KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FONKSİYONEL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE TAKVİYE EDİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK HARMANLARININ GELİŞTİRİLMESİ

NAZLI YAZICI

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FONKSİYONEL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE TAKVİYE EDİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK HARMANLARININ GELİŞTİRİLMESİ

NAZLI YAZICI

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

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

Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ
Jüri Üyesi, Yalova Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 21.06.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Gelişen teknoloji ile birlikte günümüzde nano katkılı polimerlerle malzemelerin özellikleri iyileşmekte ve bu nano katkılar sayesinde uygulama alanları genişlemektedir. Nano katkıların biçimleri ve boyutları kompozit malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir ve düşük yükleme oranlarında bile malzemenin özelliklerini iyileştirebilmektedirler.

Bu çalışmada, geliştirilen doğal kauçuk (NR) formülasyonunda, yeni nesil takviye/katkı malzemeleri arasında yer alan Poli(hedral oligomerik silsesquioxane) (POSS)'lar kullanılmıştır. Çalışmanın amacı, halihazırda toksik ve olumsuz çevresel etkileri olan Resorsinol Formaldehit Lateks (RFL) ile sağlanan elyaf/elastomer matris yapışmasının, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı bilinen POSS'larla elde edilebilmesidir.

Öncelikle Kimya Mühendisliği bölümünü seçerken çok farklı hedeflere sahipken, karşılaştığım ilk dersten itibaren vizyonumu genişletip hedeflerimi çok daha yükseklere taşımamı sağlayan ve ne zaman ihtiyaç duysam her zaman engin bilgileriyle ve kocaman gülümsemesiyle aydınlanmamı sağlayan çok değerli danışman hocam Güralp Özkoç'a teşekkür ederim.

Ayrıca danışman hocam olmamasına rağmen hem bilgi birikimiyle hem de güler yüzü ve sabrıyla tez çalışmamın başından itibaren her aşamasıyla büyük bir özenle ilgilenip yönlendiren ve ihtiyaç duyduğum her zaman yanımda olup yol gösteren değerli hocam Mehmet Kodal'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle yardımcı olan sevgili hocam Bağdagül Karaağaç'a da yardımları ve desteği için çok teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca karşılaştığımız her zorluğun üstesinden birlikte geldiğimiz değerli arkadaşım Samet Dursun'a, ayrıca çalışmalarımın çeşitli kısımlarında yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım; Tugay Yarıcı, Burak Kılıç başta olmak Ezgi Selçuk, Onur Karakoyun, Gizem Urtekin'e ve Kocaeli Üniversitesi Polimer Laboratuvarında bulunan bütün arkadaşlarıma arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını, 116M587 no'lu araştırma projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a ve elyafları temin eden KORDSA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, benim bugünlere gelmemde çok büyük katkıları olan, desteklerini ve sevgilerini hiçbir zaman eksik etmeyen başta annem Sevim Yazıcı, babam Mehmet Yazıcı, ablam Betül Yazıcı olmak üzere ailemin bir parçası olan dostlarıma hayatımda oldukları için sonsuz teşekkür ederim.

Haziran – 2018 Nazlı YAZICI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ x
ÖZET xii
ABSTRACT xiii
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİLER 4
1.1. Doğal Kauçuk (NR) 4
1.2. Karbon Karası (CB) 6
1.3. Çinko Oksit 8
1.4. Proses Yağları 8
1.5. Hızlandırıcılar 9
1.6. Reçine 10
1.7. Kükürt 10
1.8. Takviye Edici Elyaflar 12
1.9. Resorsinol Formaldehit Lateks (RFL) 14
1.10. Poli (Hedral Oligomerik Silseskuiokzan) (POSS) 17
1.11. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 20
1.11.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler 20
1.11.1.1. Çift silindirli mil 20
1.11.1.2. Sıcak pres 20
1.11.2. Karakterizasyon yöntemleri 21
1.11.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 21
1.11.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR) 23
1.11.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) 24
1.11.2.4. Çekme testi 25
1.11.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 26
1.11.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopsi 27
1.11.2.7. Çapraz bağ yoğunluğunun şişme ölçümleriyle belirlenmesi 30
1.11.2.8. Sertlik 31
1.11.2.9. Kalıcı deformasyon 31
1.11.2.10. Aşındırma 32
1.11.2.11. Temas açısı ölçümü 33
2. LİTERATÜR TARAMASI 36
2.1. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar 42
3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM 44
3.1. Malzemeler 44
3.2. Yöntem 45
3.2.1. Numunelerin üretimi 48

3.2.1.1. Harmanların hazırlanması 48
3.2.1.2. Harmanların pişirilmesi 48
3.2.2. Karakterizasyon 49
3.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 49
3.2.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR) 49
3.2.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) 49
3.2.2.4. Çekme testi 50
3.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 50
3.2.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskoisi 50
3.2.2.7. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi 50
3.2.2.8. Sertlik 50
3.2.2.9. Kalıcı deformasyon 51
3.2.2.10. Aşındırma 51
3.2.2.11. H-yapışma testi 51
3.2.2.12. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerjisi hesaplanması 53
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 54
4.1. Referans Reçetenin Belirlenmesi 54
4.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile çapraz bağlanma sıcaklığının tayini 55
4.1.2. Reometre ile optimum pişme süresinin belirlenmesi 57
4.1.3. Mekanik özellikler 60
4.2. NR/POSS Kompozitlerinin Karakterizasyonu 66
4.2.1. DSC testi sonuçları 66
4.2.2. Reometre ile pişme süresinin tayini ve çapraz bağ yoğunluğunun şişme ölçümleri ile belirlenmesi 69
4.2.3. Mekanik analiz test sonuçları 71
4.2.4. TGA test sonuçları 79
4.2.5. FTIR analizi sonuçları 82
4.2.6. Kırılma ve faz morfolojisi 86
4.3. Reaksiyon Mekanizması 88
4.4. Elyaf/Matris Yapışmasının İncelenmesi 96
4.4.1. RFL ile kaplanmamış elyafların matris ile yapışması 96
4.4.2. RFL ile kaplanmış elyafların matris ile yapışması 110
4.4.3. RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış elyaf/matris yapışmasının karşılaştırılması 113
4.5. Elyaf/Matris H-Yapışma Sonuçlarının Termodinamik Yapışma İşiyle Korelasyonu 116
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 128
KAYNAKLAR 133
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 148
ÖZGEÇMİŞ 149

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı 5
Şekil 1.2. Karbon karasının yapısı 6
Şekil 1.3. Çinko oksitin vulkanizasyondaki görevi 8
Şekil 1.4. Çapraz bağlanmış vulkanizatın genel şekli 10
Şekil 1.5. Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunda karşılaşılan çeşitli kimyasal yapılar 11
Şekil 1.6. PET'in kimyasal yapısı 12
Şekil 1.7. Naylon 6.6'nın elde ediliş reaksiyonu 13
Şekil 1.8. Aramid'in kimyasal yapısı 14
Şekil 1.9. Rayon'un kimyasal yapısı 14
Şekil 1.10. RFL'in kimyasal yapısı 15
Şekil 1.11. Çeşitli elyafların RFL ile muamele işleminin şematik gösterimi 16
Şekil 1.12. Farklı silseskuiokzan yapıları 17
Şekil 1.13. POSS molekülünün kimyasal yapısı 18
Şekil 1.14. Çeşitli polimer/POSS nanokompozit yapıları 19
Şekil 1.15. Çift silindirli mil 20
Şekil 1.16. Hidrolik sıcak pres 21
Şekil 1.17. DSC hücresinin kesit alanı 22
Şekil 1.18. DSC termogramından elde edilen termal geçişler 22
Şekil 1.19. Standart pişme eğrisi 23
Şekil 1.20. TGA termogramı 24
Şekil 1.21. Papyon örnek 25
Şekil 1.22. Kauçuklar için tipik gerilim-gerinim eğrisi 26
Şekil 1.23. SEM cihazının bölümleri 27
Şekil 1.24. Esneme ve eğilme titreşimleri 28
Şekil 1.25. Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri 28
Şekil 1.26. Farkı türde eğilme titreşimleri 28
Şekil 1.27. Düzlem dışı ve içi eğilme titreşimleri 29
Şekil 1.28. Karbonil grubundaki dipol momenti 29
Şekil 1.29. FTIR cihazının çalışma prensibi 30
Şekil 1.30. Sertlik ölçümü 31
Şekil 1.31. Kalıcı deformasyon düzeneği 32
Şekil 1.32. Aşınma test cihazı şematik gösterimi 33
Şekil 1.33. Pürüzsüz homojen katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli 34
Şekil 3.1. Tez kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi 47
Şekil 3.2. Pişirme kalıbı 49
Şekil 3.3. Elyaf takviyeli NR hamurunun pişirilmesi 52
Şekil 3.4. Çekme cihazında H-yapışma örneği 52
Şekil 3.5. Temas açısı ölçüm cihazı 53
Şekil 4.1. NR/3S/N220 hamurunun DSC termogramı 56
Şekil 4.2. Kükürt yükleme oranına bağlı olarak N220 türü karbon karası içeren hamurların DSC termogramları 56

Şekil 4.3. Kükürt yükleme oranına bağlı olarak N330 türü karbon karası içeren hamurların DSC termogramları 57
Şekil 4.4. N220 karbon karası içeren harmanların reometre eğrileri 59
Şekil 4.5. N330 karbon karası içeren harmanların reometre eğrileri 59
Şekil 4.6. Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen vulkanizat özellikleri..... 62
Şekil 4.7. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 63
Şekil 4.8. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 63
Şekil 4.9. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası %100 modül değerlerinde meydana gelen değişimler 64
Şekil 4.10. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler 64
Şekil 4.11. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen değişimler 65
Şekil 4.12. NR karışımlarının aşınma değerinde meydana gelen değişimler..... 66
Şekil 4.13. REF ve NR/OV-POSS Harmanlarının DSC Termogramları 67
Şekil 4.14. REF ve NR/M-POSS Harmanlarının DSC Termogramları 68
Şekil 4.15. NR/OV-POSS harmanlarının reometre eğrileri 70
Şekil 4.16. NR/M-POSS harmanlarının reometre eğrileri..... 70
Şekil 4.17. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS hamurlarının kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 72
Şekil 4.18. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS hamurlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 72
Şekil 4.19. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS karışımlarının %100 uzamadaki modül değerlerinde meydana gelen değişimler 73
Şekil 4.20. NR/POSS karışımlarının Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler 73
Şekil 4.21. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS karışımlarının kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen değişimler 74
Şekil 4.22. NR/POSS karışımlarının aşınma değerlerinde meydana gelen değişimler 74
Şekil 4.23. POSS'ların TGA termogramları..... 80
Şekil 4.24. REF ve NR/OV-POSS karışımlarının TGA grafikleri..... 81
Şekil 4.25. REF ve NR/M-POSS karışımlarının TGA grafikleri 81
Şekil 4.26. NR'nin FTIR spektrumu 82
Şekil 4.27. OV-POSS FTIR spektrumu..... 83
Şekil 4.28. M-POSS FTIR spektrumu..... 83
Şekil 4.29. OV-POSS'un 1800 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} arasında elde edilen pişirme öncesi ve sonrası spektrası 85
Şekil 4.30. M-POSS'un 1800 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} arasında elde edilen pişirme öncesi ve sonrası spektrası 85
Şekil 4.31. REF, OV-POSS ve M-POSS vulkanizasyon öncesi FTIR spektrası..... 85
Şekil 4.32. REF, OV-POSS ve M-POSS'un vulkanizasyon sonrası FTIR spektrası..... 86
Şekil 4.33. REF, NR/OV-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri 86
Şekil 4.34. REF ve NR/M-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri..... 87
Şekil 4.35. OV-POSS ve kükürdün DSC termogramı..... 89

Şekil 4.36. Kükürtün FTIR spektrumu 90
Şekil 4.37. OV-POSS ve OV-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları 91
Şekil 4.38. OV-POSS ve kükürtün reaksiyon mekanizması 92
Şekil 4.39. M-POSS ve kükürdün DSC termogramı 93
Şekil 4.40. M-POSS ve M-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları 94
Şekil 4.41. M-POSS ile kükürdün reaksiyon mekanizması 95
Şekil 4.42. POSS ve kükürt varlığında NR'nin çapraz bağlanma mekanizması 96
Şekil 4.43. Aramid ve OV-POSS'un reaksiyonu 98
Şekil 4.44. Naylon 6.6 ve OV-POSS'un reaksiyonu 98
Şekil 4.45. Rayon ve OV-POSS'un reaksiyonu 99
Şekil 4.46. Aramid ve M-POSS'un reaksiyonu 100
Şekil 4.47. Naylon 6.6 ve M-POSS'un reaksiyonu 100
Şekil 4.48. Rayon ve M-POSS'un reaksiyonu 101
Şekil 4.49. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Aramid elyaf ile olan H-yapışma değerleri 102
Şekil 4.50. REF – Aramid ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Aramid kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 103
Şekil 4.51. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Naylon 6,6 elyaf ile olan H-yapışma değerleri 104
Şekil 4.52. REF – Naylon 6,6 ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Naylon 6,6 kompozitlernin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 105
Şekil 4.53. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Poliester elyaf ile olan H-yapışma değerleri 106
Şekil 4.54. REF – Poliester ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Poliester kompozitlernin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 107
Şekil 4.55. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Rayon elyaf ile olan H-yapışma değerleri 108
Şekil 4.56. REF – Rayon ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Rayon kompozitlernin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 109
Şekil 4.57. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Aramid ile H-yapışma değerleri 111
Şekil 4.58. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Naylon 6.6 ile H-yapışma değerleri 111
Şekil 4.59. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Poliester ile H-yapışma değerleri 112
Şekil 4.60. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Rayon ile H-yapışma değerleri 112
Şekil 4.61. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Aramid ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 114

Şekil 4.62. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Naylon 6,6 ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 114
Şekil 4.63. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Poliester ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 115
Şekil 4.64. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Rayon ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 115
Şekil 4.65. OV-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 123
Şekil 4.66. M-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 123
Şekil 4.67. OV-POSS/Naylon6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 124
Şekil 4.68. M-POSS/Naylon6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 124
Şekil 4.69. OV-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 125
Şekil 4.70. M-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 125
Şekil 4.71. OV-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 126
Şekil 4.72. M-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 126

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Karbon karalarının tipik sınıflandırması 7
Tablo 1.2. Kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar 8
Tablo 1.3. Lastik sanayisinde en çok kullanılan hızlandırıcılar 9
Tablo 3.1. Çalışmalarda kullanılan başlıca malzemeler 44
Tablo 3.2. Kauçuk karışımı reçetesi 45
Tablo 3.3. Harmanların isimlendirilmesi 48
Tablo 4.1. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak NR temelli hamurların ısıl özellikleri 57
Tablo 4.2. Kükürt ve karbon karası içeren hamurlarının pişme özellikleri 60
Tablo 4.3. NR karışımlarının Flory-Rehner sonuçları 60
Tablo 4.4. NR hamurlarının yaşlanma öncesi mekanik test sonuçları 61
Tablo 4.5. NR hamurlarının yaşlanma sonrası mekanik test sonuçları 61
Tablo 4.6. NR hamurlarının yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerindeki yüzde değişimi 61
Tablo 4.7. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS Harmanlarının DSC Analizi Sonuçları 67
Tablo 4.8. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının pişme karakteristikleri 71
Tablo 4.9. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının şişme deneyi sonuçları 71
Tablo 4.10. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının mekanik özellikleri 78
Tablo 4.11. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri 78
Tablo 4.12. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası yüzde değişimi 79
Tablo 4.13. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS TGA testi sonuçları 82
Tablo 4.14. NR'nin FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 82
Tablo 4.15. OV-POSS ve M-POSS'un FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 84
Tablo 4.16. Kükürtün FTIR spektrumundan elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 90
Tablo 4.17. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) 116
Tablo 4.18. Gösterge sıvıları kullanılarak NR kompozitleri üzerinde ölçülen ortalama temas açıları 117
Tablo 4.19. Malzemelerin Yüzey Enerji Bileşenleri 118
Tablo 4.20. REF - Aramid elyaf ve NR/POSS - Aramid elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 119
Tablo 4.21. REF – Naylon 6,6 elyaf ve NR/POSS – Naylon 6,6 elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 120
Tablo 4.22. REF – Naylon 6,6 elyaf ve NR/POSS – Naylon 6,6 elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 120

Tablo 4.23. REF - Rayon elyaf ve NR/POSS - Rayon elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 120
Tablo 4.24. REF - RFL ve NR/POSS - RFL arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 121
Tablo 4.25. Matris ve tekstil elyaflar arasındaki termodinamik yapışma işi ve H-yapışma kuvveti değerleri 122

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E’	: Depo modülü, (Pa)
E’’	: Kayıp modülü, (Pa)
G’	: Depo modülü, (kPa)
G’’	: Kayıp modülü, (kPa)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
ML	: Minimum viskozite, (dNm)
S’	: Elastik tork, (dNm)
S’’	: Viskoz tork, (dNm)
t_{50}	: Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dk)
t_{90}	: Optimum vulkanizsyon süresi, (dk)
Tanδ	: Faz açısının tanjantı
T_c	: Kristallenme sıcaklığı, (˚C)
$T_{c,o}$	: Çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı, (˚C)
$T_{c,t}$	: Çapraz bağlanma pik sıcaklığı, (˚C)
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı, (˚C)
T_m	: Erime sıcaklığı, (˚C)
ts	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
γi^{TOT}	: Toplam yüzey enerjisi, (mJ/m2)
γS^{-}	: Bazik bileşen, (mJ/m2)
γS^{+}	: Asidik bileşen, (mJ/m2)
γS^{AB}	: Asit-baz bileşeni, (mJ/m2)
γS^{LW}	: Dispersif bileşen, (mJ/m2)
θ	: Temas açısı
ν_e	: Çapraz bağ yoğunluğu

Kısaltmalar

AFM	: Atomic Force Microscopy (Atomik Güç Mikroskopu)
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)
DBP	: Dibütil Ftalat
DCP	: Dikümil Peroksit
DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EV	: Efficient Vulcanization (Etkin Vulkanizasyon)
EPM	: Etilen-Propilen
FEF	: Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstruzyon Siyahı)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HAF	: High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
HNBR	: Hidrojenlenmiş Bütadien-Akrilonitril
ISAF	: Intermediate Super Abrasion Furnace (Süper Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)

ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
MDR	: Moving Die Rheometer (Oynar Başlıklı Reometre)
MgO	: Magnezyum Oksit
M-POSS	: Metakril-POSS
MSR	: Mooney Stress Relaxation (Mooney Stress Gevşemesi)
NR	: Doğal Kauçuk
OV-POSS	: Oktavinil-POSS
POM	: Polarize Optik Mikroskop
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan
PRI	: Plasticity Retention Index (Plastisite Koruma Indeksi)
REACH	: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlandırılması)
RFL	: Resorsinol Formaldehit Lateks
SEM	: Taramalı Elekton Mikroskopu
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskopu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TMTD	: Tetrametil Tiuram Disülfid
UV	: Ultarviyole
ZnO	: Çinko Oksit

FONKSİYONEL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE TAKVİYE EDİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK HARMANLARININ GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Bu çalışmanın amacı; maliyetli, zaman alıcı ve toksik olması nedeniyle çevre kirliliğine neden olan RFL daldırma prosesine alternatif, tamamıyla çevre dostu olan ve polimerik kordların kauçuk matrise yapışmasını artırma potansiyeli olan yeni nesil bir malzeme geliştirmektir. Bu noktadan hareketle, ısıl kararlılığı ve takviye edici elyafa yapışma özelliği arttırılmış doğal kauçuk formülasyonlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu sebeple, doğal kauçuğun ağ yapısına kimyasal bağlar ile katılabilecek, yeni nesil nano takviye malzemesi olan poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS) kullanılmıştır. POSS türü olarak okta vinil-POSS (OV-POSS) ve metakril-POSS (M-POSS) kullanılmıştır. POSS türünün ve yükleme oranının yanında takviye edici olarak kullanılan elyafın türü, elyafın RFL ile kaplanıp kaplanmamış olması, karbon karasının türü ve kükürt miktarı gibi değişkenlerin etkisi ele alınmıştır. Karışımlar çift silindirli mil kullanılarak karıştırılmış ve hidrolik pres yardımıyla pişirilmiştir. Harmanların reolojik, ısıl, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elyaf/matris arayüzey yapışma performansının belirlenebilmesi için H-yapışma testi gerçekleştirilirken, arayüzey etkileşimi termodinamik yapışma işi hesaplanarak da belirlenmiş ve bu iki sonuç arasında korelasyonlar yapılmıştır. OV-POSS ve M-POSS'un mekanik özellikleri bir miktar iyileştirdiği ve NR hamurlarının ısıl dayanımına olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. Ayrıca, POSS'un RFL'in yerine geçemese de düşük yükleme oranlarında dahi NR ve tekstil elyaflar arasındaki yapışmayı iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Doğal Kauçuk, H-Yapışma, POSS, Tekstil Elyaflar, Termodinamik Yapışma İşi.

DEVELOPMENT OF NATURAL RUBBER COMPOUND REINFORCED WITH FUNCTIONAL HYBRID NANOPARTICLE

ABSTRACT

The aim of this study is to eliminate the negative environmental effects of RFL a costly, time consuming and toxic dipping process, which is used to enhance the adhesion between rubber and textile cords. For this purpose, poly(hedral oligomeric silsesquioxane) (POSS) a new generation of nanofiller having the possibility of enhancement the thermal stability of NR compounds and increment the adhesion between cords and rubbers was used. Octavinyl-POSS (OV-POSS) including double bonds and methacryl POSS (M-POSS) with reactive functional groups were used as POSS types to evaluate as both crosslinking agent and adhesion promoter. The criteria in the selection of the POSS types to be used in this study are the presence of multiple double bonds that provides the grafting of POSSs to the natural rubber molecules during crosslinking and the existence of polar and/or reactive groups that can interact with the reinforcing fibers of Aramid, Nylon6.6, Rayon and Polyester by physical and chemical interactions. The adhesion between rubber compound and textile cords was investigated by H-adhesion tests. In addition, the thermodynamic work adhesion (TWA) was calculated by using the surface free energy components of the compounds and fibers. The correlations between H-adhesion strength values and the TWA were studied to understand the adhesion mechanism. It was obtained that OV-POSS and M-POSS gradually enhanced the mechanical properties. It was demonstrated that the utilization of OV-POSS and M-POSS in the NR composites improved the adhesion of the matrix to Aramid, Nylon 6,6 and Polyester and Rayon fibers.

Keywords: Natural Rubber, H-Adhesion, POSS, Textile Cords, Thermodynamic Work of Adhesion.

GİRİŞ

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğine (IUPAC) göre elastomerler (kauçuklar), lastik gibi esneklik (rubber-like elasticity) gösteren polimerler olarak adlandırılırlar [1]. Kauçuklar, viskoelastik davranış ve düşük elastisite modülü gibi karakteristik özellikler sergileyen malzemelerdir. Elastomerler, otomotiv, havacılık ve uzay, medikal, elektronik ve enerji sektörleri çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Oldukça geniş olan uygulama alanı nedeniyle kauçuk endüstrisinin uluslararası yıllık gelirinin 2020 yılında 56 milyar dolara ulaşacağı tahmin edilmektedir [2].

Elastomerler; termoplastik elastomerler (TPE), termoplastik vulkanizatlar (TPV), eriyik işlenebilir kauçuklar (MPR), sentetik kauçuklar ve doğal kauçuk (NR) şeklinde beş grupta sınıflandırılabilirler ve sıklıkla lastikleri, mutfak araçları, yapıştırıcı, ayakkabı tabanı, kişisel bakım ürünleri, medikal cihazlar, köpük, tel-kablo kaplaması, konveyör bandı, conta ve daha birçok farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar [3].

Gelişen teknoloji ve spesifik yüzey alanı oldukça yüksek olan nano boyutlu güçlendirici ajanların kullanımı ile birlikte polimerik malzemelerin iyileştirilmekte ve bu sayede uygulama alanları genişlemektedir [4-5]. Nano katkıların biçimleri ve boyutları kompozit malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir ve düşük yükleme oranlarında bile malzemenin özelliklerini iyileştirebilmektedirler [6-7]. Literatür incelendiğinde elastomer temelli nano katkılı kompozitler ile yapılan birçok çalışma görülmektedir. Bu çalışmalarda karbon siyahı, silika nano parçacıkları, tabakalı silikatlar, çok duvarlı karbon nanotüpler gibi farklı inorganik katkıların kullanıldığı görülmektedir [8,9,18,10–17]. Bu çalışmalar sonunca görülmüştür ki, elastomerik bir malzemenin olumlu yönde takviyesi, kauçuğun çapraz bağlanma kimyasına, katkı maddesi ve polimer matris arasındaki fiziksel ve kimyasal etkileşime, katkı maddesinin yapısına ve en önemlisi katkının matris içinde dağılım derecesine bağlıdır [19].

Yeni nesil poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS) nano parçacıkları, üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri sayesinde organokiller, nanosilika ve nanotüpler gibi diğer nano takviye maddelerine alternatif olma potansiyeli taşımaktadırlar. Polimerlerle birlikte kopolimerizasyon, aşılama, harmanlama teknikleri ile bir arada kullanılarak polimerlerin mekanik, termal ve yanmazlık gibi özelliklerini iyileştirebilmektedirler. Özellikle organokillerde ve nanotüplerde karşılaşılan dispersiyon zorlukları polimer matris ile uyumlu POSS türlerinin kullanılmasıyla giderilebilmektedir [20].

Lastik, ana bileşeni bulunduğu noktalardaki performans özelliklerini karşılayabilecek kauçuk karışımları olan, gövde bölümünde destek malzemelerinin belirlenmiş pozisyonlarda yer aldığı kompozit bir yapıdır. Lastik imalatında matris olarak sıklıkla doğal kauçuk (NR) kullanılmaktadır. Tipik bir doğal kauçuk formülasyonunda, doğal kauçuk, karbon karası, kükürt, aktivatör, proses yardımcıları, koruyucu, yumuşatıcı ve vulkanizasyon hızlandırıcılar yer almaktadır. Lastik üretiminde kullanılan başlıca destek malzemeleri ise, tekstil kordlar, çelik kordlar ve çelik tellerdir. Tekstil kordlardan yapılan kord bezleri, havalı lastiklerde destek amacıyla kullanılan temel tekstil malzemeleridir. Temel görevi kauçuğu mekanik olarak takviye ederken, lastiğe her koşulda boyutsal kararlılık kazandırmaktır. Tekstil kord olarak Poliamid grubundan olan Naylon 6 ve Naylon 6,6, bir Poliester olan Poli(Etilen Tereftalat) (PET), Rayon ve Aramid kullanılmaktadır. Ancak, polar polimerik kordlar ve apolar doğal kauçuk arasındaki kimyasal uyumsuzluktan dolayı arayüzey etkileşimi çok yetersiz seviyelerde kalmaktadır. Bu nedenle; kauçuk matris ve tekstil kordlar arasındaki yapışmayı iyileştirmek için endüstride resorsinol formaldehit lateks (RFL) çözeltisine daldırma yöntemi kullanılmaktadır. Ancak, kullanılan RFL toksik olmasından kaynaklı çevre problemleri yaratmasının yanında, maliyetli ve zaman alıcı bir işlemdir.

Bu noktalardan hareketle bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında; ısıl kararlılığı, mekanik özellikleri ve takviye edici elyaflarla (Aramid, Naylon, Rayon ve Poliester) yapışma özelliği iyileştirilmiş doğal kauçuk formülasyonlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, doğal kauçuk formülasyonlarına yeni nesil takviye/katkı malzemeleri arasında yer alan POSS nanotanecikleri katılmıştır. POSS türleri olarak Oktavinil POSS (OV-POSS) ve Metakril POSS (M-POSS)

kullanılmıştır. POSS türleri seçilirken doğal kauçuğun çapraz bağlanması sırasında ağ yapısına doğrudan katılabilecek ve ayrıca üzerinde bulunan polar ve/veya reaktif gruplar sayesinde takviye edici Aramid, Naylon, Rayon ve Poliester elyaflar ile fiziksel veya kimyasal etkileşimde bulunabilecek türler olmasına dikkat edilmiştir. Bununla birlikte, seçilen POSS türlerinin matris olarak kullanılan doğal kauçuk ile aynı solventlerde çözünüyor olması POSS'ların doğal kauçuk matris ile uyum sağlayacağının bir göstergesidir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının en önemli amacı, hâlihazırda toksik ve olumsuz çevresel etkileri olan resorsinol formaldehit lateks (RFL) ile sağlanan elyaf/elastomer matris yapışmasının, çevre ve insan sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi olmadığı bilinen POSS'larla elde edilecek olmasıdır. POSS'lar direk hamur hazırlama esnasında kauçuk formülasyonlarına gireceğinden dolayı endüstriyel olarak günümüzde uygulanan RFL daldırma yöntemi ile tekstil kordların kaplanması ve elyaf/matris arayüzeyinin iyileştirilmesi işleminden tamamen farklılık göstermektedir. Böylece, çevre dostu olan POSS'ların kullanımı ile hem çevresel duyarlılık açısından önem arz eden hem de daha az maliyetli ve zaman tasarrufunu ön plana çıkaran NR hamurları elde edilmiş olacaktır. Literatürde böyle bir çalışmanın olmaması yüksek lisans tez çalışmasının en özgün tarafını oluşturmaktadır.

Çalışmada kapsamında POSS türünün yanı sıra; POSS yükleme oranı, takviye edici elyaf türü, elyafın kaplanmış veya kaplanmamış olması (resorsinol formaldehit lateks ile), kükürt miktarı ve karbon karası türü değişken olarak ele alınmıştır.

1. TEORİK BİLGİLER

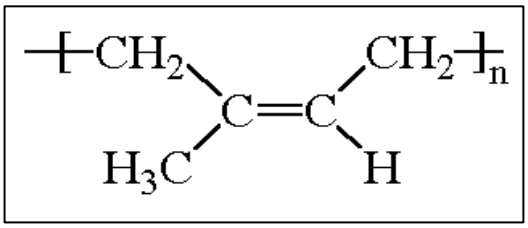
Bu bölümde tez çalışmasında ana matris olarak kullanılan doğal kauçuk (NR), nano katkı olarak kullanılan POSS, geleneksel katkı olarak kullanılan karbon karası, çapraz bağlayıcı olarak kullanılan kükürt, takviye edici elyaf olarak kullanılan Aramid, Poliester, Naylon 6.6 ve Rayon ve kullanılan diğer kimyasallar hakkında genel bilgiler verilmiştir. Ayrıca, NR hamurlarının hazırlanmasında ve karakterizasyonunda kullanılan cihazlar hakkında genel bilgilerden bahsedilmiştir.

1.1. Doğal Kauçuk (NR)

Polimerik malzemeler, kesin olarak bilinmese de erken dönemlerden beri kullanılmaktadır. 1400'lü yıllarda Christopher Columbus, Haiti'li yerlileri bir ağaçtan elde edilen malzemelerden yapılmış toplarla oynarken bulmuştur. Charles Goodyear'ın kükürt ilavesinin özelliklerini çarpıcı bir şekilde geliştirdiğini keşfettikten sonra doğal kauçuk, önemli bir ürün haline gelmiştir [3].

Kimyasal yapısı cis-1,4-poliizopren (Şekil 1.1) olan doğal kauçuk (NR) genel amaçlı kauçuklar arasında en önemlisidir. Hevea Brasiliensis ağacından elde edilir ve çoğunlukla vulkanizasyon ajanları, antioksidanlar ve dolgu maddeleri ile karıştırıldıktan sonra kullanılır. Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200.000-400.000 g/mol arasındadır. Bu molekül ağırlığı polimer zincirleri içinde yaklaşık 3000-5000 izopren birimi olduğunu gösterir. Doğal kauçukta her birim izopren bir çift bağa sahiptir. Çift bağlar doğal kauçuğun kükürt ile çapraz bağlamasını sağlar, ancak aynı zamanda ozon ve oksijene karşı dirençsiz olmasına yol açarlar. Doğal kauçuk; kükürt, kükürt verici sistemler, peroksitler, izosiyanatlar gibi çeşitli sistemlerle vulkanize edilebilir. Kullanım sıcaklığı aralığı -60°C ile 90°C arasında değişmektedir. Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) –70°C civarında olduğundan düşük sıcaklıklardaki performansı yüksektir. Doğal kauçuk yüksek derecede kristallenme göstermektedir. Bu özellik ona yüksek elastiklik özelliği, yüksek çekme dayanımı, yüksek yırtılma dayanımı, iyi dinamik özellikler, düşük kalıcı deformasyon gibi birçok

üstün özellik katmaktadır. Diğer taraftan, doğal kauçuğun ozon, ısı, yağlar ve hidrokarbonlara dayanımı düşüktür. Ancak, polar sıvılara karşı dayanıklıdır [21–26].



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Doğal kauçuk ayrıca zayıf ozon direnci, yüksek sıcaklıklara, oksitlenmeye, yağlara ve derişik asit ve bazlara karşı zayıf dirence sahiptir. Genellikle sentetik kauçuklar kullanılarak NR'ın bu dezavantajları giderilmeye çalışılmaktadır. NR'ın başta araç lastiği üretimi olmak üzere titreşim sönümleyici, contalar, yalıtıcılar, darbe tutucular gibi pek çok endüstriyel uygulama alanı bulunmaktadır [24].

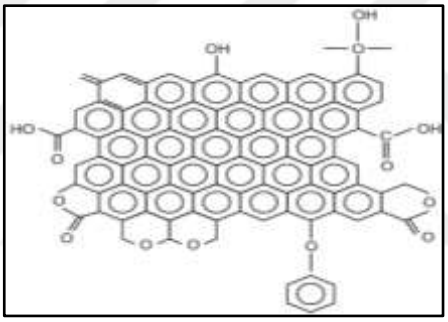
Malezya, Endonezya, Vietnam, Sri Lanka, Nijerya gibi ülkeler NR'ın dünya genelindeki en önemli tedarikçileridir. Doğal kauçuğun üretimi, sütlü bir özün akmasını sağlamak için kauçuk ağacın kabuğuna bir yarığın açıldığı plantasyonda başlar. Bu işlem sonucunda elde edilen ve su, poliizopren ve proteinler ve karbonhidratlar gibi az miktarda diğer maddeden oluşan lateks büyük tanklarda formik asit ile toplanır ve pıhtılaştırılır. Ardından, pıhtının fazla suyunu ortamdan uzaklaştırmak için merdaneler arasına sıkıştırılır ve kurutulur. Kauçuk endüstrisinin bazı alanları, lateksi tıbbi eldivenler gibi öğeler için doğrudan kullanmaktadır. Bu durumda lateks konsantre edilir, plantasyonda mekanik stabilizasyon için amonyak ile karıştırılır ve sevk edilir.

Polimerin kimyasal yapısı her zaman aynı olmasına rağmen, NR'ın kir içeriği ve üretim yöntemi ile ilgili birçok sınıflandırılması mevcuttur. Popüler olanlar, RFR (Standart Malezya Kauçuk) ve SIR (Standart Endonezya Kauçuk) gibi teknik isimlerle belirtilen lastikli füme tabaka (RSS) ve yivli füme tabaka (RSS)'dır. RSS için RSS5 ve SMR için ise SMR5, SMR10 ve SMR15 şeklinde isimlendirme yapılmaktadır. Sayı azaldıkça, temizlik derecesi ve maliyet artmaktadır. NR'ın depolanması sırasında kütlece %0,15 oranında bir hidroksilamin tuzu eklenerek olası çapraz bağlanmaların önüne geçilir. 1995 yılında kullanılan ham elastomerinin miktarı 6,3 milyon metrik

ton olup, 2005 yılı itibarıyla yaklaşık 8 milyon metrik ton olduğu tahmin edilmiştir [21–26].

1.2. Karbon Karası (CB)

Karbon karasının (CB) kauçuğu takviye edici katkı maddesi olarak kullanılması yaklaşık 80 yıl önce keşfedilmiştir, ancak mekanizmanın doğası hala önemli bir tartışmanın konusudur. Hem fiziksel hem de kimyasal olarak kauçuğu takviye ederek kauçuğun elastisite modülü ve gerilme mukavemeti gibi mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Takviye edici bir karbon karası, polimer zincirlerinin kısmen hareketsizleştirilmesini sağlar. Karbon karası taneleri, birbirlerine zincir şeklinde bağlandıkları için üzüm salkımı gibi bir yapı oluştururlar. Karbon karasının kimyasal yapısı Şekil 1.2'de gösterilmiştir [27].



Şekil 1.2. Karbon karasının yapısı

Kullanılan karbon karaları bir dizi fiziksel ve kimyasal özelliklere (partikül boyutu, yüzey alanı, yapı, yüzey aktivitesi) sahiptir ve elastomerin özelliklerini farklı şekillerde ve farklı derecelerde değiştirebilir. Karbon siyahının yükleme oranı, verilen bir uygulama için kauçuk hamurunun istenilen özelliklerini elde etmek için kritik bir faktördür. Mümkün olan en düşük maliyetle istenen özelliklere sahip bir kauçuk hamuru elde etmek için doğru karbon karası türü ve yükleme seviyesinin seçilmesi önem arz etmektedir.

Bir karbon karasının yüzey alanı kauçuk hamurunda bulunan diğer malzemelerle etkileşim için ne kadar yüzey bulunabileceğini tanımlar. Genellikle, küçük partikül boyutundaki karbon karası yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Genel olarak, kauçuk hamurunda takviye edici katkı maddesi olarak büyük yüzey alanına sahip karbon karası kullanılır. Karbon karasının parçacık boyutu, kauçuk hamurunun aşınma

direncini, ısı birikimini (veya direncini), gerilme mukavemetini ve yırtılma mukavemetini etkiler. Karbon karası yapısının, modül, sertlik ve ekstrüzyon-kalıp şişmesi üzerine daha fazla etkisi vardır. Karbon karasının güçlendirici etki gösterebilmesi için kauçuk matris içinde homojen bir şekilde dağıtılması gerekmektedir. Bununla birlikte, küçük partikül boyutlu veya bir başka ifadeyle yüksek yüzey alanına sahip olan karbon karaları yüksek topaklanma eğilimine sahip oldukları için matris içinde dağıtılmaları daha zordur. Daha büyük tanecik boyutuna sahip olanlar ise daha fazla boşluk içerdikleri için kauçuk zincirleri bu boşluklara kolayca difüze olabilirler ve kauçuk hamurunun hazırlanması sırasında matris içinde daha homojen dağıtılabilirler [28].

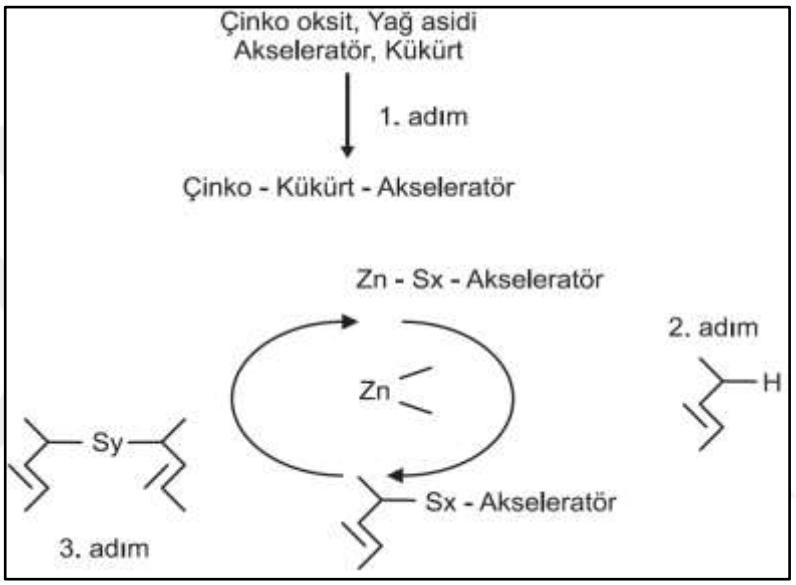
Kırktan fazla karbon karası türü bulunmaktadır. En önemli olanları ve en sık kullanılanları Tablo 1.1'de gösterilmektedir. Karbon karası, agrega adı verilen katı, kolloidal (<1 mm) bileşiklerden oluşur. Her agrega, bir grup üzüm benzeri bir morfolojiye sahip rastgele düzenlenmiş bir küme içerisinde birbirine kaynaşmış birçok birincil parçacıklardan oluşur. Agrega ebadı, spesifik yüzey alanı, agrega içindeki parçacıkların sayısı ve düzenlenmesi karbon karasının kauçuğu takviye edebilmesi için oldukça önemlidir. Karbon karasının yüzey alanı, bir gazın veya yüzey aktif maddenin sulu bir solüsyonunun (tipik olarak setiltrimetilamonyum bromid) adsorpsiyonu ile ölçülebilir. Yapı, iç boşluk hacminin ölçülmesiyle, genellikle dibutil ftalatın karbon karası üzerinde emdirilmesiyle ya da karbon parçacıklarının ezilmesi ve elenmesinden sonra değerlendirilir. Parçacıkların yüzey alanı ve yapısı, dolgu maddesi tarafından ne kadar kauçuğun 'hareketsizleştirildiğini' belirler. Karbon karasının yüzeyi, kuinonlar, fenoller, karboksiller, ketonlar vb. biçiminde C ve C-OH grupları içeren kusurlu grafitik tabakalardır [29].

Tablo 1.1. Karbon karalarının tipik sınıflandırması

ASTM Türü	**Adı**	**Parça Boyu (nm)**	**Toplam boyu (nm)**	**Yüzey alanı (m^2g^{-1})**
N110	SAF	17 ± 7	54 ± 26	143
N220	ISAF	21 ± 9	65 ± 30	117
N330	HAF	31 ± 13	86 ± 44	80
N339	-	26 ± 11	75 ± 34	90
N351	-	31 ± 14	89 ± 47	75
N550	FEF	53 ± 28	139 ± 71	41
N660	GPF	63 ± 36	145 ± 74	34
N762	SRF	110 ± 53	188 ± 102	21
N990	MT	246 ± 118	376 ± 152	9

1.3. Çinko Oksit

Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılan çinko oksit yüksek oranda aktive etme özelliğine sahip olduğu için aktivatör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Çinko oksitin, kauçuk karışımındaki oranı genellikle 2-10 phr arasında değişmektedir. [30], [31]. Çinko oksidin kauçukta çözünmesini sağlamak için stearik asit kullanılmaktadır. Çinko oksitin vulkanizasyon aşamasındaki görevi Şekil 1.3'te gösterilmektedir [32].



Şekil 1.3. Çinko oksitin vulkanizasyondaki görevi

1.4. Proses Yağları

Proses yağları kauçuk ile reaksiyona girmemektedir. Hamurun fiziksel özelliklerini etkileyerek karışımı kolaylaştırmayı sağlamaktadırlar. Proses yağları; aromatik, yüksek aromatik, naftanik, parafinik olmak üzere dört grupta sınıflandırılabilir. Yağlar ile kauçuk arasındaki polarite farkı uyum için etkin rol oynamaktadır. Tablo 1.2'de kauçuk türleri ile uyumlu olduğu yağlar listelenmiştir [26]. Bu yüksek lisans tezi çalışması kapsamında naftanik yağ kullanılmıştır.

Tablo 1.2. Kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar

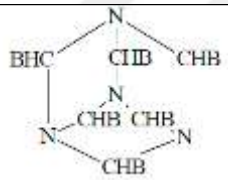
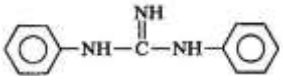
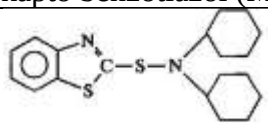
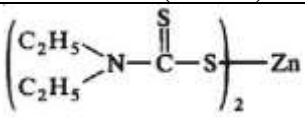
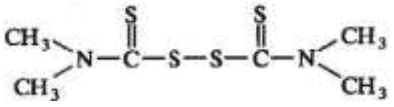
	NR	SBR	BR	NBR	CR	EPDM
Parafinik	+	+	+	-	-	+
Naftanik	+	+	+	+/-	+/-	+/-
Aromatik	+	+	+	+	+	-
Yüksek Aromatik	+	+	+	+	+	-

1.5. Hızlandırıcılar

Vulkanizasyon işleminin keşfedildiği ilk zamanlarda 100 phr kauçuk başına 8 phr elemental kükürt kullanılmaktaydı. Bu durum, 140˚C sıcaklıkta pişirme işleminin tamamlanması için 5 saat bir zaman gerektirmekteydi. Kauçuk hamuruna çinko oksit ilavesi bu zamanı 3 saate kadar düşürmüştür. Hızlandırıcıların keşfiyle birlikte, hızlandırıcıların 0,5 phr gibi düşük yükleme oranlarında kullanılması bile, vulkanizasyonun tamamlanması için gerekli olan zamanı 1-3 dakika aralığına kadar düşürmüştür. Dolayısıyla, bir kauçuk hamurunda hızlandırıcıların kullanılması zaman ve maliyet açısından oldukça önem arz etmektedir.

Hızlandırıcılar vulkanizasyondaki etkilerine göre çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır. Lastik sanayinde sıklıkla kullanılan hızlandırıcılar Tablo 1.3'te gösterilmektedir [33].

Tablo 1.3. Lastik sanayisinde en çok kullanılan hızlandırıcılar

Sınıf	Örnek	Özellikler
Aldehid Aminler	 Hekzametilen tetramin (HMT)	*NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı *Kendiliğinden vulkanize olan yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.
Benzothiazoller	 Merkapto benzotiazol (MBT)	*NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı *Genel amaçlı kullanılırlar.
Sülfanamidler	 N-Disiklohekzil benzotiazol 2-sülfamid (DCBS)	*Orta hızlandırıcı *Güvenli proses edilebilirlik
Dithio Karbamatlar	 Çinko dietil karbamat (ZDEC)	*NR ve sentetik kauçuklar için uygun *Güvenli proses edilebilirlik *Ultra hızlandırıcı
Tiuramlar	 Tetrametil tiuram disülfür (TMTD)	*Hızlı pres vulkanizasyonu için uygun *Özellikle IIR ve CR için güvenli *Ultra hızladırıcı

1.6. Reçine

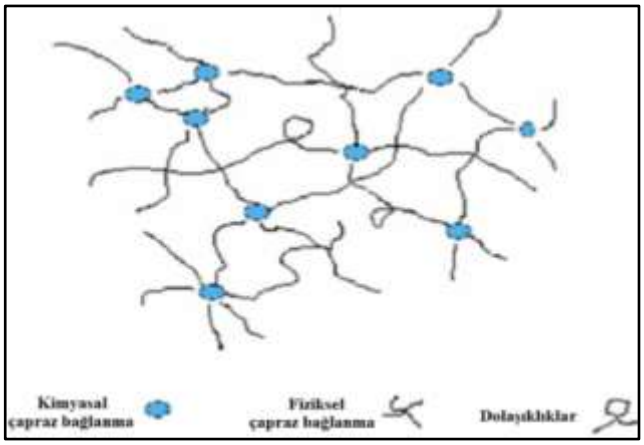
Reçineler, karışımın yapışkanlığını arttırmak, fiziksel özellikleri optimize etmek viskoziteyi düşürmek gibi amaçlar için eklenen malzemelerdir. Kullanım amaçlarına göre yapışkanlığı arttırıcı reçineler, pişirici reçineler, güçlendirici reçineler olarak sınıflandırılırlar.

Hidrokarbon temelli reçineler çiğ yapışkanlığı arttırma amaçlı kullanılırlar. Yapı olarak petrol türevli, alifatik ve aromatik yapılar içeren reçinelerdir. Başlangıçta iyi yapışma değerleri verirlerken uzun vadeli kullanıldıklarında, özellikle nemli ortamlarda fenolik reçineler gibi iyi değillerdir.

Fenol formaldehit reçineleri yüksek yumuşama sıcaklığına ve yüksek molekül ağırlığına sahiptirler. İyi yapışma özelliği sağlarlar. Novalak tipi fenolik reçineler ise vulkanizatın fiziksel özelliklerini iyileştirirler [24-26].

1.7. Kükürt

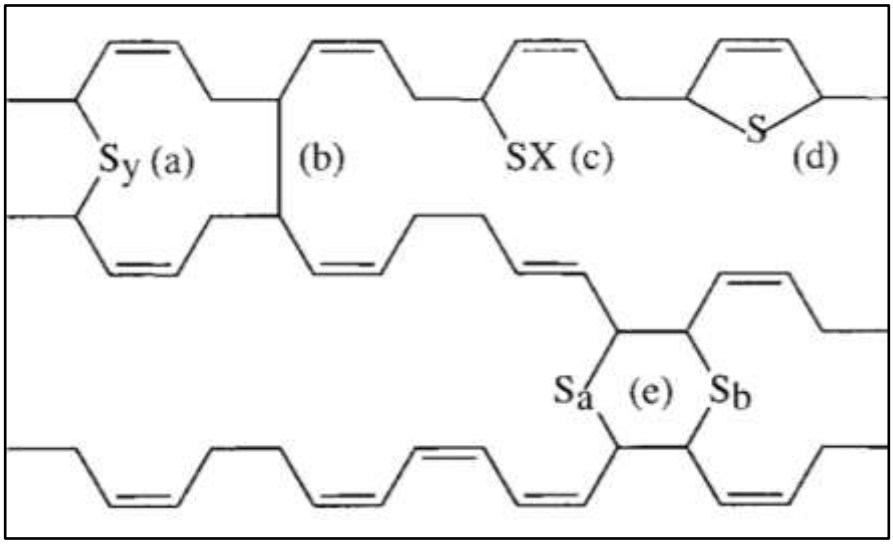
Günümüzde vulkanizasyon veya mühendislerin sıkça çapraz bağlama veya sertleştirme olarak adlandırdıkları işlem kauçuk teknolojilerinde en önemli işlemlerden biridir. Vulkanizasyon işleminden sonra doğal kauçuk yapışkan özelliğini kaybeder, sertleşir ve mekanik özellikleri iyileşir. Vulkanizasyonun temel ilkesi, elastomer zincirlerin fonksiyonel grupları ile uygun pişirme ajanları arasındaki reaksiyonlar ile kauçuk matrisinin üç boyutlu bir ağ oluşumuna yol açan kauçuk makro molekülleri arasında kimyasal çapraz bağların oluşturulmasıdır (Şekil 1.4) [34].



Şekil 1.4. Çapraz bağlanmış vulkanizatın genel şekli

Goodyear ve Hancock tarafından yapılan ilk çalışma kükürtün doğal kauçuğa eklenmesi ile ilgili olmasına rağmen, vulkanizasyon sürecinin hızının ve boyutunun çeşitli yönlerini daha iyi kontrol etmek için çeşitli hızlandırıcılar, aktivatörler ve geciktiriciler daha sonra kullanılmıştır. Daha yakın zamanlarda, tiuram-sülfenamidler gibi karışık hızlandırıcı sistemleri, vulkanizasyon prosesi üzerinde daha fazla kontrolü sağlamak için geliştirilmiştir [35-36].

Vulkanizasyon reaksiyonları üç alt kategoriye ayrılabilir: (i) bir aktif-kükürt maddenin oluşumuna yol açan reaksiyonları içeren hızlandırıcı kimyası (ii) çapraz bağların oluşumuna yol açan reaksiyonları içeren çapraz bağlayıcı kimyası ve (iii) çapraz bağın kısalmasına ve çapraz bağın bozunmasına yol açan reaksiyonları içeren çapraz bağlanma sonrası kimyası. "Çapraz bağlanma" terimi, Şekil 1.5'te kükürt ile vulkanize edilmiş ağlar için şematik olarak gösterildiği gibi çeşitli kimyasal yapıları içerir. Mono, di ve polisülfid çapraz bağlar arasındaki ayrım önemlidir, çünkü çapraz bağların polisülfid uzunluğu, dağılımı, termal kararlılığı ve dolayısıyla vulkanizatların nihai özelliklerini etkiler. Şekil 1.5'de görüldüğü gibi, kimyasal çapraz bağlara ilaveten, vulkanizasyon sırasında oluşan halkalı kükürt, sarkıt hızlandırıcılı kükürt, komşu çapraz bağlar ve ana zincir modifikasyonları gibi ek kimyasal yapılar ise kauçuğun özelliklerini kötü yönde etkilediği için istenmez [36].



Şekil 1.5. Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunda karşılaşılan çeşitli kimyasal yapılar

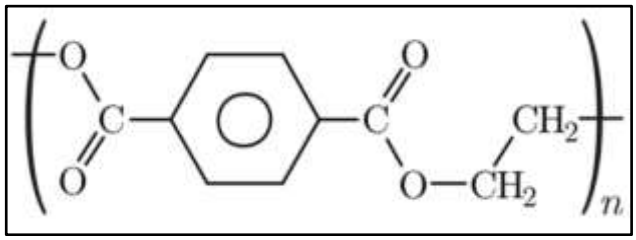
Şekil 1.5'de; (a) kükürt çapraz bağlarını (y=1 mono, y=2 di ve y>2 polisülfidik çapraz bağ) (b) karbon-karbon çapraz bağını; (c) sarkıt hızlandırıcılı kükürdü, burada x

hızlandırıcı kısımdır; (d) halkalı kükürdü ve (e) ortak olefin zincirlerinde birleşim noktalarına sahip olan komşu çapraz bağı göstermektedir [37].

1.8. Takviye Edici Elyaflar

Elyaflar yük transfer bölgeleri gibi davranarak malzemeyi dış etkilerden koruyan, matris içindeki ana yükü taşıyan elamanlardır.

Poliester elyaf, özellikle poli(etilen tereftalat) (PET), dünya çapında üretilen en yüksek hacimli sentetik elyaftır. Poliester elyaflar asit ve alkol arasındaki kimyasal reaksiyondan elde edilir. 2002 yılında 21 milyon metrik ton üretim ile sentetik elyaf üretiminin %58'ini oluşturmuştur. PET'in kimyasal yapısı Şekil 1.6'da gösterilmiştir [38]. Poli(etilen naftalat) (PEN); poli(bütilen tereftalat) (PBT); poli(propilen tereftalat) (PPT); ve poli(laktik asit) (PLA); termotropik Poliester (sıvı kristalin polimer (LCP)) gibi diğer Poliesterler ise ticari olarak elyaf formunda üretilirler. Ayrıca, Poliester elyaflarla ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [38-41]. Poliester; giyim ve ev eşyaları, endüstriyel kumaşlar, bilgisayar ve kayıt bantları ve elektrik yalıtımı gibi birçok ürünün üretiminde kullanılmaktadır. Poliester elyaflar yüksek modüle ve yüksek çekme dayanımına sahip olduğu için lastik için en önemli güçlendirici malzemedir. Ancak, Poliester'lerin lastik için güçlendirici bir ajan olarak kullanılmalarında iki önemli problem ortaya çıkmaktadır. Bunlardan ilki, Poliester kimyasal olarak oldukça inert bir malzemedir ve bundan dolayı özellikle diğer elyaflar ile kıyaslandığında kauçuğa yapışma seviyesi oldukça kısıtlıdır. Diğer problem ise, ısı etkisi altında büzülmeye (shrinkage) uğramasıdır.

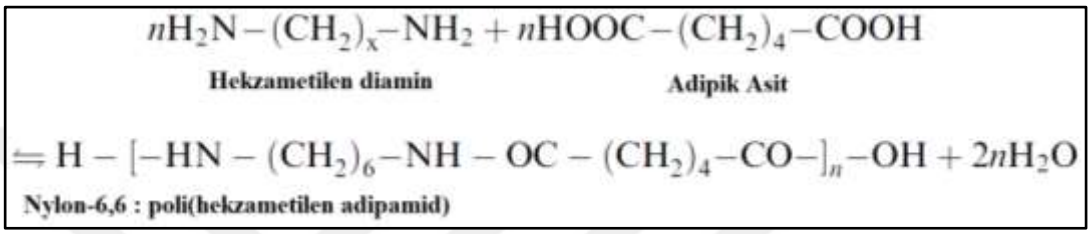


Şekil 1.6. PET'in kimyasal yapısı

Bir diğer yapay lif türü ise yapısında amit bağı bulunduran ve geleneksel olarak "Naylon" adıyla anılan poliamit liflerdir. 1938 yılında Du Pont de Nemours & Company'de tarafından bulunmuştur. Naylon 6,6, Naylon 6, Naylon 6,10, Naylon 3 ve Naylon 4 gibi birçok türevi bulunmaktadır. Naylon 6,6 genellikle kuşağın çevresinde

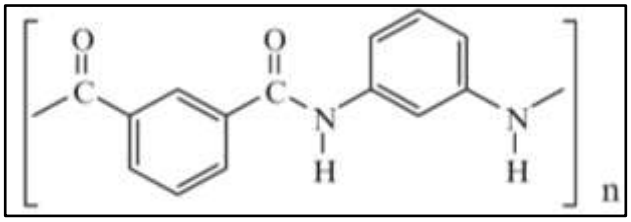
veya üzerinde üst kat olarak kullanılır. Poliester ile kıyaslandığında kauçuk ile yapışma özellikleri daha iyidir. Yapısında bulunan hidrojen bağı gibi kuvvetli ikincil etkileşimlerden dolayı yüksek bir erime sıcaklığına sahiptir. Bununla birlikte, yüksek mukavemete, sürtünme direncine sahip olmakla birlikte giyim, halı, ip ve halat gibi birçok uygulama alanına sahiptir.

Naylon 6,6, veya bir diğer ismiyle poli(hekzametilen adipamid), adipik asit ve hekzametilen diaminin polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilir (Şekil 1.7) [26].



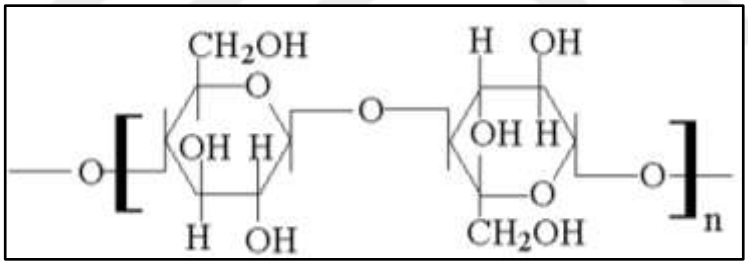
Şekil 1.7. Naylon 6.6'nın elde ediliş reaksiyonu

Aramid elyaf aromatik poliamit elyaf grubunda yer alan yüksek oranda kristalin bir elyaftır. Diğer takviye edici elyaflar ile kıyaslandığında en düşük yoğunluğa ve en yüksek kopma dayanımı değerine sahip olan elyaftır. En çok kullanılan Aramid elyaf, Kevlar ticari adıyla bilinen poli(p-fenilen teraftalamit)'dir. Kimyasal yapısının %85'ini, aromatik halkaya bağlı durumda bulunan amid grupları oluşturur (Şekil 1.8). Amid grubu ve aromatik halka arasındaki bağlantılı zincir, rijitliği arttırırken aynı zamanda diğer elyaflardan daha iyi kimyasal dayanımı ve termal kararlılığı malzemeye kazandırır. Bu sayede Aramid'in bozunma sıcaklığı 550°C'ye kadar yükselir. Elyaf yönlendirme işlemi süresince Aramid moleküllerinin çoğu filament ekseni yönünde yönlenir. Komşu moleküllerin arasında oluşan zayıf hidrojen bağları molekülleri elyaf ekseni boyunca birlikte tutmaktadır. Ayrıca, yanal eksende moleküller arası van der Waals kuvvetleri mevcuttur ve bu kuvvetler nedeniyle filament oldukça anizotropiktir ve uzunlamasına sahip olduğu mekanik ve fiziksel özellikler radyal eksene oranla daha iyidir. Yüksek mukavemet ve modül özelliği gösteren Aramid, oldukça yüksek vibrasyon sönümleme katsayısına ve düşük termal iletkenliğe sahiptir [42-43].



