, C=C çift bağlarına gereksinim duymamaktadır. Peroksit vulkanizasyonu serbest radikal mekanizması üzerinden yürümektedir. Peroksit vulkanizasyonu ajanları polimer zincirine katılmadan, radikaller aracılığı ile ve oldukça kararlı C-C bağları meydana getirmektedirler [38]. Çapraz bağlanmış polimer zincirleri, iyi yaşlanma dayanımı ve düşük kalıcı deformasyon göstermektedir. Peroksit, doymuş kauçukların, örneğin etilen-propilen kopolimerleri olan EPM kauçuğunun vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Peroksit vulkanizasyonu, dien kauçukların vulkanizasyonunda da kullanılmaktadır. Fakat bütil kauçukları peroksit ile pişirilememektedir; çünkü peroksit, çapraz bağ oluşumundan çok, polimer zincirlerinin kırılmasında harcanmaktadır. Bunların yerine, metal klorürleri ve polimetilol fenolik reçineler kullanılmaktadır. Tablo 1.2'de çapraz bağlanma için kullanılan bazı peroksitler verilmiştir.

Peroksit vulkanizasyonunun başlaması için ilk adım peroksitin serbest radikaller (2R •) oluşturmasıdır. Peroksit türüne bağlı olarak, R alkoksi, alkil veya akiloksil radikali oluşmaktadır. Benzoil peroksit, benzoiloksil radikalini ve dikümil peroksit, kümiloksil radikali oluşturmaktadır.

Doymamış kauçuk türlerinde, polimer molekülünde allilik konumundaki hidrojen atomunu ayırarak veya türetilmiş radikalin karbon çift bağı açılarak aktif uç polimer zincirine katılmaktadır. Polimer zincirine bağlı iki serbest radikal bir çapraz bağ oluşturmaktadır (Şekil 1.12).

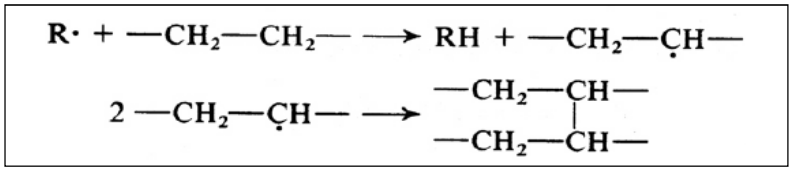
Tablo 1.2. Vulkanizasyon için bazı peroksitler [40]

Kimyasal İsim & Formül	Açıklama
 Benzoil Peroksit	-Silikon kauçuk ile kullanılır -Olefin kauçuklar ile uygun değildir
 2,4-Diklorobenzoil Peroksit	-Silikon kauçuk ile kullanılır
 Dikümil Peroksit	-Doğal kauçuk ve Sentetik olefin kauçuklar ile kullanılır -Silikon kauçuk ile kullanılır
 2,5-(t-butil peroksi)-2,5-dimetil hekzan	-Doğal kauçuk ve Sentetik olefin kauçuklar ile kullanılır -Silikon kauçuk ile kullanılır
 Di-(t-butil peroksi)-p-diisopropil benzen	-Doğal kauçuk ve Sentetik olefin kauçuklar ile kullanılır -Silikon kauçuk ile kullanılır



Şekil 1.12. Doymamışlık içeren kauçukların peroksit vulkanizasyonu, serbest radikaller ile çapraz bağ oluşumu[11]

Doymuş kauçukların peroksit vulkanizasyonunda ise, peroksit, polimer ana zincirinden en zayıf hidrojen atomunu ayırarak, polimer zincirindeki radikalin çapraz bağ oluşturmasını sağlar. Eğer polimerde vinil grupları mevcut ise, vulkanizasyon daha hızlı gerçekleşmektedir [11].



Şekil 1.13. Doymuş kauçukların peroksit vulkanizasyonu[11]

1.6.2. Vulkanizasyon kinetiği

Vulkanizasyon reaksiyonu kinetiği yaklaşımı, reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasında, proses koşulları, ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerini mekanizma ile ilişkilendirmekte katkı sağlamaktadır.

Vulkanizasyon reaksiyonu, kinetik açıdan incelenerek çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir. Bu matematiksel modeller genellikle iki başlık altında incelenmektedir. Bunlar;

a) Mekanistik kinetik yaklaşım ve

b) Ampirik (deneysel, fenomenolojik) kinetik yaklaşımlardır.

Mekanistik yaklaşımda, vulkanizasyon sürecinde meydana gelen kimyasal reaksiyonları tanımlamak ve modellemek amacı ile vulkanizasyon reaksiyonu esnasında tükenen ve açığa çıkan miktarların değişimini incelenmektedir. Vulkanizasyon reaksiyonu dengesi içerisindeki kimyasal türlerin ve miktarlarının değişimi matematiksel eşitlikler halinde ifade edilerek, reaksiyon hızının sıcaklık ve süre ile ilişkilendirilmesine çalışılmaktadır. Ampirik kinetik yaklaşımda ise çeşitli deneysel yöntemler ile elde edilen vulkanizasyon reaksiyonu verilerini kullanılarak, eğri uydurma yöntemi aracılığı ile regresyon modelleri oluştırulmaya çalışılmaktadır. Regresyon modellerine ait parametreler ise lineer olmayan (non-linear) prosedürler uygulanarak hesaplanmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalarda genellikle, diferansiyel taramalı kalorimetri (differential scanning calorimetry, DSC), salınımlı disk reometresi (ocsillating disc rheometer, ODR), hareketli kalıp reometresi (moving die rheometer, MDR) ve kauçuk proses analizörü (rubber process analyzer, RPA) kullanılmaktadır [39].

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu için örnek bir reometre eğrisi Şekil 1.9'da verilmişti. Reometre eğrisi üç ana bölgeye ayrılarak tanımlanmaktadır. İlk bölge, ön pişmenin başladığı zaman veya alışma (induction) periyodudur. Bu ön pişme bölgesi malzemenin vulkanize olmadan, güvenli proses edilebilme süresine denk gelmektedir. Hızlandırıcıların en önemli katkısının bu reaksiyon periyodundan olduğu düşünülmektedir. İkinci bölge, çapraz bağlanmanın gerçekleştiği vulkanizasyon (pişme) bölgesidir. Üçüncü bölge, pişme sonrası bölgesidir; bu bölgede, farklı hamurlar için farklı karakteristik davranışlar gözlenebilir. Bu davranışlar reversiyon (geri dönme), denge (plateu) ve aşırı pişme (marching cure) olmak üzere üç farklı şekilde olabilir. Vulkanizasyon kinetiği üzerine yapılan çalışmalarda farklı sıcaklıklarda elde edilen reometre eğrilerinden yararlanılır. Reaksiyon hızının sıcaklıkla değişimi ve bu değişimlerin birlikte değerlendirilmesi yoluyla hesaplanan reaksiyon aktivasyon enerjisi değerleri, kinetik çalışmaların temelini oluşturmaktadır [41].

Mekanistik yaklaşıma göre reaksiyon mekanizması ile çözüm oldukça güç ve detaylı kimyasal ölçümleri gerekmektedir [41,42].

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu reaksiyon kinetiği, Denklem (1.8)'de basitçe verilen mekanizma üzerinden takip edilebilir [41].

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} B^* \xrightarrow{k_3} \propto Vu \quad (1.8a)$$

$$A+B^* \xrightarrow{k_4} \beta\, B \quad (1.8b)$$

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} B^* \xrightarrow{k_3} \propto Vu \quad (1.8c)$$

$$B^* \xrightarrow{k_5} \gamma\, D \quad (1.8d)$$

$$A+B^* \xrightarrow{k_4} \beta\, B \quad (1.8e)$$

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} B^* \xrightarrow{k_3} \propto Vu \quad (1.8f)$$

$$Vu \xrightarrow{k_6} \gamma\, D \quad (1.8g)$$

$$B^* \xrightarrow{k_5} \gamma\, D \quad (1.8h)$$

$$A+B^* \xrightarrow{k_4} \beta\, B \quad (1.8i)$$

B çapraz bağlanma başlatıcısı olup, B* ise bu başlatıcının radikalini simgelemektedir. Vu çapraz bağı ve α ve ß stokiyometrik katsayıları ifade etmektedir. İzotermal şartlar altında, ön pişme periyodunu tanımlamakta ve k_3 ve k_4; k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerinden oldukça büyük olmaktadır. Denklem (1.8a ve 1.8b) ile ön pişme periyodu tanımlandığı gibi, vulkanizasyon periyodu ve aşırı pişme periyodu da tanımlanabilmektedir. Fakat vulkanizasyon esnasında, sıcaklık ile değişen maksimum modüldeki değişimi açıklanamamaktadır. Çapraz bağ reaksiyonların yanında inaktif olan yan reaksiyonların da gerçekleştiği düşünülerek Denklem (1.8c-1.8e)'deki gibi bir reaksiyon mekanizması takip edilmektedir.

D aktif olmayan yan ürünleri temsil etmekte, fakat bu reaksiyonlar zinciri sadece denge haline ulaşan hızlandırılmış vulkanizasyon sistemleri için geçerli olmaktadır. Doğal kauçuk hamurlarında olduğu gibi, reversiyon periyoduna sahip kauçuk hamurların kimyasal reaksiyonlarını tanımlamak için, çapraz bağlanma reaksiyonuna

paralel olarak gerçekleşen çapraz bağ bozunması ve inaktif ürünler oluşturan yan reaksiyonları da tanımlamak gerekmektedir.

k_6, D ile sonuçlanan reaksiyonların hız sabiti olmaktadır. Denklem (1.8f-1.8i)'den yola çıkarak, reaksiyon hız ifadesi Denklem (1.9)'daki gibi yazılmaktadır:

$$\frac{dA}{d_t} = - k_1 A - k_4 AB^* \tag{1.9a}$$

$$\frac{dB}{d_t} = - k_1 A - k_2 B + \beta k_4 AB^* \tag{1.9b}$$

$$\frac{dB^*}{d_t} = k_2 B - k_4 AB^* - (k_4 + k_5) B^* \tag{1.9c}$$

$$d\left(Vu/\alpha\right)\Big/_{d_t} = k_3 B^* - \left(1/\alpha\right) k_6 \, Vu \tag{1.9d}$$

$$d\left(D/\alpha\right)\Big/_{d_t} = k_5 B^* - k_6 \, Vu \tag{1.9e}$$

Başlangıç koşulları $A(t=0) = A_0$, $B(t=0) = 0$, $Vu(t=0) = 0$; $D(t=0) = 0$ olarak tanımlanmakta ve buradan Denklem (1.10)'daki gibi kütle denkliği yazılabilmektedir:

$$A_0 = A + B + B^* + Vu/\alpha + D/\alpha \tag{1.10}$$

Başlatıcı radikalinin, kauçuk molekülündeki allilik hidrojenler ile reaksiyona girmesi, yapıdaki diğer hidrojenler ile reaksiyona girmesine göre kolay olmakta, vulkanizasyon derecesinin allilik hidrojen sayısı ile orantılı olduğu bilinmektedir. Örneğin NR, BR ve SBR kauçuklarındaki tekrarlanan allilik hidrojen birim sayıları sırasıyla 7; 4 ve 3,3 dür. Buna göre doğal kauçuğun reaktivitesi diğerlerine göre daha yüksektir [41].

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı ile kauçuk hamurlarının çapraz bağlanma entalpisi ölçülebilmektedir. Kauçuk hamuru ısıtıldığı zaman, birçok reaksiyon aynı anda meydana gelmekte ve çapraz bağlanma bölgesinde gözlenen ekzotermik pik, DSC'de çalışılan sıcaklık aralığında meydana gelen bütün

reaksiyoların toplam entalpisini vermektedir. Sadece verimli çapraz bağlar ile sonuçlanan reaksiyonların entalpisini bu yolla ayırt etmek oldukça zordur. DSC'de gözlenen çapraz bağlanma pikinin büyüklüğünün pişirici sistem bileşimi ile değil, doğrudan kükürt miktarı ile orantılı olduğu söylenebilir. Oysa vulkanizasyonun karakteristiği ve çapraz bağ miktarı, kullanılan hızlandırıcı tipi ve miktarına da en az kükürt kadar bağlıdır.

Bir DSC termogramından yola çıkılarak, herhangi bir t zamanına kadar ortaya çıkan entalpi (H_p), vulkanizasyonun tamamlanmasına kadar ortaya çıkan toplam entalpiye (ΔH) oranlanarak, t anındaki çapraz bağlanma düzeyi (α) fraksiyonel olarak hesaplanabilir. Birinci dereceden reaksiyon kabulü ile reaksiyon hız eşitliği Denklem (1.11)'deki gibi gösterilmektedir;

$$\frac{d\alpha}{dt}=k(1-\alpha) \tag{1.11}$$

Denklem (1.11)'de, sıcaklık farkı, tarama hızı Denklem (1.12) kullanarak zaman değişkeni farklılık göstermektedir:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{1.12}$$

Denklem (1.13)'te verilen Arrhenius denklemi ile Denklem (1.12)'de verilen tarama hızı denklemi ile Denklem (1.12)'de verilen DSC termogramın teorik şeklini temsil etmektedir.

$$\ln k = \ln A - E/(RT) \tag{1.13}$$

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln k_0 - {E_a}/{RT} + \ln(1-\alpha) \tag{1.14}$$

Bu denklem ile $\ln(\beta\, d\alpha/dT)$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğiminden reaksiyonun aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir [43].

Ampirik kintetik yaklaşımların temelinde, vulkanizasyon eğrisinden elde edilen, kauçuk hamurun belli bir sürede (t) çapraz bağlanma oranı (α) aşağıda verilen Denklem (1.15) ile belirlenmektedir:

$$\propto = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (1.15)$$

Burada, t anında kauçuk hamurunun tork değeri (M_t) ile kauçuk hamurunun vulkanize olmaya başladığı anda verdiği minimum tork değeri (M_L) arasındaki fark ve kauçuk hamurunun vulkanizasyon tamamlandıktan sonra gösterdiği maksimum tork değeri (M_H) ile minimum tork değeri arasındaki farkı birbirine oranladığımızda elde ettiğimiz büyüklük çapraz bağ oranı (state of cure, cross-linking degree) olarak ifade edilmektedir. Bu veriler vulkanizasyon reaksiyonunun kinetik parametrelerini (reaksiyon hız sabiti, reaksiyon mertebesi, aktivasyon enerjisi) hesaplamak için kullanılmaktadır [39].

Birinci dereceden reaksiyon kabulü, vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesi ve vulkanizasyon hız sabitinin bulunmasında kullanılan en basit modeldir. Kinetik analizlerde, tüm modeller için ilk yapılması gereken reometre eğrisinden faydalanarak, farklı sürelerde ulaşılan çapraz bağlanma derecesinin hesaplanmasıdır [2, 39].

Birinci dereceden vulkanizasyon kinetiğine göre çapraz bağlanma derecesinin zamanla değişimi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. Burada Denklem (1.16a) 'nın türevi alınarak, Denklem (1.16b) elde edilmektedir;

$$\frac{d_\alpha}{d_t} = k(T) \quad (1.16a)$$

$$\ln(\alpha) = k(T)t \quad (1.16b)$$

Birinci derece reaksiyon kinetik ifadesi reometreden elde edilen tork cinsinden Denklem (1.17)'deki gibi verilmektedir [43].

$$kt = \ln\left({M_t - M_L} \Big/ {M_H - M_L} \right) \quad (1.17)$$

Burada, k; vulkanizasyon reaksiyonun hız sabitidir [43-45].

Reometre eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda, Denklem (1.17)'ye göre, eğriden elde edilen her bir t (süre) noktası için hesaplanan çapraz bağ derecesinden yola

çıkarak hesaplanan ln(α) değerleri zamana karşı grafiğe geçirilir ve lineer eğri uydurma yöntemiyle vulkanizasyon hız sabiti eğri eğiminden hesaplanmaktadır. Devamında, reaksiyon aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için, farklı sıcaklıklarda elde edilen vulkanizasyon hız sabiti değerleri, Denklem (1.13)'te verilen Arrhenius bağıntısından yola çıkarak ln(k) değerlerinin (1/T) değerlerine karşı grafiğe geçirilir. Lineer eğri uydurma yöntemiyle vulkanizasyon aktivasyon enerjisi eğrinin eğiminden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

t25-t45 reaksiyon kinetiği modeline göre vulkanizasyon reaksiyonun lineer kabul edilebilecek tek bölgesinin t25-t45 aralığı olduğu varsayımı yapılır. Temelde birinci derece reaksiyon modeline benzerdir; fakat yaklaşımın uygulandığı bölge, tüm eğri değildir. t25-t45 modeline göre aktivasyon enerjisi hesaplamada doğrudan Denklem (1.18) kullanılır;

$$\frac{E_a}{R} = \frac{\ln\left(\frac{(t_{45}-t_{25})_\alpha}{(t_{45}-t_{25})_\beta}\right)}{\left(\frac{1}{T_\alpha}-\frac{1}{T_\beta}\right)} \qquad (1.18)$$

T_α ve T_β iki farklı vulkanizasyon sıcaklığını temsil etmektedir. $(t25\text{-}t45)_\alpha$ ve $(t25\text{-}t45)_\beta$ sırasıyla T_α ve T_β sıcaklıklarında 0,25 ile 0,45 fraksiyonları arasındaki pişme için geçen süreyi ifade etmektedir [43,44]. Vulkanizasyonun başladığı ilk bölgede, ağırlıklı olarak çapraz bağ oluşumu reaksiyonunun gerçekleştiği ve bu aşamada birinci dereceden reaksiyon kinetiği kabulünün yapılabileceği düşünülürken, vulkanizasyonun devamında (α=0,45'ten sonra) çapraz bağ oluşumu yanında, çapraz bağ kesilmesi, çapraz bağ kısalması ve kükürt- kükürt bağ değişimi de meydana gelebilmektedir. Bu nedenle, tüm vulkanizasyon bölgesi değerlendirilirse, reaksiyon mertebesinin 1'den farklı olduğu bir kinetik mekanizma üzerinden yürüdüğü söylenebilir. Literatürde, tüm vulkanizasyonun değerlendirildiği lineer olmayan kinetik modeller de mevcuttur [46].

