KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL ELYAFA YAPIŞMA ÖZELLİĞİ VE ISIL KARARLILIĞI İYİLEŞTİRİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK FORMÜLASYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ

SAMET DURSUN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL ELYAFA YAPIŞMA ÖZELLİĞİ VE ISIL KARARLILIĞI İYİLEŞTİRİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK FORMÜLASYONLARININ GELİŞTİRİLMESİ

SAMET DURSUN

Doç.Dr. Mehmet KODAL
Danışman, Kocaeli Üniversitesi .....

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi .....

Dr.Öğr.Üyesi Kemal KARADENİZ
Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 04.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lastik, ana bileşeni bulunduğu noktalardaki performans özelliklerini karşılayabilecek kauçuk karışımları olan, gövde bölümünde destek malzemelerinin belirlenmiş pozisyonlarda yer aldığı kompozit bir yapıdır. Lastik üretiminde kullanılan başlıca destek malzemeleri, 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 genellikle, poliamit grubundan olan Nylon 6 ve Nylon 6,6, bir poliester olan poli(etilen tereftalat), Rayon ve Aramid kullanılmaktadır.

Kauçuk ve güçlendirici kordlardan oluşan kompozitlerin oldukça yaygın ve geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Kompozit içerisinde polimer matris olarak genellikle dengeli fiziksel özelliklerinden dolayı neredeyse tüm ticari kauçuk ürünlerinde yer alabilmesi nedeniyle doğal kauçuk (NR) kullanılmaktadır. Bilinen kauçuk/kord uygulamaları olarak araba ve bisiklet lastikleri, çeşitli kayış ve hortum uygulamaları sayılabilir. Bunların arasında en önemli ticari uygulama alanı araç lastiği imalatıdır. Kord ile güçlendirilen araç lastiğinde kordun görevi, lastiğe yük bindiğinde kauçukta meydana gelebilecek büyük deformasyonları önlemektir. Kordun bu görevi yerine getirebilmesi için kauçuk ve kord arasında yüksek ara yüzey etkileşimi ya da başka bir ifadeyle yüksek derecede yapışma olması gerekmektedir. Kordun güçlendirici etkisi sadece kauçuktan korda etkili bir yük transferi sağlandığı durumlarda elde edilebilir. Kord ve kauçuk arasındaki yapışmanın yetersiz olması durumunda, kordun güçlendirici etkisi ortadan kalkmakta ve küçük bir yük altında dahi kauçuk matristen sıyrılarak ayrılmaktadır. Bununla birlikte, doğal halde polimerik kordlar ve kauçuk arasındaki uyumsuzluktan dolayı arayüzey etkileşimi yetersiz seviyelerde kalmaktadır. Genelde, polimerik kordlar yumuşak, inert bir yüzeye ve polar bir karaktere sahiptirler. Kauçukların düşük polaritesi, güçlendirici olarak kullanılan kordlar ile etkileşimini zayıf kılmaktadır. Kordun kauçuğu yeterli seviyede ıslatabilmesi için her iki malzemenin de uyumlu olması gerekmektedir. Kauçuk ve güçlendirici kord arasındaki yapışmayı iyileştirmek amacıyla, kordların yüzeyi, iki bileşen arasında fiziksel veya kimyasal bir bağlanma sağlayacak şekilde modifiye edilmektedir.

Güçlendirici kordlar ve kauçuk arasındaki yapışmayı artırmak için yaklaşık 75 yıldır kullanılan en yaygın endüstriyel yöntem, kordların resorsinol formaldehit lateks (RFL) çözeltisine daldırılarak yüzeylerinin kaplanması işlemidir. RFL çözeltisi içindeki resorsinol ve formaldehitten oluşan reçine kord tarafından, lateks bileşeni ise ko-vulkanizasyon sırasında kauçuk tarafından iki matrisi birbirine bağlamaktadır. "RFL ile muamele" işlemi birçok kimyasal maddenin kullanıldığı, zaman alıcı ve zahmetli bir işlemdir. Güçlendirici kord olarak Rayon veya Nylon kullanılması durumunda RFL'ye daldırarak kordların yüzeyinin kaplanması yeterli olmaktadır. Bu durum bu kordların reaktivitesinin yeterli olmasından kaynaklanmaktadır. Kordlar RFL çözeltisine daldırıldıktan sonra kurutulmakta ve kord ve reçine arasında iyi bir

yapışmanın sağlanması için 1-2 dakika boyunca 130-150°C aralığında pişirilmektedir. Ancak, polimerik kordların birçoğu oldukça inert bir yüzeye sahiptirler ve reaktif değildirler. Bu durum, kordun RFL çözeltisiyle, dolayısıyla kauçukla olan etkileşimini kısıtlamaktadır. Bu durumda da çözüm olarak, RFL çözeltisine daldırılmadan önce kordlar bir ön daldırma işlemine tabi tutulurlar; bu işleme güçlendirici kord olarak Poliester ve Aramid kullandığında başvurulmaktadır. Ön kaplama işleminde kullanılan daldırma çözeltisinde epoksi veya izosiyanat bulunur.

Genel olarak, kauçuk ve güçlendirici kordlar arasında iyi bir yapışma sağladığı için RFL daldırma sistemi endüstriyel ölçekte sıklıkla kullanılmaktadır. Buna karşın, RFL daldırma sisteminin toksik kimyasallar kullanımından dolayı çevre ve insan sağlığını tehdit eden problemlere neden olması, zaman ve efor gerektiren, yüksek maliyetli ve çok aşamalı prosesler içermesi, yöntemin ciddi dezavantajları olarak sayılabilir. Literatürde ve endüstride RFL yerine kaplayıcı olarak kullanılabilecek malzemeler için araştırmalar yapılmaktadır.

Lastik; sırt, yanak, damak, kuşak, astar gibi kısımlardan oluşmaktadır. Lastiğin şeklini korumasını sağlayan ve ona yüksek oranda dayanım kazandıran kordun da yer aldığı gövdesine karkas adı verilmektedir. Karkasın hemen üzerinde sırt kısmı yer alır. Sırt kısmı lastiğe hem tamponlama hem de kavrama sağlar; sırt karışımı ve deseni, lastiğin kullanım performansına ait birçok özelliği belirleyen unsurlardır. Hareket halindeki bir lastik için birim mesafedeki enerji kaybı, dönme (yuvarlanma) direnci (rolling resistance) değeri ile ifade edilmektedir. Daha düşük dönme direncine sahip olan lastikler daha az enerji kaybına sahip oldukları için yakıt ve CO_2 emisyonunun daha düşük seviyelerde kalmasını sağlarlar. Aracın yakıt performansını etkileyen dönme direncinin en önemli iki kaynağı, aracın yolla en çok temas eden kısmı olan sırtın sürtünmesinden ve karkas yapısındaki şekil değiştirmelerden dolayı ortaya çıkan histerisis kayıplarıdır. Bu bağlamda, hem sırt karışımı ve desen tasarımı, hem de karkası çevreleyen kuşakların karışım, yapışma ve geometrik yerleşim tasarımları, dönme direnci üzerinde en çok etkisi olan konulardır. Karışım formülasyonlarında yapılan modifikasyonlar ve kord-kauçuk arayüzey yapışmasının geliştirilmesi ile lastiklerdeki dönme direnci ciddi düzeylerde azaltılabilmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasının amacı; maliyetli, zaman alıcı ve toksik olması nedeniyle çevre kirliliğine neden olan RFL daldırma yöntemine alternatif, tamamıyla çevre dostu olan ve polimerik kordların kauçuk matrise yapışmasını artırma potansiyeli olan yeni nesil bir malzeme kullanmaktır. 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) tez çalışması kapsamında kullanılmıştır. POSS kullanımı ile, kauçuk matrisin mekanik dayanımını değiştirmeksizin, yüzeyindeki polar organik gruplar ile takviye edici elyaf ile fiziksel ve/veya kovalent etkileşimler kurarak matris/elyaf yapışmasını geliştirmesi, aynı zamanda matrisin ısıl kararlılığını artırarak dönme sırasında oluşan ısınmanın neden olduğu kinematik deformasyonu azaltması hedeflenmiştir. POSS'lar direk hamur hazırlama aşamasında sisteme ilave edileceği için RFL'de kullanılan ek daldırma prosesi ortadan kaldırılmış olacaktır. Böylece, çevre dostu ürünler elde edileceği gibi, zamandan ve maliyetten de ciddi kazançlar sağlanmış olacaktır.

POSS nanoparçacıklar, sağladığı esnek kimyasal, fiziksel özellikler ve nispeten daha ekonomik oluşu sebebiyle diğer nanoparçacıklardan (organokiller, nanosilika ve nanotüpler) ayrılmakta, polimerlerle birlikte gerek kopolimerizasyon, gerek aşılama, gerekse de harmanlama teknikleri ile bir arada, polimerlerin mekanik, ısıl, yanmazlık, gibi özelliklerini iyileştirmede kullanılmaktadırlar. Bu yüksek lisans tez çalışmasında, kullanılan POSS türleri seçilirken doğal kauçuğun kükürt ile çapraz bağlanması sırasında ağ yapısına katılabilme potansiyeli olan ve üzerinde çoklu çift bağ bulunduran türler üzerinde durulmuştur. Takviye edici elyafların kimyasal yapıları da göz önüne alınarak, doğal kauçuğun yapışmasını arttıracak polarite ve/veya kimyasal fonksiyonelliğe sahip (akrilik ve karboksilik asit gibi) ve aynı zamanda doğal kauçuk ile aynı solventlerde çözünebilen POSS türleri kullanılmıştır. Seçilen POSS türlerinin matris olarak kullanılacak doğal kauçuk ile aynı solventlerde çözünüyor olması POSS'ların doğal kauçuk matris ile uyum sağlayacağının bir göstergesi olarak ele alınmıştır.

Yüksek lisans tez çalışması çıktılarının formülasyonların endüstriyel üretime doğrudan adapte edilebilmesi hedeflenmiştir. Bu sebeple, çalışmalar kapsamında dâhili karıştırma ve basınçla kalıplama (pişirme) gibi konvansiyonel üretim teknikleri kullanılmıştır. İncelenen değişkenler olarak; POSS türü, POSS yükleme oranı, pişirme/yapıştırma sıcaklığı ve elyaf türü (Poliester, Nylon6,6, Rayon ve Aramid) olarak belirlenmiştir. Formülasyonda kullanılacak diğer bileşenlerin oranları ise (kükürt yükleme oranı, karbon karası türü ve yükleme oranı) ön denemeler ile belirlenerek sabitlenmiştir. Doğal kauçuk hamurların reolojik özellikleri hareketli kalıp reometrisi (MDR) tekniğiyle incelenecektir. Çapraz bağlanmış harmanların kimyasal yapıları (FTIR ile), mekanik özellikleri (çekme özellikleri, sertliği, yırtılma dayanımı), dinamik yorulma özellikleri (DeMattia yorulma testi), dönme dirençleri (DMA ile) ve ısıl özellikleri (ısıl yaşlanma davranışı, ısıl kararlılığı) incelenmiştir. Harman morfolojileri, taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) kullanılarak belirlenmiştir. Pişirilen örnekler için dolgu dağılımı ve karışım kalitesi seçilen örneklerde DisperGrader cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapışma ile ilgili olarak, hazırlanan harmanların yüzey özellikleri temas açısı tekniğiyle, Poliester, Nylon6,6, Rayon ve Aramid elyafa yapışma özellikleri ise "termodinamik yapışma işi" yaklaşımı ile belirlenmiştir. Harmanların fiziksel yapışma dayanımları soyulma testleri ile belirlenmiş ve termodinamik yapışma işi ile korelasyonları tespit edilmiştir.

Bu yüksek tez çalışmasının sonuçları çeşitli bilimsel platformlarda sunulmuş ve bilim camiasıyla paylaşılmıştır, paylaşılmaktadır. Yüksek lisans tez çalışmasından elde edilen çıktılardan patent başvurusu yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının yürütülmesinde desteklerini esirgemeyen Kocaeli Üniversitesi Rektörlüğü'ne, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği öğretim üyeleri ve idari personeline ve bu çalışmayı finansal olarak destekleyerek hayata geçmesini sağlayan TÜBİTAK'a (Proje No: 116M587), elyafları temin eden KORDSA'ya ve DisperGrader testlerinin gerçekleştirilmesinde yardımlarını esirgemeyen Tekno Kauçuk firmasınına teşekkür ederim.

Gerek tez çalışmamda gerekse bana aktardığı engin bilgileri ve tecrübeleri sayesinde ufkumu genişleten, yüksek lisansım boyunca karşılaştığımız tüm zorluklarda desteğini

esirgemeyen kendisini her zaman yanımda hissettiğim çok değerli danışmanım Mehmet KODAL hocama, ayrıca bilgileri ve tecrübeleriyle çalışmama destek olan değerli Güralp ÖZKOÇ ve Bağdagül KARAAĞAÇ hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında sürekli birlikte çalıştığımız birbirimize her zaman destek olduğumuz değerli arkadaşım Nazlı YAZICI'ya, ayrıca deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen değerli arkadaşlarım Burak KILIÇ, Tugay YARICI başta olmak üzere sevgili Onur KARAKOYUN, Sena Ezgi SELÇUK, Gizem URTEKİN, Onurhan TOÇ ve Polimer Laboratuvarı ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Beni bu hayata hazırlayan eğitim öğretim hayatımda desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen benim bugünüme gelmemde çok emekleri olan başta annem Songül DURSUN, babam Mehmet DURSUN ve kardeşim Saime Gül DURSUN'a ve kendimi her zaman değerli hissettiren Hatice Merve ÖNCEL'e sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ viii
TABLOLAR DİZİNİ xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xv
ÖZET xvi
ABSTRACT xvii
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİLER 4
1.1. Doğal Kauçuk (NR) 6
1.2. Karbon Karası (CB) 7
1.3. Çinko Oksit 9
1.4. Proses Yağları 9
1.5. Hızlandırıcılar 10
1.6. Reçine 11
1.7. Kükürt 11
1.8. Takviye Edici Elyaflar 12
1.9. Resorsinol Formaldehit Lateks (RFL) 15
1.10. Poli(Hedral Oligomerik Silseskuiokzan) (POSS) 18
1.11. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 21
1.11.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler 21
1.11.1.1. Çift silindirli mil 22
1.11.1.2. Sıcak pres 22
1.11.2. Karakterizasyon yöntemleri 23
1.11.2.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 23
1.11.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR) 24
1.11.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) 26
1.11.2.4. Çekme testi 27
1.11.2.5. Dinamik mekanik analiz (DMA) 28
1.11.2.6. DeMattia yorulma testi 29
1.11.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 30
1.11.2.8 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 31
1.11.2.9. DisperGrader 32
1.11.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi 33
1.11.2.11. Çapraz bağ yoğunluğunun şişme ölçümleriyle belirlenmesi 35
1.11.2.12. Sertlik 36
1.11.2.13. Kalıcı deformasyon 37
1.11.2.14. Aşındırma 38
1.11.2.15. Temas açısı ölçümü 39
2. LİTERATÜR TARAMASI 42
2.1. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar 48

3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM 51
3.1. Malzemeler 51
3.2. Yöntem 52
3.2.1. Numunelerin üretimi 55
3.2.1.1. Harmanların hazırlanması 55
3.2.1.2. Harmanların pişirilmesi 56
3.2.2. Karakterizasyon 57
3.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 57
3.2.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR) 58
3.2.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA) 58
3.2.2.4. Çekme testi 59
3.2.2.5. Dinamik mekanik analiz (DMA) 59
3.2.2.6. DeMattia yorulma testi 60
3.2.2.7. Taramalı elektron milroskobu (SEM) 60
3.2.2.8. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 60
3.2.2.9. Karbon karası dağılımının belirlenmesi 61
3.2.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 61
3.2.2.11. Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenmesi 61
3.2.2.14. Sertlik 62
3.2.2.15. Kalıcı deformasyon 62
3.2.2.16. Aşındırma 63
3.2.2.17. H-yapışma testi 64
3.2.2.18. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerjisi hesaplaması 65
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 66
4.1. Referans Reçetenin Belirlenmesi 66
4.1.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile çapraz bağlanma sıcaklığının tayini 66
4.1.2. Reometre ile optimum pişme süresinin belirlenmesi 68
4.1.3. Mekanik özellikler 71
4.2. NR/POSS Harmanlarının Karakterizasyonu 77
4.2.1. DSC testi sonuçları 77
4.2.2. Reometre ile pişme süresinin tayini ve çapraz bağ yoğunluğunun şişme ölçümleri ile belirlenmesi 79
4.2.3. Mekanik analiz test sonuçları 82
4.2.4. TGA test sonuçları 90
4.2.5. FTIR analizi sonuçları 93
4.2.6. SEM analiz sonuçları 97
4.2.7. Karbon karası dağılımının DisperGrader analizi ile belirlenmesi 98
4.2.8. AFM analiz sonuçları 101
4.2.9. DMA analiz sonuçları 103
4.2.10. DeMattia yorulma testi 108
4.3. Reaksiyon Mekanizması 108
4.4. Tekstil Elyaflar/Matris Yapışmasının İncelenmesi 116
4.4.1. RFL ile kaplanmamış elyafların matris ile yapışması 116
4.4.2. RFL ile kaplanmış elyafların matris ile yapışması 128

4.4.3. RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış elyaf/matris yapışmasının karşılaştırılması 132
4.5. Elyaf/Matris H-Yapışma Testi Sonuçlarının Termodinamik Yapışma İşiyle Korelasyonu 136
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 147
KAYNAKLAR 153
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 167
ÖZGEÇMİŞ 169

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Lastiğin kesiti 5
Şekil 1.2. Karbon karası aggregatlarının TEM görüntüsü..... 8
Şekil 1.3. Aramid'in kimyasal yapısı..... 13
Şekil 1.4. Nylon 6.6'nın elde ediliş reaksiyonu..... 13
Şekil 1.5. PET'in kimyasal yapısı..... 14
Şekil 1.6. Rayon'un kimyasal yapısı..... 15
Şekil 1.7. RFL'in kimyasal yapısı..... 15
Şekil 1.8. Çeşitli elyafların RFL ile muamele işleminin şematik gösterimi..... 16
Şekil 1.9. Farklı silseskuiokzan yapıları..... 18
Şekil 1.10. POSS molekülünün kimyasal yapısı 19
Şekil 1.11. Çeşitli polimer/POSS nanokompozit yapıları 20
Şekil 1.12. Çift silindirli mil..... 22
Şekil 1.13. Hidrolik sıcak pres 23
Şekil 1.14. DSC hücresinin kesit alanı 24
Şekil 1.15. DSC termogramından elde edilen termal geçişler..... 24
Şekil 1.16. Standart pişme eğrisi 25
Şekil 1.17. TGA termogramı 26
Şekil 1.18. Papyon örnek..... 27
Şekil 1.19. Kauçuklar için tipik gerilim-gerinim eğrisi..... 28
Şekil 1.20. Uygulanan sinusodial kuvvete karşı malzemenin gösterdiği faz gecikmesi şeması..... 29
Şekil 1.21. DeMattia test örneğinin gerilim görünüşü 29
Şekil 1.22. SEM cihazının bölümleri 30
Şekil 1.23. Şematik AFM taraması ve tipik cantilever örneği 31
Şekil 1.24. Dispergrader çalışma prensibi..... 32
Şekil 1.25. Esneme ve eğilme titreşimleri..... 33
Şekil 1.26. Farkı türde eğilme titreşimleri..... 34
Şekil 1.27. Düzlem dışı ve içi eğilme titreşimleri 34
Şekil 1.28. Karbonil grubundaki dipol momenti..... 35
Şekil 1.29. FTIR cihazının çalışma prensibi 35
Şekil 1.30. Sertlik ölçümü..... 37
Şekil 1.31. Kalıcı deformasyon düzeneği..... 38
Şekil 1.32. Aşındırma test cihazı şematik gösterimi 39
Şekil 1.33. Pürüzsüz homojen bir katı yüzey üzerinde sıvı damlacığının şekli 40
Şekil 3.1. Tez kapsamında yapılan tüm çalışmaların şematik gösterimi..... 54
Şekil 3.2. Tez çalışması kapsamında kullanılan çift silindirli mil..... 56
Şekil 3.3. Tez çalışması kapsamında kullanılan Hidrolik pres..... 56
Şekil 3.4. Tez çalışması kapsamında kullanılan pişirme kalıbı..... 57
Şekil 3.5. Tez çalışması kapsamında kullanılan diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı..... 57
Şekil 3.6. Tez çalışması kapsamında kullanılan hareketli kalıp reometresi 58
Şekil 3.7. Tez çalışması kapsamında kullanılan TGA cihazı 59

Şekil 3.8. Tez çalışması kapsamında kullanılan Instron model çekme cihazı 59
Şekil 3.9. Tez çalışması kapsamında kullanılan AFM cihazı 60
Şekil 3.10. Tez çalışması kapsamında kullanılan FTIR cihazı 61
Şekil 3.11. Tez çalışması kapsamında kullanılan sertlik test cihazı 62
Şekil 3.12. Tez çalışması kapsamında kullanılan kalıcı deformasyon test aparatı 63
Şekil 3.13. Tez çalışması kapsamında kullanılan aşındırma test cihazı 63
Şekil 3.14. Elyaf takviyeli NR hamurlarının pişirilmesinin şematik gösterimi 64
Şekil 3.15. Çekme testine tabi tutulan H-yapışma örneği 65
Şekil 3.16. Tez çalışması kapsamında kullanılan temas açısı ölçüm cihazı 65
Şekil 4.1. NR/3S/N220 hamurunun DSC termogramı 66
Şekil 4.2. Kükürt yükleme oranına bağlı olarak N220 türü karbon karası içeren hamurların DSC termogramları 67
Şekil 4.3. Kükürt yükleme oranına bağlı olarak N330 türü karbon karası içeren hamurların DSC termogramları 68
Şekil 4.4. N220 karbon karası içeren harmanların reometre eğrileri 69
Şekil 4.5. N330 karbon karası içeren harmanların reometre eğrileri 70
Şekil 4.6. Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen vulkanizat özellikleri 73
Şekil 4.7. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 74
Şekil 4.8. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 74
Şekil 4.9. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası %100 modül değerlerinde meydana gelen değişimler 75
Şekil 4.10. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler 75
Şekil 4.11. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen değişimler 75
Şekil 4.12. NR karışımlarının aşınma değerlerinde meydana gelen değişimler 76
Şekil 4.13. REF ve NR/OM-POSS harmanlarının DSC termogramları 78
Şekil 4.14. REFve NR/A-POSS harmanlarının DSC termogramları 78
Şekil 4.15. Referans ve NR/OM-POSS harmanlarının reometre eğrileri 81
Şekil 4.16. Referans ve NR/A-POSS harmanlarının reometre eğrileri 81
Şekil 4.17. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS karışımlarının kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler 83
Şekil 4.18. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler 85
Şekil 4.19. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS karışımlarının %100 uzamadaki modül değerlerinde meydana gelen değişimler 85
Şekil 4.20. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS karışımlarının Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler 86
Şekil 4.21. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS karışımlarının kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen değişimler 87
Şekil 4.22. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS POSS karışımlarının aşınma değerlerinde meydana gelen değişimler 87
Şekil 4.23. OM-POSS ve A-POSS'un TGA eğrisi 91

Şekil 4.24. REF ve NR/OM-POSS karışımlarının TGA grafikleri 92
Şekil 4.25. REF ve NR/A-POSS karışımlarının TGA grafikleri..... 92
Şekil 4.26. NR'nin FTIR spektrumu 93
Şekil 4.27. OM-POSS'un FTIR spektrumu..... 94
Şekil 4.28. A-POSS FTIR spektrumu 95
Şekil 4.29. REF, 3 phr OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurlarının vulkanizasyon öncesi FTIR spektrası..... 96
Şekil 4.30. REF, 3 phr OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurlarının vulkanizasyon sonrası FTIR spektrası 97
Şekil 4.31. REF ve NR/OM-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri 97
Şekil 4.32. REF ve NR/A-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri 98
Şekil 4.33. Referans hamurda karbon karası dağılım resmi..... 99
Şekil 4.34. 3 OM-POSS hamurunda karbon karası dağılım resmi..... 99
Şekil 4.35. 3 A-POSS hamurunda karbon karası dağılım resmi 100
Şekil 4.36. Referans hamur ve NR/OM-POSS harmanlarının AFM görüntüleri 102
Şekil 4.37. Referans hamur ve NR/A-POSS harmanlarının AFM görüntüleri 102
Şekil 4.38. REF hamur ve 3 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler..... 104
Şekil 4.39. REF hamur ve 8 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler..... 104
Şekil 4.40. REF hamur ve 3 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişiklikler değişiklikler..... 105
Şekil 4.41. REF hamur ve 8 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişiklikler..... 105
Şekil 4.42. REF hamur ve 3 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının tan δ değerlerinde meydana gelen değişiklikler..... 107
Şekil 4.43. REF hamur ve 8 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının tan δ değerlerinde meydana gelen değişiklikler..... 107
Şekil 4.44. OM-POSS, kükürt ve OM-POSS+kükürt karışımının DSC termogramları 109
Şekil 4.45. Kükürtün FTIR spektrumu 110
Şekil 4.46. OM-POSS ve OM-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları 111
Şekil 4.47. OM-POSS ve kükürdün reaksiyon mekanizması..... 112
Şekil 4.48. A-POSS, kükürt ve A-POSS+kükürt karışımının DSC termogramları 113
Şekil 4.49. A-POSS ve A-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları 114
Şekil 4.50. A-POSS kükürt mekanizması..... 115
Şekil 4.51. POSS ve kükürt varlığında NR'nin çapraz bağlanma mekanizması..... 115
Şekil 4.52. Aramid ve OM-POSS'un reaksiyonu..... 117
Şekil 4.53. Nylon 6,6 ve OM-POSS'un reaksiyonu 117
Şekil 4.54. Rayon ve OM-POSS'un reaksiyonu 118
Şekil 4.55. Aramid ve A-POSS'un reaksiyonu 119
Şekil 4.56. Nylon 6,6 ve A-POSS'un reaksiyonu 119