Şekil 1.8. Aramid'in kimyasal yapısı

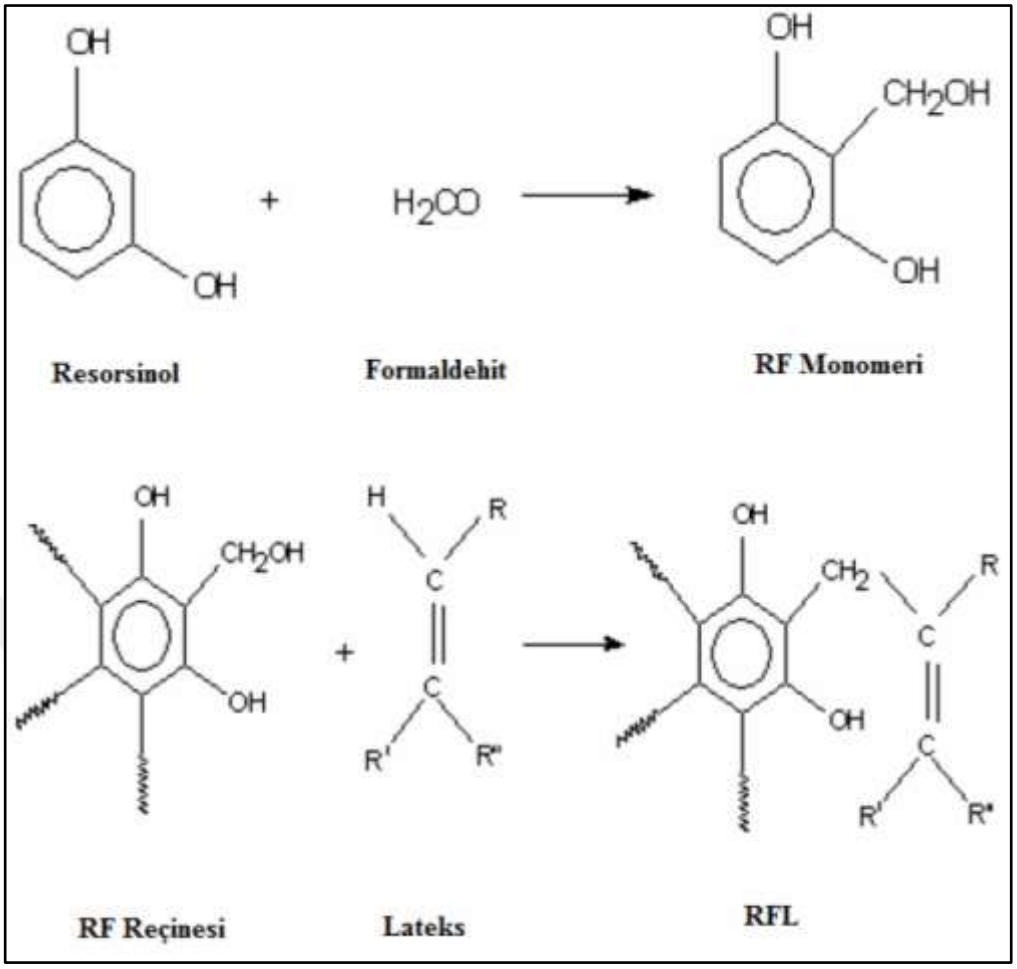
Rayon (selüloz asetat), ilk sentetik elyaftır ve kimyasal olarak pamuğa benzer. Kimyasal benzerlik bulunsa da üretiminde kullanılan yöntemler Rayon'un özelliklerini farklılaştırmaktadır. Rayon aynı zamanda asetat veya rejenere selüloz elyaf olarak da bilinmektedir. Rayon'un yapısı selüloz molekülünün anhidroglukoz birimlerinden oluşur (Şekil 1.9). Endüstride kullanılan sürekli Rayon elyafı kâğıt hamuru (wood pulp) veya pamuk linteri gibi oldukça yüksek selülozik yapılardan oluşur. Rayon da Aramid de olduğu gibi yüksek oryantasyon derecesine sahiptir. Rayonun ısıl direncinin yüksek olması ve kauçuklar ile daha iyi yapışma göstermesi Rayon'un daha geniş uygulama alanlarında kullanılmasının sağlamaktadır. İçerdiği hidrofilik gruplar ise Rayon'un neme karşı hassas olmasına neden olmaktadır [42-44].



Şekil 1.9. Rayon'un kimyasal yapısı

1.9. Resorsinol Formaldehit Lateks (RFL)

Önceki bölümde bahsedilen elyafların çoğu kimyasal yapıları gereği oldukça polar elyaflardır. Bu nedenle, herhangi bir yardımcı ajan olmadan apolar yapıdaki doğal kauçuk ile kullanıldığında iyi yapışma sergileyememektedirler. Kauçuk matris ile yapışmalarını iyileştirmek amacıyla, elyaflar pişirme öncesinde resorsinol formaldehit lateks (RFL) ile kaplanmaktadırlar. Resorsinol formaldehit reçinesi ve lateksin emülsiyon hali olan RFL ilk kez 1930'lu yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. RFL iki aşamada hazırlanmaktadır; ilk olarak, sulu resorsinol çözeltisi ve formaldehit karıştırılarak oda sıcaklığında bekletilir, ardından reçine çözeltisi su-lateks karışımına eklenir (Şekil 1.10) [45].



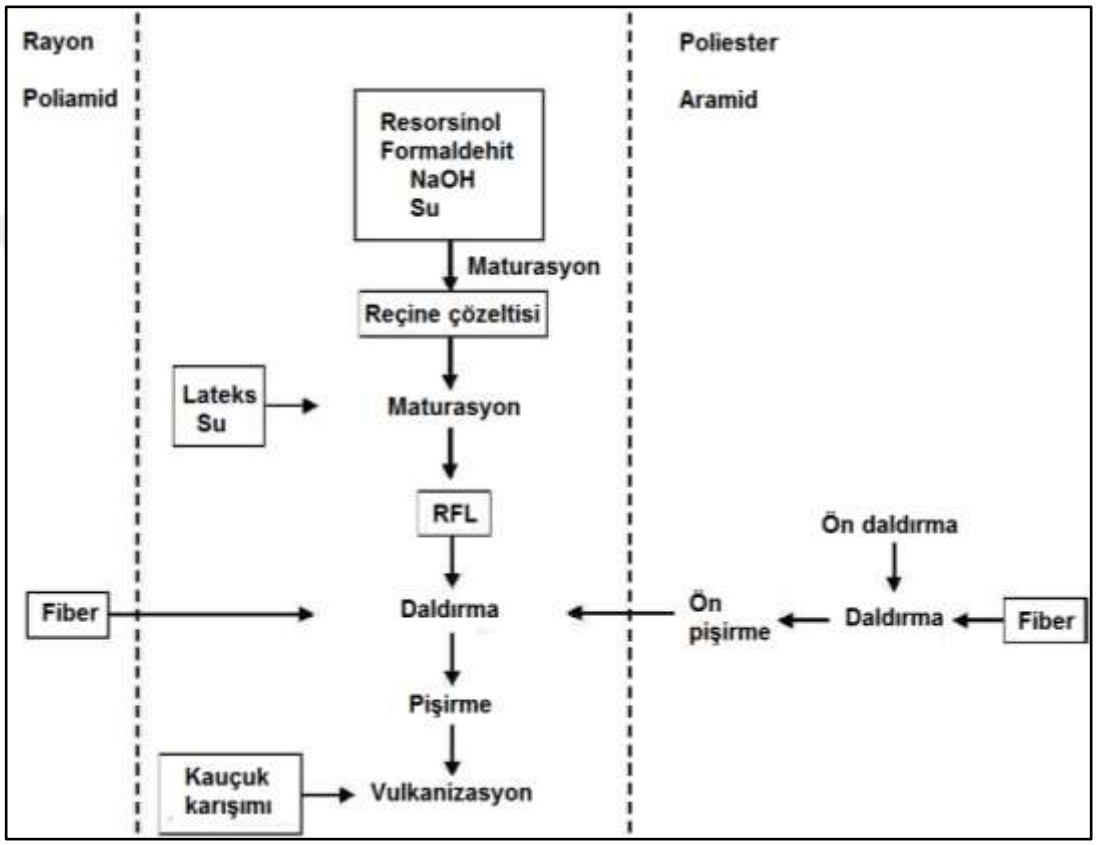
Şekil 1.10. RFL'in kimyasal yapısı

RFL'in yapısında bulunan lateks, kauçuk matris ile etkileşerek vulkanizasyon sırasında reaktif bölgeleri oluştururken, resorsinol formaldehit kısmı ise polariteyi arttırır ve elyaf ile etkileşime girer. En yaygın kullanılan lateks stiren-bütadien-vinilpridin terpolimerinden oluşan latekstir. Uygulama sırasında elyaf, RFL karışımına daldırılır, daha sonra kurutulur ve optimum sıcaklık ve zamanda pişirilir. Şekil 1.11'de, elyafların RFL ile kaplanmasında izlenen yol gösterilmektedir [45-47].

RFL sahip olduğu düşük viskozite nedeniyle pişirme işleminin başında elyafın tüm yüzeyinin ıslanmasını sağlarken, pişme işleminin sonunda çözünmez hale gelir. Bu şekilde üç boyutlu matris oluşturan RFL, elyafa gerekli olan yorulma ve ısıl dayanımı kazandırır [48].

RFL'in yapısında bulunan formaldehit tüm canlılar için oldukça toksiktir. Örneğin, 30 ml'lik %37 formaldehit yüzdesine sahip bir solüsyona maruz kalan yetişkin bir insanın ölümüne sebep olabileceği bilinmektedir. Solüsyon halindeki formaldehit oldukça

aşındırıcıdır ve yutulması söz konusu olduğunda özellikle yemek borusu, gırtlak ve mide gibi organlarda tahrişe neden olmaktadır [49]. Bu nedenle, kabul edilebilir formaldehit seviyesinin giderilmesine yönelik çalışmalar yaygınlaşmıştır. Dünya genelinde Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Kanser Araştırma Ajansı (IARC) gibi birçok kuruluş formaldehiti kanserojen olarak sınıflandırmaktadır. Avrupa'da 2007'den bu yana formaldehitin kullanımı kısıtlanmıştır [50].



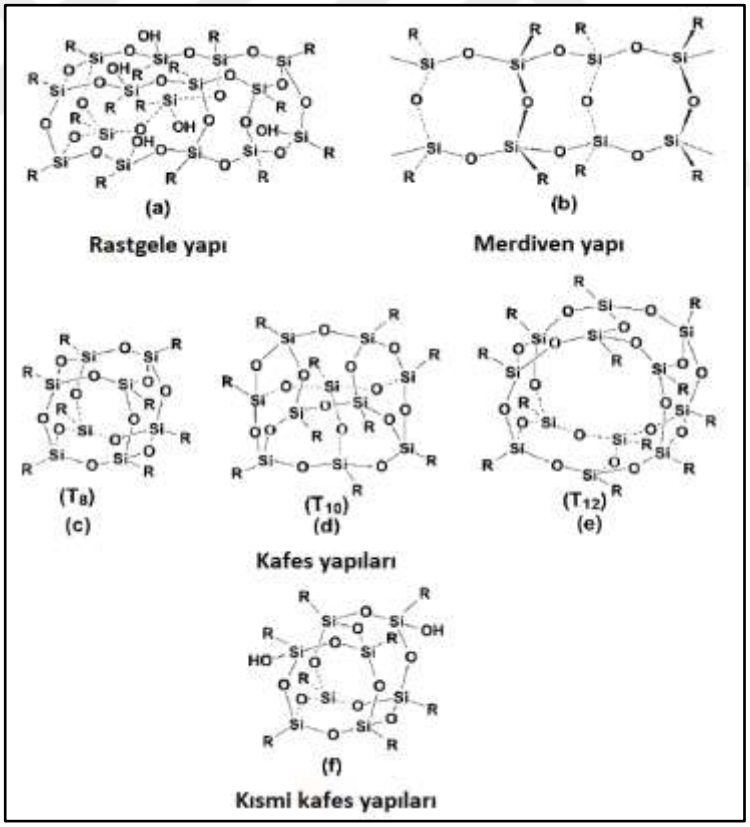
Şekil 1.11. Çeşitli elyafların RFL ile muamele işleminin şematik gösterimi

Yukarıda ifade edilen bilgilerden de görüleceği üzere; RFL'nin çevreye olan zararlarına ilave olarak, RFL çözeltisi hazırlarken çok sayıda kimyasal madde kullanılmakta ve bu işlemler uzun bir zaman almaktadır. Bununla birlikte, RFL çözeltisi hazırlandıktan sonra elyafların yüzeyinin RFL ile kaplanması işleminde pek çok faktör göz önüne alınmak durumundadır. Özetle, elyafların yüzeylerinin RFL ile kaplanması işlemi ciddi çevresel problemler yaratmanın yanında zaman alıcı ve maliyetli bir işlemdir.

1.10. Poli (Hedral Oligomerik Silseskuiokzan) (POSS)

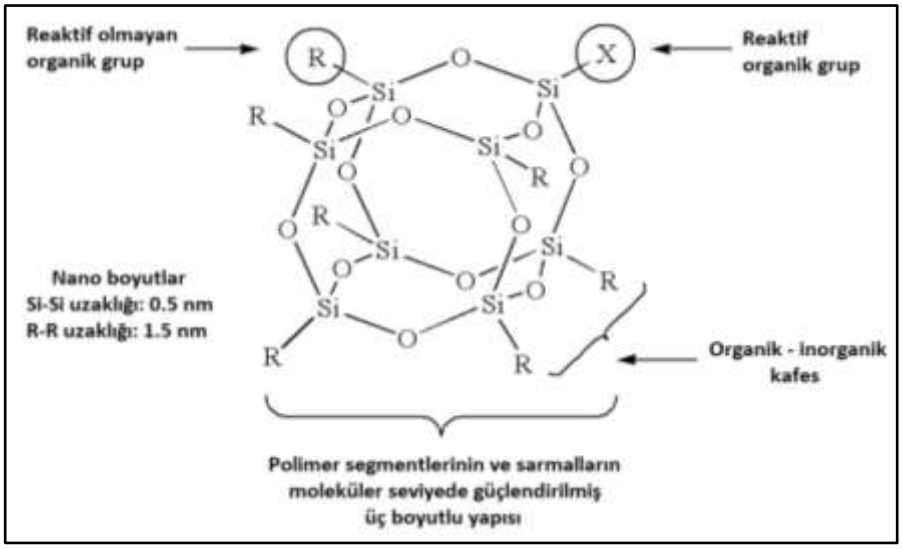
POSS'lar ampirik formülleri $RSiO_{1,5}$ olan yapılardır ve formüllerinde bulunan R grubu hidrojen veya alkil, alkilen, arilen ya da bunların organofonksiyonel türevlerini ifade etmektedir. Bu malzemeler; rastgele, kafes, merdiven ve kısmi kafes yapı gibi farklı yapılarda bulunabilirler. Şekil 1.12'de farklı silseskuiokzan yapıları gösterilmektedir [51].

POSS'lar moleküler boyutları yaklaşık olarak 1–3 nm olan küresel şekilli, silika (SiO_2) ve silikon (R_2SiO) arasında, hibrit yapılardır. Bununla birlikte, herhangi bir POSS molekülü diğer dolguların aksine, polimerler, biyolojik sistemler veya yüzeyler ile uyum sağlayabilecek organik gruplar içerir. Geleneksek kullanılan organik bileşiklerin aksine, kokusuz ve çevre dostudurlar. Bununla birlikte, herhangi bir uçucu organik bileşik içermezler [51-53].



Şekil 1.12. Farklı silseskuiokzan yapıları

POSS'lar çok fonksiyonlu özelliklere ve silikon ve oksijenden oluşan inorganik kafes yapısına sahiptirler. POSS üzerinde bulunan organik fonksiyonel gruplar ve kimyasal yapısı Şekil 1.13'te gösterilmektedir.



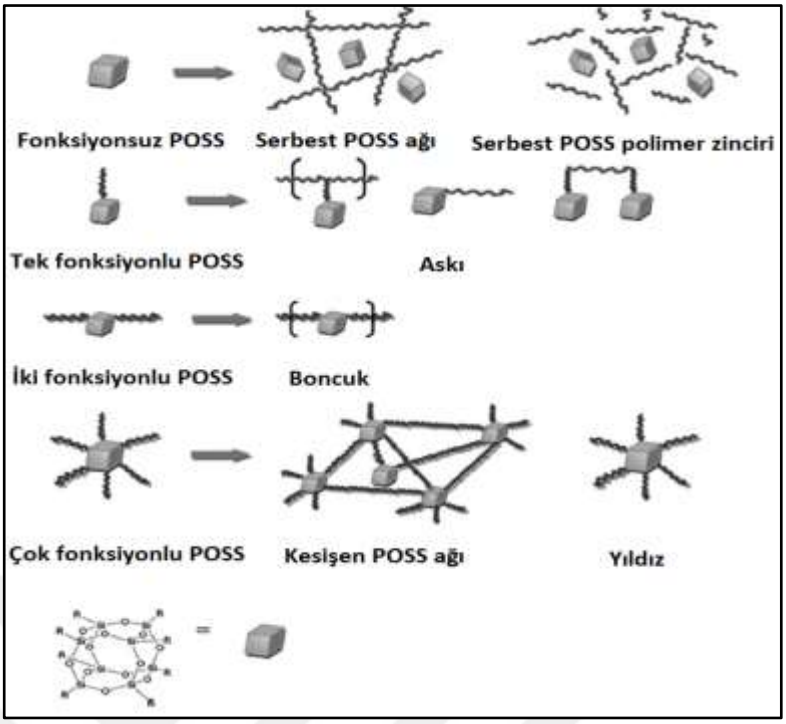
Şekil 1.13. POSS molekülünün kimyasal yapısı

POSS'un inorganik yapısı molekül geometrisinde bulunan Si atomlarından kaynaklanır ve POSS'un rijit bir karakter kazanmasını sağlar. R grupları ise POSS'un polimerler ile birlikte kullanıldığında uyumluluğunu ve ayrıca çözünürlüğünü belirler. Reaktif organik gruplar olan X grupları ise malzemenin reaktivitesini belirler. Bu gruplar farklılık göstermekle birlikte, genellikle X grubu hidroksil, siyanat, asetat, peroksit, amin, olefin, metakrilat, epoksi, karbonat, sülfonilklorür, izosiyanat, karbonilklorür ve R grubu ise sıklıkla siloksi, hidrojen, halkalı, lineer alifatik ya da aromatik gruplardan oluşmaktadır [54]. Reaktif grupların fonksiyonelliği; sülfonasyon, hidrosilasyon, kondenzasyon, eterifikasyon, esterifikasyon, imidasyon, aminasyon gibi reaksiyonlar üzerinden belirlenir [55].

POSS çoğunlukla kondenzasyon reaksiyonuyla ve sol-jel yöntemi ile $XSiY_3$ monomerinden sentezlenir. Burada X metil, vinil ya da fenil gibi kimyasal olarak kararlı maddeyi; Y ise klorür, alkoksil veya hidroksil gibi yüksek reaktiflik gösteren malzemeyi göstermektedir. POSS'un sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir [52,56,57].

$$NXSiY_3 + 1{,}5Nh_2O \rightarrow (XSiO_{1,5})n + 3nHY$$

POSS taneciklerinin matris içindeki boyutu ve dağılımı moleküller arası etkileşimlerin kuvvetine ve şekline bağlı olarak değişir. Bu parçacıklar; aşılama, polimerizasyon ve yüzeye bağlama gibi farklı yöntemlerle matrise bağlanabilmektedirler. Şekil 1.14'te çeşitli polimer/POSS nanokompozit yapıları gösterilmektedir [52,53].



Şekil 1.14. Çeşitli polimer/POSS nanokompozit yapıları

Polimer matris içinde moleküler seviyede dağılarak polimerler için takviye edici özellikler sağlayan POSS parçacıkları, nano boyuttaki şekilleri ve boyutları sayesinde polimer zincirinin hareketliliğini moleküler seviyede kontrol ederek takviye edildikleri matrise benzersiz özellikler sağlarlar. Bunun yanı sıra, polimer matrisle uyumlu olabilecek uygun POSS nanotaneciklerinin kullanımının, nihai ürünün kullanım sıcaklığını, oksidasyon direncini ve mekanik özelliklerini iyileştirme potansiyeli bulunmaktadır [51,53,58].

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, maliyetli, zaman alıcı ve toksik olması nedeniyle çevre kirliliğine neden olan RFL daldırma yöntemini bertaraf etme potansiyeli bulunan, tamamıyla çevre dostu olan ve polimerik kordların kauçuk matrise yapışmasını artırma potansiyeli olan yeni nesil bir malzeme kullanılmıştır. Bu noktadan hareketle, ısıl kararlılığı ve takviye edici elyaflara yapışma özelliği arttırılmış doğal kauçuk formülasyonları geliştirilmiştir. Bu noktadan hareketle, doğal kauçuğun ağ yapısına kimyasal bağlar ile katılabilecek, yeni nesil nano takviye malzemesi olan poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS)'lar kullanılmıştır. POSS'lar direk hamur hazırlama aşamasında sisteme ilave edildiği için, RFL'de kullanılan ek daldırma prosesi ortadan kaldırılmış ve böylece, çevre dostu ürünler elde edildiği gibi, zamandan ve maliyetten de ciddi kazançlar sağlanmıştır.

1.11. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

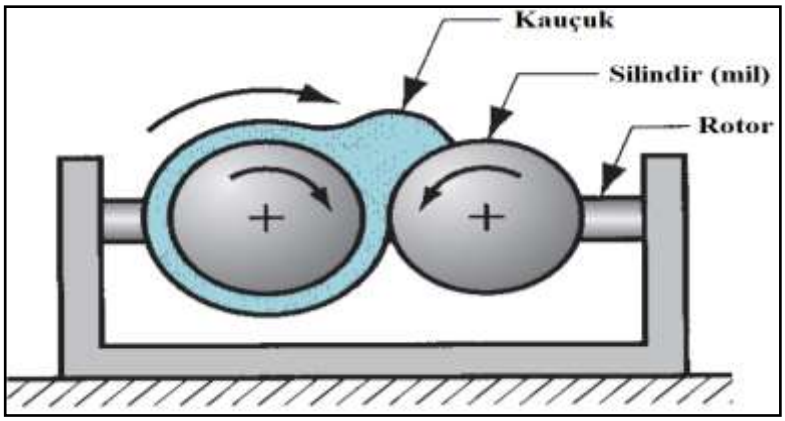
1.11.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler

Bu bölümde, yüksek lisans tez çalışması kapsamında NR temelli hamurların hazırlanmasında kullanılan cihazlar hakkında genel bilgiler verilmiştir.

1.11.1.1. Çift silindirli mil

Çift silindirli mil, kuru kauçuk, katı kauçuk ve diğer malzemelerin (örneğin, yumuşatıcılar, dolgu maddeleri, renk için pigmentler, vulkanize edici ajanlar, katkı maddeleri) birlikte karışmasını sağlamaktadır. Karıştırma sırasında açık çift silindirli mil su ile soğutulmalı ve 1.2:1 ila 1.4:1 sürtünme oranları kullanılmalıdır.

İç karıştırıcılar ise (bamburi), işgücü, güç ve üretim maliyetlerinden tasarruf etmek için daha büyük ölçekli hamurların üretimi için ticari olarak yaygın şekilde kullanılırlar [59,60]. Şekil 1.15'te çift silindirli açık mil gösterilmiştir [61]. Kauçuk lateksi karıştırmak için, ham latekse eklenen bileşikler emülsiyonlar veya dispersiyonlar formunda olmalıdır [59].

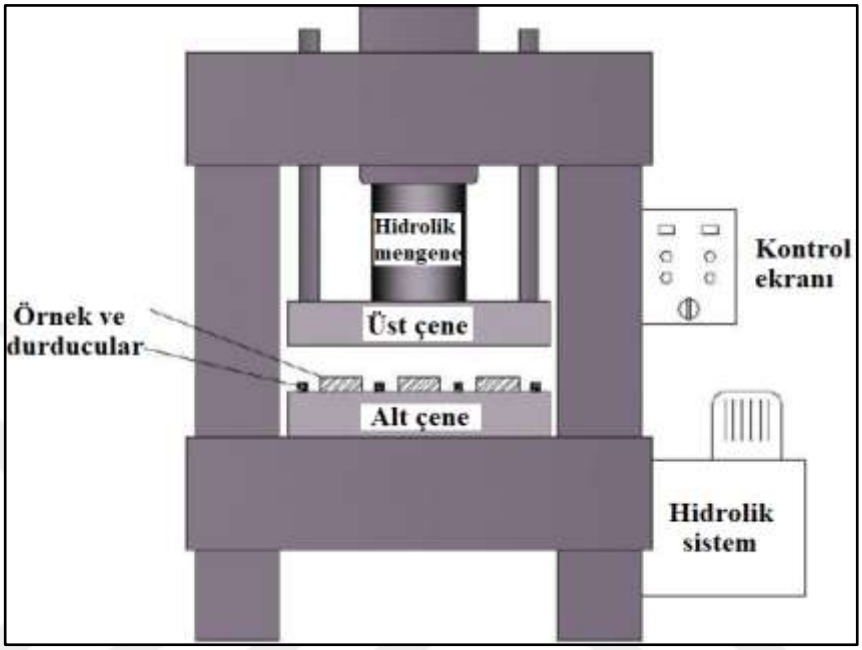


Şekil 1.15. Çift silindirli mil

1.11.1.2. Sıcak pres

Hidrolik sıcak pres (Şekil 1.16) hem şekil verme hem de ısı ile polimerlerin çapraz bağlaması amacıyla kullanılabilen bir ekipmandır. Tüm polimerik (termoplastikler, termosetler ve elastomerler) malzemeler için kullanılabilirdir. Elastomerler için özellikle vulkanizasyonun gerçekleşmesi amacıyla kullanılır. Numune pişirilmeden önce, ilk olarak plakalar pişirme sıcaklığına getirilir ve sıcaklık sabitlenene kadar

beklenir. Daha sonrasında kauçuk plakalar arasına yerleştirilir ve pişirme süresi boyunca belirlenen basınç altında pişirilir. Pişirme süresi sonunda plakalar arasından alınan örnek su içine konularak ya da soğuk bir metal yüzeyin üzerine konularak oda sıcaklığına gelmesi sağlanır [62,63].



Şekil 1.16. Hidrolik sıcak pres

1.11.2. Karakterizasyon yöntemleri

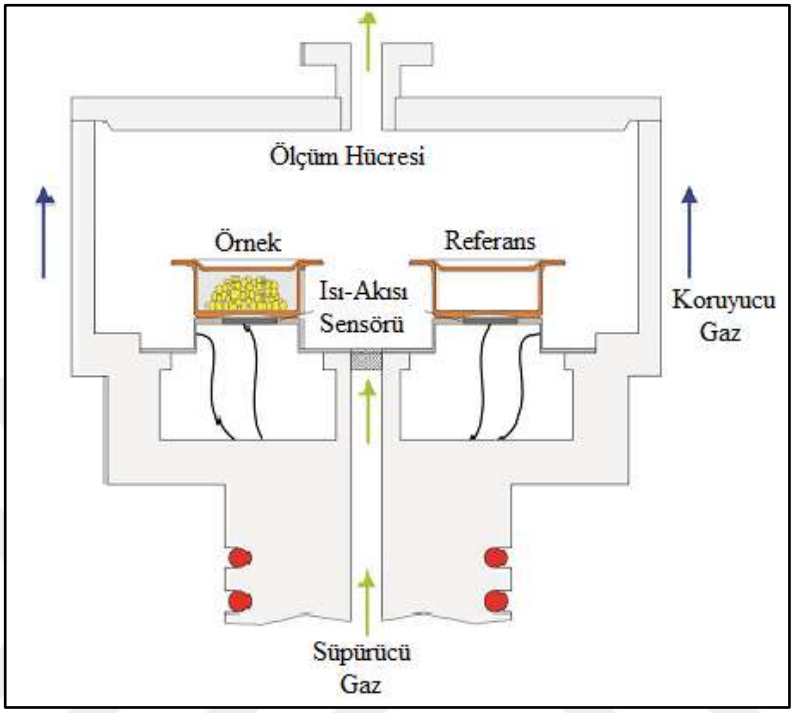
Bu bölümde, yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan NR temelli hamurların karakterizasyonunda kullanılan cihazlar hakkında genel bilgiler verilmiştir.

1.11.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), ısı kapasitesinin (C_p) sıcaklıkla değişimini referans ve numune arasında kontrollü bir sıcaklık taraması ile inceleyen bir termal analiz yöntemidir. DSC ile malzemenin entalpi değişimi (ΔH) ile birlikte, camsı geçiş (T_g), kristallenme (T_c), erime (T_m) termal bozunma ve çapraz bağlanma sıcaklığı ($T_ç$) belirlenebilir [64,65].

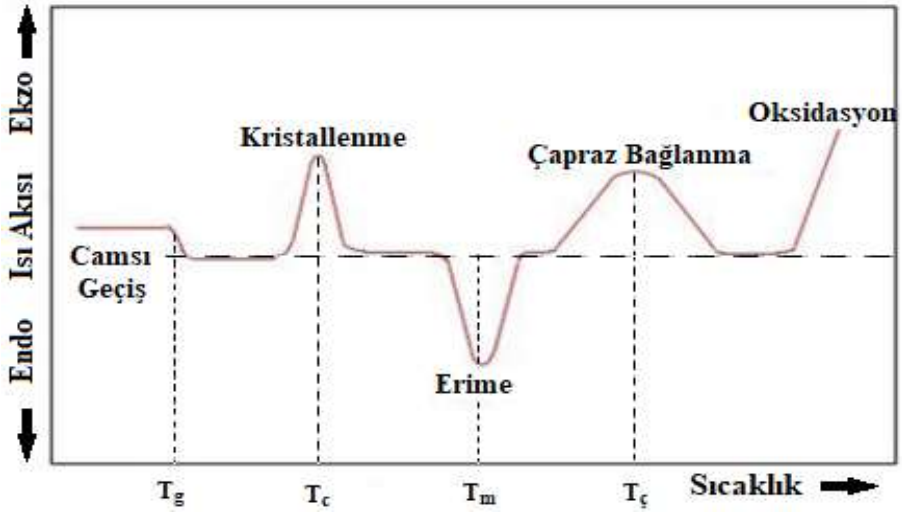
Bir DSC hücresinin iç kesit alanı Şekil 1.17'de verilmiştir. DSC'de boş alüminyum kabın (DSC pan) konulduğu referans haznesi ve kütlesi bilinen örneğin bulunduğu alüminyum kabın konulduğu hazne olmak üzere iki hazne vardır. Bu iki hazne de

istenilen sıcaklığa, istenilen ısıtma hızında ısıtılır ve/veya soğutulur. Örnek ve referans arasında oluşan sıcaklık farkı, örneğin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla veya daha az ısı uygulanarak giderilmeye çalışılır [66].



Şekil 1.17. DSC hücresinin kesit alanı

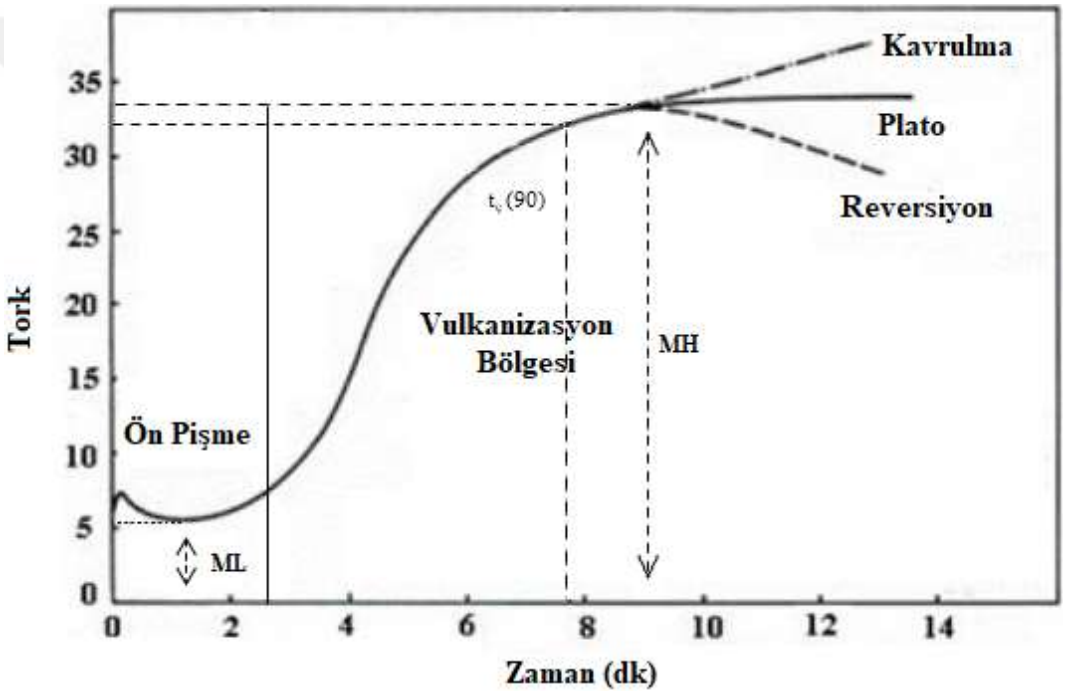
Analiz sırasında örneğe aktarılan ısı akısı referansa aktarılandan fazla ise (endotermik) pozitif bir sinyal elde edilir. Daha az olduğunda ise (ekzotermik), negatif bir sinyal elde edilir [66]. DSC termogramından elde edilen ısıl geçişler Şekil 1.18'de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. DSC termogramından elde edilen termal geçişler

1.11.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR)

Kauçuk karışımlarının pişme sürelerinin belirlenmesi için döner kalıp reometresi kullanılır (MDR). Reometre testi sonunda karışımlara ait standart pişme eğrileri elde edilir. Reometre, kauçuk karışımının pişirme esnasındaki akma davranışını ölçerek aynı zamanda reometre eğrisi veren ve kauçuğun pişme karakteristiklerinin değerlendirilmesini sağlayan bir cihazdır. MDR karışıma istenen sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulayarak, çapraz bağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak tork değerindeki (dönme momentindeki) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir [67]. Standart bir pişme eğrisi Şekil 1.19'da gösterilmektedir.



Şekil 1.19. Standart pişme eğrisi

Pişme eğrisinden elde edilen minimum tork değeri (ML), karışımın viskozitesiyle ilgilidir. Zamanla kauçuk vulkanize olmaya başlar ve elastik hale gelirken tork değeri yükselir. t_{S2} ise karışımın ön pişme (scorch) süresini gösterir. Eğrinin platoya ulaşması pişmenin tamamlandığını ve oluşabilecek çapraz bağların tamamının oluştuğunu gösterir. Bu nokta karışımın maksimum tork değerini (MH) gösterir. Bazı kauçuk karışımları uzun süre ısıtıldıklarında reversiyon meydana gelebilmektedir. Bu durumda zincir kesilmesi veya çapraz bağların kırılması daha baskın hale gelerek karışımın maksimum torka ulaşmasının ardından eğride bir düşüş gözlenir. Kükürtlü sistemlerde ise karışımlar uzun pişme sürelerinde kavrulma (marching cure) olarak

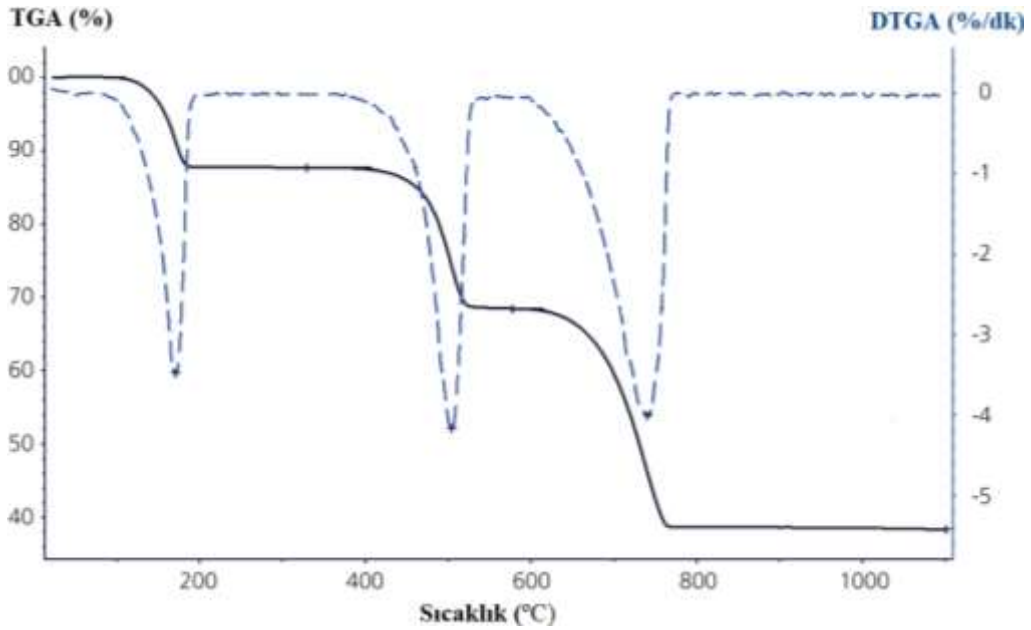
tanımlanan torkta artış gösterebilmektedirler. Bu durum, karışımın başlangıçta polisülfidik bağlara sahip olduğunda göstermektedir. Artan pişme süresiyle bu bağlar kırılabilir ve yerine daha kısa olan monosülfidik ve disülfidik çapraz bağlar oluşabilir. Dolayısıyla vulkanizattaki çapraz bağ yoğunluğu ve modül artar [68].

Test bitiminde MH ve ML değerlerine karşı gelen süreler arasında yer alan ve kauçuklarda pişme süresi olarak değerlendirilen, çapraz bağlanmanın %100'ünün gerçekleştiği süre (t_{100}) hesaplanarak karışımlar pişirilir.

1.11.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termo gravimetrik analiz (TGA), malzemenin kontrollü bir şekilde ısıtılması sırasındaki ağırlık kaybının sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülerek yorumlandığı bir tekniktir [69]. Sabit hızda (sıcaklık/zaman) sıcaklığın fonksiyonu veya sabit sıcaklıkta zamanın fonksiyonu (izotermal veya statik termogravimetri) olarak TGA'da örneğin ağırlık kaybı iki şekilde ölçülür [70]. TGA yaygın olarak malzemelerin ısıl kararlılıklarının değerlendirilmesi, kompozisyonun analizi ve dekompozisyon modellerini kullanarak polimerleri tanıma amacıyla kullanılır [66].

TGA'da analizi yapılacak numune fırın içindeki teraziye (microbalance) yerleştirilir. Ardından fırın kontrollü bir şekilde ısıtılır. Sıcaklık artışıyla beraber örneğin ağırlığı sistem tarafından ölçülerek veriler bir bilgisayara kaydedilir [66].



Şekil 1.20. TGA termogramı

Analizin sonunda TGA termogramı elde edilir. Elde edilen bu termogram ısıl bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık ve bozunma hızı hakkında kantitatif bilgiler sunar. Klasik bir termogramda, örneğin ısıl kararlılığı ile orantılı olarak meydana gelen bozunma reaksiyonlarının neden olduğu ağırlık kayıpları görülebilmektedir (Şekil 1.20) [66].

1.11.2.4. Çekme testi

Malzemelerin çekme, sıkıştırma gibi dış etkenler sonucunda gösterdikleri tepkileri incelemek ve bu şekilde malzemenin mikro yapısı veya morfolojisinin fonksiyonu olan mekanik özelliklerini anlamak için uygulanan test yöntemidir. Çekme cihazı sabit alt çene, hareketli üst çene ve ekstansometreden oluşur.

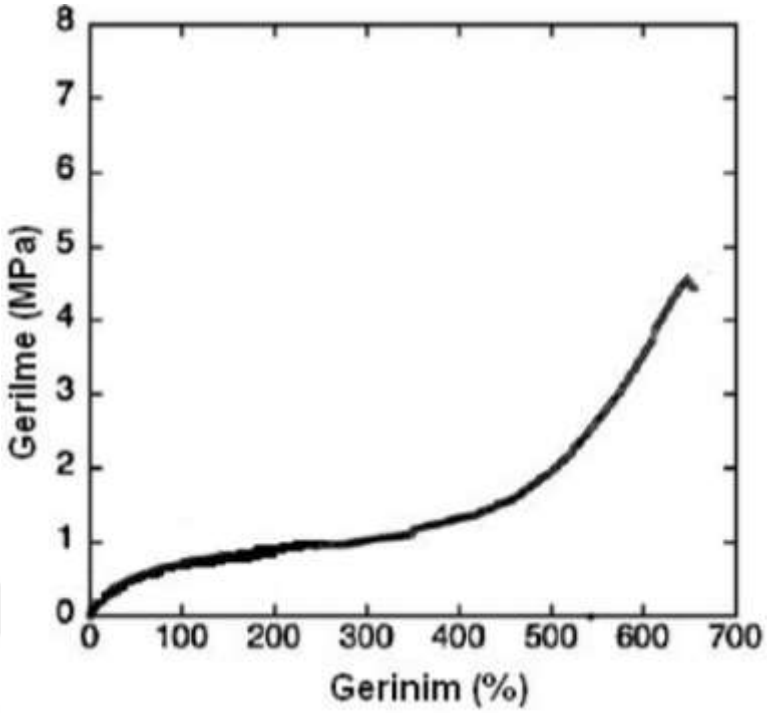
Çekme testinde standartlara göre hazırlanmış papyon örnek, çekme cihazının iki çenesi arasına yerleştirilir. Örnek sabit deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülür. Gerilmeye karşı uzama verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülür. Çekme testi sonucunda malzemelerin çekme dayanımı, kopmada uzama değeri ve elastik modülü gibi önemli özellikleri elde edilir. Ayrıca, çekme testi esnasında gerilmenin gerinime karşı grafiğe geçirilmesiyle de malzemenin özelliklerini yansıtan gerilme-gerinim eğrileri elde edilir [71].

Kauçuklarda çekme dayanımı testi yapılırken genellikle ISO 37 ve ASTM D 412 standartları referans alınır [24]. Şekil 1.21'de örnek bir çekme test numunesi şekli verilmiştir.



Şekil 1.21. Papyon örnek

Çekme testi sonrası elde edilen eğrinin altında kalan alan, malzemenin kopana kadar absorbe ettiği enerjiyi veya başka bir ifadeyle çekme tokluğunu vermektedir. Çekme testi sonucunda elde edilen bir gerilim-gerinim eğrisi Şekil 1.22'de gösterilmektedir [59,72].



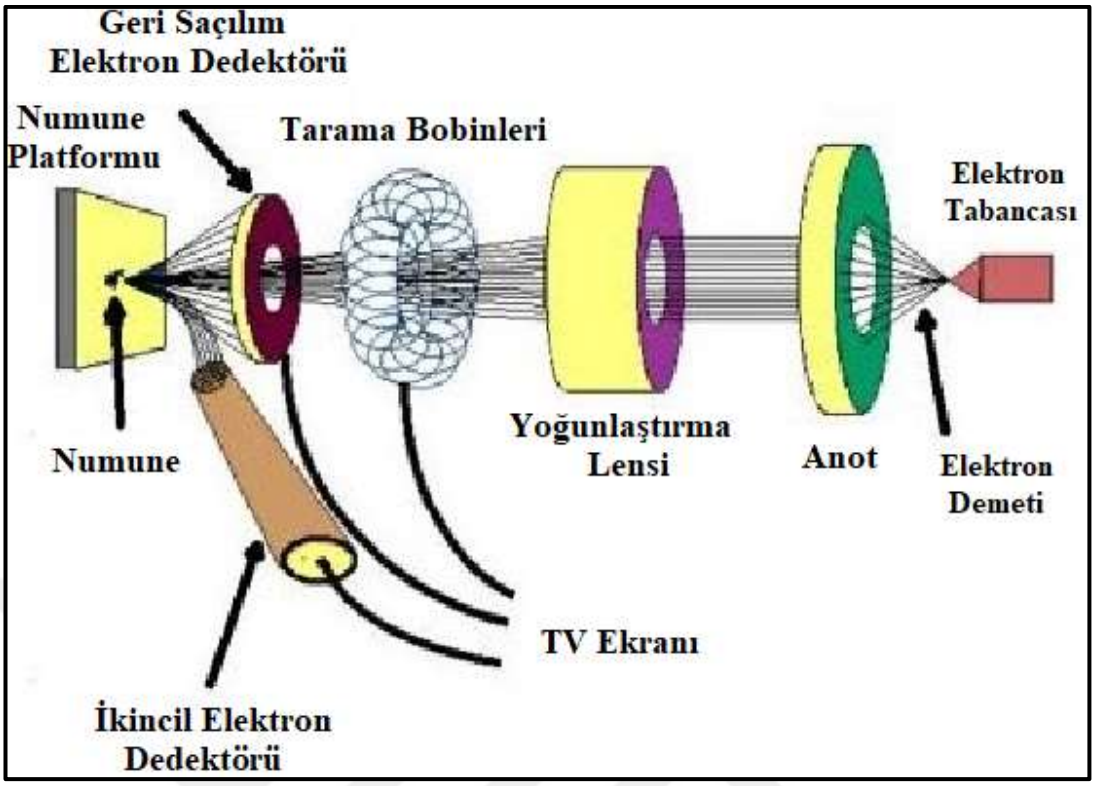
Şekil 1.22. Kauçuklar için tipik gerilim-gerinim eğrisi

1.11.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizinde vakum ortamında ve aynı zamanda elektromanyetik lenslerle inceltilen elektron demetleri örneğe gönderilir ve yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturularak malzeme analiz edilir. Elektron demetinin malzemeyle etkileşimi sonucu oluşan ışımalar ve geri yansıyan elektronlarla mikroskopta örneğe ait görüntüler oluşturulur [73,74].

SEM cihazında bulunan optik kolon içindeki elektron tabancasından çıkan elektron demeti, anottan ve numune üzerine odaklanmasını sağlayan geri saçılım elektron dedektöründen geçerek numune yüzeyine çarpar. Gelen ışın ile numune uyarılır ve oluşan ışınım dedektör tarafından sinyal olarak alınır, yükseltilir ve ikincil elektron dedektörüne geçiş için kullanılır. Bu ikincil ışın birincil ışınla senkronize edilip katot ışın tüpü üzerinde görüntü oluşturarak ekrana yansır. Böylece yüksek çözünürlüğe sahip üç boyutlu görüntüler elde edilir (Şekil 1.23) [75].

SEM'de yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler elde edebilmek için elektron ışınlarından kaynaklanan aşırı yüklenmenin yüzeyde olmaması gerekir. Bu nedenle, analizi yapılacak numunenin yüzeyi analiz öncesi kaplanır. Kaplama için iletken malzemeler (altın, karbon, paladyum vb.) kullanılır [73].



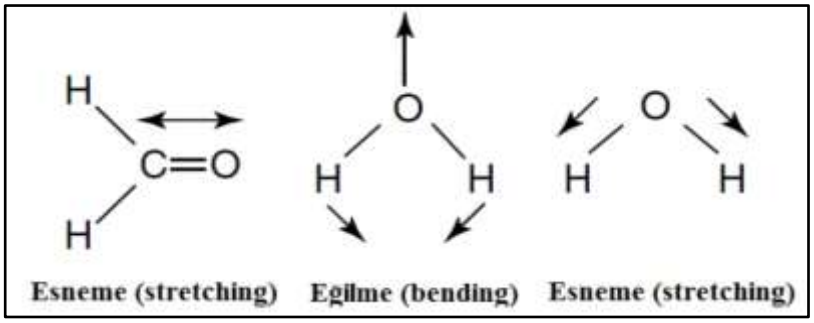
Şekil 1.23. SEM cihazının bölümleri

1.11.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

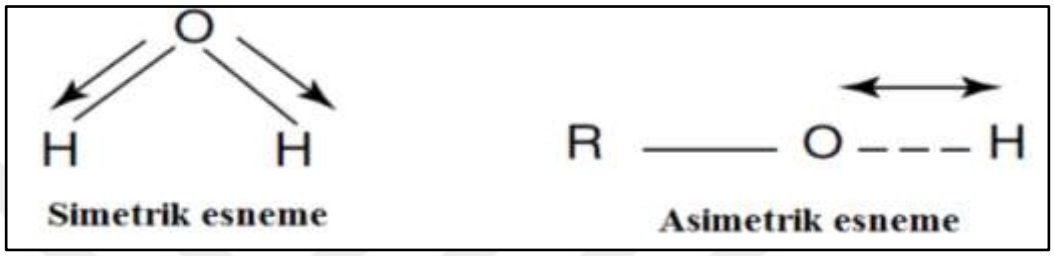
Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), moleküldeki atomların titreşimine dayanarak malzemenin iç yapısında bulunan fonksiyonel grupların türlerini tanımlamada kullanılan en etkin spektroskopik analiz yöntemidir [76].

FTIR analizinde iki atom arasında titreşim halinde bir elektriksel alan meydana gelir. Bunun nedeni moleküldeki atomların titreşirken atomlar arasındaki mesafenin devamlı büyüyüp küçülmesinden kaynaklanır. İnfrared ışınlarının elektriksel alan titreşimi ile atomlar arasındaki titreşim birbiri ile uyumlu olunca ışın madde tarafından absorplanır ve ışını absorplayan molekülün elektriksel yük dağılımı daha fazla asimetrik bir hal alır ve dipol moment artar [77].

Titreşim, bağ uzunluğundaki (esneme-streching) veya bağ açısındaki (eğilme-bending) değişimleri içerir (Şekil 1.24). Bazı bağlar düzlem içi (simetrik esneme) veya düzlem dışı (asimetrik esneme) esneyebilirler (Şekil 1.25) Esneme titreşimlerinde bağ açısı değişmezken eğilme titreşimlerinde bağ açısı değişmektedir [77,78].

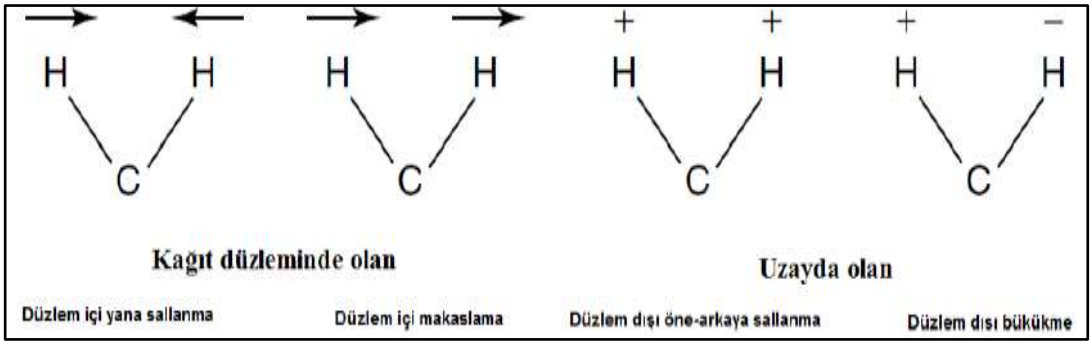


Şekil 1.24. Esneme ve eğilme titreşimleri



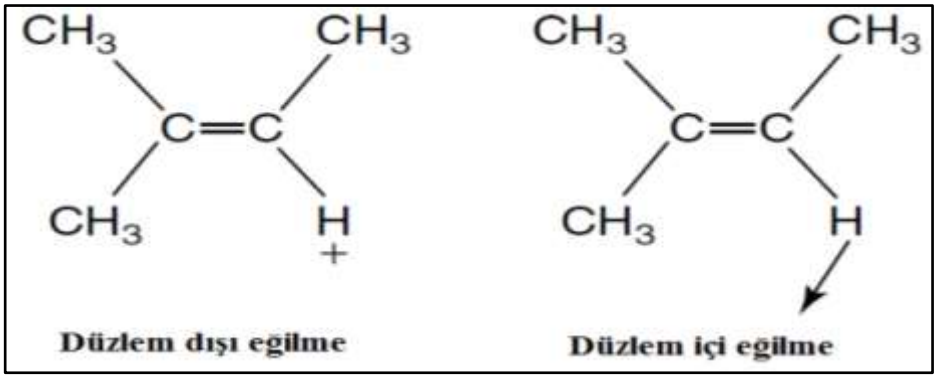
Şekil 1.25. Simetrik ve asimetrik esneme titreşimleri

Eğilme titreşimleri infrared spektrada dört farklı şekilde görülebilir. Bu titreşimler Şekil 1.26'da görüldüğü gibi düzlem içi yana sallanma (deformation), düzlem içi makaslama (rocking), düzlem dışı öne-arkaya sallanma (wagging) ve düzlem dışı bükülme (twisting) olarak bilinen kâğıt düzleminde olan ve uzayda olan titreşimlerdir [78].



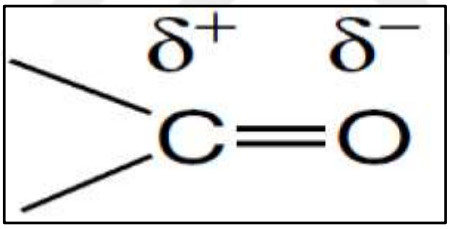
Şekil 1.26. Farkı türde eğilme titreşimleri

Bir molekülün hidrojen atomları ve karbon atomları boyunca bir düzlem tarafından kesildiği düşünülürse, hidrojen atomları bu düzlemde aynı ya da farklı yönlere hareket edebilir. Daha kompleks moleküllerde analiz daha kolay bir hal alır. Çünkü hidrojen atomu izole edilmiş gibi düşünülebilir ve molekülün rijit kısmını oluşturur. Bu durum Şekil 1.27'de gösterildiği gibi düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine neden olur [78].



Şekil 1.27. Düzlem dışı ve içi eğilme titreşimleri

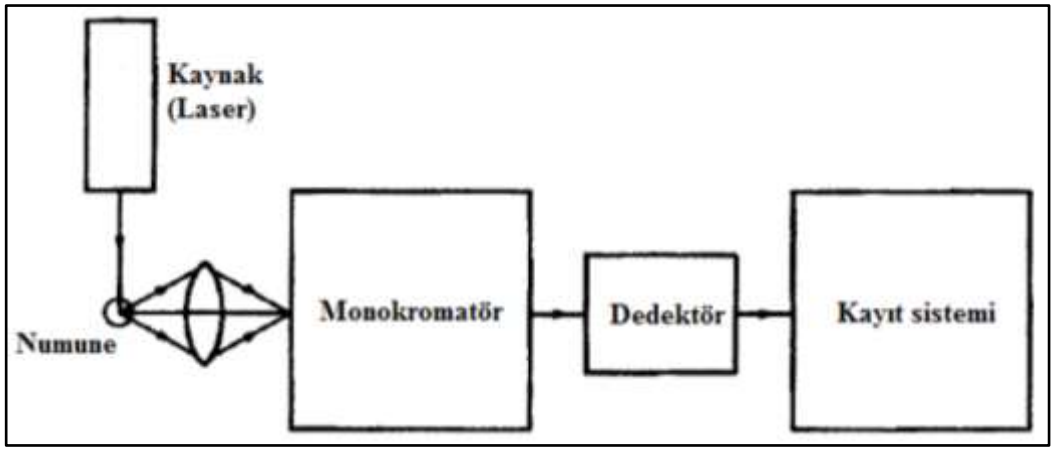
Infrared absorpsiyonuna sebep olan bir titreşim, molekülün dipol momentinde değişiklik oluşturur. Bu değişim ne kadar büyük olursa absorpsiyon bandının şiddeti o kadar büyük olur. Karbon ve oksijenin elektronegatiflikleri farklı olduğu için Şekil 1.28'de gösterildiği gibi karbonil grubu polarize bir karakter kazanır. Bu bağın esnemesi dipol momenti artırır ve dolayısıyla C=O esnemesinin şiddeti artar [78]. Homonükleer moleküller (N2, O2, Cl2 gibi) haricinde bütün maddeler infrared veya titreşim spektrumu verirler [77].



Şekil 1.28. Karbonil grubundaki dipol momenti

Numunenin içerisinden kızılötesi radyasyon geçirilir ve belirli bir aralıktaki frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenir ve böylece malzemenin kızılötesi spektrumu oluşturulur. Radyasyon frekansı moleküler titreşim frekansıyla aynıysa molekül radyasyonu absorbe eder. Buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda görülen her pike karşılık gelen frekans numunede ki moleküllerin titreşim frekanslarından birine eşittir. FTIR cihazında tüm dalga boyları örnek üzerinden dedektöre geçer. Dedektör toplam iletilen yoğunluğu ölçer. Daha sonra Fourier dönüşümü ile çeşitli dalga boylarının ayırımı gerçekleştirilir [20].

FTIR cihazında yoğunluklar dedektör tarafından işlendikten sonra çıkan veri transmitans veya absorbans olarak kaydedilir (Şekil 1.29) [77].



Şekil 1.29. FTIR cihazının çalışma prensibi

1.11.2.7. Çapraz bağ yoğunluğunun şişme ölçümleriyle belirlenmesi

Çapraz bağ yoğunluğu elastomerik malzemelerin en önemli özelliklerden birisidir. Elastomerlerin çekme dayanımı, modülü, dinamik mekanik özellikleri ve şişme derecesi gibi özellikler büyük ölçüde elastomerin çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır [79]. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi için birçok yöntem varken, solvent içinde şişme derecesinin belirlenmesi ve gerilme-gerinim eğrisinden tespiti en sık kullanılan yöntemlerdir [80–82]. İki metot da kauçuğun elastisite teorisiyle bağlantılıdır [83–85].

Şişme testinde kauçuğun ağırlığı ölçülür ve çözücü içine daldırılır. Şişme dengesine ulaşana kadar çözücü içinde bekletilir ve çözücü içinden çıkartılarak kurutulur ve tartılır. Eşitlik (1.1)'de verilen Flory-Rehner denklemi kullanılarak kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu (V_e) hesaplanır [86];

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} = \frac{-[\ln(1-\varphi)+\varphi X_1 \varphi^2]}{(V_o \varphi)^{1/3}} \tag{1.1}$$

Burada "M_c" çapraz bağlı moleküllerin ortalama molekül ağırlığını (g/mol), "ρ" örneğin yoğunluğunu (g/cm3), "V_0" kullanılan çözücünün molar hacmini (kloroform, 80,67 cm^3/mol) [87], "X_1" polimer-çözücü etkileşim parametresini (NR-Kloroform için 0,39), "φ" ise pişmiş örneğin polimerin hacim fraksiyonunu göstermektedir. "φ" Eşitlik (1.2) kullanılarak hesaplanabilmektedir;

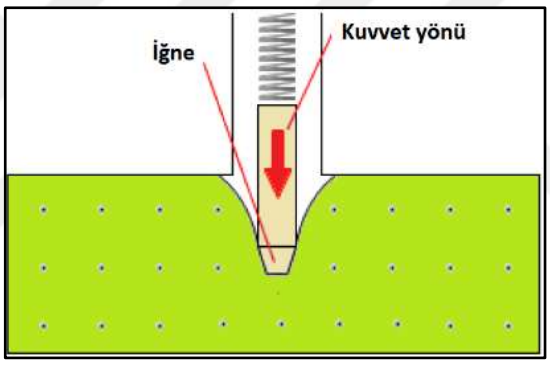
$$\varphi = \frac{\frac{W_0}{\rho}}{\frac{W_s - W_0}{\rho_1} + \frac{W_0}{\rho}} \tag{1.2}$$

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

1.11.2.8. Sertlik

Sertlik, bir malzemenin aşınmaya, çizilmeye ve delinmeye karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Başka bir ifadeyle, sertlik "bir malzemenin, daha sert başka bir malzemenin batmasına karşı gösterdiği direnç" şeklinde tanımlanabilir [88].

Sert bir iğne tarafından örneğe uygulanan deformasyona örneğin gösterdiği direnç ölçülerek hesaplanır. Eğer bir yay yardımı ile iğneye kuvvet uygulanıyorsa bu yöntem "Durometre" olarak adlandırılır. ISO 7619 standardına göre bu test yapılmaktadır [24]. Şekil 1.30'da sertlik testinin şematik bir gösterimi gösterilmiştir.