1988 yılında Isayev ve Deng tarafından geliştirilen n. derece vulkanizasyon kinetik modeli yaklaşımı kullanılarak, vulkanizasyon esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu toplam reaksiyon hızının vulkanizasyon süresi ve sıcaklığı ile ilişkisi matematiksel bir ifade ile verilmektedir [39].

İzotermal sistemlerde, M_L'den M_H'a kadar olan tüm vulkanizasyon bölgesindeki vulkanizasyon eğrisi analiz edilmekte ve vulkanizasyon derecesi (çapraz bağ oranı, α) aşağıdaki verilen Denklem (1.19)'daki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-(n+1)} \alpha^2 \quad , n \geq 1 \tag{1.19a}$$

$$\alpha = \frac{\{k(t-t_0)\}^n}{1+\{k(t-t_0)\}^n} \tag{1.19b}$$

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunu Denklem (1.19) ile tanımlanmakta ve alışma periyodu (induction period) için uygun bir yaklaşım olmamaktadır. t_o olarak tanımlanan ön pişme süresi, pişmenin başladığı zaman ile tork artışının başladığı ana kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır ve bu yaklaşımda bu süreye kadar gerçekleşen değişimler dikkate alınmamaktadır.

Isayev ve Deng vulkanizasyon kinetik modeline göre, vulkanizasyon esnasında ana reaksiyon hızlandırıcılar kaynaklıdır. Reaksiyon başında maksimum reaksiyon hızının gerçekleştiği öngörülmektedir [46,47]. Bu kinetik yaklaşıma göre, vulkanizasyon esnasında açığa çıkan ısının allilik hidrojenlerin ve sülfürasyon türlerinin arasındaki reaksiyonlar ile orantılı olduğu düşünülmektedir. Reometre eğrisinden hesaplanan çapraz bağ oranı zamana karşı lineer olmayan eğri uydurma yöntemleri ile Denklem (1.19b)'ye göre çözümlenmekte, böylelikle kinetik parametreler olan hız sabiti ve reaksiyon derecesi hesaplanmaktadır.

Ardından hesaplanan k değerlerinden, Arrhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Vulkanizasyon reaksiyonu mertebesi sıcaklık ile değişmemekte, bununla birlikte hamurdaki pişirici sistemin bileşimi ile değişiklik göstermektedir. Vulkanizasyon reaksiyonunun önemli bir kinetik parametresi olan hız sabiti, pişirici sistemin miktarsal artışıyla orantılı bir artış göstermemektedir [39]. Belli bir pişirici sistem durumunda maksimum değeri vermektedir [46,47].

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Silikon Kauçuk/POSS Nanokompozitleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Literatür incelendiğinde, silikon kauçuk/POSS nanokompozitleri ile 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 [48]. Bu çalışmada kullanılan silikon oda sıcaklığında sıvı olup RTV türü bir silikon kauçuktur. Elde edilen kompozitler Jel Geçirgenliği Kromotografisi (GPC), Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Geçirimli Elektron Mikroskopisi (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 [49]. TGA sonuçları, saf PMS polimeri ile kıyaslandığında PMS/POSS hibrid kopolimerlerinin daha iyi ısıl kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Isıl kararlılığın artması, SiOH etkisinin elimine edilmesine, polimer matriste POSS moleküllerinin nano ölçekli bariyer etkisine ve polimer zincir hareketliliğinin azalmasına bağlanmıştır.

Bir diğer çalışmada yine aynı araştırma grubu 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 [50].

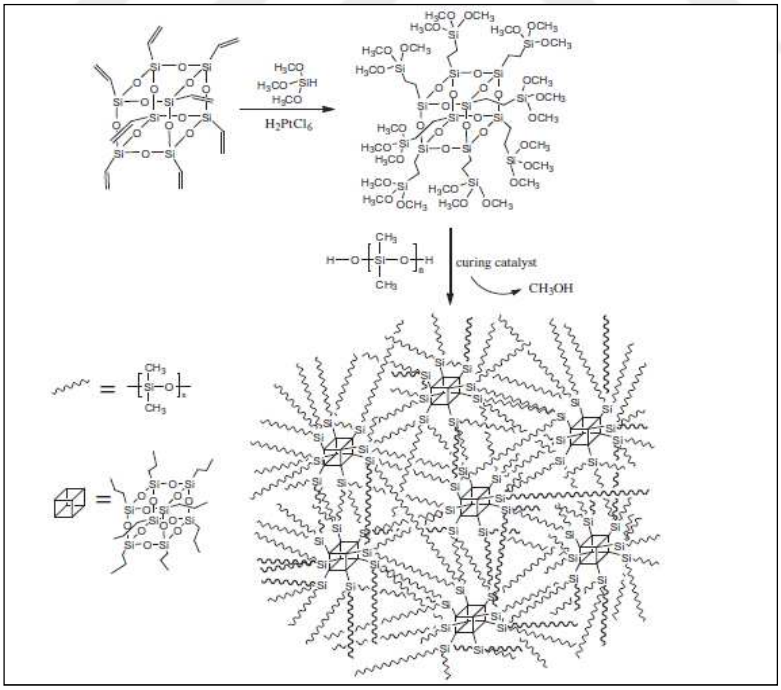
Chen ve arkadaşları divinilhekza[(trimetoksisilil)etil]-POSS'u (DVPS) sentezledikten sonra, oktavinil-POSS' u (O-POSS) çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanarak oda sıcaklığında çapraz bağlanan RTV türü bir silikon kauçuğun ısıl ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [51]. POSS' ların polimerin üç boyutlu 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 yüksektir. 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 [52]. 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 [53-58]. 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(metilvinil siloksan)/POSS kompozitleri hazırlanmıştır. POSS moleküllerinin elastomer matristeki dağılımı üzerinde, bazı proses parametrelerinin etkilerini incelenmiştir [59]. 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 reometre tork 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, sentezlenen okta[(trimetoksisilil)etil]-POSS (OPS) ve RTV türü bir seri silikon kauçuğu çapraz bağlamak amacıyla kullanılmıştır (Şekil 2.1). 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 [60].



Şekil 2.1. OPS ile RTV silikon kauçuğun çapraz bağlanması

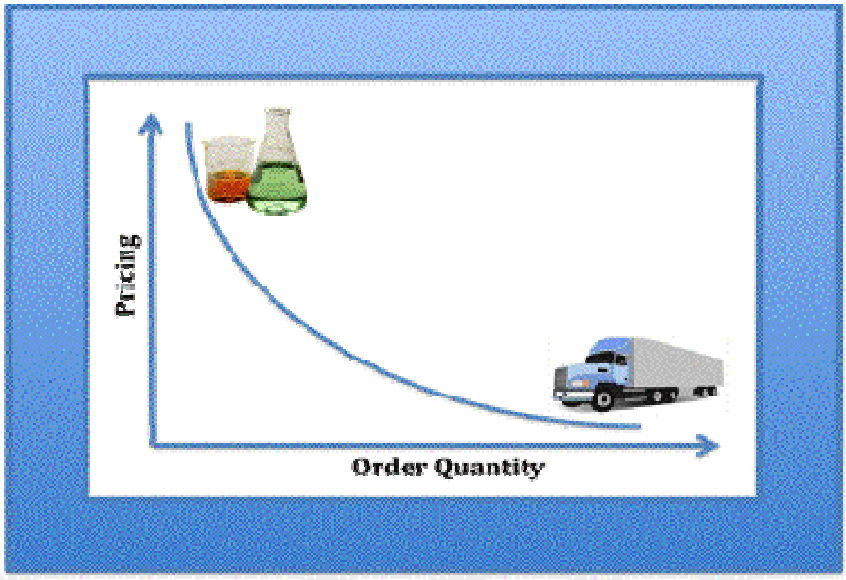
Theodore ve arkadaşları oktasilan-POSS (OS-POSS) ve OS-POSS çekirdeğine bağlı iki hepta(izobütil) içeren POSS (süper-POSS) molekülü ile çapraz bağlanmış PDMS

silikon üretmiş ve özelliklerini konvansiyonel ajanlar ile çapraz bağlanmış kauçuklar ile karşılaştırmışlardır. POSS esaslı çapraz bağlayıcıların kimyasal olarak PDMS' e bağlandığı katı faz NMR ile doğrulanmıştır. OS-POSS çapraz bağlayıcısı içeren PDMS nanokompozitleri konvansiyonel (tetrakisdimetilsiloksisilan (TDSS)) çapraz bağlayıcı içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek mekanik özelliklere sahiptir. Bunun yanında, hacim fraksiyonun daha yüksek olmasından dolayı süper-POSS içeren PDMS kompozitleri TDSS ve OS-POSS içerenlere kıyasla daha yüksek mekanik dayanım değerlerine sahiptir [61].

Yukarıda 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. Ayrıca literatürde yapılan çalışmalarda ya yerinde polimerizasyon yöntemi (in-situ polymerization) ya da çözeltiden dökme tekniği gibi laboratuvar teknikleri uygulanmıştır; endüstride sıklıkla kullanılan mekanik karıştırma tekniklerinin kullanılması (banbury veya açık mil gibi) çok yaygın değildir. Bu tez çalışmasında izlenen yöntem özellikle endüstriyel uygulamalara kolaylıkla adapte edilebilmesi için dâhili karıştırma tekniklerdir.

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 tez çalışması, literatürdeki çalışmalardan farklılık sergileyen nanokompozit bileşimlerinin çapraz bağlanma kinetiğinin incelenmesi üzerine gerçekleştirilen ilk çalışma olma niteliğindedir.

POSS' lar araştırmalarda kullanılmak üzere satın alındığında fiyat olarak konvansiyonel katkı maddelerine göre yüksek olmalarına karşın, üretici firma olan Hybrid Plastics POSS' ların endüstriyel kapasitelerde kullanıldığında fiyatının üstel olarak azalacağını beyan etmektedir (Şekil 2.2) [17].



Şekil 2.2. Miktar ile POSS' ların fiyat değişimini gösterir şema

Tez çalışmasında kullanılan POSS türleri, literatürde daha önceleri silikon ile birlikte kullanılmış POSS türlerinden farklıdır. POSS türleri belirlenirken; silikon ile çapraz bağlanma reaksiyonuna katılacak, peroksitler ile aktive olacak doymamış bağları içeren ve aynı zamanda yapısında silikona kimyasal fonksiyonellik veya polarite kazandırabilecek grupları ihtiva eden türler olmasına dikkat edilmiştir. Bu noktadan hareketle, tez çalışmasında akrilik grupları içeren bir POSS türü ile karboksilik asit grupları içeren bir diğer POSS türü seçilmiştir. Bunun yanı sıra kimyasal fonksiyonelliğe sahip olmayan bir POSS türü de kontrol ve karşılaştırma amacıyla kullanılmıştır. Bahsedilen her üç tür POSS da peroksitler ile aktifleşebilecek çoklu C=C bağları içermektedir. Böylelikle hem silikonun çapraz bağlanmış (ağ) yapısına katılırken hem de silikona kimyasal fonksiyonellik katabileceği öngörülmüştür.

2.2. Vulkanizasyon Kinetiği Üzerine Yapılan Çalışmalar

Ding ve Lenonov, izotermal şartlar altında Vulkanometre (RPA 2000) ile 130°C, 140°C ve150°C'de, %1 gerinim genliği, 1 Hz frekansta dinamik salınım altında doğal kauçuk için basitleştirilmiş bir reaksiyon modeli çalışmışlardır [62]. Ayrıca izotermal olmayan şartlarda 10, 12,5 ve 15°C/dk tarama hızlarında, 30°C -280 °C sıcaklık aralığında DSC yardımıyla da aynı çalışmayı gerçekleştirmişlerdir.

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu, alışma(induction), vulkanizasyon ve geri dönme(reversion) periyotlarının kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan

yaklaşım, ön-pişme mekanizmasını, sıcaklık ile değişen maksimum çapraz bağ yoğunluğunu açıklamakta ve reversiyon için bir tahmin vermektedir. Kinetik yaklaşımla elde edilen sayısal değerler ile izotermal şartlarda çalışılan vulkanometrenin deneysel verileri kullanılarak eğri uydurma yöntemi ile elde edilen parametreler uyumlu olmaktadır. Fakat izotermal olmayan şartlarda çalışan DSC, vulkanometre verilerinden farklılık göstermektedir. Bunun nedeni, kompleks vulkanizasyon reaksiyonlarının çoklu ekzotermik bir sistem olması, çapraz bağlanma esnasında açığa çıkan ısının izole edilememesidir.

Chouch ve Chang, doğal kauçuk(NR), bütadien kauçuk(BR), stiren-bütadien kauçuk(SBR) ve bunların 35/65 ve 65/35 oranındaki NR/BR, NR/SBR, ve SBR/BR hamurlarının vulkanizasyon reaksivitesi ile kimyasal yapısı arasındaki ilişkiyi, hareketli kalıp reometresi (MDR) ve DSC ile sırasıyla 140°C, 160°C, ve 180°C 'de ve 5,10, 20 ve 40°C/dk tarama hızında çalışmışlardır [44]. Vulkanizasyon reaktivitesini tahmin etmek için reometre eğrisinden, ön pişme süresi, optimum pişme süresi ve vulkanizasyon derecesi, tork-zaman eğrisini kullanarak tayin edilmiştir. DSC'de çapraz bağlanma entalpisi ve pik süreleri ölçülüp, kauçuk ve kükürt arasındaki reaktivite tahmin edilmiştir. Kauçukların vulkanizasyon aktivasyon enerjisi hesaplanarak vulkanizasyon reaktiviteleri açıklanmaya çalışılmıştır.

Kauçuk hamurlarının kükürt vulkanizasyonu reaktivitesi ve fiziksel özellikleri, kimyasal yapılarından, moleküler ağırlıklarından ve başlıca kullanılan kauçuk türünden etkilenmektedir. Kükürt vulkanizasyonunda, doymamış kauçuk moleküllerinin, mono, di veya polisülfür bağları ile rastgele radikal bağlanması veya polimer zinciri üzerinde bağlı olan kükürt moleküllerinin halkalı kükürt bağları oluşturması gibi farklı reaksiyonlar gözlenebilmektedir. Çapraz bağ yoğunluğu ve dağılımı, kauçuk hamurunun fiziksel ve mekanik özelliklerine etki etmekte ve hızlandırıcı türüne, hızlandırıcı/kükürt oranına, reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Yüksek sıcaklıkta, kükürt bağlarının ve kauçuk zincirlerinin kesilmesi nedeniyle fiziksel ve mekanik özellikler zayıflamakta, kükürt çapraz bağlanma yeteneği de düşmektedir. Bu çalışmada, vulkanizasyon reaksiyonu t25-t45 modeline göre çalışılmıştır. Vulkanizasyon hızının SBR > BR > NR olduğu ve bu sıranın, kauçuk zincirinin tekrarlayan birimlerindeki allilik hidrojen sayısı ile orantılı olduğu görülmüştür. Yüksek reaktiviteye sahip olan hamurlar, aynı zamanda

yüksek reversiyon eğilimi sergilerler. Bununla birlikte aktivasyon enerjileri sırasıyla NR < BR < SBR şeklinde bulunmuş, NR hamurlarının daha kolay reaksiyona girdiği görülmüştür. İzotermal şartlarda çalışan reometreden elde edilen deneysel veriler ile kinetik modelden hesaplama yoluyla elde edilen veriler uyumluluk göstermektedir. Fakat izotermal olmayan şartlarda çalışan DSC cihazı ile elde edilen sonuçlar, söz konusu diğer tekniklerden elde edilen sonuçlardan farklıdır. Bunun nedeni olarak, vulkanizasyon esnasında meydana gelen çapraz bağ reaksiyonları yanında, diğer ekzotermik yan reaksiyonların da çapraz bağlanma piki içerisinde değerlendirildiği düşünülmüştür.