Şekil 4.57. Rayon ve A-POSS'un reaksiyonu 120
Şekil 4.58. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Aramid elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri 121
Şekil 4.59. REF – Aramid ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Aramid kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 122
Şekil 4.60. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Nylon 6,6 elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri 123
Şekil 4.61. REF – Nylon 6,6 ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Nylon 6,6 kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 124
Şekil 4.62. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Poliester elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri 125
Şekil 4.63. REF – Poliester ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Poliester kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 126
Şekil 4.64. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Rayon elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri 127
Şekil 4.65. REF – Rayon ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Rayon kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron) 128
Şekil 4.66. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Aramid elyaf ile H-yapışma kuvveti değerleri 129
Şekil 4.67. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Naylon 6,6 elyaf ile H-yapışma kuvveti değerleri 130
Şekil 4.68. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Poliester elyaf ile H-yapışma kuvveti değerleri 131
Şekil 4.69. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Rayon elyaf ile H-yapışma değerleri 132
Şekil 4.70. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Aramid ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 133
Şekil 4.71. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Naylon 6,6 ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 134
Şekil 4.72. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Poliester ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 135
Şekil 4.73. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Rayon ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi 135
Şekil 4.74. OM-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 143
Şekil 4.75. A-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 143
Şekil 4.76. OM-POSS/Nylon 6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 144
Şekil 4.77. A-POSS/Nylon 6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 144

Şekil 4.78. OM-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 145
Şekil 4.79. A-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 145
Şekil 4.80. OM-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 146
Şekil 4.81. A-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon 146

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Doğal kauçuğun radyal ve konvansiyonel lastiklerin farklı kısımlarındaki kullanım yüzdeleri 4
Tablo 1.2. Lastikte kullanılan elyaf türleri 5
Tablo 1.3. Çeşitli fiberlerin fiziksel ve mekanik özellikleri 6
Tablo 1.4. Çeşitli karbon siyahları isimleri ve özellikleri 8
Tablo 1.5. Mineral proses yağları ve karakteristik içerikleri 9
Tablo 1.6. Kauçuk endüstrisinde kullanılan hızlandırıcı çeşitleri 10
Tablo 1.7. Kükürt vulkanizasyon çeşitleri 12
Tablo 3.1. Çalışmalarda kullanılan başlıca malzemeler 51
Tablo 3.2. Kauçuk karışımı reçetesi 52
Tablo 3.3. Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm harmanların isimlendirilmesi 55
Tablo 4.1. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak NR temelli hamurların ısıl özellikleri 68
Tablo 4.2. Kükürt ve karbon karası içeren hamurlarının pişme özellikleri 70
Tablo 4.3. NR karışımlarının Flory-Rehner sonuçları 71
Tablo 4.4. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak hazırlanan hamurlarının yaşlanma öncesi elde edilen mekanik test sonuçları 71
Tablo 4.5. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak hazırlanan hamurlarının yaşlanma sonrası elde edilen mekanik test sonuçları 72
Tablo 4.6. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak hazırlanan NR hamurlarının yaşlanma öncesi ve sonrası elde edilen mekanik özelliklerindeki yüzde değişim 73
Tablo 4.7. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS harmanlarının DSC analizi sonuçları 77
Tablo 4.8. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının pişme karakteristikleri 82
Tablo 4.9. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS harmanlarının Flory-Rehner sonuçları 82
Tablo 4.10. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının yaşlandırma öncesi mekanik özellikleri 89
Tablo 4.11. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri 89
Tablo 4.12. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerinde meydana gelen yüzde değişimi 89
Tablo 4.13. OM-POSS, A-POSS, REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS'un TGA testi sonuçları 93
Tablo 4.14. NR'nin FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 94

Tablo 4.15. OM-POSS VE A-POSS'un FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 95
Tablo 4.16. Referans hamur ve NR/POSS harmanlarında karbon karası dağılım özellikleri 100
Tablo 4.17. Referans ve NR/POSS harmanlarının DeMattia test sonuçları 108
Tablo 4.18. Kükürtün FTIR spektrumundan elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri 111
Tablo 4.19. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri 137
Tablo 4.20. Gösterge sıvıları kullanılarak NR kompozitleri üzerinde ölçülen ortalama temas açısı değerleri 137
Tablo 4.21. Malzemelerin yüzey enerji bileşen değerleri 138
Tablo 4.22. REF - Aramid elyaf ve NR/POSS - Aramid elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 139
Tablo 4.23. REF – Nylon 6,6 elyaf ve NR/POSS – Nylon 6,6 elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 140
Tablo 4.24. REF – Poliester elyaf ve NR/POSS – Poliester elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 140
Tablo 4.25. REF – Rayon elyaf ve NR/POSS – Rayon elyaf arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 141
Tablo 4.26. REF – RFL ve NR/POSS – RFL arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri 141
Tablo 4.27. Matris ve tekstil elyaflar arasındaki termodinamik yapışma işi ve H-yapışma kuvveti değerleri 142

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)
t50 : Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dakika)
t90 : Optimum vulkanizsyon süresi, (dakika)
Tan δ : Kayıp faktör
Tc : Kristallenme sıcaklığı, (˚C)
Tc,o : Çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı, (˚C)
Tc,e : Çapraz bağlanma bitiş sıcaklığı, (˚C)
Tc,p : Çapraz bağlanma pik sıcaklığı, (˚C)
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı, (˚C)
Tm : Erime sıcaklığı, (˚C)
Ts : Scorch (ön pişme) süresi, (dakika)
Y_S^{TOT} : Toplam yüzey enerjisi, (mJ/m^2)
Y_S^- : Bazik bileşen, (mJ/m^2)
Y_S^+ : Asidik bileşen, (mJ/m^2)
Y_S^{AB} : Asit-baz bileşeni, (mJ/m^2)
Y_S^{LW} : Dispersif bileşen, (mJ/m^2)
θ : Temas açısı
νe : Çapraz bağ yoğunluğu

Kısaltmalar

AFM : Atomic Force Microscopy (Atomik Güç Mikroskopu)
ASTM : American Society for Testing and Materials (Amerikan Malzeme ve Test Derneği
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 Monomer
FEF : Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstruzyon Siyahı)
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HAF : High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)

HNBR	:Hidrojenize Edilmiş Nitril Kauçuk
ISAF	:Intermediate Super Abrasion Furnace (Süper Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
ISO	:International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
MDR	: Moving Die Rheometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
MgO	: Magnezyum Oksit
OM-POSS	: Oktamaleamik asit-POSS
MSR	: Mooney Stress Relaxation (Mooney Stress Gevşemesi)
NR	: Doğal Kauçuk
A-POSS	: Akrilik-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	: Ultraviyole
ZnO	: Çinko Oksit

TEKSTİL ELYAFA YAPIŞMA ÖZELLİĞİ VE ISIL KARARLILIĞI İYİLEŞTİRİLMİŞ DOĞAL KAUÇUK FORMÜLASYONLARININ 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 oktavinil-POSS (OV-POSS), oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS), metakril-POSS (M-POSS) ve akrilik-POSS (A-POSS) kullanılmıştır. POSS türünün ve yükleme oranının yanında takviye edici olarak kullanılan elyafın türü, 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 testleri gerçekleştirilirken, elyaf/matris arayüzey etkileşimleri termodinamik yapışma işi hesaplanarak da belirlenmiş ve bu iki sonuç arasında korelasyonlar tespit edilmiştir. POSS'ların mekanik özellikleri bir miktar iyileştirdiği ve NR hamurlarının ısıl dayanımına olumlu yönde etki ettiği görülmüştür. POSS'ların yüksek yükleme oranlarında çapraz bağ yoğunluğunu artırdığı tespit edilmiştir. Ayrıca, RFL ile kaplanmamış kordlar ile takviye edilmiş referans (REF) hamur ile kıyaslandığında (POSS içermeyen hamur) POSS içeren hamurlarının tamamının H-yapışma kuvveti değerlerinin REF hamurdan daha yüksek değerler sergilediği görülmüştür. Bununla birlikte, RFL ile kaplanmış Nylon6,6 – NR hamuru yapışma kuvveti, NR hamuruna A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Bu bulgu, özellikle A-POSS varlığında RFL kaplama işleminin ortadan kaldırılabileceğini göstermiştir.

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

DEVELOPMENT OF A NATURAL RUBBER FORMULATION TO IMPROVE THE TEXTILE CORD TO RUBBER ADHESION AND THERMAL STABILITY

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 was used to enhance the thermal stability and crosslinking density of NR compounds and to increase the adhesion between cords and rubbers. Octavinyl-POSS (OV-POSS), octamaleamic POSS (OM-POSS), methacryl POSS (M-POSS) and acrylic POSS (A-POSS) were used as POSS types to evaluate as both crosslinking agent and adhesion promoter. In addition to POSS type, POSS loading level, reinforcing fiber type, carbon black type and sulphur content were handled as experimental parameters. Compounding was carried out in a two-roll mill and vulcanization was carried out in a hydraulic hot press. Rheological, thermal, mechanical and morphological properties of compounds were investigated. The adhesion between rubber compounds and textile cords was investigated by H-adhesion tests. In addition, the thermodynamic work of 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 POSSs gradually enhanced the mechanical properties. Thermal stability and crosslinking density of NR compounds significantly increased in the presence of POSS nanoparticles. It was demonstrated that the utilization of POSSs in the NR compounds improved the adhesion between NR compound and textile cords as compared to NR reference compound reinforced with uncoated textile cords. Moreover, NR compound exhibited the best adhesion with Nylon 6.6 cord in the presence of A-POSS. This finding revealed that especially by the usage of A-POSS as the adhesion enhancer, it is possible to eliminate the usage of toxic adhesives such as RFL.

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

GİRİŞ

Doğal kauçuk (NR) dengeli fiziksel özelliklerinden dolayı neredeyse ticari tüm kauçuk ürünlerinde kullanılan bir polimerdir. NR'nin yüksek yapısal düzenliliği ona yüksek aşınma ve yırtılma direnci gibi benzersiz ve değerli özellikler kazandırmaktadır. Radyal konstrüksiyon için lastik başına 21 kg ve konvansiyonel kamyon lastiği başına ise yaklaşık 9 kg NR kullanılmaktadır. Bu kullanımlara bakıldığında lastik endüstrisinde doğal kauçuk içeren formülasyonlar oldukça fazla kullanılmaktadırlar. Bu kullanımlarda kauçuğun yapısını güçlendirmek için tekstil kordlarla birlikte kullanılmaktadır. Kord/kauçuk kompozitlerinin bisiklet ve araç lastikleri, yüksek basınca dayanıklı hortumlar ve konveyör bantları gibi çok geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Motor kaputu altı uygulamaları olarak ise triger kayışı, v-kayışı ve radyatör hortumları örnek verilebilir. Tüm bu uygulama alanları içerisinde kord/kauçuk kompozitlerinin en çok kullanıldığı yer araç lastiği üretimidir.

Lastiklerde kullanılan elyaf türleri olan Nylon 6 ve Nylon 6,6 düşük erime sıcaklığına ve düşük modüle sahip olduğu için karkas kısmında kullanılmaz. Bununla birlikte, çelik kuşağın çevresinde veya üzerinde üst kat olarak kullanılır. Poliester elyaflar ise yüksek modüle ve yüksek çekme dayanımına sahip olduğu için lastik için en önemli güçlendirici malzemedir. Ancak, poliesterlerin 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 poliamit ile kıyaslandığında kauçuğa yapışma seviyesi oldukça kısıtlıdır. Diğer problem ise, ısı etkisi altında büzülmeye (shrinkage) uğramasıdır. Aramid elyaf ise, oldukça yüksek bir modüle ve çekme dayanımına sahiptir. Fakat Aramid çoklu katmanlarda kullanıldığı durumlarda düşük kopmada uzama değeri sergilemektedir. Ayrıca, Aramid elyaflarda büyük aromatik gruplar sterik olarak amid fonksiyonel gruplarını engellemektedir. Poliester elyafların kimyasal yapısında polar ve hidrojen bağlı gruplarının eksikliğinden dolayı RFL'ye daldırma işlemi tek başına yeterli değildir.

Bundan dolayı, hem poliester hem de aramid elyaflar RFL ile muamele edilmeden önce bir ön daldırma (epoksi veya izosiyanat muamelesi) işlemine tabi tutulurlar (DeLange vd., 2001a, 2001b).

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 (örneğin modül ve polarite) kaynaklanmaktadır.

Kauçuk ve elyaf arasındaki arayüzey etkileşimini artırmak için kullanılacak olan yapışmayı sağlayıcı ajan, kullanılan elyaf türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Endüstriyel olarak kauçuk harmanları ve tekstil kordlar (Rayon, Aramid, Poliester ve Nylon 6,6) arasındaki arayüzey yapışmasını artırmak için kauçuk hamurları ve tekstil elyaflar bir araya getirilmeden önce tekstil elyaflar resorsinol formaldehit lateks (RFL) çözeltisine daldırılarak bir ön kaplama işlemine tabi tutulmaktadırlar. Bununla birlikte, RFL daldırma yöntemi toksik kimyasallar içermesi, pahalı ve zaman alıcı çok basamaklı prosesler içermesi ve efor gerektirmesi gibi birçok dezavantaj içermektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, RFL daldırma yöntemini tamamen ortadan kaldıracak ve direk hamur hazırlama aşamasında doğal kauçuk harmanlarına eklenerek tekstil kordlar ve NR arasındaki arayüzey etkileşimini artıracak ve ayrıca NR'nin ağ yapısına katılabilme potansiyeline sahip olan tamamen çevre dostu yeni nesil nanoparçacıklar kullanılmıştır. Bu amaçla bir inorganik/hibrit nanoparçacık olan ve polimerik malzemeleri güçlendirme ve stabilize etme potansiyeli olan ve tekstil kordların fonksiyonel grupları ile etkileşebilecek reaktif organik gruplara sahip olan poli(hedral oligomerik silseskuiokzan) (POSS)'lar kullanılmıştır. POSS türü olarak akrilik-POSS (A-POSS) ve oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS) kullanılmıştır.

POSS içeren ve içermeyen NR harmanları konvensiyonel bir üretim yöntemi olan çift silindirli bir mil kullanılarak hazırlandıktan sonra sıcak preste pişirilmiştir. Harmanların mekanik özellikleri yaşlanma öncesi ve sonrası çekme, kalıcı deformasyon, sertlik ve aşınma testleri ile belirlenmiştir. Harmanların ısıl özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile, ısıl kararlılıkları termal gravimetrik analiz

(TGA) ile, reolojik özellikleri döner kalıp reometresi (MDR) ile, dinamik-mekanik özellikleri ve dönme dirençleri dinamik mekanik analiz (DMA) ile tespit edilmiştir. Tez çalışması kapsamında hazırlanan NR harmanlarının kalitesi DisperGrader cihazı ile belirlenmiştir. NR – POSS ve tekstil kordlar – NR harmanları arasındaki kimyasal etkileşimler Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile, iç yapı ve morfolojik özellikler taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ve dinamik yorulma özellikleri de DeMattia yorulma testi ile incelenmiştir. Tüm bu çalışmalara ilaveten, tekstil kordlar – NR harmanları arasındaki arayüzey yapışması H-yapışma testleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca, temas açısı ölçümleri yapılarak termodinamik yapışma işi değerleri hesaplanmış ve yapışma testleri ile arasındaki korelasyonlar belirlenmeye çalışılmıştır.

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında, kükürt yükleme oranı, karbon karası türü, POSS türü ve yükleme oranı, takviye edici sürekli elyaf türü ve elyafların RFL ile kaplanmış olması ya da olmaması değişken olarak ele alınmıştır.

1. TEORİK BİLGİLER

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde NR harmanlarını oluşturan proses kolaylaştırıcılar, çapraz bağlayıcı ajan, aktivatörler, POSS ve tekviye edici elyaflar gibi bileşenler hakkında bilgilerin yanında, NR harmanların hazırlanmasında ve karakterizasyonda kullanılan teknikler hakkında genel bilgilerden bahsedilmiştir.

Doğal kauçuk lastik endüstrisinde Tablo 1.1'de görüldüğü gibi sıklıkla sırt, yanak ve kord kaplama karışımlarında ana matris olarak kullanılmaktadır. Tablo 1.1'den görüleceği üzere, araba lastiğini oluşturan kısımlar için NR kullanımında ciddi bir artış görülmektedir. NR kullanım miktarındaki bu artış; yüksek yırtılma direncine sahip olması, yük altında dinamik servis şartlarında düşük ısı üretmesi (heat build-up), yakıt tüketimini doğrudan etkileyen dönme direncinin düşük olması şeklinde sıralanabilir (Ghoreishy ve Alimardani, 2014).

Tablo 1.1. Doğal kauçuğun radyal ve konvansiyonel lastiklerin farklı kısımlarındaki kullanım yüzdeleri (Ghoreishy ve Alimardani, 2014)

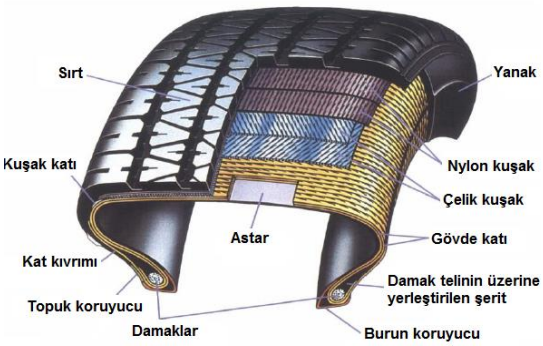
Doğal kauçuk (%)	Konvansiyonel	Radyal
Sırt	47	82
Kord kaplama karışımı	70	100
Yanak	43	58

Lastiğin hava basıncının neden olduğu ve bununla birlikte araç hızlandığında, fren yaptığında ve viraja girdiğinde lastiğe aşırı yük binmektedir. Bu durumda, kauçuk matriste önemli deformasyonlar oluşmaktadır. Bu gibi durumlarda, kauçuk matriste gerçekleşen deformasyonların önemli bir kısmı kuşaklar tarafından karşılanmaktadır. Lastiğin şeklini korumasını sağlayan ve deformasyon dayanımı kazandıran kuşakların da yer aldığı gövde kısmına karkas adı verilmektedir. Radyal ve konvensiyonel olmak üzere iki tip karkas konstrüksiyonu bulunmaktadır (French, 1989). Lastiğin güçlendirilmesi için çeşitli kısımlarında kullanılan elyafların ana özelliklerinin bir listesi Tablo 1.2'de gösterilmektedir.

Tablo 1.2. Lastikte kullanılan elyaf türleri (Vollaro, 2011; Wennekes, 2008)

Lastik türü / Lastik kısmı	Standart	Yüksek performans	Ultra yüksek performans (>300 km/h)	Yarış	Patlasa da yol alabilen	Ultra hafif
Karkas	PET veya Rayon	PET veya Rayon	PET, Rayon veya PEN	Rayon veya Aramid	Rayon Çelik, veya PET	Rayon veya Aramid
Kuşak	Çelik	Çelik veya Aramid	Çelik veya PEN	Aramid	Çelik	Aramid
Ara kat	-	Poliamit veya Aramid	Poliamit veya Aramid	Poliamit veya Aramid	Poliamit veya Aramid	Poliamit veya Aramid
Topuk	-	Poliamit veya Aramid	Poliamit veya Aramid	Aramid	Poliamit	Aramid
Damak	Çelik	Çelik	Çelik	Çelik veya Aramid	Çelik	Çelik veya Aramid

Lastikte kullanılan elyaflar, vulkanizasyon aşamasında güçlerini kaybetmeden veya parçalanmadan ısıya dayanabilmeleri nedeniyle poliamit, rayon, poliester ve aramid kord kullanılmaktadır. Performans ve fiyat bakımından bu elyafların arasında farklılıklar bulunmaktadır. Bununla birlikte, otomotiv sanayinin dünya genelinde artan bir taleple büyümesiyle birlikte elyaflara olan ihtiyaç da her geçen gün artmaktadır. Şekil 1.1'de, bir lastiğin elyafla güçlendirilmiş önemli kısımlarını gösteren bir kesiti verilmiştir.



Şekil 1.1 Lastiğin kesiti (Rodgers ve Waddell, 2013)

Lastiğin yapısında radyal ve konvansiyonel güçlendiri olarak kullanılan farklı türdeki elyafların özellikleri ve performnsları Tablo 1.3'te gösterilmektedir.

Tablo 1.3. Çeşitli fiberlerin fiziksel ve mekanik özellikleri (Vollaro, 2011; W. B. Wennekes, 2008)

	Rayon	Poliamit 6	Poliamit 6,6	Poliester	Aramid
Yoğunluk (kg/cm^3)	1520	1140	1140	1380	1440
Nem içeriği (%)	12-14	4	4	0,4	1,2-7
Bozunma sıcaklığı (°C)	210	-	-	-	500
Erime sıcaklığı (°C)	-	220	255	285	-
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	-	50	57	69	>300
E-Modülü (cN/tex)	600-800	300	500	850	4000
Çekme dayanımı (MPa)	685-850	850	850	1100	2750

1.1. Doğal Kauçuk (NR)

Sentetik olmayan tek doğal elastomer doğal kauçuktur (NR). NR'nin temel monomeri *cis*-1,4-izoprendir. NR Tayland, Endonezya, Malezya ve Hindistan gibi tropik iklim kuşağına sahip olan ülkelerde yetişen *Hevea Bbrasiliensis* ağacından elde edilir. Kauçuk ağacının kabuğunun özel bıçaklarla yarılarak elde edilen süt görünüşlü sıvının kaplarda toplanması sonucu elde edilir. Bileşiminde % 36- 40 arasında toplam katı madde içermektedir. Bunun dışındakiler proteinli, reçineli, şekerli maddeler ve küldür. Farklı yöntemler ile saflığı arttırılıp kirliliği düşürülmektedir. NR sahip olduğu benzersiz özelliklerinden dolayı neredeyse ticari tüm kauçuk ürünlerinde kullanılmaktadır. Esnek zincir omurgasından ve zayıf moleküller arası etkileşimlerden dolayı yaklaşık -73°C camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahiptir. Doğal kauçuktan istenilen özelliklerin elde edilebilmesi amacıyla, doğal kauçuk; yağlar, dolgular, çapraz bağlayıcı ajanlar, ve proses kolaylaştırıcılar ile harmanlanmaktadır (Savran H, 2001).

Ortalama molekül ağırlığı 200000 – 1000000 arasında değişen doğal kauçuk, kimyasal olarak %99,9 *cis*-1-4 poliizoprenden oluşmaktadır. Yapısında bulunan çift bağlar sayesinde kükürt ile vulkanize edilebilmektedir. Ancak doymamış yapısı nedeni ile oksijen varlığında polimer zinciri kopmalarını engellemek için antioksidant ve antiozonant ile birlikte kullanılmaktadır (Hoffman W, 1989).

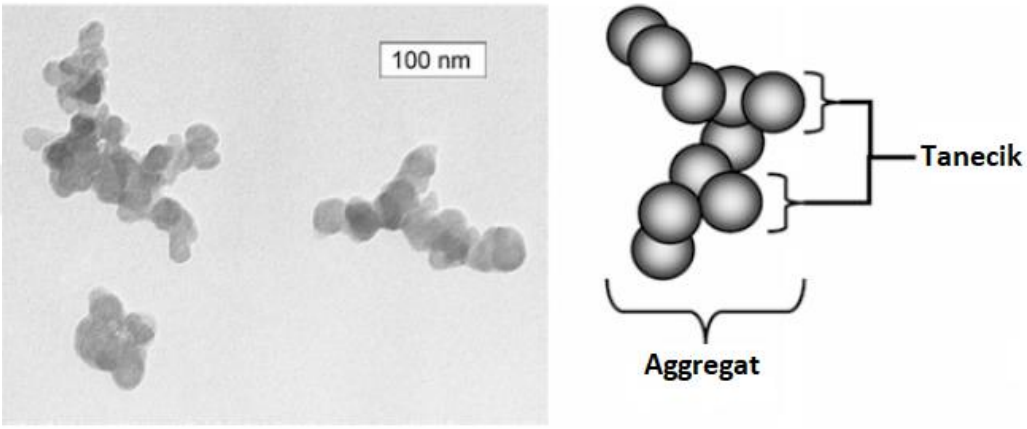
Doğal kauçuğun aşınma ve yırtılma dayanımı ve elektriksel direncinin oldukça yüksek olmasının yanında asitlere, alkalilere ve alkol gibi kimyasallara karşı yüksek bir kimyasal dirence sahiptir. Ayrıca, yüksek dinamik özellikler, düşük kalıcı deformasyon, yüksek elastikiyet özellikler ve şok emici özellikler sergilemektedir. Ancak, ana zincirinde bulunan çift bağların reaktivitesinden dolayı NR degrade olmaya karşı oldukça hassastır. Bu durum, ozon, ışık, nem, radyasyon ve ısı gibi çevresel etmenlere karşı oldukça zayıf direnç göstermesine neden olmaktadır. Bununla birlikte, yüksek olan molekül kütlesi nedeniyle kauçuk karışımı hazırlama ve işlemede güçlüklere ve depolama sırasında sertleşme gibi dezavantajlara sahiptir (Savran H, 2001). Bu nedenle, NR işlenmeden önce işlenebilirliğini kolaylaştırmak için miller arasından geçirilerek mastikasyon adı verilen ve NR'nin viskozitesinin düşürüldüğü bir işleme tabi tutulmaktadır. Ayrıca, mastikasyon işlemi sonucunda NR zincirlerinin tekrar bir araya gelmesinin önlenmesi amacıyla peptizer adı verilen kimyasallar kullanılmaktadır (Kodal M. vd. 2019, Lee S.Y. vd., 1997, Visakh P.M. vd., 2013).