Şekil 1.30. Sertlik ölçümü

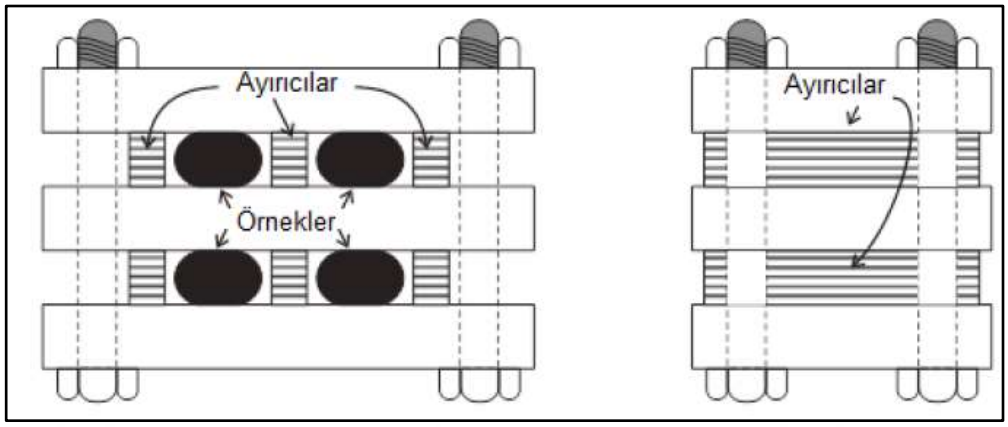
1.11.2.9. Kalıcı deformasyon

Bu test metodunda standart olarak hazırlanmış 6mm kalınlığındaki vulkanizatlar iki plaka arasına konularak baskı uygulanır. Sonuçlar, numunenin şekline, ön şartlanmasına ve deformasyon hızına bağlı olarak değişebilmektedir [24].

ISO 815-1 standardı kullanılarak bu test gerçekleştirilir. Bu standartta vulkanizatların oda sıcaklığında ya da yüksek sıcaklıklarda (Tip A, B, C) kalıcı deformasyon özelliklerinin nasıl belirleneceği açıklanmıştır.

Kalınlığı bilinen test numunesi oda sıcaklığında ya da belirlenen yüksek sıcaklıklarda sıkıştırılır. Sonrasında serbest bırakılan numune kendini toparladığında kalınlığı tekrar ölçülür ve aradaki farktan kalıcı deformasyon hesaplanır. Hesaplamalar Eşitlik 1.3 üzerinden yapılır. Numunelerin yerleştirileceği yüzeyler sert, kullanılan etüv ISO 188

standardına uygun ve kalınlık ölçüm cihazı ±0,01 mm hassasiyette ölçüm yapmalıdır [89]. Şekil 1.31'de kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.31. Kalıcı deformasyon düzeneği

Kalıcı deformasyon Eşitlik (1.3) kullanılarak hesaplanır;

$$\% \text{ Deformasyon} = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} x100 \quad (1.3)$$

T_i: Numunenin ilk kalınlığı

T_r: Test sonrası numunenin kalınlığı (toparlanma sonrası kalınlık)

T_s: Sıkıştırılmış numunenin kalınlığı, tüm numuneler için T_s: 4,5 mm'dir.

1.11.2.10. Aşındırma

Bu test, silindirik 6 mm kalınlığındaki bir numunenin belirli bir uzunluktaki aşındırıcı yüzeye 40 m boyunca sürtünmesi ile yapılmaktadır. Malzemenin kütle kaybından ve yoğunluğu kullanılarak aşınma direnci hesaplanır. Şekil 1.32'de test cihazının şematik gösterimi bulunmaktadır [90].

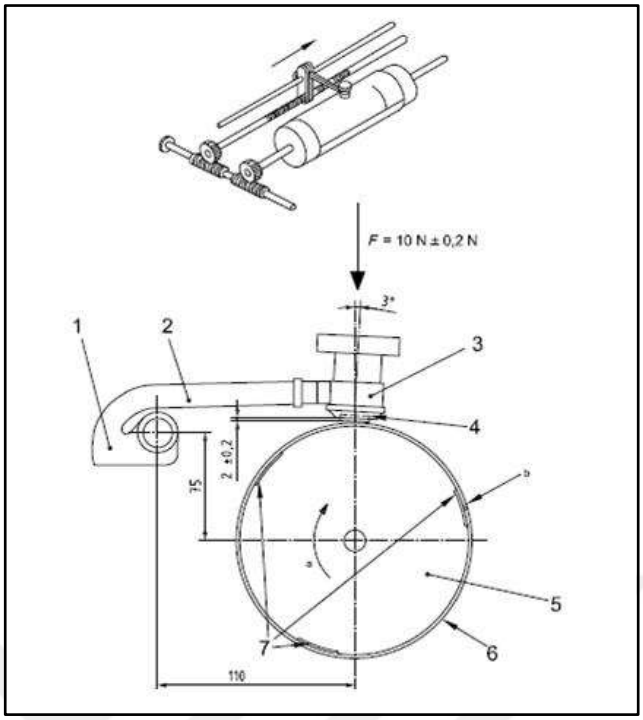
Aşınma değeri Eşitlik (1.4) kullanılarak hesaplanır;

$$\text{Aşınma } (mm^3) = \frac{W_1 - W_2}{d} 10^{-3} \quad (1.4)$$

W_1: Numunenin aşınmadan önceki ağırlığı (g)

W_2: Aşınma sonrası ağırlık (g)

d: Yoğunluk (g/cm^3)



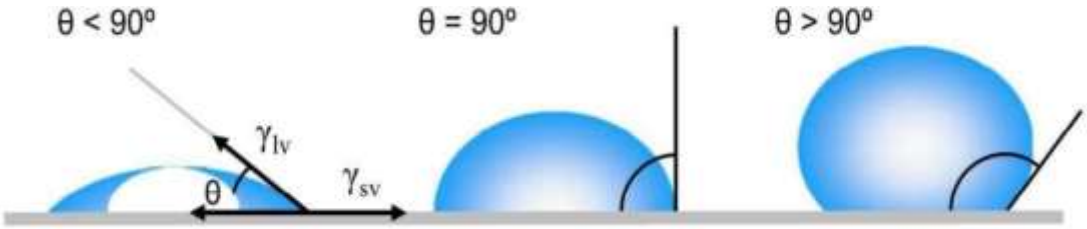
Şekil 1.32. Aşınma test cihazı şematik gösterimi

1.11.2.11. Temas açısı ölçümü

Temas açısı ölçümleri yüzey enerjisi, yüzey heterojinitesi ve yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi veren fizikokimyasal bir test yöntemidir [91,92]. Ölçülen termas açı değeri üç fazın (katı, sıvı ve gaz) kesiştiği sınır noktasındaki sıvı tarafından oluşturulan geometrik açı değeridir. Dengede halinde bulunan ve temas eden bu üç faz için en yaygın olarak bilinen Young eşitliği Eşitlik (1.5)'de gösterilmektedir [91,93];

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\Theta \qquad (1.5)$$

Eşitlik (1.5)'de verilen "γ_{SV}" katı-buhar arasındaki yüzey gerilimini, "γ_{SL}" katı-sıvı arasındaki yüzey gerilimini ve "γ_{LV}" ise sıvı-buhar arasındaki yüzey gerilimini temsil etmektedir. Temas açısının büyüklüğü kohezyon ile adezyon kuvvetleri arasındaki farka bağlıdır. Sıvı molekülerinin kendi arasındaki çekim kuvveti (kohezyon kuvvetleri), sıvı ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetinden (adezyon kuvvetleri) ne kadar büyükse temas açısı değeri de o kadar büyük olur. Bu değerin küçük olması yüzeyin ıslatılabilir olduğunu gösterir [94]. Temas açısı 35^0'den küçük ise yüzeyin hidrofilik, 90^0'den büyük ise hidrofobik ve 35-90^0 arasında ise kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilir (Şekil 1.33) [91,93,95].



Şekil 1.33. Pürüzsüz homojen katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli

Dolgu içeren karışımlarda arayüzeydeki kimyasal ve/veya fiziksel etkileşimleri anlamak amacıyla termodinamik yapışma işi yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir [96–100]. Bu yöntemde, temas halindeki iki ayrı fazın yüzey özellikleri kullanılarak, ara yüzeydeki termodinamik yapışma teorik olarak hesaplanır. Bu teoride ara fazda gerçekleşen atomlar ve moleküller arası kuvvetler sebebiyle iki faz birbirine yapışır ve kuvvetli bir etkileşim sağlanır [98–101].

Metalik olmayan (i) bir malzemenin toplam yüzey enerjisinin, γ_i^{TOT}, Liftshitz-van der Waals (LW), γ_i^{LW} ve asit-baz bileşeni, γ_i^{AB} gibi iki bileşenden oluştuğu düşünülebilir [97, 98, 102]. Toplam yüzey enerjisi ise Eşitlik (1.6)'da gösterildiği gibi bu ikisinin toplamından elde edilir,

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \tag{1.6}$$

Asit-baz bileşeni birbirine benzemeyen iki türün (biri Lewis asiti ve bir diğeri Lewis bazı) etkileşimden doğan bir bileşendir. γ_i^{AB} ise iki bileşenden oluşur: serbest yüzey enerjisinin Lewis asidi bileşeni, γ_i^+, ve Lewis bazı bileşeni, γ_i^-. Bu iki bileşen birlikte Eşitlik (1.7) ile hesaplanarak serbest yüzey enerjisinin asit-baz bileşeni olan γ_i^{AB}'yi verirler;

$$\gamma_i^{AB} = 2(\gamma_i^+ \gamma_i^-) \tag{1.7}$$

Eğer (i) fazı sadece γ_i^+ veya γ_i^-'ye sahipse bu bileşen (i) fazının toplam yüzey serbest enerjisine eklenmez ve temas eden fazın (j) zıt bileşeni ile etkileşime girer. γ_i^{AB}, γ_i^+ ve γ_i^- değerleri, temas açısı θ ve "Young eşitliği" kullanılarak Eşitlik 1.8'den hesaplanır [103–105];

$$(1 + \cos\theta)\, \gamma_i^{TOT} = 2[(\gamma_i^{LW} \gamma_j^{LW})^{1/2} + (\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{1/2} + (\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{1/2}] \tag{1.8}$$

Katı bir yüzeyin (i) LW bileşeni, katı yüzey üzerine damlatılan polar olmayan bir sıvının (j) temas açısı değerinden bulunabilir. Bu durumda $\gamma_j^{TOT} = \gamma_j^{LW}$ olur ve Eşitlik (1.9)'dan hesaplanabilir.

$$(1 + \cos\theta)\,\gamma_j^{TOT} = 2(\gamma_i^{LW}\,\gamma_j^{LW})^{1/2} \quad (1.9)$$

Eşitlik (1.9) kullanılarak polar olmayan sıvının temas açısı değeri belirlenerek katı bir yüzeyin LW bileşeni hesaplanabilir.

Asidik ve bazik yüzey bileşenleri (γ_L^+ ve γ_L^-) ve polar olmayan yüzey bileşeninin (γ_L^{LW}) bulunması için katı (S) ile temas halindeki γ_L yüzey gerilimine sahip bipolar bir sıvı (L) kullanıldığı durumda Eşitlik (1.10) elde edilir;

$$(1 + \cos\theta_L)\gamma_L^{TOT} = 2[(\gamma_L^{LW}\,\gamma_S^{LW})^{1/2} + (\gamma_L^+\,\gamma_S^-)^{1/2} + (\gamma_L^-\,\gamma_S^+)^{1/2}] \quad (1.10)$$

Eşitlik (1.10) aynı zamanda ikinci bir bipolar sıvı için de oluşturulabilir. Katının γ_S^- ve γ_S^+ bileşenleri ve katı yüzeyinden ölçülen θ_1 ve θ_2 açıları kullanılarak iki eşitlik oluşturulur ve sonrasında bu eşitlikler γ_S^- ve γ_S^+ için çözülür [102].

Temas halindeki fazların, polimer matris (faz-1) ve takviye edici elyaf (faz-2) için bilinen yüzey enerjisi bileşenlerinden, faz-1 ve faz-2 arasındaki yapışma işi (W_a) Eşitlik (1.11) kullanılarak dispersif bileşen (LW) ve asit-baz bileşenlerinin (AB) toplamından hesaplanabilir [106]:

$$W_a^{TOT} = W_a^{LW} + W_a^{AB}$$

$$W_a^{TOT} = 2[(\gamma_1^{LW}\,\gamma_2^{LW})^{1/2} + (\gamma_1^+\,\gamma_2^-)^{1/2} + (\gamma_1^-\,\gamma_2^+)^{1/2}] \quad (1.11)$$

2. LİTERATÜR TARAMASI

Elyaflar kauçuk ile birlikte kullanıldığında özellikle yüksek güvenirlikli bir ürün elde etme açısından kauçuk ve elyaf arasında iyi bir yapışma sağlanması çok önemlidir. Kaplanmamış elyaflar ve kauçuk arasındaki yapışma oldukça zayıftır. Bu durum, kauçuk matris ve güçlendirici elyaflar arasındaki kimyasal uyumsuzluktan kaynaklanmaktadır. Kauçuk ve elyaf arasındaki arayüzey etkileşimini artırmak için kullanılacak olan yapışmayı sağlayıcı ajan, kullanılan elyaf türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Elyaf ve kauçuk arasındaki yapışmayı artırmak için kullanılan yapışkan ajanlar olarak ilk zamanlarda lateks ve kazein temelli malzemeler kullanılmıştır. Daha sonradan kazeinin yerini resorsinol/formaldehit (RF) reçinesi almıştır. Elyaflar, resorsinol formaldehit lateks (RFL) içerisine daldırılarak yüzeyleri RFL ile kaplanmakta ve kauçuk matris ile arasındaki yapışma bu şekilde iyileştirilmektedir. Poliester elyafların kimyasal yapısında polar ve hidrojen bağlı gruplarının eksikliğinden dolayı RFL'ye daldırma işlemi tek başına yeterli değildir. Aramid elyaflarda ise büyük aromatik gruplar sterik olarak amid fonksiyonel gruplarını engeller. Bundan dolayı, hem Poliester hem de Aramid elyaflar RFL ile muamele edilmeden önce bir ön daldırma (epoksi veya izosiyanat muamelesi) işlemine tabi tutulurlar [107, 108].

Literatürde, RFL daldırma yöntemine alternatif olarak kord ve kauçuk matris arasındaki yapışmayı iyileştirmek için başarı ya da başarısızlıkla sonuçlanmış çalışmalar mevcuttur. Son yıllarda, Kordsa Global, Naylon kordların yüzeyinin kaplanmasında resorsinol formaldehit (RF) içermeyen bir daldırma çözeltisinin patentini almıştır [109]. Kordsa Global tarafından yapılan bu buluşta, kaplamada RF içermeyen bir çözelti kullanılmasına rağmen klasik daldırma konsepti halen daha kullanılmaktadır. Bundan dolayı, Kordsa tarafından keşfedilen bu yöntemde de RFL'dekine benzer bir çözelti sistemi ve proses aşamaları kullanılmaya devam edilmektedir. Bu patente göre [110], akrilik bir reçine belirli pH değerinde su içinde çözündürülür. Daha sonra bu çözelti içine epoksi, poliizosiyanat ve lateks ilave edildikten sonra güçlendirici kordun yüzeyini kaplama işleminde kullanılacak olan bir

daldırma çözeltisi hazırlanır. Sonraki adımların tamamı RFL çözeltisine daldırma yöntemindeki basamakların aynısını içermektedir. Burada RF çözeltisinin görevini akrilik reçine yapmaktadır. Lateks ise kauçuk matrisin vulkanizasyonu sırasında kauçuk tarafını RF'ye bağlamakla sorumludur. Kordsa Global tarafından keşfedilen bu daldırma yöntemi de çevresel sorunlar içerse de RFL'deki kadar çevresel problemler yaratmamaktadır. Bununla birlikte, RFL ile kıyaslandığında yeni keşfedilen bu yöntemde kord yüzeyinin daldırma çözeltisiyle daha az kaplandığı ifade edilmektedir. Ancak, RFL ile muamele edilen kordlara kıyasla benzer ya da kısmen üstün mekanik özellikler sağlayan kaplanmış kordlar elde edildiği de belirtilmektedir.

Kordsa Global tarafından patentlenen bir başka çalışmada ise [111], kord-polimer omurga zincir yapısındaki doymamış bağlar kullanılarak kord ve kauçuk matris arasında kovalent bağlanma oluşması sağlanmıştır. Doymamış bağlar polimerik kordların sentezi esnasında yapıya eklenmektedir. Patente göre gerekli olan doymamış bağ sayısı uygulama esnasında gerekliliğe bağlı olarak ayarlanabilmektedir. Ancak, bu metodun kimyasal muameleye kıyasla dezavantajı polimerik kordun malzeme özelliklerinin değişmesidir. Bu metodun avantajı ise, daldırma yönteminin tamamen ortadan kalkmasıdır. Bu metot üretim zamanını ve daldırma esnasında kullanılan pahalı kimyasalların kullanımını ortadan kaldırsa da henüz endüstriyel anlamda sektörde bir kullanımı yoktur.

1991 yılında patentlenmiş bir çalışmada [112], elde edilen polimerler, amin sübstitüe alkil akrilatlar üzerinde polimerize edilmiş stiren bütadien substratlarına sahip kopolimerlerdir. Sentezlenen polimerlerin, organik ve inorganik substratlar ve doymamış polimerler arasındaki yapışmayı artırdığı ifade edilmektedir. Bir başka patentlenmiş çalışmada ise [113], Poliester lastik kordu veya diğer Poliester şekilli yapıların kauçuk matrise yapışmasını iyileştirmek amacıyla 2-pirolidon, poliepoksit ve bir alkalin katalizör içerikli bir kimyasal ile Poliester ön kaplama işlemine tabi tutulmuştur. 2013 yılında yapılan bir çalışmada [114], doğal kauçuğa maleik anhidrit aşılanmış (NR-g-MAH) ve NR/kısa Naylon fiber kompozitleri için bir uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. NR ve fiber arasındaki arayüzey etkileşiminin, Naylon fiberin amin grupları ile anhidrit gruplarının etkileşmesi sonucu artırılabileceği düşünülmüştür. FTIR analizleri, NR-g-MAH'ın maleik anhidrit grupları ile Naylon6'nın amin grupları arasında bir reaksiyon olduğunu göstermiştir. Yazarlar,

maleik anhidrit ile modifiye edilmiş NR/kısa Naylon fiber kompozitlerinin modifiye edilmemiş olanlara kıyasla %100 gerinimdeki çekme modüllerinin 1,5 kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Mekanik özelliklerdeki bu iyileşmeler ise fiber-matris arasındaki arayüzey etkileşiminin iyileştirilmesine bağlanmıştır. Bibi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [115], Naylon kord ve NR arasındaki yapışmayı artırmak için iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk yöntemde, kauçuğun çift bağları epokside edilerek kauçuğun polaritesi artırılmış ve Naylon ile kuvvetli polar etkileşimlerin oluşabilmesi sağlanmıştır. İkinci yöntemde ise, Naylonun yüzeyine farklı fonksiyonel gruplar kazandırmak amacıyla Naylon kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Bu amaç kapsamında sebasoil klorür ve fosfor pentaklorür kimyasal modifiye edici ajan olarak kullanılmıştır. Kauçuğun korda olan yapışma dayanımı ise soyulma testleri yapılarak belirlenmiştir. Yazarlar, uyguladıkları her iki yöntemin de NR ve Naylon kord arasındaki yapışmayı önemli derecede iyileştirdiğini ifade etmişlerdir. Caster ve Walls tarafından yapılan çalışmada [116]; halka açılma metatez polimerizasyonunun (ROMP), Poliester, Naylon, Aramid ve Rayon kordun doğal kauçuğa yapışmasına etkileri incelenmiştir. Polimer ile kaplanmış fiberler, polinorbonenin fiziksel adsorpsiyonu ve metatez polimerizasyonu yoluyla hazırlanmışlardır. Kaplanmamış kontrol örnekleri ile kıyaslandığında uygulanan her iki metodunda elastomere olan yapışmayı iyileştirdiği bulunmuştur. Bununla birlikte, yukarıda bahsedilen çalışmaların hiçbirisinin endüstriyel bir kullanım alanı bulunmamaktadır.

RFL daldırma yöntemine alternatif bir diğer yöntem ise plazma ile muamele yöntemidir. Plazma yönteminde geleneksel yöntemle elde edilemeyen yüzey özellikleri elde edilebilmektedir. Aynı zamanda, bu yöntemde kauçuk matris ve güçlendirici fiberler arasında yapışmayı artırmak için bir daldırma çözeltisinin kullanılmasına gerek olmadığı gibi işlem gören yüzeyin hacimsel özellikleri değişmeden kalmaktadır [117, 118]. Plazma koşulları ayarlanarak plazma ortamında bulunan malzemenin yüzeyinde aşınmalar ve birikimler meydana getirilmektedir. Yüzeyde oluşturulan aşınma sayesinde yüzeydeki zayıf kovalent bağlar koparılmakta ve aşınma sonucu malzemenin yapışma özellikleri iyileştirilmektedir [117]. Plazma tekniğinde; hava, azot, hidrojen, oksijen ve doğal gazlar kullanılmaktadır. Literatürde, plazma tekniği kullanılarak RFL daldırma yönteminin basamak sayısını azaltan ya da tamamen ortadan kaldıran çalışmalar bulunmaktadır. Van Ooij tarafından yapılan

çalışmada [119], Aramid ve Poliester yüzeyine plazma tekniği uygulanmıştır. Çalışmada, argon iyonizasyon gazı, pirol ve asetilen ise başlatıcı olarak kullanılmıştır. Asetilenin başlatıcı olarak kullanılması durumunda fiberler ve kauçuk arasındaki yapışmanın iyileştiği ve H-yapışma kuvvetinin arttığı ifade edilmiştir. Krump ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda [120–125] ise, Poliester kordun yüzeyi azot iyonizasyon gazı kullanılarak modifiye edilmiştir. Plazma muamelesinden önce kordun aseton ile temizlenmesinin yapışmayı olumlu yönde etkilediği belirtilmiştir. RFL kaplı örneklerle kıyaslanabilir yapışma değerleri elde edildiği ifade edilmiştir. De Lange ve Akker tarafından 2011 yılında yapılan çalışmada ise [126], epoksi ile kaplama işlemini yerine kullanılabilecek oksijen ve azot ile plazma yönteminin etkileri incelenmiştir. Çalışmada güçlendirici kord olarak Aramid kullanılmıştır. RFL kaplamada yapışmayı etkileyen faktörün hidroksil grupları olduğu ancak çalışma kapsamında uygulanan plazma yönteminde az sayıda hidroksil grubu elde edildiği için istenilen yapışmanın sağlanamadığı belirtilmiştir. 1990'lı yıllarda yapılan çalışmalarda ise [127, 128], CF4/O2 plazma muamelesi tekniğiyle kauçuğun güçlendirici kordlara yapışması iyileştirilmeye çalışılmıştır. Yapışmayı iyileştirmek için yapılan bir başka çalışmada [129] ise, RFL çözeltisine daldırma işleminden sonra, vinil karışımları ve plazma tekniği kullanılarak ek bir işlem yapılmıştır. Literatürde ayrıca; propan, bütan ve azottan oluşan gaz karışının atmosferik plazma ortamı olarak kullanıldığı ve polimerize olabilen bir monomer, halojendirilmiş doyurulmuş hidrokarbon ve taşıyıcı bir gazdan oluşan atomize edilmiş bir gaz kullanılarak plazma muamelesi yapılarak yapışmanın artırılmasına yönelik çalışmalar da mevcuttur [130, 131]. Literatürdeki plazma tekniği ile ilgili tüm bu çalışmalar, RFL çözeltisine daldırma işlemi yerine plazma yöntemi kullanılarak yapışmanın artırılabileceğini göstermektedir. Ancak, plazma tekniğinin de dezavantajlı durumları söz konusudur. Bunlar arasında en önemlisi özellikle plazma kaplama işlemi için başlatıcılar kullanıldığında atık egzoz gazlarının oluşmasıdır. Açığa çıkan bu atık gazlarını plazma ortamından uzaklaştırmak için tahliye sistemlerinin ve filtrelerin kullanılması gerekmektedir. Bu durum ise, ek ekipman maliyetleri ve bunlara ilaveten çevresel problemlere neden olmaktadır.

Mehmet Kodal, Hümeyra Şirin vd. gerçekleştirdiği bir Tübitak 1001 projesinde [132], POSS nanotaneciklerin Rayon ve Aramid kord ve silikon kauçuk (SR) arasındaki

yapışmayı olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Referans örnekle (5 phr silika içeren ve POSS içermeyen) kıyaslandığında silikon kauçuk temelli reçetede 10 phr gibi düşük yükleme oranlarında POSS kullanıldığında dahi Rayon elyaf ve kauçuk matris arasındaki yapışmanın önemli derecede iyileştirildiği görülmüştür. POSS varlığında elyaf ve silikon matris arasındaki yapışmanın artması termodinamik yapışma işi ile de gösterilmiş ve bu durum POSS varlığında H-yapışma değerlerinin artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, elyaf takviyeli silikon kauçuk kompozitlerinin de ısıl kararlılığın POSS varlığında arttığı belirlenmiştir.

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 sayede de 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 boyutlarına eşittir [133].

POSS'lar polimer matrislere eklendiklerinde fiziksel veya kimyasal bağlar ile (yapıdaki R grubunun türüne bağlı olarak) zincirlere bağlanarak zincir hareketliliğini azaltarak polimerin mekanik, ısıl ve boyutsal kararlılık özelliklerini modifiye edebilirler [133]. Genel olarak POSS'ların termoplastiklere ilave edilmesi ile servis sıcaklığı değerlerinde, modülde ve yanma geciktiricilik özelliklerinde gelişmeler elde edilmektedir [134–137]. Bunun yanı sıra POSS'lar çekirdeklenme ajanı olarak davranarak da kristallenebilen polimerlerde kristallenme davranışını geliştirebilmektedirler [137]. Bunlara ilaveten, POSS molekülleri polimer matrisin ısıl kararlılığını da önemli derecede iyileştirebilme potansiyeline sahiptir [20]. Lastiğin viskoelastik karakterinden dolayı histerisis kayıplarına neden olmakta ve bu kayıplar dönme direnci ve sıcaklığın artması sonucu lastiğin ısınmasına ve kolay deformasyonuna neden olmaktadır [138]. Özellikle, yük altında lastiğin iç bileşenlerinde kullanılan kauçuğun dönme, gerilme hareketleri ve yük ortadan kaldırıldıktan sonra kauçuğun eski haline dönme eğilimi iç ısının artmasına neden olmaktadır. Dönme direncine neden olan faktörlerden bir diğeri lastiğin sırt kısmının yolla olan temasıdır. Lastiğin dönme direncinin 2/3'ü gibi büyük bir kısmı lastiğin sırt

kısmı ve sırt kısmının altında bulunan kuşaklardan kaynaklanmaktadır. Geri kalan 1/3'lük kısım ise lastiğin damak ve yanak kısmından kaynaklanmaktadır. Lastiğin dönme direnci özellikle aracın yakıt tüketimine olumsuz yönde etki etmektedir. Bu noktadan hareketle, POSS'ların kauçuk/kord arayüzeyini geliştirmede RFL'ye alternatif olabilmesi, POSS içeren kauçuk karışımlarının ısıl kararlılığını artırışı ile ısınma sonucu oluşan deformasyonları azaltma potansiyeli, yakıt tüketiminin azaltılabilmesi ve lastik ömrünün uzatılmasına katkıda bulunması bakımından oldukça önem arz etmektedir.

Literatüre bakıldığında POSS'ların silikon kauçuk temelli ve ısıl özellikleri iyileştirmesi amacıyla kullanımlarının yanı sıra doğal kauçuk ve EPDM ile kullanımı içeren iki çalışma vardır. Zhao vd. [139] yaptığı çalışmada OV-POSS/NR karışımları hazırlanmış (5, 10, 15 ve 20 phr) ve bu karışımların FTIR, DSC, TGA, SEM ve çekme testi analizlerini yapmışlardır. Elde edilen sonuçlardan OV-POSS ile NR arasında bir reaksiyon gerçekleşiyor olabileceği düşünülmüş ve ısıl, mekanik özelliklerin POSS varlığında iyileştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, POSS'un yüksek yükleme oranlarında kullanıldığında matris içinde topaklandığı ifade edilmiştir.

Lipinska ve Zaborski [140] yaptıkları çalışmada ise OV-POSS ve M-POSS içeren Etilen-Propilen (EPM) ve Hidrojenlenmiş Bütadien-Akrilonitril (HNBR) kompozitleri hazırlamışlar ve pişme özelliklerini ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. POSS içeren kauçuk hamurlarının daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu, kopma dayanımını ve %100 modül değeri sergilediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, HNBR/M-POSS ve EPM/HNBR/M-POSS vulkanizatlarının UV dayanımlarının daha yüksek olduğunu gözlemlenmiştir.

Literatürde bahsi geçen çalışmaların tamamından görüleceği üzere, POSS nanotanecikleri kullanılarak kauçuk matris ve güçlendirici kordlar arasındaki yapışmanın iyileştirilmesi için yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. POSS temelli kauçuk kompozitlerle ilgili çalışmalar genellikle silikon kauçuk temelli çalışmalardan oluşmaktadır [141–149]. Bu yüksek tez çalışma kapsamında literatürdeki çalışmalardan farklı olarak ilk defa Poliester, Naylon, Aramid ve Rayon elyaf ile doğal kauçuk arasındaki yapışmaya POSS nanotaneciklerinin etkisi incelenecektir. Bu kapsamda kullanılacak olan çevre dostu POSS nanotanecikleri

direkt olarak kauçuk formülasyonuna ilave edilecek, böylece RFL kaplama işlemi ortadan kaldırılacağı için hem zamandan hem de maliyetten kazanç sağlanacak ve bunlara ilaveten RFL'in neden olduğu çevresel problemler de ortadan kaldırılmış olacaktır.

2.1. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar

Bu çalışmanın en önemli özgün değeri, ısıl kararlılığı ve özellikle de tekstil kordlar (Aramid, Naylon, Poliester ve Rayon) ile arayüzey yapışma özellikleri iyileştirilmiş doğal kauçuk harmanlarının geliştirilmesi amacıyla doğa dostu POSS nanotaneciklerinin kullanılmış olmasıdır. Tekstil kordlar ve kauçuk matris arasında iyi bir arayüzey etkileşimi bulunmamaktadır. Bu durum, kordların oldukça inert bir yüzeye sahip olmalarından dolayı reaktif olmamalarından ve kauçuk matrisle polarite bakımından uyumsuz bir davranış sergilemelerinden kaynaklanmaktadır. Literatür araştırmasından da görüleceği üzere, elyaf ve kauçuk matris arasındaki yapışmayı artırmak için endüstride elyaf yüzeyleri RFL ile kaplanmaktadır. Ancak, RFL oldukça toksik maddeler içermesi ve çevresel problemler yaratmasının yanında, farklı parametlerin dikkate alınması gerektiği (örneğin; elyaf yüzeyine kaplanan madde miktarı ve RFL pişirme sıcaklığı gibi) işlemler dizininden oluşması, maliyetli ve zaman alıcı olmasından dolayı dezavantajlar içermektedir. Literatürde, RFL daldırma yöntemine alternatif olarak düşünülen çalışmalar ise genel olarak plazma tekniği veya kauçuk matrise, elyaf ile arasında etkileşim gösterebilecek bir madde aşılanması (örneğin maleik anhidrit aşılanması) şeklinde özetlenebilir. Her iki yöntemin de ticari bir uygulamasının olmaması ve özellikle plazma tekniğinde açığa çıkan atık gaz problemleri bu yöntemlerin olumsuz taraflarını oluşturmaktadır. Bununla birlikte, literatürde takviye edici elyaf sistemlerinin doğal kauçuğa yapışmasını iyileştirmek için POSS'ların kullanıldığı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Tez çalışması kapsamında arayüzey etkileşimini artırma amaçlı kullanılacak olan POSS'lar çift silindirli mil ile reçeteyi oluşturan kimyasalların karıştırılması esnasında formülasyona gireceğinden dolayı, ek bir daldırma işlemini ortadan kaldıracağı gibi hem maliyetten hem de zamandan da kazanç sağlanmasına imkân tanımış olacaktır.

POSS türleri belirlenirken; doğal kauçuk ile çapraz bağlanma reaksiyonuna katılacak, kükürt ile aktive olacak doymamış bağları içeren ve aynı zamanda yapısında doğal

kauçuğa kimyasal fonksiyonellik veya polarite kazandırabilecek grupları ihtiva eden türler olmasına dikkat edilmiştir. Çalışmada kullanılan POSS türleri kükürt ile aktifleşebilecek çoklu -C=C- bağları içermektedir. Böylelikle hem doğal kauçuğun çapraz bağlanmış (ağ) yapısına katılırken hem de doğal kauçuğa kimyasal fonksiyonellik katabilme potansiyeline sahiptir. Tüm bu yönlerden ele alındığında, bu yüksek lisans tez çalışmanın konusu literatürdeki çalışmalara göre özgünlük içermektedir.

Yine çalışma kapsamında kullanılacak POSS'lar, doğal kauçuk formülasyonunda karbon karası ile birlikte kullanılacaktır. Böylelikle, karbon karasının seçilen POSS türleri ile sinerjik bir etkileşimi olup olmadığı, bir etkileşim var ise sebeplerinin anlaşılması mümkün olabilecektir. Çalışmada seçilen POSS türleri dikkate alındığında (okta vinil-POSS ve metakril-POSS), (reaktif olmayan, reaktif ve polar yapıda olan) literatürde POSS ile karbon karasının birlikte kullanıldığı kapsamlı ve sistematik bir çalışmaya rastlanmamaktadır. Bu sebeple, çalışmaya özgünlük katmaktadır.

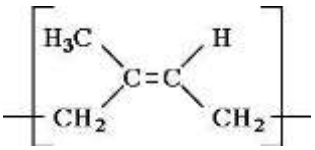
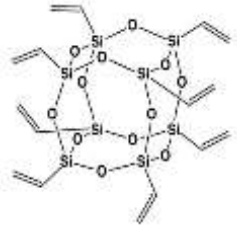
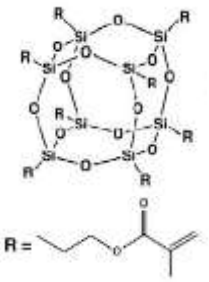
Çalışmaya özgünlük katan yönlerden bir diğeri ise elyaflar ve doğal kauçuk arasındaki teorik yapışma termodinamik yapışma işi kullanılarak belirlenecek ve daha sonra H-yapışma testleri ile elde edilecek olan sıyrılma dayanımları ile aralarındaki korelasyonların belirlenecek olmasıdır. Literatürde bu şekilde bir çalışma da bulunmamaktadır.

3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM

3.1. Malzemeler

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, Baria Rubber Co. (Vietnam) firmasının 60±5 MU Mooney viskozitesine (ML(1+8)@100°C) ve % 0.019 kir içeriğine sahip CV60 kodlu doğal kauçuk ürünü kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak, ASTM kodu HAF N330 olan ve ISAF N220 OMSK (Russia) firmasından sağlanan karbon karaları (CB) kullanılmıştır. POSS'lar, Hybrid Plastics Inc.'den (ABD) satın alınmıştır. Naftenik yağ Petroyağ'dan (Türkiye) temin edilmiştir. Naftenik yağ, 22 mm^2s^{-1} viskoziteye ve 902 kgm^{-3} yoğunluğa sahiptir. Diğer bileşikler, kauçuk ve lastik endüstrileri için ticari olarak kullanılan kimyasallardır ve çeşitli firmalardan tedarik edilmiştir. Tablo 3.1'de, bu çalışmada kullanılan başlıca malzemeler gösterilmektedir.

Tablo 3.1. Çalışmalarda kullanılan başlıca malzemeler

Malzeme	Ticari Adı ve Firma	Kimyasal Özellikler	Fiziksel Özellikleri ve Açıklama
Doğal kauçuk	CV60 (SVR) Baria Rubber Co.		Kirlilik: Max. %0,019 Mooney Viskozitesi: 60±5 MU (ML(1+8)@100°C) Çözündüğü Solventler: Kloroform, THF, Benzol, DMF
Oktavinil-POSS (OV-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: Renksiz sıvı

POSS türleri seçilirken NR ile uyumluluk esas alınmıştır. Tablo 3.1'de gösterilen POSS türleri, NR gibi THF'de çözülmektedir. Ortak çözücülerinin olması sebebiyle NR ile uyumlu olacakları öngörülmektedir. OV-POSS'un çoklu vinil grupları sayesinde çapraz bağlanma reaksiyonuna doğrudan katılacağı öngörülmüştür. M-POSS'un ise, uçlarında bulunan vinil grupları sayesinde çapraz bağlanmaya katılması ve polar akrilik grupları sebebiyle takviye edici elyafların uç ve ana zincir grupları ile fiziksel etkileşim göstermesi beklenmektedir. POSS türlerinin yükleme oranı olarak 4 farklı yükleme oranı (1, 3, 6 ve 8 phr) kullanılmıştır. Harmanlar hazırlanırken kullanılan reçete Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Kauçuk karışımı reçetesi

Malzeme	**REF**	**1 POSS**	**3 POSS**	**6 POSS**	**8 POSS**
			phr		
Doğal Kauçuk	100	100	100	100	100
POSS	0	1	3	6	8
CB	55	55	55	55	55
Naftenik Yağ	11	11	11	11	11
Çinko Oksit	7	7	7	7	7
Steraik Asit	3	3	3	3	3
IPPD*	2	2	2	2	2
Kobalt Naftanat	1	1	1	1	1
Fenolik Reçine	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
HMMM**	2	2	2	2	2
DCBS***	077	0,7	0,7	0,7	0,7
Kükürt	3	3	3	3	3

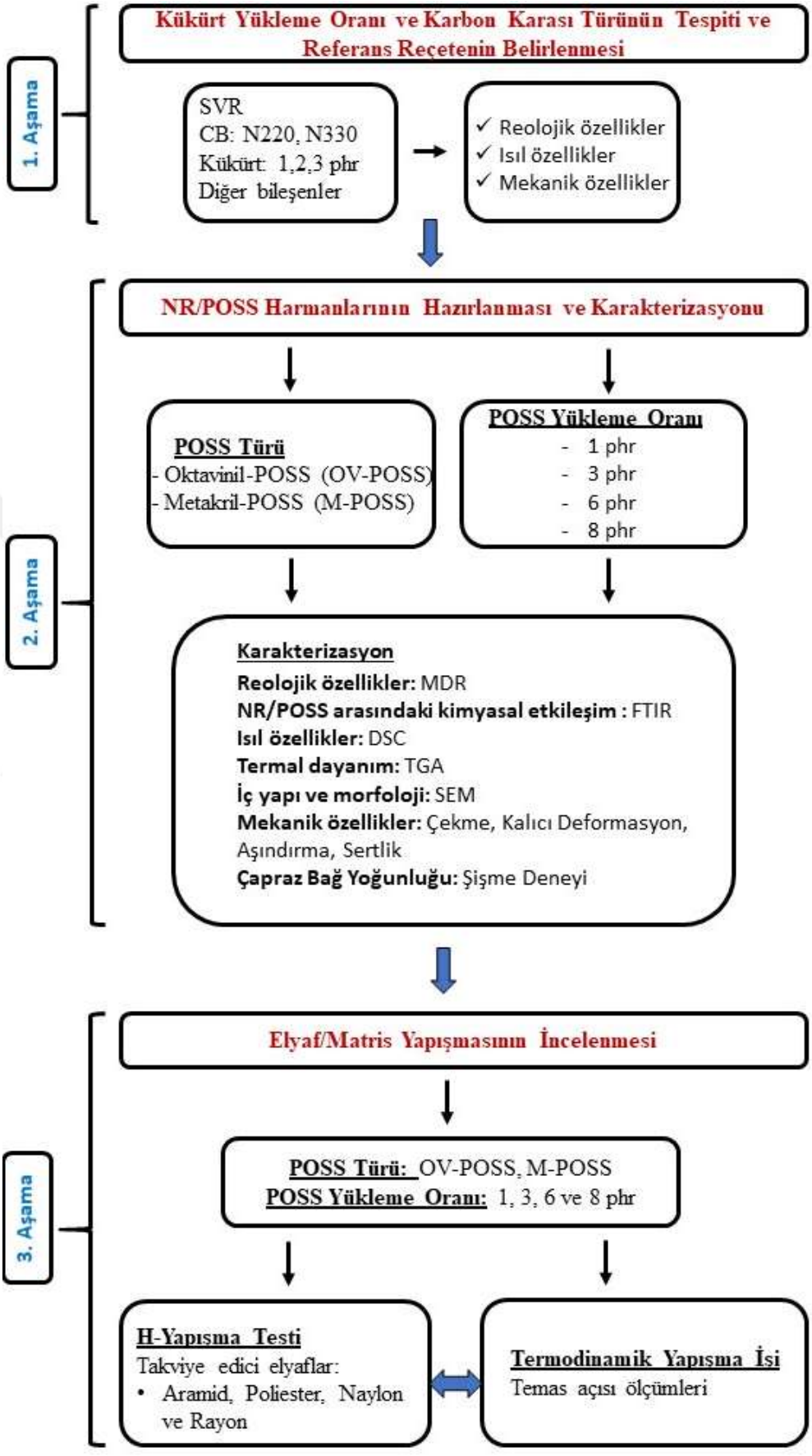
* N-Izopropil-N'-Fenil-P-Fenilendiamin
** Hekza Metoksi Metil Melamin
*** Benzotiazol-2-Disiklohekzil Sülfenamid

3.2. Yöntem

Tez çalışması üç aşamadan oluşmaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında, uygun kükürt miktarına ve aynı zamanda CB türüne karar verilerek referans reçete belirlenmiştir. İkinci aşamada, birinci aşamada belirlenen referans NR hamuruna farklı yükleme oranlarında OV-POSS ve M-POSS ilave edilerek elde edilen NR/POSS harmanlarının

ısıl, reolojik, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar referans hamurla kıyaslanmıştır. Çalışmanın üçüncü ve son aşamasında ise farklı yükleme oranlarında OV-POSS ve M-POSS içeren NR hamurları ile Poliester, Naylon 6.6, Aramid ve Rayon elyaflar arasındaki yapışma özellikleri şerit yapışma testleriyle belirlenmiş ve RFL ile kaplanmış duruma göre kıyaslanmıştır. Bu çalışmalara ilaveten, hazırlanan tüm karışımların yüzey enerji ölçümleri yapılmış ve termodinamik yapışma işi değerleri hesaplandıktan sonra elde edilen sonuçlarla H-yapışma değerleri arasında korelasyonlar oluşturulmuştur. Bu yüksek lisans tez çalışmasında yapılan çalışmaların kapsamlı bir gösterimi Şekil 3.1'de gisterilmektedir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında referans reçetenin belirlenmesi amacıyla kükürt yükleme oranı (1, 2 ve 3 phr) ve karbon karası türü (N220 ve N330) deneysel parametre olarak çalışılmıştır. Bu amaçla, reometre ile optimum pişme süreleri belirlenmiş ve hazırlanan her bir hamurun çapraz bağ yoğunlukları Flory-Rehner yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, tüm harmanların yaşlandırma öncesi ve sonrası çekme, sertlik ve kalıcı deformasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Tüm test sonuçları değerlendirilerek referans hamur belirlenmiştir. Tez çalışmasının ilerleyen kısımlarında referans hamur kısaca REF olarak adlandırılmıştır. Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise, belirlenen referans reçeteye farklı yükleme oranlarında (1, 3, 6 ve 8 phr) OV-POSS ve M-POSS eklenmiştir. Hazırlanan her bir NR/POSS harmanının yapısal, mekanik, ısıl ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında ise, RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış tekstil elyaflar (Rayon, Aramid, Naylon ve Poliester) ile takviye edilmiş NR/POSS kompozitleri hazırlanmıştır. M-POSS ve OV-POSS'un tekstil elyaflar ve NR hamuru arasındaki arayüzey yapışmasına olan etkisinin görmek için H-yapışma testleri gerçekleştirilmiştir. Tüm bu çalışmalara ilaveten, hazırlanan her bir hamurun termodinamik yapışma işi değerleri de hesaplanmış ve H-yapışma testlerinden elde edilen sonuçlarla aralarındaki korelasyonlar tespit edilmiştir. Hazırlanan harmanların isimlendirilmesi Tablo 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.1. Tez kapsamında yapılan çalışmaların şematik gösterimi

Tablo 3.3. Harmanların isimlendirilmesi

Doğal kauçuk (phr)	Karbon karası		Kükürt (phr)	POSS (phr)		Diğer Kimyasallar	Adlandırma
	N220	N330		OV-POSS	M-POSS		
100	+	-	1	-	-	+	NR/1S/N220
100	+	-	2	-	-	+	NR/2S/N220
100	+	-	3	-	-	+	NR/3S/N220
100	-	+	1	-	-	+	NR/1S/N330
100	-	+	2	-	-	+	NR/2S/N330
100	-	+	3	-	-	+	NR/3S/N330
100	+	-	3	1	-	+	1 OV-POSS
100	+	-	3	3	-	+	3 OV-POSS
100	+	-	3	6	-	+	6 OV-POSS
100	+	-	3	8	-	+	8 OV-POSS
100	+	-	3	-	1	+	1 M-POSS
100	+	-	3	-	3	+	3 M-POSS
100	+	-	3	-	6	+	6 M-POSS
100	+	-	3	-	8	+	8 M-POSS

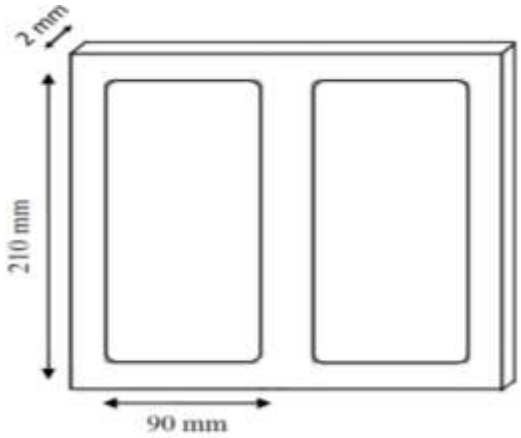
3.2.1. Numunelerin üretimi

3.2.1.1. Harmanların hazırlanması

Tüm NR harmanları çift silindirli mil kullanılarak hazırlanmıştır. İlk olarak NR 2 dakika boyunca mastike edilmiştir. Daha sonra CB ve proses yağı karışıma eklenmiş ve 5 dakika boyunca karıştırılmıştır. Daha sonra, diğer kimyasallar ve en son olarak kükürt ve POSS eklenmiştir. Toplam karıştırma süresi yaklaşık 25 dakikadır.

3.2.1.2. Harmanların pişirilmesi

Milde hazırlanan her bir harman, MDR ile belirlenen pişme süreleri (t_{100}) uyarınca hidrolik preste pişirilmiştir. Fiziksel ve mekanik testler için gerekli olan örnekler, 2 mm kalınlığa sahip kalıp (Şekil 3.2) ve 6 mm kalınlığına sahip kalıplar içinde pişirildikten sonra standart test örnekleri için üretilmiş kauçuk kesme bıçakları yardımıyla kesilerek alınmıştır. Çalışmalar sırasında pres sıcaklığı 160°C ve pres basıncı 150 bar olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Pişirme kalıbı

3.2.2. Karakterizasyon

3.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak yapılmıştır. Hazırlanan harmanların optimum çapraz bağlanma sıcaklıkları belirlenmiştir. Bu amaçla 25-250°C aralığında 1°C/dakika ısıtma hızında ve süpürücü gaz olarak azot kullanılarak DSC termogramları elde edilmiştir. Farklı hamurların özelliklerini birbirleriyle kıyaslamak için ise yine aynı ortam koşullarında ve 25°C'den 250°C'ye fakat 10°C/dakika ısıtma hızı kullanılmıştır.

3.2.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR)

Hazırlanan harmanların ASTM D5289'da belirtilen test prosedürüne göre reolojik özelliklerinin ve optimum pişme sürelerinin belirlenmesinde Pioneer model MDR (Alpha Technologies) cihazı kullanılmıştır. Bu metoda göre; cihaz önceden ısıtılmış çeneler arasına yerleştirilen örneğe, salınım gerilimi uygular ve torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir. Böylelikle, kauçuk karışımın çapraz bağlandığı süre (t_{100}) belirlenebilmektedir.

3.2.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

NR harmanlarının ısıl kararlılığı Termal Gravimetrik Analiz (TGA) (TAQ50) tekniği ile incelenmiştir. Analiz ortamı olarak azot kullanılmış ve numuneler oda sıcaklığından 600˚C'ye kadar 10˚C/dakika hızla ısıtılmıştır.

3.2.2.4. Çekme testi

Pişmiş örneklerin çekme testi ASTM D412 standardı uyarınca 500 mm/dakika çekme hızında Instron (Model 3345) çekme test cihazı ile yapılmıştır. Kopma dayanımı, kopmada uzama, elastisite modülü, ve %100 uzamadaki gerilme modülü değerlerinin elde edildiği deneylerde sonuçlar 8 paralel örneğin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

3.2.2.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

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

3.2.2.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskobisi

NR'nin çapraz bağlanması sırasında gerçekleşen yapısal değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) ile incelenmiştir. Analizler için Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR kullanılmıştır. Örnekler ATR ünitesindeki elmas kristal üzerine yerleştirilmiş ve 650-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumları alınmıştır.

3.2.2.7. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi

Hazırlanan tüm hamurların çapraz yoğunluklarının belirlenmesi için ilk olarak kauçuk test örnekleri bir gün boyunca aseton içinde bekletilerek safsızlıklar giderilmiş ve ardından bir gün boyunca etüvde 70ºC'de kurutulduktan sonra üç gün boyunca kloroformda bekletilmiştir. Daha sonra şişme dengesine ulaşan örnekler kloroform içinden çıkartılarak tartılmıştır. Son olarak tekrar bir gün boyunca etüvde 70ºC'de kurutularak tartılmış ve yoğunluklarına bakılmıştır. Örneklerin çapraz bağ yoğunluğu Flory-Rehner denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. Örnek yoğunlukları ise Mettler Toledo marka yoğunluk kiti ile Arşimet prensibine göre ölçülmüştür.

3.2.2.8. Sertlik

Örneklerin Shore A türünden sertliklerini belirlemek amacıyla ASTM D2240 standardı izlenmiş, aynı karışım için 5 farklı örneğin sertlik değerlerinin ortalaması alınmıştır.

3.2.2.9. Kalıcı deformasyon

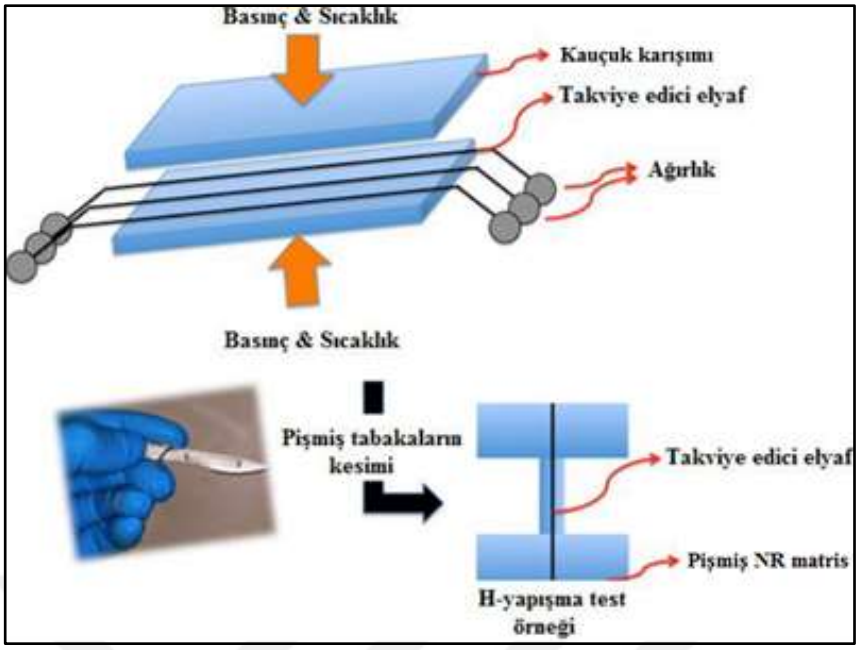
Kalıcı deformasyon testlerinde ISO 815-1 standardına uygun silindirik şekilde hazırlanmış vulkanizatlar iki plaka arasına konulup baskı uygulanmıştır. Kalınlığı bilinen test parçası laboratuvar sıcaklığında ve 70^{o}C sıcaklıklarda sıkıştırılmıştır. Test sonucunda serbest bırakılan parçanın toparlanma süreci sonunda kalınlığı tekrar ölçülmüştür ve aradaki fark kalıcı deformasyon olarak not edilmiştir.

3.2.2.10. Aşındırma

Numunelerin aşınma kayıpları, Devotrans marka aşındırma cihazı kullanılarak ASTM D5963 Metot A'ya göre ölçülmüştür. Bu cihazın aşındırma silindiri 400 mm olup cihazın aşınma basıncı ise 5-10N aralığındadır. 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığında numuneler işlemden önce tartılıp kaydedilmiştir. Tartılan numune aşındırma cihazına monte edilmiş ve 40 metre mesafe içerisinde cihazın silindirinde bulunan zımpara tarafından aşındırılmıştır. Aşındırma işlemi sonunda numune cihazdan çıkarılıp tartılmıştır. Aşınma değeri Eşitlik 1.4 kullanarak hesaplanmıştır. Farklı bileşimlerdeki her bir NR karışımından en az 5 örnek test edilmiş ve ortalama değer alınmıştır.

3.2.2.11. H-yapışma testi

Bu metot kauçuklar ile takviye edici elyaflar arasındaki yapışmanın ölçümünü kapsamaktadır. H-yapışma örneklerinin hazırlanması aşamasında ilk olarak 2 cm derinliğindeki kalıp içine bir miktar NR karışımı yerleştirilmiş ve üzerine elyaf gömülmüştür. Elyafın her iki ucuna ASTM D4776 standardına uygun olacak şekilde 50'şer gramlık ağırlık bağlanarak ön germe uygulanmıştır. Ardından en üst kısma tekrar bir kauçuk karışımı yerleştirilmiştir. Her bir kompozisyon için belirlenen sürelerde karışımlar kalıp içinde pişirilmiş ve bu süre sonunda kalıp presten çıkartılarak örnekler soğumaya bırakılmıştır. Ortasında elyaf bulunan dikdörtgen çerçeve şeklindeki NR kompozitleri son aşama olarak H şeklinde kesilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Elyaf takviyeli NR hamurunun pişirilmesi

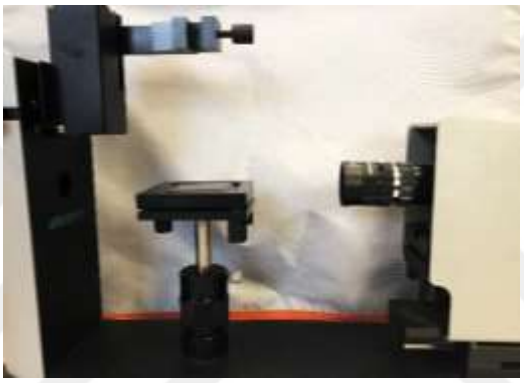
Kesilen örnekler çekme cihazının çenelerine yerleştirilmiş ve elyafın matristen ayrılması sağlanmıştır (Şekil 3.4). Cihazın verdiği maksimum kuvvet H-yapışma kuvveti olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar 8 paralel örneğin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. Çekme cihazında H-yapışma örneği

3.2.2.12. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerjisi hesaplanması

Örneklerin temas açısı ölçümleri KSV Attension Theta Lite model bir temas açısı ölçüm cihazı (Şekil 3.5) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liftshitz-van der Waals etkileşimleri için gösterge sıvısı olarak bromonaftalin, asit-baz komponentinin belirlenmesi için etilen glikol ve deiyonize su kullanılmıştır. Örnek yüzeyi üzerine her bir gösterge sıvısından 10 µl miktarında damlatılarak 3 farklı noktadan ölçüm alınmış, ortalama değerler raporlanmıştır. Her bir kompozisyonun ortalama temas açısının belirlenmesinin ardından Bölüm 3.2.2.12'de bahsedilen yaklaşımlar kullanılarak kompozitlerin yüzey enerji ve elyaf/matris yapışma işi değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Temas açısı ölçüm cihazı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneyler temel olarak üç alt bölümde paylaşılmıştır. Yüksek lisans tez çalışmanın ilk bölümünde referans hamurun belirlenmesi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla farklı türde karbon karaları (N220 ve N330) ve farklı yükleme oranlarında kükürt (1, 2 ve 3 phr) çalışma parametreleri olarak ele alınmıştır. Bu amaçla hazırlanan her bir hamurun ısıl özellikleri DSC ve TGA ile, reolojik özellikleri MDR ile, mekanik özellikleri çekme, aşındırma, sertlik ve kalıcı deformasyon testleriyle ve çapraz bağ yoğunlukları ise Flory-Rehner denklemi kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen tüm veriler değerlendirilerek referans hamur belirlenmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmasının ikinci kısmında ise, farklı türde (OV-POSS ve M-POSS) ve yükleme oranlarında (1, 3, 6 ve 8 phr) POSS içeren kauçuk hamurları hazırlanmış ve ısıl, reolojik, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar referans hamur ile kıyaslanarak tez çalışması kapsamında kullanılan POSS nanoparçacıklarının NR hamurlarının fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine olan etkileri tartışılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasında ise, POSS içeren NR hamurları Aramid, Rayon, Poliester ve Naylon6,6 elyafları ile takviye edilmiştir. POSS varlığında tekstil elyaflar ve NR harmanları arasındaki arayüzey etkileşimini belirlemek için H-yapışma testleri gerçekleştirilmiştir. Kontrol örnekleri olarak ise RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış tekstil elyaflarla takviye edilmiş referans hamurların H-yapışma sonuçları baz alınmıştır. Tüm bu çalışmalara ilaveten, hazırlanan her bir hamurun yüzey enerjileri belirlendikten sonra termodinamik yapışma işi değerleri hesaplanmış ve termodinamik yapışma işi değerleri ve H-yapışma değerleri arasındaki korelasyonlar tespit edilmiştir.

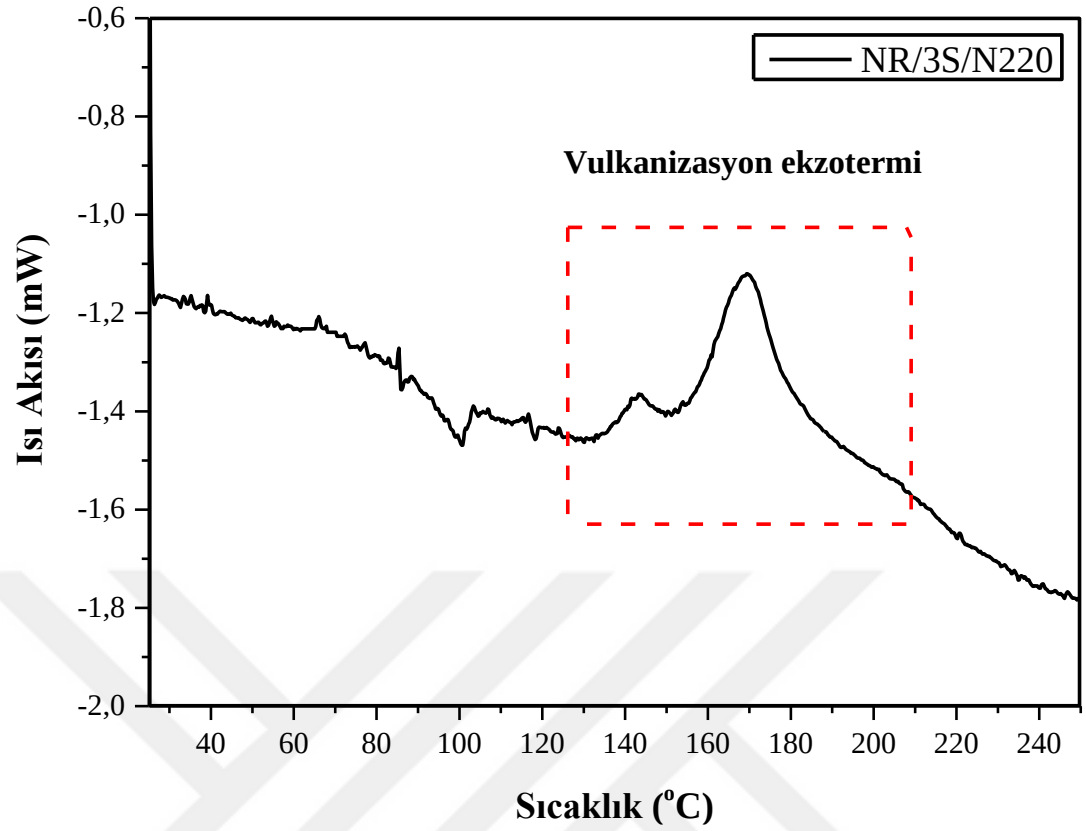
4.1. Referans Reçetenin Belirlenmesi

Tez çalışmasının bu kısmında referans hamurun belirlenmesi için yapılan tüm test sonuçları ve tartışmalar verilmiştir.