Wang ve arkadaşları, düşük proteinli doğal kauçuk (LPNR) ile doğal kauçuk hamurlarını karşılaştırmak amacıyla, reometre cihazından elde ettikleri pişme eğrilerini kullanarak, alışma(induction) ve vulkanizasyon periyodunu kapsayan bir çalışma yapmışlardır [46]. Alışma periyodunda, t_0 (M_L-minimum torka ulaşıldığı süre) süresinin LPNR'da daha uzun olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise NR'ın içerdiği proteinin, çapraz bağ başlatıcıların oluşmasını hızlandırmasıdır. 170°C'de LPNR kauçuk karışımı dışında, her iki kauçuk türünde de LPNR ve NR kauçuk hamurları vulkanizasyon periyodu iki kademede meydana gelmektedir. Birinci periyod, birinci dereceden reaksiyon mekanizması takip etmekte ve LPNR'ın k_2 reaksiyon hız sabiti, aynı sıcaklıkta NR ile benzerlik göstermektedir; aynı durum E_2 aktivasyon enerjisi için de geçerlidir. Vulkanizasyonun son aşamasında, ikinci kademenin reaksiyon mertebesi n=0,67-0,73 arasında değişmektedir. Aynı sıcaklıkta, iki kauçuk türü için de her iki hız sabiti ve aktivasyon enerjisi E_3 de benzerlik göstermektedir. Alışma periyodunun ifade edildiği ampirik denklem Denklem (2.1)'deki gibi kullanılmıştır:

$$\ln\left(M_H-M_t\right)=A-k_1\left(t-t_0\right)^{\propto} \qquad (2.1a)$$

Reaksiyon mertebesi n=1 varsayıldığı ilk vulkanizasyon aşaması için, eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilmektedir:

$$\ln\left(M_H-M_t\right)=B-k_2\left(t-t_0\right) \qquad (2.1b)$$

Reaksiyon mertebesi n≠1 varsayıldığı ikinci vulkanizasyon aşaması için, eşitlik aşağıdaki gibi kullanılmaktadır:

$$1/(1\text{-}n)(M_H\text{-}M_t)^{1\text{-}n}=C\text{-}k_3(t\text{-}t_0) \quad (2.1c)$$

Coran'a göre t_0, hızlandırıcıların ve/veya ara ürünlerin tükendiğinde geçen süre olarak, vulkanizasyon reaksiyonu birinci dereceden mekanizma takip ettiğinde Denklem (2.1a) ve Denklem (2.1b) 'den hesaplanmıştır. Vulkanizasyon reaksiyonu, t_0 süresinden sonra, birinci dereceden reaksiyon mekanizması takip etmiyorsa, Denklem (2.1a) ve Denklem (2.1c) kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi ise Arrhenius denklemine göre hesaplanmıştır. LPNR kauçuk hamurun t_{dis} süresi, 140°C'de NR kauçuk hamuruna göre daha uzun, ama 170°C'de NR kauçuk karışımına göre daha kısa olduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisi LPNR kauçuk hamuru için E_1= 67,750 kJ/mol ve NR kauçuk hamuru için 53,451 kJ/mol, protein eksikliğinden kaynaklı, alışma periyodunda LPNR hamurunun sıcaklığa bağlı reaksiyon hızını arttırdığı gözlemlenmiştir. Vulkanizasyon periyodunda, LPNR ve NR kauçuk hamurları için aktivasyon enerjileri sırasıyla 85,061 ve 83,548 kJ/mol (E_2)'dür ve birinci kademede benzerlik göstermektedir. İkinci kademedeki aktivasyon enerjilerinin (E_3, LPNR kauçuk hamuru için 65,214 kJ/mol ve NR kauçuk hamuru için 67,875 kJ/mol) de yaklaşık aynı olduğu görülmüştür.

Semsarzadeh ve arkadaşları, etilen propilen dien kauçuk (EPDM), butadien kauçuk (BR) ve doğal kauçuğun (NR) kimyasal yapılarından kaynaklı farklılık gösteren vulkanizasyon reaktivitelerini incelemişlerdir [38]. EPDM/BR ve EPDM/NR kauçuk hamurları için farklı karbon siyahları (N 330 ve N 660) ve bu karbon siyahların 0, 40, 60 ve 80 phr gibi farklı oranlarını değerlendirmişlerdir. Vulkanizasyon hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi 160°C ve 180°C'de reometre cihazında vulkanizasyon eğrileri elde edilerek incelenmiştir. Bu çalışmada t25-t45 modeli kullanılmıştır. Artan sıcaklık ile kükürt moleküllerin siklizasyonu, kükürt bağlarının kırılması ve yan reaksiyonların artmasından dolayı, çapraz bağlanma etkinliğinin azalmış olduğu ve kauçuk hamurlarının M_H tork değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, karbon siyahı yüklemesi arttıkça, aktivasyon enerjisi düşmüş ve bütün kauçuk türlerinde genel olarak vulkanizasyon hızı artmıştır. N330 karbon siyahı reaksiyonun aktivasyon enerjisini, N660'a göre daha çok düşürmüş ve bu

yolla genel vulkanizasyon hızını daha çok arttırmıştır. Karbon siyahının katalizör etkisi göstermiş olduğu sonucuna varılmış ve N330'un yüzey aktivitesinin N660'a kıyasla daha fazla olduğu kanıtlanmıştır. Kimyasal yapısında daha çok allilik ve benzilik hidrojen tekrarlanan birimlerine sahip olan kauçukların vulkanizasyon hızlarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

Xinhua ve arkadaşları, vulkanizasyon esnasında nitrozamin açığa çıkarmayan ve çevreye zararsız bir hızlandırıcı olan lantanyum O, O'-diisopropilditiyofosfat ($La(DiPDP)_3$) kullanarak doğal kauçuğun vulkanizasyon kinetiğini incelemiş ve vulkanizasyon kinetik reaksiyon parametrelerini Origin® 8.0 (Microcal, USA) paket programı ile tayin etmişlerdir [63]. Alpha® RPA-2000 model kauçuk proses analizörü ile 140°C, 150°C, 160°C, 170°C ve 180 °C sıcaklıklarda vulkanizasyon eğrileri elde edilmiştir. Seçilen reaksiyon kinetik modelinin doğruluğunu kontrol etmek amaçlı, denge-şişme deneyleri verilerinden çapraz bağ yoğunluğu ve kimyasal bir gösterge ile polisülfür çapraz bağ konsantrasyonu tayin edilmiştir.

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için, Denklem (1.13)'te verilen Arrhenius eşitliği kullanılmıştır. Vulkanizasyon, kükürt ayrışması ve bozunmanın aktivasyon enerjileri sırasıyla 87,57; 102,34 ve 95,01 kJ/mol olarak hesaplanmış ve yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Khang ve Ariff tarafından yapılan bir çalışmada, vulkanizasyon reaksiyonu kinetik parametreleri, Monsanto marka MDR-2000 reometresi ile 160°C, 170°C ve 180°C'de vulkanizasyon eğrileri çizdirerek, Claxton–Liska ve Deng–Isayev tarafından önerilen reaksiyon kinetik yaklaşımı (Isayev & Deng modeli) ile tanımlanmıştır [64]. Yüksek sıcaklıklarda, 1,5, 2,0, 2,5 phr oranlarında tetrametiltiuram disülfit (TMTD), sırasıyla 0,25 ve 0,5 phr oranlarında kükürt ve 0,20 ve 40 phr oranlarında silika kullanılmış, hamur bileşiminin etkileri, kinetik parametreler ve vulkanizasyon karakterleri incelenerek değerlendirilmiştir. Reaksiyon mertebesinin, hamur reçetesi ile değişiklik gösterdiği ama sıcaklık ile değişiklik göstermediği varsayımında bulunulmuştur. Hızlandırıcı miktarı arttıkça, ön pişme süresinin kısalmakta olduğu, bunun tam tersi ise kükürt miktarının arttırılması ile ön pişme süresinde bir uzama gözlemlendiği söylenmiştir. Optimum pişme süresinin ise, kükürt ve hızlandırıcı arttırılması ile kısaldığı saptanmıştır.

Silika miktarının artması ile ön pişme süresinin kısaldığı, 20 phr silika yüklemesinde optimum pişme süresinin arttığı, fakat 40 phr silika yüklemesinde bu değerde önemli bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Hızlandırıcı, kükürt ve silika yüklemelerinin arttırılması ile MH değerlerinin arttığı görülmüş ve vulkanizasyon sıcaklığının artmasının da ön pişme süresinde keskin bir düşüşe sebep olduğu saptanmıştır. Kükürt miktarı sabit tutulduğunda ve hızlandırıcı miktarı arttırıldığında ise, reaksiyon mertebesi artmıştır. Hızlandırıcı miktarı sabit tutulduğunda ve kükürt miktarı arttırıldığında ise, reaksiyon mertebesi düşmektedir. Aynı zamanda silika miktarının artışı ile reaksiyon mertebesi artmıştır. Reaksiyon hız sabiti, doğrudan sıcaklık ile orantılı olup, her sıcaklık için bir hız sabiti raporlanmıştır. Reaksiyon mertebesinin tam tersi, hız sabiti kükürt miktarının artması ile artmakta, silika ve hızlandırıcının artması ile düşmektedir. Aktivasyon enerjisi, vulkanizasyon sistemi ile tutarsızlık göstermiş, yine de silikanın aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi izlenebilmiştir. Silika yükleme miktarı arttıkça, hamurun aktivasyon enerjisi yükselmiştir; bunun sebebi olarak ise, silikanın termal iletkenliği nedeni ile ısının önce silika ardından doğal kauçuk tarafından absorplanması olduğu düşünülmüştür.

Marzocca ve Mansilla çalışmalarında, stiren-bütadien kauçuk (SBR-1502) esaslı ve kükürtün 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ve 2,5 phr oranlarında, hızlandırıcının (N-t-bütiyobenzotiazol-2-sülfenamid, TBBS) 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ve 2,5 phr oranlarında kullanıldığı farklı vulkanizasyon sistemlerinin uygulandığı kauçuk hamurlarını çalışmışlardır [65]. Hamurların reometre eğrileri 413 K, 423 K, 433 K, 443 K, 453 K ve 473 K vulkanizasyon sıcaklıklarında elde edilmiş, reaksiyon kinetik parametreleri, Isayev ve Deng modeline göre incelenmiştir.

Bu çalışmada, her bir vulkanizasyon sıcaklıklığında, kükürt ve hızlandırıcı miktarının artmasıyla, çapraz bağ yoğunluğun arttığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon mertebesine bağlı olan parametrelerin, sıcaklığa bağlı değişmediği ve vulkanizasyon reaksiyonu mertebesinin kükürt ve hızlandırıcı miktarının artmasıyla artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabiti, kükürt ve hızlandırcı miktarının artmasına paralel bir artış göstermemiş, en yüksek kinetik hız sabiti değeri, 1 phr kükürt ve 2 phr hızlandırıcı kullanımında belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi, daha düşük hızlandırıcı miktarı ile daha yüksek bulunmuş, ama kükürt miktarının değişmesiyle ile önemli bir değişiklik belirlenememiştir.

Bei-Long ve arkadaşları, sabit viskoziteli doğal kauçuk (CVNR) ve doğal kauçuk hamurlarının 140°C, 150°C, 160°C ve 170°C sıcaklıklarında reometre eğrilerini değerlendirerek hesapladıkları vulkanizasyon kinetik parametrelerini karşılaştırılmışlardır [45]. Çalışmada %0,05 CVNR kauçuğundaki, hidroksilaminhidrokloridinin vulkanizasyon kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Doğal Kauçuğun alışma periyodu ve vulkanizasyon periyodu birinci dereceden kinetik yaklaşım ile değerlendirilmiştir. CVNR hamuru vulkanizasyonun ilk evresinde birinci derece vulkanizasyon reaksiyonunu takip etmekte, ancak alışma periyodu ve vulkanizasyonun ilerleyen dönemlerinde birinci derece reaksiyon kinetiğine uymayan bir mekanizmayla yürüdüğü görülmüştür. Vulkanizasyonun başlangıç evresi Denklem (2.1b) ile, son evresi de Denklem (2.1c) ile tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi de Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır. Vulkanizasyonun ilerleyen evrelerinde reaksiyon mertebesi, 140°C için 0,01, 150°C için 0,27, 160°C için 0,49 ve 170°C için 0,52 olarak hesaplanmıştır. NR için ise bu değerler 140°C için 0,38; 150°C için 0,52; 160°C için 0,60 ve 170°C için 0,66 olarak hesaplanmıştır. Aynı vulkanizasyon sıcaklığında NR hamurunun vulkanizasyon reaksiyonu mertebesinin daha yüksek olduğu ve her iki kauçuk hamuru için de, reaksiyon mertebesinin vulkanizasyon sıcaklığı ile arttığı saptanmıştır. CVNR hamurunun aktivasyon enerjisinin, her periyotta NR hamurunun aktivasyon enerjisinden yüksek olduğu görülmüş ve alışma periyodunda, CVNR hamurun aktivasyon enerjisi 78,75 kJ/mol iken NR hamurun aktivasyon enerjisi 69,37 kJ/mol olarak bulunmuştur. Vulkanizasyonun birinci evresinde ise, CVNR hamurunun aktivasyon enerjisi 102,15 kJ/mol ve NR hamurun aktivasyon enerjisi 98,27 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Vulkanizasyonun ikinci evresinde CVNR hamurunun aktivasyon enerjisi 148,28 kJ/mol ve NR hamurunun aktivasyon enerjisi 145,98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. CVNR hamurun alışma periyodunun bittiği ve vulkanizasyon periyodunun başladığı zaman (t_{dis}), aynı sıcaklıkta NR hamuruna göre daha geç olduğu ve sıcaklığın artmasıyla beraber t_{dis} zamanına daha hızlı ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Vulkanizasyon prosesi için, aktivasyon enerjisinin düşük olması, son ürün maliyetine olumlu etki sağlayacağı belirtilmiştir.

Choi ve arkadaşları, nitril kauçuk (NBR)/kaolin nanokompozitleri için vulkanizasyon reaksiyonunu salınımlı disk reometresi (ODR) ve DSC ile incelemişler ve sırasıyla

2,5 ve 15 phr montmorillonite (Na-MMT) ve organomodifiye MMT (O-MMT, Cloisite 15A) kullanarak çalışmışlardır [47]. Kaolin içermeyen NBR karışımları 150°C, 160°C, 170°C ve 180°C'de vulkanize edilerek, vulkanizasyon verileri otokatalitik reaksiyon kinetiği yaklaşımı kullanarak değerlendirilmiştir. NBR ve NBR/kaolin sistemlerinin vulkanizasyon karakteristiği, vulkanizasyonun ön pişme süresi, optimum pişme zamanı, minimum tork ve maksimum tork değerleri arasındaki fark (ΔS) olarak ifade edilmiştir. Çalışmada, NBR-M gösterimi, NBR/ MMT hamuru için, NBR-OM, NBR/OMMT dolgulu hamurları için kullanılmıştır. ΔH_t veΔH_∞, sırasıyla t zamanında ve tüm vulkanizasyon süresince açığa çıkan ısı enerjisi miktarlarıdır. Otokatalitik reaksiyon yaklaşımı kullanılarak, vulkanizasyon reaksiyon parametreleri k, n ve m, lineer olmayan eğri uydurma yöntemi ile hesaplanmıştır. Otokatalitik reaksiyon yaklaşımın uygun olması, model denkleminden elde edilen hız sabiti değerleri ve optimum pişme zamanından elde edilen sonuçların R^2 (regresyon) katsayısı ile desteklenmiştir. Vulkanizasyon sıcaklığın artışı ile birlikte hız sabiti değeri de artmakta ve optimum pişme süresi kısalmaktadır. Bütün hamurların maksimum vulkanizasyon oranının 0,1 ve 0,35 arasında değiştiği görülmüştür. NBR hamuru O-MMT içeriğindeki amonyum iyonundan kaynaklı hızlandırıcı etkisinden dolayı hızlı pişme eğilimi ve yüksek vulkanizsyon oranı (α_{maks}) gösterirken, NBR/O-MMT düşük vulkanizsyon oranı (α_{maks}) vermektedir. Benzer bir eğilim, hamurların ön pişme süresinde de görülmektedir. Sıcaklık artışının vulkanizasyon parametreleri üzerindeki etkisini incelemek için, dört farklı sıcaklıkta elde edilen sıcaklık-dönüşüm eğrilerinden, sıcaklıktaki artış ile vulkanizasyon derecesinin arttığını da görülmektedir. Ön pişme süresinde pristine kaolin dolgulu karışımda bir fark gözlemlenmezken, farklı vulkanizasyon sıcaklıklarında tüm organomodifye edilmiş kaolin dolgulu karışımların ön pişme sürelerinde kayda değer bir düşüş dikkat çekmiştir. NBR/O-MMT hamurlarının, yine bu etkiler nedeniyle, vulkanizasyon için gerekli daha düşük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymakta olduğu görülmüştür. Otokatalitik reaksiyon yaklaşımı eğrileri, deneysel sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir.

Kauçukların vulkanizasyon kinetiği en yaygın olarak birinci dereceden ve n. dereceden model ile tanımlanmaktadır. Isayev ve Deng, kauçuk hamurlarının izotermal ve izotermal olmayan vulkanizasyonu alanında teorik ve deneysel geniş

kapsamlı bir çalışma yapmıştır [66]. Stiren-bütadien kauçuk (SBR-1204) kullanarak hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyon kinetiği diferansiyel taramalı kalorimetri kullanarak çalışılmıştır. DSC ile izotermal ve izotermal olmayan durumlar için kauçuk hamurları, sırasıyla izotermal şartlarda 140°C, 150°C, 160°C ve 171°C'de, izotermal olmayan şartlarda ise 5, 10, 20 ve 40 °C/dk sıcaklık artışı ile vulkanize edilmiştir. Kauçuk hamurlarının alışma periyodu incelenmiş, vulkanizasyon hızı ve alışma zamanı izotermal olmayan DSC taramalarından hesaplanmıştır. Bu deneysel veriler, teorik hesaplamalarla da tutarlılık göstermiştir.