Üretim yöntemleri, işlemleri, kirlilikleri ve üretilen bölgeye göre birçok çeşidi olan doğal kauçuğun endüstriyel olarak en çok kullanılan tipleri preslenmiş balyalar halinde satılan Teknik olarak spesifikleştirilmiş kauçuk (TSR) grubundaki malzemelerdir. TSR grubundaki malzemelere örnek olarak, Standardize edilmiş Malezya kauçuğu (SMR), Standardize edilmiş Endonezya kauçuğu (SIR) ve Standardize edilmiş Vietnam kauçuğu (SVR) verilebilir (Hoffman W, 1989). Dünya genelinde üretilen doğal kauçuğun üçte ikisi araç lastiği imalatında kullanılmaktadır. Radyal lastiklerde yaklaşık 21 kg, konvansiyonel kamyon lastiklerinde ise yaklaşık 9 kg NR kullanılmaktadır. Araç lastiği imalatı dışında, taşıma bantlarında, ayakkabı tabanlarında, kablo imalatında, otomotiv parçalarında (contalar, ön cam silecekleri ve paspaslar gibi), ses ve şok absorbe edici olarak amortisörlerde, yer döşemelerinde, eldivenler, balonlar ve biberon nipellerinde kullanımaktadır (Kodal M. vd. 2019, Razak J.A. vd., 2015).

1.2. Karbon Karası (CB)

Dünyada üretimi yapılan karbon siyahlarının %95'i kauçuk sanayisi için kullanılmaktadır ve yıllık yaklaşık 5 milyon metrik ton karbon karası tüketilmektedir. Kauçuk karışımlarına eklenerek, polimer zincirleri ile fiziksel bağlar oluşturarak

malzemeyi takviye eder, modül ve sertlik değerlerini arttırır. Metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmi yanması veya ısıl bozunması sonucunda elde edilmektedir. Aggregalar adı verilen küresel yapıda olan parçacıkların kolloid olarak birbirine yapışması sonucu oluşan agglomeratlar içermektedir (Şekil 1.2). Aggregat boyutları 100 – 800 A° arasında değişiklik göstermektedir. Bir karbon karasının tanecik boyutu 10 – 40 nm arasında değişmektedir ve elektron mikroskopu ile ölçülebilmektedir (Kodal M., Ozkoc G., 2013).



Şekil 1.2. Karbon karası aggregatlarının TEM görüntüsü (Rodgers B., 2004)

Karbon siyahları üretim yöntemlerine göre U.S. War Production Board tarafından 1943 yılında "F" Furnace Black (fırın siyahları), "C": Channel blacks (kanal siyahları), "T": Thermal blacks (termal siyahlar) şeklinde sınıflandırılmıştır (Hoffman W., 1989). Bunlardan en temel olan ve kauçuk sanayisinde en çok kullanılan fırın siyahları; ön ısıtmadan geçen hidrokarbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200- 1600 °C'lerde yakılması ile elde edilmektedir. Yakılan ürün önce filtrelenir, sonrasında uçucu gazlardan arındırıldıktan sonra kurutulmaktadır. Fırın karalarının tanecik boyutları 18-85 nanometre arasında değişmektedir. En çok kullanılan karbon siyahları ASTM isimlendirmeleri ve bazı özellikleri Tablo 1.4'de verilmiştir.

Tablo 1.4. Çeşitli karbon siyahları isimleri ve özellikleri

ASTM Sınıfı	Tane Büyüklüğü (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)
N220 (ISAF)	20-25	110-140
N330 (HAF)	26-30	70-90
N550 (FEF)	40-48	36-52
N660 (GPF)	49-60	26-42
N762 (SRF)	61-100	17-33

1.3. Çinko Oksit

Çinko oksit kauçuk karışımlarında stearik asit ile birlikte kullanılarak aktivatör görevinde çalışmaktadır. Karışım içerisinde kükürt ve hızlandırıcılar ile bağlanarak aktif kompleks oluştururlar. Sonrasında kükürtün kauçuk zincirine bağlanmasını sağlayarak yapıdan ayrılırlar.

Dolgu maddesi olarak da kullanılabilen çinko oksit yüzey alanına göre aktif çinko oksit olarak da sınıflandırılabilir. Kauçuk karışımlarında genellikle 2-5 phr arasında kullanılmaktadır. Stearik asit ise çinko oksidin karışımdaki çözünürlüğünü arttırmak için kullanılmaktadır. Ticari olarak üretilen ve kullanılan çinko oksitlerin yüzey alanları 3-7 m^2/g olarak değişmektedir (Suchismita vd., 2007)

1.4. Proses Yağları

Kauçuk karışımların kolay karıştırılıp kalıplanması, karıştırma enerjisinden tasarruf, daha iyi fiziksel özellikler ve karışımların maliyetini düşürmek amacı ile proses yağları kullanılmaktadır. Karışıma eklenen proses yağları kimyasal olarak yapı ile bağlanmazlar. Polimer zincirleri arasına girerek hem zincir hareketliliğini arttırırken zincirler arasında boşluklar oluşmasını bu sayede de dolguların dağılımının kolaylaşmasını sağlamaktadırlar.

Kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan 3 tip proses yağı vardır. Bunlar; parafinik, naftanik ve aromatik yağlardır. Kauçuk karışımlarında proses yağı seçiminde yağın kauçuk ile molekül yapılarının benzer olması, polaritesi, kirleticiliği (renk verme özelliği), doymamışlık derecesi ve ücreti dikkate alınmalıdır. (Hoffman W., 1989). Mineral proses yağlarının bileşimleri Tablo 1.5'de verilmiştir.

Tablo 1.5. Mineral proses yağları ve karakteristik içerikleri (Hoffman W., 1989).

	% parafinik	% naftanik	% aromatik
Parafinik yağ	60-74	20-35	0-10
Naftanik yağ	35-45	30-45	10-30
Aromatik yağ	20-35	20-40	35-50

1.5. Hızlandırıcılar

Vulkanizasyon aşamasında kauçuk harmanlarının çapraz bağlanma reaksiyon hızını artırmak için hızlandırıcılar kullanılmaktadır. Bunun sonucunda seçilen hızlandırıcıya göre göreceli olarak pişirme enerji ve süresinde verimlilik sağlanmaktadır. Vulkanizatın dinamik ve mekanik özellikleri ve vulkanizasyon başlangıcı ve devamı farklı tip hızlandırıcıların kombinasyonlarının kullanılması ile iyileştirilebilmektedir. (Mark vd., 2005). Bunların dışında kükürt ve hızlandırıcı oranlarını değiştirerek vulkanizatın ısıl ve yaşlanma dayanımlarında optimum iyileşme sağlanabilmektedir. (Savran H, 2001). Tablo 1.6'da en yaygın kullanılan hızlandırıcı tipleri ve hızları verilmiştir.

Üründen beklenen fiziksel ve mekanik özellikler, karışımda yer alan kauçuk tipleri, karışımın raf ömrü, hızlandırıcının karışım içerisindeki çözünürlüğü, işleme koşulları, ön pişme (scorch) güvenliği, beklenen pişme hızı gibi bilgiler göz önüne alınarak hızlandırıcı seçimi yapılmalıdır. (Savran H, 2001).

Tablo 1.6. Kauçuk endüstrisinde kullanılan hızlandırıcı çeşitleri

Hızlandırıcı Hızı	**Hızlandırıcı Tipi**	**Örnek**
(Ultra hızlandırıcı)	Dithio Karbomat Hızlandırıcılar	Çinko dietil karbamat (ZDEC) Çinko dibütil karbamat (ZDBC) Çinko dimetil karbamat (ZDMC) Çinko dibenzil karbamat (ZBEC)
	Ksantatlar	Çinko isopropil zantat (ZIX) Çinko bütil zantat (ZBX)
	Thiuramlar	Tetrametil tiuram monosülfit (TMTM) Tetrametil tiuram disülfit (TMTD) Tetraetil tiuram disülfit (TETD)
Orta Hızlı (Yarı ultra hızlandırıcılar)	Merkaptolar	Merkapto benzo tiazol (MBT) Benzo tiazol disülfit (MBTS) Çinko merkapto benzo tiazol (ZMBT)
	Sülfanamidler	Sikloheksil benzotiazol sülfenamid (CBS) Terbütil benzotiazol sülfenamid (TBBS)
Yavaş Hızlandırıcılar	Aldehid Aminler	Hekzametilen tetramin (HEXA)
	Guanidinler	Difenil guanidin (DPG) Diortotolil guanidin (DOTG)

1.6. Reçine

Kauçuk karışımlarında birçok farklı amaç ile kullanılan reçine mevcuttur. Özellikle lastik sektöründe homojenleştirici ve yapışkanlık için kullanılan reçinelerin yanı sıra çapraz bağlama ajanı olarak da kullanılan reçineler mevcuttur. Fenolik, cumaron indene, C9 ve C5 tipi hidrokarbon, novalak ve resorsinol formaldehit reçineler kauçuk sektöründe kullanılan en yaygın reçine türleridir.

Tiplerine göre reçineler kauçuk karışımlarında matrise van der Waals, hidrojen bağı ya da kimyasal olarak bağlanabilmektedir. Kimyasal bağlanma olması durumunda, reçineler çapraz bağlanmaya katılarak vulkanizatın mekanik ve dinamik özelliklerini iyileştirebilmektedirler. Hidrojen bağları da taşıma gücü (handling strength veya green strength) özelliğini iyileştirip malzemeye yapışkanlık özelliği sağlamaktadır. (Ram Charan Company, 2012)

1.7. Kükürt

Kükürtün kauçuk harmanlarındaki önemi 1839 yılında Charles Goodyear tarafından doğal kauçuğa kükürt eklediğinde elastikiyetini, sertliğini ve sağlamlığını yüksek oranda arttırabildiğini keşfetmesinden sonra başlamıştır. Kükürtün kauçuk zincirleri arasına girerek çapraz bağlanma işlemini sağlaması olayına vulkanizasyon adı verilmektedir.

Kükürt molekülü 8'li halkasal yapılı kükürt atomundan meydana gelmektedir. Vulkanizasyon sırasında ısının artması ile 8'li kükürt bağı açılmakta ve kükürt atomu ya da atomları kauçuk zincirleri arasında bir köprü oluşturarak kauçuk zincirleri çapraz bağlamaktadır. Bu da vulkanizatın veya başka bir ifadeyle pişmiş hamurun daha elastik yapıya sahip olmasını sağladığı gibi mekanik, fiziksel, yaşlanma ve dinamik özelliklerini iyileştirmektedir.

Kükürtün tek başına kullanımında vulkanizasyon hızı çok uzun olduğu için hızlandırıcı ve aktivatörler ile kullanılmaktadır. Farklı hızlandırıcı oranları ile vulkanizasyon hızı ve vulkanizat özellikleri geliştirilip, istenen seviyeye çekilebilmektedir. Tablo 1.7'de kükürtle yapılan vulkanizasyon sistemleri verilmiştir.

Tablo 1.7. Kükürt vulkanizasyon çeşitleri

Sistem	Kükürt oranı (phr)	Hızlandırıcı oranı (phr)
Konvansiyonel vulkanizasyon (CV)	2-3	1-0,5
Yarı-etkili vulkanizasyon (semi-EV)	1-2	2,5-1
Etkili vulkanizasyon (EV)	0-1	6-2

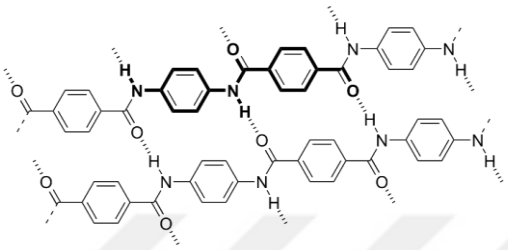
Oluşan çapraz bağların tipi kullanılan vulkanizasyon tipine bağlıdır. Her bir sistem için elde edilebilecek çapraz bağların tipi, dağılımı ve miktarı farklılık göstermektedir. Bu durum, elde edilen nihai ürünün özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. İstenmeyen çapraz bağların oluşmaması için vulkanizasyon sıcaklığı ve pişirici sistem seçimi önem arz etmektedir. Halkalı kükürt bağı, asılı çoklu kükürt bağı gibi çapraz bağlar yapıda zayıf noktalar oluşturmakta ve vulkanizatın özelliklerinin düşmesine neden olmaktadır (Savran H, 2001).

1.8. Takviye Edici Elyaflar

Kauçuk sistemlerinde en sık kullanılan güçlendirici malzemelerin başında tekstil elyaflar gelmektedir. Elyaflar yük transfer bölgeleri gibi malzemeyi dış etkenlerden koruyan ve matris içindeki ana yükü taşıyan takviye elamanlardır. Tekstil elyaflar araç lastiğini sadece güçlendirmekle kalmaz aynı zamanda tüm sürüş şartlarında lastiğin boyutsal kararlılığın korunmasını sağlarlar. Aramid, Poliester, Rayon ve Naylon 6,6 araç lastiği imalatında en sık kullanılan elyaf türleridir.

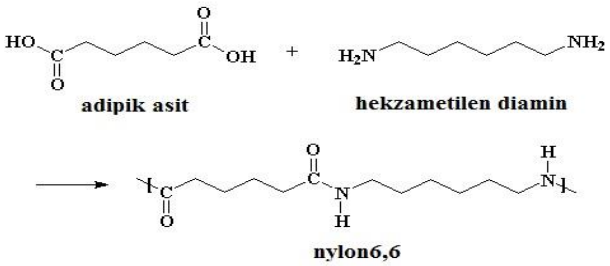
Aramid elyaf veya bir diğer ifadeyle Kevlar yüksek kristaliniteye sahip aromatik poliamit elyaflar grubunda yer alan bir elyaftır. Diğer takviye edici elyaflara ile kıyaslandığında en yüksek kopma dayanımına ve en düşük yoğunluğa sahip olan elyaftır. Endüstride en çok kullanılan Aramid elyaf, Kevlar olarak da bilinen ticari adıyla poli(p-fenilen teraftalamit)'dir. Aramid elyafın kimyasal yapısının %85'ini, aromatik halkaya bağlı konumda bulunan amid grupları oluşturur (Şekil 1.3). Aromatik halka ve amid grubu arasındaki bağlantılı zincir sayesinde, rijitliği iyileştirirken aynı zamanda diğer tekstil elyaflardan daha iyi kimyasal direnci ve ısıl kararlılık özelliklerini malzemeye kazandırır. Bu sayede Aramid elyafın bozunma sıcaklığı 550°C'lere kadar çıkmaktadır. Elyaflar hazırlanırken yönlendirme işlemi boyunca Aramid molekülleri filament ekseni yönünde yönlenmektedir. Diğer komşu moleküllerin arasında oluşturduğu zayıf hidrojen bağları da molekülleri elyaf ekseninden ayrılmalarını

engellemektedir. Bununla birlikte, yanal eksenlerde moleküller arasında bulunan van der Waals kuvvetleri mevcuttur. Elyaf bu kuvvetler sayesinde oldukça anizotropik bir yapıya sahip olur ve bu uzunlamasına oluşan yönlenme sayesinde mekanik ve fiziksel özellikler yanal eksenlere oranla daha yüksektir. Yüksek mekanik mukavemet ve modül gösteren Aramid elyaf, oldukça düşük termal iletkenliğe ve yüksek vibrasyon sönümleme katsayısına sahiptir (Levin M., 2007; Mallick PK., 2008)



Şekil 1.3. Aramid'in kimyasal yapısı

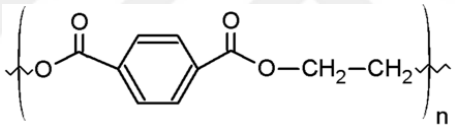
Bir diğer sentetik elyaf türü ise yapısında amit bağları bulunduran ve genel olarak "Nylon" adıyla bilinen poliamit elyaflardır. Du Pont de Nemours & Company tarafından 1938 yılında bulunmuştur. Nylon 3, Nylon 4, Nylon 6, Nylon 6,6 ve Nylon 6,10 gibi birçok çeşidi bulunmaktadır. Nylon 6,6 elyaf genellikle lastik kuşağın çevresinde veya üzerinde üst katman olarak kullanılmaktadır. Poliester elyaf ile kıyaslandığında kauçuğa yapışma özellikleri daha yüksektir. Yapısında bulunan hidrojen bağı sayesinde kuvvetli ikincil etkileşimlere sahiptir ve bundan dolayı erime sıcaklığı da oldukça yüksektir. Ayrıca, yüksek sürtünme direncine ve mukavemete sahip olmakla birlikte; halı, giyim, halat ve ip gibi birçok uygulama alanına da sahiptir. Nylon 6,6, poli(hekzametilen adipamid), hekzametilen diamin ve adipik asitin polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmektedir (Şekil 1.4) (Hoffman W., 1989).



Şekil 1.4. Nylon 6.6'nın elde ediliş reaksiyonu

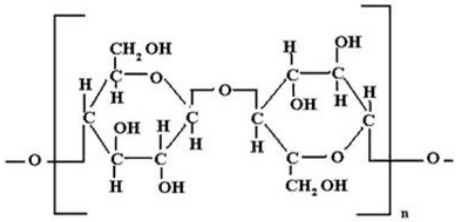
Poliester bir malzeme olan poli(etilen tereftalat) (PET), özellikle dünya çapında en yüksek hacimlerde üretilen sentetik elyaftır türüdür. PET, etilen glikol ve tereftalik asit

arasındaki kimyasal reaksiyon sonucunda elde edilmektedir. Poliester elyafın kimyasal yapısı Şekil 1.5'de gösterilmiştir (Reese G., 2003). Poli(bütilen tereftalat) (PBT); poli(etilen naftalat) (PEN); poli(propilen tereftalat) (PPT); termotropik poliester (sıvı kristalin polimer (LCP)) ve poli(laktik asit) (PLA) gibi diğer Poliesterler de ticari olarak elyaf formunda üretilmektedirler. Poliester elyaflar polimerik malzemeler için sıklıkla takviye edici ajan olarak kullanılmaktadırlar (Reese G., 2003, Scheirs J. 2003). Poliester elyaflar; giyim, endüstriyel kumaşlar, elektrik yalıtımı, bilgisayar ve kayıt bantları ve ev eşyaları gibi sektörün birçok alanında kullanılmaktadır. Poliester elyaflar yüksek çekme dayanımına ve yüksek modüle sahip olduğundan dolayı lastik için en önemli takviye edici malzemelerden biridir. Ancak, Poliester elyafların lastiklerde takviye edici bir ajan olarak kullanılmalarında iki büyük dezavantaj bulunmaktadır. Bunlardan birincisi, Poliester elyaf kimyasal olarak oldukça inert bir yapıya sahiptir ve bu yüzden diğer elyaflar ile karşılaştırıldığında ham kauçukla olan yapışma kuvveti oldukça düşüktür. Diğer dezavantaj oluşturan özelliği ise, ısı etkisiyle birlikte büzülmeye (shrinkage) uğramasıdır.



Şekil 1.5. PET'in kimyasal yapısı

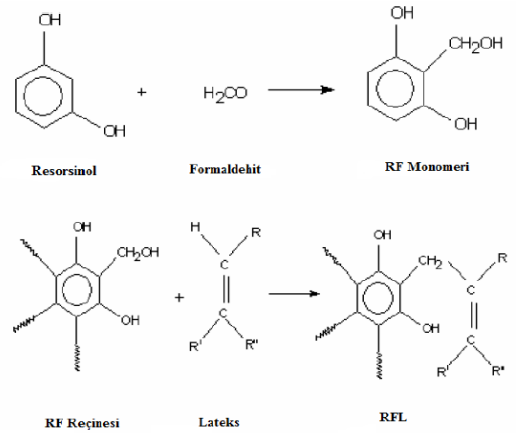
Rayon (selüloz asetat), üretilen ilk sentetik elyaftır ve kimyasal yapısı gereği pamuğa benzemektedir. Rayon elyaf aynı zamanda rejenere selüloz veya asetat elyaf olarak da bilinmektedir. Rayon elyafın yapısı selüloz moleküllerinin anhidroglukoz kısımlarından oluşmaktadır (Şekil 1.6). Endüstride kullanılan Rayon elyaf, pamuk linteri veya kâğıt hamuru (wood pulp) gibi oldukça yüksek selülozik kimyasal yapılardan oluşmaktadır. Rayon da Aramid elyafta olduğu gibi yüksek yönlenme derecesine sahiptir. Rayon elyafın kauçuklarla daha iyi yapışma göstermesi ve ısıl direncinin yüksek olması bu elyafın daha geniş alanlarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır. İçerdiği hidrofilik gruplardan Rayon'un neme karşı oldukça hassas olmasına sebep olmaktadır (Lewin M., 2007, Mallick PK., 2008, Wootton DB., 2001)



Şekil 1.6. Rayon'un kimyasal yapısı

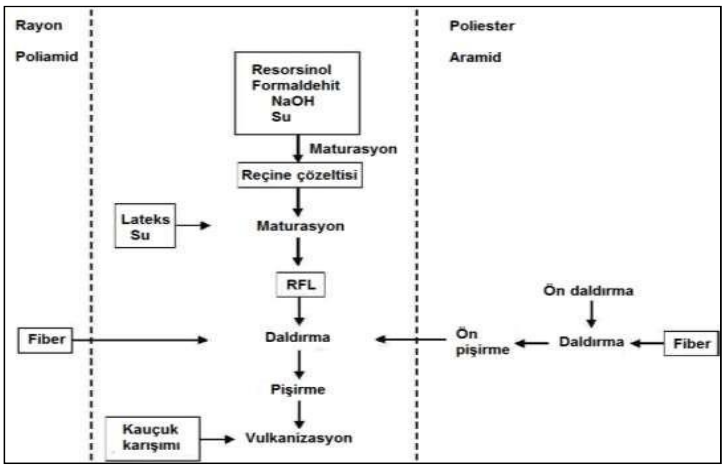
1.9. Resorsinol Formaldehit Lateks (RFL)

Tekstil elyafların çoğu kimyasal yapılarından dolayı oldukça polar yapıdadırlar. Doğal kauçuk ise apolar yapıdadır. Doğal kauçuk ve Poliester, Aramid, Rayon ve Nylon 6,6 gibi polar yapıda bulunan tekstil elyafların polarite farklılığı bileşenler arasında zayıf bir arayüzey etkileşimine sebep olmaktadır. Bileşenler arasındaki yapışma kuvvetini artırmak için yardımcı ajanlar kullanılmaktadır. 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. Tekstil elyafların kauçuk matris ile olan yapışmalarını iyileştirmek için, elyaflar pişirme işlemi öncesinde endüstriyel uygulamalarda resorsinol formaldehit lateks (RFL) kaplama işlemine tabi tutulmaktadırlar. RFL, lateksin ve resorsinol formaldehit reçinesinin emülsiyon halidir ve 1930'lu yıllarda endüstride kullanılmaya başlanmıştır. RFL çözeltisi iki aşamada hazırlanmaktadır; ilk aşamada, formaldehit ve sulu resorsinol çözeltisi karıştırılarak oda sıcaklığında bekletilir, sonrasında reçine çözeltisi lateks - su karışımına eklenir (Şekil 1.7) (Wennekes, 2008).



Şekil 1.7. RFL'in kimyasal yapısı

RFL; su, resorsinol ve formaldehitten oluşan çözelti içindeki lateks emülsiyonudur. Eğer lateks tek başına korda uygulanırsa, elyafın kendisiyle değil karışımdaki kauçuk matris ile etkileşime girmektedir. Bununla birlikte, lateks tabakası zayıf mekanik özelliklere sahiptir. Resorsinol ve formaldehit ilavesi ile polarite ve mekanik özellikler artmaktadır. RFL iki aşamada hazırlanmaktadır. İlk aşamada, oda sıcaklığında çok uzun bir sürede resorsinol ve formaldehit sulu çözeltisi olgunlaştırılır (maturasyon). NaOH ilavesi ile birlikte bu karışım bazik bir hal alır. Olgunlaşma prosesi esnasında, bir miktar kondenzasyon meydana gelir. İkinci aşamada, reçine çözeltisi lateks ve sudan oluşan karışıma ilave edilir. İstenilen RFL çözeltisini elde etmek için lateks ve su miktarı değiştirilebilir. RFL, tipik olarak kütlece yaklaşık %20 katı içermekte olup pH değeri 10 civarındadır (Gillberg vd., 1983; Rahrig, 1984) Literatürde, yüzeyi RFL çözeltisine daldırılarak kaplanmış güçlendirici kordlarla kauçuk matris arasındaki yapışma dayanımını inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar genel olarak, RFL'nin elyaf kordların kauçuk matrise yapışmasını artırdığını göstermektedir (Darwish vd., 2009; Darwish vd.,2000; Hamed ve Ruksakulpiwat, 2004; Iyengar ve Erickson, 1967; Jia ve Zhang, 2002; Job ve Joseph, 1999; Mukherjee vd., 1987; Shirazi ve Noordermeer, 2011; Shirazi vd., 2013b, 2013a).