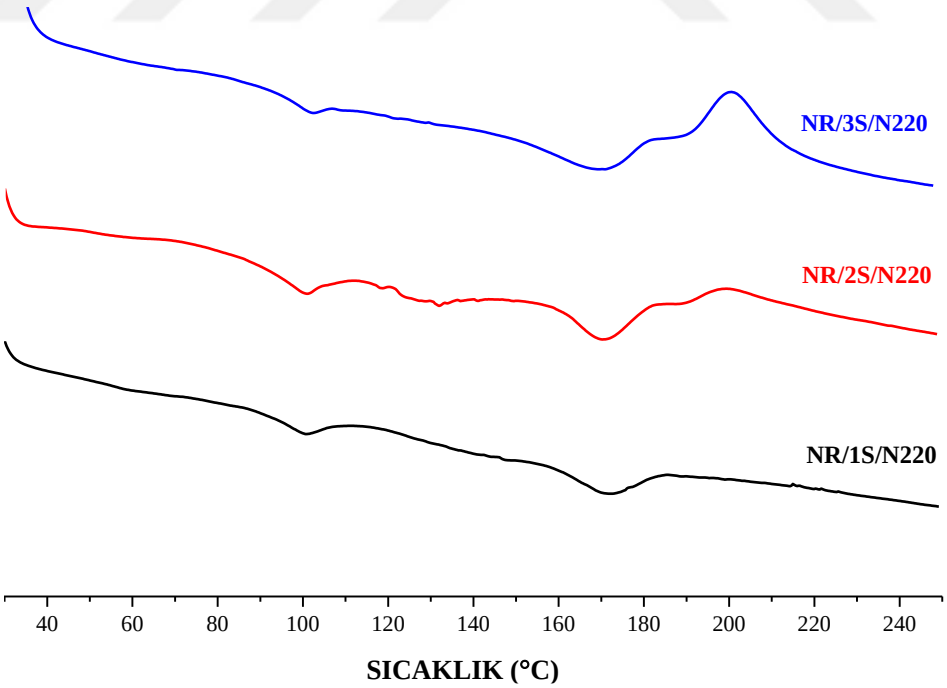
4.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile çapraz bağlanma sıcaklığının tayini

Hazırlanan harmanların optimum çapraz bağlanma sıcaklıklarını belirlemek amacıyla 25ºC'den 250ºC'ye 1ºC/dk ısıtma hızında DSC analizleri yapılmış ve DSC termogramlarındaki ekzoterm ile NR temelli hamurların vulkanizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Şekil 4.1'de NR/3S/N220'ye (3 phr kükürt ve N220 karbon karası içeren hamur) ait DSC termogramı verilmektedir. Şekil 4.1'den görüleceği üzere, çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı ($T_{c,o}$) 154,4ºC, bitiş sıcaklığı ($T_{c,e}$) 178,1ºC ve pik sıcaklığı ($T_{c,p}$) 169,5ºC olarak bulunmuştur. Bunlara istinaden pişirme sıcaklığı tüm harmanlarda ortak ve sanayiye de uygun olması nedeniyle 160ºC olarak belirlenmiştir. POSS içeren hamurlarda da pişirme sıcaklığı 160ºC olarak temel alınmıştır. Bu çalışma kapsamında hazırlanan tüm hamurların DSC analizleri gerçekleştirilirken 10°C/dk ısıtma hızı temel alınmış ve elde edilen DSC termogramlarından çapraz bağlanma başlangıç ve bitiş sıcaklıkları ve pik sıcaklıkları tespit edilmiştir.

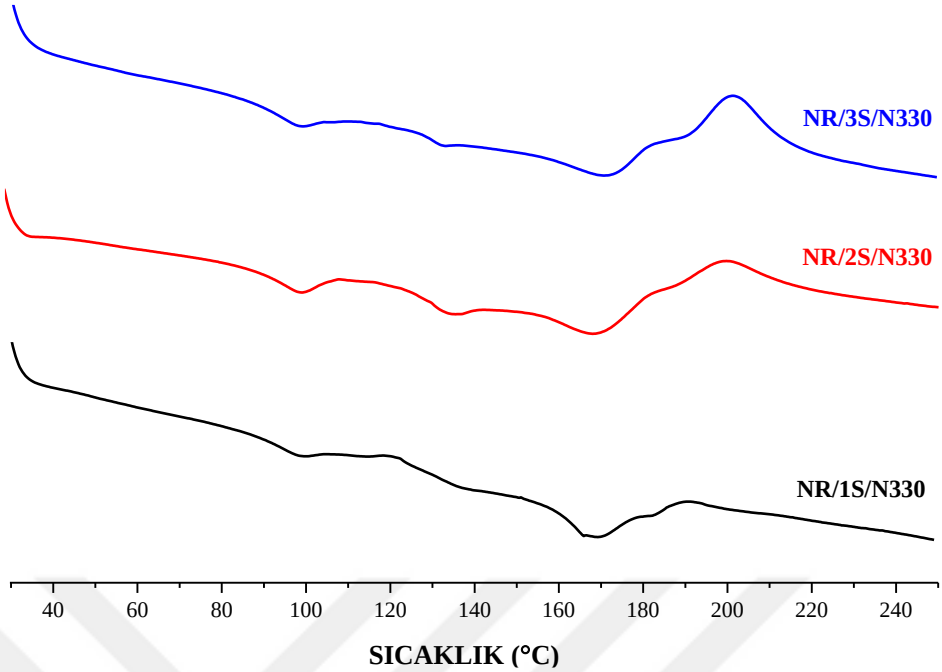
Şekil 4.2'de, karbon karası türü olarak N220 ve farklı kükürt yükleme oranları (1, 2 ve 3 phr) içeren NR hamurlarının ve Şekil 4.3'de ise karbon karası türü olarak N330 ve farklı kükürt yükleme oranları (1, 2 ve 3 phr) içeren NR hamurlarının DSC termogramları gösterilmektedir. DSC termogramlarından elde edilen sayısal veriler ise Tablo 4.1'de verilmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'den görüleceği üzere karbon karası türünden bağımsız olarak hamurlar içeresindeki kükürt miktarı arttıkça ekzotermlerin genliklerinin arttığı bir başka ifadeyle kükürt yükleme oranının artmasıyla birlikte çapraz bağ yüzdesinin arttığı görülmektedir. Bununla birlikte, düşük kükürt yükleme oranlarında (1 ve 2 phr) çapraz bağlanma başlangıç sıcaklıkları benzer değerler sergilerken en yüksek kükürt yükleme oranı olan 3 phr kükürt yükleme oranında $T_{c,o}$ değeri yaklaşık 10ºC'lik bir artış sergilediği görülmektedir. Ayrıca, karbon karası türünden bağımsız olarak hamurlardaki kükürt miktarı arttıkça hem çapraz bağlanma pik sıcaklığının hem de çapraz bağlanma bitiş sıcaklığının yüksek değerlere kaydığı görülmektedir (Tablo 4.1). Bu durum, kükürt miktarının artmasıyla birlikte çapraz bağlanma bir başka ifadeyle vulkanizasyon reaksiyonuna giren kükürt miktarının da artmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1. NR/3S/N220 hamurunun DSC termogramı



Şekil 4.2. Kükürt yükleme oranına bağlı olarak N220 türü karbon karası içeren hamurların DSC termogramları



Şekil 4.3. Kükürt yükleme oranına bağlı olarak N330 türü karbon karası içeren hamurların DSC termogramları

Tablo 4.1. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak NR temelli hamurların ısıl özellikleri

Karışımlar	$T_{c,o}$ (ºC)	$T_{c,p}$ (ºC)	$T_{c,e}$ (ºC)
NR/1S/N220	174,5	185,5	211,8
NR/2S/N220	174,5	199,0	229,5
NR/3S/N220	170,3	200,3	213,6
NR/1S/N330	170,7	190,6	216,1
NR/2S/N330	171,5	198,8	225,6
NR/3S/N330	172,3	201,1	214,7

4.1.2. Reometre ile optimum pişme süresinin belirlenmesi

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

Tüm harmanlar, endüstriyel uygulamalara uygun olması açısından 160ºC olarak belirlenmiş pişirme sıcaklığında izotermal olarak test edilmiş ve ML, MH, çapraz

bağlanmanın %90'nının gerçekleştiği süre (t_{90}), pişme genliği (cure extent) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca, pişme hızı indeksi (cure rate index, CRI) değerleri de reometre ölçümlerinden hesaplanmıştır. Çapraz bağ yoğunluğu hakkında bilgi veren pişme genliği Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Pişme genliği} = MH - ML \tag{3.1}$$

Burada MH reometre eğrilerinden elde edilen maksimum dönme momentini ve ML ise minimum tork değerini ifade etmektedir.

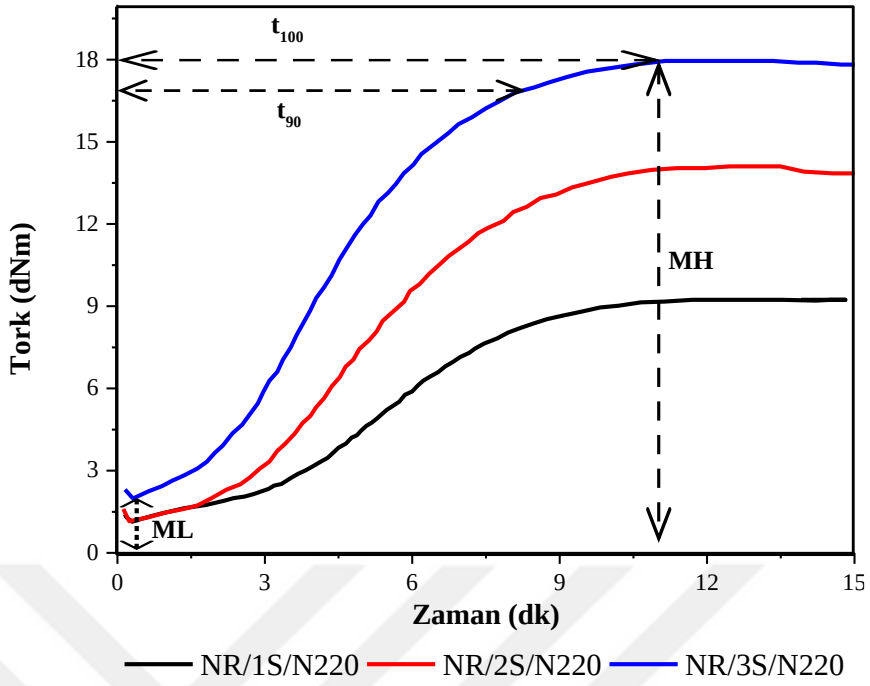
Pişme hızı indeksi ise Eşitlik 3.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$CRI = 100/(t_{90}-t_{s2}) \tag{3.2}$$

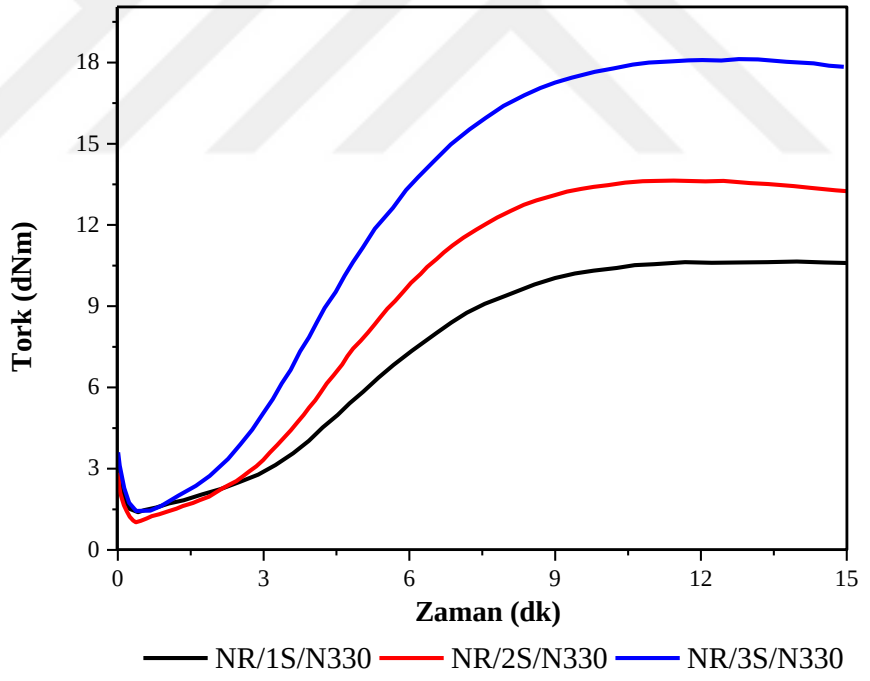
Burada, t_{90} çapraz bağlanmanın %90 gerçekleştiği süreyi ve t_{S2} ise ön pişme süresini göstermektedir.

Pişme genliği malzemenin çapraz bağ yoğunluğu hakkında bilgi veren bir değerdir. CRI değeri ise Denklem (3.2)'den görüleceği üzere malzemenin optimum pişme süresi (t_{90}) ve ön pişme süresine (t_{S2}) bağlı olarak değişmektedir. CRI değeri, malzemenin pişme özelliği hakkında bilgi verir; bu değer küçükse reometre eğrisi daha diktir ve daha yavaş bir pişme gerçekleşir, büyük olduğunda ise eğri daha yayvandır ve pişme daha hızlı gerçekleşir.

MDR ile elde edilen reometre eğrileri kullanılarak t_{100} değerleri elde edilmiştir ve pişme süreleri hesaplanmıştır. Tüm karışımlar MDR yardımıyla belirlenen pişme süreleri kullanılarak pişirilmiş ve standart test örnekleri elde edilmiştir. Kükürt yükleme oranına ve karbon karası türüne göre hazırlanan harmanların reometre testleri sonucu elde edilen reometre eğrileri Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Ayrıca, Şekil 4.4 üzerinde ML, MH, t_{90} ve t_{100} değerlerinin alındığı yerler gösterilmiş ve kükürt yükleme oranına ve karbon karası türüne göre hazırlanan harmanların pişme karakteristikleri için reometre eğrilerinden elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.4. N220 karbon karası içeren harmanların reometre eğrileri



Şekil 4.5. N330 karbon karası içeren harmanların reometre eğrileri

Aynı karbon karası türüne sahip harmanlar kıyaslandığında, kükürt miktarının 1 phr'dan 3 phr'a artmasıyla birlikte genel olarak MH değerleri de artmış, bu artışlara paralel olarak, pişme genliği değerlerinde de artış tespit edilmiştir. Pişme genliğinin çapraz bağ yoğunluğuyla doğru orantılı olarak değiştiği bilinmektedir. Çapraz bağ yoğunluğundaki değişim (Ve) Flory-Rehner denklemi kullanılarak da incelenmiş ve

sonuçlar Tablo 4.3'te verilmiştir. Tablo 4.3'ten görüleceği üzere, elde edilen bulgular reometreden elde edilen bulgularla paraleldir; çapraz bağ yoğunluğu kükürt miktarının artmasıyla birlikte artmıştır.

Tablo 4.2. Kükürt ve karbon karası içeren hamurlarının pişme özellikleri

Malzeme	ML (dNm)	MH (dNm)	t_{90} (dk)	Pişme Genliği (dNm)	CRI
NR/1S/N220	1,23	9,15	8,51	7,82	21,98
NR/2S/N220	1,09	14,32	8,54	13,23	17,95
NR/3S/N220	2,00	18,26	7,66	16,26	18,04
NR/1S/N330	1,47	10,42	8,44	8,95	20,46
NR/2S/N330	1,19	14,11	7,85	12,92	19,46
NR/3S/N330	1,79	18,50	7,76	16,91	17,80

Tablo 4.3. NR karışımlarının Flory-Rehner sonuçları

	NR/1S/N220	NR/2S/N220	NR/3S/N220	NR/1S/N330	NR/2S/N330	NR/3S/N330
Ve (mol/m^3)	37,0	54,2	75,8	43,4	59,2	76,9

Reometre testleri ve şişme ölçümlerinden elde edilen çapraz bağ yoğunluğu sonuçlarına göre, uygun kükürt miktarının 3 phr olduğu yönünde öngörüde bulunulmuştur. Referans reçete oluşturulurken karbon karası türünün ve kükürt miktarının mekanik özellikler üzerine etkisi Bölüm 4.1.3'te ele alınmıştır.

4.1.3. Mekanik özellikler

Referans reçetenin belirlenmesi amacıyla reometre testlerine ilaveten farklı yükleme oranında kükürt ve farklı türde CB içeren hamurların mekanik özellikleri yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası (70 saat ve 70ºC) çekme, Shore A sertlik ve kalıcı deformasyon testleri ile incelenmiştir. Ayrıca, kükürt yükleme oranı ve karbon karası türünün hamurların aşınma davranışına etkisi yaşlanma öncesi ve sonrası aşınma testleri ile incelenmiştir. Tablo 4.4'de örneklerin yaşlanma öncesi ve Tablo 4.5'te ise 70 saat ve 70ºC boyunca yaşlandırılan örneklerin kopma dayanımı, kopmada uzama, %100 uzamadaki gerilme modülü, Shore A sertlik, kalıcı deformasyon ve aşınma değerlerinin CB türü ve kükürt miktarı ile değişimi gösterilmektedir. Yaşlanma öncesi ve sonrası arasındaki yüzde değişim ise Tablo 4.6'da gösterilmektedir.

Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça ısıl dayanım artar ve karışım ısı ve çözücülerden daha az etkilenir hale gelir. Tablo 4.6'da yaşlanma öncesi ve sonrası arasındaki yüzde fark değerlerinden de görüleceği üzere, kükürt miktarı arttıkça çapraz bağ yoğunluğu artmış ve dolayısıyla ısıl dayanım iyileşerek yüzde farklar azalmıştır.

Tablo 4.4. NR hamurlarının yaşlanma öncesi mekanik test sonuçları

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (MPa)	Sertlik (Shore A)	Kalıcı Deformasyon (%)	Aşınma (mm^3)
NR/1S/N220	9,2±0,1	715±9,0	1,2±0,1	53,9±1,5	30,2±0,5	140,5±5,1
NR/2S/N220	11,8±0,3	725±42	2,7±0,1	61,1±1,3	26,9±1,0	111,4±5,5
NR/3S/N220	15,9±0,3	742±52	3,5±0,2	69,6±1,5	16,8±0,3	86,5±5,1
NR/1S/N330	11,2±0,4	705±37	1,2±0,1	59,3±1,3	25,6±0,5	140,1±5,6
NR/2S/N330	12,3±0,4	715±8	2,6±0,1	61,7±3,5	18,4±0,7	111,6±5,9
NR/3S/N330	14,4±0,5	724±42	3,2±0,1	66,8±1,8	17,7±0,8	89,8±5,3

Tablo 4.5. NR hamurlarının yaşlanma sonrası mekanik test sonuçları

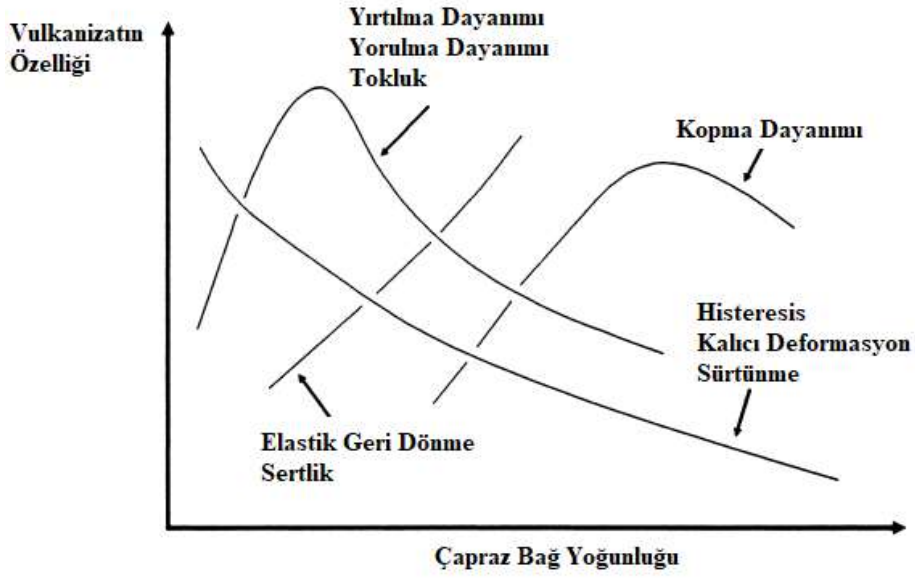
Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (MPa)	Sertlik (Shore A)	Kalıcı Deformasyon (%)
NR/1S/N220	7,3±0,3	502±50	2,1±0,2	59,7±0,9	76,3±0,6
NR/2S/N220	9,5±0,4	518±27	2,9±0,3	66,5±0,9	66,5±0,3
NR/3S/N220	12,9±0,4	560±21	3,6±0,2	76,1 ±1,1	60,2±0,7
NR/1S/N330	8,8±0,5	510±28	2,1±0,1	65,2±1,8	69,7±0,2
NR/2S/N330	9,9±0,6	513±35	2,9±0,1	66,0±0,8	58,0±0,6
NR/3S/N330	12,1±0,3	543±46	3,5±0,2	76,1±0,9	56,0±0,7

Tablo 4.6. NR hamurlarının yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerindeki yüzde değişimi

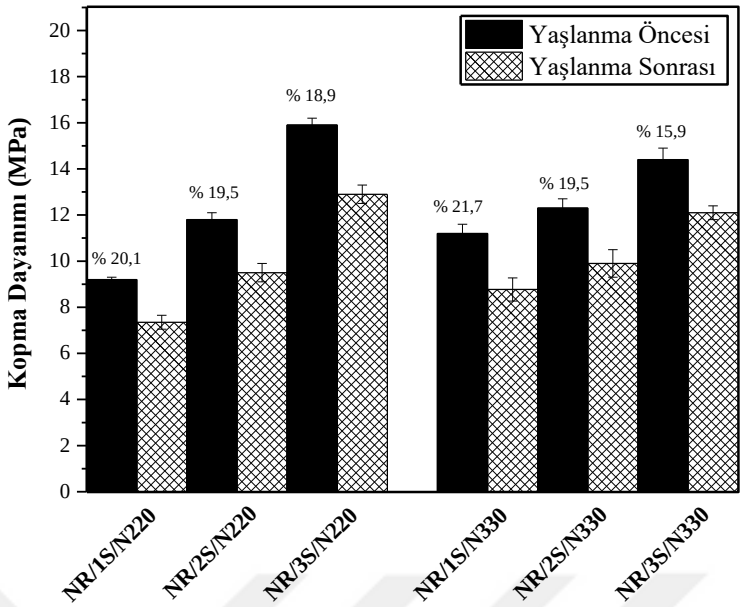
Malzeme	Kopma Dayanımı (%)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (%)	Sertlik Shore A (%)	Kalıcı Deformasyon (%)
NR/1S/N220	20,1	29,8	43,1	9,7	60,4
NR/2S/N220	19,5	28,5	6,9	5,3	59,5
NR/3S/N220	18,9	24,5	2,8	8,5	72,1
NR/1S/N330	21,7	27,7	43,1	9,0	63,3
NR/2S/N330	19,5	28,2	10,3	6,5	68,3
NR/3S/N330	15,9	28,8	9,4	9,4	68,4

Aynı tür karbon karası içeren karışımlar dikkate alındığında, artan kükürt miktarıyla birlikte karışımların kopma dayanımı, kopmada uzama, %100 modül ve sertlik

değerleri başta olmak üzere mekanik özelliklerinde artış görülmektedir. Aksine, artan kükürt yüklemesiyle birlikte % aşınma ve % kalıcı deformasyon değerlerinde ise azalmalar dikkat çekmektedir (Tablo 4.4). Yaşlandırılan örneklerin mekanik özelliklerinde genel bir trend olarak azalmalar görülmekle birlikte, mekanik özelliklerdeki en yüksek değerler 3 phr kükürt yükleme oranında elde edilmiştir (Tablo 4.5). Ayrıca, yaşlanma öncesi ve sonrası hazırlanan hamurların mekanik özelliklerindeki % değişim baz alındığında, karbon karası türünden bağımsız olarak genel olarak mekanik özelliklerdeki düşüşler 3 phr kükürt yükleme oranında en düşük kalmıştır (Tablo 4.6). Şekil 4.6'dan görüleceği üzere çapraz bağ yoğunluğundaki artış, birçok mekanik özelliği de olumlu yönde etkilemektir [33]. En yüksek çapraz bağ yoğunluğu 3 phr kükürt içeren hamurlarda elde edilmiştir ve bu nedenle 3 phr kükürt içeren hamurların mekanik özellikleri diğerleri ile kıyaslandığında yüksek değerler sergilemiştir. Şekil 4.7'den de görüleceği üzere, yaşlanma öncesi ve sonrası hazırlanan her bir hamurun kopma dayanımı değerleri kükürt miktarının artmasıyla birlikte artmakta ve yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerdeki % değişim ise azalmaktadır (sütun grafikler üzerindeki % değerler yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerdeki değişimi göstermektedir).

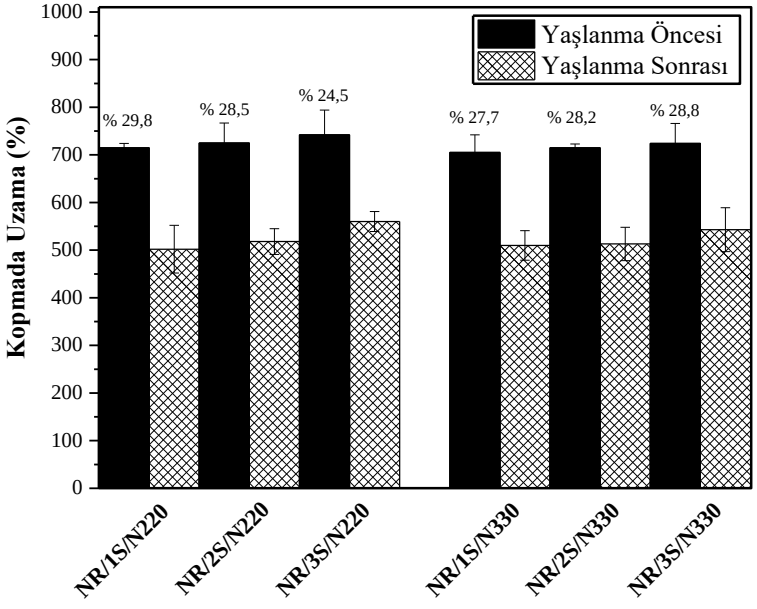


Şekil 4.6. Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen vulkanizat özellikleri

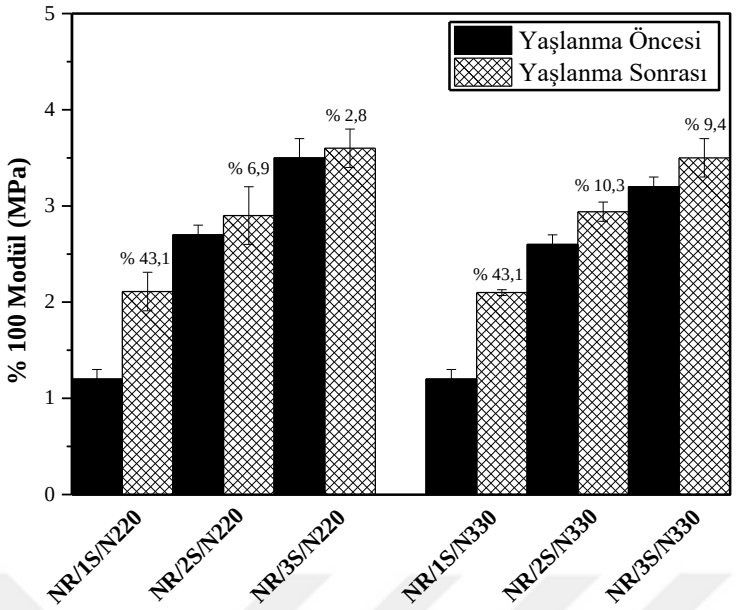


Şekil 4.7. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

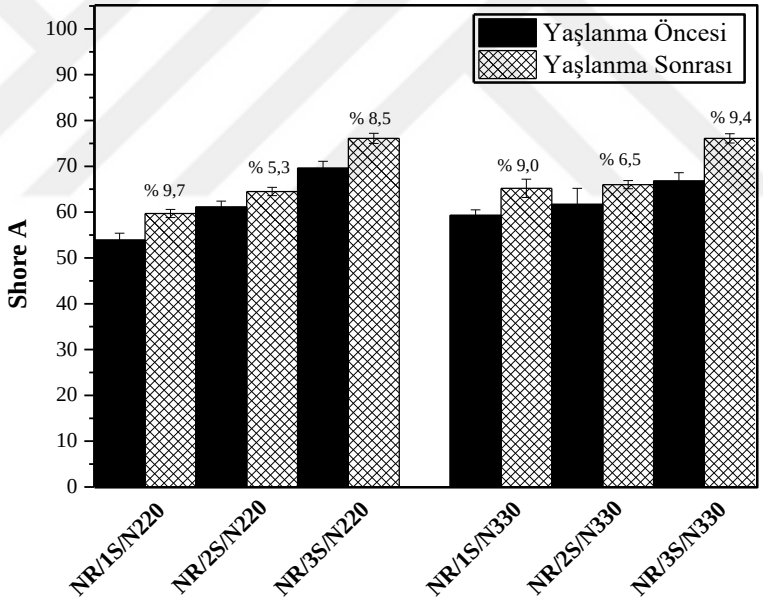
NR temelli hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişime benzer bir trend kopmada uzama (Şekil 4.8), %100 modül (Şekil 4.9), Shore A sertlik (Şekil 4.10) değerlerinde de görülmektedir. Kalıcı deformasyon değerlerinde de artan kükürt yükleme oranı ile birlikte iyileşmeler gözlemlenmiştir (Şekil 4.11). Karışımlarda kükürt yükleme oranının artmasıyla birlikte çapraz bağ yoğunluğunun da artması mekanik özelliklerdeki iyileşmeleri açıklamaktadır.



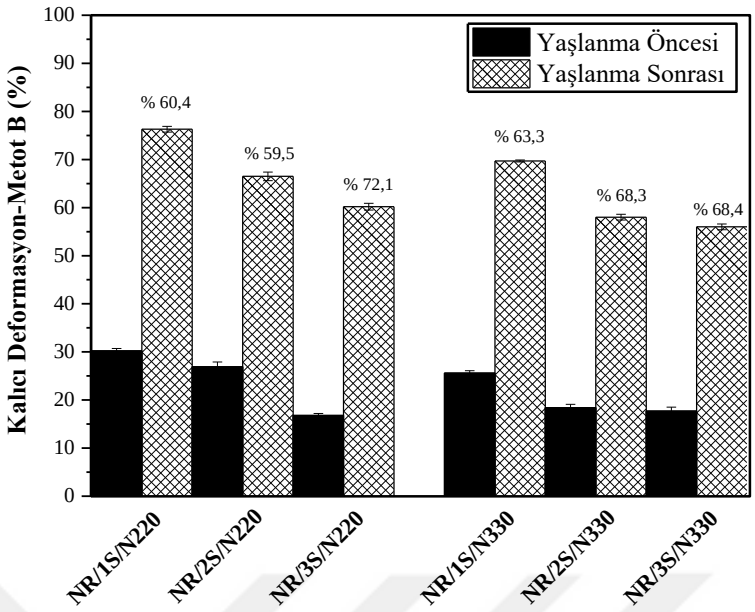
Şekil 4.8. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.9. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası %100 modül değerlerinde meydana gelen değişimler



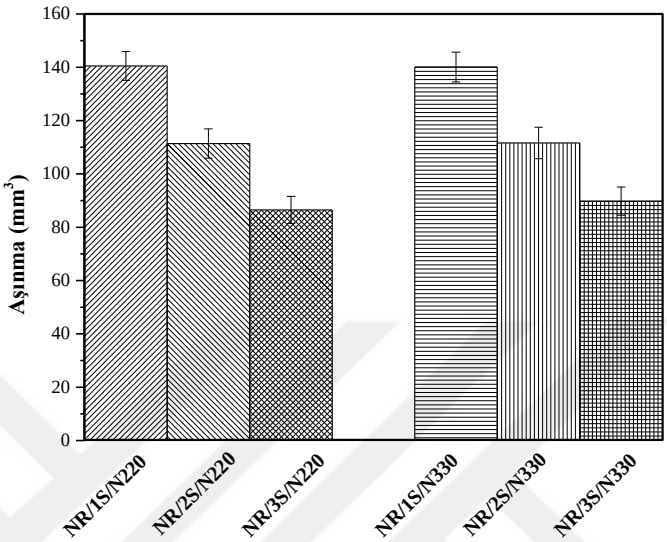
Şekil 4.10. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.11. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen değişimler

Çalışmada kapsamında kullanılan karbon karası türlerinin (N220 ve N330) karışımların yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri üzerine etkisi incelendiğinde ise genel olarak N220 içeren karışımların kısmen de olsa daha yüksek değerler sergilediği görülmektedir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Bununla birlikte, en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan ve 3 phr kükürt içeren NR hamurları baz alındığında, N220 karbon karası içeren hamurların (NR/3S/N220) N330 içerenlere kıyasla (NR/3S/N330) yaşlanma öncesi ve sonrasında daha yüksek kopma dayanımı, kopmada uzama, %100 modül ve daha düşük kalıcı deformasyon değerlerine sahiptir (Tablo 4.4 ve Tablo 4.5). Bu durum, çalışma kapsamında kullanılan karbon karası türlerinin yüzey alanlarındaki farklılık ile açıklanabilir. Karbon karasının yüzey alanı, kauçuk hamurunda bulunan diğer malzemelerle etkileşimler için ne kadar yüzey bulunabileceğini tanımlar ve yüzey alanı arttıkça karbon karasının matrisi ıslatabilirliği (etkileşimi) artar. Dolgu ile matris arasındaki etkileşim arttığında, matrise uygulanan yükü güçlendirici ajan daha iyi taşır. Bu da mekanik özelliklerin daha yüksek değerler göstermesini sağlar. Genel olarak, küçük tanecik boyutlu karbon karaları daha yüksek bir yüzey alanına sahiptirler [28]. Tez çalışması kapsamında kullanılan N220'nin yüzey alanı N330'a göre daha yüksektir. Bu durum, N220'nin N330 ile kıyaslandığında NR matris ile etkileşiminin artmasına ve bunun sonucu daha yüksek mekanik özellikler sergilemesine neden olmuştur.

Şekil 4.12'den görüleceği üzere, NR hamurlarında kullanılan karbon karasının yüzey alanının artması ile birlikte aşınma değerleri de düşmüştür. Literatürde, daha küçük tanecik boyutlu ve yüzey alanı daha büyük olan karbon karasının kauçuk karışımlarının aşınma direncini arttırdığından bahsedilmektedir [150].



Şekil 4.12. NR karışımlarının aşınma değerlerinde meydana gelen değişimler

Reometre, Flory-Rehner ve mekanik analiz test sonuçlarından elde edilen bulgular dikkate alındığında, 3 phr kükürt ve N220 karbon karası içeren NR hamuru (NR/3S/N220) tez çalışması kapsamında referans reçete olarak seçilmiştir ve tezin ilerleyen bölümlerinde (POSS içeren NR hamurları) kısaca REF olarak isimlendirilmiştir.

4.2. NR/POSS Kompozitlerinin Karakterizasyonu

Bu bölümde iki farklı POSS türü (OV-POSS ve OM-POSS) içeren NR hamurlarının reolojik, ısıl, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve POSS türünün ve yükleme oranının etkisini anlamak için elde edilen sonuçlar referans hamurla (REF) kıyaslanmıştır.

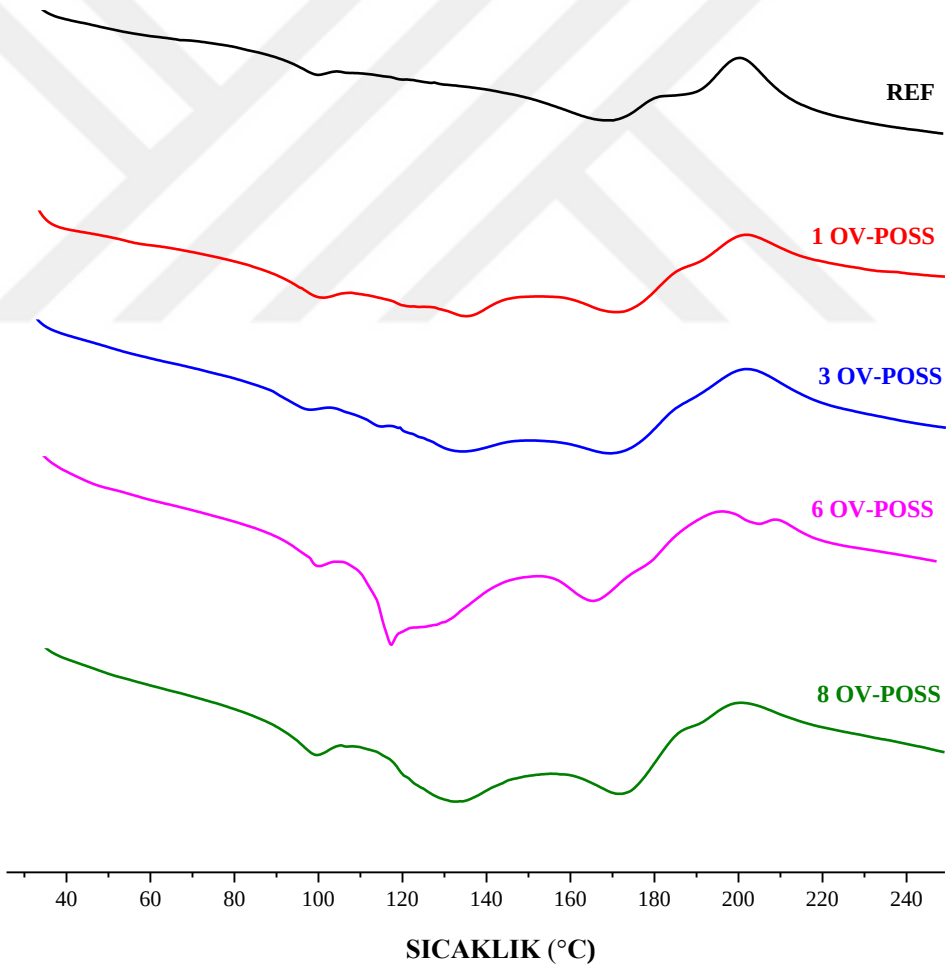
4.2.1. DSC testi sonuçları

Farklı yükleme oranlarında OV-POSS ve M-POSS içeren NR hamurlarının DSC analizleri sonucu elde edilen DSC termogramları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de

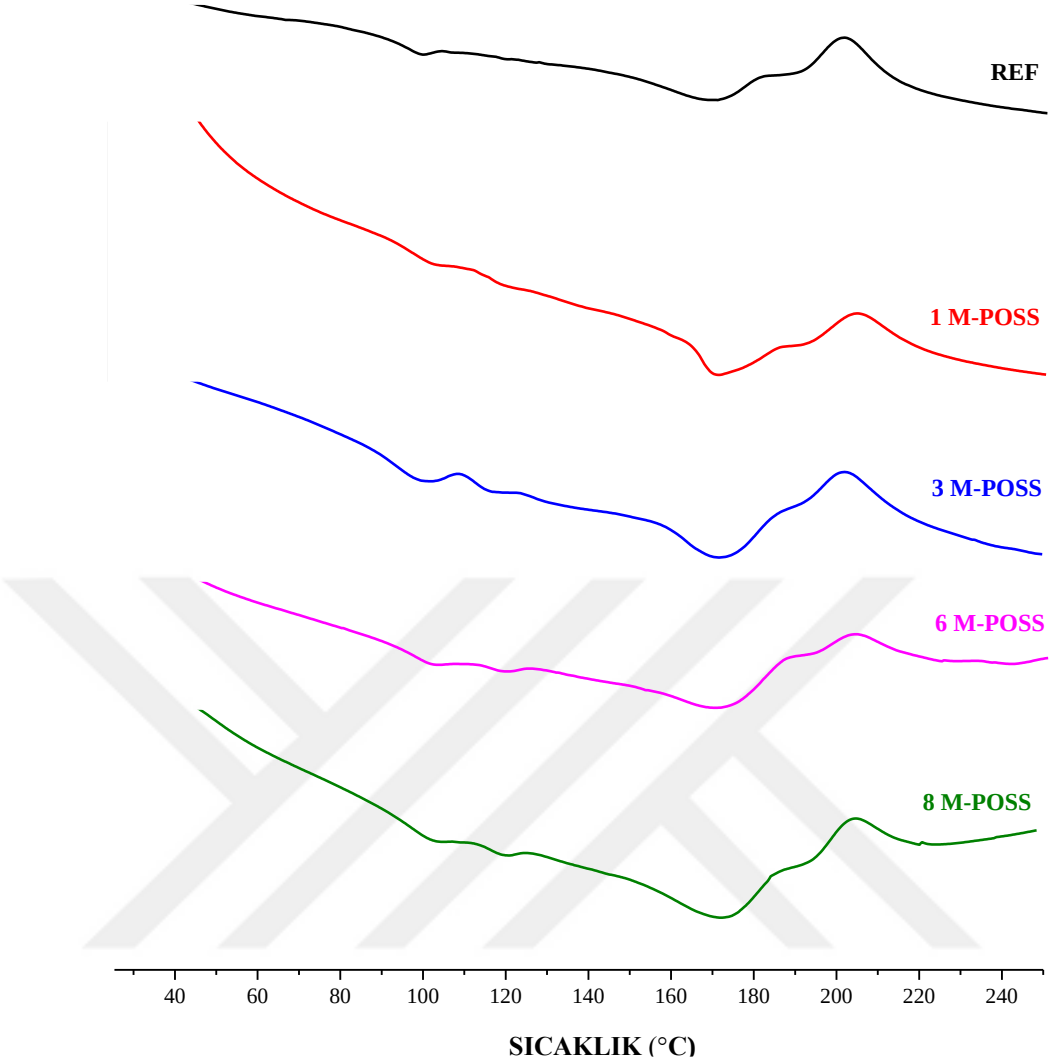
gösterilmektedir. DSC termogramlarından elde edilen sayısal veriler Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS Harmanlarının DSC Analizi Sonuçları

KARIŞIMLAR	$T_{c,o}$ (°C)	$T_{c,p}$ (°C)	$T_{c,e}$ (°C)
REF	170,3	200,6	213,6
1 OV-POSS	171,2	201,9	219,8
3 OV-POSS	170,1	201,9	221,3
6 OV-POSS	166,9	211,2	218,5
8 OV-POSS	170,4	200,9	219,9
1 M-POSS	170,4	204,6	218,4
3 M-POSS	171,1	202,5	220,7
6 M-POSS	169,6	203,6	216,7
8 M-POSS	171,5	204,2	217,8



Şekil 4.13. REF ve NR/OV-POSS Harmanlarının DSC Termogramları



Şekil 4.14. REF ve NR/M-POSS Harmanlarının DSC Termogramları

Şekil 4.13'den görüleceği üzere referans NR hamuruna artan yükleme oranlarında OV-POSS eklenmesiyle birlikte çapraz bağlanma ekzotermi yayvanlaşmaktadır. Bu durum M-POSS içeren hamurlarda da görülmekle birlikte, OV-POSS içerenlerle kıyaslandığında bu etki çok belirgin değildir (Şekil 4.14). Referans hamur ile kıyaslandığında POSS türünden ve yükleme oranında bağımsız olarak NR/POSS hamurlarının vulkanizayon başlangıç sıcaklıklarının değişmeden kaldığı tespit edilmiştir (Tablo 4.7). Bununla birlikte, Tablo 4.7'den görüleceği üzere, referans reçete ile kıyaslandığında POSS içeren hamurlar genel olarak daha yüksek çapraz bağlanma bitiş sıcaklığı ($T_{c,e}$) değerleri sergilemiştir. Referans hamurda $T_{c,e}$ ve $T_{c,o}$ arasındaki fark 43°C iken, OV-POSS ve M-POSS yüklemesiyle birlikte bu farkın arttığı görülmektedir (Tablo 4.7). Artan POSS yükleme oranı ile birlikte vulkanizasyonun tamamlanması için gerekli olan süre de artmış ve $T_{c,e}$ ve $T_{c,o}$

arasındaki en yüksek fark 6 phr OV-POSS (~ 52ºC) ve 3 phr M-POSS (~ 50ºC) içeren hamurlarda elde edilmiştir. Bu durum, OV-POSS ve M-POSS varlığında NR'ın çapraz bağlanma mekanizmasının değişmesi ile açıklanabilir.

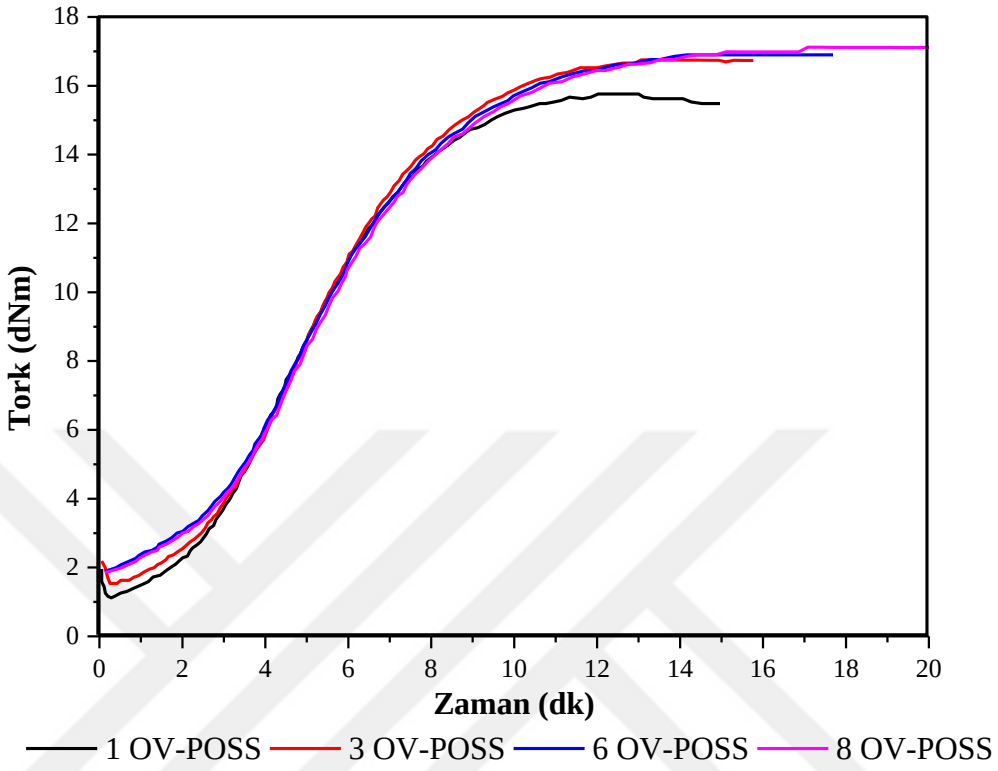
4.2.2. Reometre ile pişme süresinin tayini ve çapraz bağ yoğunluğunun şişme ölçümleri ile belirlenmesi

Bölüm 4.2.1'de belirtildiği üzere, OV-POSS ve M-POSS içeren harmanlar da endüstriyel uygulamalara uygun olması açısından 160°C olarak belirlenmiş pişirme sıcaklığında izotermal olarak test edilmiş ve ML, MH, t_{90}, pişme genliği (cure extent) değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da sırasıyla OV-POSS ve M-POSS içeren NR harmanlarının reometre eğrileri gösterilmektedir. Reometre eğrilerinden elde edilen sayısal veriler Tablo 4.8'de gösterilmiştir.

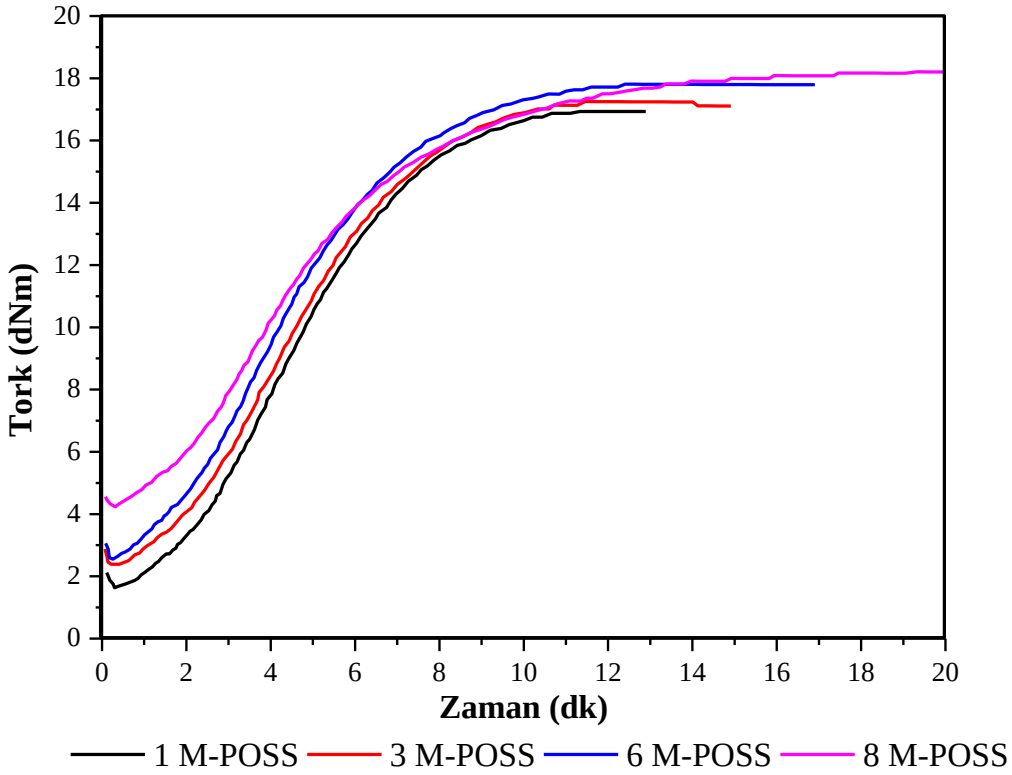
Tablo 4.8'den görüleceği üzere, referans reçeteye OV-POSS eklenmesiyle ön pişmeyi gösteren ts_2 değerinde artışlar elde edilirken M-POSS eklenmesiyle belirli bir değişim gözlenmemiştir. OV-POSS varlığında ön pişmenin yüksek değerler sergilemesi pişme hızının yavaş olmasının bir göstergesidir. Bu bulgu, yükselen t_{90} ve sistematik olarak azalan CRI değerleri ile de örtüşmektedir. M-POSS varlığında her ne kadar ön pişme değerlerinde bir değişim elde edilmese de OV-POSS içeren NR hamurlarında olduğu gibi daha yüksek t_{90} ve sistematik olarak azalan CRI değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, POSS içeren hamurların referans NR hamuru ile kıyaslandığında daha düşük pişme genliğine sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, her iki POSS'un da yükleme oranının 1 phr'den 3 phr'ye artırılmasıyla pişme genliğinin veya bir başka ifadeyle çapraz bağ yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. POSS içeriğinin artmasıyla birlikte pişme genliğindeki artan eğilim devam etmiştir. Reometre testlerinden elde edilen bu sonuçlar, Tablo 3.9'da görüldüğü üzere Flory-Rehner yöntemiyle hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu değerleri ile de örtüşmektedir. Bölüm 4.2.1'de tartışılan DSC sonuçlarına göre de, çapraz bağlanmanın daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanması, literatürden de elde edebileceğimiz bilgiler doğrultusunda, çapraz bağ yoğunluğunun artması bir başka deyişle pişme genliğindeki artışa neden olur [148, 151, 152].

Bu bulgular, OV-POSS ve M-POSS varlığında vulkanizasyon mekanizmasında bazı değişiklikler olduğunu göstermektedir [139]. OV-POSS ve M-POSS varlığında

gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizmaları Bölüm 4.3'de detaylı bir şekilde incelenmiştir.



Şekil 4.15. NR/OV-POSS harmanlarının reometre eğrileri



Şekil 4.16. NR/M-POSS harmanlarının reometre eğrileri

Tablo 4.8. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının pişme karakteristikleri

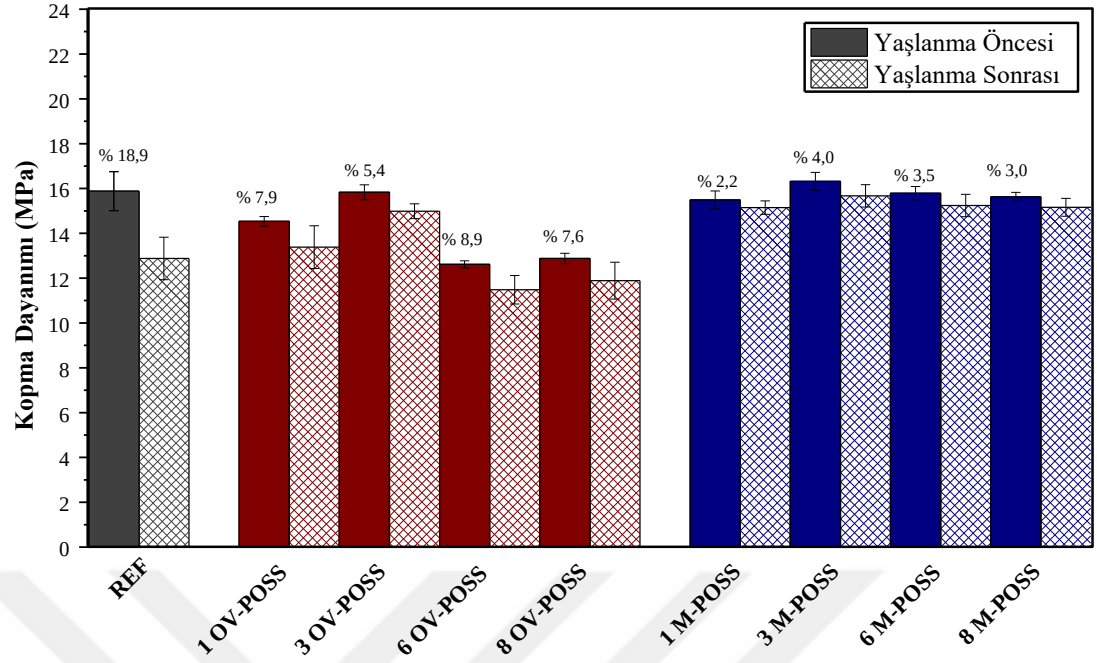
Malzeme	ML (dNm)	MH (dNm)	ts_2 (dk)	t_{90} (dk)	Pişme Genliği (dNm)	CRI
REF	2,02	18,08	2,12	7,66	16,06	17,96
1 OV-POSS	1,17	15,72	2,71	8,44	14,55	17,44
3 OV-POSS	1,57	16,94	2,74	9,00	15,37	15,98
6 OV-POSS	1,60	17,05	2,89	9,47	15,45	15,21
8 OV-POSS	1,82	17,46	2,87	10,21	15,64	13,62
1 M-POSS	1,70	16,98	2,21	7,94	15,28	17,45
3 M-POSS	1,92	17,29	2,20	8,15	15,37	16,79
6 M-POSS	2,56	18,38	2,20	8,23	15,82	14,02
8 M-POSS	3,31	19,32	2,19	10,16	16,01	12,57

Tablo 4.9. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının şişme deneyi sonuçları

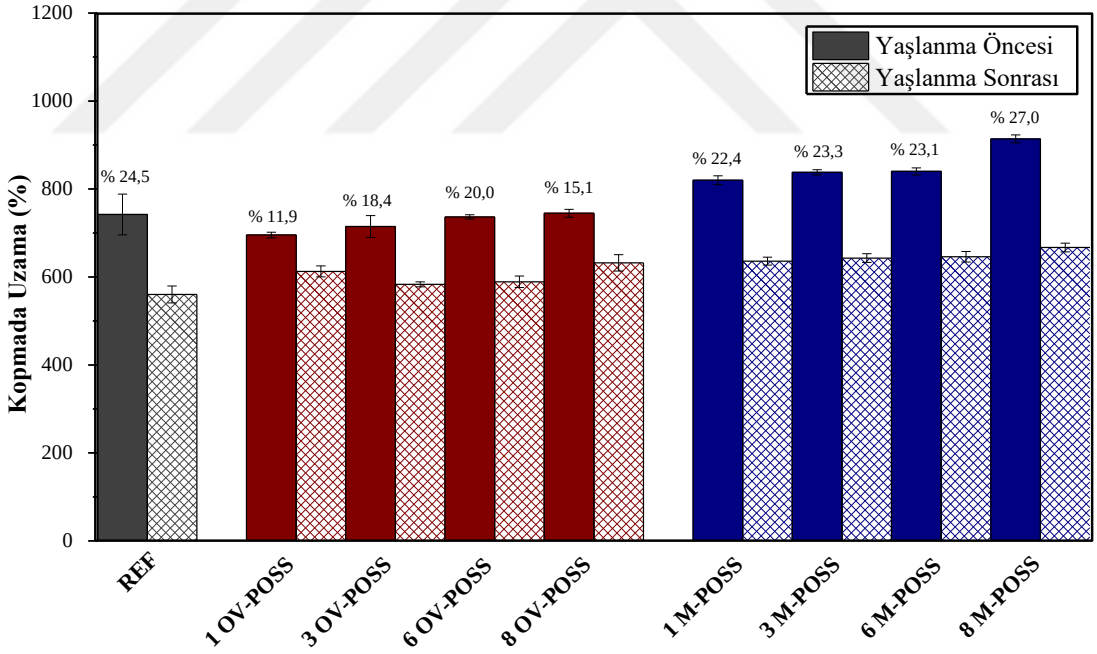
	REF	OV-POSS				M-POSS			
		1 phr	3 phr	6 phr	8 phr	1 phr	3 phr	6 phr	8 phr
Ve (mol/m^3)	75,8	59,1	66,2	68,5	81,8	63,0	66,7	72,9	77,8

4.2.3. Mekanik analiz test sonuçları

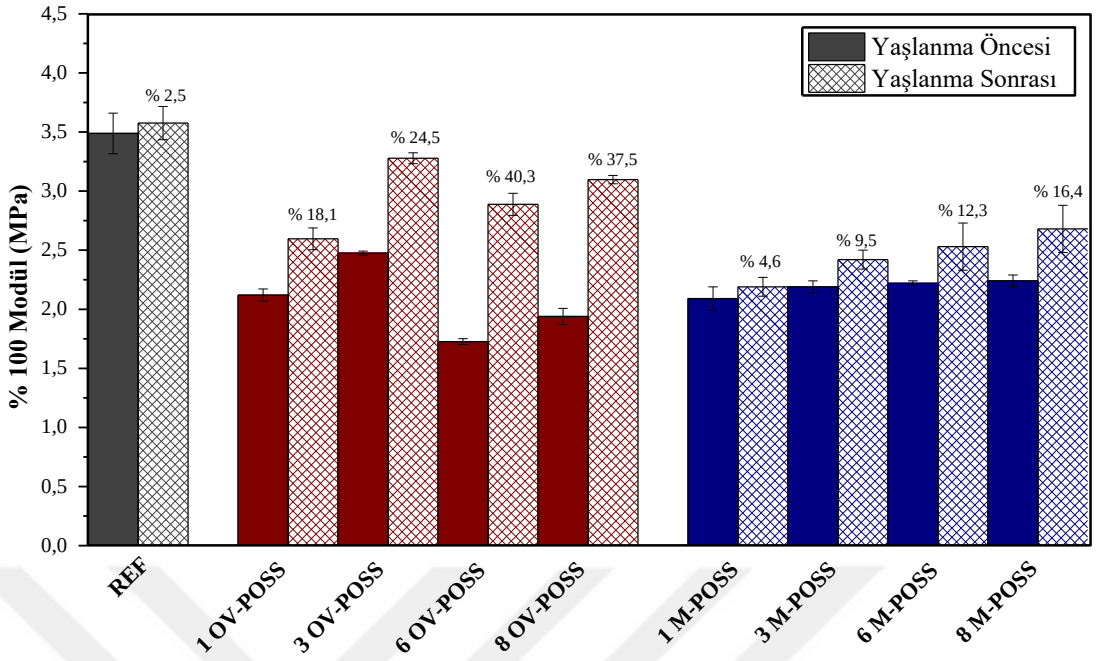
Nano boyutlu partikül takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özellikleri, yüksek oranda partikülün boyu, partikül-matris arayüzey yapışması ve partikül yükleme oranına bağlıdır [153]. Rijit inorganik partiküller çoğu zaman polimer matrise göre daha yüksek pekliğe (stiffness) sahiptirler. Böylelikle nano veya mikro boyuttaki bu parçacıklar ile matrisin elastik modülü iyileştirilebilmektedir [154–162]. Bununla birlikte, malzemenin kopma dayanımı ise partikül ve matris arasında gerçekleşecek olan stres transferine bağlıdır. İyi bir biçimde bağlanmış partiküller sayesinde matrise uygulanan gerilim etkin bir şekilde matristen partiküllere aktarılır [163]. Bu da dayanım değerlerinde gözle görülür bir artışına neden olur [164–168]. Ancak, matrise zayıf bir biçimde bağlanmış mikro veya nano parçacıklar malzemenin dayanımında düşüşe neden olmaktadırlar [169–175]. Bununla birlikte, çalışma kapsamında hazırlanan NR kompozitlerinin mekanik özellikleri için bu etkenlerin yanında ön plana çıkan bir diğer faktör ise: çapraz bağlanmış üç boyutlu ağın üniform bir şekilde dağılmasıdır.