Mascia ve arkadaşları, NR ve EPDM kauçuklar ile çapraz bağlayıcı olarak dodesil süksinik anhidrit (DDSA) ile hazırlanmış epokside doğal kauçuk (ENR) hamurların karıştırma ve vulkanizasyon karakteristiğini incelemişlerdir [67]. Aynı zamanda lineer bir polimer ve ENR ile hazırlanan heterojen termoplastik vulkanizat (TPV) karışım tipi sistemlerinin akış karakteristiğini de incelemişlerdir. Yüksek epoksi içerikli ENR-50 karışımı ile ENR sistemlerinde maksimum reaksiyon hızına ulaşmak amacıyla çalışılmıştır. ENR/DDSA ikili kompozisyonu ve aynı zamanda NR ve EPDM, ağırlıkça %25 ve %50 olarak hazırlanmıştır. Wallace vulkanizasyon analiz cihazı ile 1,7 Hz frekans ve %0,44 gerinim altında karışımların vulkanizasyon karakteristiği 180°C ve 200°C'de 30 dakikada tayin edilmiştir. Vulkanizasyon esnasında artan modül, çapraz bağ reaksiyonları ile orantılı olup Denklem (2.2)'deki gibi ifade elde edilmiştir:

$$G_{(t)}=G_0+\left[G_\infty-G_0\right]\left(1-e^{-\theta t}\right) \qquad (2.2)$$

Burada $G_{(t)}$, t zamanında kesme modülü; G_∞, reaksiyon tamamlandığı zaman toplam kesme modülü; Θ, vulkanizasyon reaksiyonu için reaktivite faktörü; G_0, t=0 anında kesme modülü ve $G_\infty >> G_0$ olduğundan $G_0 \approx 0$ varsayılmıştır. Denklem (2.2), birinci dereceden reaksiyon kinetik yaklaşımı ile aynı temele dayanmakta ve çapraz bağ oranı Denklem (2.3)'teki gibi verilmektedir:

$$\propto_{(t)}=\propto_{(\infty)}\left[1-e^{-kt}\right] \qquad (2.3)$$

t zamanında çapraz bağ oranı $\alpha_{(t)}$, nihai çapraz bağ oranı $\alpha_{(\infty)}$ ve reaksiyonun hız sabiti k ile ifade edilmektedir. Vulkanizasyon hız sabiti ile eşanlamlı olan reaktivite

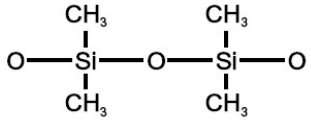
faktörü (Θ), zamana karşı çizilen $\log\left(\frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_{(t)}}\right)$ grafiğinden elde edilmiştir. DSC analizi, N,N-dimetilbenzilamin'in (DMBA) katalizör görevi gördüğünü ve vulkanizasyon reaksiyonunun reaktivitesinde %25'lik bir artış olduğu göstermektedir. DSC termogramındaki keskin pik, vulkanizasyonun birinci aşamasında başlıca kükürt halkaların açıldığı ve monoesterlerin meydana geldiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen DSC analizlerinde ise, ikincil bir ekzotermik reaksiyon meydana geldiği ve bunun da zincir kırılması veya yan reaksiyonların göstergesi olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda, EPDM ile hazırlanan hamurların farklı oranlarda hazırlanan NR/EPDM ve NR/ENR hamurlarından daha iyi mekanik özellikler verdiği görülmüştür.

3. MALZEME VE YÖNTEM

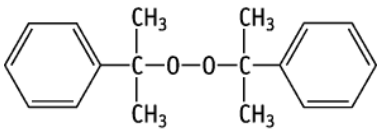
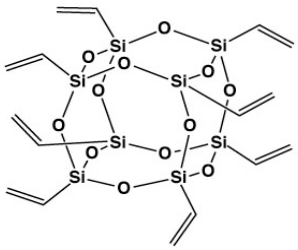
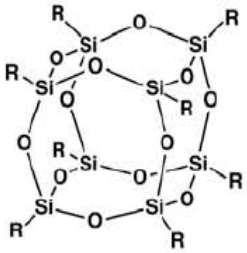
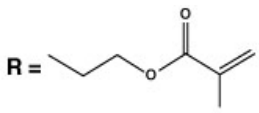
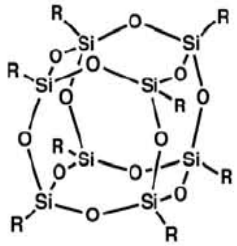
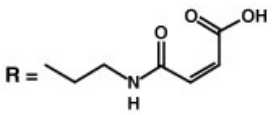
3.1. Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan malzemelerin özellikleri Tablo 3.1' de verilmiştir. Silikon kauçuk, Wackers firmasının HTV tipi, vinil-metil uç grup içerikli, yüksek viskoziteli ve ekstrüzyon uygulamaları için uygun olan ELASTOSIL® R401/70 kodlu ürünüdür. Dolgu maddesi olarak, Evonik firmasının peroksit pişirme sistemleri için uygun, silanlı silika olarak ürettiği VP Coupsil®6508 kodlu ürünü kullanılmıştır. Stabilizör olarak ise yine Wackers firmasının ELASTOSIL® AUX-H6 kodlu ticari metal oksit kombinasyonu kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Özellikler**	**Fiziksel Özellikleri ve Açıklama**
Silikon kauçuk	ELASTOSIL® R401/70 Wackers		HTV, Yüksek viskoziteli, ekstrüzyon uygulamaları için uygun Yoğunluk: 1,18 g/cm^3 Çözündüğü Solventler: THF, Klorofom, DMF, ksilen, tolüen, siklohekzan, MWK, vb.
Silika	VP Coupsil® 6508 Evonik Industries AG	Viniltrietoksisilan (VTEO) Silan ile modifiye edilmiş SiO_2	Silan içeriği: %7,8 Spesifik yüzey alanı: 130 m^2/g Sıkıştırılmış yoğunluk: 220 g/L Görünüm: Beyaz toz
Stabilizör	ELASTOSIL® AUX-H6 Wackers	Ticari Metal oksit karışımı (Al_2O_3, MgO, Fe_2O_3, vb..)	Yüksek sıcaklık uygulamaları için uygun Görünüm: Beyaz pasta

Tablo 3.1. (Devam) Deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler

Malzeme	**Ticari Adı ve Firma**	**Kimyasal Özellikler**	**Fiziksel Özellikleri ve Açıklama**
Dikümil peroksit	Pergan, Türkiye		Saflık: 99% MA: 270,4 g/mol
Oktavinil-POSS (O-POSS)	Hybrid Plastics, 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: Beyaz toz
Oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS)		 	MA:1657,89 Çözündüğü Solventler: DMF, DMSO Görünüm: Beyaz toz

Seçilen POSS türlerinin kullanım amaçları aşağıdaki gibi özetlenmiştir:

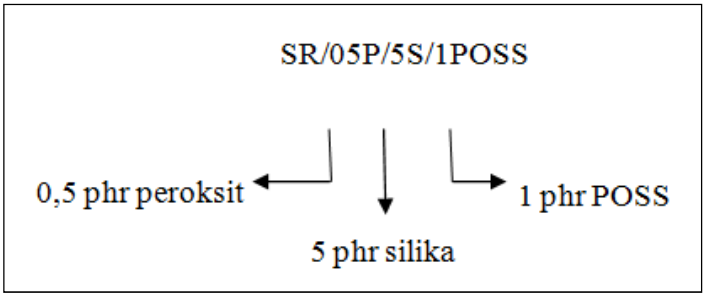
O-POSS: Çoklu vinil grupları sayesinde çapraz bağlanma reaksiyonuna doğrudan katılabilir. Diğer POSS türlerinde bulunan fonksiyonel grupların etkisini görebilmek ve karşılaştırabilmek için kontrol amacıyla kullanılmıştır.

M-POSS: Uçlarında bulunan vinil grupları sayesinde çapraz bağlanmaya katılacak ve polar akrilik grupları sebebiyle, hazırlanan silikon/POSS nanokompozitlerinin birlikte kullanılabileceği muhtemel takviye edici elyafların uç ve ana zincir grupları ile (Kevlar'da karboksilik asit ve amin; Rayon'da hidroksiller) fiziksel (örneğin H-bağları) etkileşim göstermektedir.

OM-POSS: Maleamik asit üzerinde bulunan çift bağlar üzerinden çapraz bağlanmaya katılabilir ve aynı zamanda yapıdaki karboksilik asit ve karbonil grupları sebebiyle takviye edici elyafların uç ve ana zincir grupları ile (Kevlar' da karboksilik asit ve amin; Rayon' da hidroksiller) kimyasal ve/veya fiziksel etkileşim göstermektedir.

3.2. Yöntem

Tez çalışmasında, 100 phr silikon kauçuk, 5 phr silika, 2 phr stabilizör ve 0,5 phr peroksit içeren harman reçetesi esas alınmış, belirlenen reçeteye farklı yükleme oranlarında (1, 3, 7 ve 10 phr) üç farklı POSS türü girilmiştir. Çapraz bağlanma kinetiği çalışılmak üzere hazırlanan 13 harmanın bileşimleri Tablo 3.2'de verilmiştir. Hazırlanan harman adlarının tanımlanmasına yönelik örnek gösterim de Şekil 3.1'deki gibidir.

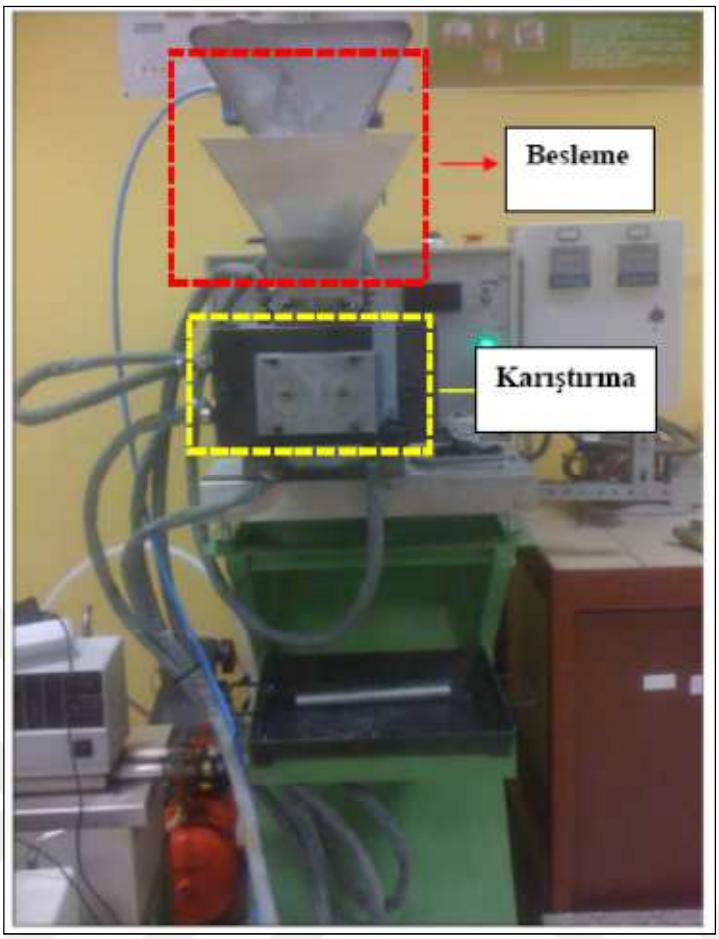


Şekil 3.1. Harmanların isimlendirilmesi

Tablo 3.2. Harman reçeteleri

	Silikon	Silika	O-POSS	M-POSS	OM-POSS	Stabilizör	DCP
	(phr)						
SR/05P/5S	100	5	0	0	0	2	0,5
SR/05P/5S/1OPOSS	100	5	1	0	0	2	0,5
SR/05P/5S/3OPOSS	100	5	3	0	0	2	0,5
SR/05P/5S/7OPOSS	100	5	7	0	0	2	0,5
SR/05P/5S/10OPOSS	100	5	10	0	0	2	0,5
SR/05P/5S/1MPOSS	100	5	0	1	0	2	0,5
SR/05P/5S/3MPOSS	100	5	0	3	0	2	0,5
SR/05P/5S/7MPOSS	100	5	0	7	0	2	0,5
SR/05P/5S/10MPOSS	100	5	0	10	0	2	0,5
SR/05P/5S/1OMPOSS	100	5	0	0	1	2	0,5
SR/05P/5S/3OMPOSS	100	5	0	0	3	2	0,5
SR/05P/5S/7OMPOSS	100	5	0	0	7	2	0,5
SR/05P/5S/10OMPOSS	100	5	0	0	10	2	0,5

Silikon harmanları Brabender® tipi dahili karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.2). Karıştırıcı 300 cm^3 karıştırma hacmine sahiptir ve besleme bölümüne 6 bar'a kadar 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 dk olacak şekilde model reçeteler üzerinde yapılan ön denemeler ile belirlenmiştir.

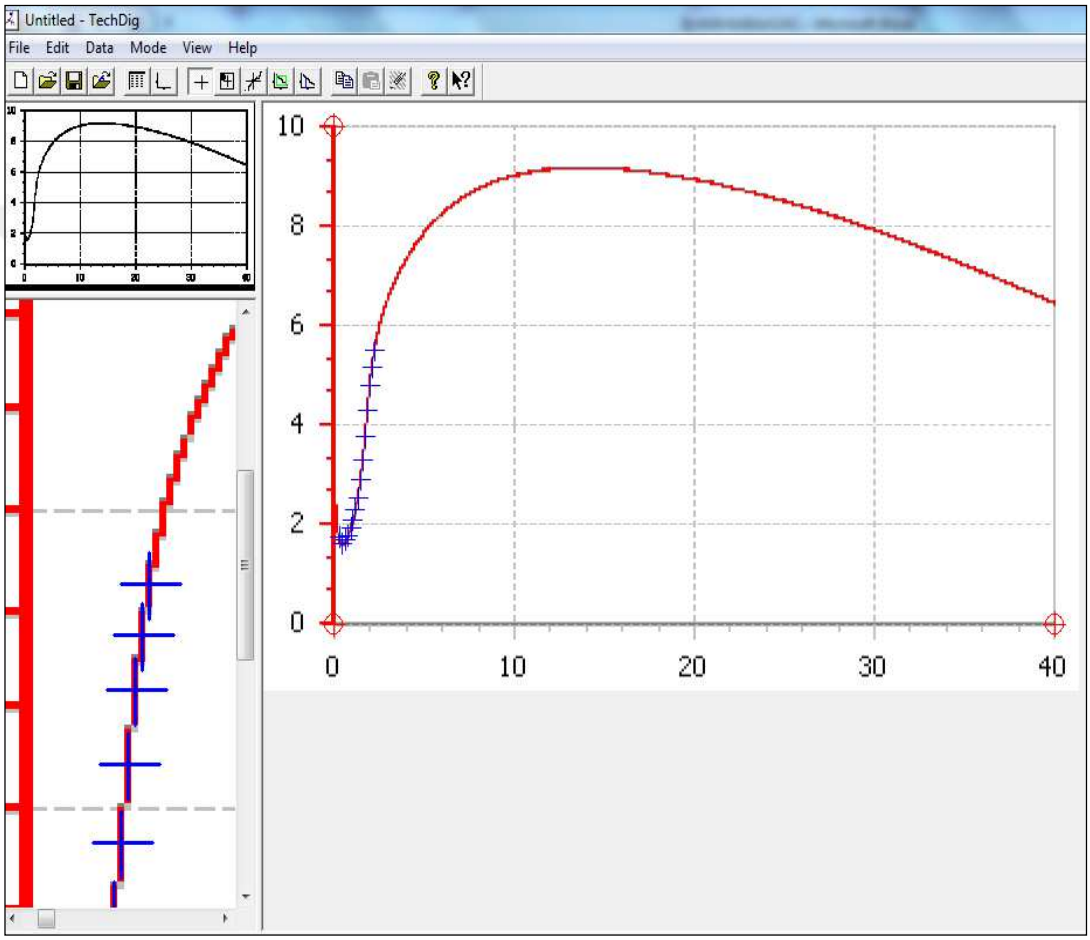


Şekil 3.2. Laboratuvar ölçekli Banbury mikser

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 salınımlı gerilim uygular ve torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir. Torktaki artış çapraz bağlanma düzeyi ile orantılıdır, böylelikle çapraz bağlanma reaksiyonunun kinetiği hakkında fikir verir. Reaksiyonun kinetik parametrelerinin belirlenebilmesi için, tüm harmanların seçilen 4 farklı sıcaklıkta (160°C, 170°C, 180°C ve 190°C) reometre eğrileri elde edilmiştir.

Reometre eğrilerini oluşturan noktaların koordinat sistemindeki yerlerinin belirlenmesi için TecDig 2.0® grafik işleme programından yararlanılmıştır. Bu yöntemde, *.bmp uzantılı görüntü dosyası olarak sisteme tanımlanan reometre eğrisi, x(zaman) ve y(tork) eksenlerinin sınırları belirtilerek sayısal formata dönüştürülür.

Reometre eğrisini oluşturan noktalar, ekranın sol bölümünde büyütülmek suretiyle hassas bir şekilde işaretlenerek (Şekil 3.3), çapraz bağlanma sürecinde zaman-tork ilişkisi tablo halinde elde edilir. Tork değeri 0-1 arasında bağıl pişme düzeyi (α) değerine dönüştürülerek kinetik modellerde kullanılacak zaman-pişme düzeyi(t-α) ilişkileri, tüm harmanlarda 4 farklı sıcaklık için tablolar halinde elde edilir (Şekil 3.4).