Şekil 1.8. Çeşitli elyafların RFL ile muamele işleminin şematik gösterimi (Vollaro, 2011; Wennekes, 2008)

RFL'in yapısında bulunan lateks kısım, kauçuk matris ile etkileşime girerek vulkanizasyon esnasında reaktif bölgeleri oluşturur, resorsinol formaldehit kısmı ise polaritenin artmasını sağlayarak elyaf ile etkileşime girer. Endüstride en yaygın kullanılan lateks stiren-bütadien- vinilpridin latekstir. Uygulama sırasında elyaflar RFL çözeltisine daldırılırlar ve daldırma işlemi tamamlandıktan sonra kurutulurlar ve

ardından optimum gerekli olan sıcaklık ve zamanda pişirilirler. Şekil 1.8'de, elyafların RFL ile kaplanması işlemindeki yöntem gösterilmektedir (Wennekes, 2008, Aytaç A., 2007, Rodgers B., 2004).

RFL'in düşük viskozitesi sayesinde pişirme işleminden önce elyafın tüm yüzeyinin kaplanması sağlanırken, pişme işlemi tamamlandığında çözünmez hale gelir. Bu sayede üç boyutlu matrisi oluşturan RFL katmanı, elyafa gerekli olan ısıl ve yorulma dayanımı kazandırır (Gillberg vd., 1983).

RFL çözeltisi hazırlandıktan sonra, elyafların yüzeyinin RFL ile kaplaması aşamalı ve birçok faktörün göz önüne alınması gereken işlemler dizisidir. Bu faktörler arasında, elyaf yüzeyine kaplanan madde miktarı, elyaflar pişirme fırınından geçerken ön daldırma işlemi yapılıyorsa eğer (elyaf türüne bağlı olarak) ön daldırma pişirme sıcaklığı, RFL pişirme sıcaklığı, kord yüzeyindeki çekme kuvvetleri ve fırında kalma süresi sayılabilir. Bu parametrelerin tamamı her bir güçlendirici elyaf türüne, RFL türüne ve kullanılan kauçuk türüne göre optimize edilmelidir. Bunlara örnek olarak ise; formaldehit/reçine ve reçine/lateks oranının belirlenmesi, kauçuk lateks türü, asiditenin ayarlanması, pişme süresinin sıcaklığı ve süresinin ayarlanması, çevresel etmenler (nem gibi) gibi değişkenler örnek olarak verilebilir (Porter, 1992, 1993; Solomon, 1985; Takeyama ve Matsui, 1969). RFL'nin hazırlama aşamasından elyafların kaplama aşamasına kadar olan süreçler oldukça fazla uygulamanın yapıldığı pragmatik işlemlerden oluşmaktadır.

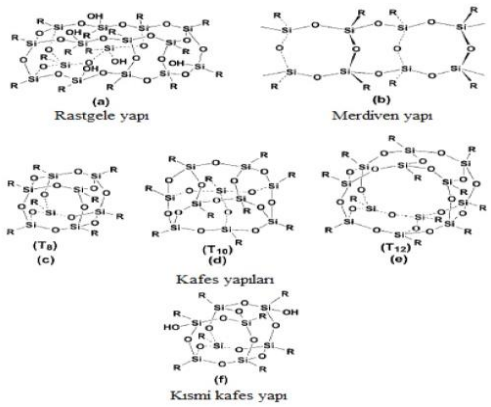
RFL'in yapısında bulunan formaldehit kısmı tüm canlılar için fazlasıyla toksiktir. Örneğin, % 37 formaldehit yüzdesine sahip 30 ml'lik bir solüsyona maruz kalınması bile ölümle sonuçlanabilmektedir. Solüsyon halindeki formaldehit çözeltisi oldukça aşındırıcıdır ve yutulduğunda özellikle gırtlak, yemek borusu ve mide gibi organlarda ciddi tahrişe neden olmaktadır (URL-1). Dünya genelinde Kanser Araştırma Ajansı (IARC) ve Çevre Koruma Ajansı (EPA) gibi birçok kuruluş RFL'yi kanserojen olarak nitelendirmektedirler. 2007'den bu yana Avrupa'da formaldehitin kullanımı kısıtlanmıştır (Cevahir N, 2013). Bu sebeple, RFL daldırma yöntemine muadil veya RFL'in içerdiği formaldehitin minimuma indirilmeye çalışıldığı çalışmaların sayısı hem akademi hem de endüstriyel çalışmalarda her geçen gün artmaktadır.

Yukarıda ifade edilen bilgilerden de anlaşılacağı üzere; RFL'nin çevreye olan zararlarına ek olarak, RFL çözeltisinin hazırlanma aşamasında çok sayıda kimyasal kullanılmakta ve bu işlemler uzun bir süreci kapsamaktadır. Bununla birlikte, RFL çözeltisi hazırlandığında elyaf yüzeylerinin RFL kaplanması işleminde birçok faktör göz önüne alınmalıdır. Özetle, elyaf yüzeyleri RFL ile kaplanırken ciddi çevresel problemler oluşturmaktadır ve aynı zamanda maliyetli ve zaman alıcı bir işlemdir.

1.10. Poli(Hedral Oligomerik Silseskuiokzan) (POSS)

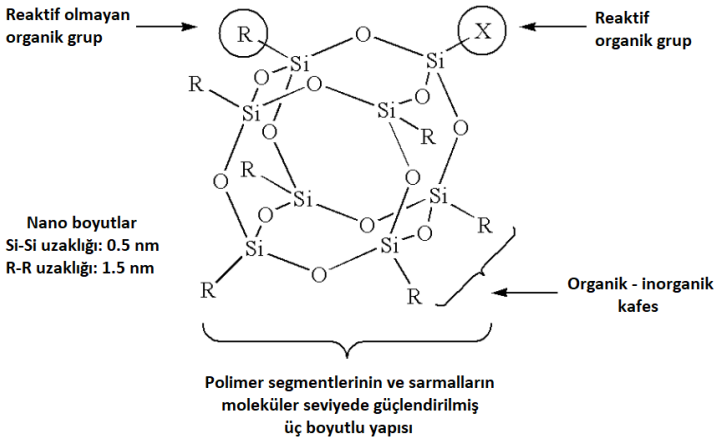
POSS'lar ampirik formülleri $RSiO_{1,5}$ olan halkalı yapılardır ve yan dallarda bulunan R grupları alkilen, arilen, hidrojen, alkil ya da bunların organofonksiyonel türevlerinden oluşmaktadır. Bu malzemeler; kafes, kısmi kafes, rastgele ve merdiven yapı gibi farklı yapılardan oluşabililmektedirler. Farklı silseskuiokzan yapıları Şekil 1.9'da gösterilmektedir (Li G., 2001)

POSS'lar molekül boyutları yaklaşık olarak 1–3 nm olan küresel şekile sahip, silikon (R_2SiO) ve silika (SiO_2) arasında, hibrit yapılardırlar. Ayrıca, herhangi bir POSS molekülü diğer standart dolguların aksine, biyolojik sistemler, yüzeyler veya polimerler ile uyum sağlayabildiği organik gruplar içermektedir. POSS'ların uç kısımlarına bağlı olan bu organik gruplar POSS'ların çözünürlüğünü ve uyumluluğunu belirlemektedir. Genel olarak kullanılan organik bileşiklerle kıyaslandığında toksik kimyasallar içermemeleri nedeniyle çevre dostu malzemelerdir ve kokusuzdurlar. Ayrıca, herhangi bir uçucu bileşik (VOC) içermemeleri de daha yaşanabilir bir çevre oluşturabilmeleri açısından önem arz eden bir başka avantaj içeren özelliklerindendir (Li G., 2001, Kuo SW., 2011, Koo JH., 2006).



Şekil 1.9. Farklı silseskuiokzan yapıları

POSS'lar oksijen ve silikondan oluşan inorganik kafes yapısına ve çok fonksiyonlu özelliklere sahiptirler. Bu inorganik gruplar, polimerik malzemelerin ısıl kararlılığını artırma ve de onları moleküler seviyede takviye etme yeteneğine sahiptirler. POSS'un kimyasal yapısı ve üzerinde bulunan organik fonksiyonel gruplar Şekil 1.10'da gösterilmektedir.



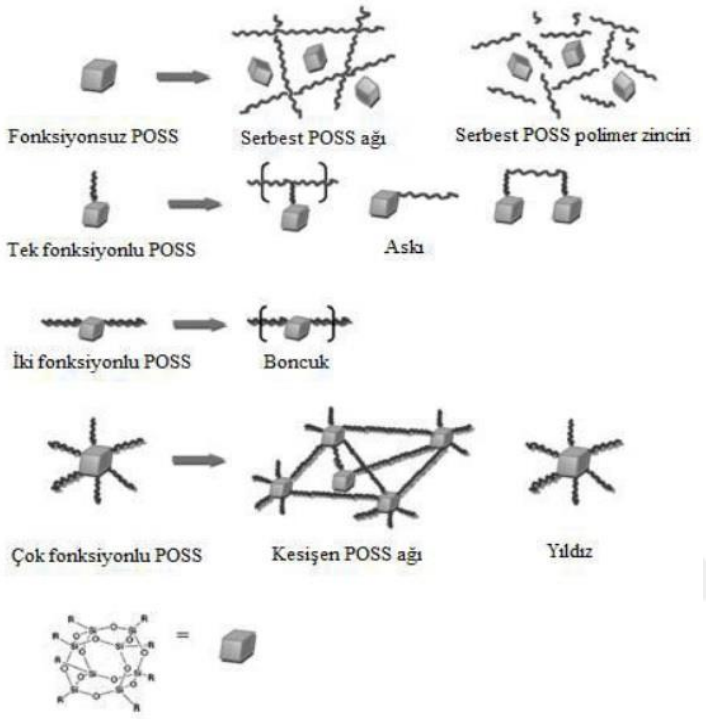
Şekil 1.10. POSS molekülünün kimyasal yapısı

POSS'un molekül yapısında bulunan Si atomları POSS'un rijit bir karaktere sahip olmasını sağlamaktadırlar. Yan dallarda bulunan R grupları ise genel olarak POSS'un polimerler ile beraber aynı ortamda kullanıldığında uyumluluğunu ve çözünürlüğünü belirler. Yine yan gruplarda bulunan reaktif organik X grupları ise POSS'un reaktivitesini belirlemektedir. Bu gruplar POSS türüne göre farklılık göstermektedirler. X grubu genellikle siyanat, hidroksil, asetat, olefin, peroksit, amin, metakrilat, karbonat, epoksi, sülfonilklorür, karbonilklorür ve izosiyanat olabilirler. R grubu ise genellikle hidrojen, siloksi, halkalı, aromatik ya da lineer alifatik gruplardan oluşmaktadır (Lichtenhan IJD. Ve Juan S., 2005). Reaktif grupların fonksiyonelliği ise; hidrosilasyon, sülfonasyon, eterifikasyon, kondenzasyon, imidasyon, aminasyon ve esterifikasyon, gibi reaksiyonlar üzerinden belirlenir (Fina A. Vd., 2006).

POSS'lar genellikle sol-jel yöntemiyle ve kondenzasyon reaksiyonu ile $XSiY_3$ monomerinden sentezlenmektedir. Burada X metil, fenil ya da vinil gibi kimyasal olarak kararlı maddeyi temsil etmektedir. Y ise klorür, hidroksil veya alkoksil gibi yüksek reaktiflik gösteren kısmı göstermektedir. POSS'un genel sentez reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (Kuo SW., 2011, Fina A. Vd., 2006, Schwab JJ., Lichtenhan JD., 1998).

$$NXSiY_3 + 1{,}5nH_2O \rightarrow (XSiO_{1,5})n + 3nHY \quad (1{,}1)$$

POSS taneciklerinin matris içindeki dağılımı ve boyutu moleküllerin şekline ve birbirleri ile etkileşim kuvvetine bağlı olarak değişir. Bu parçacıklar; polimerizasyon, yüzeye bağlama ve aşılama gibi farklı yöntemler ile ana matrise bağlanabilmektedirler. Çeşitli polimer/POSS nanokompozitleri Şekil 1.11'de gösterilmektedir (Kuo SW., 2011, Koo JH., 2006).



Şekil 1.11. Çeşitli polimer/POSS nanokompozit yapıları

Eğer polimer matris ile uyumlu POSS molekülleri seçilirse POSS'lar moleküler seviyede polimer matris içinde dağıtılabilirler ve polimerlerin ısıl, mekanik ve reolojik özelliklerinin önemli derecede iyileştirebilirler. POSS'lar molkeül kütlelerine bağlı olarak katı veya sıvı halde bulunabilirler. Toz formunda olanlar genelde 1-100 μm aralığında değişen tanecik boyutuna sahiptirler. Bununla birlikte, polimer matris içinde dağıtıldıklarında kayma kuvvetlilerinin etkisi ile nano boyutlara getirilebilmektedirler. Bu durum sağlandığında nano boyuttaki şekilleri sayesinde polimer zincirlerinin hareketliliğini kontrol ederek takviye edildikleri matrise eşsiz özellikler sağlarlar. Bununla birlikte, polimer matrisle uyumlu olan POSS nanotaneciklerinin kullanımı, son ürünün kullanım sıcaklığını, mekanik özelliklerini ve oksidasyon direncini iyileştirme potansiyeli bulunmaktadır (Li G., 2001, Koo JH., 2006, Philips SH vd., 2004). Ayrıca, POSS'lar bir çekirdeklenme ajanı gibi davranarak kristallenme

yeteneği olan polimerlerin kristalizasyon hızını artırmalarının yanında (Kodal M., 2015) polimer sistemleri için uygun POSS'ların seçilmesi durumunda polimerlerin ağ yapısına katılarak çapraz bap yoğunluğunu artırabilirler (Lipinska M., Zaborski M., 2017).

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında, maliyetli, toksik ve zaman alıcı olması sebebiyle çevre kirliliğine sebep olan RFL daldırma yöntemini elimine etme potansiyeli bulunan, tümüyle çevre dostu ve polimerik kordlar ile kauçuk matris yapışmasını artırma özelliği olan yeni nesil bir inorganik/organik hibrit nanoparaçacık olan POSS molekülleri kullanılmıştır. Bu noktadan yola çıkarak, takviye edici elyaflara yapışma özelliği iyileştirilmiş ve ısıl kararlılığı arttırılmış doğal kauçuk formülasyonları geliştirilmiştir. POSS türleri seçilirken yan dallarında bulunan çift bağlar sayesinde doğal kauçuğun çapraz bağlanma reaksiyonuna kimyasal bağlar ile katılabilecek ve ayrıca sahip oldukları reaktif gruplar sayesinde polimerik kordlar ve doğal kauçuk hamurları arasında arayüzey yapışmasını artırabilme potansiyeli olanlar göz önüne alınmıştır. Bu amaçla, yüksek lisans tez çalışması kapsamında oktamaleamik asit-POSS ve akrilik-POSS kullanılmıştır. POSS'lar hamur hazırlama aşamasında diğer kimyasallarla birlikte direk sisteme ilave edilebildiği için, RFL kaplama yönteminde kullanılan ek daldırma prosesi tamamen kaldırılmış olacak ve böylece, çevre dostu toksik olmayan ürünler elde edilebileceği gibi, maliyetten ve zamandan da ciddi kazançlar sağlanmıştır.

1.11. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde NR harmanlarının hazırlanmasında kullanılan yöntemler ve harmanlar hazırlandıktan sonra mekanik, ısıl, dinamik-mekanik, reolojik ve morfolojik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir.

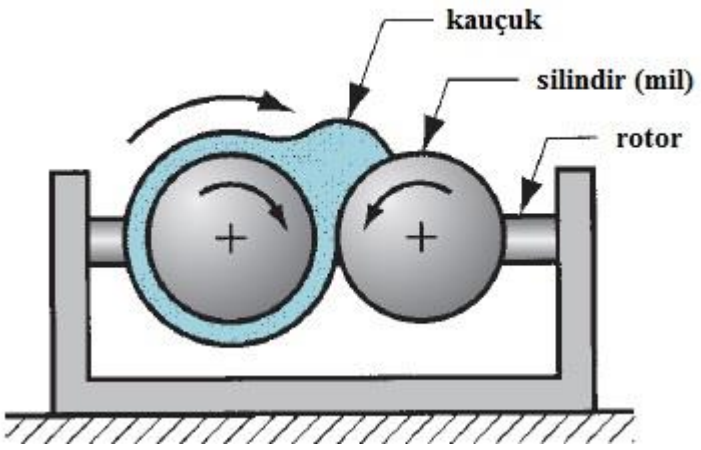
1.11.1. Numune üretiminde kullanılan teknikler

Bu bölümde yüksek lisans tez çalışması kapsamında kauçuk hamurlarını hazırlamak için kullanılan cihazlar hakkında bilgiler verilmiştir.

1.11.1.1. Çift silindirli mil

Çift silindirli mil, kauçukların ve diğer malzemelerin (örneğin, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, koruyucular, aktivatörler, vulkanize edici ajanlar ve diğer katkı maddeleri) birlikte karışmasını sağlamaktadır. Hamurları karıştırma esnasında çift silindirli mil hamurların aşırı ısınmasını engellemek için su ile soğutulmalı ve 1.2:1 ila 1.4:1 dönme oranları kullanılmalıdır.

İç karıştırıcılar ise (banbury), üretim maliyetlerinden ve işgücünden tasarruf etmek için daha büyük ölçeklerde hamurların üretimi için endüstride ticari olarak oldukça fazla kullanılmaktadırlar (Stephn R., Thomas S., 2010, White J. vd., 2009). Şekil 1.12'de çift silindirli açık milin şematik gösterimi bulunmaktadır (Groover MP., 2010). Kauçuk hamuru karıştırmak için, ham hamura eklenen bileşikler emülsiyon veya dispersiyon formunda olmalıdır (Stephn R., Thomas S., 2010)

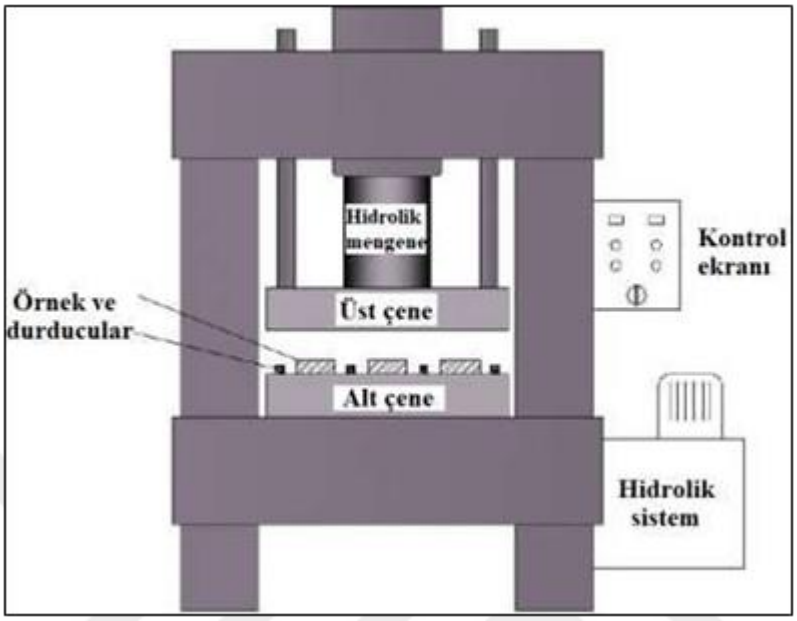


Şekil 1.12. Çift silindirli mil

1.11.1.2. Sıcak pres

Hidrolik sıcak pres (Şekil 1.13) hem kalıpta şekil verme işlemi hem de ısı ile kauçukların çapraz bağlaması amacıyla kullanılan bir ekipmandır. Tüm polimerik (elastomerler, termosetler ve termoplastikler) malzemeler için sıcak pres kullanılabilmektedir. Elastomerlerde vulkanizasyon bir başka ifadeyle çapraz bağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi için sıklıkla kullanılmaktadır. Numune pişirilmeden önce, kalıplar pişirme sıcaklığına kadar getirilir ve sıcaklık sabitlendiğinde kauçuk numune plakaların arasına yerleştirilir. Pişirme süresi boyunca kalıplara belirlenen basınç uygulanır. Pişirme işlemi tamamlandığında kalıptan

çıkarılan örnek sıcak olmayan su içine konularak ya da soğuk bir yüzeyin üzerine konularak pişme sıcaklığından oda sıcaklığına gelmesi sağlanır (Brüning K., 2014, Brown R., 1999).



Şekil 1.13. Hidrolik sıcak pres

1.11.2. Karakterizasyon yöntemleri

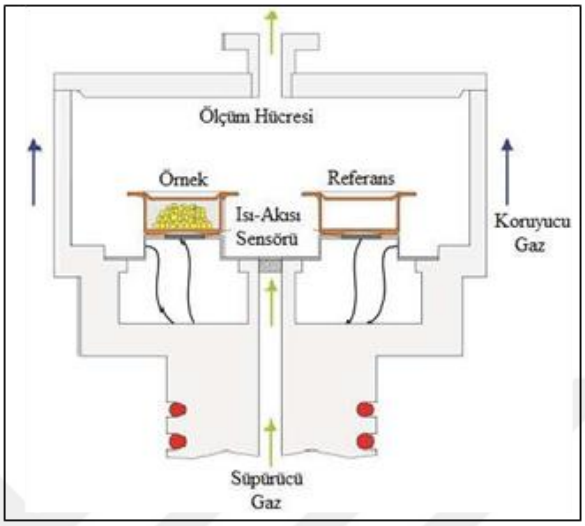
Bu bölümde, tez çalışması kapsamında çalışılan NR temelli kauçuk hamurların karakterizasyonunda kullanılan tüm cihazlar hakkında genel bilgi ve açıklamalar verilmiştir.

1.11.2.1 Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı, sıcaklıkla birlikte ısı kapasitesinin (C_p) değişimini test edilecek numune ve referans arasında kontrollü bir sıcaklık taraması şeklinde inceleyen bir ısıl analiz yöntemidir. DSC ile malzemelerin entalpi değişimleri (ΔH), erime sıcaklıkları (T_m), camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), kristalizasyon sıcaklıkları (T_c), çapraz bağlanma sıcaklıkları ($T_ç$) ve yüzde kristaliniteleri ($\%X_c$) belirlenebilmektedir (Chartoff RP., Sircar AK., 2005, Höhne GWH. Vd., 2003).

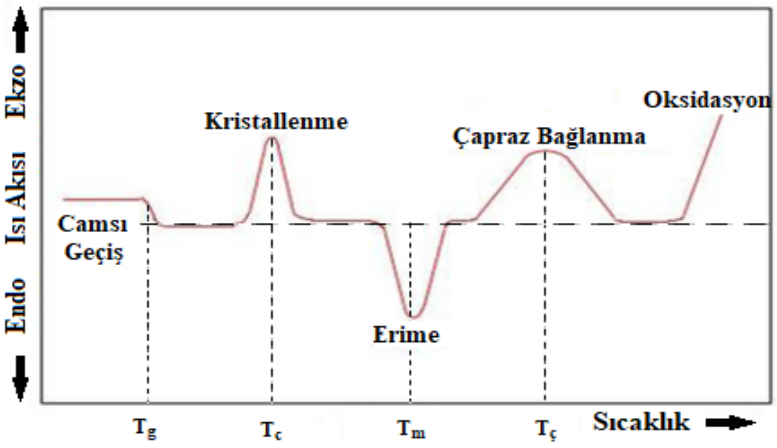
Bir DSC hücresinin iç tasarımı Şekil 1.14'de verilmiştir. DSC'de ağırlığı bilinen numunenin konulduğu hazne ve boş alüminyum aparatın (DSC pan) konulduğu referans haznesi olmak üzere iki farklı hazne vardır. Bu iki hazne eşzamanlı olarak

istenilen sıcaklığa, farklı ısıtma hızlarında ısıtılır ve/veya soğutulur. Referans ve örnek arasında oluşan sıcaklık farkı, test numunesinin bulunduğu taraftaki ısıtıcı hazneye daha az veya daha fazla ısı uygulanarak giderilmeye çalışılır (j.A.N., 2003).



Şekil 1.14. DSC hücresinin kesit alanı

Analiz esnasında örneğin olduğu hazneye aktarılan ısı referansa aktarılan ısı akısından fazla ise cihazda (endotermik) pozitif bir eğri elde edilir. Daha az ısı akısı olduğunda ise (ekzotermik), negatif yönde bir eğri elde edilir (j.A.N., 2003). DSC termogramından elde edilen genel ısıl geçişler Şekil 1.15'de gösterilmiştir.

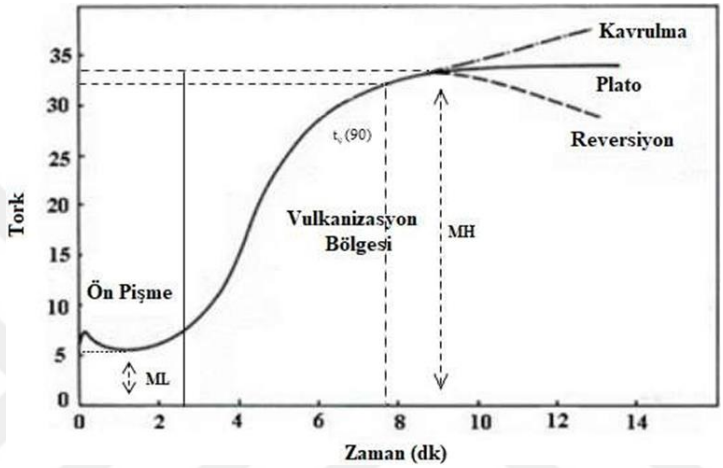


Şekil 1.15. DSC termogramından elde edilen termal geçişler

1.11.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR)

Kauçuk karışımlarının genel pişme sürelerinin belirlenebilmesi için hareketli kalıp reometresi kullanılır (MDR). Yapılan reometre testleri sonucunda örneklere ait

standart pişme grafikleri elde edilir. Reometre cihazı, kauçuk karışımının pişirme anındaki akma davranışını torkmetre yardımıyla ölçerek eş zamanlı reometre eğrisi veren ve test edilen kauçuğun pişme karakteristiklerinin anlaşılmasını sağlayan bir cihazdır. MDR cihazı test numunesine istenen basınç ve sıcaklıkta salınım gerilimi uygulayarak, vulkanizasyonun artışına bağlı olarak cihazın ölçtüğü tork değerindeki (dönme momentindeki) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir (Uzan G., 2013) Standart bir pişme grafiği Şekil 1.16'da gösterilmektedir.