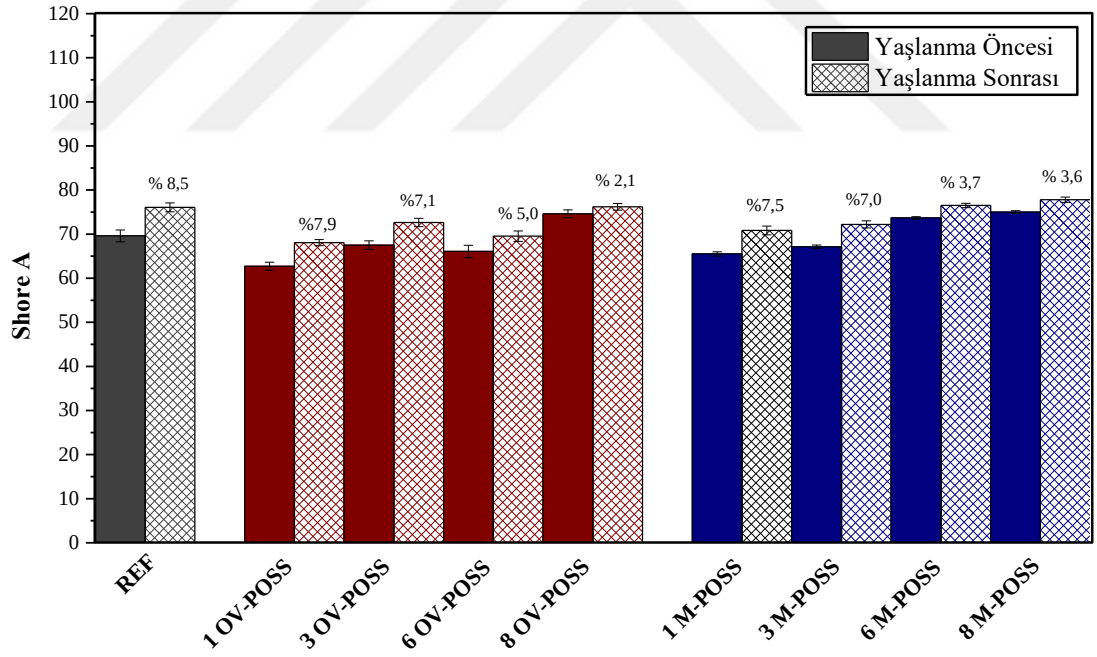
Şekil 4.17. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS hamurlarının kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler



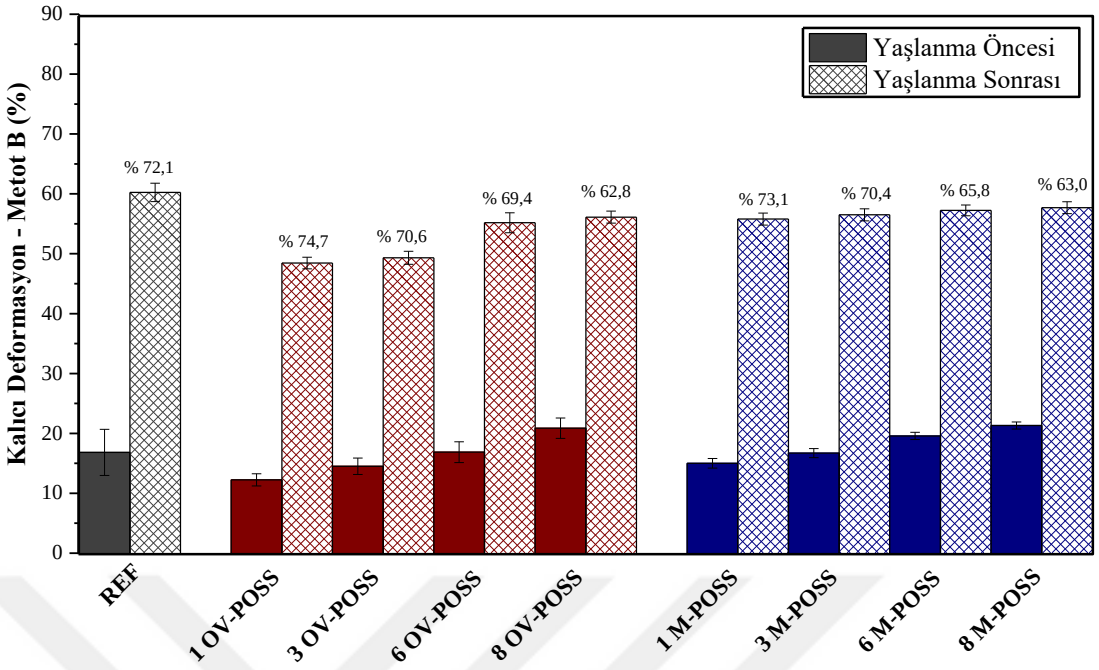
Şekil 4.18. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS hamurlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



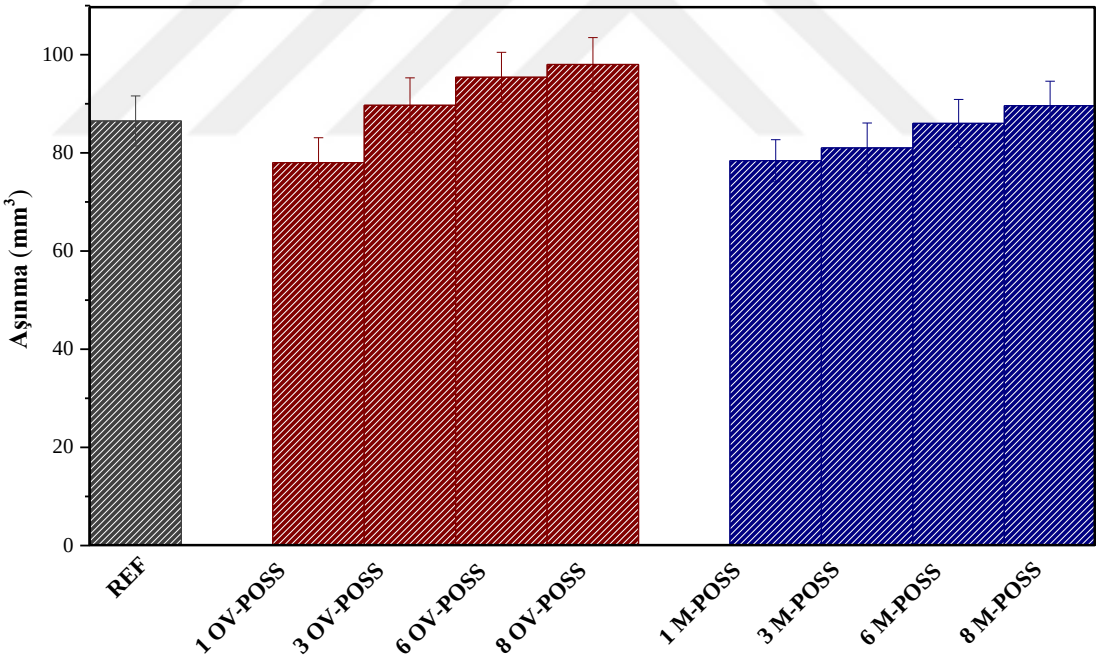
Şekil 4.19. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS karışımlarının %100 uzamadaki modül değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.20. NR/POSS karışımlarının Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.21. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS karışımlarının kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen değişimler



Şekil 4.22. NR/POSS karışımlarının aşınma değerlerinde meydana gelen değişimler

Çekme mukavemeti, kopmada uzama, belirlenen uzamada gerilme modülü, sertlik, aşınma kaybı ve kalıcı deformasyon, kauçuk vulkanizatların ortak mekanik özellikleri olarak sayılır. Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de, yaşlanma öncesi ve 70°C'de 70 saat boyunca yaşlandırılan NR/POSS harmanlarının POSS yükleme oranına göre sırasıyla kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmiş ve

referans reçete ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de sırasıyla yaşlanma öncesi ve sonrası referans reçete ve NR/POSS harmanlarının %100 uzamadaki modül, Shore A sertlik ve kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen deşişimler gösterilmiştir. Şekil 4.22'de ise aşınma değerlerindeki değişimler gösterilmektedir. Mekanik test sonuçlarından elde edilen veriler Tablo 4.10 ve Tablo 4.11'de verilmiştir. Sütun grafikler üzerinde gösterilen % değerler yaşlanma öncesi ve sonrası hazırlanan hamurların mekanik özelliklerinde meydana gelen % değişimleri göstermektedir.

Şekil 4.17 ve Tablo 4.10'dan görüleceği üzere, referans hamura (REF) 1 phr OV-POSS eklenmesiyle kopma dayanımı değerinde nispi bir azalma meydana gelmiştir. Bununla birlikte, termal yaşlanmadan sonra bu etki referans hamurunun yaşlanma direncini arttırarak bir avantaja dönüşmektedir. Tablo 4.11'den de görüleceği üzere, REF ile kıyaslandığında OV-POSS'un düşük yükleme oranlarında (1 ve 3 phr) yaşlandırma sonrası daha yüksek kopma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, 3 OV-POSS vulkanizatı için, yaşlandırılmış örneğiyle arasındaki fark, referansın yaşlandırılmış örneğiyle arasındaki farkın üçte birine düşmüştür. Bu durum, OV-POSS'un NR hamurun ısıl dayanımını artırmasından kaynaklanmaktadır [176]. Aksine, yüksek OV-POSS yükleme oranlarında (6 ve 8 phr OV-POSS) hem REF hamur hem de 1 ve 3 phr OV-POSS içeren NR hamurları ile kıyaslandığında düşük kopma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Bu durum, OV-POSS'un yüksek yükleme oranlarında matris içinde topaklanmasından ve zayıf ara yüzey oluşturmasından kaynaklanmış olabilir. Literatürde benzer bulgular elde edilmiştir [139, 177]. M-POSS içeren NR hamurlarının kopma dayanımı değerleri incelendiğinde ise, referans hamurla kıyaslandığında 1 phr M-POSS ilavesinde kopmada dayanımının değişmeden kaldığı, bununla birlikte M-POSS yükleme oranının 3 phr'ye artırılmasıyla kopma dayanımı değerinin de arttığı tespit edilmiştir. NR/OV-POSS harmanlarından farklı olarak M-POSS'un yüksek yükleme oranlarında (6 ve 8 phr) dahi yüksek kopmada dayanımı değerleri sergilediği görülmektedir. Bu durumun 8 phr gibi yüksek bir yükleme oranında dahi M-POSS'un NR matrisinde OV-POSS ile kıyaslandığında daha homojen bir şekilde dağılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu tespitler Bölüm 4.2.6'da SEM analiz sonuçlarından elde edilen bulgularla desteklenmiştir. Bununla birlikte, NR/OV-POSS harmanlarında olduğu gibi M-POSS'da NR

hamurunun ısıl dayanımını artırmış ve yaşlanma sonrası dahi yüksek kopma dayanımı değerleri elde edilmiştir.

NR/OV-POSS harmanlarının kopmada dayanım değerlerine genel olarak benzer bir trend kopmada uzama ve %100 uzamadaki modül değerlerinde de elde edilmiştir. Yaşlanmamış örneklerin kopmada uzama ve %100 uzamadaki modül değerleri REF hamura göre düşük kalmıştır (Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). Ancak, yaşlandırma sonrası özellikle kopmada uzama değerlerinde bu azalan eğilim tersine dönmüştür. Kopmada uzama daha çok arayüzey etkileşimine bağlıdır [178]. Her ne kadar OV-POSS'un yüksek yükleme oranlarında OV-POSS-NR arasındaki arayüzey etkileşimi zayıf olsa da, NR hamurunda OV-POSS oranının artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun da artması kopmada uzama değerlerinin artmasına neden olmuştur. Şekil 4.19'dan görüleceği üzere, NR/OV-POSS harmanları içerisinde en yüksek %100 uzamadaki modül değerini 3 phr OV-POSS içeren harman sergilemiştir. Bununla birlikte, OV-POSS varlığında NR harmanlarının çapraz bağ yoğunluğundaki değişim temel alındığında modül değerlerinde beklenen artış gerçekleşmemiştir. Bu durum, referans NR hamuru ile karşılaştırıldığında OV-POSS varlığında çapraz bağlanma türünün değişmesinden kaynaklanmıştır. OV-POSS'un vinil grupları ile kükürt arasında meydana gelen reaksiyonlar çapraz bağlanma verimliliğinin azalmasına neden olmuştur. Bu durum, Bölüm 4.3'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır. Hazırlanan tüm harmanlar göz önüne alındığında en yüksek kopmada uzama değerleri NR/M-POSS harmanlarında elde edilmiştir. Ayrıca, M-POSS miktarının 1 phr'den 8 phr'ye doğru artan miktarda kullanılması ile birlikte de kopma dayanımı değerlerinde artan bir trend elde edilmiştir. 70˚C'de 70 saat yaşlandırma sonrası da M-POSS içeren hamurların özellikle referans hamurla kıyaslandığında yüksek kopmada uzama değerleri sergilediği görülmektedir (Şekil 4.18 ve Tablo 4.11). Tüm bu bulgular, M-POSS fiziksel bir bariyer gibi davranarak NR matrisinin ısıl dayanımını artırmasına, yüksek yükleme oranlarında dahi NR ile iyi bir arayüzey etkileşimi göstermesine bağlanabilir. M-POSS varlığında NR hamurlarının kopmada uzama değerlerinde elde edilen artan trend %100 uzamadaki modül değerlerinde elde edilememiştir. Tablo 4.10'dan görüleceği üzere, M-POSS yükleme oranından bağımsız olarak NR/POSS hamurlarının modül değerleri değişmeden kaldığı gibi referans hamurdan da daha düşük değerler sergilemiştir. Her ne kadar M-POSS'un matris içindeki yükleme oranının artmasıyla birlikte çapraz bağ yoğunluğu artsa da %100 uzamadaki modül

değerlerinde beklenen artışın elde edilememesi OV-POSS varlığında olduğu gibi, M-POSS ile kükürt arasında meydana gelen muhtemel etkileşimlerden kaynaklandığı ve böylece vulkanizayon mekanizmasının değişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum, daha önce de bahsedildiği gibi Bölüm 4.3'de detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Şekil 4.20'den görüleceği üzere, REF hamurun 69,6 olan Shore A sertlik değeri, 1 phr OV-POSS eklenmesiyle önce azalmış, ardından OV-POSS içeriğinin artmasıyla birlikte artmıştır. Sertlik değerindeki artışın oluşan olası agregatlar halindeki partiküllerden ve çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir [179]. NR/OV-POSS harmanlarında olduğu gibi NR/M-POSS harmanlarının Shore A sertlik değerleri de artan M-POSS miktarı ile birlikte artış göstermiş, hatta tüm harmanlar içerisinde en yüksek Shore A sertlik değeri 8 phr M-POSS varlığında elde edilmiştir. M-POSS varlığında çapraz bağ yoğunluğunun artması bu durumu açıklamaktadır. Benzer bulgular, kalıcı deformasyon test sonuçlarında da görülmektedir (Şekil 4.21). Çekme testinden elde edilen veriler dikkate alındığında, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının kalıcı deformasyon değerlerinde beklenenden fazla düşük değerler gözlemlenmesi beklenilmeyen bir bulgudur. Hatırlanacağı üzere, Flory-Rehner analiz sonuçları yüksek POSS yükleme oranlarında (8 phr) NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarında polisülfidik çapraz bağlanma konsantrasyonunun referans vulkanizatından daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu bulgular, POSS parçacıklarının termal yaşlanmadan sonra bile kimyasal etkileşimlerle çapraz bağlı komşu kauçuk zincirleri arasında kalıcı olarak yerleşerek malzemenin boyutsal stabilitesini artırabileceği şeklinde yorumlanabilir. Bununla birlikte, her ne kadar POSS türünden bağımsız olarak 1 phr POSS yükleme oranında daha düşük %aşınma değerleri elde edilse de M-POSS ve OV-POSS'un NR harmanlarının aşınma davranışı üzerine belirgin bir etkisi gözlemlenmemiştir (Şekil 4.22).

POSS varlığının NR hamurlarının yaşlanma davranışını iyileştirdiği Tablo 4.12'den de görülmektedir. REF hamuru ile kıyaslandığında NR/POSS harmanlarının yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler kayda değer bir şekilde iyileşmiştir. Bu durum daha önce de tartışıldığı gibi POSS'un NR hamurun ısıl dayanımını artırdığının net bir göstergesidir. POSS'un NR'ın ısıl

stabilitesine etkisini detaylı bir şekilde görmek için Bölüm 4.2.4'den görüleceği üzere TGA analizleri yapılmıştır.

Tablo 4.10. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının mekanik özellikleri

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (MPa)	Sertlik (Shore A)	Kalıcı Deformasyon (%)	Aşınma (mm^3)
REF	15,9±1,0	742±52	3,5±0,2	69,6±1,5	16,8±4,3	86,5±5,1
1 OV-POSS	14,5±0,3	695±8	2,1±0,1	62,7±1,0	12,2±1,1	78,0±5,1
3 OV-POSS	15,8±0,4	714±28	2,5±0,1	67,5±1,1	14,5±1,5	89,7±5,6
6 OV-POSS	12,5±0,2	736±5	1,7±0,1	66,1±1,6	16,8±1,9	95,4±5,1
8 OV-POSS	12,9±0,3	744±10	1,9±0,1	74,6±1,0	20,9±1,9	98,0±5,5
1 M-POSS	15,5±0,4	820±10	2,1±0,1	65,5±0,5	15,0±0,8	78,4±4,3
3 M-POSS	16,3±0,4	838±6	2,2±0,1	67,1±0,4	16,7±0,8	81,0±5,1
6 M-POSS	15,8±0,3	840±8	2,2±0,1	73,7±0,3	19,6±0,6	86,0±4,9
8 M-POSS	15,6±0,2	914±9	2,2±0,1	75,0±0,3	21,3±0,6	89,6±5,0

Tablo 4.11. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (MPa)	Sertlik (Shore A)	Kalıcı Deformasyon (%)
REF	12,88±2,6	560±19	3,58±0,1	76,0±1,0	60,2±1,5
1 OV-POSS	13,39±1,5	613±12	2,60±0,1	68,1±0,7	48,4±0,9
3 OV-POSS	14,99±0,3	583±5	3,28±0,1	72,6±0,9	49,3±1,1
6 OV-POSS	11,48±3,2	589±13	2,89±0,1	69,5±1,2	55,1±1,6
8 OV-POSS	11,89±1,8	632±18	3,10±0,1	76,2±0,7	56,1±1,0
1 M-POSS	15,1±0,3	636±9	2,2±0,1	70,8±1,0	55,8±1,0
3 M-POSS	15,7±0,5	643±10	2,4±0,1	72,2±0,8	56,5±0,8
6 M-POSS	15,2±0,5	646±12	2,5±0,2	76,5±0,5	57,2±0,9
8 M-POSS	15,2±0,4	667±10	2,7±0,2	77,8±0,6	57,7±1,0

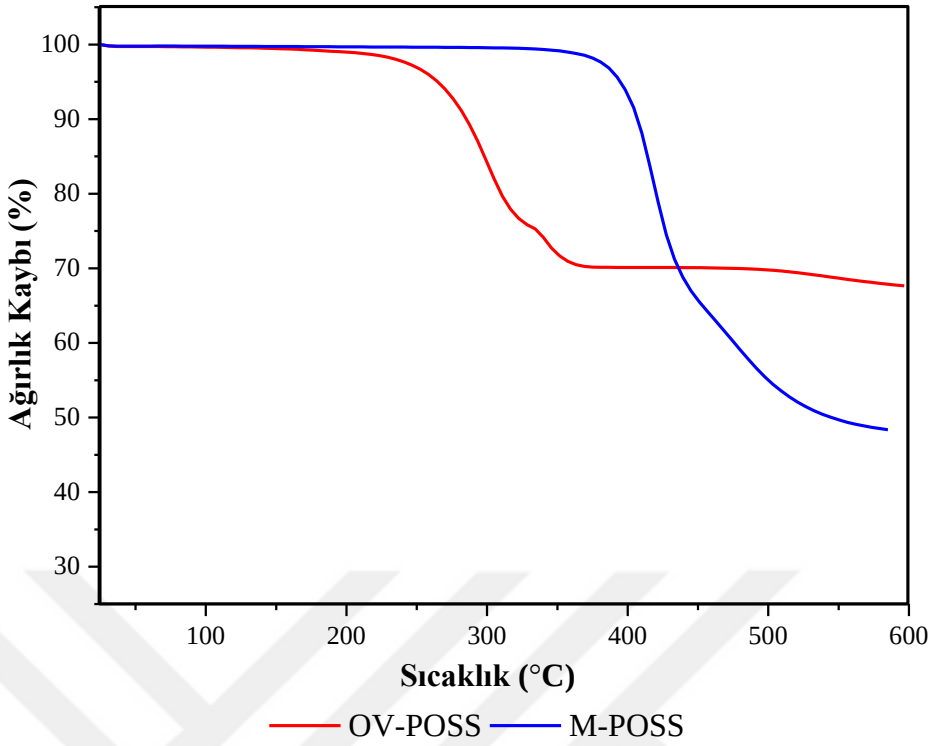
Tablo 4.12. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası yüzde değişimi

Malzeme	Kopma Dayanımı (%)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (%)	Sertlik Shore A (%)	Kalıcı Deformasyon (%)
REF	18,9	24,5	2,5	8,5	72,1
1 OV-POSS	7,9	11,9	18,1	7,9	74,7
3 OV-POSS	5,4	18,4	24,5	7,1	70,9
6 OV-POSS	8,9	20,0	40,3	5,0	69,4
8 OV-POSS	7,6	15,1	37,5	2,1	62,8
1 M-POSS	2,2	22,4	4,6	7,5	73,1
3 M-POSS	4,0	23,3	9,5	7,0	70,4
6 M-POSS	3,5	23,1	12,3	3,7	65,8
8 M-POSS	3,0	27,0	16,4	3,6	63,0

4.2.4. TGA test sonuçları

Çalışma kapsamında kullanılan OV-POSS ve M-POSS nanoparçacıklarının ve NR/OV-POSS ve NR/M-POSS kompozitlerinin ısıl kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de sırasıyla POSS'lara ve NR/POSS kompozitlerine ait TGA termogramları verilmiştir.

POSS'ların TGA termogramları incelendiğinde, hem OV-POSS'un hem de M-POSS'un dekompozisyonunun tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.23). Bununla birlikte Tablo 4.13'den görüleceği üzere, sırasıyla %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları (T_{d5} ve T_{d10}) incelendiğinde M-POSS'un kayda değer şekilde daha yüksek değerler sergilediği görülmektedir. Bu durum, M-POSS'un ısıl dayanımının OV-POSS'a göre oldukça yüksek olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca, tez kapsamında harmanların pişirilme sıcaklığı olan 160˚C'de POSS'ların bozunmadan kaldığı tespit edilmiştir. Aynı zamanda, 600˚C'deki kalan kül miktarı da POSS nanoparçacıklarının ısıl dayanımlarının bir hayli iyi olduğunun bir başka göstergesidir.

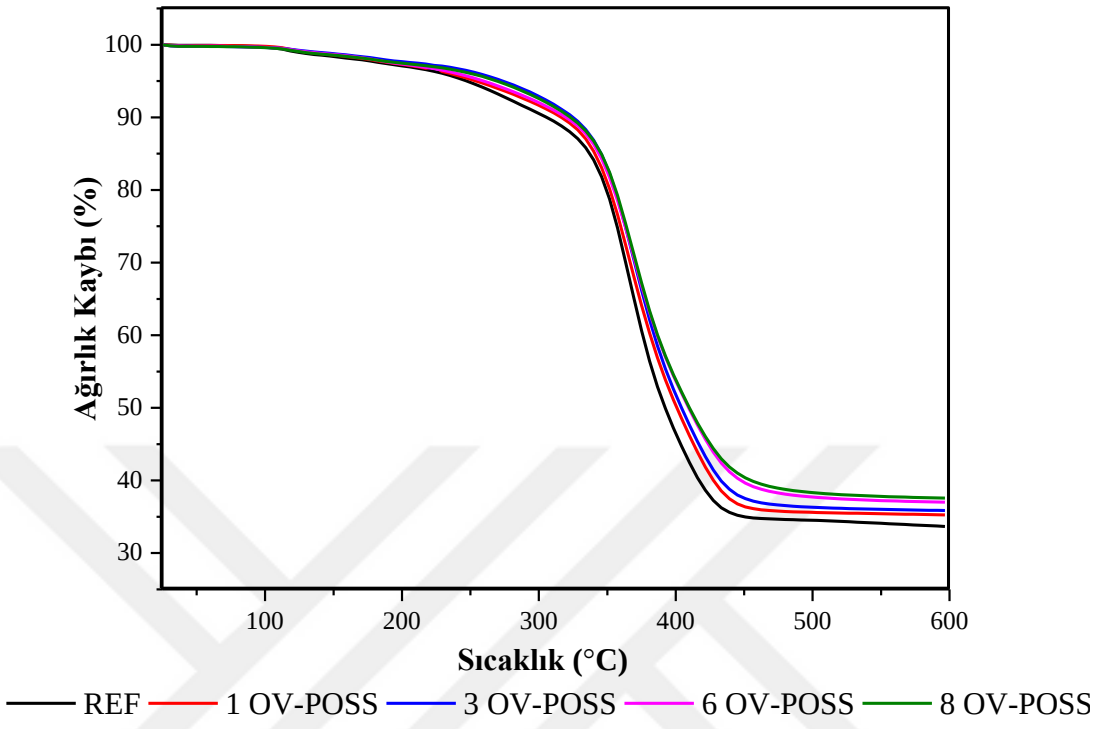


Şekil 4.23. POSS'ların TGA termogramları

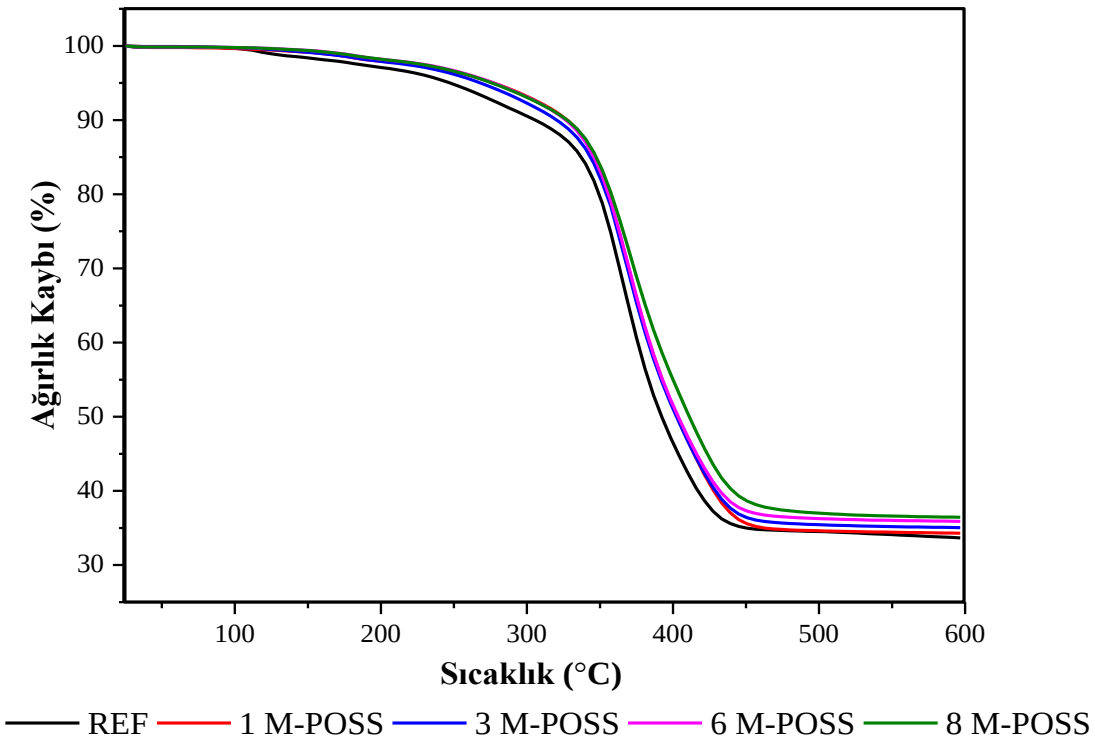
Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de referans, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanlarının TGA termogramları görülmektedir. Tüm harmanlar için dekompozisyonun tek aşamada gerçekleştiği gözlenmiştir. Referans karışımının bozunma reaksiyonu 250-420ºC aralığında gerçekleşirken, POSS içeren harmanların TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması POSS nanotaneciklerinin harmanların ısıl kararlılığını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS hamurlarının %5 ve %10 kütle kaybındaki (T_{d5} ve T_{d10}) bozunma sıcaklıkları referansa kıyasla artış sergilerken, bu artış POSS türünden bağımsız olarak POSS miktarı ile orantılı olarak değişmektedir (Tablo 4.13). En yüksek T_{d5} ve T_{d10} değerleri 8 phr POSS içeren NR harmanlarında elde edilmiştir. Bu durum, matris içinde POSS varlığında çapraz bağlı üç boyutlu ağ yapının oluşumunun artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca literatürde, POSS'ların kompozitlerin termal kararlılığını arttırıcı etkisinden bahsedilmektedir [143, 144, 180, 181].

Kalan % kül miktarları da dikkate alındığında NR/POSS hamurlarında daha yüksek oranda kül elde edildiği görülmektedir. Tüm bu bulgular, OV-POSS ve M-POSS'un hem NR'ın çapraz bağlanma mekanizmasına katılması hem de fiziksel birer bariyer

gibi davranarak referans NR hamuruna gelen ısı akısını engelleyerek NR hamurlarının ısıl dayanımını artırmalarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.24. REF ve NR/OV-POSS karışımlarının TGA grafikleri

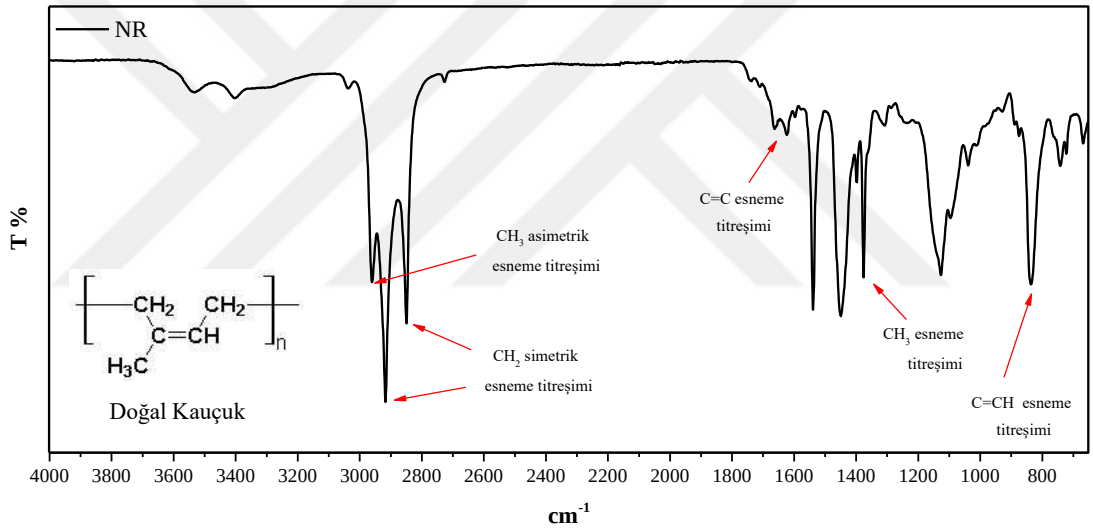


Şekil 4.25. REF ve NR/M-POSS karışımlarının TGA grafikleri

Tablo 4.13. REF, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS TGA testi sonuçları

	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	Kül Miktarı (%)
REF	247,34	305,53	33,66
OV-POSS	264,78	285,22	67,65
1 OV-POSS	254,26	316,39	35,26
3 OV-POSS	256,86	316,42	35,90
6 OV-POSS	259,55	319,77	37,01
8 OV-POSS	269,16	323,05	37,56
M-POSS	394,70	406,84	48,09
1 M-POSS	268,24	320,27	34,30
3 M-POSS	275,97	326,50	35,05
6 M-POSS	277,02	327,40	35,90
8 M-POSS	277,22	327,46	36,45

4.2.5. FTIR analizi sonuçları



Şekil 4.26. NR'nin FTIR spektrumu

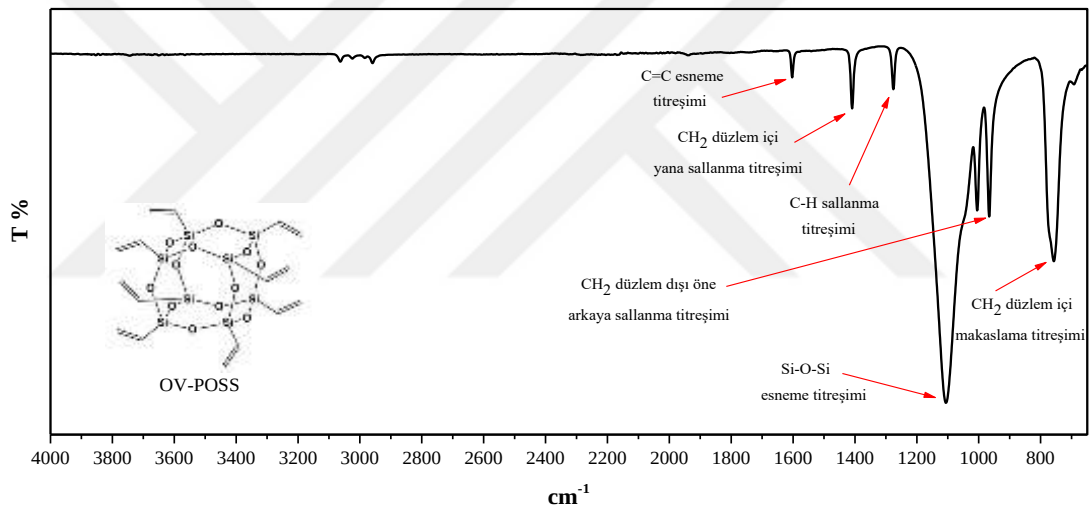
Tablo 4.14. NR'nin FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri [182]–[188]

Malzeme	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
NR	2951	CH_3 asimetrik esneme titreşimi
	2917-2849	CH_2 simetrik esneme titreşimi
	1663	C=C esneme titreşimi
	1376	CH_3 esneme titreşimi
	875	C=CH esneme titreşimi

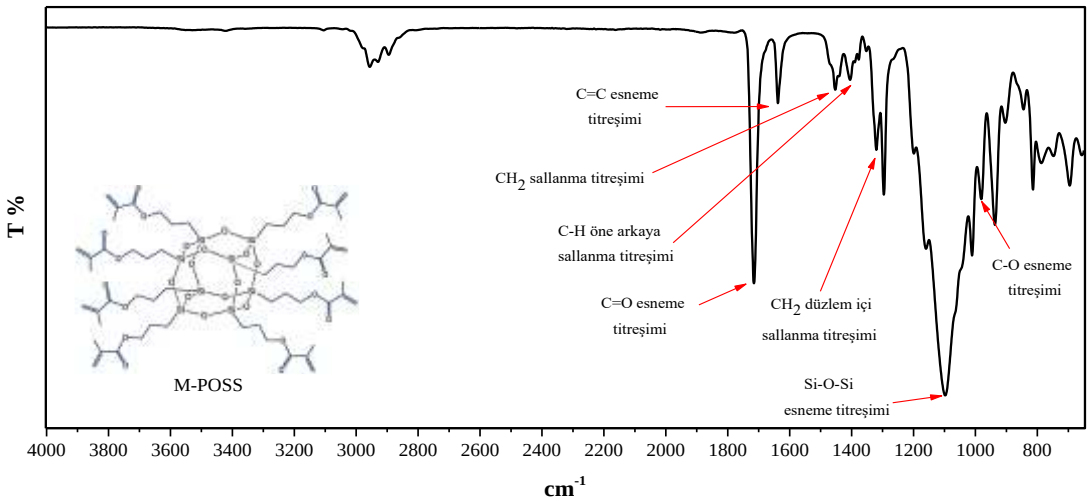
Vulkanizasyon sırasında meydana gelen yapısal değişikliklerin incelenmesi amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan doğal kauçuğa ait FTIR spektrumu Şekil 4.26'da verilmiştir. NR'nin spektrumunda 2951 cm^{-1}, 2917 cm^{-1},

2849 cm^{-1}, 1663 cm^{-1}, 1376 cm^{-1} ve 875 cm^{-1}'de görülen absorpsiyon bantlarına ait titreşim türleri Tablo 4.14'de açıklanmıştır.

Şekil 4.27'de OV-POSS için elde edilen FTIR spektrumu görülmektedir. OV-POSS spektrumunda 689 cm^{-1} ve 1603 cm^{-1}'de görülen absorpsiyon bantları, OV-POSS yapısında bulunan vinil grubunu göstermektedir. Şekil 4.28'de ise, M-POSS için elde edilen FTIR spektrumu verilmiştir. 1778 cm^{-1} ve 981 cm^{-1}'de görülen adsorpsiyon bantları sırasıyla M-POSS'un yapısında bulunan C=O ve C-O esneme titreşimini göstermektedir. OV-POSS ve M-POSS'un FTIR spektrumlarında 1106 cm^{-1} ve 1005 cm^{-1}'de bulunan absorpsiyon bantları ise Si-O-Si esneme titreşiminden kaynaklanmaktadır. OV-POSS ve M-POSS'un FTIR spektrumlarından elde edilen absorpsiyon bantlarına ait titreşim türleri Tablo 4.15'te açıklanmıştır.



Şekil 4.27. OV-POSS FTIR spektrumu

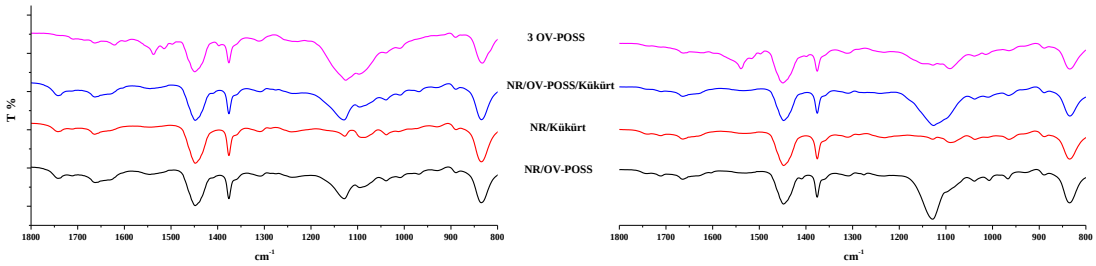


Şekil 4.28. M-POSS FTIR spektrumu

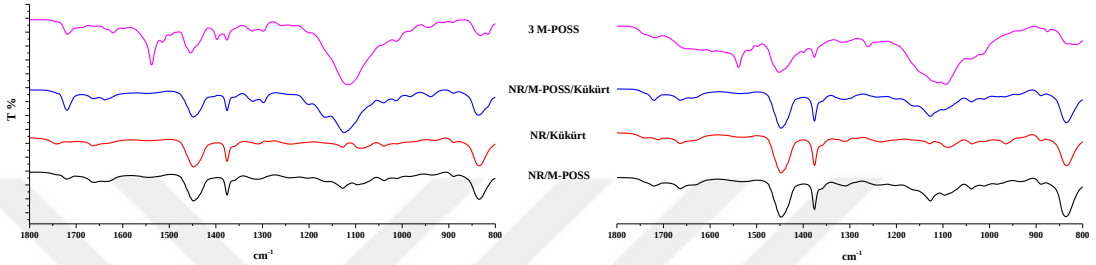
Tablo 4.15. OV-POSS ve M-POSS'un FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Malzeme	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
OV-POSS	1603	C=C esneme titreşimi
	1409	CH_2 düzlem içi yana sallanma titreşimi
	1277	C-H sallanma titreşimi
	1106-1005	Si-O-Si esneme titreşimi
	966	CH_2 düzlem dışı öne arkaya sallanma titreşimi
	757	CH_2 düzlem içi makaslama titreşimi
M-POSS	1778	C=O esneme titreşimi
	1638	C=C esneme titreşimi
	1453	CH_2 sallanma titreşimi
	1405	C-H öne arkaya sallanma titreşimi
	1320-1296	CH_2 düzlem içi sallanma titreşimi
	1097	Si-O-Si esneme titreşimi
	981	C-O esneme titreşimi

POSS'ların çapraz bağlanma reaksiyonuna katılıp katılmadığının ve çapraz bağlanma öncesi ve sonrasında gerçekleşen yapısal değişiklerin ve temel bileşenlerin birbirleriyle olan etkileşimlerinin belirlenebilmesi için NR/POSS, NR/Kükürt, NR/POSS/Kükürt ve 3 phr POSS içeren model karışımlar hazırlanmıştır. Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da, bu model karışımların pişirme öncesi ve sonrası 1800 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} aralığında elde edilen FTIR spektralarına ait absorpsiyon bantları verilmiştir. NR/OV-POSS karışımına ait spektrumda pişme öncesi 1605 cm^{-1}'de gözlenen C=C grubuna ait esneme titreşimi absorpsiyon bandının pişme sonrası tamamen kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu bandın kaybolması OV-POSS'un vulkanizasyon reaksiyonuna katıldığını göstermektedir. M-POSS içeren kompozitlerde ise pişme öncesi 1560 cm^{-1}'de görülen C=C esneme titreşimi pişme sonrası gözlemlenmemiştir. Bu durum M-POSS'un yapısındaki C=C bağlarının açılarak kükürt ile reaksiyona girerek vulkanizasyon reaksiyonuna girdiğini göstermektedir. 1100-1200 cm^{-1} aralığında gözlemlenen Si-O-Si bandında hem OV-POSS hem de M-POSS'da kaymalar gözlemlenmiştir. NR/Kükürt model karışımlarında ise dikkat çekici bir değişim gözlemlenmezken NR/POSS/Kükürt karışımlarında yine Si-O-Si bantlarında kaymalar gözlemlenmiştir. Si-O-Si bandında gözlemlenen bu kaymalar POSS'un reaksiyona girdiğinin bir başka göstergesidir.

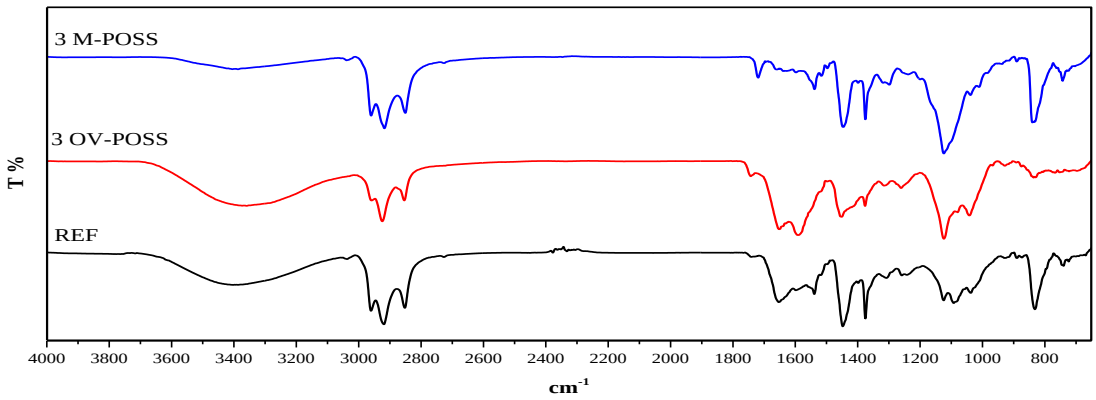


Şekil 4.29. OV-POSS'un 1800 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} arasında elde edilen pişirme öncesi ve sonrası spektrası

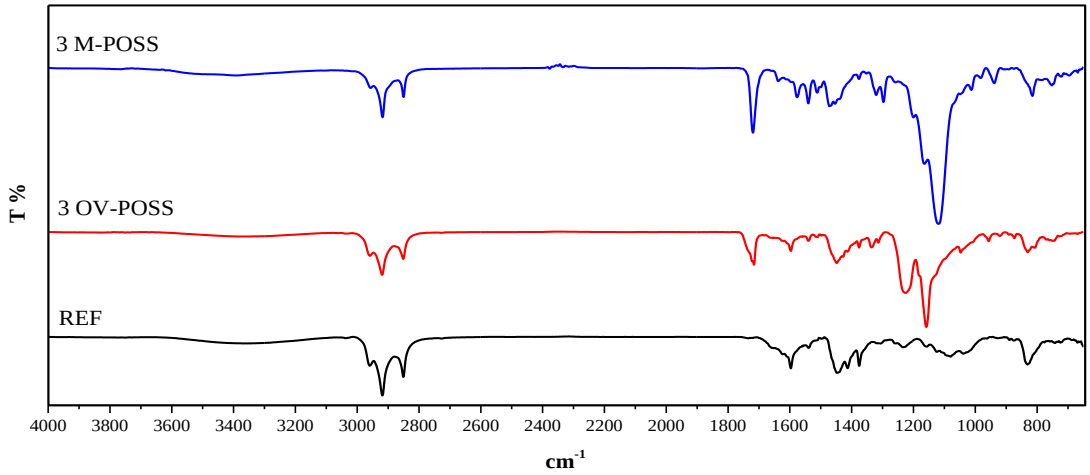


Şekil 4.30. M-POSS'un 1800 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} arasında elde edilen pişirme öncesi ve sonrası spektrası

Çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında kullanılan POSS türünün bağ yapısı üzerindeki etkisini görebilmek amacıyla ayrıca karışımların pişirilme öncesi ve sonrası FTIR spektrumları çekilmiştir (Şekil 4.31 ve Şekil 4.32). OV-POSS ve M-POSS'un NR hamurlarının kimyasal yapısında gerçekleştirebileceği muhtemel değişiklikleri anlamak için 3 phr POSS yükleme oranı temel alınmıştır. Burada da model karışımlarda olduğu gibi C=C grubuna ait esneme titreşiminden kaynaklanan bantta kaybolma ve Si-O-Si bandında kaymalar gözlemlenmiştir. FTIR analizlerinden elde edilen sonuçlar hem OV-POSS hem de M-POSS'un kükürtle reaksiyon verdiğini göstermiştir. OV-POSS – kükürt ve M-POSS – kükürt arasında meydana gelebilecek muhtemel reaksiyonlar Bölüm 4.3'te detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

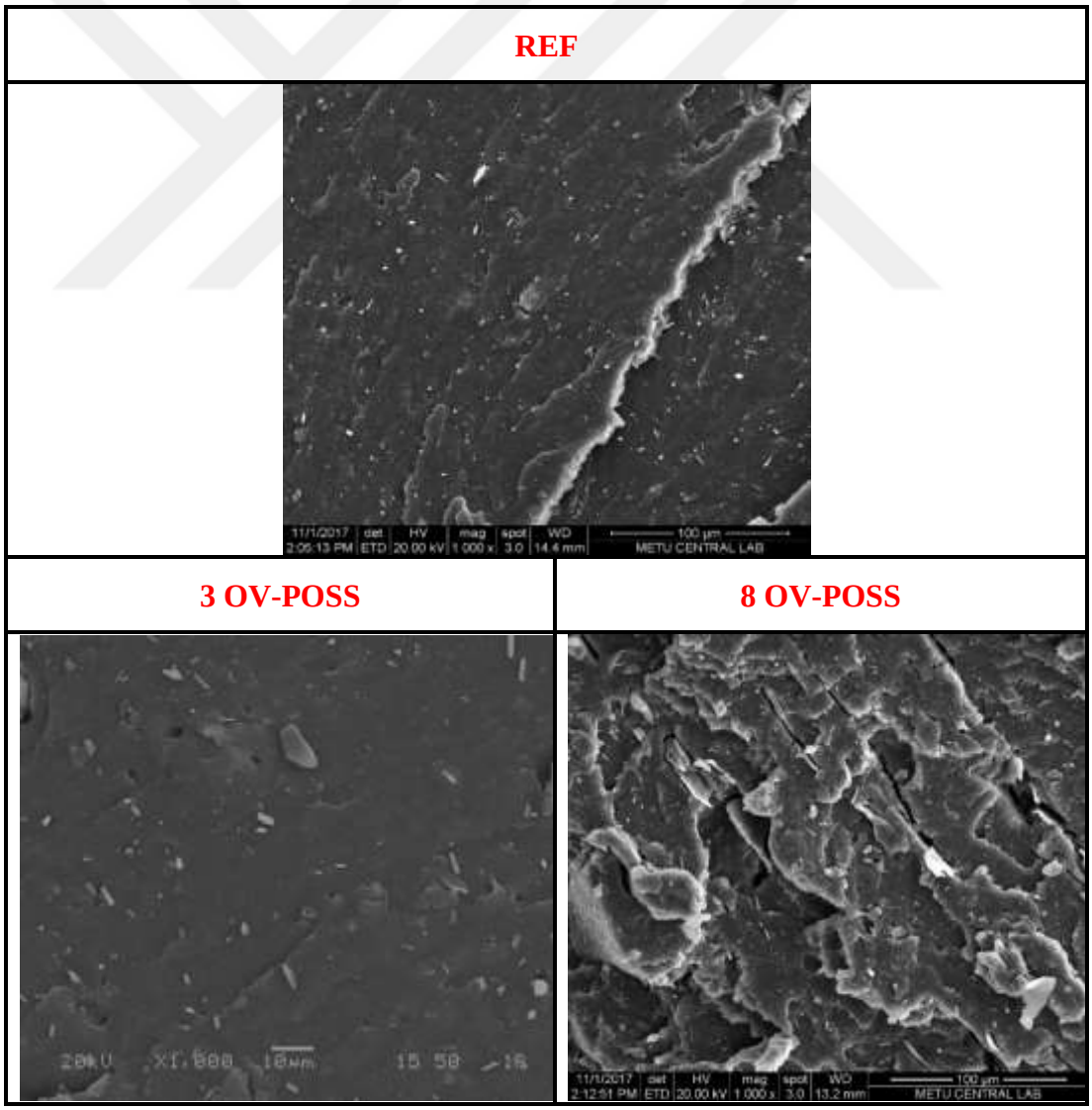


Şekil 4.31. REF, OV-POSS ve M-POSS vulkanizasyon öncesi FTIR spektrası



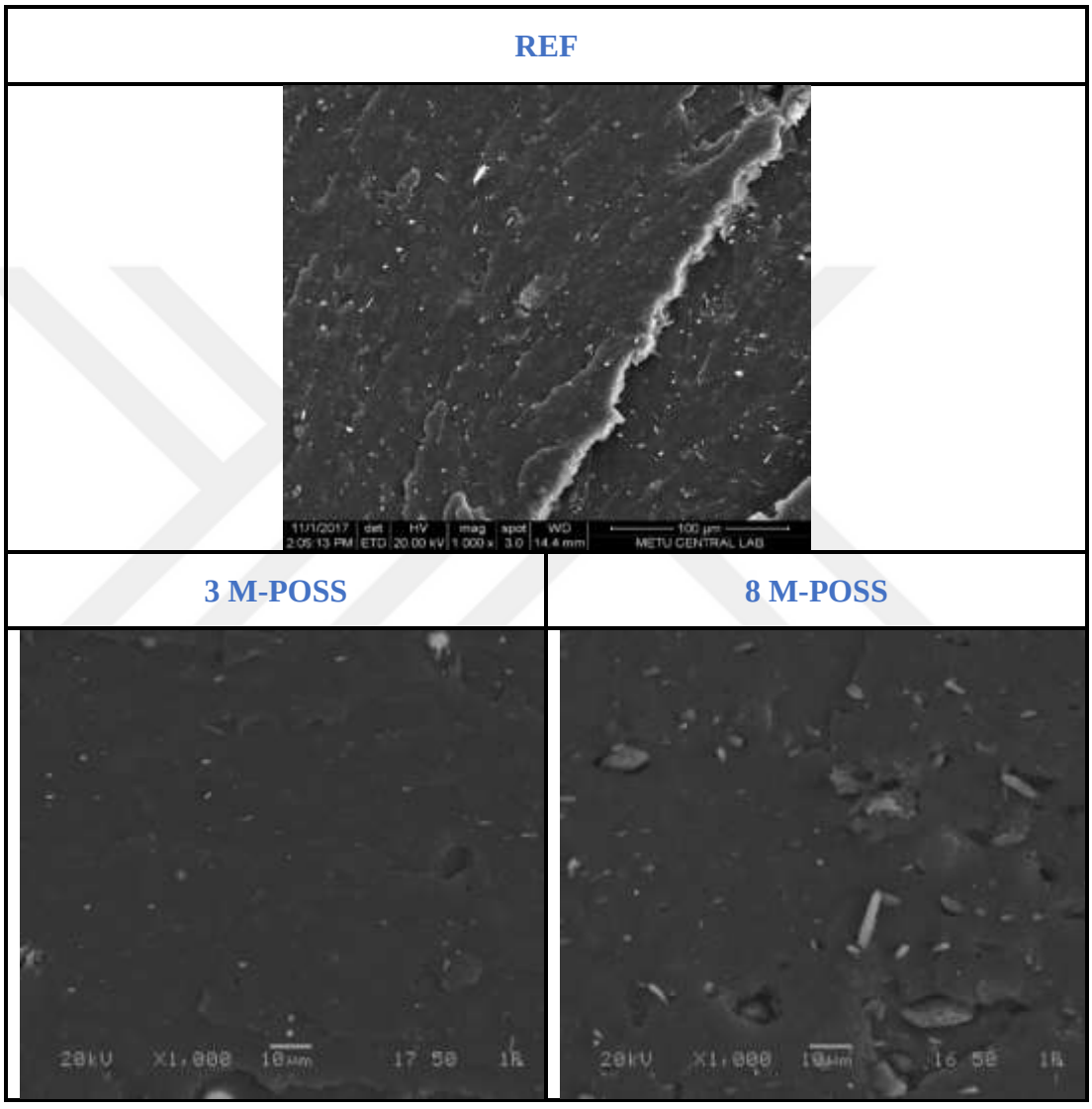
Şekil 4.32. REF, OV-POSS ve M-POSS'un vulkanizasyon sonrası FTIR spektrası

4.2.6. Kırılma ve faz morfolojisi



Şekil 4.33. REF ve NR/OV-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri

Referans ve farklı yükleme oranlarında (3 ve 8 phr) OV-POSS ve M-POSS içeren hamurların kırılma yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de sırasıyla çapraz bağlanmış referans karışım ve 3 ve 8 phr OV-POSS ve M-POSS içeren harmanların çekme testi sonucu elde edilen kırılma yüzey morfolojileri gösterilmektedir.



Şekil 4.34. REF ve NR/M-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de görüleceği üzere, referans hamur yumuşak bir yüzey topografyası sergilemektedir. Referans hamura benzer bir yüzey morfolojisi 3 phr OV-POSS ve M-POSS'un içeren NR/POSS vulkanizatlarında da görülmektedir. Bununla birlikte, POSS yükleme oranının 3 phr'den 8 phr'ye yükseltilmesiyle birlikte yumuşak yüzey morfolojisi yerini engebelerin ve çatlakların gözlemlendiği sert bir yüzey

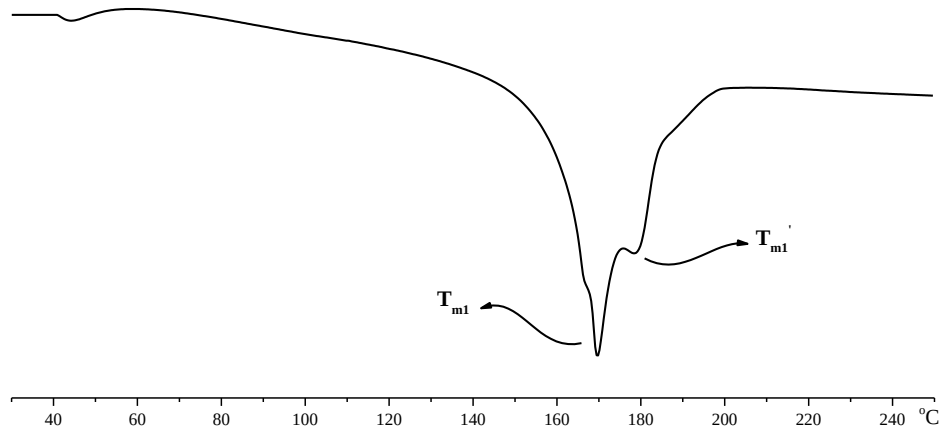
morfolojine bırakmıştır (Şekil 4.33 ve Şekil 4.34). Bu durum, POSS nanotanecikleri varlığında çapraz bağ yoğunluğunun artmasına bağlanabilir. Ayrıca, POSS nanotaneciklerinin özellikle 3 phr yükleme oranında NR matrisinde homojen bir dağılım sergiledikleri gözlemlenmiştir. Bu durum, M-POSS'un yüksek yükleme oranı için de geçerlidir.

4.3. Reaksiyon Mekanizması

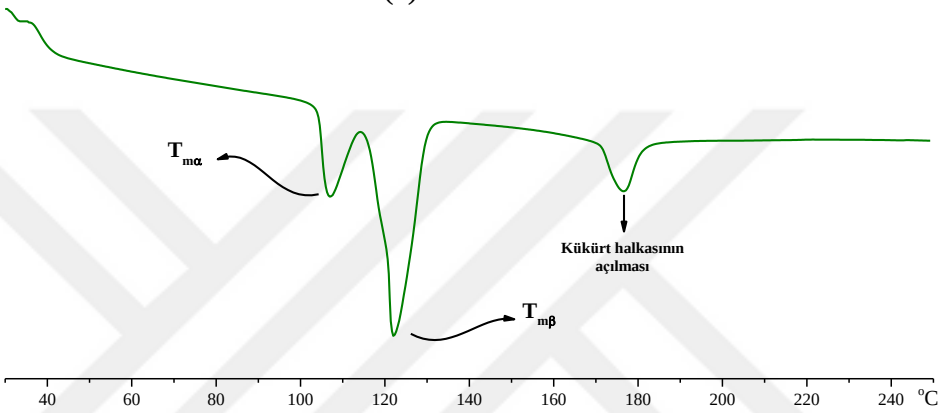
Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde, OV-POSS - kükürt ve M-POSS – kükürt arasında gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyonlar ve reaksiyon mekanizması detaylı bir şekilde ele alınmıştır.