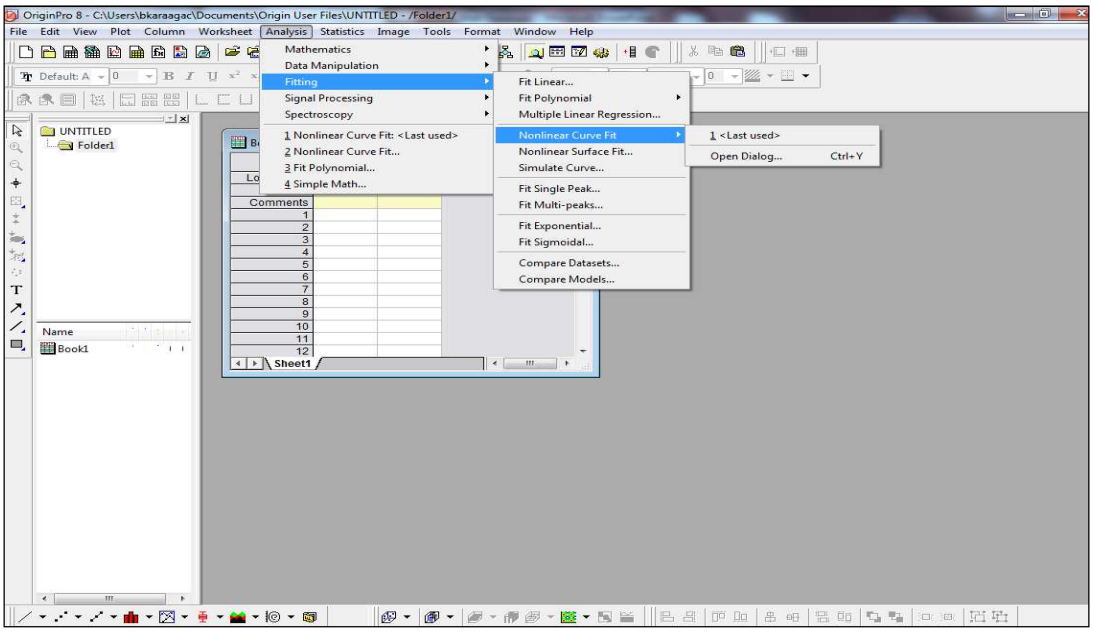


Şekil 3.3. TechDig 2.0® grafik işleme programı temel çalışma ekranı görüntüsü

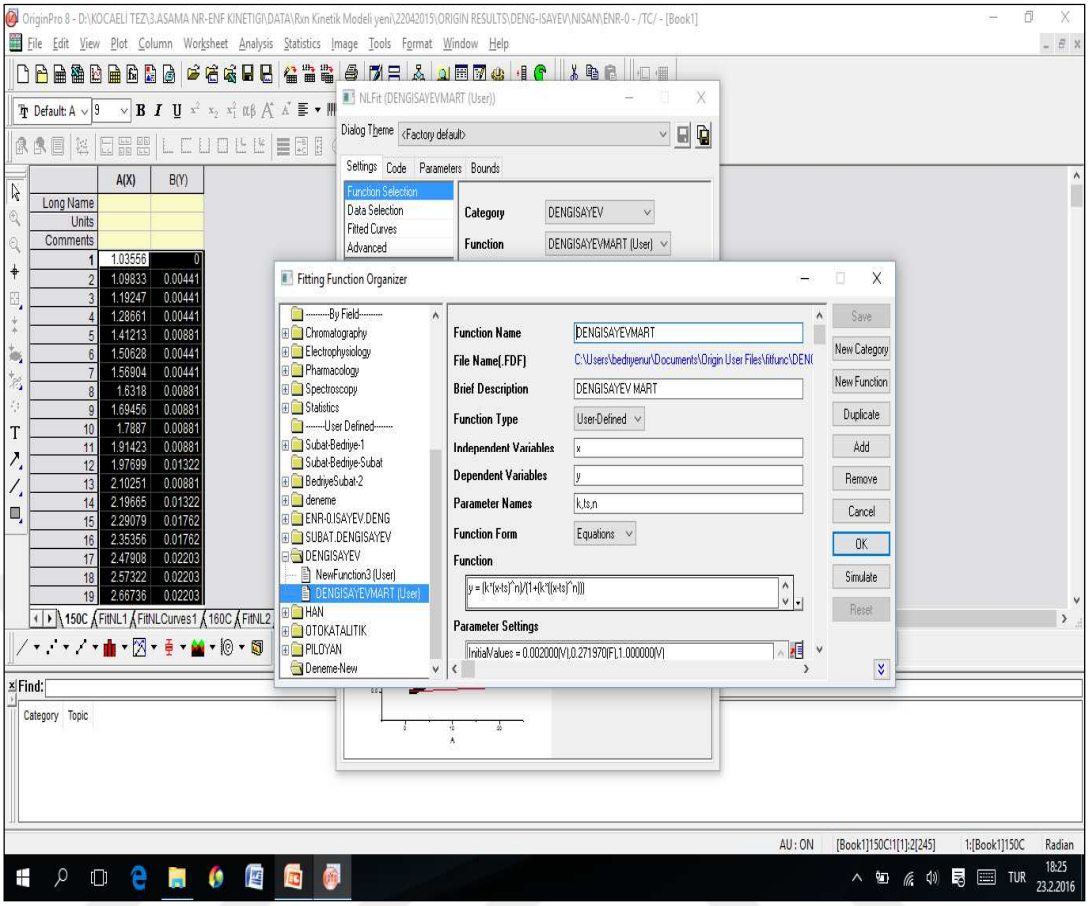
T=160°C		T=170°C		T=180°C		T=190°C	
t	α	t	α	t	α	t	α
0	0	0	0	0	0	0	0
…	…	…	…	…	…	…	…
…	…	…	…	…	…	…	…
…	…	…	…	…	…	…	…

Şekil 3.4. TechDig 2.0® programı aracılığı ile hesaplanan zaman-pişme düzeyi (t-α) ilişkileri-şematik gösterim

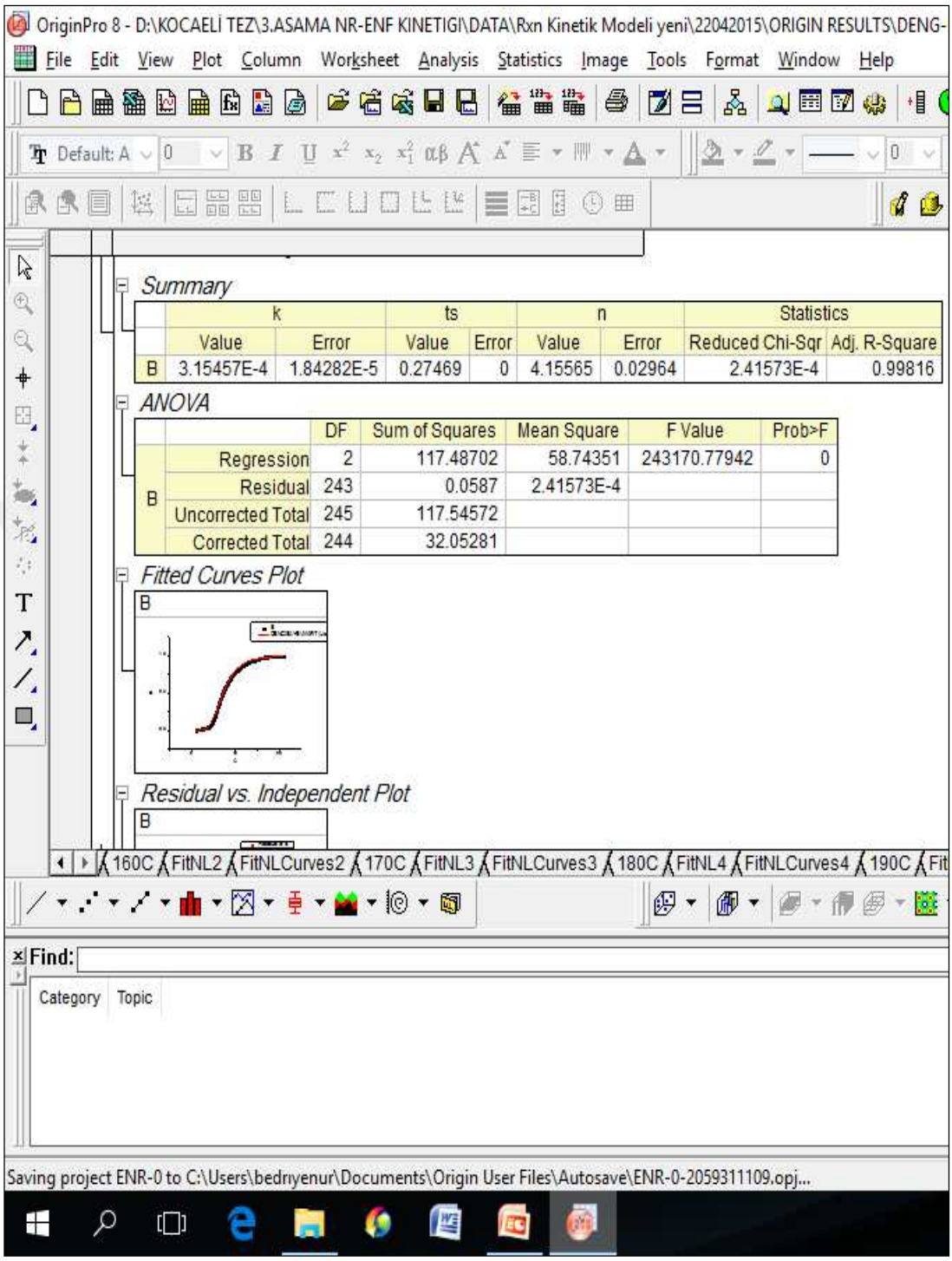
4 farklı sıcaklık için elde edilen t-α verileri kullanılarak, birinci derce kinetik model ve t25-t45 modelleri için MS Excel, lineer olmayan Isayev ve Deng modeli uyarınca OriginPro 8.0® programları yardımıyla reaksiyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Origin Pro 8.0® programında lineer olmayan regresyon işlemi için temel ekranlar Şekil 3.5-3.8'de verilmiştir.



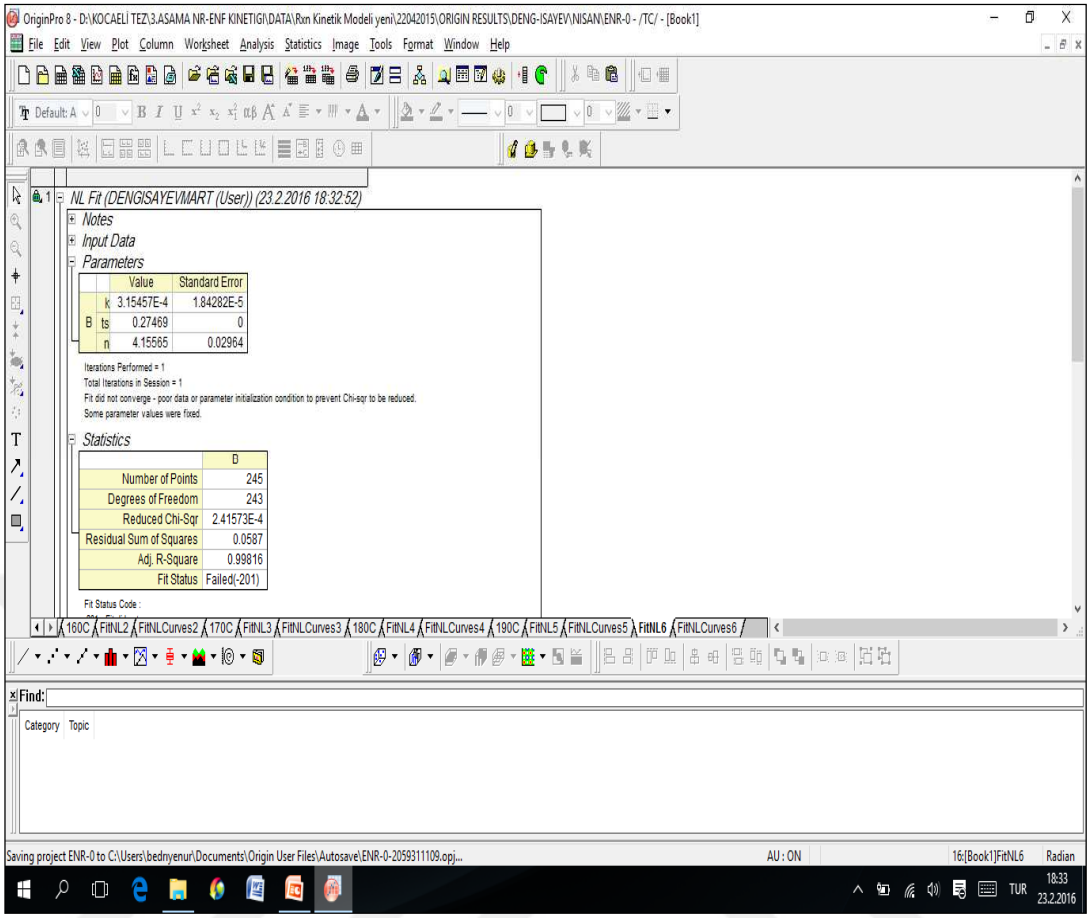
Şekil 3.5. OriginPro 8.0® programı lineer olmayan regresyon giriş ekranı



Şekil 3.6. OriginPro 8.0® programı kullanıcı tanımlı fonksiyon (User defined function) giriş ekranı



Şekil 3.7. OriginPro 8.0® programı iterasyon ekranı



Şekil 3.8. OriginPro 8.0® çözüm istatistiği ekranı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında vulkanizasyon kinetiği incelenmek üzere hazırlanan nanokompozit bileşimleri Tablo 3.2'de verilmişti. Bölüm 4.1'de tüm karışımların reolojik özellikleri kıyaslanmıştır. Bölüm 4.2'de ise, Silikon/POSS nanokompozitlerinin üç farklı modele göre değerlendirilen vulkanizasyon kinetiği çalışmasının sonuçları paylaşılmıştır. Bu bölümde ayrıca, kinetik modellerin Silikon/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğini modellemedeki başarıları, reolojik özellikler ile ilişkilendirilerek kıyaslanmıştır.

4.1. Silikon/POSS Nanokompozitlerinin Reolojik Özellikleri

Vulkanizasyon kinetik parametrelerini değerlendirmede referans olarak kullanmak üzere, tüm karışımların seçilen tek bir sıcaklık için (180°C) elde edilen reometre eğrilerini temsil eden önemli reolojik özellikler Tablo 4.1'de verilmiştir. Ayrıca tüm karışımlar için, kullanılan POSS türüne göre gruplandırılarak aynı sıcaklıktaki reometre eğrileri de Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'te görülmektedir.

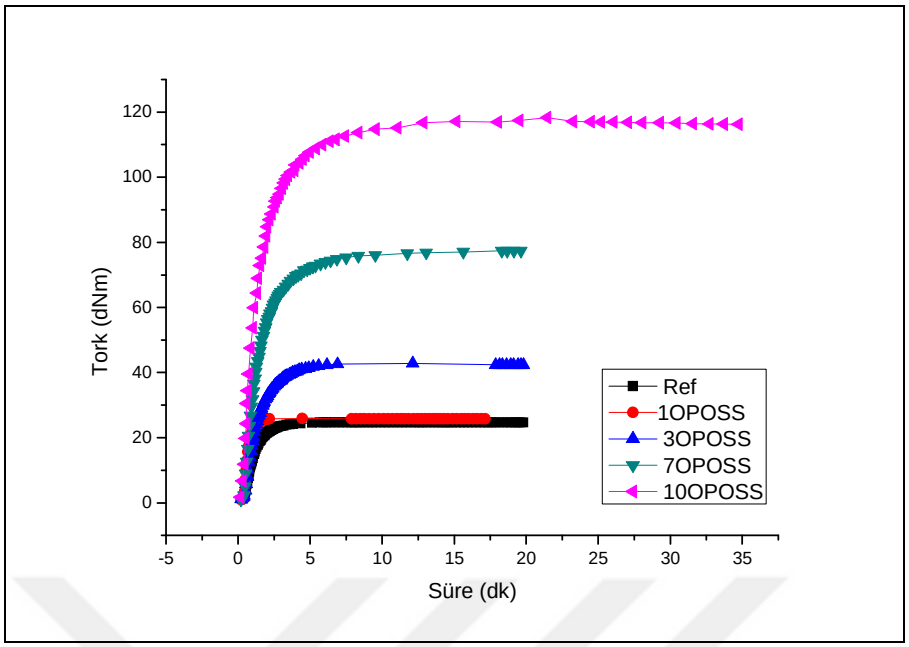
Tablo 4.1'den görüldüğü gibi farklı POSS türleri, referans karışımın reolojik özelliklerini farklı yönlerde etkilemişlerdir. Reolojik özelliklerdeki en belirgin değişim pişme genliği ve pişme hız indisinde göze çarpmaktadır.