Şekil 1.16. Standart pişme eğrisi

Pişme grafiğinden gözlemlenen minimum tork değeri (ML), direk olarak karışımın viskozitesiyle ilgilidir. Bu hamurun işlenebilirliğiyle ilgili olarak yorum yapabilmemize olanak sağlar. Zamanla sıcaklık ve basıncın etkisiyle kauçuk örnek vulkanize olmaya başlar ve örnek piştikçe cihazda ölçülen tork değeri yükselir. t_{S2} değeri ise örneğin ön pişme (scorch) süresini gösterir. Eğrinin platoya ulaştığı an pişmenin tamamlandığını veya bir diğer ifadeyle çapraz bağlanma reaksiyonunun tamamlandığını gösterir. Bu plato bölgesi karışımın maksimum çapraz bağlı olduğu tork değerini (MH) gösterir. Bu aşamadan sonra üç durum ortaya çıkmaktadır. Birincisi numune uzun süre ısıtılmaya devam edildiğinde reversiyon eğrisi meydana gözlemlenmektedir. Bu durum gerçekleştiğinde zincir kırılmaları veya çapraz bağların kırılmaları daha baskın hale gelir ve karışım maksimum torka ulaştıktan sonra eğride düşüş gözlemlenir. İkinci ise eğride bir değişikli olmayıp uzun süre düz devam eder. Bu durum malzemenin ısıya karşı olan direncini bir göstergesidir. Üçüncüsü ise kükürtlü veya peroksitli pişirici sistemlerde platodan sonra teste devam edilirse aşırı pişme (marching cure) olarak tanımlanan torktaki artış eğrinin yukarı yönde devam

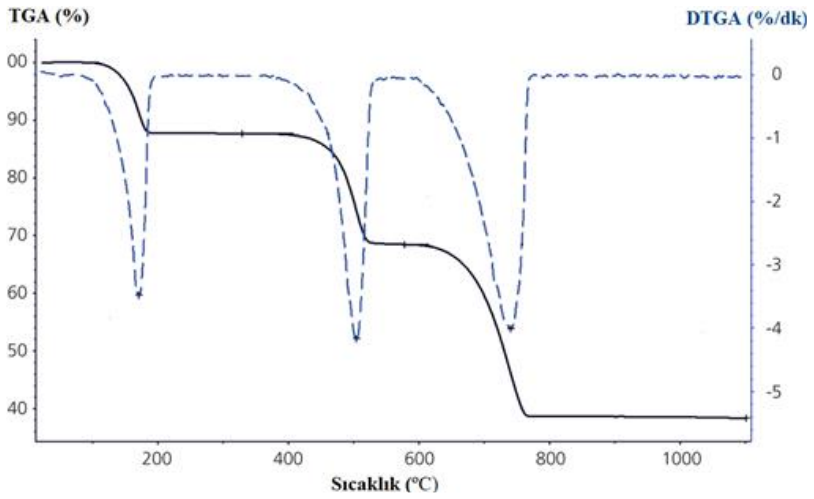
etmesiyle gözlemlenmektedir. Bu durum, polisülfidik kükürt bağlarının varlığını göstermektedir. Artan pişme süresiyle birlikte bu bağlar kırılarak yerine monosülfidik yani daha kısa olan çapraz bağlar oluşabilir. Dolayısıyla vulkanizattaki çapraz bağlı ağ yapısı ve modül artar (Gent AN., 2012).

Test sonunda t_{100} olarak adlandırılan %100 çapraz bağlanmanın gerçekleştiği MH değerine kadar geçen süre test örneğinin pişme süresidir. Örnekler daha sonrasında belirlenen bu sürelerde pişirilerek test numuneleri hazırlanır.

1.11.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termo gravimetrik analiz yöntemi (TGA), malzemenin kontrollü olarak ısıtılması esnasındaki ağırlık kaybının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülerek gözlemlendiği bir tekniktir (Xantos M., Todd DB., 2005). Sabit hızda (sıcaklık/zaman) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak veya sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu (statik termogravimetri veya izotermal) olarak TGA testinde örneğin ağırlık kaybı iki şekilde ölçülür (Wunderlich B., 2005). Genel olarak TGA malzemelerin ısıl kararlılıklarının değerlendirilmesinde, kompozisyonun analizinde ve dekompozisyon modelleri kullanılarak polimerleri tanıma ve yorumlama amacıyla kullanılır (j.A.N., 2003).

TGA'da analizi yapılacak olan test numunesi fırın içindeki hassas teraziye (microbalance) yerleştirilir. Ardından fırın kontrollü olarak ısıtılmaya başlanır. Sıcaklık artışıyla birlikte örnekte meydana gelen ağırlık kaybı anlık olarak bilgisayara kaydedilir (j.A.N., 2003).



Şekil 1.17. TGA termogramı

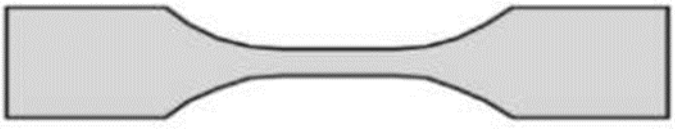
Analizin sonunda test örneğinin TGA termogramı elde edilir. Test sonunda elde edilen bu TGA termogramı ısıl bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık ve ek olarak malzemenin bozunma hızı hakkında bize kantitatif bilgiler sunar. Klasik bir TGA termogramında, örnekteki bozunma reaksiyonlarından kaynaklanan ağırlık kayıpları görülebilmektedir (Şekil 1.17) (j.A.N., 2003).

1.11.2.4. Çekme testi

Malzemelerin gerilme, sıkışma 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.

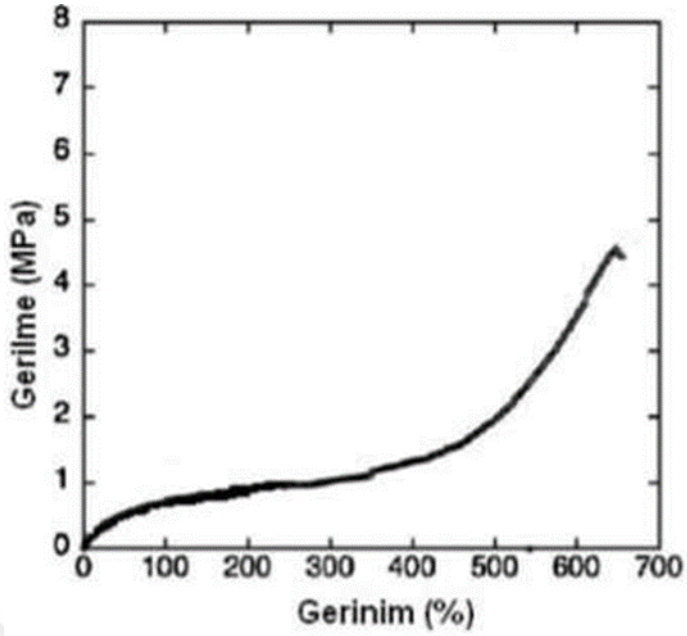
Çekme testinde standartlara göre hazırlanmış papyon örnek, çekme cihazının iki çenesi arasına yerleştirilir. Örnek sabit deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülür. Gerilmeye karşı uzama verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülür. Çekme testi sonucunda 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 çekme dayanımı, Elastisite-modülü ve kopmada uzama gibi mekanik özelliklerini yansıtan gerilme-gerinim eğrileri elde edilir (Davis JR., 2004).

Kauçuklarda çekme dayanımı testi yapılırken genellikle ISO 37 ve ASTM D 412 standartları referans alınır (Dick JS., 2009). Şekil 1.18'de örnek bir çekme test numunesi şekli verilmiştir.



Şekil 1.18. 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 1.19'da gösterilmektedir (Stephn R. ve Thomas S., 2010, Brostow W. ve Singh RP., 2005).

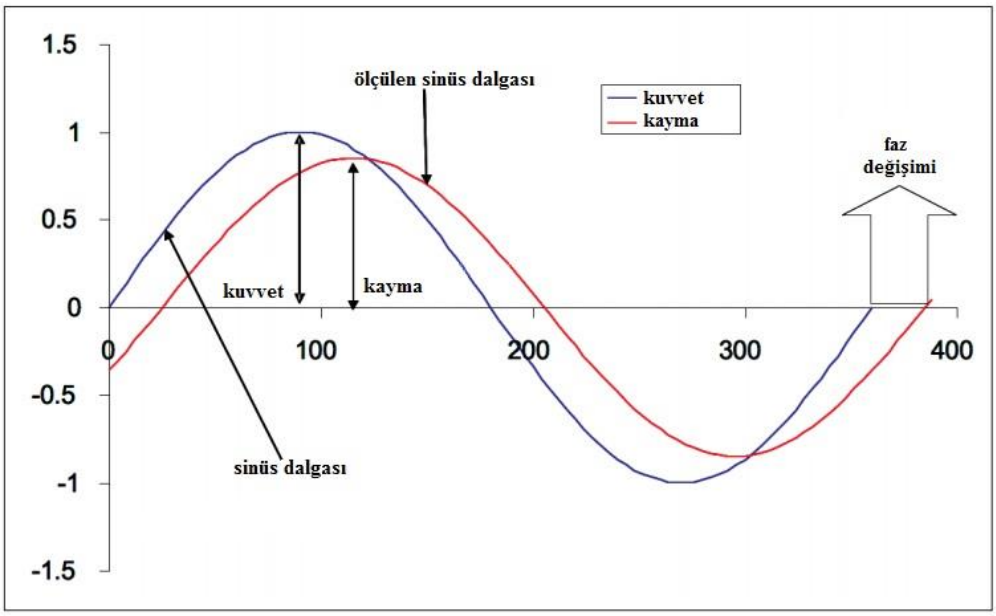


Şekil 1.19. Kauçuklar için tipik gerilim-gerinim eğrisi

1.11.2.5. Dinamik mekanik analiz (DMA)

Araç lastiklerinin kalitesi statik ve dinamik şartlar altında iyi bir performans sergilemelerine ve uzun servis ömrüne sahip olmalarına bağlıdır. Sinüsoidal kuvvete veya deformasyonlara (dinamik test) verilen dinamik cevap lastik hamurunun tüm performansını belirlemektedir. Bu noktadan hareketle en önemli dinamik özellikler; depo modülü, kayıp modül ve kayıp faktördür (tan δ). Dinamik özellikler ise dönme direnci, kış performansı, aşınma direnci, ıslak çekiş ve kuru çekiş gibi araç lastiği performansı ile ilgilidir (Pannikottu vd., 1996, Rahalkar, 1989, Nordsiek, 1986, Schuring ve Futamura, 1990).

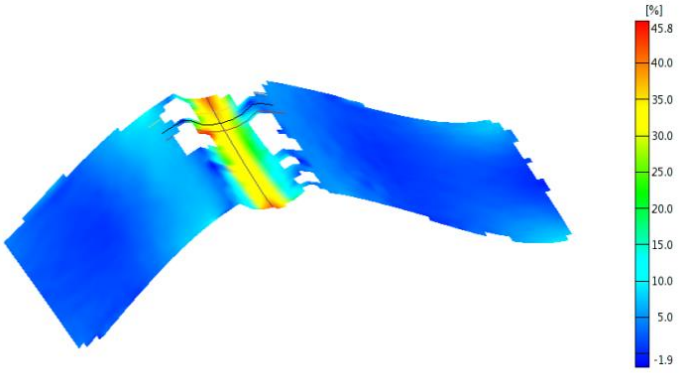
DMA cihazının çalışma prensibi, malzemeye uygulanan sinüsodial kuvvete malzemenin vermiş olduğu tepkinin ölçülmesine dayanır. Şekil 1.20'de, malzemeye uygulanan dinamik-kuvvet ve bu kuvvete karşı malzemenin göstermiş olduğu tepkinin şematik gösterimi verilmiştir. Uygulanan sinusoidal kuvvet ve malzeme tarafından sergilenen cevap arasındaki faz açısından kayıp modül bir başka ifadeyle malzemenin viskoz davranışı, genliğinden ise malzemenin uygulanan yükü ne kadar absorbe edebildiği yani depo modülü belirlenmektedir. Böylelikle, DMA testinden elde edilen veriler ışığında malzemenin viskoelastik karakteri belirlenebilmektedir.



Şekil 1.20. Uygulanan sinusodial kuvvete karşı malzemenin gösterdiği faz gecikmesi (URL-2)

1.11.2.6. DeMattia yorulma testi

DeMattia testi kauçuk endüstrisinde kauçukların yorulma davranışlarını incelemek için standartlaşmış olarak en yaygın kullanılan test yöntemlerinden birisidir (Feichter Ch. vd., 2010). Test yöntemi malzemeye uygulanan gerilimler ve sıcaklıklar doğrultusunda malzemede mikro çatlaklar oluşmasına ve bu çatlakların ilerleyerek malzemenin kopana kadar yorulma davranışının belirlenmesine dayanır. Yapılan testler ASTM D813 standartlarına göre gerçekleştirilmektedir. Şekil 1.21'de DeMattia testine tabi tutulmuş bir örneğin genel bir tam alan görünüşü bulunmaktadır.



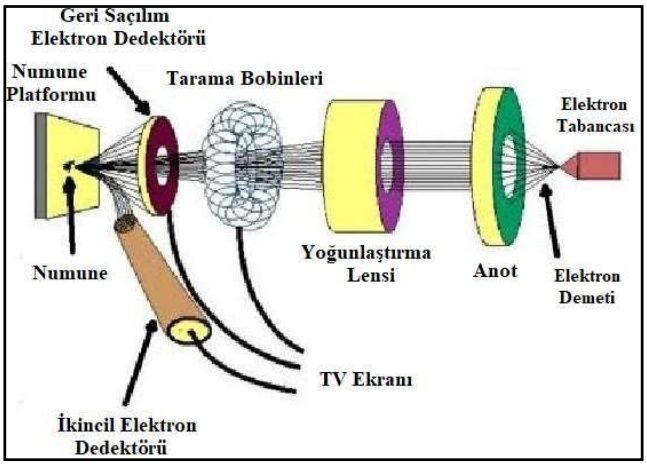
Şekil 1.21. DeMattia test örneğinin gerilim görünüşü (Feichter Ch. vd., 2010)

DeMattia testi sonucunda malzemelerin çatlamaya, bükülmeye ve uzamaya karşı ne kadar dirençli olduğu gözlemlenir. Genel olarak bu yorulma testi döngü sayısı ile belirlenir ve çatlak büyümesine karşı malzemenin direnci ölçülür.

1.11.2.7. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi kapsamında vakum ortamında gerçekleşen ve eş zamanlı elektromanyetik lenslerle inceltilmiş elektron demetleri örnek üzerine gönderilerek yüksek çözünürlüğe sahip görüntüler elde edilerek malzeme analiz edilir. Elektron demetinin malzemeyle olan etkileşimleri sonucunda oluşan ışımalar ve numuneden geri yansıyan elektronlar sayesinde mikroskopta numunenin yüzey görüntülerini oluşmasını sağlamaktadır (Carraher CE., 2003, Cheremisinoff NP., 1996)

SEM cihazında optik kolon içinde bulunan elektron tabancasının gönderdiği elektron demeti, anottan ve numune üzerinde odaklanmayı sağlayan geri saçılan elektron demetleri dedektörden geçerek numune yüzeyine çarpar. Gelen ışın sayesinde numune uyarılır ve numuneden yansıyan ışınım dedektör tarafından algılanarak sinyal olarak alınır ve yükseltilerek görüntü elde edebilmek için ikincil elektron dedektörüne geçişi gerçekleşir. Bu ikincil ışın ve birincil ışın senkronize edilerek katot ışın tüpü üzerinde toplanıp görüntü oluşturarak ekrana yansır. Böylece yüksek çözünürlüklerde üç boyutlu görüntüler elde edilir (Şekil 1.22) (Croft WJ., 2006).

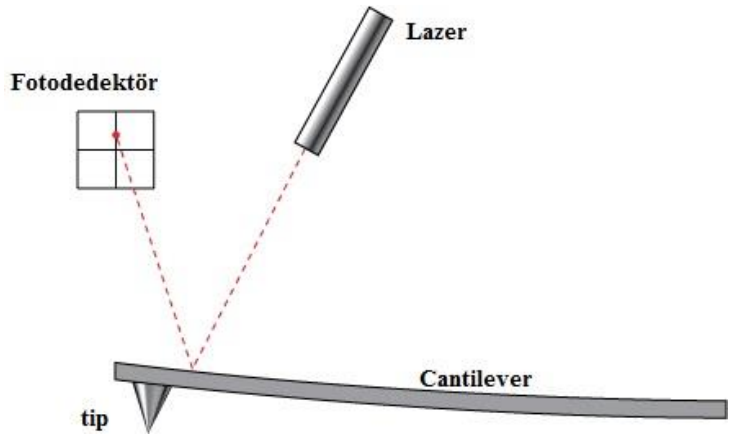


Şekil 1.22. SEM cihazının bölümleri

SEM'de çalışma yapılmadan önce çözünürlüğü yüksek görüntüler elde edebilmek için gönderilen elektron ışınlarından kaynaklanan aşırı elektron yüklenmenin yüzeyde olmaması gerekir. Bunu önlemek için, analizi yapılacak numunenin test öncesinde farklı bir cihaz yardımıyla yüzeyi analiz öncesi iletken bir malzemeyle kaplanır. Bu kaplama işlemi için iletken malzemeler (altın, karbon, paladyum vb.) kullanılır (Carraher CE., 2003).

1.11.2.8 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Malzemelerin yüzey topografyalarının incelenmesinde kullanılan test yötemlerinden bir tanesi atomik kuvvet mikroskobudur. Test analizinde örnekler jilet, neşter ve/veya mikrotom yardımıyla kesilerek numune tutucu mıknatıs üzerine çift taraflı bant kullanılarak yapıştırılır ve bu mıknatıs da analiz yapılacak parça üzerine yerleştirilir. Genel olarak statatik, dinamik ve faz olmak üzere 3 farklı tarama tipi vardır. Statik modda numuneye temas etmeyen bir tarama gerçekleştirilirken, dinamik modda taramayı gerçekleştiren cantilever yüzeye noktasal temaslarla taramayı gerçekleştirir. Faz modunda gerçekleştirilen tarama ise genellikle polimer malzemelerin farklı fazlarını gözlemlemeye ve faz dağılımının nasıl olduğunu öğrenmeye yarayan bir tarama yöntemidir (Darja K. vd, 2018, Morozov IA., 2012). Kauçuk yüzeyler için genellikle dinamik modda tarama gerçekleştirilir. Tarama işlemi lazer ışın kaynağından gelen ışınların yüzeyi tarayan cantilever üzerinden yansımasını bir dedektör tarafından kaydederek bilgisayar ortamında anlık kaydedilmesiyle gerçekleşir. Şekil 1.23'de taramayı gerçekleştiren cantilever'ın tipik örneği verilmiştir.

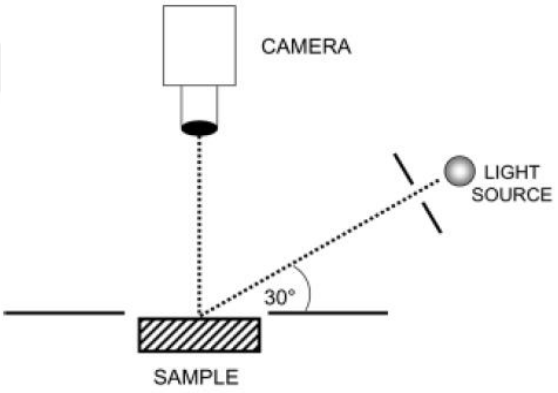


Şekil 1.23. Şematik AFM taraması ve tipik cantilever örneği (URL-3)

1.11.2.9. DisperGrader

Dispergrader test yöntemi, genellikle kauçuk malzemelerde karbon karası ve silika gibi katkı maddelerinin matris içerisinde dağılımlarının ne ölçüde olduğunun belirlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Kauçuk endüstrisinde dolgu dağılımının belirlenmesi çok önemlidir. Kauçuk karıştırma işlemi sırasında dolgu parçacıklarının yaklaşık 1 mm'ye kadar parçalanması, aggregatların ise 0,1 μm'ye kadar düşmesi homojen bir karışım elde etmek için istenmektedir. Çekme mukavemeti, yırtılma ve yorulma gibi mekanik özellikler kauçuk dolgu dispersiyonuna göre değişebilmektedir.

Dispergrader cihazının standart çalışma prensibi, bir ışın kaynağından çıkan ışın ve kamera tarafından kaydedilen yüzey görüntüsü şeklindedir. Görüntüdeki parlak kısımlar dolguları ve topaklanmaları, siyah kısım ise matris kısmını tanımlamaktadır. Şekil 1.24'de genel tarama mekanizmasının çalışma prensibi gösterilmektedir (Prüfen Und Messen, 2005).



Şekil 1.24. Dispergrader çalışma prensibi

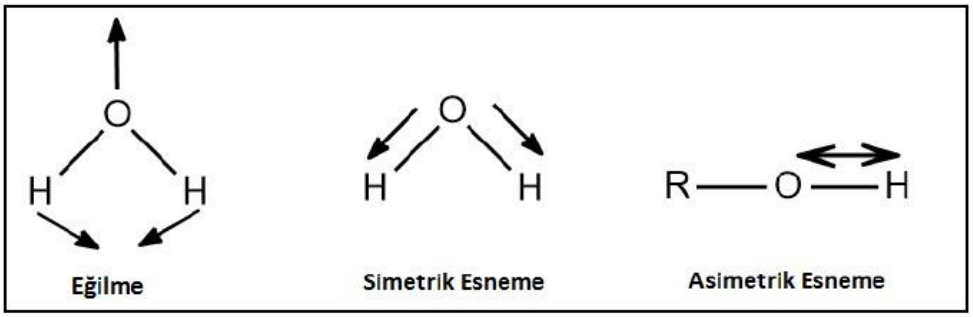
Görüntü işleme test sonucunda sayısal denklemlerle x ve y değerleri hesaplanarak bir görüntü elde edilmektedir. X değeri için kütüphaneden bir görüntü seçilir ve 1 ve 10 arasında bir derecelendirme yapılır. Y değeri için boyut dağılımı histogramı seçilir ve aynı şekilde 1 ve 10 arasında 23 mikrondan büyük agglomeratlar için derecelendirme yapılmaktadır. Y değeri için yapılan derecelendirme işlemi ise referans görüntüden bağımsız olacak şekilde gerçekleşmektedir.

1.11.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), molekülün yapısındaki atomların titreşim hareketlerinden yola çıkarak malzemenin içyapısında bulunan fonksiyonel bağ türlerini tanımlamak için kullanılan en etkili spektroskopik analiz yöntemidir (Bower DI, 2002).

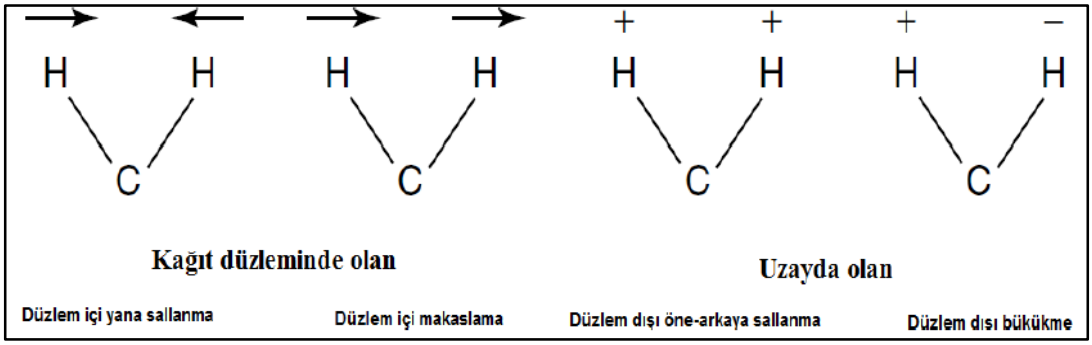
FTIR analizinde iki atom arasındaki titreşim halinden kaynaklanan bir elektriksel alan oluşur. Bunun nedeni molekül içindeki atomlar titreşirken atomların arasındaki mesafenin devamlı olarak büyüyüp küçülmesinden kaynaklanır. İnfrared ışınlarının oluşturduğu elektriksel alan titreşimi ile atomların arasında meydana gelen titreşim hareketleri birbiri ile uyumlu olduğunda ışın moleküller arasındaki bağ tarafından absorplanır ve molekül ışını absorpladığı için elektriksel yük dağılımı normalinden daha fazla asimetrik bir hale geçer ve dipol moment artar (Gündüz T., 1999).

Titreşim, bağlar arasındaki esneme (streching) veya bağ açıları arasındaki eğilme (bending) değişimlerini içerir. Bazı bağlar düzlem içi olacak şekilde (simetrik esneme) veya düzlem dışı olacak şekilde (asimetrik esneme) esneyebilirler (Şekil 1.25). Esneme titreşimlerinde bağ açısı değişmeden kalırken eğilme titreşimlerinde bağ açısı değişebilmektedir (Gündüz T., 1999, Stuart B., 2004).