Bölüm 4.2.2'de anlatıldığı gibi, NR hamurlarının pişme genliği ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri birbirine paralel olarak referans NR hamuruna OV-POSS'un eklenmesiyle bir miktar düştüğü görülmüştür. Çapraz bağ yoğunluğundaki bu düşüşün OV-POSS'un vinil grubu ile kükürt arasında gerçekleşen reaksiyonlar sebebiyle olduğu düşünülmektedir. OV-POSS ve kükürt arasında meydana gelebileceği düşünülen reaksiyonları açığa kavuşturmak için, OV-POSS ve kükürt katı halde karıştırılmış ve DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

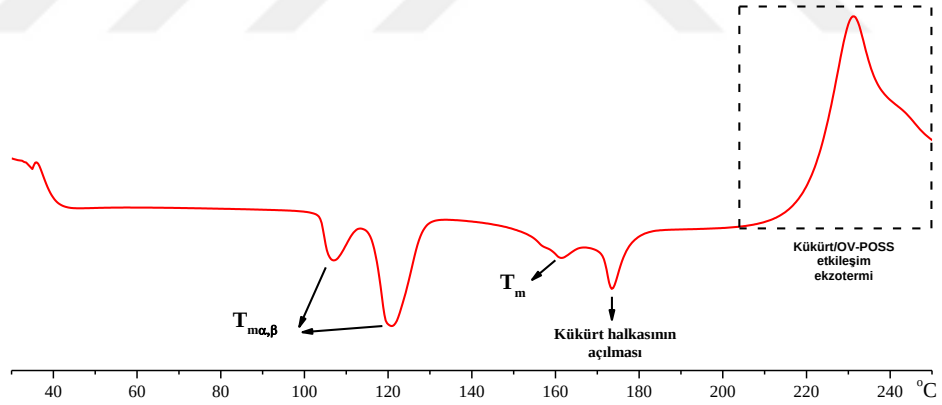
Şekil 4.35a-c'de, sırasıyla OV-POSS, kükürt ve OV-POSS/kükürt karışımının DSC termogramları verilmiştir. Şekil 4.35a'da görüldüğü gibi, OV-POSS 160˚C derece civarında erime endotermi vermektedir. OV-POSS'un erime endoterminde görülen bimodal davranış OV-POSS'un farklı kristaller yapılardan oluştuğunu göstermektedir. Kükürdün DSC termogramında 100-130˚C aralığında görülen iki endotermik pik kükürdün α ve β kristallerinin erimesinden kaynaklanmaktadır [189]. 170˚C civarında oluşan endotermik pik ise kükürt halkalarının açılmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.35b). OV-POSS ve kükürt karışımının DSC termogramında ise hem kükürdün hem de OV-POSS'un karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. Kükürt ve OV-POSS'un karakteristik piklerin yanında 220˚C'de başlayan bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu ekzotermik pik kükürt ve OV-POSS arasında bir reaksiyon gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.35c).



(a) OV-POSS



(b) Kükürt

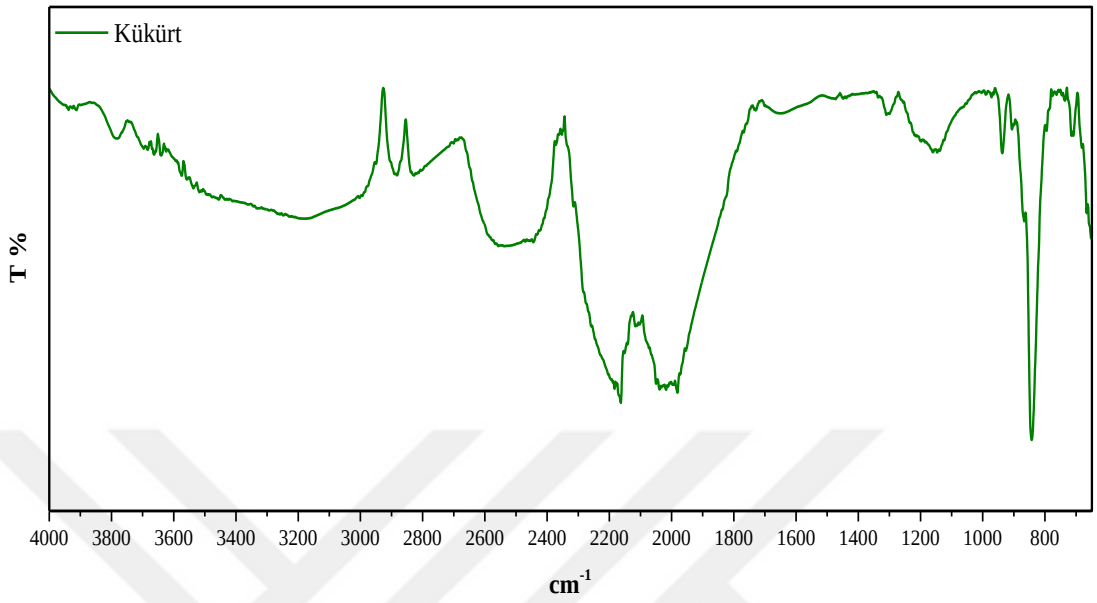


(c) OV-POSS+Kükürt

Şekil 4.35. OV-POSS ve kükürdün DSC termogramı

Şekil 4.36'de kükürde ait FTIR spektrumu görülmektedir. 570-710 cm^{-1}, 1030-1275 cm^{-1}, 980-1225 cm^{-1}'de konumlanmış belirgin absorpsiyon bantları görülmektedir. Bu bantlara karşılık gelen titreşim türleri Tablo 4.16'da gösterilmiştir. Şekil 4.37'te, OV-POSS ve OV-POSS+Kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları verilmiştir. OV-POSS spektrumunda gözlenen 2950-3100 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon bantları C-H gerilme titreşimlerine aittir. 1200-1400 cm^{-1}'de konumlanmış olan absorpsiyon bantları ise C-H gerilme titreşimine aittir. 1098 cm^{-1}'deki bant Si-O-Si

gruplarının esneme titreşiminden ve 689 cm^{-1}'deki bant ise -CH=CH_2 grubundan kaynaklanmaktadır.

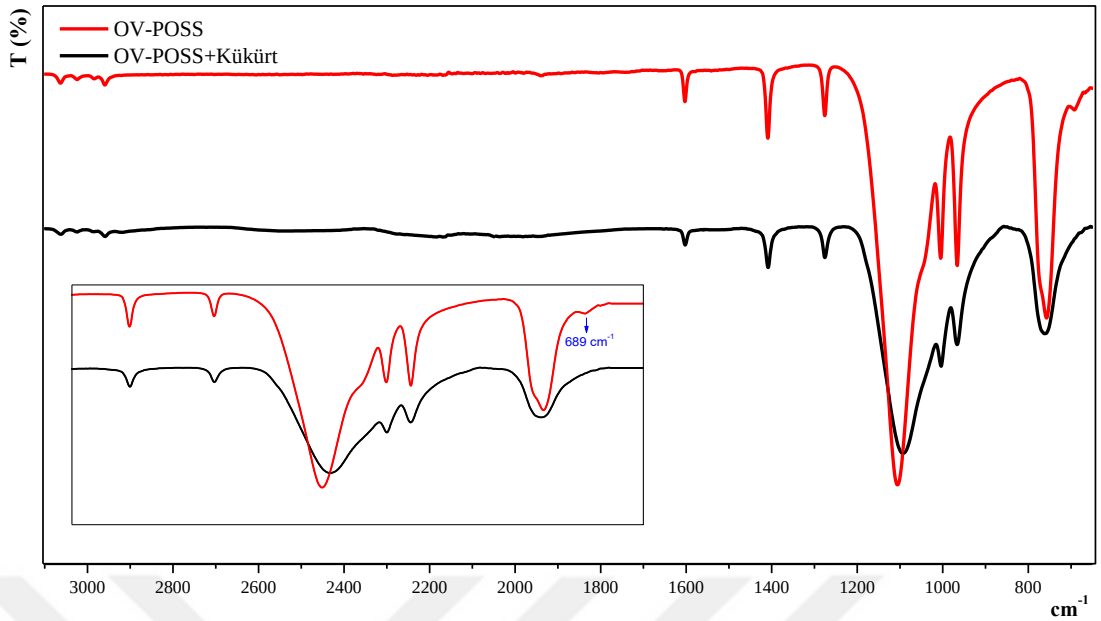


Şekil 4.36. Kükürtün FTIR spektrumu

Tablo 4.16. Kükürtün FTIR spektrumundan elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

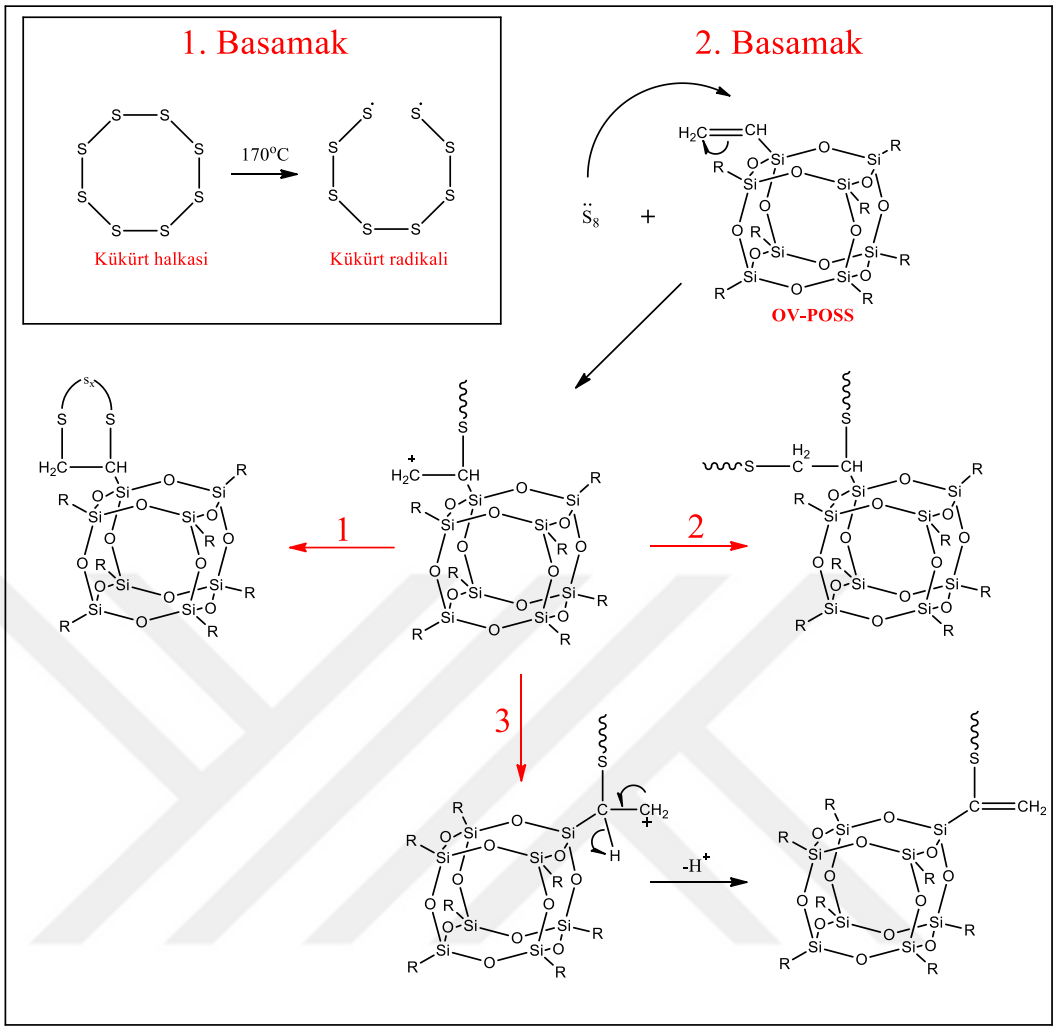
Malzeme	**Dalga Sayısı (cm^{-1})**	**Titreşim Türü**
Kükürt	710-570	C-S esneme titreşimi [190]
	1275-1030	C=S esneme titreşimi [191]
	700-550	S-S esneme titreşimi [192]
	1225-980	S=O esneme titreşimi [192]
	700	S-N esneme titreşimi [193]

Şekil 4.37'den görüleceği üzere, OV-POSS'un kükürt ile reaksiyonundan sonra 689 cm^{-1}'deki C=C grubuna ait sinyallin kaybolduğu tespit edilmiştir. Bu durum, OV-POSS'un vinil gruplarının kükürt radikalleri ile reaksiyon gerçekleştirdiğini göstermektedir.



Şekil 4.37. OV-POSS ve OV-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları

OV-POSS ile kükürdün olası reaksiyon mekanizması iki basamaktan oluşmaktadır. İlk basamak DSC analiz sonuçlarından da açıkça görüldüğü gibi (Şekil 4.35c) kükürt halkasının açılmasıyla kükürt radikallerinin oluşumudur. Oluşan kükürt radikalleri OV-POSS üzerindeki vinil gruplarına saldırarak çift bağın açılmasına sebep olmaktadırlar. Hızlandırıcı kimyasalların varlığında, kükürt ve OV-POSS arasındaki reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunun sebebi ise, hızlandırıcı kimyasalların kükürt halkasının açılmasını kolaylaştırması ve kükürt radikalini bağlanma bölgelerine taşımasından kaynaklanmaktadır. NR hamurunda bulunan hızlandırıcı kimyasallar kükürt radikallerini hem OV-POSS hem de kauçuk zincirine taşımaktadırlar. Bunun sonucu olarak da OV-POSS ve kauçuk zinciri arasında ve OV-POSS ve kükürt arasında yarışmalı bir reaksiyon gerçekleşmektedir. Şekil 4.38'de kükürt ve OV-POSS arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşması muhtemel üç yapı gösterilmiştir. Kükürt ve OV-POSS arasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlardan ilki vinil grupları ve kükürt arasında halkalı bir kükürt bağının oluşmasından kaynaklanmaktadır (Reaksiyon 1). Muhtemel bir diğer tepkimede ise, iki farklı kükürt zinciri aynı vinil grubuna bağlanmaktadır (Reaksiyon 2). Aynı zamanda kükürdün az olduğu bölgelerde de 3 numaralı reaksiyon gerçekleşmektedir (Reaksiyon 3). 3 numaralı reaksiyonun yapı içerisinde 1 ve 2 numaralı reaksiyona göre daha az gerçekleştiği düşünülmektedir.

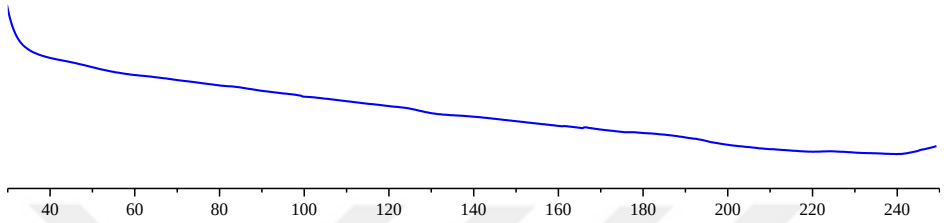


Şekil 4.38. OV-POSS ve kükürtün reaksiyon mekanizması

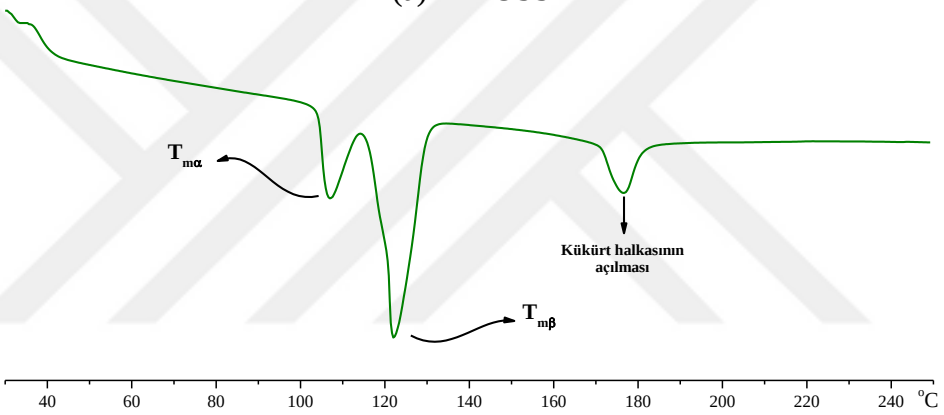
OV-POSS'da olduğu gibi, M-POSS'un NR hamuruna eklenmesiyle NR hamurlarının pişme genliği ve çapraz bağ yoğunluğu değerlerinin birbirine paralel olarak bir miktar düştüğü Bölüm 4.2.2'de ifade edilmiştir. Çapraz bağ yoğunluğundaki bu düşüşün M-POSS'un doymamış grupları ile kükürt arasında gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar sebebiyle olduğu düşünülmektedir. M-POSS ve kükürt arasında meydana gelebileceği düşünülen reaksiyonları açığa kavuşturmak için, M-POSS ve kükürt katı halde karıştırılmış ve DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.39 a-c'de, sırasıyla M-POSS, kükürt ve M-POSS+Kükürt karışımının DSC termogramları verilmiştir Şekil 4.39a'da M-POSS için elde edilen DSC termogramından görüleceği üzere, M-POSS için herhangi bir ısıl geçiş gözlenmemiştir. Daha öncede bahsedildiği gibi, kükürdün DSC termogramında 100-130˚C aralığında görülen iki endotermik pik kükürdün α ve β kristallerinin

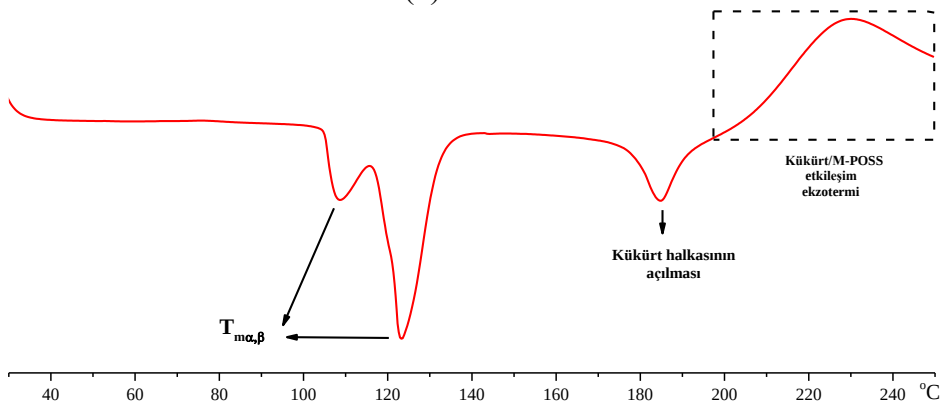
erimesinden kaynaklanmaktadır [189]. 170˚C civarında oluşan endotermik pik ise kükürt halkalarının açılmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.39b). M-POSS ve kükürt karışımının DSC termogramında ise kükürdün karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. Kükürdün karakteristik piklerin yanında 200˚C'de başlayan bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu ekzotermik pik kükürt ve M-POSS arasında bir reaksiyon gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.39c).



(a) M-POSS



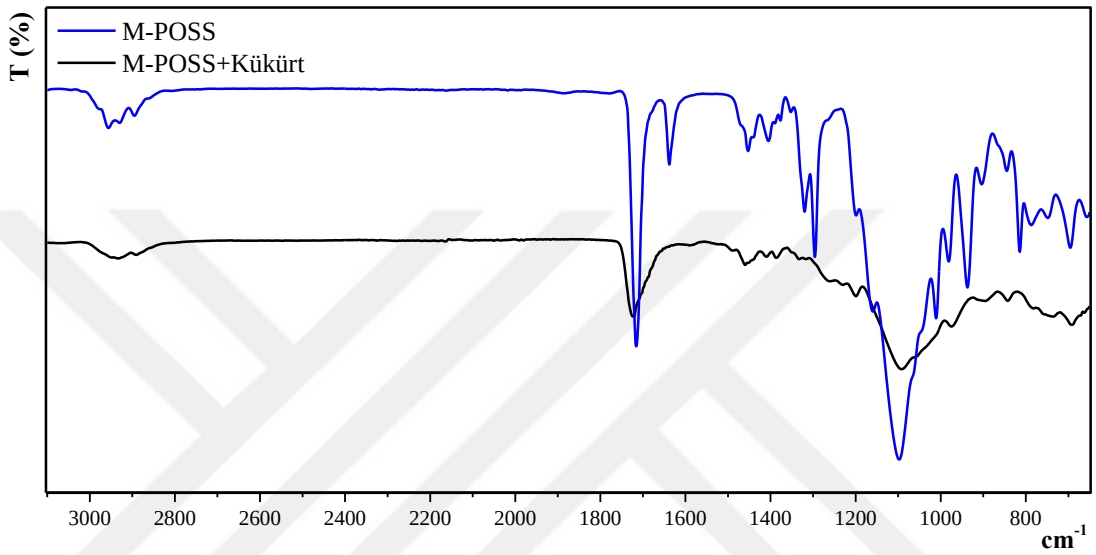
(b) Kükürt



(c) M-POSS+Kükürt

Şekil 4.39. M-POSS ve kükürdün DSC termogramı

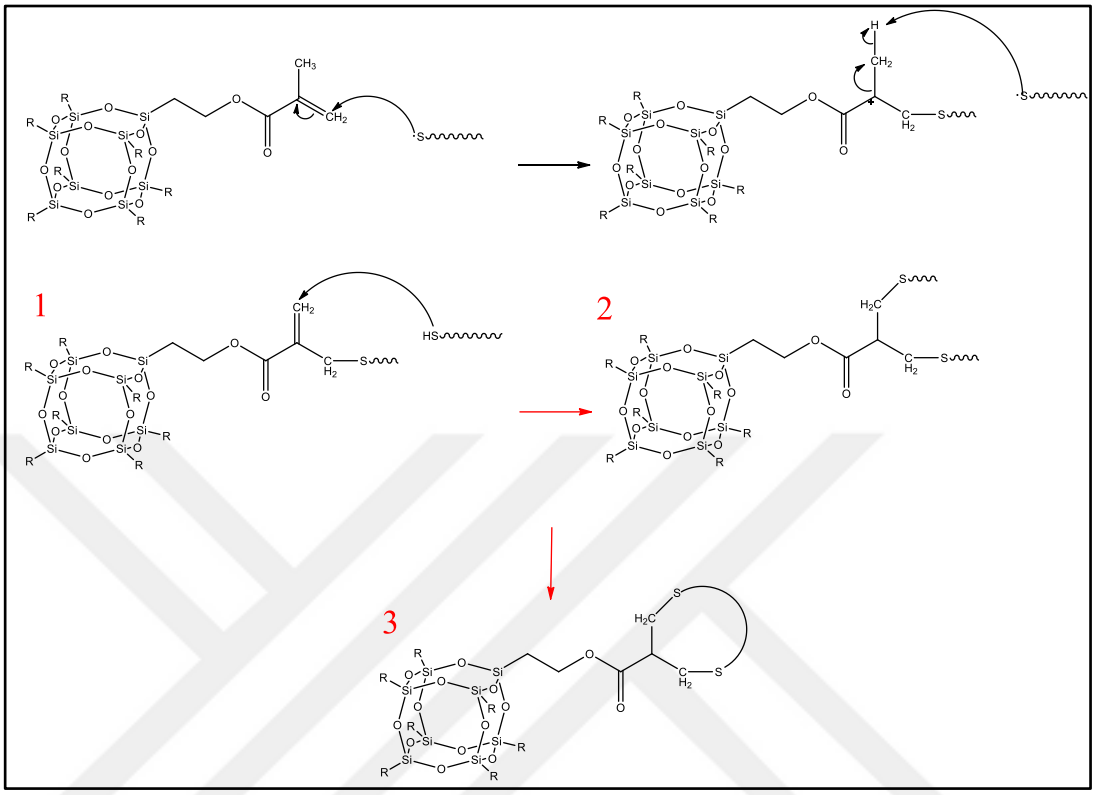
Şekil 4.40'dan görüleceği üzere, M-POSS'un kükürt ile reaksiyonundan sonra 1600 cm^{-1}'deki C=C grubuna ait sinyallin kaybolduğu tespit edilmiştir. Ayrıca M-POSS'a ait 1300 cm^{-1} civarında gözlemlenen CH_2 düzlem içi sallanma titreşimine bağlı gözlemlenen titreşim bantlarının da kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu bantların kaybolması, M-POSS'un reaktif gruplarının kükürt radikalleri ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.40. M-POSS ve M-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları

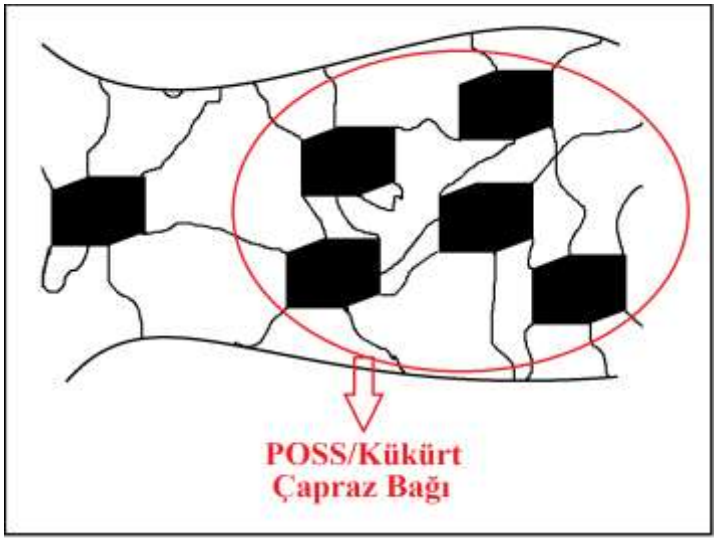
Şekil 4.41'de, M-POSS ile kükürt arasında gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyon mekanizmalarını gösterilmektedir. M-POSS'un doymamış uç grupları yapıya reaktiflik ve aynı zamanda bu bağ, kafes yapı ve yan grupların üzerinde bulunan elektronegatif atomlar sayesinde yapıya elektronegatiflik kazanmaktadır. Sıcaklık etkisiyle kükürt halkaları kükürt radikallerine parçalanmaktadırlar. Oluşan bu kükürt radikallerinin M-POSS'daki doymamış gruplar üzerinden reaksiyona girdiği düşünülmektedir (Reaksiyon 1). Kükürt radikalleri ile reaksiyon sonrasında M-POSS'un doymamış grubunda bulunan karbon atomu formal olarak pozitif yüklenmektedir. Daha sonra, ortamda bulunan başka bir kükürt radikali de M-POSS'un metil grupları üzerinden bir proton koparak yeni bir doymamış yapı oluşturmaktadır. Bu oluşan kararsız yapı reaksiyon ortamında bulunan oldukça reaktif kükürt radikalleri ile etkileşime girerek yapıya ikinci kükürt zinciri girmesine sebep olmaktadırlar (Reaksiyon 2). Oluşan bağ eksikliği ise ortamda bulan protonların

yapıya katılmasıyla giderilmektedir. Reaksiyon mekanizmasının 3.basamağı ise ortamda bulunan verimsiz kükürt bağlarının oluşturabileceği yapıyı temsil etmektedir.



Şekil 4.41. M-POSS ile kükürdün reaksiyon mekanizması

Genel bir yorum yapılacak olursa, hem OV-POSS hem de M-POSS farklı reaksiyon mekanizmaları ve fonksiyonel grupları üzerinden kükürt ile reaksiyon vermektedir. Böylece, özellikle düşük POSS yükleme oranlarında kükürt ve POSS'lar arasında meydana gelen reaksiyonlarından dolayı çapraz bağlanmaya giren kükürt radikallerinin sayısı azalmakta ve çapraz bağlanma verimi düşmektedir. OV-POSS ve M-POSS'un 1 phr yükleme oranında NR/POSS hamurlarının REF hamurdan düşük mekanik özellikler sergilemesinin nedeni olarak bu durum gösterilebilir. Bununla birlikte, yüksek POSS yükleme oranlarında Kükürt+POSS arasındaki reaksiyonlara ilaveten POSS nanoparçakları çapraz bağlanma reaksiyonuna da girmekte çapraz bağlanma verimi de buna eşdeğer olarak artmaktadır. POSS nanoparçakları varlığında özellikle kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen iyileşmeler bu durumdan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.42'de, NR zincirleri arasındaki muhtemel kovalent bağlanmalar gösterilmektedir. Şekil 4.42'den görüleceği üzere, NR zincirleri arasında POSS - POSS, POSS - kükürt, kükürt - kükürt gibi etkileşimler söz konusudur.



Şekil 4.42. POSS ve kükürt varlığında NR'nin çapraz bağlanma mekanizması

4.4. Elyaf/Matris Yapışmasının İncelenmesi

Yüksek lisans tez çalışmanın bu bölümünde, RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış Rayon, Aramid, Poliester ve Naylon elyafların referans hamura ve NR/POSS hamurlarına olan yapışma sonuçları verilmiş ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak tartışılmıştır. Ayrıca, termodinamik yapışma işi değerleri hesaplanmış ve ardından H-yapışma değerleri ile aralarındaki korelasyonlar belirlenmiştir.

4.4.1. RFL ile kaplanmamış elyafların matris ile yapışması

Bu yüksek lisans tez çalışmasındaki en önemli amaç, elyaf ve matris arasındaki yapışmanın sağlanması için toksik ve çevreye zarar verici etkileri bulunan ve endüstride sıkça kullanılan RFL ile kaplama yerine, çevre ve insan sağlığına olumsuz herhangi bir etkisi olmadığı bilinen ve direk hamur hazırlama esnasında yapıya katılmış olan POSS'ların kullanılmış olmasıdır. Bu sebeple ilk aşama olarak RFL ile kaplanmamış elyaflar ile NR kompozitleri arasındaki yapışma incelenmiştir.

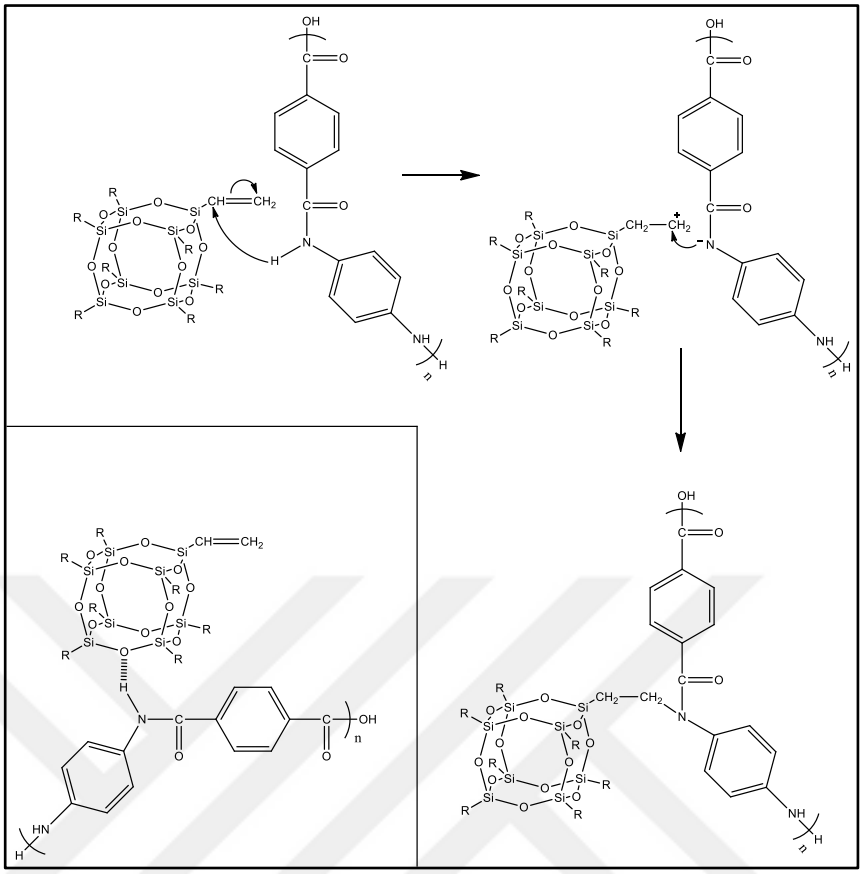
Bu amaç doğrultusunda, OV-POSS ve M-POSS ile harmanlanan kauçuk karışımları sentetik elyaflar (Aramid, Naylon 6.6, Poliester ve Rayon) ile birlikte vulkanize edilerek ASTM D4776 standardına uygun H-şeklinde örnekler elde edilmiştir. Ardından, elde edilen H-şeklindeki örnekler çekme testine tabi tutulmuş ve elyafların matristen ayrıldığı maksimum yük değerleri kaydedilmiştir. NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanları ile tekstil elyaflar arasındaki gerçekleşmesi muhtemel reaksiyonlar

Şekil 4.43 ve Şekil 4.48 arasında gösterilmiştir. NR/POSS harmanları ve Poliester elyaf arasında kuvvetli birincil etkileşimler yerine daha zayıf bağ kuvvetine sahip olan ikincil etkileşimlerin gerçekleştiği düşünüldüğünden dolayı, NR/POSS – Poliester elyaf sistemi için herhangi bir reaksiyon mekanizması şematize edilmemiştir.

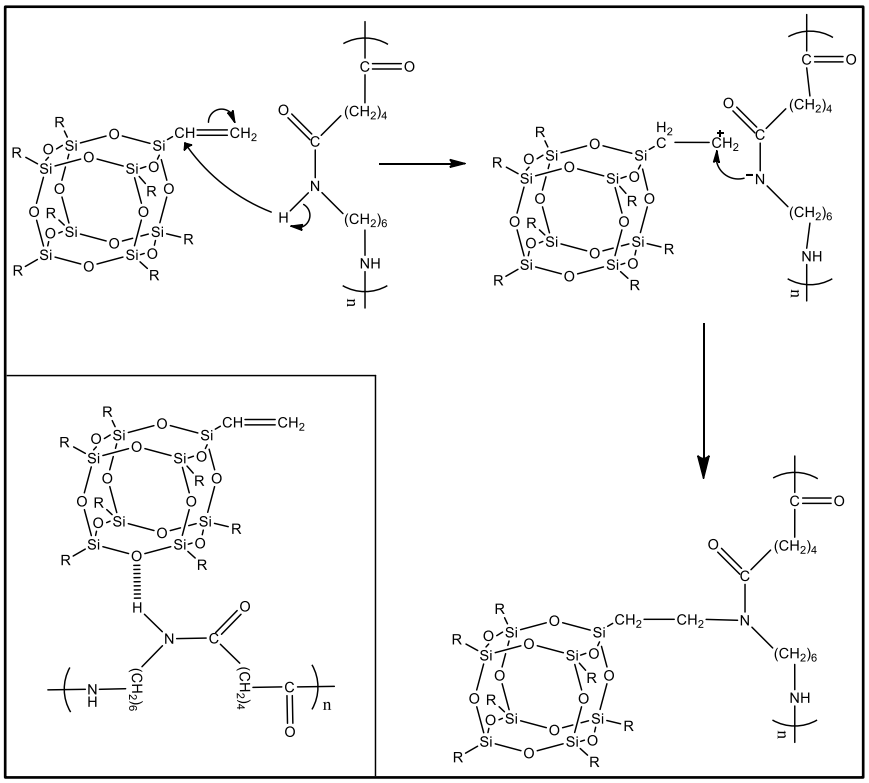
Yüksek lisans tez çalışmasının daha önceki bölümlerinde de bahsedildiği gibi, OV-POSS matris içerisinde kükürtle reaksiyona girebildiği ve vulkanizasyon esnasında çapraz bağlanma reaksiyonlarına katılabildiği gibi, hem de takviye edici elyaflar ile de vinil grupları üzerinden kovalent bağ ve/veya hidrojen bağı yapabilme potansiyeline sahiptir. NR/OV-POSS – Aramid elyaf, NR/OV-POSS – Naylon 6,6 ve NR/OV-POSS – Rayon elyaf arasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizmaları sırasıyla Şekil 4.43, Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'de gösterilmiştir.

OV-POSS'un vinil grubu yüksek reaktifliğe sahiptir. Ayrıca, POSS'un kafes yapısında bulunan silisyum atomları ile kovalent bağ yapmış olan vinil grubunun karbon atomu yüksek elektronegatifliğe sahiptir. Elektronegatifliği yüksek olan bu karbon atomu Aramid elyaf ve Naylon 6,6 elyafın fonksiyonel amit grubundan bir hidrojen alarak POSS'un vinil grubunun doymamış pi bağının bozulmasına sebep olmaktadır. Reaksiyonun devamında ise formal olarak negatif yüklenen elyafların amit grubu ve formal olarak pozitif yüklenen POSS'un vinil grubundaki karbon arasında kovalent bağ oluşması muhtemeldir. Ayrıca, Şekil 4.43 ve Şekil 4.44'nin sol alt köşesinde gösterildiği gibi, Naylon 6,6 elyaf – OV-POSS ve Aramid elyaf – OV-POSS arasında meydana gelmesi muhtemel olan hidrojen bağları sayesinde de elyaflar ve POSS arasında arayüzey etkileşimi artmaktadır.

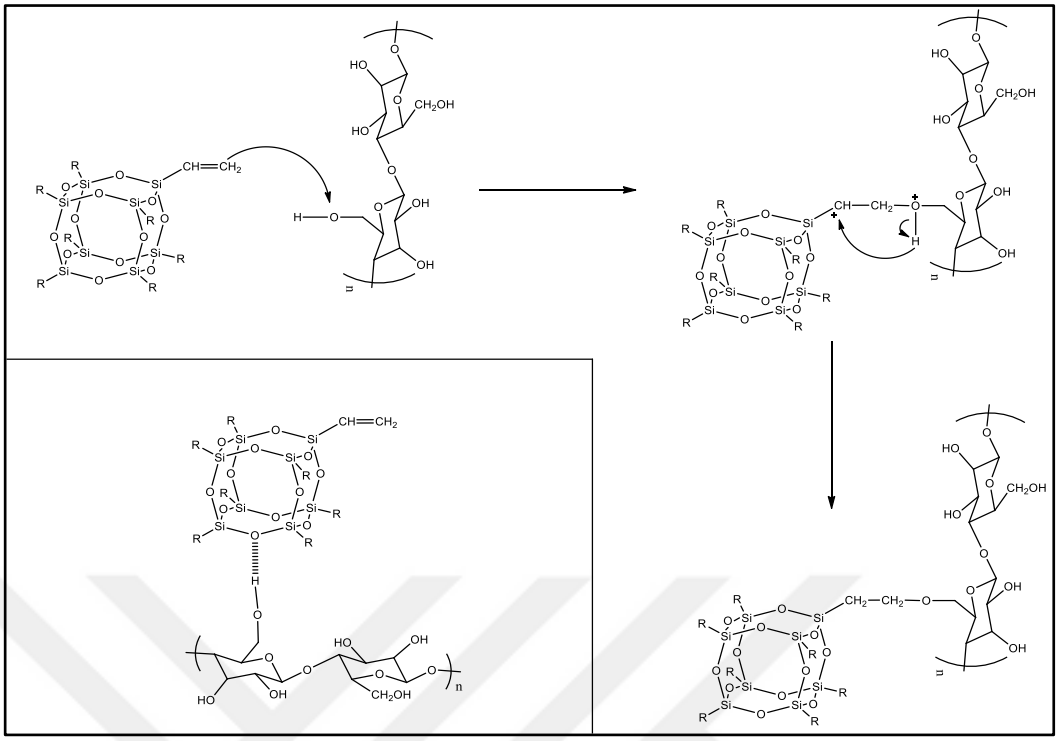
Şekil 4.45'te ise, OV-POSS ve Rayon elyaf arasındaki muhtemel reaksiyon mekanizması gösterilmektedir. OV-POSS – Rayon arasındaki reaksiyonun da OV-POSS - Aramid ve OV-POSS - Naylon 6.6'dakine benzer bir şekilde yürüyeceği düşünülmektedir. Şekil 4.45'de görüldüğü üzere, POSS'un vinil grubundaki karbon atomu ile Rayon elyafın hidroksil grubunun etkileşime girmesiyle reaksiyon gerçekleşmektedir. Aynı zamanda, Rayon ve OV-POSS arasında hidrojen bağları gibi kuvvetli ikincil etkileşimler de gerçekleşmektedir.



Şekil 4.43. Aramid ve OV-POSS'un reaksiyonu

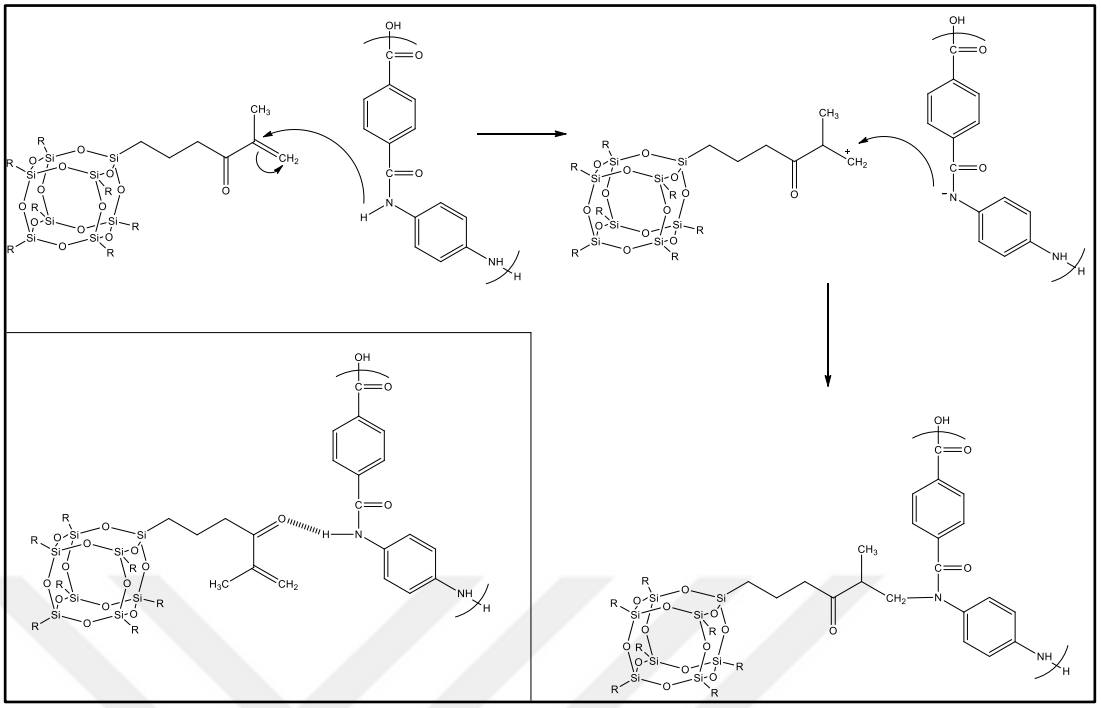


Şekil 4.44. Naylon 6.6 ve OV-POSS'un reaksiyonu

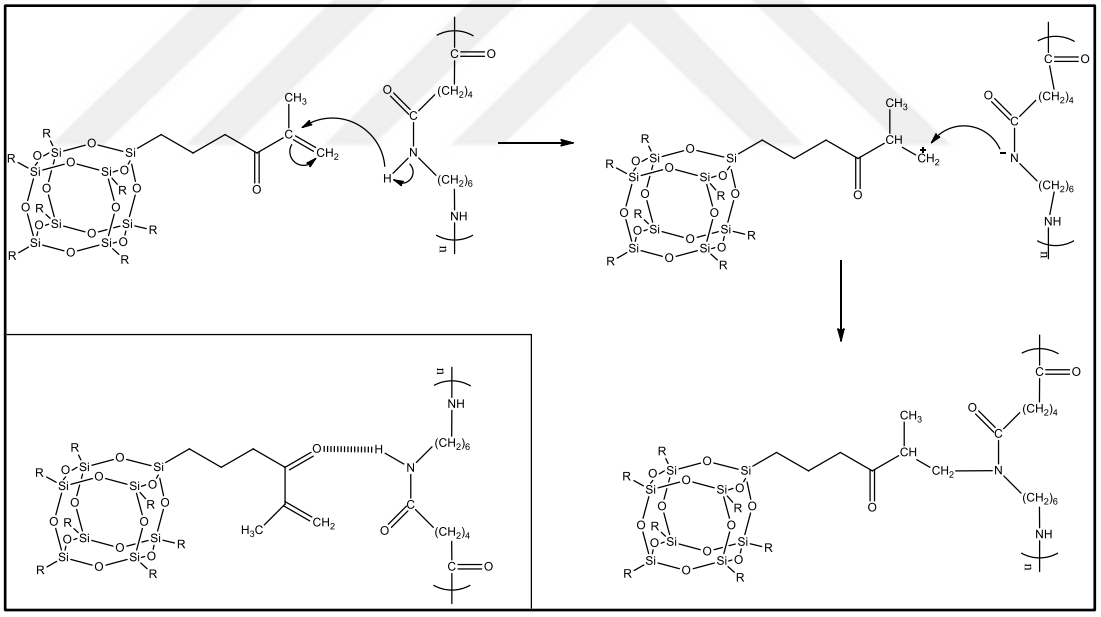


Şekil 4.45. Rayon ve OV-POSS'un reaksiyonu

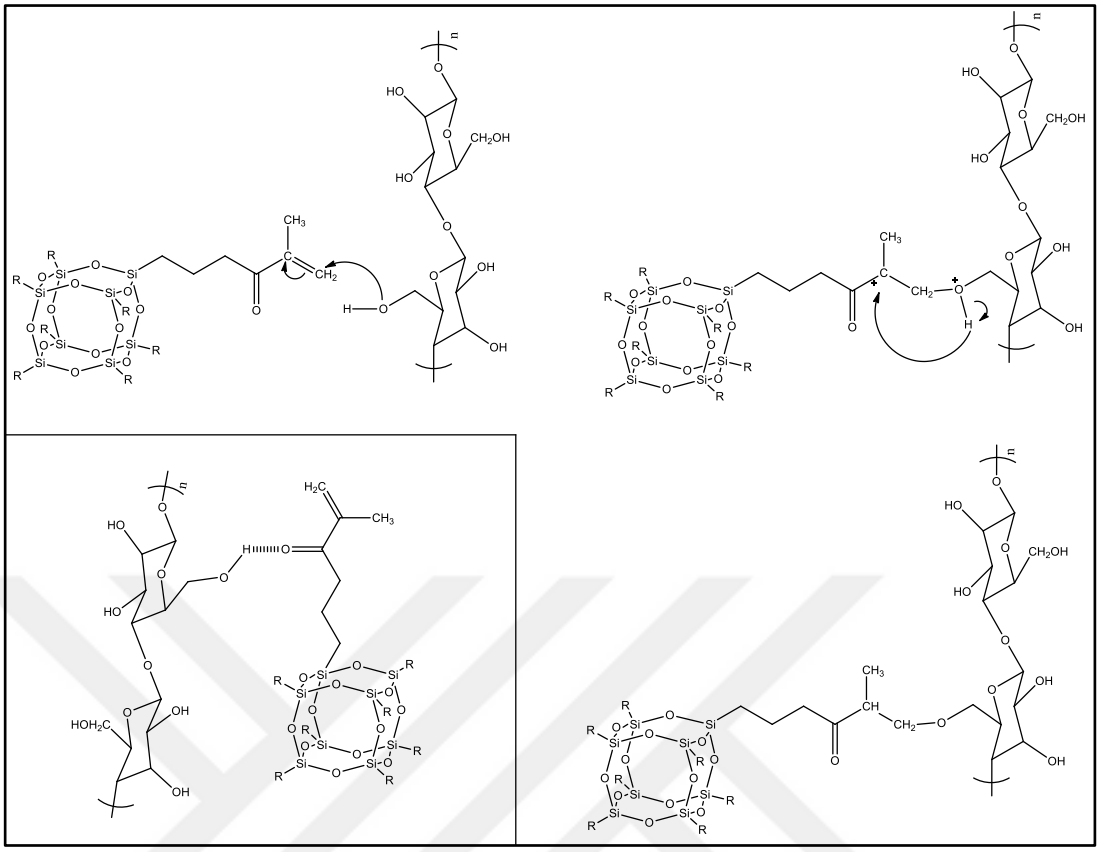
NR/M-POSS – Aramid, NR/M-POSS – Naylon 6,6 ve NR/M-POSS – Rayon elyaf arasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizmaları sırasıyla Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48'de gösterilmiştir. M-POSS'un tekstil elyaflarla olan etkileşiminin organik yan gruplarında bulunan vinil grubu üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir. Naylon 6,6 elyaf ve Aramid elyaftaki elektronegatifliği yüksek olan azotun M-POSS'un vinil grubundaki çift bağa saldırması sonucu M-POSS – Aramid ve M-POSS – Naylon 6,6 arasında bir kovalent bağlanma gerçekleştiği düşünülmektedir. M-POSS ile Rayon arasındaki etkileşimin ise Rayon elyafın hidroksil (-OH) grupları üzerinden gerçekleştiği tahmin edilmektedir [194, 195]. Ayrıca, Şekil 4.46, Şekil 4.47 ve Şekil 4.48 görüldüğü gibi M-POSS – Aramid, M-POSS – Naylon 6,6 ve M-POSS – Rayon arasında hidrojen bağlarının olasılığı da söz konusudur.



Şekil 4.46. Aramid ve M-POSS'un reaksiyonu

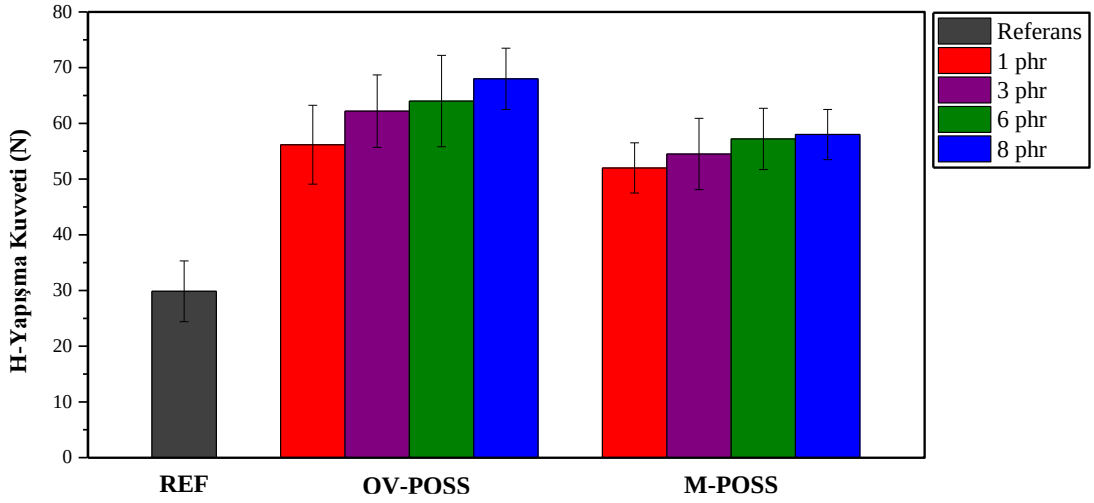


Şekil 4.47. Naylon 6.6 ve M-POSS'un reaksiyonu



Şekil 4.48. Rayon ve M-POSS'un reaksiyonu

Şekil 4.49'da, Referans hamur ve POSS yükleme oranına göre NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanları ve Aramid elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Referans hamurla Aramid elyaf arasındaki yapışma kuvveti yaklaşık 30 N iken, referans hamura OV-POSS ve M-POSS ilavesiyle birlikte elyaf ve matris arasındaki yapışma kuvvetinin kayda değer bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Matris - Aramid elyaf arasındaki etkileşim POSS türünden bağımsız olarak POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte artmaya devam etmiştir. Özellikle 8 phr OV-POSS içeren NR hamurunun yapışma kuvveti değerinin referans hamurla kıyaslandığında 2 kattan daha fazla olduğu görülmektedir. H-yapışma test sonuçları NR hamuruna OV-POSS ve M-POSS ilavesinin Aramid elyafla etkileşimi artırdığını göstermiştir.

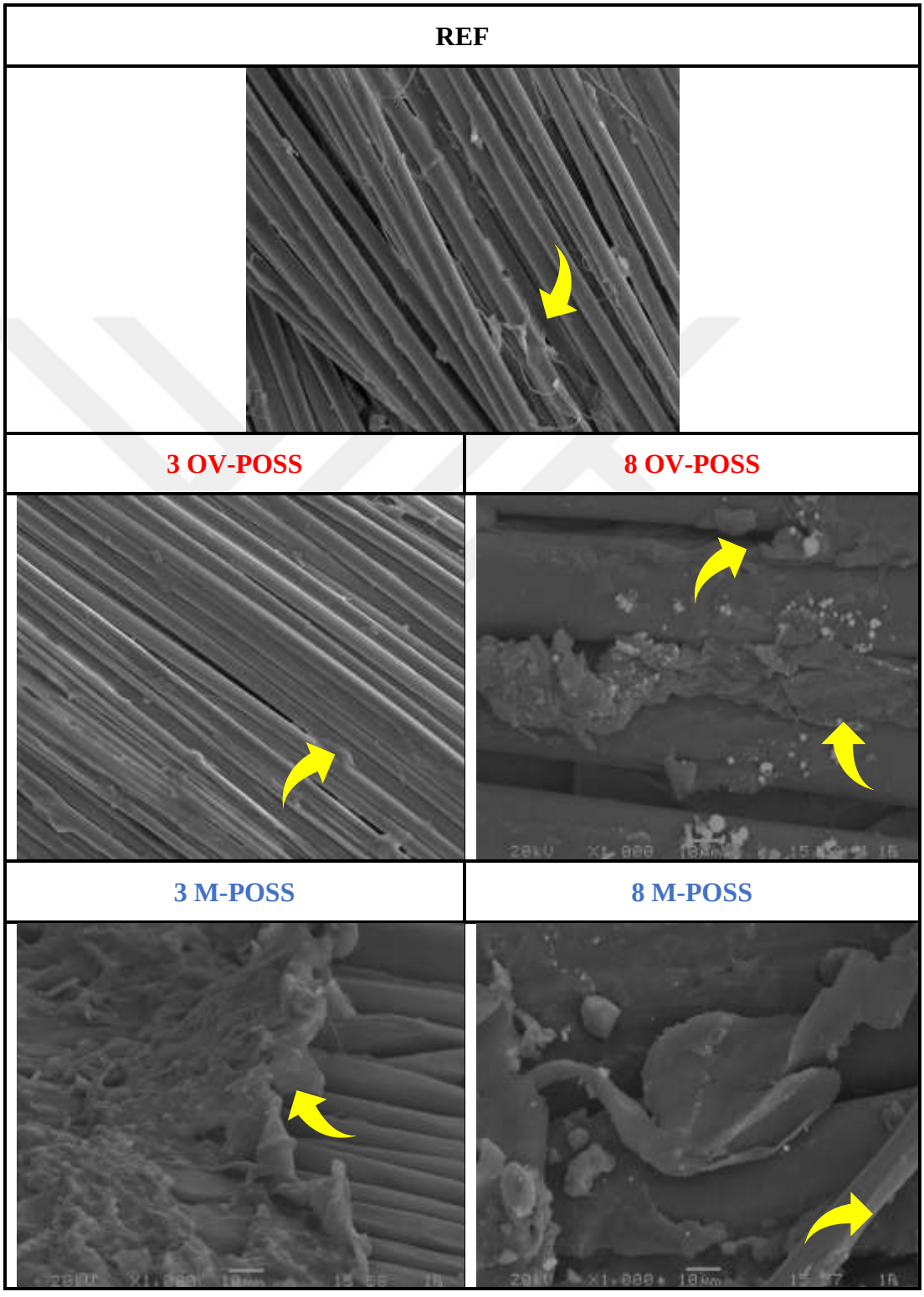


Şekil 4.49. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Aramid elyaf ile olan H-yapışma değerleri

Matris – Aramid elyaf arasındaki etkileşimi morfolojik olarak incelemek için H-yapışma testine maruz bırakılmış hamurlar için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda 3 ve 8 phr POSS içeren NR hamurları temel alınmış ve elde edilen SEM görüntüleri referans hamur ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.50'de, NR/OV-POSS - Aramid elyaf ve referans – Aramid elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir.

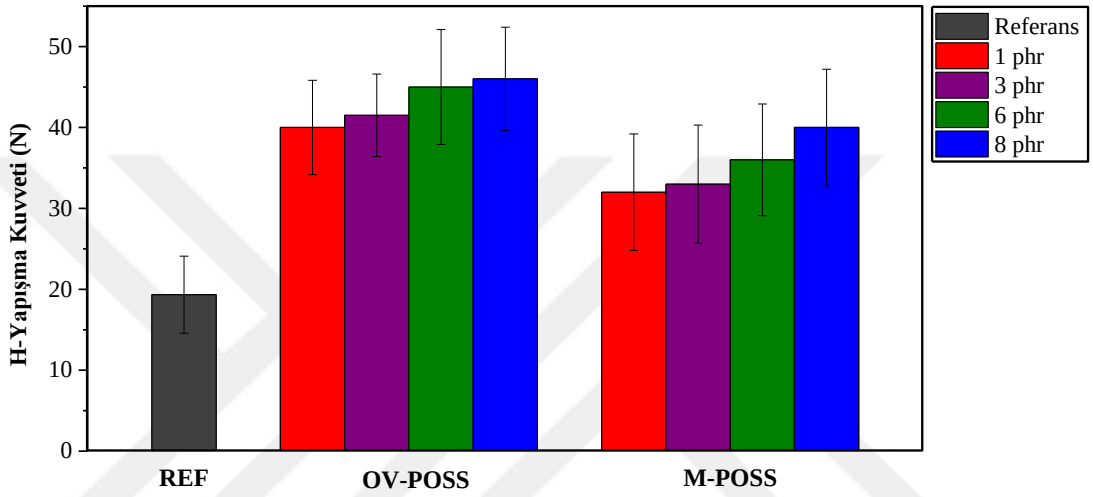
Referans içinden ayrılan Aramid elyafın yüzeyinde çok az miktarda kauçuk kalıntısı görülmektedir. Referans hamura 3 phr OV-POSS eklendiğinde Aramid elyaf yüzeyinde kalan kauçuk kalıntısının her ne kadar istenilen düzeyde olmasa da referans hamur ile kıyaslandığında daha fazla olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 3 phr OV-POSS içeren hamurla kıyaslandığında, M-POSS'un düşük yükleme oranlarında Aramid elyaf yüzeyinde daha fazla kalıntı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, hem OV-POSS hem de M-POSS'un yükleme oranının 8 phr'ye çıkarılmasıyla elyaf – matris arayüzey etkileşiminin ciddi ölçüde iyileştiği tespit edilmiştir. Şekil 4.50'den görüleceği üzere, 8 OV-POSS kompozitinde elyafın üzerinde ve elyafların aralarında yoğun bir kauçuk tabakası görülmektedir. Aynı şekilde 8 M-POSS kompozitinden ayrılan Aramid elyafın üzerinde de OV-POSS'a kıyasla neredeyse aynı şekilde yoğun bir kauçuk tabakası görülmekle birlikte, Aramid elyafların neredeyse yüzeyleri bile görülmemektedir. Elyaf yüzeyinde H-yapışma testi sonrasında kauçuk kalıntısının görülmesi, kırılmanın matristen gerçekleştiğini ve elyaf ile matris arasındaki arayüzeyin matrise göre daha güçlü olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinden

elde edilen bulgular H-yapışma testinden elde edilen sonuçlarla örtüşmektedir. Özellikle POSS'ların yüksek yükleme oranlarında NR ile Aramid elyaf arasındaki arayüzey etkileşimini artırdıkları tespit edilmiştir.