O-POSS eklenen karışımlarda pişme genliği, artan POSS miktarına paralel olarak belirgin şekilde artmaktadır; pişme hız indisinde ise bu eğilime tam ters olarak göze çarpan bir düşüş mevcuttur. Bu durum, çapraz bağlanma reaksiyonunun başlaması için gereken aktivasyon enerjisinin arttığı, bununla birlikte reaksiyon başladıktan sonra oluşan toplam çapraz bağ miktarının da referansa göre daha yüksek olduğunu düşündürmektedir. Şirin (2016), SR/O-POSS nanokompozitlerinin farklı bileşimleri için çapraz bağ yoğunluğunu şişme ölçümleri ile belirlemiş, bu çalışmadakine benzer olarak artan O-POSS yüklemelerinde referansa göre daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu değerleri elde etmiştir. Bununla birlikte, O-POSS varlığının mekanik özellikler üzerindeki etkisini de çapraz bağ yoğunluğu artışı ile ilişkilendirmiştir [4].

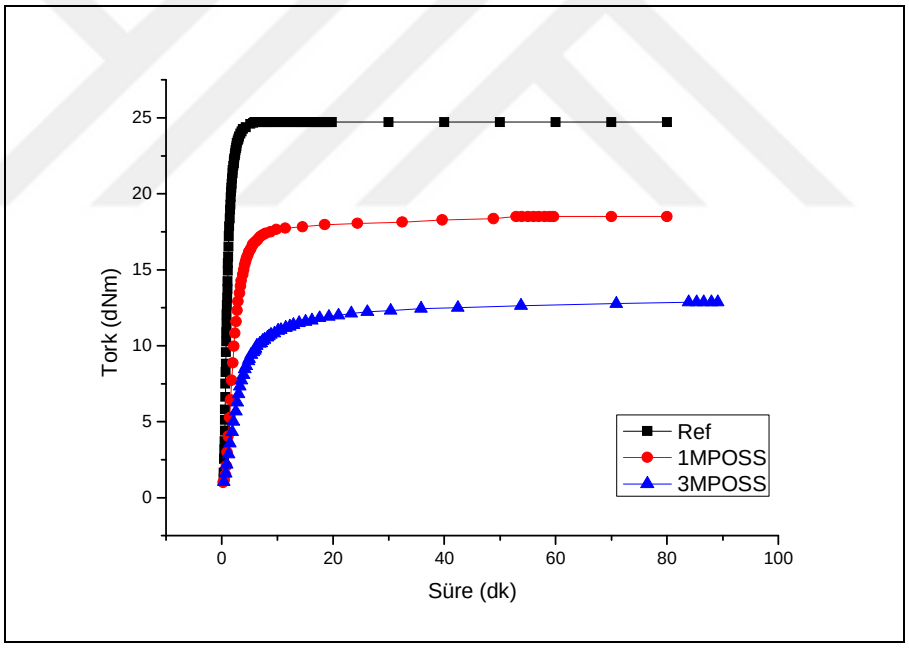
Tablo 4.1. Harmanların 180°C'deki reolojik özellikleri

Harman kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	ts_2 (dk)	t_{10} (dk)	t_{50} (dk)	t_{90} (dk)	Pişme genliği (dNm)	Pişme hız indisi
SR/05P/5S	1,03	24,62	0,42	0,50	0,95	2,26	23,59	54,35
SR/05P/5S/1OPOSS	1,01	25,96	0,37	0,42	0,62	2,18	24,95	55,25
SR/05P/5S/3OPOSS	0,97	42,95	0,40	0,53	1,14	3,26	41,98	34,96
SR/05P/5S/7OPOSS	1,03	76,93	0,36	0,51	1,18	3,98	75,90	27,62
SR/05P/5S/10OPOSS	1,10	118,34	0,30	0,48	1,20	4,87	117,23	21,88
SR/05P/5S/1MPOSS	0,90	18,45	0,82	1,01	2,20	5,85	17,56	19,88
SR/05P/5S/3MPOSS	0,86	12,77	0,89	0,97	3,05	15,17	11,91	7,00
SR/05P/5S/7MPOSS	0,72	5,40	3,08	1,52	12,30	83,74	4,68	1,24
SR/05P/5S/10MPOSS	0,61	3,40	8,32	1,50	15,82	91,90	2,78	1,20
SR/05P/5S/1OMPOSS	0,75	18,42	0,46	0,56	1,26	3,10	17,23	40,5
SR/05P/5S/3OMPOSS	0,83	16,13	0,51	0,58	1,27	3,10	15,30	38,61
SR/05P/5S/7OMPOSS	0,94	12,52	0,56	0,58	1,27	3,40	11,58	35,21
SR/05P/5S/10OMPOSS	0,89	10,76	0,65	0,64	1,45	3,83	9,87	31,45

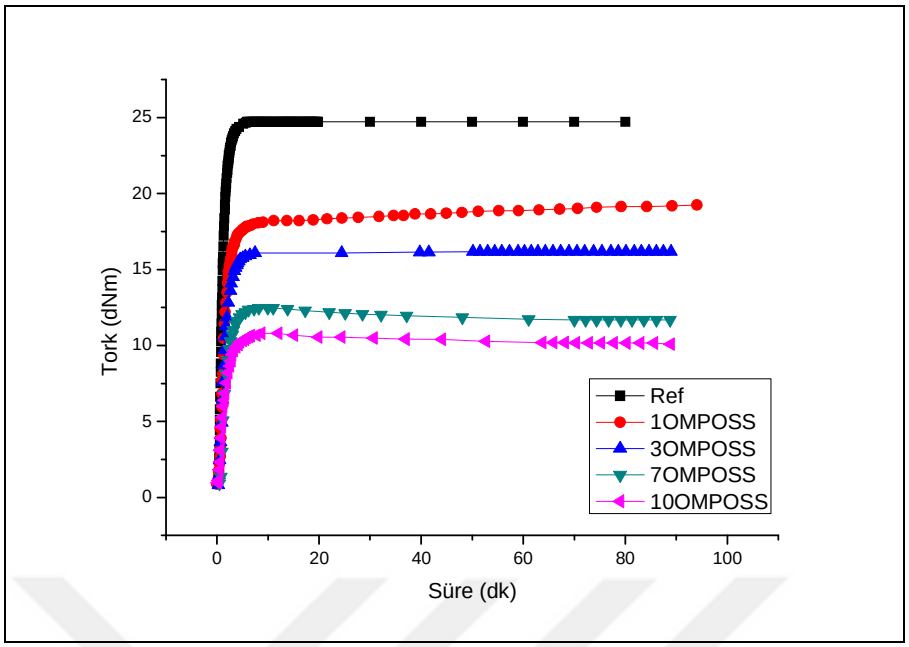
M-POSS ve OM-POSS ilavesi durumunda ise pişme genliği değerleri ciddi ölçüde düşmekte, bu düşüş, M-POSS ilave durumunda daha düşük yükleme oranlarında bile (3 phr'dan itibaren) oldukça hızlı olmaktadır. Her iki POSS türü de vulkanizasyon hızını düşürmektedir. Yine M-POSS, vulkanizasyon hızını OM-POSS'a göre daha fazla düşürmektedir. Özetle, her iki POSS türü de hem vulkanizasyonu yavaşlatmakta, hem de oluşan çapraz bağ miktarını azaltmaktadır. Buradan, hem M-POSS, hem de OM-POSS'un reaksiyon aktivasyon enerjisini arttıran bir davranış sergilemesi beklenmektedir.



Şekil 4.1. O-POSS içeren karışımların 180°C'deki reometre eğrileri



Şekil 4.2. M-POSS içeren karışımların 180°C'deki reometre eğrileri



Şekil 4.3. OM-POSS içeren karışımların 180°C'deki reometre eğrileri

4.2. Silikon/POSS Nanokompozitlerinin Vulkanizasyon Kinetiği

Bu bölümde, literatürde kauçuk karışımlarının vulkanizasyon kinetiğinin aydınlatılmasında yaygın olarak kullanılan üç farklı kinetik model ile çalışılmıştır. Her bir model ile gerçekleştirilen çalışmalar alt başlıklar halinde verilmiştir.

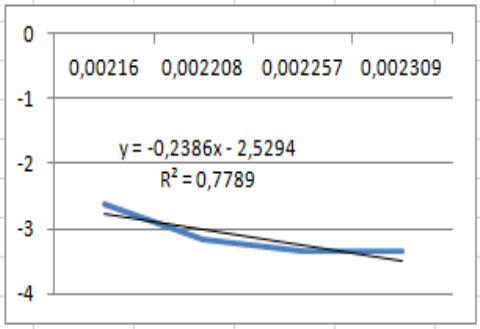
4.2.1. Birinci derece reaksiyon kinetiği yaklaşımı

Birinci derece reaksiyon kinetiği yaklaşımı ile çözümlemede her bir karışım için 4 farklı sıcaklıkta elde edilen t-α değerleri ve işlem dosyası şematik olarak Şekil 4.4'te, aktivasyon enerjisi hesaplamasında kullanılan grafiksel yaklaşım ise yine şematik olarak Şekil 4.5'te verilmiştir.

	A	B	C	D	E	F
1	time(min)	torque(dNm)	alpha	lnalpha		
2						
3	0,1398	1,1724				ml=0,9655
4	0,2242	0,9655	0,0000	-14,1998		mh=25,93
5	0,3364	1,1035	0,0055	-5,19836		
6	0,3922	1,8621	0,0359	-3,32667		
7	0,4754	3,6552	0,1077	-2,22808		
8	0,5016	7,0345	0,2431	-1,4143		
9	0,5560	10,1379	0,3674	-1,0013		

Şekil 4.4. Örnek bir karışım için t-α çalışma dosyası

T	T(K)	1/T	k	ln k
160	433	0,002309	0,035	-3,35241
170	443	0,002257	0,0348	-3,35814
180	453	0,002208	0,0418	-3,17486
190	463	0,00216	0,0729	-2,61867



Şekil 4.5. Örnek bir karışım için aktivasyon enerjisi hesaplama ekranı

Bu yolla, tüm karışımlar için reometre eğrisi elde edilebilen sıcaklıklarda kesaplanan hız sabitleri, 160°C-190°C aralığında geçerli reaksiyon aktivasyon enerjisi değerleri ve hız sabiti değerlerinin Arrhenius eşitliğine uyumunu temsil eden regresyon katsayıları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Birinci derece reaksiyon kinetiği yaklaşımına göre hesaplanan kinetik parametreler

Harman kodu	k (1/dk) (n=1 için)				E_a (cal/mol.K)	R^2
	160˚C	170˚C	180˚C	190˚C		
SR/05P/5S	0,035	0,035	0,042	0,073	0,48	0,78
SR/05P/5S/1OPOSS	0,029	0,075	0,103	0,060	0,49	0,35
SR/05P/5S/3OPOSS	0,025	0,023	0,034	0,043	0,39	0,79
SR/05P/5S/7OPOSS	0,032	0,030	0,030	0,058	0,34	0,50
SR/05P/5S/10OPOSS	0,027	0,030	0,038	0,048	0,24	0,98
SR/05P/5S/1MPOSS	-	-	0,053	0,033	-9684	-
SR/05P/5S/3MPOSS	-	-	0,034	0,033	-0,06	-
SR/05P/5S/7MPOSS	-	-	-	0,029	-	-
SR/05P/5S/10MPOSS	-	-	-	0,021	-	-
SR/05P/5S/1OMPOSS	-	-	0,024	0,033	0,66	-
SR/05P/5S/3OMPOSS	-	-	0,069	0,111	0,94	-
SR/05P/5S/7OMPOSS	-	-	0,112	0,171	0,84	-
SR/05P/5S/10OMPOSS	-	-	0,098	0,083	-0,33	-

Tablo 4.2'den görüldüğü gibi, vulkanizasyonun birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu kabul ederek gerçekleştirilen hesaplamalarda, sadece referans karışım ve O-POSS içeren karışımların tamamında tüm sıcaklıklar için geçerli ve sistematik aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanabilmiştir. Artan O-POSS miktarı ile karışımların aktivasyon enerjisi azalmaktadır. Bununla birlikte, aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan hız verilerinin arasındaki Arhenius ilişkisinin az sayıda karışımda lineer kabul edilebilecek düzeyde olduğu da regresyon katsayısı (R^2) verilerinden görülmektedir. OM-POSS içeren karışımların tamamında sadece 180°C ve 190°C vulkanizasyon sıcaklıklarına ait makul reometre eğrileri elde edilebilmiş ve bu veriler değerlendirilerek aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmıştır. İki sıcaklık verisi kullanılan durumlarda regresyon katsayısı her

zaman 1 olacağından, sonuçlarda yanılgıyı önlemek amacıyla Tablo 4.2'de ilgili sütundaki bilgi tanımsız olarak ifade edilmiştir. OM-POSS içeren karışımlarda, aktivasyon enerjisi değişimi sistematik bir eğilim sergilememektedir. Kinetik hesaplamalardaki yetersizlikten dolayı değerlendirilmesi doğru bulunmamıştır. M-POSS içeren karışımlarda da hesaplanabilen aktivasyon enerjisi değerleri negatiftir; dolayısıyla anlamsızdır.

Bu verilerden yola çıkılarak, silikon/POSS kompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesinde birinci derece kinetik modelin yetersiz olduğu söylenebilir.

4.2.2. t25-t45 reaksiyon kinetiği yaklaşımı

SR/POSS kompozitlerinin vulkanizasyon reaksiyonunun tamamı değerlendirildiğinde birinci derece kinetiğe uymadığı, hem literatürdeki örnek çalışmalardan, hem de Bölüm 4.2.1'de elde edilen sonuçlardan açıkça görülmektedir. Vulkanizasyonun sadece t25 ve t45 noktaları arasındaki bölgede birinci derece reaksiyon kinetiğine uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla, ilgili model kullanılarak, tüm karışımlar için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmaya çalışılmıştır. Bu yöntemde, çalışılan her iki sıcaklık aralığı için ayrı ayrı aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanarak ortalama değerlerler raporlanmıştır. Tablo 4.3'te reometre eğrisi elde edilebilen reaksiyon sıcaklıkları "+" ile işaretlenmiş ve bu sıcaklıklardaki reometre eğrilerinin değerlendirilmesi ile elde edilen kinetik parametreler de aynı tablo içerisinde verilmiştir. Aktivasyon enerjisi değerleri, hız verileri ayrıca hesaplanmadan doğrudan bulunduğu için, herhangi bir regresyon söz konusu değildir.

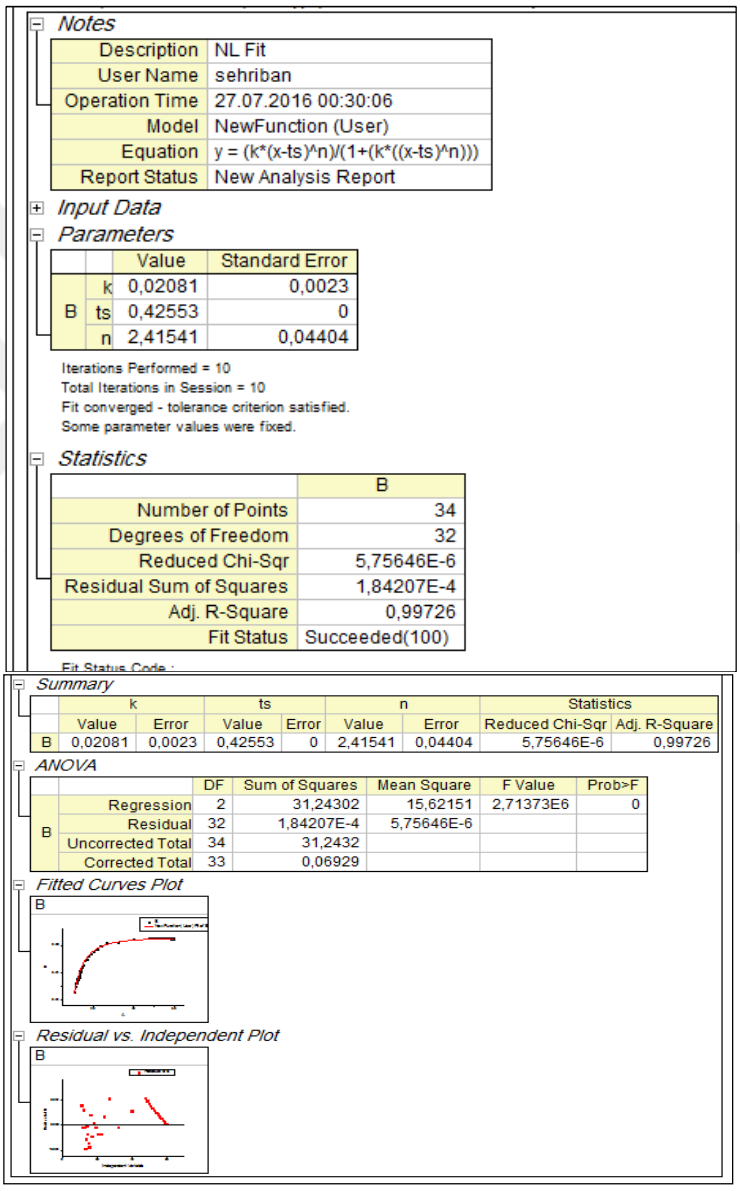
Tablo 4.3. t25-t45 reaksiyon kinetiği yaklaşımına göre hesaplanan kinetik parametreler

Harman kodu	k (1/dk) (n=1 için)				E_a (cal/mol.K)	R^2
	160˚C	170˚C	180˚C	190˚C		
SR/05P/5S	+	+	+	+	19,49	-
SR/05P/5S/1OPOSS	+	+	+	+	15,75	-
SR/05P/5S/3OPOSS	+	+	+	+	17,34	-
SR/05P/5S/7OPOSS	+	+	+	+	19,55	-
SR/05P/5S/10OPOSS	+	+	+	+	16,05	-
SR/05P/5S/1MPOSS	-	-	+	+	19,13	-
SR/05P/5S/3MPOSS	-	-	+	+	18,83	-
SR/05P/5S/7MPOSS	-	-	-	+	-	-
SR/05P/5S/10MPOSS	-	-	-	+	-	-
SR/05P/5S/1OMPOSS	-	-	+	+	19,10	-
SR/05P/5S/3OMPOSS	-	+	+	+	17,70	-
SR/05P/5S/7OMPOSS	-	-	+	+	18,17	-
SR/05P/5S/10OMPOSS	-	-	+	+	18,17	-

Tablo 4.3'ten elde edilen bilgiler ışığında, belirli bir aralıkta ve sistemli değişen aktivasyon enerjisi değerleri, t25-t45 aralığında vulkanizasyon reaksiyonunun lineer kabul edilmesinin önemli bir hataya neden olmayacağını göstermektedir. Bununla birlikte, tüm karışımlar için, bu aralıktaki reaksiyon hızlarının birbirine oldukça yakın olması, vulkanizasyon reaksiyonunun karışım bileşimlerine göre değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Bir başka deyişle, t25-t45 bölgesi SR/POSS karışımları için karakteristik değildir.