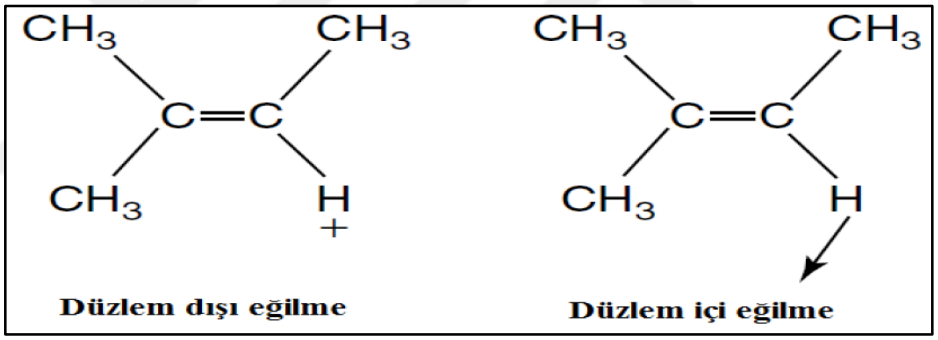
Şekil 1.25. Esneme ve eğilme titreşimleri

İnfrared spektrada eğilme titreşimleri dört farklı şekilde görülebilir. Bu titreşimler Şekil 1.26'da görüldüğü üzere, düzlem içi yana sallanma (deformation) hareketi, düzlem içi makaslama (rocking) hareketi, düzlem dışı öne-arkaya sallanma (wagging) hareketi ve düzlem dışı bükülme (twisting) hareketi olarak bilinen kâğıt düzleminde ve uzayda olan titreşimlerdir (Stuart B., 2004).



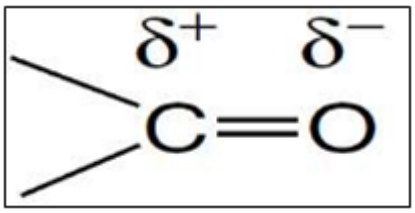
Şekil 1.26. Farkı türde eğilme titreşimleri

Bir molekülün karbon atomları ve hidrojen atomları boyunca bir düzlem tarafından kesildiği varsayılırsa, hidrojen atomları bu kesilen düzlemde aynı yönde ya da farklı yönlerde hareket edebilir. Daha karmaşık moleküllerde analiz daha kolay olur. Çünkü hidrojen atomu ortamdan izole edilmiş gibi düşünülebilir yani molekülün rijit kısmını oluşturur. Bu durum Şekil 1.27'de şematik olarak gösterilmiştir. Düzlem içi ve düzlem dışı eğilme titreşimlerine bu durum sebep olmaktadır (Stuart B., 2004).



Şekil 1.27. Düzlem dışı ve içi eğilme titreşimleri

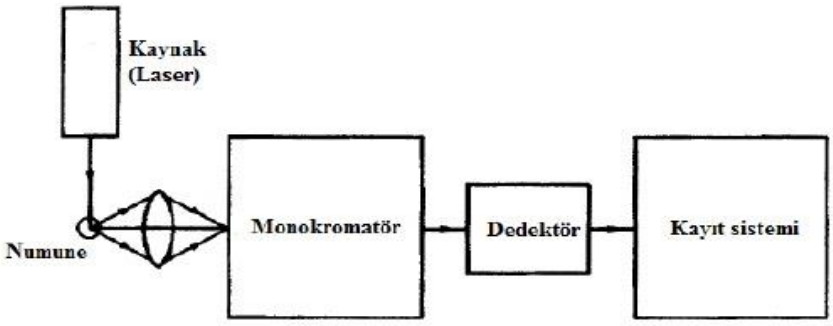
Eğer bir titreşim infrared absorpsiyonuna sebep oluyorsa, molekülün dipol momentinde değişiklikler oluşturur. Bu değişimin şiddeti ne kadar büyük olursa oluşan absorpsiyon bandının şiddeti de o kadar büyük olur. Oksijenin ve karbonun elektronegatiflikleri farklı olduğu için Şekil 1.28'de gösterildiği üzere karbonil grubu polarize bir karaktere bürünür. Bu bağın esnemesi doğrudan dipol momenti artırır ve bu sayede C=O esnemesinin şiddeti artar (Stuart B., 2004). Homonükleer moleküller (N_2, O_2, Cl_2 gibi) haricinde diğer bütün maddeler infrared spektrumu veya titreşim spektrumu verirler (Gündüz T., 1999).



Şekil 1.28. Karbonil grubundaki dipol momenti

Dedektör kızılötesi radyasyon göndererek numunenin içerisinden ışını geçirir ve belirli bir aralıkta belirlenmiş frekansta absorbe edilen fraksiyonlar belirlenip malzemenin kızılötesi spektrumu oluşturulur. Eğer radyasyon frekansı ile moleküler titreşim frekansı aynıysa molekül radyasyonu direkt olarak absorbe eder. Buna bağlı olarak da absorpsiyon bandında gözlemlenen her pike karşılık gelen frekans, numunenin yapısındaki moleküllerin titreşim frekanslarıyla birine eşittir. FTIR cihazının çalışma prensibinde tüm dalga boyları örnek üzerinden geçerek dedektöre ulaşır. Dedektör üzerine gelen toplam ışın yoğunluğu ölçer. Daha sonra Fourier dönüşümü formülasyonu ile farklı dalga boylarının arasındaki ayırımı gerçekleştirilir (Kodal M., 2015).

FTIR cihazındaki yoğunluklar dedektör yardımıyla işlendikten sonra çıkan datalar absorbans veya transmitans olarak kaydedilir (Şekil 1.29) (Gündüz T., 1999).



Şekil 1.29. FTIR cihazının çalışma prensibi

1.11.2.11. Çapraz bağ yoğunluğunun şişme ölçümleriyle belirlenmesi

Çapraz bağ yoğunluğu elastomerlerin en önemli özelliklerden birisidir. Elastomerlerin kopma dayanımı, modülü, dinamik özellikleri, vulkanizatın şişme derecesi gibi spesifik özellikleri büyük ölçüde elastomerlerin çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır (Mark JE., 1982). Çapraz bağ yoğunluğunun belirlenebilmesi için birçok yöntem varken, belirli bir solvent içinde şişme derecesinin belirlenebilmesi ve gerinim-gerilme

eğrisinden çapraz bağ yoğunluğunun tespiti en sık kullanılan yöntemlerdir (Oikiwa H. Ve Murakami K., 1987, Mullins L., 1961, Kusano T. vd., 1974). Her iki metot da kauçuğun elastiklik teorisiyle bağlantılıdır (Treloar LRG., 1975, Flory PJ., 1953, Flory PJ., 1943).

Şişme testi yapılırken kauçuğun ağırlığı ölçülür ve çözücüsü içine daldırılır. Şişme dengesine ulaştıktan sonra ve çözücü içinden çıkarılır ve sonrasında kurutulur ve tartılır. Eşitlik (1.1)'de gösterilen Flory-Rehner denkleminden yararlanılarak kauçuğun teorik çapraz bağ yoğunluğu (Ve) hesaplanır (Parker WO. vd., 2007);

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

Burada "M_c" çapraz bağlı moleküllerin ortalama molekül ağırlığını (g/mol), "ρ" numunenin yoğunluğunu (g/cm^3), "V_0" kullanılan çözücünün molar hacmini (kloroform, 80,67 cm^3/mol) (ASTM D471, 2015), "X_1" çözücü - polimer etkileşim parametresini (NR - Kloroform için 0,39), "φ" ise vulkanizatın hacim fraksiyonunu göstermektedir. "φ" Eşitlik (1.2) kullanılarak hesaplanabilmektedir;

$$\varphi = \frac{\frac{W_0}{\rho}}{\frac{W_s - W_0}{\rho_1} + \frac{W_0}{\rho}} \quad (1.2)$$

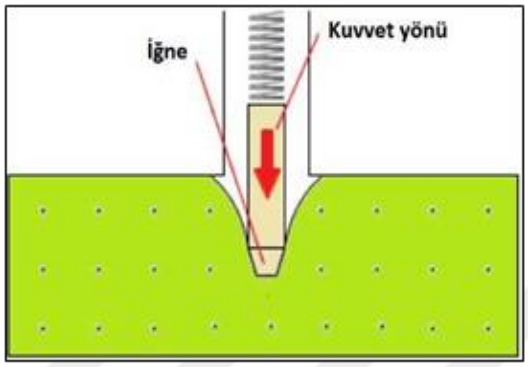
Burada "W_0" numunenin ilk ağırlığını (g), "W_s" şişmiş vulkanizatın ağırlığını (g), "ρ" ve "ρ_1" sırasıyla kauçuk örneğin ve kloroformun yoğunluğunu (g/cm^3) göstermektedir.

1.11.2.12. Sertlik

Sertlik, bir malzemenin çizilmeye, delinmeye ve aşınmaya karşı gösterdiği direncin bir ölçüsüdür. Bir başka ifadeyle, sertlik "bir malzemenin, kendinden daha çok sert başka bir malzemenin yüzeye batmasına karşı gösterdiği direnç" olarak tanımlanabilir (URL-4).

Sertlik değeri örneğe sert bir iğne tarafından uygulanan deformasyona örneğin tepki olarak gösterdiği direnç ölçülerek hesaplanır. Eğer iğneye bir yay yardımı ile kuvvet uygulanıyorsa bu yönteme "Durometre" adı verilir. Bu test ISO 7619 standardına göre

Şekil 1.30'da gösterildiği gibi yapılmaktadır (Dick JS., 2009). Shore A, elastomer gibi esnek malzemelerin sertliğini, Shore D ise daha sert malzemelerin sertliğini belirlemek için kullanılır. Shore A sertlik test yönteminde örnek üzerine 15 saniye boyunca 12,5 kN'luk bir yük uygulanmaktadır. Test edilecek malzemenin farklı noktalarından ölçümler gerçekleştirilerek ortalama değer sertlik değeri olarak not edilir.



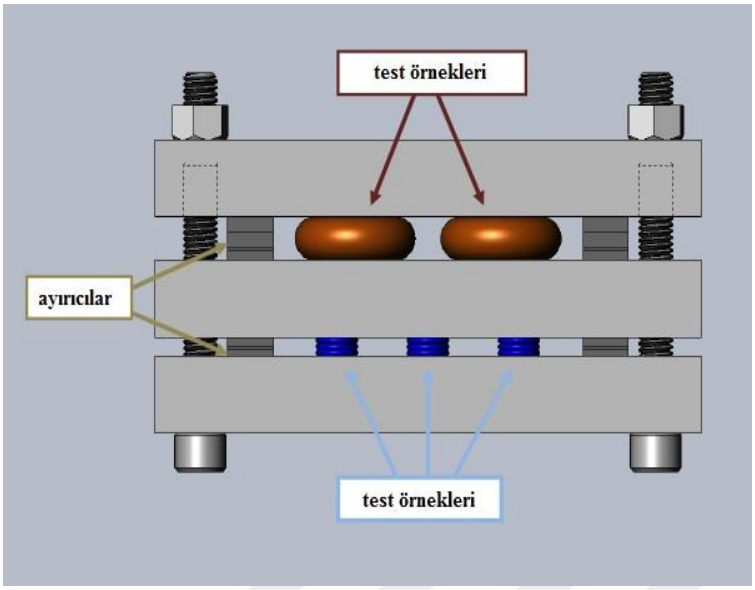
Şekil 1.30. Sertlik ölçümü

1.11.2.13. Kalıcı deformasyon

Bu test yönteminde standart olarak hazırlanmış olan 6mm kalınlığındaki vulkanizatlara iki plaka arasına konularak bir baskı uygulanır. Sonuçlar, numunenin ön şartlandırılmasına, şekline ve deformasyon süresine bağlı olarak değişebilmektedir (Dick JS., 2009).

Bu test ISO 815-1 standardı kullanılarak gerçekleştirilir. Bu standart kapsamında kauçuk vulkanizatların oda sıcaklığında ya da farklı yüksek sıcaklıklarda (Tip A, B, C) spesifik kalıcı deformasyon özelliklerinin nasıl belirlendiği açıklanmıştır.

Kalınlığı ölçülmüş test numunesi belirlenen yüksek sıcaklıklarda ya da oda sıcaklığında standartta belirtildiği şekilde belirli bir kalınlığa sıkıştırılır. Test tamamlandığında çıkarıldıktan sonra serbest halde bırakılan numune oda koşullarında 30 dakika bekletildikten sonra kalınlığı tekrar ölçülür ve aradaki farktan hesaplanarak deformasyon sonucu belirlenir. Hesaplamalar Eşitlik 1.3 kullanılarak yapılır. Numunelerin yerleştirileceği yüzeyler sert metal, kullanılan fırın ISO 188 standardına uygun ve ölçümlerin yapıldığı cihaz ±0,01 mm hassasiyette sahip olmalıdır (ISO/DIS 815-1, 2014). Şekil 1.31'de kalıcı deformasyon testi aparatının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.31. Kalıcı deformasyon düzeneği

Kalıcı deformasyon Eşitlik (1.3) kullanılarak hesaplanır;

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

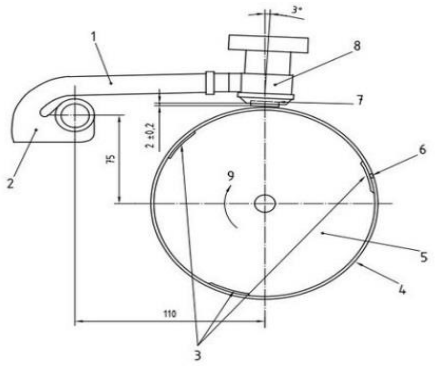
T_i: Numunenin ilk kalınlığı

T_r: Test sonrası numunenin kalınlığı

T_s: Sıkıştırma oranı (Metot B'ye göre 4,5 mm'dir)

1.11.2.14. Aşındırma

Bu test, silindirik şekilde 6 mm kalınlığındaki bir disk numunenin önceden belirlenmiş bir uzunluktaki aşındırıcı yüzey boyunca 40 m sürtünmesi ile gerçekleşmektedir. Malzemenin kütle kaybı ve yoğunluğu kullanılarak test numunesinin aşınma direnci hesaplanır. Şekil 1.32'de test cihazının standart şematik gösterimi bulunmaktadır (ISO 4649, 2010).



Şekil 1.32. Aşındırma test cihazı şematik gösterimi

Aşınma değeri Eşitlik (1.4) kullanılarak hesaplanır;

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

W_1: Numunenin aşınmadan önceki ağırlığı (g)

W_2: Aşınma sonrası ağırlık (g)

d: Yoğunluk (g/cm^3)

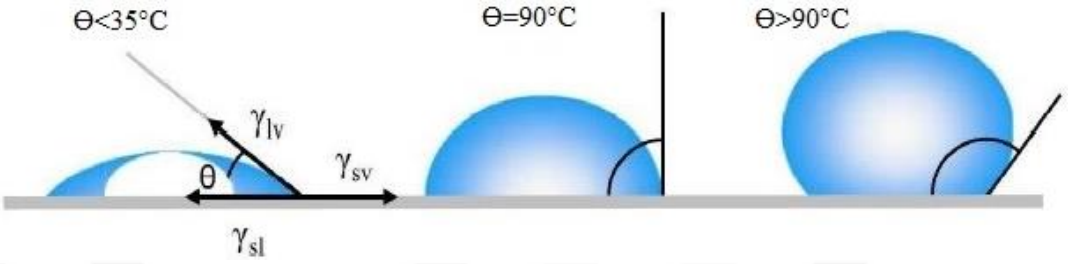
1.11.2.15. Temas açısı ölçümü

Temas açısı ölçümleri yüzey enerjisi, yüzey heterojinitesi ve yüzey pürüzlülüğü hakkında bilgi veren fizikokimyasal bir test yöntemidir (Amin M. vd., 2007, Menard KP., 2008). Ölçülen termas açı değeri üç fazın (katı, sıvı ve gaz) kesiştiği sınır noktasındaki sıvı tarafından oluşturulan geometrik açı değeridir. Denge halinde bulunan ve temas eden bu üç faz için en yaygın olarak bilinen Young eşitliği Eşitlik (1.5)'de gösterilmektedir (Amin M. vd., 2007, Menard KP., 2008, Yuan Y., ve Lee TR., 2013);

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\Theta \tag{1.5}$$

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 (Kemaloğlu D., 2014). Temas açısı 35°C'den küçük ise yüzeyin hidrofilik, 90°'den büyük ise hidrofobik ve 35-90° arasında ise kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilir (Şekil 1.33) (Amin M. vd., 2007, Yuan Y., ve Lee TR., 2013, Qiu Z., ve Pan H., 2010).



Şekil 1.33. Pürüzsüz homojen bir 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 (Ge C., vd, 2010, Ozkoc G. vd., 2004, Akbay AR. ve Bayramlı E., 1995, Park S-J. vd., 2000, Park S-J., ve Jin J-S., 2003). 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 Akbay AR. ve Bayramlı E., 1995, Park S-J. vd., 2000, Park S-J., ve Jin J-S., 2003, Pisanova E. ve Mader E., 2000).

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 (Ozkoc G. vd., 2004, Akbay AR. ve Bayramlı E., 1995, Akovali G., vd., 1998). Toplam yüzey enerjisi ise Eşitlik (1.6)'da gösterildiği gibi bu ikisinin toplamından elde edilir;

$$\gamma_i^{TOT} = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (1.6)$$

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;

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

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 (Joshi V. vd., 2013. Zhang Y. vd., 2015, Boyer RF. ve Spencer RS., 1946);

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

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 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 (Akovali G., vd., 1998).

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 (Van Oss CJ. vd., 1988);

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

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

2. LİTERATÜR TARAMASI

Endüstride elyaflar genellikle kauçuk matrisleri güçlendirmek için oldukça fazla kulanılmaktadır ve bu birlikte kullanımları sırasında aralarında güçlü bir yapışma olması gerekmektedir. Ancak kaplanmamış elyaflar ve kauçuk matrsi arasında oldukça zayıf bir yapışma mevcuttur. Bu zayıf yapışma kuvveti elyaflar ve kauçuk matrisin kimyasal olarak uyumsuzluklarından kaynaklanmaktadır. Elyaflar ve kauçuk arasındaki yapışmayı arttırmak için farklı yapışkanlık verici ajanlar kullanılmaktadır ve bu ajanlar elyaf türlerine göre farklılık göstermektedir. Yapışkanlık arttırıcı ajan olarak ilk başlarda kazein ve lateks temelli malzemeler kullanılmıştır. Daha sonralarda ise bu yapıştırıcı ajanların yerini resorsinol formaldehit çözeltisi (RFL) almıştır. Bu yöntem elyafların resorsinol formaldehit çözeltisi içerisine daldırılarak yüzeylerinin RFL kaplanması sağlanarak kauçuk matris ile kimyasal uyumluluk sağlanarak yapışma iyileştirilmiştir.

Elyaf çeşitlerinden Poliester elyafın yapısında hidrojen bağlı polar grupların eksik olmasından dolayı alyafın yüzeyinin RFL ile kaplanması tek başına yeterli olmamaktadır. Aramid elyafda ise elyafın kimyasal yapısındaki büyük aromatik gruplar sterik engel oluşturduğundan amid fonksiyonel gruplarını engellemektedir. Bu sebeplerden dolayı hem Aramid hem de Poliester elyaflar RFL ile muamele edilmeden önce bir ön dardırma işlemiyle epoksi veya izosiyanat muamelesine tabi tutulmaktadırlar (De Lange PJ. vd., 2001, De Lange P. vd., 2001).

Literatürde kauçuk kord arasındaki yapışmayı iyileştirmek için RFL kaplama yöntemine alternatif çeşitli başarılı ya da başarısız çalışmalar bulunmaktadır. Kordsa Global, Naylon elyafların yüzeyinin kaplanmasında resorsinol formaldehit (RF) içermeyen bir daldırma çözeltisinin patentini almıştır (Cevahir ve Şen, 2013). Kordsa tarafından yapılan bu buluşta RF içermeyen bir çözelti kullanılmasına rağmen halen klasik RFL daldırma konsepti halen kullanılmaya devam etmektedir. Bu patente göre (Cevahir vd., 2014) akrilik bir reçine belirli bir pH değerine sahip su içerisinde çözündürülür. Ardından bu hazırlanmış çözelti içerisine epoksi, poliizosiyanat ve lateks ilave edilir. Daha sonraki aşamlar ise RFL daldırma yönteminde kullanılan

aşamaların aynısıdır. Burada RF çözeltisinin görevini akrilik reçine sağlamaktadır. Lateksin görevi ise kauçuk matrisin vulkanizasyonu esnasında kauçuk zincirlerini RF'ye bağlamaktadır. Kordsa Global tarafında keşfedilen bu patentte RFl daldırma yöntemindeki kadar çevresel sorunlar yaratmamaktadır. Ancak RFL daldırma sistemi ile kıyaslandığında ise keşfedilen bu yeni yöntemin dezavantajı elyaf yüzeylerinin RFL'deki kadar iyi kaplanmamasıdır. Bununla birlikte, RFL ile kaplanan kordlarla kıyaslandığında neredeyse benzer ya da kısmen daha üstün mekanik özellikler elde edildiği belirtilmektedir.

Kordsa Global tarafından keşfedilen bir başka buluşta ise (Bas S., Ergün B., 2014), kord-polimer omurga zincir yapısındaki doymamış bağlar kullanılarak kauçuk matris ve kord arasında kovalemt bağlanma oluşması sağlanmıştır. Bu dormamış bağlar kordun sentezi esnasında kordun yapısına eklenmedir. Bu patente göre doymamış bağ sayısı kordun uygulama esnasındaki gerekliliklere göre ayarlanabilmektedir. Bu metotun en önemli avantajı RFL daldırma yöntemi esnasında kullanılan pahalı kimyasalların ve bu daldırma yönteminin tamamen ortadan kalkmasıdır. Ancak önemli bir dezavantajı ise bu doymamış bağların kordun yapısına eklenmesi kordların mekanik özelliklerinde istenilen özellliklerin sağlanamamasına sebep olmaktadır. Bu yöntem endüstriyel olarak uygulanmamaktadır.

1991 yılında patentlenmiş bir diğer çalışmada (Stiberth LF. vd.,1991), elde edilen polimerler, amin sübstitüe alkil akrilatlar üzerinde polimerize edilmiş stiren bütadien substratlarına sahip kopolimerlerdir. Sentezlenen polimerlerin, organik ve inorganik substratlar ile doymamış polimerler arasındaki yapışma kuvvetini artırdığı ifade edilmektedir. Patentlenmiş başka bir çalışmada ise (Schwarz ECA, 1965), Poliester şekilli yapıların veya Poliester lastik kordunun kauçuk matrise yapışmasını iyileştirmek için Poliester; 2-pirolidon, poliepoksit ve bir alkalin katalizör içerikli bir kimyasal ile ön kaplama işlemine tabi tutulmuştur. 2013 yılında yapılan bir diğer çalışmada ise (Dong Z. vd., 2013), doğal kauçuğun yapısına maleik anhidrit aşılanmış (NR-g-MAH) ve NR/kısa Naylon fiber kompozitleri için bir uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. NR matris ve fiber arasındaki arayüzey etkileşiminin, Naylon fiberin amin grupları ile NR-g-MAH yapısının anhidrit gruplarının etkileşmesi sonucu artırılabileceği düşünülmüştür. FTIR analizleri sonucunda, Naylon6'nın amin grupları ile NR-g-MAH'ın maleik anhidrit grupları arasında bir reaksiyon olduğunu

göstermiştir. Yazarlar, maleik anhidrit ile modifiye edilmiş NR/kısa Naylon fiber kompozitlerinin modifiye edilmemiş olanlara kıyaslandığında %100 gerinimdeki çekme modüllerinin 1,5 kat daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Mekanik özelliklerdeki bu iyileşmeler ise matris-fiber arasındaki arayüzey etkileşiminin iyileştirilmesine bağlanmıştır. Bir başka çalışma olan Bibi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada (Bibi AN. vd., 1988), NR matris ve Naylon kord arasındaki yapışma kuvvetini artırmak için iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk olarak, kauçuğun yapısındaki çift bağlar epokside edilerek kauçuğun polaritesi artırılmış ve Naylon ile kuvvetli polar etkileşimlerin oluşturarak yapışmayı iyileştirilmesi sağlanmıştır. İkinci yöntemde ise, Naylon kordun yüzeyine farklı fonksiyonel gruplar kazandırmak amacıyla Naylon elyaf kimyasal olarak modifiye edilmiştir. Bu doğrultuda fosfor pentaklorür ve sebasoil klorür kimyasal modifiye edici ajan olarak kullanılmıştır. Kauçuğun korda olan yapışma kvvetleri ise soyulma testleri yapılarak belirlenmiştir. Yazarlar, uyguladıkları her iki yöntemin de NR matris ve Naylon elyaf arasındaki yapışmayı önemli derecede iyileştirdiğini ifade etmişlerdir. Caster ve Walls tarafından yapılan çalışmada (Caster KC. ve Walls RD., 2002); halka açılma metatez polimerizasyonunun (ROMP), Aramid, Naylon, Poliester 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 dardırma yöntemine alternatif diğer bir yöntem ise plazma tekniğidir. Bu yöntemde standart yöntemler ile elde edilemeyen yüzey özellikleri elde edilebilmektedir. Ayrıca, bu yöntemde güçlendirici fiberler ile kauçuk matris arasındaki yapışmayı artırmak için kordlara ek bir daldırma işlemi gerekmediği gibi işlem gören yüzeyin de hacimsel özellikleri değişemeden kalmaktadır (Hockenberger A. vd., 2008, Hsieh YL., 2001). Bununla birlikte, plazma koşulları ayarlanarak malzemelerin yüzeylerinde aşınmalar oluşturularak birikmeler meydana getirilmektedir. Bu yüzeyde oluşturulan aşınma sayesinde yüzeyde bulunan zayıf kovalent bağlar koparılarak aşınma sonucunda malzemenin yapışma özellikleri

iyileştirilmektedir (Hockenberger A. vd., 2008). Bu plazma yönteminde; azot, hava, oksijen, hidrojen ve doğal gazlar kullanılmaktadır. Literatürde plazma yöntemi sayesinde RFL daldırma yönteminin basamak sayısını azaltan ya da tamamen devre dışı bırakan çalışmalar bulunmaktadır.