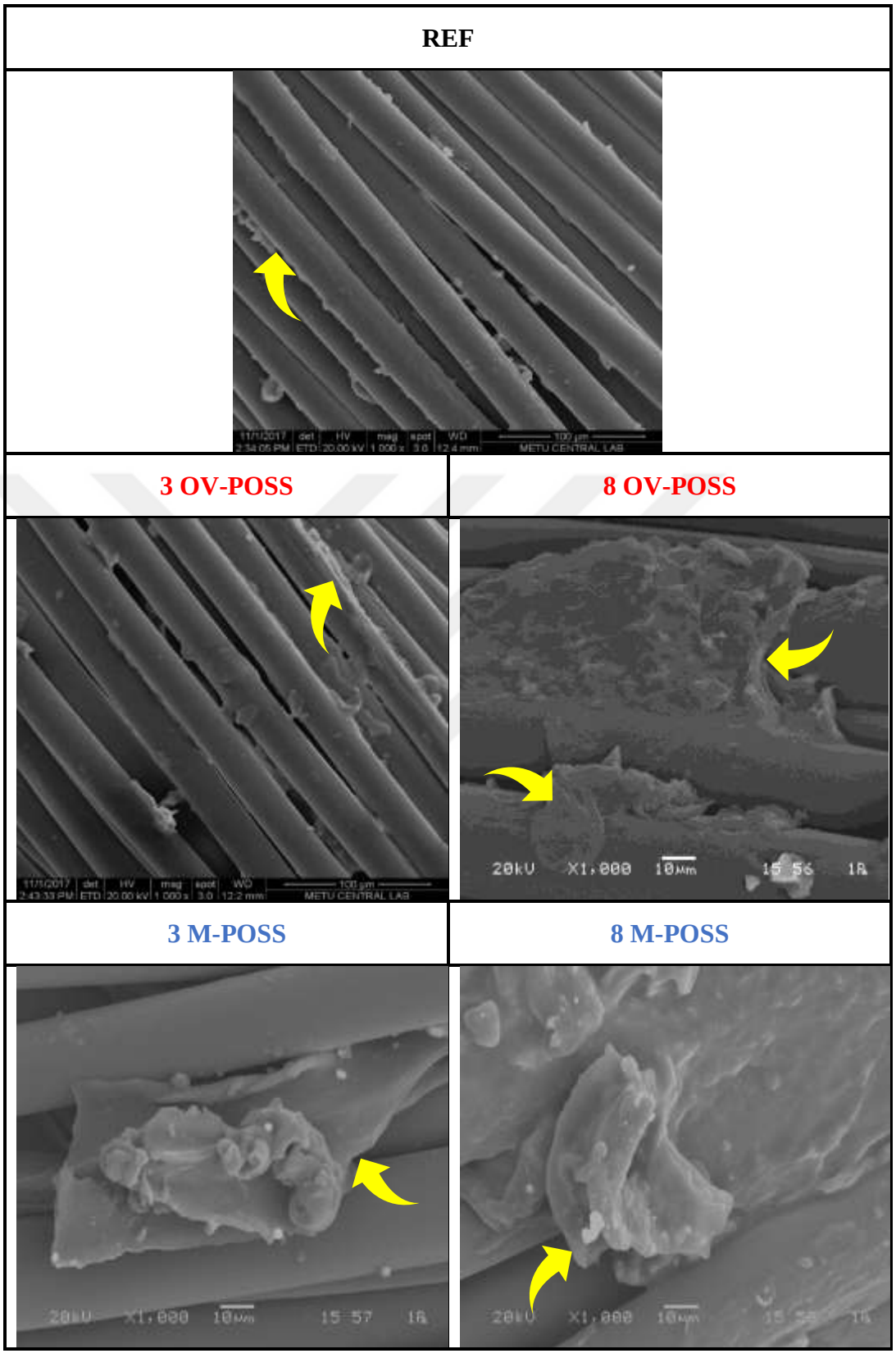
Şekil 4.50. REF – Aramid ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Aramid kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

Şekil 4.51'de görüldüğü üzere, Naylon 6.6/matris yapışmasına bakıldığında, OV-POSS ve M-POSS içeren kompozitlerin H-yapışma sonuçları referansa kıyasla daha yüksek değerlere sahipken, bu artış Aramid elyafta olduğu gibi POSS yükleme oranının artması ile birlikte artış göstermiştir. M-POSS ile kıyaslandığında, OV-POSS varlığında NR'nin Naylon 6,6 elyafla etkileşiminin daha iyi olduğu H-yapışma test sonuçlarından görülmektedir. Genel bir sonuç olarak, POSS nanotaneciklerinin kullanımı NR ve Naylon 6,6 elyaf arasındaki arayüzey etkileşimini iyileştirmiştir.



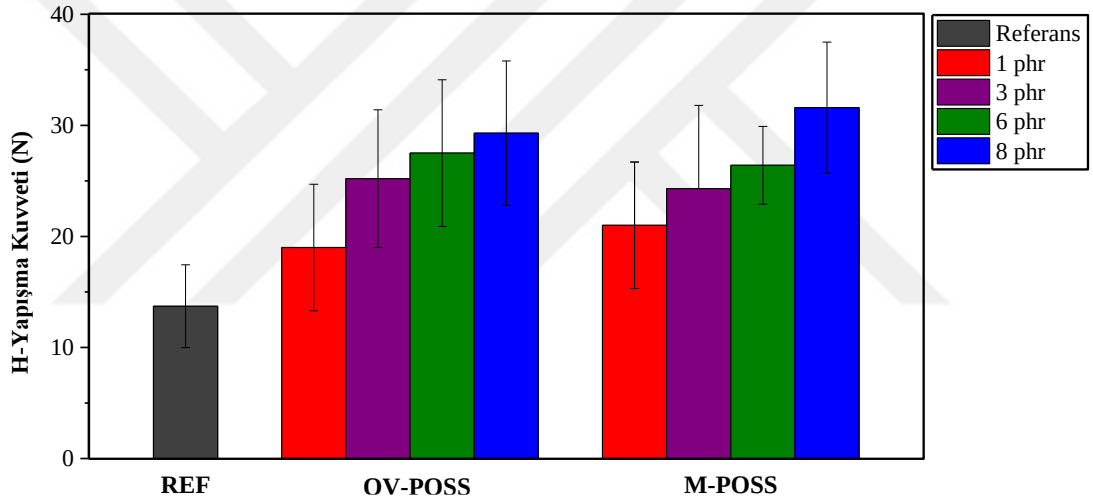
Şekil 4.51. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Naylon 6,6 elyaf ile olan H-yapışma değerleri

Şekil 4.52'de, NR/OV-POSS - Naylon 6,6 elyaf ve referans – Naylon 6,6 elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.52'den görüleceği üzere, referans hamurla Naylon 6,6 elyaf arasındaki arayüzey etkileşiminin oldukça zayıf olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 3 phr OV-POSS ve M-POSS içeren NR hamurlarında etkileşimin referans hamurla kıyaslandığında nispeten daha iyi olduğu ancak POSS nanoparçacıklarının matris içinde konsantrasyonunun artmasıyla birlikte matris – Naylon 6,6 elyaf etkileşiminin kayda değer bir şekilde iyileştiği görülmektedir. Bu bulgular H-yapışma test sonuçlarını desteklemekle birlikte, OV-POSS ve M-POSS'un matris – Naylon 6,6 elyaf arayüzey etkileşimini artırdığını kanıtlamaktadır.



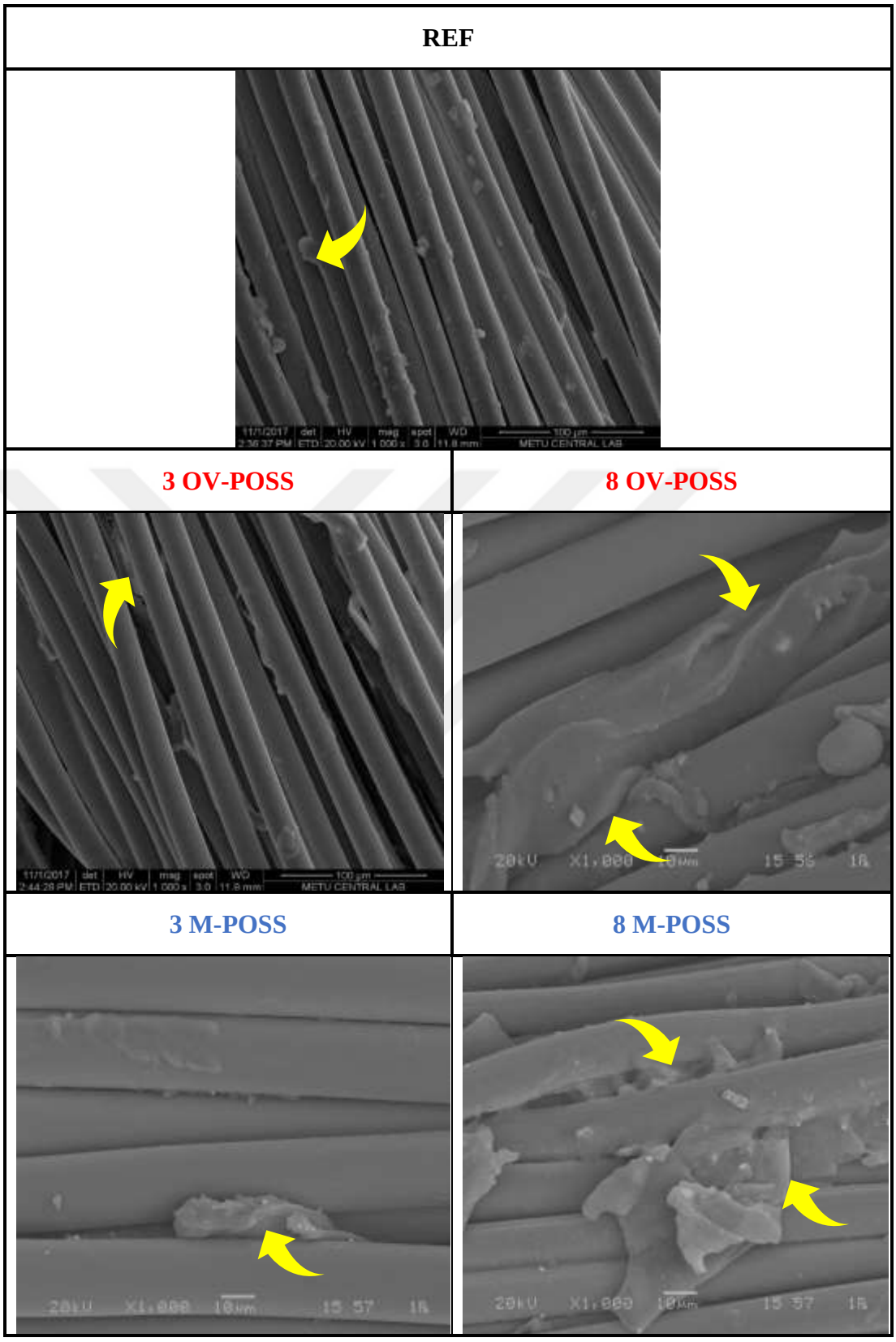
Şekil 4.52. REF – Naylon 6,6 ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Naylon 6,6 kompozitlernin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

Şekil 4.53'de, Referans hamur ve POSS yükleme oranına göre NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanları ve Poliester elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Referans hamur ve Poliester elyaf arasındaki H-yapışma kuvvetinin 15 N gibi çok düşük bir değer sergilediği görülmektedir. He ne kadar referans hamura OV-POSS ve M-POSS ilavesiyle birlikte H-yapışma kuvveti değerleri artsa da, bu artış NR/POSS - Aramid ve NR/POSS – Naylon 6,6 elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinin gerisinde kalmıştır. Bu durumun, NR/POSS - Aramid ve NR/POSS – Naylon 6,6 elyaf arasında meydana gelen kovalent bağ gibi kuvvetli etkileşimlerin yerine daha öncede bahsedildiği gibi NR/POSS sistemi ve Poliester elyaf arasındaki daha zayıf olan ikincil etkileşimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.



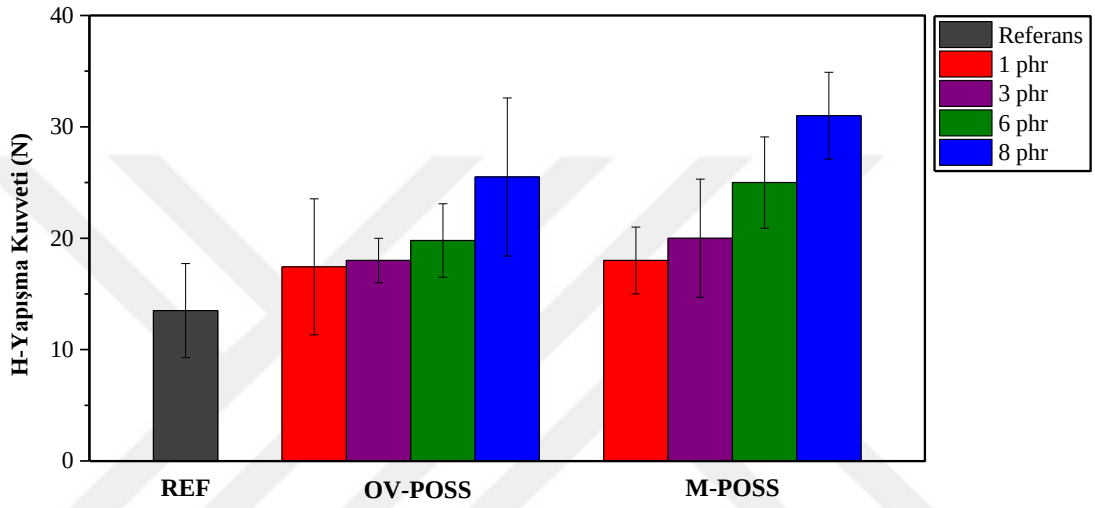
Şekil 4.53. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Poliester elyaf ile olan H-yapışma değerleri

Şekil 4.54'de, NR/OV-POSS - Poliester elyaf ve referans – Poliester elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.54'den görüleceği üzere, referans hamur – Poliester elyaf arasında zayıf bir arayüzey etkileşimi söz konusudur. Benzer bir trend düşük POSS yükleme oranlarında da görülmekle birlikte, POSS türünden bağımsız olarak POSS yükleme oranının matris içinde artmasıyla Poliester elyaf yüzeyini kaplayan hamur kalıntısı da artmaktadır. OV-POSS ve M-POSS karşılaştırıldığında, H-yapışma test sonuçlarıyla uyumlu şekilde benzer SEM görüntüleri elde edilmiştir.



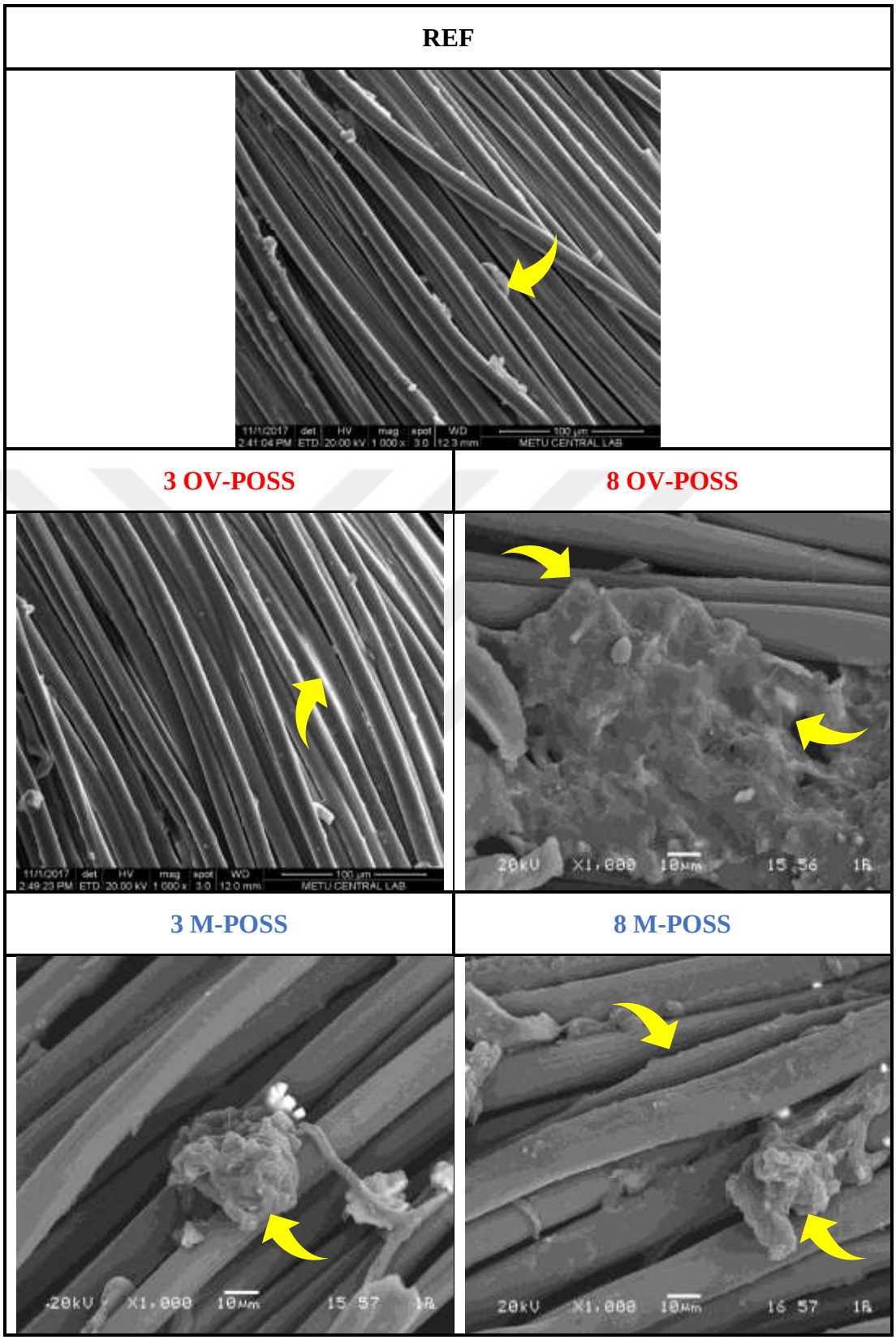
Şekil 4.54. REF – Poliester ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Poliester kompozitlernin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

Şekil 4.55'de, Referans hamur ve POSS yükleme oranına göre NR/OV-POSS ve NR/M-POSS harmanları ile Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Diğer tesktil elyaflar ile kıyaslandığında Rayon ve referans hamur arasında da polarite farklılığından kaynaklanan zayıf arayüzey etkileşiminden kaynaklı düşük H-yapışma kuvveti değerleri dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, referans hamura özellikle 8 phr oranında OV-POSS ve M-POSS ilavesiyle birlikte elyaf matris etkileşimini iyileştirildiği görülmektedir.



Şekil 4.55. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin Rayon elyaf ile olan H-yapışma değerleri

Şekil 4.56'da ise, NR/OV-POSS - Rayon elyaf ve referans – Rayon elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde Poliester elyaf ve NR/POSS kompozitleri arasındaki yüzey topografyasına çok yakın görüntüler elde edildiği dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, 8 M-POSS hamurunda elyaf yüzeylerinin iyi bir şekilde kauçuk hamuru tarafından sarıldığı ve matris – elyaf etkileşiminin iyileştirildiği de görülmektedir.



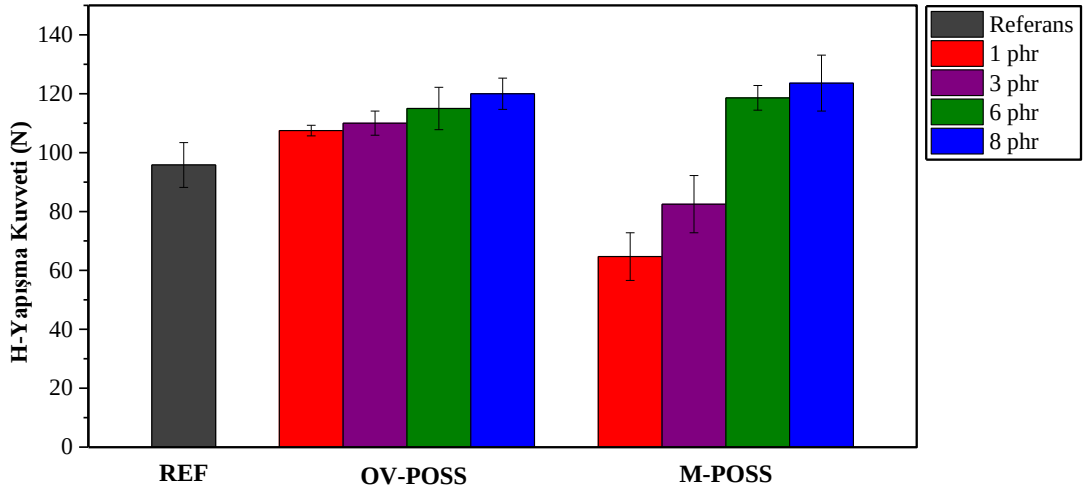
Şekil 4.56. REF – Rayon ve POSS türüne ve yükleme oranına göre NR/POSS – Rayon kompozitlernin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

4.4.2. RFL ile kaplanmış elyafların matris ile yapışması

Kauçuk ile elyaflar arasındaki yapışma hem elyafın yüzey morfolojisine hem de malzemelerin birbirleriyle spesifik yapışmasına bağlıdır. Spesifik yapışma kauçuk ile elyaf arasındaki moleküler arası çekim kuvvetinden kaynaklanmaktadır. Elyaflar ile etkileşimin gerçekleşmemesi durumunda yapışma problemleri ortaya çıkmaktadır. Bu sebeple yapışmanın gerçekleşebilmesi için bağlayıcı sistemlere ihtiyaç duyulur. Literatürde de mevcut olan RFL'in yerini alabilecek yeni bağlayıcı sistemler geliştirilmeye çalışılmıştır fakat ara yüzey olarak en çok kullanılan sistem yine de RFL olmuştur [196]–[198]. Bu bölümde, RFL ile kaplanmış elyaf – referans hamur ve RFL ile kaplanmış elyaf - NR/POSS sistemleri arasındaki arayüzey etkileşimi H-yapışma testleri ile incelenmiştir. Bölüm 4.4.3'de ise, RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış elyaflar ile çalışma kapsamında hazırlanan tüm hamurlar arasındaki etkileşimler karşılaştırmalı olarak verilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

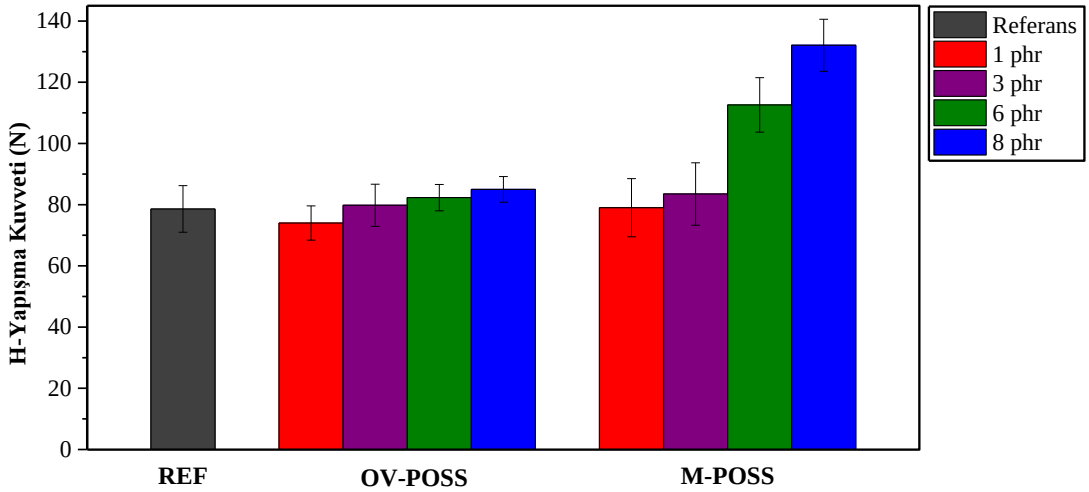
Şekil 4.57 – Şekil 4.60 arasında sırasıyla RFL ile kaplı Aramid, Naylon 6,6, Poliester ve Rayon elyaf ile referans hamur ve POSS yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS harmanları arasındaki H-yapışma kuvvetinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Bölüm 4.4.1'de bahsedilen, RFL kaplı olmayan tekstil elyaflar ile takviye edilmiş referans hamurun H-yapışma değerleri ile kıyaslandığında RFL ile kaplama işleme sonucu referans hamur ile tekstil elyaflar arasındaki etkileşimin kayda değer bir şekilde arttığı görülmektedir. Bu durum, RFL'nin yapısında bulunan lateksin vulkanizasyon sırasında reaktif bölgeler oluşturmasından ve resorsinol formaldehit kısmının ise polariteyi artırmasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 4.57'den görüleceği üzere, RFL ve OV-POSS arasında sinerjistik bir etkileşim olduğu görülmektedir. OV-POSS'un tüm yükleme oranlarında Aramid elyaf ve matris arasındaki etkileşim referans hamur – RFL kaplı Armadi elyaf arasındaki yapışma kuvvetinden daha yüksek değerler sergilemiştir. M-POSS kullanıldığı durumlarda ise, OV-POSS için elde edilen bu trend M-POSS'un 6 ve 8 phr yüksek yükleme oranlarında elde edilmiştir. M-POSS'un düşük yükleme oranlarında ise, M-POSS ve kükürt arasında meydana gelen etkileşimlerden dolayı RFL kaplı Aramid elyafla etkileşimin baskılandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.57. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Aramid ile H-yapışma değerleri

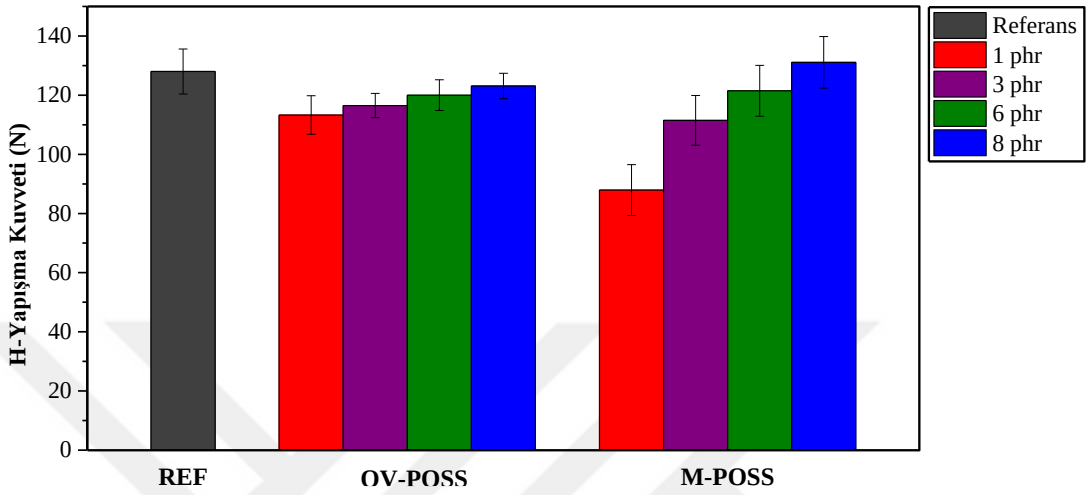
RFL kaplı Naylon 6,6 elyaf - referans hamur ve RFL kaplı Naylon 6,6 elyaf – NR/POSS hamurları arasındaki H-yapışma kuvvetleri incelendiğinde ise, referans hamurla, OV-POSS yükleme oranından bağımsız olarak NR/OV-POSS hamurlarının RFL kaplı Naylon 6,6 elyafla benzer değerler sergiledikleri görülmektedir. Bununla birlikte, M-POSS'un düşük yükleme oranlarında (1 ve 3 phr) bu trend değişmezken, yüksek yükleme oranlarında ise daha yüksek H-yapışma kuvveti değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu veriler, M-POSS'un yüksek yükleme oranlarında RFL ile M-POSS arasında sinerjistik bir etkileşim olduğunu göstermiştir (Şekil 4.58).



Şekil 4.58. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Naylon 6.6 ile H-yapışma değerleri

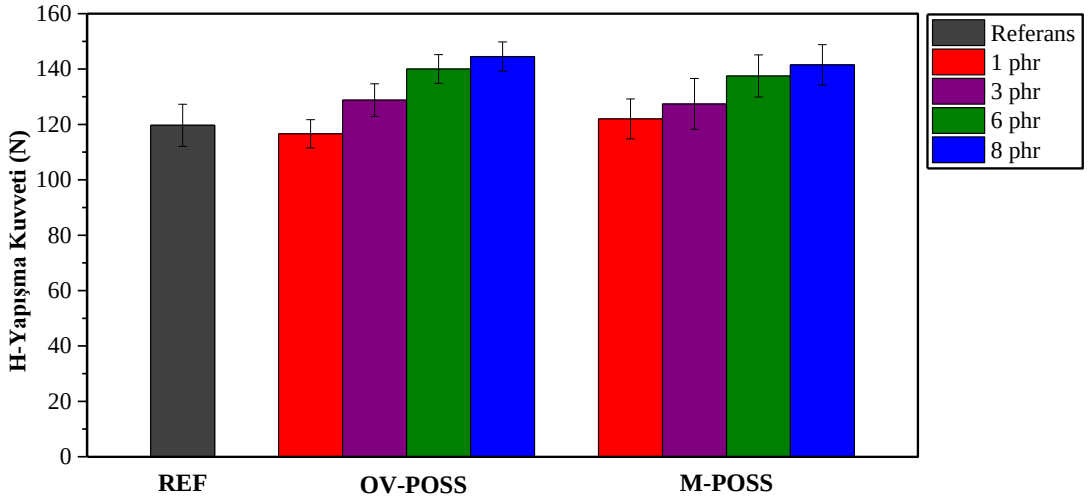
Şekil 4.59'dan görüleceği üzere, her ne kadar OV-POSS ve M-POSS konsantrasyonunun matris içinde artmasıyla H-yapışma kuvveti değerleri de artsa da

NR/POSS sistemleri - RFL kaplı Poliester elyaf ve referans hamur - Poliester elyaf arayüzey etkileşiminin benzer bir eğilim sergiledikleri görülmektedir. POSS'lar varlığında RFL kaplı Aramid ve Naylon 6,6 elyafta elde edilen sinerjistik etkileşimler Poliester elyaf için elde edilememiştir.



Şekil 4.59. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Poliester ile H-yapışma değerleri

Şekil 4.60'da ise, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS hamurları ile RFL kaplı Rayon elyaf ve referans hamur ile RFL kaplı Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvvetleri görülmektedir. Her ne kadar yüksek M-POSS ve OV-POSS yükleme oranlarında kısmen de olsa daha yüksek H-yapışma kuvveti değerleri gözlemlense de kayda değer farklılıklar tespit edilmemiştir.



Şekil 4.60. Referans ve NR/POSS kompozitlerinin RFL kaplı Rayon ile H-yapışma değerleri

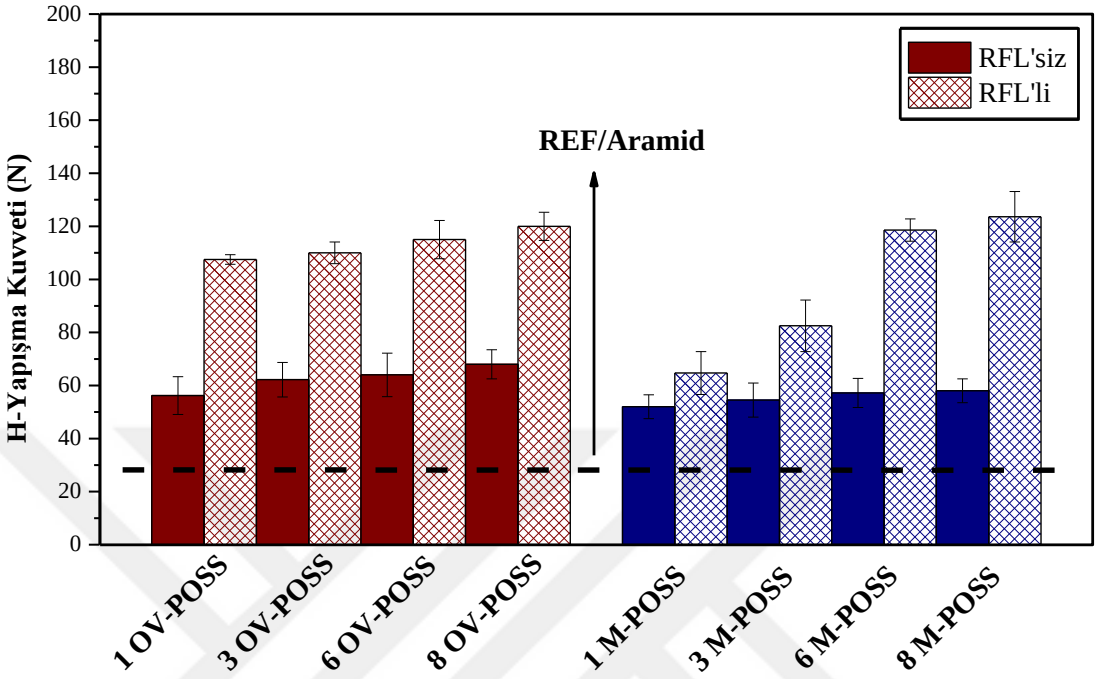
4.4.3. RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış elyaf/matris yapışmasının karşılaştırılması

Yüksek lisans tez çalışmasının bu kısmında Bölüm 4.4.1 ve Bölüm 4.4.2'de elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak birlikte verilmiş ve POSS türünün ve yükleme oranının tekstil elyaflarla NR matrisi arasındaki etkileşime etkisi tartışılmıştır. Böylece tez çalışmasının çıkış noktasını temsil eden RFL kaplama yöntemini tamamen ortadan kaldırması düşünülen NR hamuruna direk POSS nanoparçacıkları katılarak tekstil elyaflarla NR arasındaki arayüzey etkileşiminin ne boyutta iyileştirildiği gözlemlenmiş olacaktır.

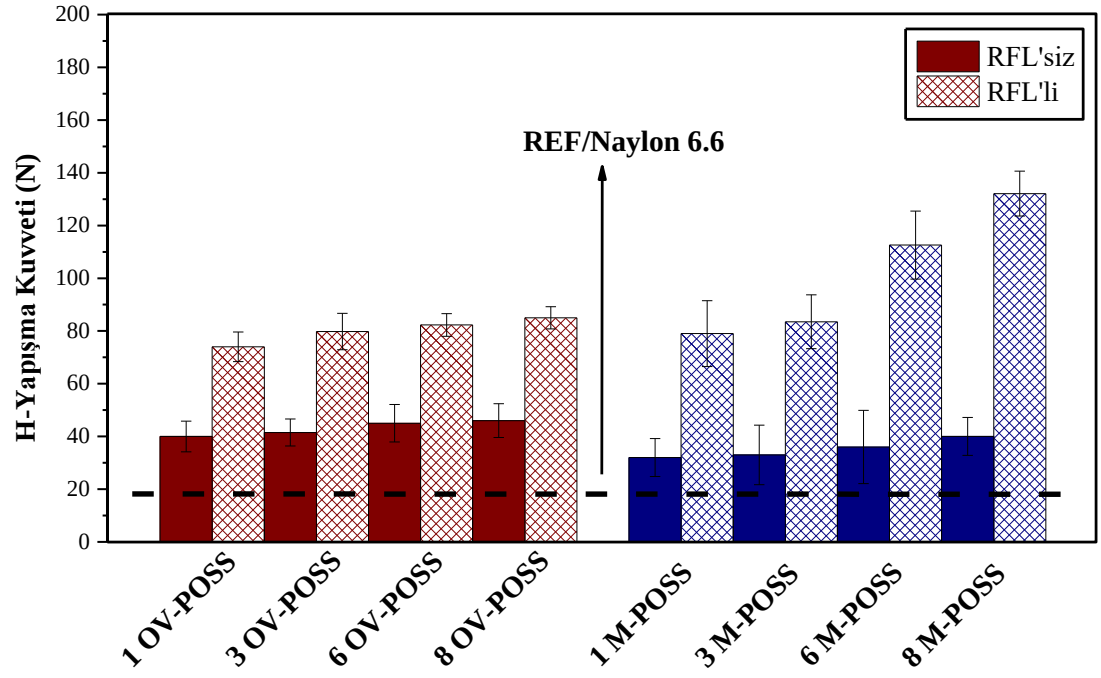
Şekil 4.61'de, OV-POSS ve M-POSS kompozitleriyle RFL kaplı ve RFL kaplı olmayan Aramid elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti sonuçları verilmiştir. Ayrıca, referans ile RFL kaplı olmayan Aramid elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti grafik üzerinde kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, RFL'li ve RFL'siz Aramid elyaf ile NR/POSS karışımları arasında POSS türünden bağımsız olarak POSS miktarının artmasıyla birlikte artış gözlenmiştir. Bununla birlikte, en dikkat çekici sonuç ise, RFL ile kaplanmamış Aramid elyaf ve referans hamur arasındaki etkileşim ile kıyaslandığında, POSS nanoparçacıkları varlığında NR hamuru ile Aramid elyaf arasındaki etkileşimin önemli denebilecek düzeyde iyileştirilebilmesi olmuştur. Ayrıca, her ne kadar RFL daldırma yöntemini ortadan kaldıracak bir bulgu olmasa da POSS varlığında RFL ile POSS arasındaki sinerjistik etkileşim sonucu Aramid elyafla NR arasındaki H-yapışma kuvveti daha da ileri boyutta geliştirilmiştir.

Şekil 4.62'de, OV-POSS ve M-POSS kompozitleriyle RFL kaplı ve RFL kaplı olmayan Naylon 6,6 elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti sonuçları verilmiştir. Ayrıca, referans ile RFL kaplı olmayan Naylon 6,6 elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti grafik üzerinde kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Genel olarak, Aramid elyaflı sistemdekine benzer sonuçlar edildiği görülmektedir. Hem RFL ile kaplanmış hem de RFL ile kaplanmamış Naylon 6,6 elyaf ve NR/POSS arasındaki H-yapışma kuvvetinin, referans hamur – Naylon 6,6 elyaftan daha yüksek H-yapışma kuvveti değerleri sergilediği elde edilmiştir. Naylon 6,6 elyaf ve NR sistemi arasında en yüksek H-

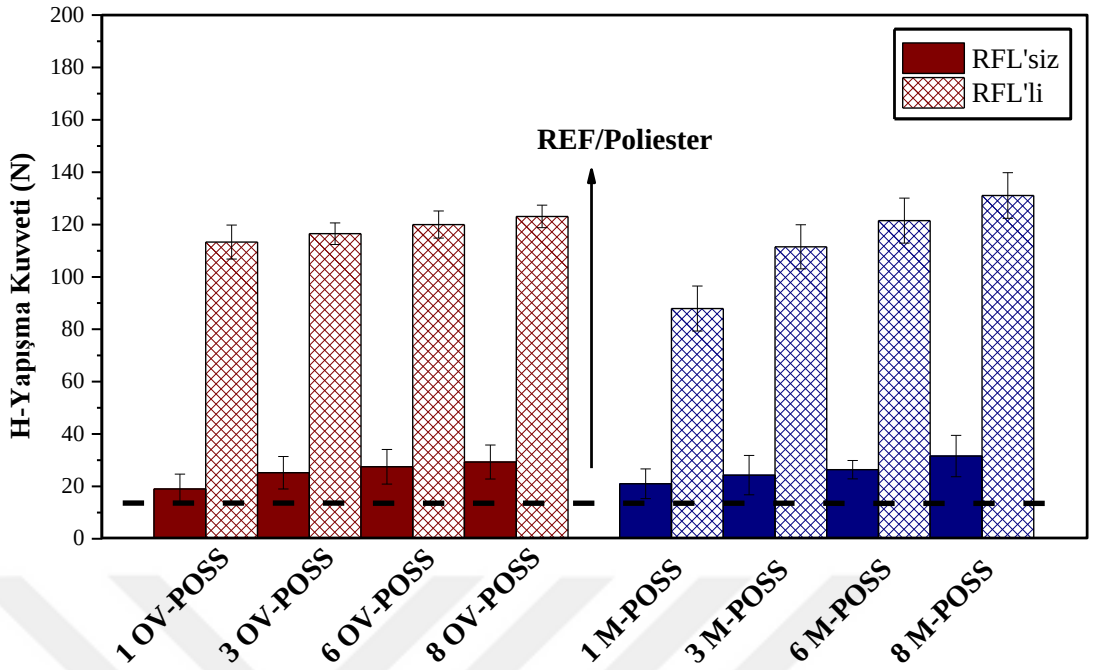
yapışma kuvveti 8 phr M-POSS içeren NR hamuru ile RFL kaplı Naylon 6,6 elyaf arasında gözlemlenmiştir.



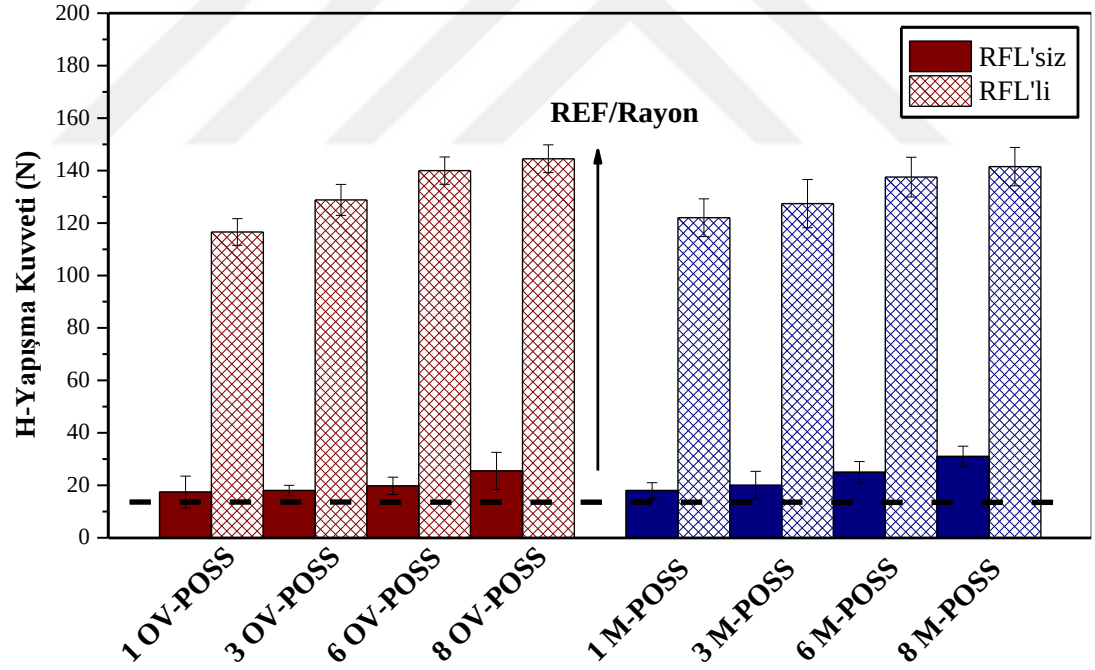
Şekil 4.61. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Aramid ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi



Şekil 4.62. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Naylon 6,6 ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi



Şekil 4.63. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Poliester ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi



Şekil 4.64. NR/POSS kompozitlerinin RFL'li ve RFL'siz Rayon ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi

Şekil 4.63 ve Şekil 4.64'de sırasıyla, NR/OV-POSS ve NR/M-POSS kompozitleriyle RFL kaplı ve RFL kaplı olmayan Poliester ve Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti sonuçları verilmiştir. Ayrıca, referans ile RFL kaplı olmayan Poliester ve Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti grafik üzerinde kesikli çizgi ile

gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, RFL'li ve RFL'siz elyaflarla NR/POSS karışımları arasında OV-POSS ve M-POSS miktarının artmasıyla birlikte bir artış gözlenmiştir. Bu artışın, RFL ile kaplı Poliester elyaf için M-POSS varlığında, RFL kaplı Rayon elyaf için ise OV-POSS varlığında daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, RFL ile kaplı olmayan elyaf (Poliester ve Rayon) – NR/POSS etkileşimlerinin RFL kaplı olmayan elyaflar ile kıyaslandığında çok düşük değerler sergiledikleri gözlemlenmiştir.

Genel bir sonuç olarak, referans hamur ile RFL kaplı olmayan elyaflar arasındaki arayüzey etkileşiminin, referans hamura OV-POSS ve M-POSS ilavesiyle birlikte iyileştirildiği tespit edilmiştir. Bu durum özellikle Aramid elyaf ve Naylon 6,6 içeren sistemlerde oldukça belirgindir. Bununla birlikte elde edilen sonuçlar, endüstriyel olarak elyaf/matris arayüzey etkileşimini artırmak için kullanılan RFL daldırma yönteminin her ne kadar gerisinde kalsa da sonraki çalışmalara konu olabilmesi açısından oldukça ümit vaat edicidir. Bu durumun, çalışma kapsamında kullanılan POSS nanotaneciklerinin tekstil elyaflarla fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimler göstermesinin yanında, vulkanizasyon aşamasında kükürt tarafından harcanmasından da kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu dezavantajı giderebilmek için gerekli olan B planları ya da ileriye dönük ne tür çalışmalar yapılabileceği sonuçlar ve öneriler kısmında ele alınmıştır.

4.5. Elyaf/Matris H-Yapışma Sonuçlarının Termodinamik Yapışma İşiyle Korelasyonu

Fazlar arası etkileşimleri gözleyebilmek için kullanılan gösterge sıvılarına ait yüzey gerilimi değerleri Tablo 4.17'de verilmektedir. Bu amaçla kullanılan gösterge sıvılarından bromonaftalin apolar, etilen glikol ve deiyonize su ise polar yapıdadır.

Tablo 4.17. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) [199]

Yüzey Gerilimi	Bromonaftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
γ_L^{TOT}	44.6	48.0	72.8
γ_L^{LW}	44.6	29.0	21.8
γ_L^{AB}	-	19.0	51.0
γ_L^{-}	-	47.0	25.5
γ_L^{+}	-	1.92	25.5

NR temelli pişmemiş hamurlara uygulanan yüzey enerjisi ölçümleri sonucunda elde edilen temas açısı değerleri Tablo 4.18'de verilmiştir. Elde edilen temas açısı değerleri Eşitlik 1.11'de yerine konularak NR karışımlarının yüzey enerji bileşenleri hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan elyafların yüzey enerji bileşenlerinin ölçülebilmesi için tensometreye yerleştirilen life ait çapın en fazla 100 μm olması gerekmektedir. Çalışmada kullanılan elyaflar bükülmüş muadil elyaf olduklarından tek bir lif çapının yetersiz gelmesi nedeniyle yüzey enerji bileşeni hesaplanamamaktadır. Bu nedenle elyaflara ait yüzey enerji bileşenleri literatürden alınmıştır. Temas açısı ölçümleri gerçekleştirildikten sonra yüzey enerji bileşenleri hesaplanmıştır. Tablo 4.18'de gösterge sıvıları kullanılarak NR hamurları üzerinde ölçülen ortalama temas açısı değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.18. Gösterge sıvıları kullanılarak NR kompozitleri üzerinde ölçülen ortalama temas açıları

Malzeme	**Temas Açısı (θ)**		
	Bromonaftalin	**Etilen Glikol**	**Deiyonize Su**
REF	58,0	68,0	88,0
1 OV-POSS	60,5	65,0	84,0
3 OV-POSS	60,0	63,0	82,0
6 OV-POSS	59,3	61,5	80,9
8 OV-POSS	57,0	59,7	80,0
1 M-POSS	62,0	61,0	83,0
3 M-POSS	61,0	59,0	81,0
6 M-POSS	60,0	56,6	79,0
8 M-POSS	59,4	55,0	77,0

NR karışımlarının, takviye edici elyafların (Aramid, Naylon 6.6, Poliester ve Rayon) ve RFL'in yüzey enerji bileşenleri Tablo 4.19'da verilmiştir. Referans NR hamurunun dispersif bileşeninin sayısal değerinin asit-baz bileşeninden büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, NR'nin genel olarak apolar ve hidrofobik karakterde olduğunu göstermektedir. Bu bulgu referans hamur/deiyonize su temas açısıyla da (88˚) doğrulanmaktadır. Ayrıca, asit-baz bileşenine bakıldığında bazik bileşenin daha baskın olduğu görülmektedir.

Referans hamura OV-POSS ve M-POSS eklenmesiyle birlikte referans hamura kıyasla dispersif bileşen neredeyse değişmeden kalırken asit-baz bileşeninin ise arttığı tespit edilmiştir. Yapısında polar akrilik gruplar bulunan M-POSS ve apolar yapıdaki doğal kauçuğa göre daha polar olan OV-POSS bu artışa neden olmuştur. Bu durum aynı zamanda POSS varlığında toplam yüzey enerjisinin de artmasına neden olmuştur. Hamurlardaki POSS yükleme oranının 1 phr'den 8 phr'ye artmasıyla birlikte hem NR/OV-POSS hem de NR/M-POSS hamurlarının asit-baz bileşen değerlerinde de artış gözlemlenmiştir.

Tablo 4.19. Malzemelerin Yüzey Enerji Bileşenleri

Malzeme	**Bazik Bileşen γ_S^- (mJ/m^2)**	**Asidik Bileşen γ_S^+ (mJ/m^2)**	**Asit-Baz Bileşeni γ_S^{AB} (mJ/m^2)**	**Dispersif Bileşen γ_S^{LW} (mJ/m^2)**	**Toplam Yüzey Enerjisi γ_S^{TOT} (mJ/m^2)**
REF	5,89	0,10	1,50	26,10	27,60
1 OV-POSS	8,23	0,24	2,79	24,83	27,62
3 OV-POSS	9,23	0,29	3,29	25,09	28,38
6 OV-POSS	9,63	0,34	3,61	25,44	29,05
8 OV-POSS	9,63	0,35	3,65	26,60	30,25
1 M-POSS	7,65	0,62	4,34	24,08	28,42
3 M-POSS	8,62	0,67	4,79	24,58	29,37
6 M-POSS	9,50	0,76	5,37	25,09	30,45
8 M-POSS	10,78	0,79	5,82	25,39	31,22
Aramid [106]	0,02	12,32	0,99	11,12	12,11
Rayon [102]	18,50	0,80	7,70	44,90	52,60
Poliester [200]	56,7	0,15	5,83	47,50	53,33
Naylon 6.6 [201]	21,3	0,002	0,41	38,30	38,71
RFL	38,93	0,28	6,60	46,68	53,28

Referans ve NR/POSS karışımları ile Aramid elyaf arayüzeyleri arasında hesaplanan termodinamik yapışma işi değerleri Tablo 4.20'de verilmiştir. NR/OV-POSS ve NR/M-POSS hamurlarının asit-baz bileşen değerlerinin POSS yükleme oranı artışına paralel olarak arttığı ve referansa hamura ait asit-baz bileşen değerinden her durumda daha yüksek değerler sergilediği tespit edilmiştir. Dispersif bileşen değerleri ise her bir hamur için benzer değerler sergilemiştir. Dispersif bileşen değeri referans hamur için 34,07 mJ/m^2 iken NR/POSS karışımlarında ~32-34 mJ/m^2 aralığında değişmektedir. NR/POSS hamurlarının Aramid elyaf ile olan yapışma işinin REF

hamurdan daha yüksek olduğu elde edilmiştir. POSS türleri arasında bir kıyaslama yapılacak olursa belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. Genel olarak, POSS nanotanecikleri ve Aramid elyaf arasındaki polar etkileşimlerin daha yüksek yapışma işi değerleri ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.20. REF - Aramid elyaf ve NR/POSS - Aramid elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri

Matris/Kord	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)
REF/Aramid	17,13	34,07	51,20
1 OV-POSS/Aramid	20,27	33,24	53,51
3 OV-POSS/Aramid	21,49	33,40	54,89
6 OV-POSS/Aramid	21,94	33,64	55,58
8 OV-POSS/Aramid	21,95	34,40	56,35
1 M-POSS/Aramid	19,63	32,73	52,36
3 M-POSS/Aramid	20,84	33,07	53,91
6 M-POSS/Aramid	21,88	33,40	55,29
8 M-POSS/Aramid	23,30	33,61	56,91

REF – Aramid elyaf ve NR/POSS – Aramid elyaf için elde edilen teorik termodinamik yapışma işine benzer değerler REF – Naylon 6,6 ve NR/POSS – Naylon 6,6, REF – Poliester ve NR/POSS – Poliester ve REF – Rayon ve NR/POSS – Rayon elyaf arasında da elde edilmiştir (Tablo 4.21, Tablo 4.23 ve Tablo 4.24) NR/POSS sistemleri ve elyaf türünden bağımsız olarak tekstil elyaflar arasındaki toplam yapışma işi değerlerinin (W_{AD}^{TOT}) referans hamur ve elyaflar arasındaki toplam yapışma işi değerinden POSS'ların her yükleme oranı için daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, asit-baz bileşen değerlerinin POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte sistematik olarak artmasından kaynaklanmıştır. Elde edilen bulgular, Bölüm 4.4.1'de önerilen reaksiyon mekanizmalarına paraleldir ve NR/POSS sistemleri ve tekstil elyaflar arasında polar etkileşimler olduğunu desteklemektedir.

Tablo 4.21. REF – Naylon 6,6 elyaf ve NR/POSS – Naylon 6,6 elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri

Matris/Kord	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)
REF/Naylon 6.6	3,07	63,23	66,30
1 OV-POSS/Naylon 6.6	4,74	61,68	66,43
3 OV-POSS/Naylon 6.6	5,27	62,00	67,26
6 OV-POSS/Naylon 6.6	5,65	62,43	68,08
8 OV-POSS/Naylon 6.6	5,71	63,84	69,55
1 M-POSS/Naylon 6.6	7,49	60,73	68,22
3 M-POSS/Naylon 6.6	7,79	61,37	69,16
6 M-POSS/Naylon 6.6	8,31	62,00	70,31
8 M-POSS/Naylon 6.6	8,48	62,37	70,85

Tablo 4.22. REF – Naylon 6,6 elyaf ve NR/POSS – Naylon 6,6 elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri

REF/Poliester	*6,53*	*70,42*	*76,95*
1 OV-POSS/Poliester	9,54	68,69	78,23
3 OV-POSS/Poliester	10,51	69,04	79,55
6 OV-POSS/Poliester	11,17	69,53	80,69
8 OV-POSS/Poliester	11,26	71,10	82,36
1 M-POSS/Poliester	13,96	67,64	81,60
3 M-POSS/Poliester	14,56	68,34	82,90
6 M-POSS/Poliester	15,50	69,04	84,54
8 M-POSS/Poliester	15,90	69,46	85,36

Tablo 4.23. REF - Rayon elyaf ve NR/POSS - Rayon elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri

Matris/Kord	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)
REF/Rayon	7,00	68,46	75,46
1 OV-POSS/Rayon	9,31	66,79	76,10
3 OV-POSS/Rayon	10,09	67,12	77,22
6 OV-POSS/Rayon	10,56	67,60	78,15
8 OV-POSS/Rayon	10,61	69,12	79,73
1 M-POSS/Rayon	11,70	65,76	77,46
3 M-POSS/Rayon	12,27	66,44	78,71
6 M-POSS/Rayon	13,00	67,12	80,13
8 M-POSS/Rayon	13,50	67,53	81,03

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında tüm bu çalışmalara ilaveten, RFL'in NR temelli hamurlar ve tekstil elyaflar arasındaki yapışma üzerine etkisi termodinamik yapışma değerleri hesaplanarak da incelenmiştir. Tablo 4.24'de, referans hamur – RFL ve POSS yükleme oranı ve türüne göre NR/POSS – RFL arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri gösterilmektedir. Tablo 4.24'den görüleceği üzere, burada en dikkat çekici sonuç hem OV-POSS - RFL hem de M-POSS – RFL arasındaki yapışmanın referans hamur – RFL'den daha yüksek değerler sergilemesidir. Bu bulgular, Bölüm 4.4.3'de elde edilen sonuçları da (RFL ve POSS'ların sinerjistik etkileşim içinde olmaları) teorik olarak desteklemektedir.

Tablo 4.24. REF - RFL ve NR/POSS - RFL arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri

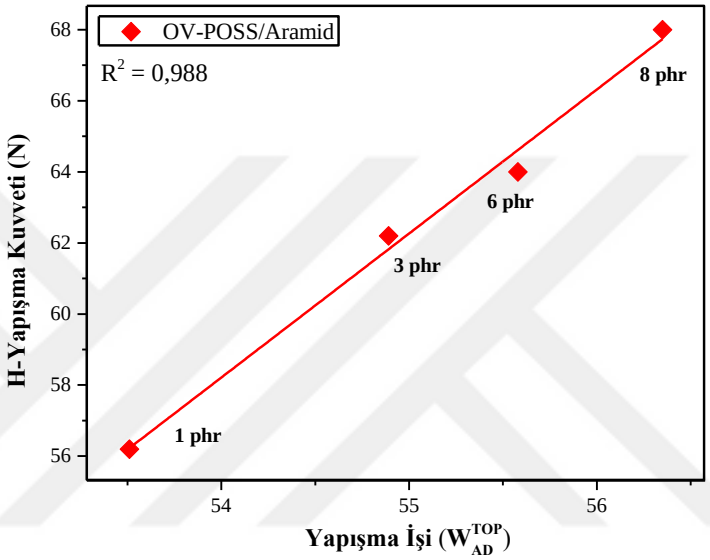
Matris/Kord	**Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)**	**Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)**	**Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)**
REF/RFL	6,42	69,81	76,23
1 OV-POSS/RFL	9,10	68,10	77,20
3 OV-POSS/RFL	9,97	68,44	78,42
6 OV-POSS/RFL	10,55	68,92	79,47
8 OV-POSS/RFL	10,63	70,48	81,11
1 M-POSS/RFL	12,72	67,05	79,77
3 M-POSS/RFL	13,29	67,75	81,04
6 M-POSS/RFL	14,12	68,44	82,57
8 M-POSS/RFL	14,54	68,85	83,40

Yüksek lisans tez çalışmasının son aşamasında ise H-yapışma değerleri ile termodinamik yapışma işi değerleri arasında bir korelasyon olup olmadığı incelenmiştir. Termodinamik yapışma işi pişirme öncesinde NR temelli hamurlar ve tekstil elyaflar arasında yapışmanın ne yönde olabileceğini tahmin etmemizi sağlarken, H-yapışma sonuçları pişirme sonrasında elde edilen yapışmayı göstermektedir. Tablo 4.25'de, Bölüm 4.4.1 ve Bölüm 4.4.2'den elde edilen sonuçlar özetlenerek gösterilmiştir.

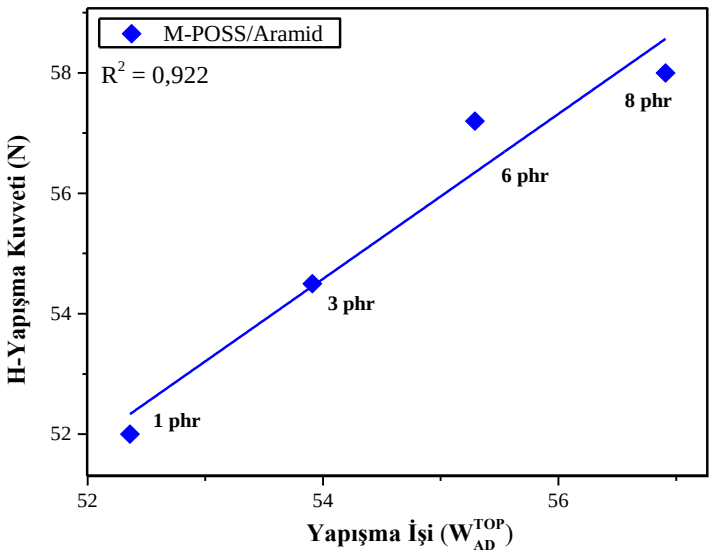
Tablo 4.25. Matris ve tekstil elyaflar arasındaki termodinamik yapışma işi ve H-yapışma kuvveti değerleri

	Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} [mJ/m^2]	**H-Yapışma Kuvveti** [N]
Aramid		
REF	51,20	29,90
1 OV-POSS	53,51	56,20
3 OV-POSS	54,89	62,20
6 OV-POSS	55,58	64,00
8 OV-POSS	56,35	68,00
1 M-POSS	52,36	52,00
3 M-POSS	53,91	54,50
6 M-POSS	55,29	57,20
8 M-POSS	56,91	58,00
Naylon 6.6		
REF	66,30	19.30
1 OV-POSS	66,43	40.00
3 OV-POSS	67,26	41.50
6 OV-POSS	68,08	45,00
8 OV-POSS	69,55	46,00
1 M-POSS	68,22	32,00
3 M-POSS	69,16	33,00
6 M-POSS	70,31	36,00
8 M-POSS	70,85	40,00
Poliester		
REF	76,95	13,70
1 OV-POSS	78,23	19,00
3 OV-POSS	79,55	25,12
6 OV-POSS	80,69	27,50
8 OV-POSS	82,36	29,30
1 M-POSS	81,60	21,00
3 M-POSS	82,90	24,30
6 M-POSS	84,54	26,40
8 M-POSS	85,36	31,60
Rayon		
REF	75,46	13.50
1 OV-POSS	76,10	17,40
3 OV-POSS	77,22	18,00
6 OV-POSS	78,15	19,80
8 OV-POSS	79,73	25,50
1 M-POSS	77,46	18,00
3 M-POSS	78,71	20,00
6 M-POSS	80,13	25,00
8 M-POSS	81,03	31,00

Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'da OV-POSS ve M-POSS'un tüm yükleme oranlarına göre Aramid elyaf/matris arayüzey etkileşimine ait H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasında elde edilen korelasyonlar gösterilmektedir. Şekil 4.65 ve Şekil 4.66'dan görüleceği üzere, hem NR/OV-POSS hem de NR/M-POSS sistemleri ile Aramid elyaf arasındaki arayüzey etkileşimi POSS yükleme oranına göre doğrusal olarak değişmektedir. H-yapışma kuvveti değerlerindeki artışa paralel olarak termodinamik yapışma işi değerlerinin de doğrusal olarak arttığı tespit edilmiştir.