4.2.3. Isayev ve Deng modeli yaklaşımı

Isayev ve Deng modeline göre yapılan lineer olmayan regresyon sonuçları değerlendirilerek vulkanizasyon reaksiyonu kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Örnek bir regresyon raporu Şekil 4.6'da verilmiştir. Tablo 4.4 ve 4.5'te ise lineer olmayan analiz sonucu hesaplanan reaksiyon mertebesi, reaksiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjisi değerleri verilmiştir.



Notes

Description	NL Fit
User Name	sehriban
Operation Time	27.07.2016 00:30:06
Model	NewFunction (User)
Equation	y = (k*(x-ts)^n)/(1+(k*((x-ts)^n)))
Report Status	New Analysis Report

Input Data

Parameters

		Value	Standard Error
B	k	0,02081	0,0023
	ts	0,42553	0
	n	2,41541	0,04404

Iterations Performed = 10
Total Iterations in Session = 10
Fit converged - tolerance criterion satisfied.
Some parameter values were fixed.

Statistics

	B
Number of Points	34
Degrees of Freedom	32
Reduced Chi-Sqr	5,75646E-6
Residual Sum of Squares	1,84207E-4
Adj. R-Square	0,99726
Fit Status	Succeeded(100)

Fit Status Code :

Summary

	k		ts		n		Statistics	
	Value	Error	Value	Error	Value	Error	Reduced Chi-Sqr	Adj. R-Square
B	0,02081	0,0023	0,42553	0	2,41541	0,04404	5,75646E-6	0,99726

ANOVA

		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
B	Regression	2	31,24302	15,62151	2,71373E6	0
	Residual	32	1,84207E-4	5,75646E-6		
	Uncorrected Total	34	31,2432			
	Corrected Total	33	0,06929			

Fitted Curves Plot

B

Residual vs. Independent Plot

B

Şekil 4.6. Origin Pro® 8.0 örnek bir eğri uydurma analiz sonuç ekranı

Tablo 4.4. Isayev ve Deng modeline göre uydurulan reaksiyon mertebeleri

Harman kodu	**n**			
	160˚C	**170˚C**	**180˚C**	**190˚C**
SR/05P/5S	2,42	1,88	2,69	2,48
SR/05P/5S/1OPOSS	1,86	1,76	1,87	2,03
SR/05P/5S/3OPOSS	1,64	1,78	1,86	2,22
SR/05P/5S/7OPOSS	1,52	1,64	1,66	2,10
SR/05P/5S/10OPOSS	1,63	1,59	1,46	1,70
SR/05P/5S/1MPOSS	-	-	2,11	1,71
SR/05P/5S/3MPOSS	-	-	1,38	1,11
SR/05P/5S/7MPOSS	-	-	-	1,10
SR/05P/5S/10MPOSS	-	-	-	1,10
SR/05P/5S/1OMPOSS	-	-	1,69	1,55
SR/05P/5S/3OMPOSS	-	-	2,02	1,68
SR/05P/5S/7OMPOSS	-	-	1,93	1,98
SR/05P/5S/10OMPOSS	-	-	1,81	1,86

Isayev ve Deng modeline göre gerçekleştirilen kinetik analizde reaksiyon mertebesinin 1'den farklı değerler alabileceği, vulkanizasyon reaksiyonuna katılan tek türün kauçuk zinciri olmayabileceği göz önünde bulundurulmaktadır. SR/POSS karışımları bu yaklaşımla değerlendirildiğinde, referans karışımın reaksiyon mertebesinin 2 ve üstü olduğu, POSS içeren karışımlarda ise mertebenin büyük bir çoğunlukta 2'nin altında olduğu görülmektedir. Bu durum, POSS'ların silikon kauçuğun peroksitle vulkanizasyonu reaksiyonuna eşlik ederek reaksiyon stokiyometrisini, dolayısıyla reaksiyon kinetiğini değiştirdiğinin bir kanıtıdır.

Tablo 4.5. Isayev ve Deng modeline göre uydurulan reaksiyon hızı ve aktivasyon enerjisi değerleri

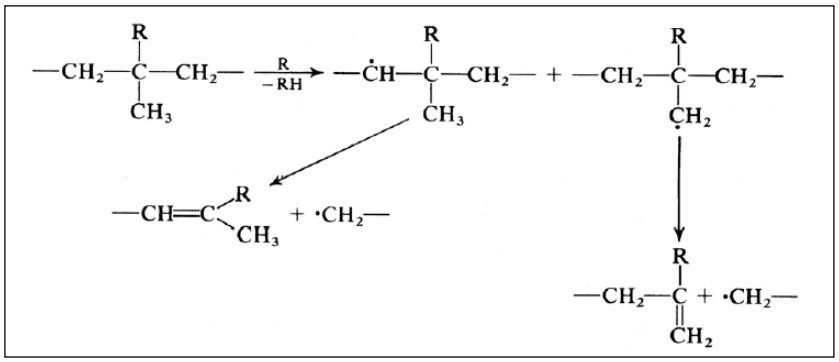
Harman kodu	k (1/dk)				E_a (cal/mol.K)	R^2
	160˚C	170˚C	180˚C	190˚C		
SR/05P/5S	0,021	0,469	1,120	8,273	3,74	0,95
SR/05P/5S/1OPOSS	0,041	1,502	2,151	4,864	2,92	0,80
SR/05P/5S/3OPOSS	0,069	0,282	1,089	1,356	2,04	0,93
SR/05P/5S/7OPOSS	0,056	0,151	0,958	3,498	2,83	0,99
SR/05P/5S/10OPOSS	0,043	0,174	0,962	2,058	2,65	0,98
SR/05P/5S/1MPOSS	-	-	0,252	1,012	2,77	-
SR/05P/5S/3MPOSS	-	-	0,245	0,548	1,60	-
SR/05P/5S/7MPOSS	-	-	-	0,163	-	-
SR/05P/5S/10MPOSS	-	-	-	0,113	-	-
SR/05P/5S/1OMPOSS	-	-	0,697	3,094	2,96	-
SR/05P/5S/3OMPOSS	-	-	0,942	6,900	3,96	-
SR/05P/5S/7OMPOSS	-	-	1,047	5,198	3,22	-
SR/05P/5S/10OMPOSS	-	-	0,852	4,351	3,24	-

İki ve daha fazla sıcaklıkta reometre eğrisi elde edilebilen karışımlarda regresyon katsayılarının 1'e yakınlığı SR/POSS kompozitleri için vulkanizasyon kinetiğinin Isayev ve Deng modeline göre uygun yaklaşıklıkta çalışılabileceğini işaret etmektedir.

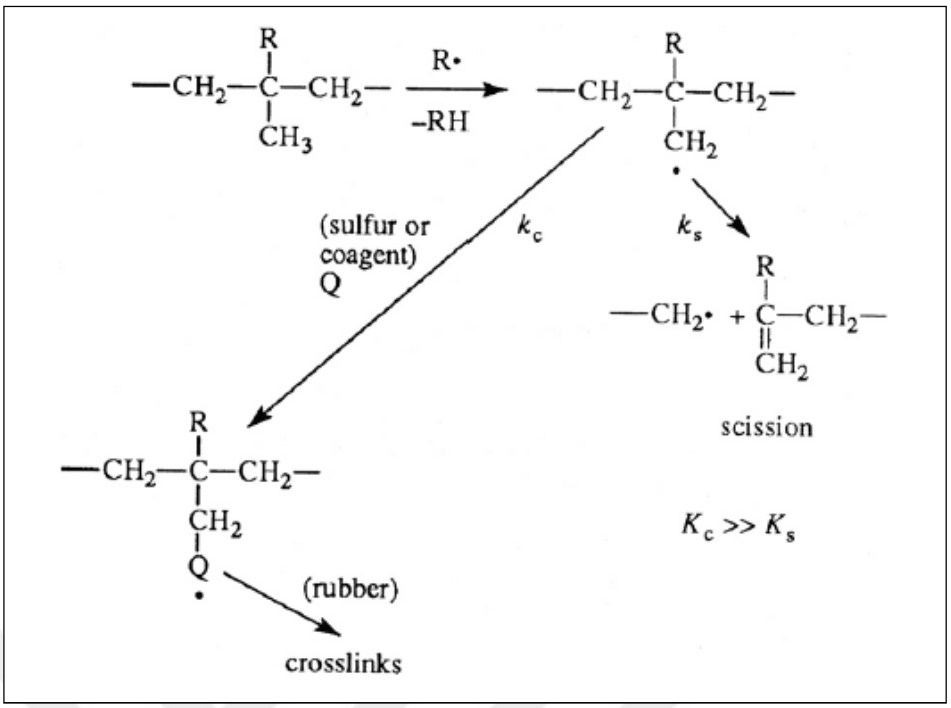
O-POSS içeren karışımlar incelendiğinde, tüm sıcaklıklar için reaksiyonun referans karışıma göre daha düşük mertebeden ilerlediği görülmektedir. Bu karışımlarda reaksiyon hız sabitinin de özellikle yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında düşüş eğiliminde olduğu, aktivasyon enerjisinin de O-POSS varlığında belirgin olarak azaldığı göze çarpmaktadır. Reaksiyon hızındaki düşme, aynı karışımlar için Tablo 4.1'deki pişme hız indisi verisiyle örtüşmektedir. Aktivasyon enerjisinin düşmesi, yine Tablo 4.1'de görüldüğü üzere pişme genliğini de arttırmıştır. İki bulgu birlikte değerlendirildiğinde, O-POSS katılmasının reaksiyon hızını düşürmekle birlikte,

silikon ve peroksit arasındaki reaksiyon verimini arttırmak yoluyla oluşan toplam çapraz bağ miktarını arttırdığı söylenebilir.

Doymuş kauçukların peroksitle çapraz bağlanması için temel mekanizma Şekil 1.13'te verilmişti. Bu mekanizma, SR'ın çapraz bağlanmasında geçerli olan mekanizmadır ve aynı zamanda silikonda, vinil gruplarının varlığında çapraz bağlanma veriminin arttığı bilinmektedir [11]. Burada, O-POSS yapısındaki vinil uç gruplarının reaksiyona katılmasıyla çapraz bağ verimini arttırdığı söylenebilir. Bununla birlikte, doymuş yapıdaki kauçukların peroksitle çapraz bağlanmasında kauçuğun metil yan dallar içermesi durumunda, peroksi radikalinin zincir üzerindeki allilik hidrojeni koparması sonucu oluşan polimer radikalinde, metil grubundan hidrür göçmesi sonucu, reaksiyon zincir kesilmesi ile sonuçlanabilmektedir. Peroksitle çapraz bağlanmada zincir kesilmesi reaksiyonu için örnek bir reaksiyon şeması Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu durumda, zincir kesilmesini baskılamak için vulkanizasyon ortamında, çoklu vinil grupları içeren ve koajan adı verilen yardımcılar kullanılır. Koajanın buradaki görevi, metil grubu üzerinde oluşan radikal ile hızlı bir şekilde birleşerek çapraz bağlanmaya gidecek yeni bir radikal oluşturmak, böylelikle radikalin zincir kesilmesi ile sonlanmasını engellemektir (Şekil 4.8). Dolayısıyla koajan varlığında elde edilen vulkanizatın ısıl özelliklerinden herhangi bir kayıp olmaksızın mekanik özellikleri geliştirilebilmektedir. Burada, O-POSS'un çoklu vinil grupları ile, SR vulkanizasyonunda koajan olarak görev yaptığı, böylelikle çapraz bağ verimini arttırdığı düşünülmektedir.



Şekil 4.7. Peroksitle çapraz bağlanmada metil grubu üzerinden zincir kesilmesi [11]



Şekil 4.8. Doymuş kauçukların peroksitle çapraz bağlanmasında koajanın rolü [11]

Silikon kauçuğa OM-POSS'un katılması durumunda da reaksiyon mertebesi düşüş sergilemektedir. Bu düşüş, özellikle yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında (190°C) O-POSS içeren nanokompozitlerde olduğundan daha yüksek düzeylerdedir. Artan OM-POSS oranlarında ise reaksiyon mertebesinin referansa göre daha az değiştiği görülmektedir. Reaksiyon hızındaki azalma, O-POSS içeren karışımlara göre daha düşük seyretmektedir. Bu durum, Tablo 4.1'de pişme hız indisindeki fraksiyonel düşmenin O-POSS'a kıyasla düşüşüyle örtüşmektedir; OM-POSS'un reaksiyon verimini O-POSS'a kıyasla daha az etkilediğini göstermektedir. Bununla birlikte, OM-POSS katılmasının, bir önceki durumun tersine reaksiyon genliğini sistematik bir şekilde düşürdüğü görülmektedir (Tablo 4.1). Aktivasyon enerjilerinin referans karışıma yakın olmasına rağmen reaksiyon genliğinin düşmesi, OM-POSS'un silikon ile peroksit arasındaki reaksiyonun ilerleme derecesini azalttığı, bununla birlikte, silikon kauçuk üzerindeki çapraz bağlanabilme potansiyeline sahip olan noktalara yan reaksiyonlar (side reactions) aracılığı ile kendisinin bağlandığını düşündürmektedir. Çalışma grubumuz tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada (Şirin ve diğ., 2016) OM-POSS varlığında çapraz bağlanan silikonun, kompozit içerisinde yer alan ve OM-POSS ile kimyasal olarak etkileşebilen takviye edici elyaflara

yapışma kabiliyetinin artması [68]. OM-POSS'un çapraz bağlanma sırasında silikon üzerinde kovalent bağlar aracılığı ile tutunduğunu doğrulamaktadır.

Kauçukların peroksitle çapraz bağlanmasında, çapraz bağ oluşumu ile yarışan yan reaksiyonlar ana zincir kesilmesi, orantısız sonlanma, oksijenasyon, dehidrohalojenasyon, radikal transferi, elastomer dallanması ve asit katalizli peroksit parçalanması olarak sayılabilir [69]. OM-POSS varlığında, oktamaleamik asit etkisi ile oksijenasyon ve asit katalizli peroksit parçalanmasının gerçekleşmesi muhtemel görünmektedir. Oksijenasyonda, ortamdaki oksijen peroksi radikalleri ile birleşerek, kauçuk zincirinin degradasyonuna neden olan hidroperoksi radikallerini oluşturmaktadır. Bu durumda hem çapraz bağlanmayı sağlayacak serbest peroksit miktarında azalma görülür ve böylelikle çapraz bağlanma verimi düşer, hem de kauçuk zincirinde oluşan degradasyon nedeniyle vulkanizatın beklenen mekanik özelliklerinde düşüş meydana gelir. Asidik karakterdeki maddeler ise vulkanizasyon sırasında peroksitin iyonik ve heterolitik parçalanmasına neden olarak çapraz bağlanmada kullanılacak peroksitin bir kısmını harcarlar.

OM-POSS varlığında vulkanizasyon sırasında, bahsedilen her iki yan reaksiyonun da (oksijenasyon ve asit katalizli peroksit parçalanması) gerçekleştiği düşünülmektedir. Çapraz bağlanma veriminin düşmesinin bir nedeni, asit katalizli peroksit parçalanması ile ortamdaki serbest peroksit miktarının azalmasıdır. Bununla birlikte oksijenasyonun da gerçekleştiği, Şirin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada OM-POSS'un, SR'ın Rayon ve Kevlar'a yapışmasını iyileştirdiği bulgusuyla örtüşmektedir [68]. Burada, oksijenasyon sonucu oluşan aktif grupların, elyaf yüzeyi ile gerçekleştirdiği H bağlarının konsantrasyonunu arttırması muhtemeldir. Bununla birlikte Şirin'in 2016'da yaptığı çalışmada [4] OM-POSS içeren SR kompozitlerinde OM-POSS miktarının artışı ile vulkanizatın kopma dayanımındaki ciddi düşüş de oksijenasyon sonucu kauçuk degradasyonunu işaret etmektedir.