Van Ooij tarafından yapılan çalışmada (Van Ooij WJ. 1999), Poliester ve Aramid elyaflarının yüzeylerine plazma tekniği uygulanmıştır. Çalışmada, iyonizasyon gazı olarak argon, asetilen ve pirol ise başlatıcı olarak kullanılmıştır. Asetilenin başlatıcı olarak kullanılmasıyla kauçuk ve fiberler arasındaki yapışmanın iyileştiği ve H-yapışma kuvvetinin arttığı ifade edilmiştir. Krump ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda (Krump H. vd., 2004, Krump H. vd., 2005, Krump H. vd., 2006, Hudec I. vd., 2005, Jaššo M. vd., 2006, Jaššo M. vd., 2006) ise, Poliester elyafın yüzeyi azot iyonizasyon gazı kullanılarak modifiye edilmiştir. Plazma işleminden önce kordun aseton ile temizlenmesinin yapışmayı olumlu yönde etkilediği belirtilmiş ve RFL kaplı kordlarla kıyaslanabilir H-yapışma değerleri elde edildiği ifade edilmiştir. De Lange ve Akker tarafından 2011 yılında yapılan bir başka çalışmada ise (De Lange PJ. v Akger PG. 2011), epoksi kaplama yönteminin yerine kullanılabilecek azot ve oksijen ile plazma yönteminin etkileri incelenmiştir. Çalışmada güçlendirici kord olarak Aramid elyaf kullanılmıştır. RFL kaplama yönteminde yapışmayı etkileyen önemli faktörlerden birinin hidroksil grupları olduğu ancak yapılan çalışma kapsamında uygulanan plazma yönteminde çok sayıda hidroksil grubu elde edilemediği için istenilen yapışmanın sağlanamadığı belirtilmiştir. 1990'lı yıllarda yapılan çalışmalarda ise (Shuttleworth D. vd., 1991, Shuttleworth D. vd., 1994), CF4/O2 plazma muamelesi yöntemiyle güçlendirici kordların kauçuğa yapışması iyileştirilmeye çalışılmıştır. Yapışmayı iyileştirmek için yapılan başka bir çalışmada (Parker DK., 1996) ise, RFL çözeltisine daldırma işleminin ardından, ek bir işlem olarak vinil karışımları ve plazma tekniği kullanılmıştır. Literatürde ayrıca; atmosferik plazma ortamı olarak azot, propan ve bütan gazlarından oluşan gaz karışımının kullanıldığı ve halojendirilmiş doyurulmuş hidrokarbon ve polimerize olabilen bir monomer, taşıyıcı bir gazdan oluşan atomize edilmiş bir gaz kullanılarak plazma yöntemine tabi tutularak yapışmanın artırılmasına yönelik çalışmalar da mevcuttur (Janypka P. vd., 2006, Siffer FGA. ve Gillick G., 2011). Literatürdeki tüm bu plazma tekniği ile ilgili çalışmalar, RFL çözeltisine daldırma işlemine alternatif plazma

yöntemi kullanılarak yapışmanın artırılabileceğini göstermektedir. Ancak, plazma tekniğinin de bazı dezavantajları söz konusudur. Bunlardan en önemlisi özellikle plazma kaplama işlemi için başlatıcılar kullanıldığında atık egzoz gazlarının ortaya çıkmasıdır. Açığa çıkan bu atık gazları plazma ortamından uzaklaştırabilmak için filtrelerin ve tahliye sistemlerinin kullanılması gerekmektedir. Bu durum ise, çevresel problemlerin yanı sıra ek donanım maliyetlerine sebep olmaktadır.

Kodal ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir Tübitak 1001 projesinde (Özkoç G. ve Karaağaç B., 2015), POSS nanotaneciklerin Aramid ve rayon elyafın silikon kauçuk (SR) ile arasındaki yapışmayı olumlu yönde etkilediği tespit edilmiştir. Çalışmada referans örnekle (POSS içermeyen ve 5 phr silika içeren) POSS nanotanecikleri içeren örnekler kıyaslandığında kauçuk temelli bir reçetede 10 phr gibi düşük yükleme oranında POSS ilavesiyle kauçuk matris ve Rayon elyaf arasındaki yapışmanın önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda elyaf ve silikon matris arasındaki yapışma kuvvetinin artışı termodinamik yapışma işi değerleri de hesaplanarak POSS varlığında yapışma işi değerlerinin arttığı gösterilmiştir. Ayrıca Silikon matrise POSS nanotaneciklerinin ilavesiyle birlikte elyaf-POSS kompozitlerinin ısıl kararlılıklarının da arttığı tespit edilmiştir.

POSS'lar yapısı gereği kafes şeklinde moleküllerdir ve kapalı formülleri $(RSiO_{1,5})_n$ olan silikon ve oksijenden oluşan polihedral iskeletler yapılardır. Burada n 4'ten büyüktür ve çoğunlukla da 8'dir. POSS'un yapısındaki R grubu farklı fonksiyonel gruplardan oluşmaktadır. Bu farklı fonksiyonel grupları sayesinde POSS'ların farklı polimer matrislerdeki reaktivitesi ve çözünürlüğü gibi kimyasal ve fizikokimyasal özellikleri ayarlanabilmektedir. POSS moleküllerinin çapı yaklaşık 1,5 nm ve yaklaşık 1000 moleküler ağırlıktadır. Buradan anlaşılacağı üzere POSS molekülleri neredeyse birçok polimer zincirin de moleküler boyutlarına eşittir (Zeng J. vd., 2005).

POSS'lar genel olarak polimer matrise ilave edildiğinde kord-matris yapışmasının iyileştirmesinin yanı sıra yapısındaki reaktif grup türüne göre polimer malzemenin boyutsal kararlılığı, ısıl ve mekanik özelliklerinin de iyileştirdiği gözlemlenmektedir (Zheng J. vd., 2005). Termoplastiklere POSS ilave edilmesiyle birlikte servis sıcaklığı, modül ve yanmazlık özelliklerini iyileştirdiği gözlemlenmektedir (Zheng L. vd., 2001, Zheng L. vd., 2002, Zheng L. vd., 2002, Fu BX. vd., 2001). Ek olarak, POSS

nanotaneciklerinin polimer matriste çekirdeklenrici ajan olarak kullanıldığı ve polimerlerin kristallenme davranışlarını iyileştirdiğini incelen çalışmalar bulunmaktadır (Kodal M., 2015). Lastiğin viskoelastik davranışından kaynaklanan histerisis kayıplardan dolayı lastiğin dönme direncinden kaynaklanan ısınma ve kolay deforma olma problemleri oluşmaktadır. Bu büyük çoğunlukta lastiğin yola temas eden sırt kısmından ve altındaki kuşak kısmından kaynaklanmaktadır. Diğer etkili olan kısım ise lastiğin damak ve yanak kısımlarından kaynaklanmaktadır. Bu durum aracın yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Bu noktadan yola çıkarak kauçuk/kord arayüzey yapışmasını iyileştirererek hem RFL dip çözelti sistemine alternatif olabilmesi hem de elastomerlerin ısıl kararlılıklarının iyileştirilmesi amacıyla POSS nanotaceikleri kullanılmıştır. POSS yapılarının yüksek bozunma sıcaklıkları ve ısıl dayanımları göz önüne alımdığında kauçukların yapsına eklendiğinde ısıl kararlılıklarını arttırarak ısınma sonucu ortaya çıkan olumsuzlukları azaltarak lastiğin performansını arttırıcı etkileriyle hem yakıt tüketiminin azaltılması hem de lastiğin kullanım ömrünün uzaltılmasında oldukça önem arz etmektedir.

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında POSS'ların silikon kauçuk temelli ve ısıl özellikleri iyileştirmesi amacıyla kullanımlarının yanında doğal kauçuk ve EPDM ile kullanıldığı iki çalışma vardır. Zhao vd. (Zhao L. vd., 2018) yaptığı çalışmada NR/OV-POSS karışımları hazırlanmış (5, 10, 15 ve 20 phr) ve bu karışımların DSC, TGA, FTIR, SEM ve çekme testi analizlerini yapmışlardır. Deneysel çalışmalarından elde edilen sonuçlar NR ile OV-POSS arasında reaksiyon gerçekleştiğini ve kauçuk matrisin mekanik ve ısıl özelliklerinin POSS varlığında iyileştiğini göstermiştir. Ayrıca, POSS nanotaneciklerinin NR matriste yüksek oranlarında kullanıldığında POSS'un matris içinde topaklandığı ifade edilmiştir.

Lipinska ve Zaborski (Lipińska M. ve Zaborski M., 2017) yaptıkları çalışmada OV-POSS ve M-POSS içeren hidrojenlenmiş bütadien-akrilonitril (HNBR) ve etilen-propilen (EPM) kompozitleri hazırlamışlardır. NR/POSS kompozitlerinin daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu, kopma dayanımını ve %100 modül değeri sergilediğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, EPM/HNBR/M-POSS ve HNBR/M-POSS vulkanizatlarının UV dayanımlarının daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Literatürde bahsi geçen tüm çalışmalardan görüleceği üzere, yeni nesil nanodolgu türü olan POSS nanotanecikleri kullanılarak tekstil kordlarının kauçuk matris ile arasındaki yapışmanın geliştirilmesi için yapılmış herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Yeni nesil POSS nanodolgulu çalışmalar genellikle silikon kauçuğun tekstil elyaflarıyla yapışmasının iyileştirilmesi üzerine olan çalışmalardır. Bu çalışma da araştırma ekibimiz tarafından gerçekleşitirilmiştir. Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında literatürden farklı olarak ilk defa, doğal kuçuk - Aramid, doğal kuçuk - Nylon 6,6, doğal kuçuk - Poliester ve doğal kuçuk - Rayon elyaf arayüzey etkileşimine POSS nanotaneciklerinin etkisi incelenmiştir. NR harmanları hazırlanırken POSS nanotanecikleri direkt olarak harman hazırlama esnasında sisteme ilave edildiğinden dolayı elyafların yüzeyini kaplamak için ek bir daldırma işlemi gerektirmemesi ve ayrıca POSS'ların çevre dostu malzemeler olması nedeniyle herhangi bir çevre kirliliğine sebebiyet vermemeleri RFL daldırma yöntemi ile kıyaslandığında oldukça avantaj içermektedir.

2.1. Tez Çalışmasının Özgünlüğü ve Literatüre Yapacağı Katkılar

Bu çalışmanın en önemli ve özgün değeri, ısıl kararlılığı iyileştirilmiş ve özellikle tekstil kordlar (Aramid, Nylon 6,6, Poliester, Rayon) ile arasındaki arayüzey yapışma özellikleri iyileştirilmiş NR harmanlarının geliştirilmesi amacıyla toksik olmayan, doğa dostu POSS nanotaneciklerinin bu tez çalışmasında kullanılmış olmasıdır. Kauçuk matris ve tekstil kordlar arasında kimyasal uyumsuzluktan dolayı iyi bir arayüzey etkileşimi bulunmamaktadır. Bu durum, tekstil kordların oldukça inert bir yapıda olmalarından dolayı reaktif olmamalarından ve NR matrisle polarite farklılığı bakımından uyumsuz olmasından kaynaklanmaktadır. Literatür taramasından da görüleceği üzere, kauçuk matris ve elyaf arasındaki yapışma kuvvetini artırmak için elyaf yüzeyleri endüstride resorsinol formaldehit lateks (RFL) ile kaplanmaktadır. Ancak, RFL oldukça toksik maddeler içerdiğinden ve çevresel sorunlar yaratmasının yanında, farklı konuların dikkate alınması gerektiği (örneğin; RFL pişirme sıcaklığı ve elyaf yüzeyine kaplanan madde miktarı gibi) işlemler dizininden oluşması, zaman alıcı ve maliyetli olmasından dolayı dezavantajlar içermektedir. Literatürde, RFL kaplama yöntemine alternatif olarak yapılan çalışmalar ise genel olarak kauçuk matrise, elyafla arasında etkileşim gösterebilecek başka bir madde eklenmesi (örneğin maleik anhidrit aşılanması) ve plazma tekniği şeklinde özetlenebilir. Her iki yöntemin de dezavantajı,

ticari bir uygulamasının olmaması ve ayrıca plazma tekniği yönteminde açığa çıkan gaz problemleri bu çalışmaların olumsuz taraflarını oluşturmaktadır. Bununla birlikte, literatüre bakıldığında takviye edici elyaf sistemler ile doğal kauçuğun yapışmasını iyileştirmek için yeni nesil nanodolgu olan POSS'ların kullanıldığı herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Tez çalışması kapsamında doğal kauçuk ve tekstil elyaflar arasındaki ara yüzey etkileşimini artırmak için kullanılacak olan POSS'lar, kauçuk hamuru hazırlama aşamasında diğer kimyasallar ile birlikte formülasyona gireceğinden dolayı hem daldırma yöntemi gibi ek bir işleme gerek olmaması ve hem de zamandan kazanç sağlanacağından dolayı oldukça avantajlı bir yöntem olacağı öngörülmüştür.

POSS türleri seçilirken; doğal kauçuk ile vulkanizasyon reaksiyonuna katılacak, kükürt ile aktive olabilecek doymamış bağları içeren ve yapısında doğal kauçuğa polarite veya kimyasal fonksiyonellik kazandırabilecek grupları içeren türler olmasına dikkat edilmiştir. Çalışmada kullanılan POSS türleri kükürt ile aktifleşebilecek çoklu -C=C- bağları içermektedir. Bu sayede hem kauçuğun çapraz bağlanma (ağ) yapısına katılırken hem de doğal kauçuğun kimyasal fonksiyonelliğini arttırabilme potansiyeline sahiptir. Tüm bu yönlerden çalışma ele alındığında, bu yüksek lisans çalışmasının konusu literatürdeki diğer çalışmalara göre özgünlük içermektedir.

Bununla birlikte, araç lastiği performansına etki eden en önemli ve başlıca parametrelerden bir tanesi dönme direncidir (rolling resistance). Dönme direncinin yüksek olması aynı zamanda araçta yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla, dönme direncinin iyileştirilmesi otomotiv sektöründe oldukça önem arz eden konuların başında gelmektedir. Çalışma kapsamında kullanılan POSS taneciklerinin NR'nin ağ yapısına katılarak dönme direncini iyileştirmesi hedeflenmiştir. Literatürde, POSS türü ve yükleme oranının NR hamurlarının dönme direncine olan etkisinin araştırıldığı herhangi bir çalışama da bulunmamaktadır. Yüksek lisans tez çalışması bu açıdan ele alındığında da özgünlük içermektedir.

Yine tez çalışması kapsamında kullanılacak olan POSS'lar, doğal kauçuk formülasyonunda dolgu maddesi olan karbon siyahı ile birlikte kullanılacaktır. Böylelikle, karbon siyahının formülasyona eklenen POSS türleri ile aralarında sinerjik bir etkileşimin olup olmadığı, bir etkileşim var ise şayet sebeplerinin anlaşılması

mümkün olabilecektir. Çalışma kapsamında seçilmiş POSS türleri dikkate alındığında (okta maleamik asit-POSS ve akrilik-POSS), literatürde karbon siyahı ile POSS'un birlikte kullanıldığı kapsamlı bir çalışmaya rastlanmamaktadır. Bu durum da, çalışmaya özgünlük katmaktadır.

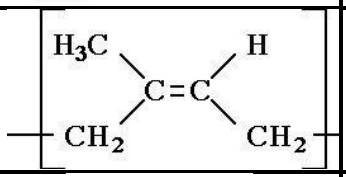
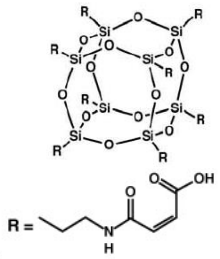
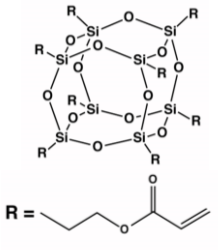
Tez çalışmasına özgünlük katan bir diğer nokta ise doğal kauçuk ve elyaflar arasındaki teorik yapışma, termodinamik yapışma işi yöntemi kullanılarak hesaplanmış olması ve daha sonra H- yapışma testleri sonucunda elde edilecek olan sıyrılma kuvvetleri ile aralarındaki korelasyonların belirlenmiş olmasıdır. Literatürde buna benzer bir şekilde başka çalışma da bulunmamaktadır.

3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM

3.1. Malzemeler

Yüksek lisans süresince kullanılan başlıca malzemeler Tablo 3.1'de verilmiştir. Çalışmada Baria Rubber Co. (Vietnam) firmasının, CV60 kodlu ürünü olan doğal kauçuk (NR) kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak, ASTM kodu HAF N330 olan ve ISAF N220 kodlu ve OMSK (Russia) firmasından sağlanan karbon karaları (CB) kullanılmıştır. 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. Çalışma kapsamında kullanılan POSS'lar Hybrid Plastics Inc. (USA) firmasından satın alınmıştır.

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
Oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS)	Hybrid Plastics, Inc. USA		MA:1657,89 Çözündüğü Solventler: DMF, DMSO Görünüm: Beyaz toz
Akrilik-POSS (A-POSS)			MA:1321,75 Çözündüğü Solventler: THF, Kloroform, Aseton, Asetonitril, Etanol Görünüm: Renksiz sıvı
Takviye edici Elyaflar	Nylon 6,6 Aramid, Poliester ve Rayon	Resorsinol formaldehit latex ile kaplanmış veya kaplanmamış formda kullanılmıştır.	Kordsa Global firmasından numune olarak temin edilmiştir.

POSS türleri seçilirken NR ile uyumluluk başlıca kriter olarak ele alınmıştır. Tablo 5'de gösterilen POSS türleri ve NR aynı çözücülerde çözünmektedirler. Ortak çözücülerinin olması sebebiyle NR ile uyumlu olacakları öngörülmektedir. OM-POSS'un yan gruplarında bulunan çift bağlar üzerinden çapraz bağlanmaya katılması ve aynı zamanda yapısındaki karboksilik asit ve karbonil grupları sayesinde takviye edici elyafların uç ve ana zincir grupları ile kimyasal ve/veya fiziksel etkileşim göstermesi öngörülmüştür. A-POSS'un 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 türleri 1, 3, 6 ve 8 phr olarak 4 farklı yükleme oranında NR matrise eklenmiştir. Tez çalışması kapsamında kullanılan reçete Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

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***	0,7	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

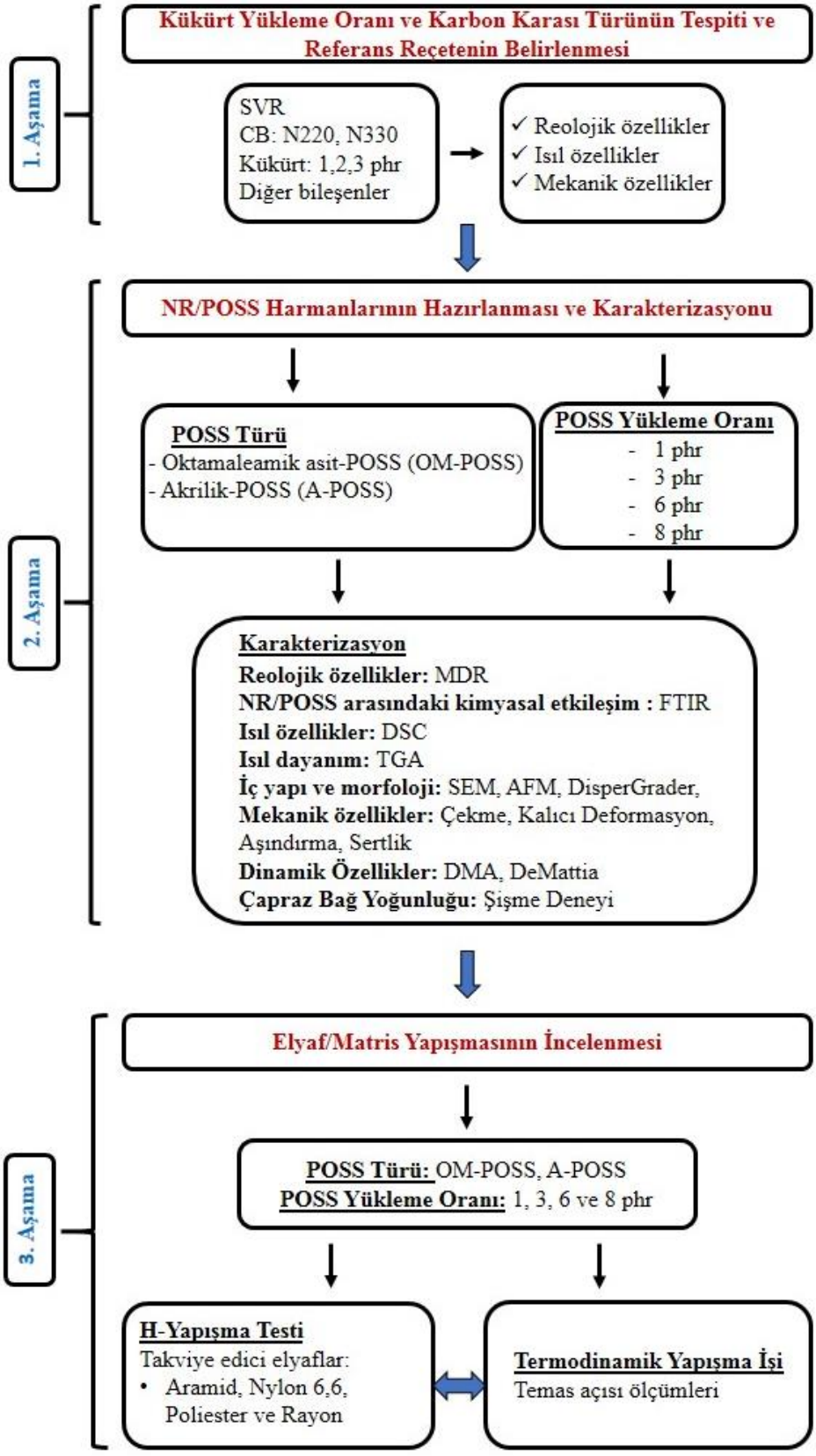
3.2. Yöntem

Bu tez çalışması üç ana aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, uygun kükürt miktarı ve karbon karası türünün belirlenmesi için reolojik ve mekanik testler yapılarak referans reçete (REF) belirleme çalışmaları yapılmıştır. İkinci aşamada ise birinci kısımda belirlenmiş olan referans reçeteye farklı yükleme oranlarında OM-POSS ve A-POSS eklenerek elde edilen NR/POSS kompozitlerinin reolojik, mekanik, morfolojk, dinamik-mekanik, dinamik yorulma ve ısıl özellikleri incelenmiş, ayrıca

elde edilen tüm veriler referans hamurla karşılaştırılmıştır. Tez çalışmasının son aşamasında ise OM-POSS ve A-POSS içeren NR kompozitleri ile Aramid, Nylon 6,6, Poliester ve Rayon elyaflar ile aralarında gerçekleşen yapışma özellikleri H-yapışma testi ile belirlenmiştir. Bununla birlikte, tüm harmanların RFL kaplanmış olan tekstil elyaflar ile aralarındaki yapışma kuvvetleri de hesaplanmıştır. Tüm bu çalışmalara ek olarak hazırlanan tüm NR kompozitlerinin yüzey enerjileri temas açısı cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Ayrıca, termodinamik yapışma işi değerleri hesaplanmış ve elde edilen tüm sonuçlar H-yapışma değerleri ile karşılaştırılmış ve aralarındaki korelasyonlar tespit edilmiştir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında yapılan çalışmaların kapsamlı bir gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, referans reçete (REF) ve optimum banbury çalışma koşulları belirlenmiştir. Referans reçete belirlenirken kükürt yükleme oranı (1, 2, 3 phr) ve karbon karası türü (N220 ve N330) 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. Testlerden elde edilen veriler ışığında REF reçete belirlenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında ise belirlenmiş olan referans reçeteye farklı yükleme oranlarında (1, 3, 6, 8 phr) OM-POSS ve A-POSS eklenmiştir. POSS içeren harmanların reolojik özellikleri ve optimum pişme süreleri MDR ile ve optimum pişme sıcaklığı DSC ile belirlenmiştir. OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurlarının 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) ve AFM ile incelenmiştir. Tüm bu çalışmalara ilave olarak, 3 phr POSS içeren NR hamurlarının hamur kalitesinin belirlenmesi amacıyla DisperGrader analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm bu çalışmaların yanında, referans hamur ve belirlenen kompozisyondaki NR/POSS harmanlarının sönümleme faktörleri dinamik mekanik analiz (DMA) ile ve dinamik yorulma özellikleri de DeMattia yorulma testi ile belirlenmiştir



Şekil 3.1. Tez kapsamında yapılan tüm çalışmaların şematik gösterimi

Yüksek lisans tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasında ise, farklı yükleme oranlarında (1, 3, 6 ve 8 phr) OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurları ile Nylon 6,6, Aramid, Rayon ve Poliester elyaflar arasındaki yapışma özellikleri şerit soyulma testleriyle belirlenmiş ve RFL ile kaplanmış duruma göre kıyaslanmıştır. Ayrıca, temas açısı ölçümleri yapılarak termodinamik yapışma işi değerleri hesaplanmış ve yapışma testleri ile arasındaki korelasyonlar belirlenmeye çalışılmıştır. Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm harmanların isimlendirilmesi Tablo 3.3'de gösterildiği şekilde yapılmıştır.