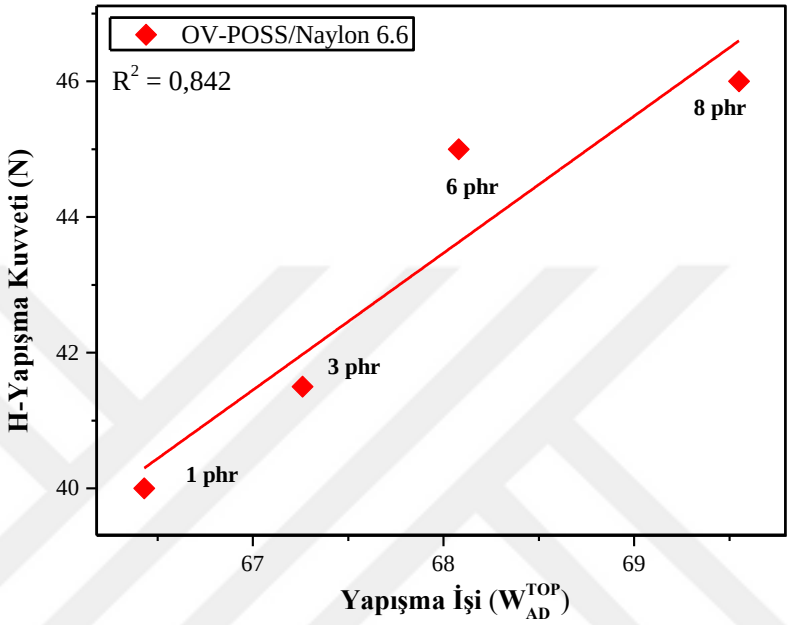


Şekil 4.65. OV-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

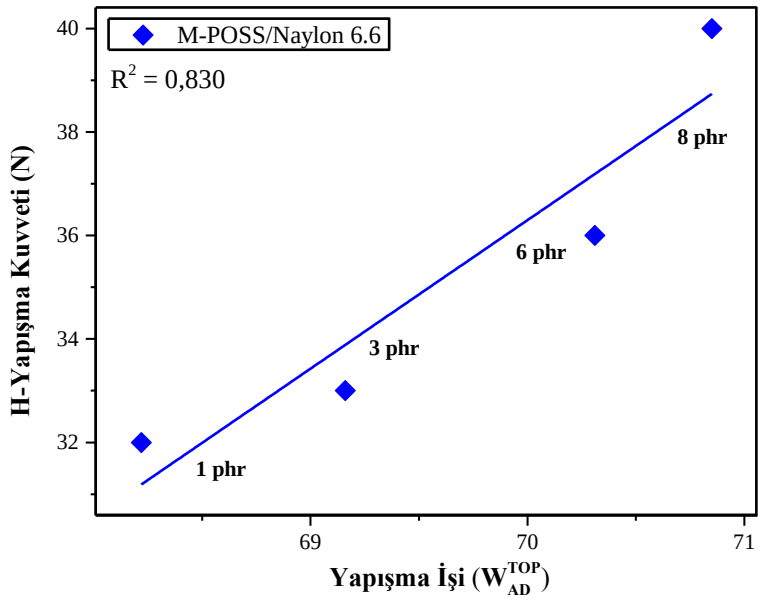


Şekil 4.66. M-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

Şekil 4.67 ve Şekil 4.68'den de görüleceği üzere, Naylon 6,6 elyaf/matris sistemi için de genel olarak Aramid elyaf/matris sistemine benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Naylon 6,6 - NR/POSS arasındaki termodinamik yapışma işi değerleriyle H-yapışma kuvveti değerleri doğrusal bir artış göstermiştir ve bu doğrusal artışın POSS yükleme miktarıyla arttığı görülmüştür.

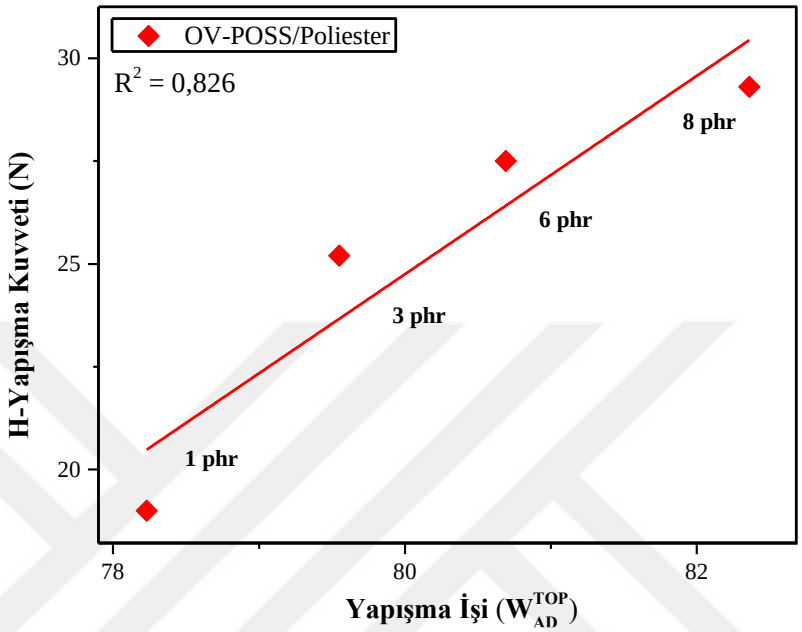


Şekil 4.67. OV-POSS/Naylon6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

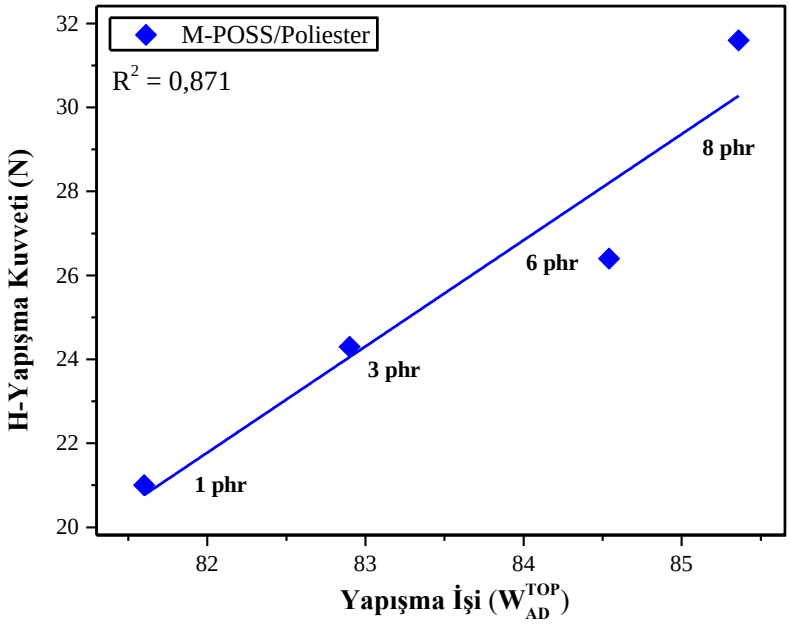


Şekil 4.68. M-POSS/Naylon6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'den görüleceği üzere, Poliester elyaf/matris sistemi için de H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma kuvveti arasında doğrusal bir korelasyon olduğu görülmektedir. POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte doğrusallıktan herhangi bir sapma olmamıştır.

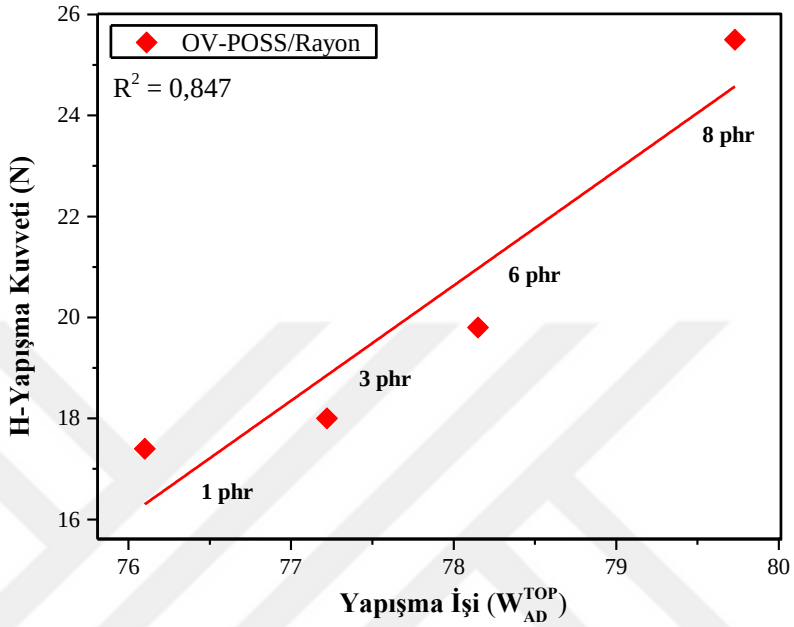


Şekil 4.69. OV-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

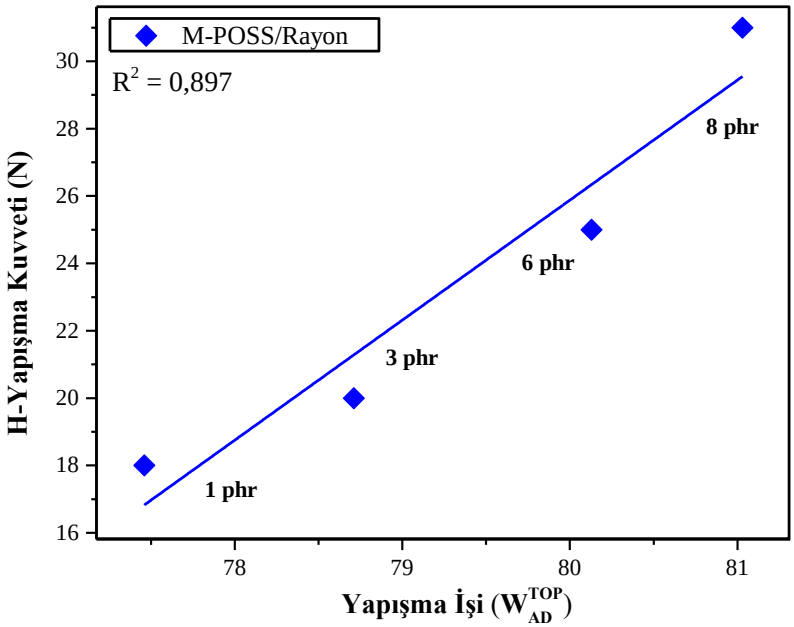


Şekil 4.70. M-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

Şekil 4.71 ve Şekil 4.72'de, Rayon elyaf/matris sistemi için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki ilişki gösterilmektedir. Diğer tekstil elyaflar ve matris arasındaki H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki ilişkiye benzer bulgular elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.71. OV-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon



Şekil 4.72. M-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, POSS yükleme oranının matris içinde artmasıyla birlikte tekstil elyaflar ve NR temelli hamurlar arasında hem H-yapışma kuvvetinin hem de termodinamik yapışma işi değerlerinin arttığı ve H-yapışma kuvvetini ile termodinamik yapışma işi arasında doğrusal korelasyonlar olduğu tespit edilmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, maliyetli, zaman alıcı ve toksik olması nedeniyle çevre kirliliğine neden olan RFL daldırma yöntemini bertaraf etme potansiyeli bulunan, tamamıyla çevre dostu olan ve polimerik kordların kauçuk matrise yapışmasını artırma potansiyeli olan yeni nesil bir malzeme kullanılmıştır. Bu noktadan hareketle, doğal kauçuğun ağ yapısına kimyasal bağlar ile katılabilecek, yeni nesil nano takviye malzemesi olan poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS)'lar kullanılmıştır. POSS'lar direk hamur hazırlama aşamasında sisteme ilave edildiği için, RFL'de kullanılan ek daldırma prosesi ortadan kaldırılmış ve böylece, çevre dostu ürünler elde edildiği gibi, zamandan ve maliyetten de ciddi kazançlar sağlanmıştır. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında POSS türü olarak oktavinil-POSS (OV-POSS) ve metakril-POSS (M-POSS) farklı yükleme oranlarında (1, 3, 6 ve 8 phr) kullanılmıştır. POSS türleri belirlenirken çok sayıda çift bağ içermesi ve bu sayede vulkanizasyon sırasında doğal kauçuğun ağ yapısına katılabilme potansiyeli olmasına dikkat edilmiştir. Bunun yanında, çalışma kapsamında kullanılan Poliester, Naylon 6,6, Rayon ve Aramid elyaflarla yapışma özelliklerini iyileştirebilmesi bakımından yapısında polar gruplar içermesi gerektiği de göz önünde bulundurulmuştur. Ayrıca, seçilen POSS türlerinin matris olarak kullanılacak doğal kauçuk ile aynı solventlerde çözünüyor olması POSS'ların kauçuk matris ile uyum sağlayacağının bir göstergesi olarak ele alınmıştır.

Harman hazırlama işlemi dahili karıştırıcıda gerçekleştirilmiş ve uygun proses koşulları ön denemeler ile belirlenmiştir. Belirlenen formülasyonlarda hazırlanan NR temelli harmanların öncelikle DSC termogramları ve reometre eğrilerinden yola çıkılarak sırasıyla optimum çapraz bağlanma sıcaklıkları ve süreleri ölçülmüştür. Bu yöntemle tüm reçeteler için aynı çapraz bağlanma derecesinin elde edilmesi sağlanmıştır. Harmanlardan fiziksel ve mekanik testler için gerekli örnekler, hidrolik preste, reometre testinden belirlenmiş uygun sürelerde pişirilerek hazırlanmıştır. Referans reçete belirlenirken kükürt yükleme oranı ve karbon karası türü deneysel parametre olarak ele alınmıştır. Bu amaçla, reometre ile optimum pişme süreleri

belirlenmiş ve her bir hamurun çapraz bağ yoğunlukları Flory-Rehner yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, tüm hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası çekme, sertlik ve kalıcı deformasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Referans hamur belirlendikten sonra, farklı yükleme oranlarında OV-POSS ve M-POSS içeren NR hamurları hazırlanmıştır. NR/POSS sistemlerinin reolojik özellikleri ve optimum pişme süreleri MDR ile ve optimum pişme sıcaklığı DSC ile belirlenmiştir. Mekanik özellikleri yaşlanma öncesi ve sonrası çekme, sertlik ve kalıcı deformasyon testleriyle, NR/POSS arasındaki muhtemel etkileşimler Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile, ısıl dayanımları termal gravimetrik analiz (TGA) ile iç yapı ve morfoloji ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiştir. Ayrıca, POSS ve kükürt arasındaki reaksiyon mekanizması FTIR ve DSC testlerinden elde edilen bulgularla tespit edilmiştir.

Yüksek lisans tez çalışmasının son aşamasında ise tekstil elyaflar ile doğal kauçuk matris arasındaki etkileşim (yapışma dayanımı), önceden belirlenmiş optimum pişirme süresi ve sıcaklığında hazırlanan şerit yapışma örnekleri soyulma testine tabi tutularak belirlenmiştir. Yapışmanın görsel olarak da izlenebilmesi için soyulmuş şerit yapışma örneklerinin yüzeyleri SEM ile incelenmiş, elyaf-matris arayüzeyi hakkında elde edilen mekanik ve termodinamik yapışma bulgularını destekler nitelikte görüntüler araştırılmıştır. Yapışma ile ilgili olarak, hazırlanan harmanların yüzey özellikleri temas açısı tekniğiyle, tekstil elyaflarla yapışma özellikleri ise "termodinamik yapışma işi" yaklaşımı ile belirlenmiştir. Fiziksel yapışma dayanımları soyulma (şerit yapışma) testleri ile belirlenmiş ve termodinamik yapışma işi ile korelasyonları araştırılmıştır.

Bu çalışma ile literatürde ilk defa;

- ✓ Tekstil kordlar (Aramid, Naylon, Poliester ve Rayon) ile arayüzey yapışma özellikleri iyileştirilmiş doğal kauçuk harmanları geliştirilmiştir ve bu amaçla hem çoklu vinil grupları hem de polar fonksiyonel grupları içeren POSS türleri kullanılmıştır. Literatürde, takviye edici elyaf sistemlerinin doğal kauçuğa yapışmasını iyileştirmek için POSS'ların kullanıldığı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Elde edilen sonuçlar endüstriyel olarak tekstil elyaflar ve kauçuk arasındaki arayüzey etkileşimini sağlamak için kullanılan RFL daldırma

yöntemi ile karşılaştırılmış ve tez çalışmasına konu olan POSS'un RFL yöntemini ortadan kaldırıp kaldıramayacağı derinlemesine tartışılmıştır.

- ✓ POSS türünün ve yükleme oranının doğal kauçuk harmanlarının ısıl, mekanik ve morfolojik özelliklerine etkisi ilk defa incelenmiştir.
- ✓ Farklı tür POSS'ların kükürt ile olan olası reaksiyonları ve POSS'ların elyaflarla yapışma mekanizmaları ilk defa çalışılmıştır.
- ✓ Çalışmada seçilen POSS türleri dikkate alındığında (reaktif olmayan, reaktif ve polar yapıda olan), literatürde POSS ile karbon karasının birlikte kullanıldığı kapsamlı ve sistematik bir çalışmaya rastlanmamaktadır. Bu sebeple, çalışmaya özgünlük katmaktadır.
- ✓ Ayrıca elyaflar ve doğal kauçuk arasındaki teorik yapışma termodinamik yapışma işi kullanılarak belirlenmiş ve daha sonra H-yapışma testleri ile elde edilen sıyrılma dayanımları ile aralarındaki korelasyonların belirlenmiştir. Literatürde bu şekilde bir çalışma da bulunmamaktadır.

Yüksek lisans tez çalışmasında kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde öne çıkan sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1- REF hamur belirlenirken yapılan DSC analiz test sonuçlarından, karbon karası türünden bağımsız olarak hamurlardaki kükürt miktarı arttıkça hem çapraz bağlanma pik sıcaklığının hem de çapraz bağlanma bitiş sıcaklığının yüksek değerlere kaydığı tespit edilmiştir. Bu durum, kükürt miktarının artmasıyla birlikte çapraz bağlanma bir başka ifadeyle vulkanizasyon reaksiyonuna giren kükürt miktarının da artmasından kaynaklanmıştır.

2- REF hamur belirlenirken yapılan reometre testleri ve Flory-Rehner test sonuçlarından, NR hamurlarında kükürt yükleme oranı arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle, proje çalışması kapsamında uygun kükürt miktarının 3 phr olduğu yönünde öngörüde bulunulmuştur.

3- REF hamur belirlenirken yapılan mekanik analiz test sonuçlarından (çekme, kalıcı deformasyon ve sertlik), N220 karbon karası içeren NR hamurlarının N330 içerenlerle kıyaslandığında daha yüksek mekanik özellikler sergilediği tespit edilmiştir. Yapılan tüm test sonuçları değerlendirilerek, 3 phr kükürt ve N220 karbon karası içeren hamurun (NR/3S/N220) referans reçete olarak ele alınmasına karar verilmiştir.

4- Referans hamur ile kıyaslandığında POSS türünden ve yükleme oranında bağımsız olarak NR/POSS hamurlarının vulkanizayon başlangıç sıcaklıklarının değişmeden kaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, referans reçete ile kıyaslandığında POSS içeren hamurlar genel olarak daha yüksek çapraz bağlanma bitiş sıcaklığı değerleri sergilemiştir.

5- Reometre analizinden elde edilen sonuçlarından M-POSS varlığında her ne kadar ön pişme değerlerinde bir değişim elde edilmese de OV-POSS içeren NR hamurlarında olduğu gibi daha yüksek t_{90} ve sistematik olarak azalan CRI değerleri elde edilmiştir.

6- POSS türünden bağımsız olarak düşük POSS yükleme oranlarında elde edilen düşük çapraz bağ yoğunluğu, POSS konsantrasyonunun artmasıyla aksi yönde bir trend sergilemiştir. Elde edilen bu bulgular, OV-POSS ve M-POSS varlığında vulkanizasyon mekanizmasında bazı değişiklikler olduğunu göstermiştir.

7- Çekme testi sonuçları, referans hamura 1 phr OV-POSS eklenmesiyle kopma dayanımı değerinde nispi bir azalma meydana geldiği, bununla birlikte, termal yaşlanmadan sonra bu etki referans hamurunun yaşlanma direncini arttırarak bir avantaja dönüştüğü tespit edilmiştir. M-POSS içeren NR hamurlarının kopma dayanımı değerleri incelendiğinde ise, referans hamurla kıyaslandığında 1 phr M-POSS ilavesinde kopmada dayanımının değişmeden kaldığı, bununla birlikte M-POSS yükleme oranının 3 phr'ye artırılmasıyla kopma dayanımı değerinin de arttığı tespit edilmiştir.

8- NR/POSS sistemlerinde genel olarak Shore A sertlik değerleri POSS türünden bağımsız olarak artan POSS miktarı ile birlikte artış göstermiş, hatta tüm harmanlar içerisinde en yüksek Shore A sertlik değeri 8 phr M-POSS varlığında elde edilmiştir.

9- TGA analiz sonuçları, M-POSS'un ısıl dayanımının OV-POSS'dan daha yüksek olduğunu ve her iki POSS türünün de referans hamurun ısıl kararlılığını önemli derecede iyileştirdiğini göstermiştir.

10- FTIR analiz sonuçları OV-POSS ve M-POSS'un vulkanizasyon reaksiyonuna katıldığını ve ayrıca kükürtle de reaksiyon verdiğini göstermiştir. POSS türleri ve kükürt arasındaki meydana gelen reaksiyonu desteklemek için kükürt ve POSS'lar katı halde karıştırılmış ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. DSC analizlerinden elde edilen veriler FTIR analizlerinden elde edilen sonuçları doğrulamıştır.

11- POSS'ların düşük yükleme oranlarında NR matrisinden homojen bir şekilde dağıldıkları SEM analiz sonuçlarından elde edilmiştir.

12- OV-POSS – tekstil elyaflar ve M-POSS – tekstil elyaflar arasında meydana gelen muhtemel reaksiyon mekanizmaları POSS'lar ile elyaflar arasında (Poliester elyaf hariç) kuvvetli birincil etkileşimlerin olduğunu göstermiştir.
13- H-yapışma testinden elde edilen bulgular, elyaf ve POSS türünden bağımsız olarak referans hamura POSS ilavesinin ve elyaf – matris arayüzey etkileşimini artırdığını göstermiş ve elde edilen sonuçlar SEM analizleri ile de desteklenmiştir.
14- H-yapışma test sonuçları aynı zamanda en yüksek matris – elyaf etkileşiminin RFL ile kaplı tekstil elyaflar ile POSS içeren NR hamurları arasında olduğunu göstermiştir.
15- Termodinamik yapışma işi değerlerinden, POSS varlığında tekstil elyaflar ve matris arasındaki toplam yapışma işinin arttığı tespit edilmiştir.

Bu çalışma süresince elde edinilen birikim ve deneyim sayesinde ileride NR/POSS ile ilgili çalışma yapacak olan araştırmacılara aşağıdaki önermeler yapılmaktadır:

- ✓ Farklı POSS türleri ile çalışabilir. İstenilen özelliklerin elde edilebilmesi için çalışma sıcaklığını da dikkate alarak POSS türlerinin seçilmesi önerilmektedir. Ayrıca, POSS türleri seçilirken NR'ın çapraz bağ yapısına katılabilecek ve takviye edici elyaflar ile kimyasal veya fiziksel bağlar yapabilecek türlerin seçilmesine dikkat edilmelidir.
- ✓ Çalışma kapsamında kullanılan POSS'ların kükürtle reaksiyon verdiği ve özellikle düşük POSS yükleme oranlarında çapraz bağ yoğunluğunun düştüğü dikkate alındığında, daha yüksek POSS yükleme oranlarında (10, 15 phr gibi) çalışılarak çapraz bağlanmaya verimi ve tekstil elyaflarla arayüzey etkileşimi artırılabilir.
- ✓ NR hamurları elyaflarla takviye edilmeden önce POSS'lar ve tekstil elyaflar arasındaki polar etkileşimleri artırmak için, tekstil elyaflar POSS içeren bir çözeltide bekletilerek bir ön daldırma işlemi yapılabilir.

KAYNAKLAR

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

[2] Market Study: Synthetic Rubber (uc-4905), Ceresana, http://www.ceresana.com/market-studies/plastics/syntheticrubber/marketstudy-%0Asynthetic-rubber/, (Ziyaret tarihi: 08-Ağu-2017).

[3] Harper C. A., Handbook of Plastics Technologies, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2006, **22**(6), 53.

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

[5] Njuguna J., Pielichowski K., Desai S., Nanofiller-Reinforced Polymer Nanocomposites, *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, **19**(8), 947–959.

[6] Mittal V., Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review, *Materials*, 2009, **2**(3), 992–1057.

[7] Papageorgiou D. G., Kinloch I. A., Young R. J., Graphene/Elastomer Nanocomposites, *Carbon*, 2015, **95**, 460–484.

[8] Koerner H., Price G., Pearce N. A., Alexander M., Vaia R. A., Remotely Actuated Polymer Nanocomposites: Stress Recovery of Carbon Nanotube Filled Thermoplastic Elastomers, *Nature Materials*, 2004, **3**(2), 115–120.

[9] Bokobza L., Multiwall Carbon Nanotube Elastomeric Composites: A Review, *Polymer*, 2007, **48**(17), 4907–4920.

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

[11] Leblanc J. L., Rubber-Filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds, *Progress in Polymer Science*, 2002, **27**(4), 627–687.

[12] Frogley M. D., Ravich D., Wagner H. D., Mechanical Properties of Carbon Nanoparticle Reinforced Elastomers, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**(11), 1647–1654.

[13] Donnet J. B., Nano and Microcomposites of Polymers Elastomers and Their Reinforcement, *Composites Science and Technology*, 2003, **63**(8), 1085–1088.

[14] Boonstra B. B., Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: A Review, *Polymer*, 1979, **20**(6), 691–704.

[15] Edwards D. C., Polymer Filler Interactions in Rubber Reinforcement, *Journal of Materials Science*, 1990, **25**(10), 4175–4185.

[16] Joly S., Garnaud G., Ollitrault R., Bokobza L., Mark J. E., Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber, *Chemistry of Materials*, 2002, **14**(10), 4202–4208.

[17] Ponnamma D., Sadasivuni K. K., Grohens Y., Guo Q., Thomas S., Carbon Nanotube Based Elastomer Composites : An Approach Towards Multifunctional Materials, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**(40), 8446–8485.

[18] Araby S., Meng Q., Zhang L., Zaman I., Majewski P., Ma J., Elastomeric Composites Based on Carbon Nanomaterials, *Nanotechnology*, 2015, **26**(11), 112001.

[19] Basu D., Das A., Stöckelhuber K. W., Wagenknecht U., Heinrich G., Advances in Layered Double Hydroxide (LDH) Based Elastomer Composites, *Progress in Polymer Science*, 2014, **39**(3), 594–626.

[20] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) Temelli Nanokompozitlerin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 10059926.

[21] Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., *Advances in Elastomers I: Blends and Interpenetrating Networks*, Springer, Berlin, 2013.

[22] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Ltd, UK, 1999.

[23] Chandrasekaran V. C., *Essential Rubber Formulary : Formulas for Practitioners*, William Andrew Pub, New York, 2007.

[24] Dick J. S., *Rubber Technology : Compounding and Testing for Performance*, Hanser, Munich, 2009.

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

[26] Hofmann W., *Rubber Technology Handbook*, 1st ed., Hanser Publishers, Munich, 1989.

[27] Edge M., Norman S. A., Gonzalez R. S., Christopher M. L., Simon J., Robert B., The Influence of Cure and Carbon Black on the High Temperature Oxidation of Natural Rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 1999, **64**(2), 197-205.

[28] Morton M., *Rubber Technology*, Springer-Science-Business Media, Ohio, 1999.

[29] Roland C., Reinforcement of Elastomers, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2016, **1(**1), 1–10.

[30] Beniska J., Dogadkin B., The Influence of Activators on the Vulcanization

Process. I. The Influence of Zinc Oxide on the Rate of Combination of Sulfur with Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1959, **32**(3), 774–779.

[31] Beniska J., Dogadkin B., The Influence of Activators on the Vulcanization Process, *Rubber Chemistry and Technology*, 1959, **32**(3), 780–784.

[32] Savran Ö. H., *Elastomer Teknolojisi*, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.

[33] Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., Frederick R., *Science and Technology of Rubber*, 3rd ed., Elsevier Academic Press, New York, 2005.

[34] Kysela G., Hudec I., Alexy P., *Manufacturing & Processing of Rubber*, 1st ed., Pearson, Slovakia, 2010.

[35] Ghosh P., Katare S., Patkar P., Caruthers J. M., Venkatasubramanian V., Walker K. A., Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model, *Rubber Chemistry and Technology*, 2003, **76**(3), 592–693.

[36] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I., Sulphur and Peroxide Vulcanisation of Rubber Compounds : Overview, *Chemical Papers*, 2016, **70**(12), 1533–1555.

[37] Nieuwenhuizen P. J., Reedijk J., van Duin M., McGill W. J., Thiuram and Dithiocarbamate Accelerated Sulfur Vulcanization from the Chemist's Perspective; Methods, Materials and Mechanisms Reviewed, *Rubber Chemistry and Technology*, 1997, **70**(3), 368–429.

[38] Reese G., Polyester Fibers, içinde *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd. ed., Wiley-Interscience, New York, 2003.

[39] Scheirs J., Long T. E., *Modern Polyesters : Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2003.

[40] Nakajima T., *Advanced Fiber Spinning Technology*, Woodhouse Publishing, UK, 1994.

[41] McIntyre J. E., *Synthetic Fibres : Nylon, Polyester, Acrylic, Polyolefin*, Woodhead Publishing Limited, UK, 2005.

[42] Lewin M., *Handbook of Fiber Chemistry*, 3rd ed., CRC/Taylor & Francis, New York, 2007.

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

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

[45] Wennekes W. B., *Adhesion of RFL Treated Cords to Rubber: New Insights Into Interfacial Phenomena*, University of Twente, Hollanda, 2008.

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

[47] Rodgers B., *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, Marcel Deccer, New York, 2004.

[48] Gillberg G., Sawyer L. C., Promislow A. L., Tire Cord Adhesion : A TEM Study, *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28**(12), 3723–3743.

[49] http://www.inchem.org/documents/iarc/vol88/volume88.pdf/, (Ziyaret Tarihi: 16 Ağu 2017).

[50] Cevahir N., Şen A., Resorcinol Formaldehyde Free Dip, *European Chemical Agency*, (Ziyaret Tarihi: 16 Ağustos 2017).

[51] Li G., Charles U. P., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers, Copolymers, and Resin Nanocomposites, *Inorganic and Organometallic Polymers*, 2001, **11**(3), 123–154.

[52] Kuo S. W., Chang F. C., POSS Related Polymer Nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(12), 1649–1696.

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

[54] Lichtenhan I. J. D., Juan S., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS)-Based Polymers, *Applied Organometallic Chemistry*, 1998, **12**, 707-713.

[55] Laine R. M., Tamaki R., Choi J., Well-Defined Nanosized Building Blocks for Organic/Inorganic Nanocomposites, 2003, U.S. Patent No. 6,927,301, *U.S. Patent and Trademark Office*.

[56] Fina A., Tabuani D., Carniato F., Frache A., Boccaleri E., Camino G., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation, *Thermochimica Acta*, 2006, **440**(1), 36–42.

[57] Schwab J. J., Lichtenhan J. D., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Based Polymers, *Applied Organometallic Chemistry*, 1998, **12**(10/11), 707–713.

[58] Phillips S. H., Haddad T. S., Tomczak S. J., Developments in Nanoscience : Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2004, **8**(1), 21–29.

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

[60] White J., Naskar K., De S. K., *Rubber Technologist's Handbook*, 2nd ed., Rapra Technology Ltd, UK, 2009.

[61] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing : Materials, Processes, and Systems*, 4th ed., J. Wiley & Sons, Hoboken, 2010.

[62] Brüning K., *In-situ Structure Characterization of Elastomers During Deformation and Fracture*, Springer, Swiss, 2014.

[63] Brown R., *Handbook of Polymer Testing - Physical Methods*, Marcel Dekker, New York, 1999.

[64] Chartoff R. P., Sircar A. K., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2005.

[65] Höhne G. W. H., Hemminger W. F., Flammersheim H.-J., *Differential Scanning Calorimetry*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 2003.

[66] Nairn J.A., *Polymer Characterization* ,University of Utah Press, Utah, 2003.

[67] Uzan G., Styrene -Butadiene Rubber / Halloysite Nanotubes Nanocomosite Modified by Itaconic Acid, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2013, 352422.

[68] Gent A. N., *Engineering with Rubber*, 3rd ed., Hanser Publication, Munich 2012.

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

[70] Wunderlich B., *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2005.

[71] Davis J. R., *Tensile Testing*, 2nd ed., ASM International, USA, 2004.

[72] Brostow W., Singh R. P., Mechanical Performance of Plastics, içinde *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons Inc., New York, 2005.

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

[74] Cheremisinoff N. P., *Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis*, 1st ed., New Jersey, 1996.

[75] Croft W. J., *Under the Microscope: A Brief History of Microscopy*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2006.

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

[77] Gündüz T., *İnstrümental Analiz*, 5. baskı., Gazi Kitapevi, Ankara, 1999.

[78] Stuart B., *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*, J. Wiley,

New Jersey, 2004.

[79] Mark J. E., Experimental Determinations of Crosslink Densities, *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, **55**(3), 762–768.

[80] Oikawa H., Murakami K., Some Comments on the Swelling Mechanism of Rubber Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 1987, **60**(4), 579–590.

[81] Mullins L., Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 1961, **34**(1), 279–289.

[82] Kusano T., Tamura S., Murakami K., Recent Chemorheological Studies on Rubber Vulcanizates, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia*, 1974, **46**(1), 251–278.

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

[84] Flory P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, 1st ed., Cornell University Press, New York, 1953.

[85] Flory P. J., Rehner J., Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity, *The Journal of Chemical Physics*, 1943, **11**(11), 512–520.

[86] Parker W. O., Ferrando A., Ferri D., Canepari V., Cross-Link Density of a Dispersed Rubber Measured by 129Xe Chemical Shift, *Macromolecules*, 2007, **40**(16), 5787–5790.

[87] ASTM D471, Standard Test Method for Rubber Property: Effect of Liquids, *American Society for Testing and Materials*, U.S., 2015.

[88] Sertlik Ölçme Yöntemleri, http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kurs programlari/metal/moduller/sertlikolcmeyontemleri.pdf. (Ziyaret Tarihi: 09 Eylül 2017).

[89] ISO/DIS 815-1 - Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Compression Set - Part 1: at Ambient or Elevated Temperatures, *The International Organization for Standardization*, 2014 .

[90] ISO 4649 - Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Abrasion Resistance Using a Rotating Cylindrical Drum Device, *The International Organization for Standardization*, London, 2010.

[91] Amin M., Akbar M., Amin S., Hydrophobicity of Silicone Rubber Used for Outdoor Insulation, *Reviews on Advanced Materials Science*, 2007, **16**(1), 10–26.

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

[93] Yuan Y., Lee T. R., Contact Angle and Wetting Properties, Editors: Bracco G. ve Holts B., *Surface Science Techniques*, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 3–34, 2013.

[94] Kemaloğlu Doğan Ş., Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit)/Poliüretan Polimer Karışımları, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 360869.

[95] Qiu Z., Pan H., Preparation, Crystallization and Hydrolytic Degradation of Biodegradable Poly(l-lactide)/Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes Nanocomposite, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**(7), 1089–1094.

[96] Ge C., Shi L., Yang H., Tang S., Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(ethylene terephthalate)/Barite Nanocomposites, *Polymer Composites*, 2010, **31**(9), 1504–1514.

[97] Ozkoc G., Bayram G., Bayramli E., Effects of Polyamide 6 Incorporation to the Short Glass Fiber Reinforced ABS Composites: an Interfacial Approach, *Polymer*, 2004, **45**(26), 8957–8966.

[98] Akbay A. R., Bayramli E., The Effect of Surface Activation in Polymer Matrix-Carbon Fiber Interactions, *The Journal of Adhesion*, 1995, **50**(2–3), 155–164.

[99] Park S.-J., Jin J.-S., Lee J.-R., Influence of Silane Coupling Agents on the Surface Energetics of Glass Fibers and Mechanical Interfacial Properties of Glass Fiber Reinforced Composites, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2000, **14**(13), 1677–1689.

[100] Park S.-J., Jin J.-S., Effect of Silane Coupling Agent on Mechanical Interfacial Properties of Glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Composites, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2003, **41**(1), 55–62.

[101] Pisanova E., Mäder E., Acid–Base Interactions and Covalent Bonding at a Fiber-Matrix Interface: Contribution to the Work of Adhesion and Measured Adhesion Strength, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2000, **14**(3), 415–436.

[102] Akovali G., Torun T. T., Bayramli E., Erinç N. K., Mechanical Properties and Surface Energies of Low Density Polyethylene-Poly(vinyl chloride) Blends, *Polymer*, 1998, **39**(6–7), 1363–1368.

[103] Joshi V., Srividhya M., Dubey M., Ghosh A. K., Saxena A., Effect of Functionalization on Dispersion of POSS-Silicone Rubber Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, **130**(1), 92–99.

[104] Zhang Y., *vd.*, Synthesis and Characterization of Vinyl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes-Reinforced Silicone Resin with Three-Dimensional Cross-Linking Structure, *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(27).

[105] Boyer R. F., Spencer R. S., Second Order Transition Effects in Rubber and Other High Polymers, Editors: Mark H. ve Whitby G. S., *Advances in Colloid*

Science II, Interscience Publishers Inc., New York, 1946.

[106] Van Oss C. J., Good R. J., Chaudhury M. K., Additive and Nonadditive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles, *Langmuir*, 1988, **4**(4), 884–891.

[107] De Lange P. J., Akker P. G., Maas A. J. H., Knoester A., Brongersma H. H., Adhesion Activation of Twaron Aramid Fibres Studied with Low Energy Ion Scattering and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, *Surface and Interface Analysis*, 2001, **31**(12), 1079–1084.

[108] De Lange P. ., Mader E., Mai K., Young R. ., Ahmad I., Characterization and Micromechanical Testing of the Interphase of Aramid Reinforced Epoxy Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2001, **32**(3–4), 331–342.

[109] Cevahir N., Şen A., Resorcinol Formaldehyde Free Dip Technology for Adhesion, *European Rubber Journal*, 2013, **195**, 25–26.

[110] Cevahir N., Acar A. E., Bas S., Dipping Material for Cord Fabrics and a Production Method Thereof, 2014, TR Patent No. WO2014091376A1, *Ankara Patent Bureau Limited*.

[111] Bas S., Ergun B., A Method for Producing Fiber Reinforced Rubber Comprising Unsaturated Bonds, 2014, TR Patent No. WO2014020570A2, *Ankara Patent Bureau Limited*.

[112] Stiberth L. F., Miller J. R., Hublikar S. V., Tire Cord Adhesive Latexes Containing Amino Acrylate Polymers, 1991, TR Patent No. US5171637A, *Ankara Patent Bureau Limited*.

[113] Schwarz E. C. A., Process of Bonding Rubber to Polyester Tire Cord and Composition, 1965, TR Patent No. US3464878A, *Ankara Patent Bureau Limited*.

[114] Dong Z., Liu M., Jia D., Zhou Y., Synthesis of Natural Rubber-g-Maleic Anhydride and Its Use as a Compatibilizer in Natural Rubber/Short Nylon Fiber Composites, *Chinese Journal of Polymer Science*, 2013, **31**(8), 1127–1138.

[115] Bibi A. N., Boscott D. A., Butt T., Lehrle R. S., Improving the Adhesion Between Rubber and Nylon by Either Epoxidation of the Rubber or Chemical Pre-Treatment of the Nylon, *European Polymer Journal*, 1988, **24**(12), 1127–1131.

[116] Caster K. C., Walls R. D., Adhesion of Fibers to Natural Rubber Elastomer using Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP), *Advanced Synthesis and Catalysis*, 2002, **344**(6), 764–770.

[117] Hockenberger A., Güler N., Mutlu M., Plazma İşleminin Rejenere Selüloz Esaslı Liflerin Mekanik ve Yüzey Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2008, **13**(2), 139–150.

[118] Hsieh Y. L., Surface Characteristics of Polyester Fibers, içinde *Surface Characteristics of Fibers and Textiles*, CRC Press, New York, 2001.

[119] van Ooij W. J., Luo S., Datta S., Surface Modification of Textile Fibers and Cords by Plasma Polymerization, *Plasmas and Polymers*, 1999, **4**(1), 33–55.

[120] Krump H., Hudec J., Jasso M., Krump H., Surface Modification of PET by Two Different Types of Plasma Reactors, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2004, **54**, 662–667.

[121] Krump H., Šimor M., Hudec I., Jaššo M., Luyt A. S., Adhesion Strength Study Between Plasma Treated Polyester Fibres and a Rubber Matrix, *Applied Surface Science*, 2005, **240**(1–4), 268–274.

[122] Krump H., Hudec I., Jaššo M., Dayss E., Luyt A. S., Physical Morphological and Chemical Changes Leading to an Increase in Adhesion Between Plasma Treated Polyester Fibres and a Rubber Matrix, *Applied Surface Science*, 2006, **252**(12), 4264–4278.

[123] Hudec I., Jasso M., Cernak M., Krump H., Dayss E., Suriova V., Plasma Treatment and Polymerization: Method for Adhesion Strength Improvement of Textile Cord to Rubber, *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2005, **58**(10), 525–528.

[124] Jaššo M., Hudec I., Alexy P., Kováčik D., Krump H., Grafting of Maleic Acid on the Polyester Fibres Initiated by Plasma at Atmospheric Pressure, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006, **26**(4), 274–284.

[125] Jaššo M., Krump H., Hudec I., St'ahel' P., Kováčik D., Šíra M., Coating of PET Cords at Atmospheric Pressure Plasma Discharge in the Presence of Butadiene/Nitrogen Gas Mixtures, *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(1–2), 57–62.

[126] De Lange P. J., Akker P. G., Adhesion Activation of Twaron Aramid Fibers for Application in Rubber: Plasma Versus Chemical Treatment, *Journal od Adhesion Science and Technology*, 2011, **26**(6), 827–839.

[127] Shuttleworth D., Mowdood S. K., Waddell W. H., Richards J. L., Ofstead E. A., Brenner J. L., Process for the Surface Treatment of Polymers for Reinforcement to Rubber Adhesion, 1991, U.S. Patent No. US5053246A, *U.S. Patent and Trademark Office.*

[128] Shuttleworth D., Mowdood S. K., Waddell W. H., Richards J. L., Ofstead E. A., Brenner J. L., Process for the Surface Treatment of Polymers for Reinforcement to Rubber Adhesion, 1994, U.S. Patent No. US5283119A, *U.S. Patent and Trademark Office.*

[129] Parker D. K., Shuttleworth D., Process to Produce Reinforced Tire Cords with Plasma Treated Fibers Incorporated Into a Rubber/Blocked Isocyanate Composition, 1996, U.S. Patent No. US5501880A, *U.S. Patent and Trademark Office.*

[130] Janypka P., *vd.*, Method of Treatment of Textile Reinforcing Materials to Increase Their Adhesion to Rubber Compound, 2006, U.S. Patent No. WO2006135347 A1, *U.S. Patent and Trademark Office.*

[131] Siffer F. G. A., Gillick G., Atmospheric Plasma Treatment of Reinforcement Cords and Use in Rubber Articles, 2011, U.S. Patent No. US20180169699A1, *U.S. Patent and Trademark Office.*

[132] Özkoç G., Karaağaç B., Yeni Nesil Turbo Bağlantı Parçalarının Başarımını Arttıracak POSS Aşılı Silikon Kauçuk Reçetesi Geliştirilmesi, *TÜBİTAK*, 11M514, 100-110, 2015.

[133] Zeng J., Kumar S., Iyer S., Schiraldi D. A., Gonzalez R. I., Reinforcement of Poly(ethylene terephthalate) Fibers with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS), *High Performance Polymers*, 2005, **17**(3), 403–424.

[134] 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**(23), 8034–8039.

[135] Zheng L., Kasi R. M., Farris R. J., Coughlin E. B., Synthesis and Thermal Properties of Hybrid Copolymers of Syndiotactic Polystyrene and Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2002, **40**(7), 885–891.

[136] Zheng L., Waddon A. J., Farris R. J., Coughlin E. B., X-Ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, *Macromolecules*, 2002, **35**(6), 2375–2379.

[137] Fu B. X., *vd.*, 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**(22), 2727–2739.

[138] Lin Y.-J., Hwang S.-J., Temperature Prediction of Rolling Tires by Computer Simulation, *Mathematics and Computers in Simulation*, 2004, **67**(3), 235–249.

[139] Zhao L., *vd.*, Morphology and Thermomechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Composites Part B: Engineering*, 2018, **139**, 40–46.

[140] Lipińska M., Zaborski M., Influence of POSS Addition on Properties of Ethylene-Propylene EPM and Hydrogenated Butadiene-Acrylonitrile HNBR Composites Containing Layered Silicate and Nanometric Silica, *International Research Journal of Advanced Engineering and Science (ISSN),* 2017, **2**(4), 2455–9024.

[141] 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**(10), 2589–2596.

[142] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Effects of TriSilanolIsobutyl-POSS on Thermal Stability of Methylsilicone Resin, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**(11), 2731–2738.

[143] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Thermal Stability of POSS/Methylsilicone Nanocomposites, *Composites Science and Technology*, 2007, **67**(13), 2864–2876.

[144] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Influences of MonoSilanolIsobutyl-POSS on Thermal Stability of Polymethylsilxoane, *Journal of Materials Science*, 2007, **42**(14), 5544–5550.

[145] Chen D., *vd.*, Thermal Behaviour and Mechanical Properties of Novel RTV Silicone Rubbers Using Divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as Cross-linker, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**(4), 618–626.

[146] Chen D., Yi S., Fang P., Zhong Y., Huang C., Wu X., 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**(4), 502–511.

[147] Chen D., Liu Y., Huang C., 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**(3), 308–315.

[148] Liu L., Tian M., Zhang W., Zhang L., Mark J. E., Crystallization and Morphology Study of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)/Polysiloxane Elastomer Composites Prepared by Melt Blending, *Polymer*, 2007, **48**(11), 3201–3212.

[149] Ogoshi T., *vd.*, Tapping Mode AFM Evidence for an Amorphous Reticular Phase in a Condensation-Cured Hybrid Elastomer: α,ω-Dihydroxypoly(dimethylsiloxane)/Poly(diethoxysiloxane)/Fumed Silica Nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 2004, **126**(39), 12284–12285.

[150] Hong C. K., Kim H., Ryu C., Nah C., Huh Y. Il, Kaang S., Effects of particle size and structure of carbon blacks on the abrasion of filled elastomer compounds, içinde *Journal of Materials Science*, **42**(20), 2007, 8391–8399.

[151] Meng Y., *vd.*, Significantly Improving the Thermal Stability and Dispersion Morphology of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Polysiloxane Composites by in-situ Grafting Reaction, *Polymer*, 2013, **54**(12), 3055–3064.

[152] Dluzneski P. R., Peroxide Vulcanization of Elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, 2001, **74**(3), 451–492.

[153] Fu S.-Y., Feng X.-Q., Lauke B., Mai Y.-W., Effects of Particle Size,

Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate–Polymer Composites, *Composites Part B: Engineering*, 2008, **39**(6), 933–961.

[154] Zhu Z.-K., Yang Y., Yin J., Qi Z.-N., Preparation and Properties of Organosoluble Polyimide/Silica Hybrid Materials by Sol-Gel Process, *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, **73**(14), 2977–2984.

[155] Dekkers M. E. J., Heikens D., The Effect of Interfacial Adhesion on the Tensile Behavior of Polystyrene–Glass-Bead Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 1983, **28**(12), 3809–3815.

[156] Fu S.-Y., Lauke B., Characterization of Tensile Behaviour of Hybrid Short Glass Fibre/Calcite Particle/ABS Composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 1998, **29**(5–6), 575–583.

[157] Eirich F. R., Some Mechanical and Molecular Aspects of the Performance of Composites, *Applied Polymer Symposia*, 1984, **39**(1), 93–102.

[158] Fu S. Y., Lauke B., Analysis of Mechanical Properties of Injection Molded Short Glass Fibre (SGF)/Calcite/ABS Composites, *Journal of Materials Science and Technology*, 1997, **13**, 389–396.

[159] Radford K. C., The Mechanical Properties of an Epoxy Resin with a Second Phase Dispersion, *Journal of Materials Science*, 1971, **2**(10), 1286–1291.

[160] Spanoudakis J., Young R. J., Crack Propagation in a Glass Particle-Filled Epoxy Resin, *Journal of Materials Science*, 1984, **19**(2), 473–486.

[161] Amdouni N., Sautereau H., Gerard J. F., Epoxy Composites Based on Glass Beads: Mechanical properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, **46**(10), 1723–1735.

[162] Wang M., Berry C., Braden M., Bonfield W., Young's and Shear Moduli of Ceramic Particle Filled Polyethylene, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 1998, **9**(11), 621–624.

[163] Hsueh C.-H., Effects of Aspect Ratios of Ellipsoidal Inclusions on Elastic Stress Transfer of Ceramic Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, **72**(2), 344–347.

[164] Young R. J., Beaumont P. W. R., Effect of Composition Upon Fracture of Silica Particle-Filled Epoxy–Resin Composites, *Journal of Materials Science*, 1977, **12**, 684–692.

[165] Pukanszky B., Voros G., Mechanism of Interfacial Interactions in Particulate Filled Composites, *Composite Interfaces*, 1993, **1**(5), 411–427.

[166] Nakamura Y., Yamaguchi M., Okubo M., Matsumoto T., Effects of Particle Size on Mechanical and Impact Properties of Epoxy Resin Filled with Spherical Silica, *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, **45**(7), 1281–1289.

[167] Reynaud E., Jouen T., Gauthier C., Vigier G., Varlet J., Nanofillers in Polymeric Matrix: a Study on Silica Reinforced PA6, *Polymer*, 2001, **42**(21), 8759–8768.

[168] Ou Y., Yang F., Yu Z.-Z., A new Conception on the Toughness of Nylon 6/Silica Nanocomposite Prepared via in Situ Polymerization, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998, **36**(5), 789–795.

[169] Liang J. Z., Li R. K. Y., Tjong S. C., Tensile Fracture Behaviour and Morphological Analysis of Glass Bead Filled Low Density Polyethylene Composite, *Plastics, Rubber and Composites: Processing and Applications*, 1997, **26**, 278–282.

[170] Varlet J., Cavaillé J. Y., Perez J., Johari G. P., Dynamic Mechanical Spectrometry of Nylon-12, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1990, **28**(13), 2691–2705.

[171] Tjong S. C., Xu S. A., Ternary Polymer Composites: PA6,6/Maleated SEBS/Glass Beads, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **81**(13), 3231–3237.

[172] Danusso F., Tieghi G., Strength Versus Composition of Rigid Matrix Particulate Composites, *Polymer*, 1986, **27**(9), 1385–1390.

[173] Levita G., Marchetti A., Lazzeri A., Fracture of Ultrafine Calcium Carbonate/Polypropylene Composites, *Polymer Composites*, 1989, **10**(1), 39–43.

[174] Nicolais L., Narkis M., Stress-Strain Behavior of Styrene-Acrylonitrile/Glass Bead Composites in the Glassy Region, *Polymer Engineering and Science*, 1971, **11**(3), 194–199.

[175] Nicolais L., Nicodemo L., The Effect of Particles Shape on Tensile Properties of Glassy Thermoplastic Composites, *International Journal of Polymeric Materials*, 1974, **3**(3), 229–243.

[176] Kodal M., Sirin H., Ozkoc G., Effects of Reactive and Nonreactive POSS Types on the Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Plasticized Poly(lactic acid), *Polymer Engineering & Science*, 2014, **54**(2), 264–275.

[177] Sun D., Li X., Zhang Y., Li Y., Effect of Modified Nano-Silica on the Reinforcement of Styrene Butadiene Rubber Composites, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2011, **50**(9), 1810–1821.

[178] Kodal M., Polypropylene/Polyamide 6/POSS Ternary Nanocomposites: Effects of POSS Nanoparticles on the Compatibility, *Polymer*, 2016, **105**, 43–50.

[179] Liu Q., *vd.*, Characterization of Maxillofacial Silicone Elastomer Reinforced with Different Hollow Microspheres, *Journal of Materials Science*, 2015, **50**(11), 3976–3983.

[180] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Influence of Methacryl Polyhedral Oligomeric

Silsesquioxane on the Thermal and Mechanical Properties of Methylsilicone Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **110**(5), 2989–2995.

[181] Yang D., Zhang W., Yao R., Jiang B., Thermal Stability Enhancement Mechanism of Poly(dimethylsiloxane) Composite by Incorporating Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Polymer Degradation and Stability*, 2013, **98**(1), 109–114.

[182] Kralevich M. L., Koenig J. L., FTIR Analysis of Silica-Filled Natural Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1998, **71**(2), 300–309.

[183] Gunasekaran S., Natarajan R. K., Kala A., FTIR Spectra and Mechanical Strength Analysis of Some Selected Rubber Derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **68**(2), 323–330.

[184] Rooj S., Basak G. C., Maji P. K., Bhowmick A. K., New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber, *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, **19**(2), 382–390.

[185] Kueseng K., Jacob K. I., Natural Rubber Nanocomposites with SiC Nanoparticles and Carbon Nanotubes, *European Polymer Journal*, 2006, **42**(1), 220–227.

[186] Abu Bakar N. H. H., Ismail J., Abu Bakar M., Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles in Natural Rubber, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, **104**(2–3), 276–283.

[187] Venkatanarasimhan S., Raghavachari D., Epoxidized Natural Rubber–Magnetite Nanocomposites for Oil Spill Recovery, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**(3), 868–876.

[188] Aielo P. B., *vd.*, Evaluation of Sodium Diclofenac Release Using Natural Rubber Latex as Carrier, *Materials Research*, 2014, **17**(1), 146–152.

[189] Carotenuto G., Romeo V., De Nicola S., Nicolais L., Graphite Nanoplatelet Chemical Cross-Linking by Elemental Sulfur, *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**(1), 94.

[190] Bloxham S., Eicher-Lorka O., Jakubėnas R., Niaura G., Surface-Enhanced Raman Spectroscopy of Ethanethiol Adsorbed at Copper Electrode, *Chemija*, 2002, **13**, 185.

[191] Zhong-Qun T., Bin R., Wu D.-Y., Surface-Enhanced Raman Scattering: From Noble to Transition Metals and from Rough Surfaces to Ordered Nanostructures, *Journal of Physical Chemistry*, 2002, **106**(37), 9643–9483.

[192] Rooj S., Basak G. C., Maji P. K., Bhowmick A. K., New Route for Devulcanization of Natural Rubber and the Properties of Devulcanized Rubber, *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, **19**(2), 382–390.

[193] Chivers T., Lau C., Raman spectroscopic identification of the S4N- and S3- ions

in blue solutions of sulfur in liquid ammonia, *Inorganic Chemistry*, 1982, **21**(1), 453–455.

[194] Huggins M. T., Salzameda N. T., Lightner D. A., Amide to Carboxylic Acid Hydrogen Bonding. The Dipyrrinone Receptor, *Supramolecular Chemistry*, 2011, **23**(3–4), 226–238.

[195] Schuster P., LCAO-MO Studies on Hydrogen Bonding: The Interaction Between Carbonyl and Hydroxyl Groups, *International Journal of Quantum Chemistry*, 1969, **3**(6), 851–871.

[196] Borroff E. M., Khot R. S., Wake W. C., Adhesion of Rubber and Textiles - Effect of Amount of Spun Staple Yarn in Textile, *Industrial & Engineering Chemistry*, 1951, **43**(2), 439–442.

[197] Lawandy S. N., Younan A. F., Darwish N. A., Shehata A. B., Mounir A., Effect of Bonding Systems on the Adhesion of Butyl Rubber to Polyester Fabric, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1997, **11**(7), 921–928.

[198] Lawandy S. N., Younan A. F., Shehata A. B., Darwish N. A., Mounir A., Use of an Aliphatic Hydrocarbon to Improve Adhesion in Butyl Rubber-Proofed Polyester Fabric, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1997, **11**(12), 1577–1587.

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

[200] Ontiveros-Ortega A., Espinosa-Jiménez M., Chibowski E., González-Caballero F., Effect of Tannic Acid on the Surface Free Energy of Polyester Dyed with a Cationic Dye, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, **199**(1), 99–104.

[201] Tate M. L., Kamath Y. K., Wesson S. P., Ruetsch S. B., Surface Energetics of Nylon 66 Fibers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, **177**(2), 579–588.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] Karaağaç B., Dursun S., **Yazıcı N.**, Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Evaluating the octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane as an adhesion promoter for polymeric textile cords and tire-rubber matrix, *International Elastomer Conference*, Cleveland, OH, ABD, 9-12 October 2017.

[2] **Yazıcı N.**, Dursun S., Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Karaağaç B., OM-POSS as an adhesion promoter for Aramid cord/natural rubber system, *RubberCon2018*, Istanbul, 10-11 May 2018.

[3] Dursun S., **Yazıcı N.**, Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Karaağaç B., Mechanical and rheological properties of NR/POSS Compounds: 'Comparison of OV-POSS and OM-POSS', *RubberCon2018*, Istanbul, 10-11 May 2018.

[4] **Yazıcı N.**, Dursun S., Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Karaağaç B., Mechanical, Rheological and Morphological Properties of NR/M-POSS Compounds, *International Elastomer Conference*, Kuala Lumpur, Malaysia 4-6 September 2018 (Sunulacak).

[5] **Yazıcı N.**, Dursun S., Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Karaağaç B., OM-POSS/NR Kompozitlerinin Naylon Elyafla Yapışma Özelliklerinin İncelenmesi, *7. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, Türkiye 9-12 Eylül 2018 (Sunulacak).

[6] Dursun S., **Yazıcı N.**, Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Karaağaç B., Oktamaleamik Asit POSS (OM-POSS)/Doğal Kauçuk Kompozitlerinin Poliester Elyafla Yapışma Özelliklerinin İncelenmesi, *7. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, Türkiye 9-12 Eylül 2018 (Sunulacak).

[7] **Yazıcı N.**, Dursun S., Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Karaağaç B., OM-POSS as an adhesion promoter for Rayon cord/natural rubber system, *13th Fall Rubber Colloquium*, Hannover, Germany, 6-8 November 2018 (Sunulacak).

[8] **Yazıcı N.**, E. Başaran, K. Büyükpınar, N. Tüccar Kılıç, B. N. Can, G. Kurt Demir, G. Özkoç., Farklı Kısa Elyaflar ile Takviye Edilmiş Toklaştırılmış Biyobozunur Kompozitler, *6. Ulusal Polimer Bilim ve Teknolojisi Kongresi*, Ankara, Eylül, 2016.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında İstanbul'un Kadıköy ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2011 yılında T.E.B. Ataşehir Lisesinden lise üçüncüsü olarak mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. Lisans eğitimini 2016 yılında bölüm birincisi olarak tamamladı. 2016 yılında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Ayrıca 2017 Nisan ayından itibaren Kocaeli Üniversite bünyesinde, TÜBİTAK ve 2018 Mayıs ayından itibaren TÜPRAŞ'a ait AVEVA projesinde proje asistanı olarak görev almaktadır.