M-POSS eklenmesi de reaksiyon mertebesi üzerinde, diğer POSS türlerine benzer bir etkiye sahiptir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda, mertebedeki düşüş oldukça yüksektir. Bu durum, M-POSS'un vulkanizasyon reaksiyonunun stokiyometrisini ciddi şekilde etkilediğini, dönüşen tür sayısı ve/veya konsantrasyonunda belirgin bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir. M-POSS ilavesi ile 1 phr katılma durumunda bile

reaksiyon hızı onda birine, hatta 10 phr M-POSS içeren karışımda yüzde birine kadar düşmüştür. Reaksiyonun aktivasyon enerjisinde de bir azalma olduğu görülmektedir. Aktivasyon enerjisi düşmesine rağmen pişme genliğinin onda birine kadar düşmesi (Tablo 4.1) ise, özellikle artan vulkanizasyon sıcaklıklarında, hem M-POSS'un bozunarak aktivitesini yitirmesine, hem de bozunması sırasında çapraz bağlanma reaksiyonuna katılacak olan peroksitin önemli bir kısmını tüketerek çapraz bağlanma düzeyini düşürmesine bağlanabilir. Bu bulgu, Şirin'in 2016'da yaptığı çalışmada [4] M-POSS ve DCP'in bozunma ekzoterminin 105°C'de başlayıp, bozunmanın önemli bir kısmının 160°C'de tamamlanmış olması ile örtüşmektedir. Burada, M-POSS'un peroksit varlığında 105°C -160°C aralığında peroksiti tüketerek hızlı bir şekilde bozunduğu, böylece özellikle artan vulkanizasyon sıcaklıklarında, reaksiyona katılacak peroksit miktarını ciddi oranda düşürdüğü görülmektedir.

M-POSS kullanılan karışımlarda, düşük sıcaklıklarda, dolayısıyla uzun reaksiyon sürelerinde çapraz bağlanma tepkimesinin sonlanması mümkün olmamıştır. Reometre eğrilerinde, testin yeteri kadar uzun süre devam ettirilmesine rağmen platonun gözlenememesinin de aynı nedenden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, ön deneyler ile belirlenen temel bir silikon kauçuk formülasyonuna oktavinil-POSS (O-POSS), metakril-POSS (M-POSS) ve oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS) eklenerek, POSS varlığı, türü ve miktarının (1 phr, 3 phr, 7 phr ve 10 phr) kompozitlerin vulkanizasyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Harman hazırlama işlemi dahili karıştırıcıda (banbury) gerçekleştirilmiştir. Reometre yardımıyla farklı sıcaklıklarda elde edilen vulkanizasyon eğrileri değerlendirilerek, nanokompozitlerin lineer ve lineer olmayan fenomenolojik modeller uyarınca vulkanizasyon kinetiği incelenmiştir. Literatürde kükürtlü vulkanizasyon için tanımlanan modellerin silikonun peroksit vulkanizasyonu kinetiğini tanımlamadaki başarısı değerlendirilmiştir.

Bu çalışma ile literatüre yapılan katkılar aşağıdaki gibi sıralanabilir:
- POSS varlığının vulkanizasyon kinetiği üzerindeki etkilerinin değerlendirildiği ilk çalışmadır.
- POSS türü ve miktarının, vulkanizasyon kinetiği üzerindeki etkilerinin, silikon kauçuk /POSS nanokompozitlerinin reolojik, mekanik ve takviye edici elyafa yapışma özellikleri ile ilişkilendirilerek değerlendirildiği ilk çalışmadır.
- Kükürtlü vulkanizasyon sistemini tanımlamakta kullanılan lineer ve lineer olmayan modellerin, birlikte ve silikon kauçuğun vulkanizasyonunu tanımlamakta kullanıldığı ilk çalışmadır.

İlk olarak silikon kauçuk/POSS nanokompozitlerinin seçilen tek bir referans sıcaklıkta (180°C) reometre eğrileri elde edilmiştir. Reolojik özellikler değerlendirildiğinde, farklı POSS türlerinin, POSS içermeyen referans karışımın reolojik özelliklerini farklı yönlerde etkiledikleri görülmüştür. O-POSS varlığında, çapraz bağlanma reaksiyonunun başlaması için gereken aktivasyon enerjisinin arttığı, bununla birlikte reaksiyon başladıktan sonra oluşan toplam çapraz bağ miktarının da

referansa göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu bulgu, literatürde [4] silikon kauçuk/POSS nanokompozitlerinde yapılan şişme ölçümlerinden elde edilen çapraz bağ yoğunluğu artışı bulguları ile ilişkilendirilmiştir. M-POSS ve OM-POSS ilavesi durumunda ise, her iki POSS türünün de hem vulkanizasyonu yavaşlattığı, hem de oluşan çapraz bağ miktarını azalttığı görülmüştür.

Silikon kauçuk/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiği üç farklı kinetik model ile çalışılmıştır. Vulkanizasyonun birinci derece reaksiyon kinetiğine uyduğunu kabul ederek gerçekleştirilen hesaplamalarda, sadece referans karışım ve O-POSS içeren karışımlarda tutarlı aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanabilmiştir. OM-POSS ve M-POSS içeren karışımlar için ise, birinci derece reaksiyon kinetiği kabulü ile tutarlı ve matematiksel olarak anlamlı aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanamamıştır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak, silikon kauçuk/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesinde birinci derece kinetik modelin yetersiz olduğu söylenebilir.

Vulkanizasyonun sadece t25 ve t45 noktaları arasındaki bölgede birinci derece reaksiyon kinetiğine uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla, aktivasyon enerjileri t25-t45 kinetik modeli kullanılarak hesaplanmıştır. Kabul edilebilir bir aralıkta ve sistemli değişen aktivasyon enerjisi değerleri, t25-t45 aralığında vulkanizasyon reaksiyonunun lineer kabul edilmesinin önemli bir hataya neden olmayacağını göstermektedir. Bununla birlikte, tüm karışımlar için bu aralıktaki reaksiyon hızlarının birbirine oldukça yakın olması, vulkanizasyon reaksiyonunun karışım bileşimlerine göre değerlendirilmesini zorlaştırmaktadır. Bir başka deyişle, t25-t45 bölgesinin SR/POSS karışımları için karakteristik olmadığı sonucuna varılmıştır.

Isayev ve Deng modeline göre yapılan ve vulkanizasyonun lineer olmayan bir kinetik ile değerlendirildiği çalışmada, POSS içeren karışımların reaksiyon mertebesinin referans karışımın reaksiyon mertebesinden düşük olduğu görülmüştür. Bu durum, POSS'ların silikon kauçuğun peroksitle vulkanizasyonu reaksiyonuna eşlik ederek reaksiyon stokiyometrisini değiştirdiğinin bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir. Aktivasyon enerjisi belirlemede, hesaplanabilen regresyon katsayılarının 1'e yakınlığı SR/POSS nanokompozitleri için vulkanizasyon kinetiğinin Isayev ve Deng modeline göre uygun yaklaşıklıkta çalışılabileceği sonucunu işaret etmiştir.

O-POSS içeren karışımlarda reaksiyon hızının özellikle yüksek sıcaklıklarda düşüş eğiliminde olduğu, aktivasyon enerjisinin de belirgin olarak azaldığı göze çarpmaktadır. Reaksiyon hızındaki düşme ve pişme genliğinin artması birlikte değerlendirildiğinde, O-POSS katılmasının reaksiyon hızını düşürmekle birlikte, silikon ve peroksit arasındaki reaksiyon verimini arttırmak yoluyla oluşan toplam çapraz bağ miktarını arttırdığı söylenebilir. O-POSS'un çoklu vinil grupları ile SR vulkanizasyonunda koajan olarak görev yaptığı, böylelikle çapraz bağ verimini arttırdığı düşünülmektedir.

OM-POSS içeren karışımlarda reaksiyon hızındaki azalma O-POSS içeren karışımlara göre daha düşük seyretmektedir; OM-POSS'un reaksiyon verimini O-POSS'a kıyasla daha az etkilediğini göstermektedir. Aktivasyon enerjilerinin referans karışıma yakın olmasına rağmen reaksiyon genliğinin düşmesi, OM-POSS'un silikon ile peroksit arasındaki reaksiyonun ilerleme derecesini azalttığı, bununla birlikte silikon kauçuk üzerindeki çapraz bağlanabilme potansiyeline sahip olan noktalara yan reaksiyonlar (oksijenasyon ve asit katalizli peroksit parçalanması) aracılığı ile kendisinin bağlandığını düşündürmektedir.

M-POSS eklenmesi ile özellikle yüksek sıcaklıklarda reaksiyon mertebesindeki düşüş oldukça yüksektir. Aktivasyon enerjisi düşmesine rağmen pişme genliğinin onda birine kadar düşmesi ise, özellikle artan vulkanizasyon sıcaklıklarında, hem M-POSS'un bozunarak aktivitesini yitirmesine, hem de bozunması sırasında çapraz bağlanma reaksiyonuna katılacak olan peroksitin önemli bir kısmını tüketerek çapraz bağlanma düzeyini düşürmesine bağlanabilir.

Tez çalışmasının devamında yapılabilecek çalışmalar;

- Kükürtlü vulkanizasyon sistemlerinde hızlandırıcı kimyasının baskın olduğu alışma (induction) bölgesinin reaksiyon kinetiği incelenerek kükürtlü sistemler ile peroksitli sistemler arasındaki farklılıkların ortaya konulması,
- Alışma bölgesi, çapraz bağlanma bölgesi ve vulkanizasyon sonrası (overcure) bölgenin birlikte değerlendirildiği kinetik modeller kullanılarak üçlü reaksiyon kinetiği yaklaşımının silikon kauçuk/POSS nanokompozitlerine uygulanması,
- Farklı reaktif gruplar içeren POSS türleri ile hazırlanan silikon kauçuk/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiği çalışmaları ve

- Bu yeni bileşimler esas alınarak üretilecek nanokompozitlerin reolojik ve mekanik özellikleri ile kinetik analizin birlikte değerlendirilmesi olarak sıralanabilir.

KAYNAKLAR

[1] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Derleme Makalesi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 2013, **4**(1), 25-34.

[2] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.

[3] Stephens H. L., The Compounding and Vulcanization of Rubber, Edited by: Morton M., *Rubber Technology*, 2nd ed., Robert E. Krieger Publishing Company, Florida,19-51,1973.

[4] Şirin H., Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar ile Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2016, 438577.

[5] İspir E., Serin S., Polisilikonlar ve kullanım alanları, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2006, **9**, 46-50.

[6] Rodgers B., *Rubber Compounding; Chemistry and Applications*, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2004.

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

[8] Mark H. F.*, Encyclopedia of Polymer Science and Technology:* Vol.2, 3rd ed., John Wiley & Sons. Inc., Chichester, 2004.

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

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

[11] 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.

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

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

[14 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.

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

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

[17 http://www.hybridplastics.com/, (Ziyaret tarihi: 13 Mayıs 2012).

[18] Feher F. J., Luecke S., Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Phillips S. H., Lee A., Hybrid materials from epoxide-substituted POSS frameworks, *Abstract of Papers American Chemical Society*, 2000, **219**, U362-U362.

[19] Zeng J., Kumar S., Iyer S., Schiraldi D. A., Gonzalez RI., Reinforcement of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), *High Performance Polymers*, 2005, **17**, 403-24.

[20] Zheng L., Kasi R. M., Farris R. J., Coughlin E. B., Synthesis and thermal properties of hybrid copolymers of syndiotactic polystyrene and polyhedral oligomeric sissesquioxane, *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2002, **40**, 885-891.

[21] Zheng L., Waddon A. J., Farris R. J., Coughlin E. B., X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, *Macromolecules*, 2002, **35**, 2375-2379.

[22] Zheng L., Farris R. J., Coughlin E. B., Novel polyolefin nanocomposites: synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers, *Macromolecules*, 2001, **34**, 8034-8039.

[23] Fu B. X., Yang L., Somani R. H., Zong S. X., Hsiao B. S., Phillips S., Blanski R., Ruth P., Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions, *Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics*, 2001, **39**, 2727-2739.

[24] Kodal M, Plastikleştirilmiş Poli(Laktik Asit) Temelli Namokompozitlerin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014, 379726.

[25] Li G., Wang L., Ni H., Pittman C. U., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) polymers and copolymers: A Review, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2011, **11**, 123-154.

[26] Kodal M., Ozkoc G., Micro and nanofillers in rubbers, Editors: Visakh P. M., Thomas S., Chandra, A. K., Mathew A. P., *Advances in elastomers I: blends and interpenetrating networks*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 318-319, 2013.

[27] Harrison P. G., Silicate cages: precursors to new materials, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, **542**, 141-183.

[28] 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.

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

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

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

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

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

[34] Gent A. N., *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, 3rd ed., Hanser Publication, Munich, 2012.

[35] Blackley D. C, *Polymer Latices: Science and Technology*, 2nd ed., Chapman &Hall, London, 2012.

[36] Hoon T. C., Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) Stabilized Gold and Platinum Organosols, Master Thesis, University of Sains Malaysia, Faculty of Science, Malaysia, 2006.

[37] Baum J. T., *Fatigue,Stress, and Strain of Rubber Components*, 1st ed., Carl Hanser Verlag, Münich, Germany, 2008.

[38] Semsarzadeh M. A., Bakhshandeh G. R., Ghasemzadeh-Barvarz M., Effect of Carbon Black on Rate Constantand Activation Energy of Vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR Blends, *Iranian Polymer Journal*, 2005, **14**(6), 573-578.

[39] Choi S. S., Kim J. C., Influence of the Cure Systems on Long Time Thermal Aging Behaviors of NR Composites, *Macromolecular Research*, 2008, **16**(6), 561-566.

[40] Hamed G. R., Bölüm-2: Malzeme ve Kauçuk Terkipleri, Editör: Gent A. N., Nalbant., *Kauçuk ile Mühendislik*, 2.nci basım, Hanser Publications, Münih, 7-21, 2006.

[41] Ding R., Leonov A. I., A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **61**, 455-463.

[42] Leroy E., Souid A., Deterre R., A Continuous Kinetic Model of Rubber Vulcanization Predicting Induction and Reversion, *Polymer Testing*, 2013, **32**, 575–582.

[43] Yanez-Pacios A., Martin-Martinez J. M., Surface Modifications and Adhesion of Vulcanized Rubber Containing an Excess Of Paraffin Wax Treated with 2 wt% Trichloroisocyanuric Solution at Different Temperature, Award for Excellence in *Adhesion Science Symposium*, Florida, USA, 3-6 March 2013.

[44] Chouch S., Chang D., Kinetics of SulfurVulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **61**,449-454.

[45] Bei-Long Z., Yong-Zhou W., Ping-Yue W., Hong-Hai H., Study on Vulcanization Kinetics of Constant Viscosity Natural Rubber by Using a Rheometer MDR 2000, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **130**(1), 47-53.

[46] Wang P. Y., Chen Y., Qian H. L., Vulcanization Kinetics of Low-Protein Natural Rubber with Use of a Vulcameter, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **105**(6), 3255-3259.

[47] Choi D., Kader M. A., Cho B. H., Huh Y., Nah C.,Vulcanization Kinetics of Nitrile Rubber/Layered Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**(4), 1688-1696.

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

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

[50] 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.

[51] 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.

[52] 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.

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

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

[55] 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.

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

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

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

[59] Liu L., Tian M., Zhang W., Zhang L., Mark J. E., Crystallization and morphology study of polyhedral oligomericsilsesquioxane (POSS)/polysiloxane elastomer compositesprepared by melt blending, *Polymer*, 2007c, **48**, 3201-3212.

[60] 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.

[61] 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, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2009, **47**, 2589–2596.

[62] Ding R., Leonov A. I., Coran A. Y., A Study of theVulcanizationKinetics of an Accelerated-Sulfur SBR Compound, *Rubber Chemistry and Technology*, 1995, **69**, 81-91.

[63] Xinhua L., Qingting L., Zhaohui C., Dizhen W., Study on Kinetics of Natural Rubber Vulcanization by S/La(DiPDP), *Journal of Rare Earths*, 2007, **25**, 396-400.

[64] Khang T. H., Ariff Z. M., Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2012, **109**(3), 1545-1553.

[65] Marzocca A. J., Mansilla M. A., Vulcanization Kinetic of Styrene-Butadiene Rubber by Sulfur/TBBS, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, **101**(1), 35-41.

[66] Isayev A. I., Deng J. S., Nonizothermal Vulcanization of Rubber Compounds, *Meeting of Rubber Division, American Chemical Society*, Montreal, Canada, 26-29 May 1987.

[67] Mascia L., Clarke J., Chua K. S., Russo P., Cure Efficiency of Dodecyl Succinic Anhydride as a Cross-Linking Agent for Elastomer Blends Based on Epoxidized Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science,* 2015, **132**(6), 41448-41455.

[68] 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, *Composites Part B: Engineering,* 2016, **98**, 370-381.

[69] Kruzelak J., Sykora R., Hudec I., Vulcanization of rubber compounds with peroxide curing systems, *Rubber Chemistry and Technology*, DOI: 10.5254/rct.16.83758.

KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

[1] Şirin H., Kodal M., **Karaağaç İ.**, Kodal, M., Özkoç, G. Silikon/POSS nanokompozitlerinin özellikleri ve POSS varlığının vulkanizasyon kinetiği üzerine etkileri, *III. Ulusal Kauçuk Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 25-26 Kasım 2016.

[2] Serin I., Dağtekin H., **Karaağaç İ.**, Karaağaç B., Özkoç G. Silikon kauçuk/POSS karışımlarının vulkanizasyon kinetiği, *VI. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Ankara, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Bulgaristan'ın Razgrad şehrinde doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Kocaeli'de çeşitli okullarda tamamladıktan sonra, 1999 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 2011 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda başladığı Yüksek Lisans öğrenimi halen devam etmektedir.