Tablo 3.3. Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm harmanların isimlendirilmesi

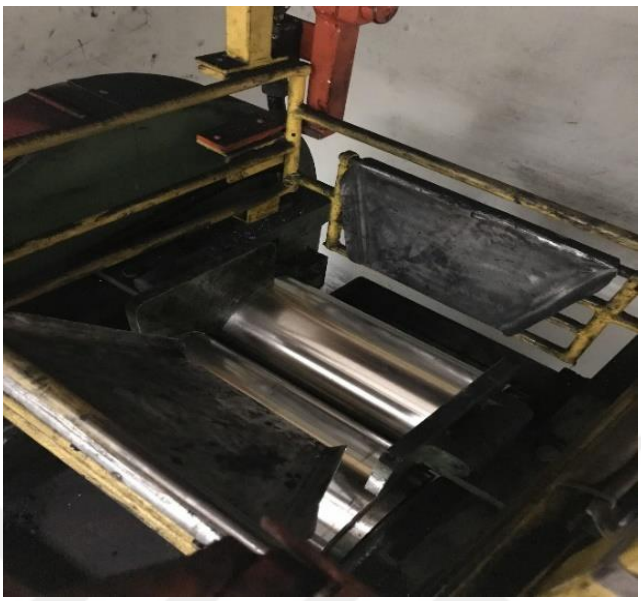
Doğal kauçuk (phr)	Karbon karası		Kükürt (phr)	POSS (phr)		Diğer Kimyasallar	Adlandırma
	N220	N330		OM-POSS	A-POSS		
100	+	-	1	-	-	+	NR/1S/N220
100	+	-	2	-	-	+	NR/2S/N220
100	+	-	3	-	-	+	NR/3S/N220
100	-	+	1	-	-	+	NR/1S/N330
100	-	+	2	-	-	+	NR/2S/N330
100	-	+	3	-	-	+	NR/3S/N330
100	+	-	3	1	-	+	1 OM-POSS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

3.2.1. Numunelerin üretimi

3.2.1.1. Harmanların hazırlanması

Karışımların hazırlanmasında çift silindirli mil kullanılmıştır (Şekil 3.2). İlk olarak, doğal kauçuk mile sardırılarak 2 dakika boyunca mastike edilmiştir. Ardından karbon karası ve proses yağı birlikte ilave edilerek milde hamuru keserek 5 dakika boyunca karıştırma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra diğer kimyasallar eklenerek karışıma devam edilmiştir. En son olarak POSS ve pişirici sistem olan kükürt ve hızlandırıcılar

eklenerek karıştırma işlemi sonlandırılmış ve hamur milden alınmıştır. Tüm bu karıştırma işlemi her bir hamur için yaklaşık 20 dakika sürmüştür.



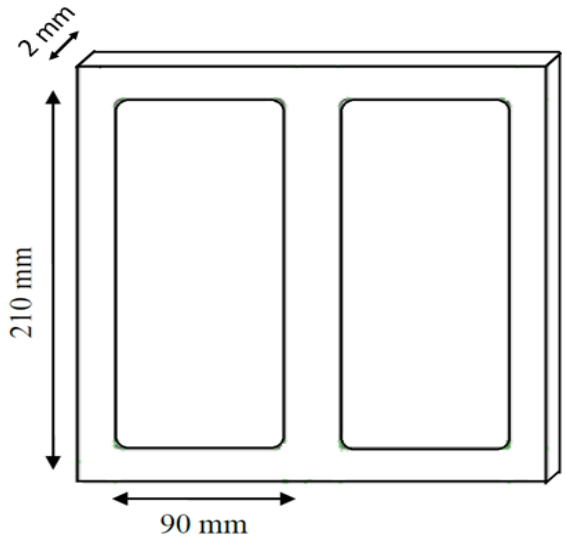
Şekil 3.2. Tez çalışması kapsamında kullanılan çift silindirli mil

3.2.1.2. Harmanların pişirilmesi

Çift silindirli milde hazırlanan tüm harmanlar MDR ile belirlenen pişme süreleri boyunca hidrolik preste pişirilmiştir (Şekil 3.3). Mekanik ve fiziksel testler için gerekli olan örnekler 6 mm ve 2 mm kalınlığa sahip kalıplarda (Şekil 3.4) pişirildikten sonra standart test yöntemleri için üretilmiş kauçuk kesme bıçaklarında kesilerek test örnekleri hazırlanmıştır. Çalışmalar sırasında sanayiye de uygun olması nedeniyle tüm harmanlarda pres sıcaklığı 160°C ve pres basıncı 150 bar olarak ele alınmıştır.



Şekil 3.3. Tez çalışması kapsamında kullanılan Hidrolik pres



Şekil 3.4. Tez çalışması kapsamında kullanılan pişirme kalıbı

3.2.2. Karakterizasyon

3.2.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri Şekil 3.5'de gösterilen Mettler Toledo DSC1 Star System cihazı kullanılarak yapılmıştır. DSC analizleri ile 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.



Şekil 3.5. Tez çalışması kapsamında kullanılan diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı

3.2.2.2. Döner kalıp reometresi (MDR)

Hazırlanan harmanların reolojik özellikleri ve optimum pişme sürelerinin belirlenmesinde Şekil 3.6'da gösterilen Pioneer model MDR (Alpha Technologies) kullanılmış, ASTM D5289'da belirtilen test prosedürü uygulanmıştır. Reometre, kauçuk karışımının pişirme sırasındaki akma davranışını ölçerek reometre eğrisi veren ve kauçuğun pişme karakteristiklerinin değerlendirildiği bir cihazdır. Bu cihaz karışıma istenen sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygular ve çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak tork değerindeki (dönme momentindeki) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir.



Şekil 3.6. Tez çalışması kapsamında kullanılan hareketli kalıp reometresi

Her bir hamur için elde edilen reometre eğrilerinden; minimum tork (ML), maksimum dönme momenti (MH), ön pişme (scorch) süresi (t_{S2}), çapraz bağlanmanın %90 tamamlandığı süre (t_{90}) ve %100 çapraz bağlanma süresi (t_{100}) değerleri elde edilmiştir.

3.2.2.3. Termogravimetrik analiz (TGA)

Üretilen NR hamurlarının ısıl kararlılığı Şekil 3.7'de gösterilen Termal Gravimetrik Analizör (TGA) (TAQ50) ile incelenmiştir. Analiz ortamı olarak azot kullanılmış ve numuneler oda sıcaklığından 600°C'ye kadar 10°C/dakika hızla ısıtılmıştır.



Şekil 3.7. Tez çalışması kapsamında kullanılan TGA cihazı

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 (Şekil 3.8). Kopma dayanımı, kopmada uzama ve belirli uzamalardaki gerilme modülü değerlerinin elde edildiği çekme testleri 8 paralel örneğin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Tez çalışması kapsamında kullanılan Instron model çekme cihazı

3.2.2.5. Dinamik mekanik analiz (DMA)

REF hamur ve 3 ve 8 phr POSS içeren NR hamurlarının viskoelastik özellikleri dinamik mekanik analiz (DMA) testi ile belirlenmiştir. Testler 0,1db Metravib (DMA 50 model) dinamik mekanik analizör cihazı ile gerçekleştirilmiştir. DMA testleri, 1 Hz

frekansta 3°C/dak ısıtma hızıyla %5 gerinimde (-10)˚C - 70˚C sıcaklık aralığında yapılmıştır. DMA testinden elde edilen veriler kullanılarak örneklerin depo ve kayıp modülleri ve dönme dirençleri tespit edilmiştir.

3.2.2.6. DeMattia yorulma testi

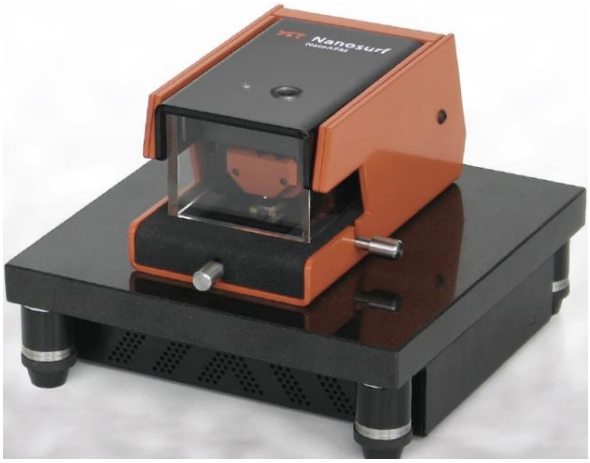
Seçilmiş örneklerin DeMattia yorulma davranışları ASTM D813 standardına göre belirlenmiştir. Test kapsamında örnekler kopana kadar tekrarlayan bükülme işlemine maruz bırakılmışlardır. Çentik açılan örnekler 70°C'de cihaz içerisinde 12 saat boyunca şartlandırıldıktan sonra 70°C'de 300 rpm'de yere dik yönlü çekme-germe kuvvetine maruz bırakılmışlarıdr. Çatlağın ilerleyip malzemenin koptuğu ana kadar ki döngü sayısı belirlenerek örneklerin yorulma dayanımları belirlenmiştir.

3.2.2.7. Taramalı elektron milroskobu (SEM)

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

3.2.2.8. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

REF hamur ve 3 phr ve 8 phr POSS içeren hamurların yüzey morfolojileri Nanosurf model AFM cihazı (Şekil 3.9) ile dinamik kuvvet modunda gerçekleştirilmiştir. AFM görüntüleri oda sıcaklığında jiletle kesilen pişmiş hamurlardan elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Tez çalışması kapsamında kullanılan AFM cihazı

3.2.2.9. Karbon karası dağılımının belirlenmesi

Pişirilen örnekler için dolgu dağılımı (karbon karası) ve dolayısıyla karışım kalitesinin belirlenmesi amacıyla, Referans hamur ve NR/POSS harmanlarında karbon karası dağılımı pişmiş örneklerden ISO 11345 test metoduna göre DisperGrader testleri gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Bu test prosedüründe, karbon karası dağılımı kalitesi x ve y olarak adlandırılan iki farklı parametre için değerlendirilmiştir. Bunun için cihazda kayıtlı referans görüntüler esas alınarak 10 üzerinden derecelendirme yapılmıştır. X parametresinden aglomeratların çapı değerlendirilmiş ve y parametresinden ise birbirinden ne kadar farklı boyutta aglomerat olduğu tespit edilmiştir. Dağılım görüntüleri vulkanizat kesitinden alınan çok sayıda taramanın ortalaması alınarak oluşturulmuştur. X ve y değerlerini hesaplamada kullanılan veriler ile aglomerat yerleşimleri histogram aracılığı ile raporlanarak karbon karası dağılımı çok yönlü ve kolayca değerlendirmiştir.

3.2.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

NR'nin çapraz bağlanması sırasında gerçekleşen yapısal değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometrisi (FTIR) ile belirlenmiştir. Analizler için Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR kullanılmıştır (Şekil 3.10). Örnekler ATR ünitesindeki germanyum kristal üzerine yerleştirilmiş ve 650-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumları alınmıştır.



Şekil 3.10. Tez çalışması kapsamında kullanılan FTIR cihazı

3.2.2.11. 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.

3.2.2.14. Sertlik

Örneklerin ASTM D2240 standardına göre sertlik değerleri belirlenmiş ve Shore A türünden değerler kaydedilmiştir. Aynı bileşim için 5 farklı örneğin sertlik değerlerinin ortalaması alınmıştır. Sertlik ölçümlerinde, Zwick Roell Shore sertlik ölçüm aparatı kullanılmıştır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Tez çalışması kapsamında kullanılan sertlik test cihazı

3.2.2.15. Kalıcı deformasyon

Bu test metodunda standart olarak silindirik şekilde hazırlanmış vulkanizatlar iki plaka arasına konulup baskı uygulanmıştır. Testler ISO 815-1 standardına göre yapılmıştır. Kalınlığı bilinen test parçası laboratuvar sıcaklığında ve 70°C sıcaklıkta sıkıştırılmıştır. Test sonucunda serbest bırakılan parçanın toparlanma süreci sonunda, kalınlığı tekrar ölçülmüştür ve aradaki fark kalıcı deformasyon olarak not edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan kalıcı deformasyon test aparatı Şekil 3.12'de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Tez çalışması kapsamında kullanılan kalıcı deformasyon test aparatı

3.2.2.16. Aşındırma

Numunelerin aşınma kayıpları, Devotrans marka aşındırma cihazı (Şekil 3.13) kullanılarak ASTM D5963 Method A'ya göre ölçülmüştür. Cihazın aşındırma silindiri 400 mm'dir. Deney numune çapı: 16 mm ve cihazın aşınma basıncı 5-10 N'dir. 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. Örneklerin aşınma değeri Eşitlik (3.1) kullanarak hesaplanmıştır;

$$\text{Aşınma } (mm^3) = [(M_1 - M_2)/M_1] / \rho * 10^3 \quad (3.1)$$

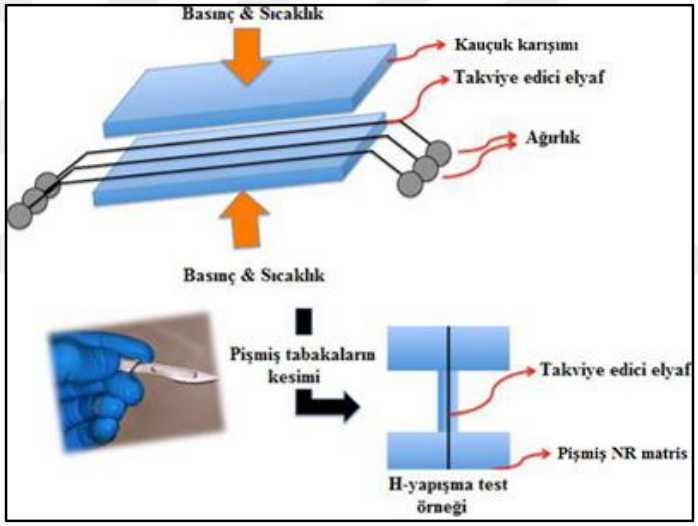
Burada M_1 örneğin aşınmadan önceki kütlesini, M_2 örneğin aşındırma testine tabi tutulduktan sonraki kütlesini, ρ ise karışımın yoğunluğunu (g/cm^3) göstermektedir. Farklı bileşimlerdeki her bir NR karışımından en az 5 örnek test edilmiş ve ortalama değer alınmıştır.



Şekil 3.13. Tez çalışması kapsamında kullanılan aşındırma test cihazı

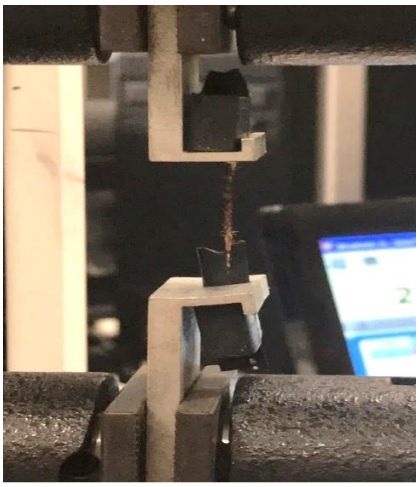
3.2.2.17. H-yapışma testi

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 3.14).



Şekil 3.14. Elyaf takviyeli NR hamurlarının pişirilmesinin şematik gösterimi

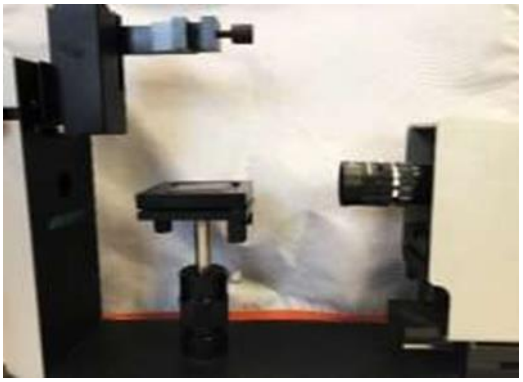
Kesilen örnekler çekme cihazının çenelerine yerleştirilmiş ve elyafın matristen ayrılması sağlanmıştır (Şekil 3.15). Cihazın verdiği maksimum kuvvet H-yapışma kuvveti olarak kaydedilmiştir. Sonuçlar 8 paralel örneğin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.15. Çekme testine tabi tutulan H-yapışma örneği

3.2.2.18. Temas açısı ölçümü ve yüzey enerjisi hesaplaması

Tez çalışması kapsamında yapılan tüm karışımların temas açıları KSV Attension Theta Lite model bir temas açısı ölçüm cihazı (Şekil 3.16) kullanılarak ölçülmüştür. Gösterge sıvısı olarak deiyonize su, etilen glikol ve bormonaftalin kullanılmıştır. Deiyonize su ve etilen glikol asit-baz komponentinin belirlenmesi için, bromonaftalin ise Liftshitz-van der Waals etkileşimlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Örnek yüzeyine gösterge sıvılarından 10 µl damlatılarak 3 farklı noktadan ölçüm alınmış ve ortalama değerler raporlanmıştır. Tüm ortalama temas açılarının belirlenmesinin ardından Bölüm 1.11.2.15'de daha önce bahsedilen eşitlikler kullanılarak hamurların yüzey enerji bileşenleri ve elyaf/matris yapışma işi değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.16. Tez çalışması kapsamında kullanılan temas açısı ölçüm cihazı

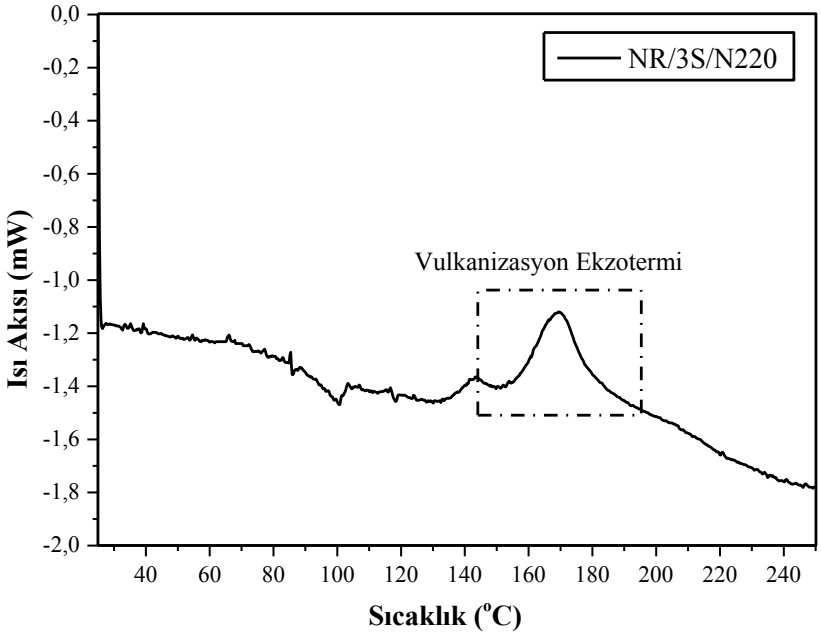
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Referans Reçetenin Belirlenmesi

Yüksek lisans tez çalışmasının bu bölümünde referans hamurun belirlenmesi için yapılan tüm test sonuçları ve tartışmalar verilmiştir.

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

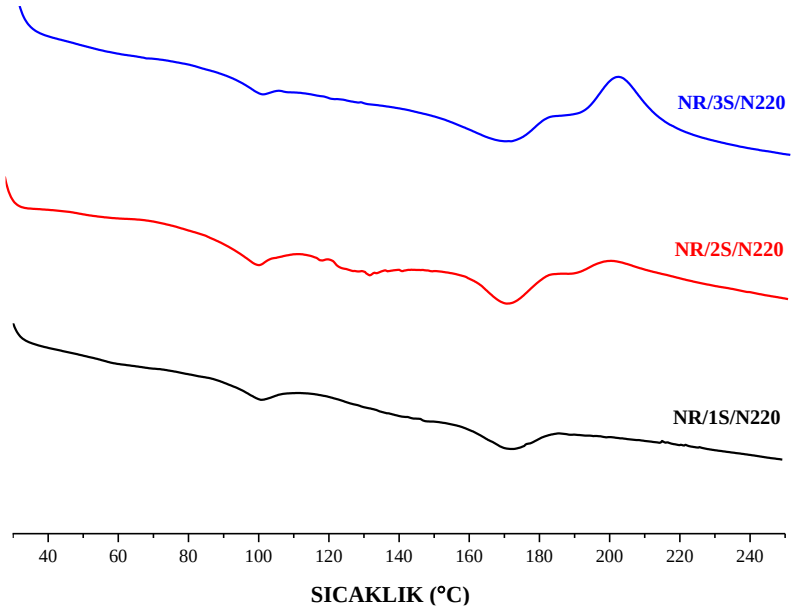
Hazırlanan harmanların optimum çapraz bağlanma sıcaklıklarını belirlemek amacıyla 25ºC'den 250ºC'ye 1ºC/dk ısıtma hızında DSC analizleri yapılmış ve DSC termogramlarından elde edilen ekzoterm kullanılarak NR temelli hamurların vulkanizasyon sıcaklıkları belirlenmiştir. Şekil 4.1'de NR/3S/N220'ye (3 phr kükürt ve N220 karbon karası içeren hamur) ait DSC termogramı verilmektedir. Şekil 32'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 birlikte, pişirme sıcaklığı tüm harmanlarda ortak ve sanayiye de uygun olması nedeniyle 160ºC olarak belirlenmiştir.



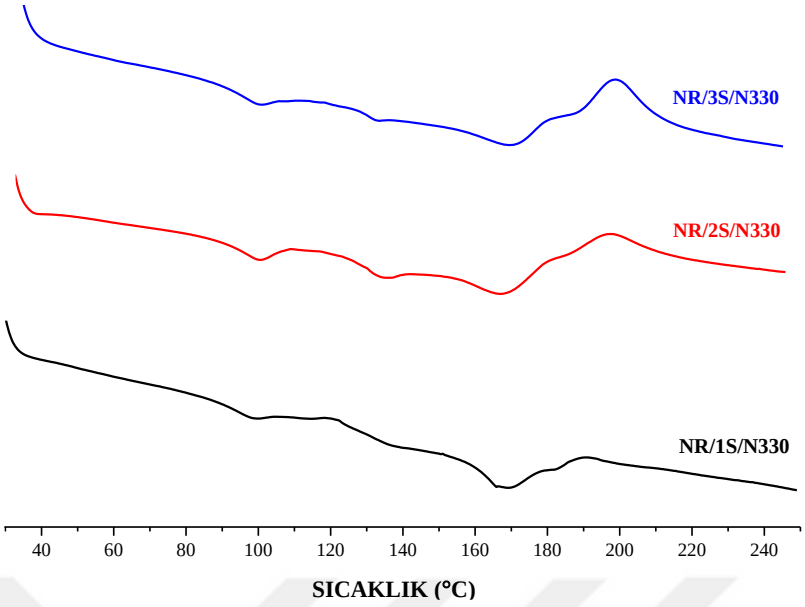
Şekil 4.1. NR/3S/N220 hamurunun DSC termogramı

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, kükürt yükleme oranından bağımsız olarak hamurların çapraz bağlanma başlangıç sıcaklıklarının benzer değerler 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 bağlanmaya bir başka ifadeyle vulkanizasyon reaksiyonuna giren kükürt miktarının da artmasından kaynaklanmaktadır.



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	$T_{c,o}$ (°C)	$T_{c,p}$ (°C)	$T_{c,e}$ (°C)
NR/1S/N220	174,5	185,5	211,8
NR/2S/N220	174,5	199,0	212,6
NR/3S/N220	170,3	200,3	217,6
NR/1S/N330	170,7	190,6	216,1
NR/2S/N330	171,5	198,8	217,7
NR/3S/N330	172,3	201,1	222,6

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 160°C 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 (4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Pişme genliği = MH – ML (4.1)

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

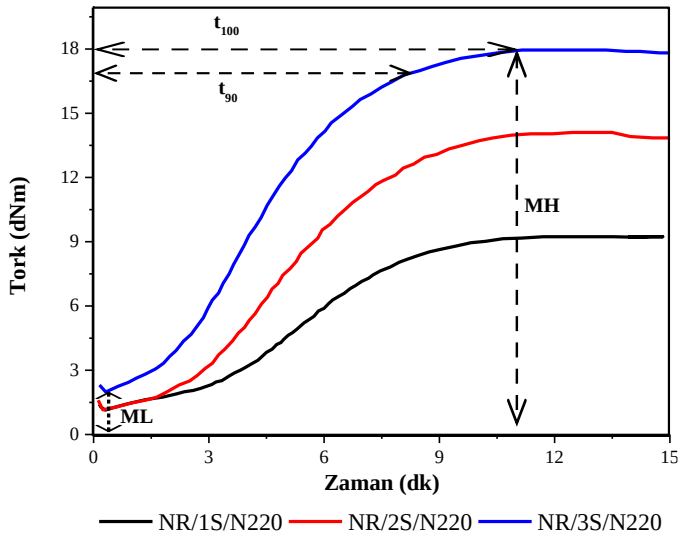
Pişme hızı indeksi ise Eşitlik (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$CRI = 100/(t_{90}-t_{s2}) \quad (4.2)$$

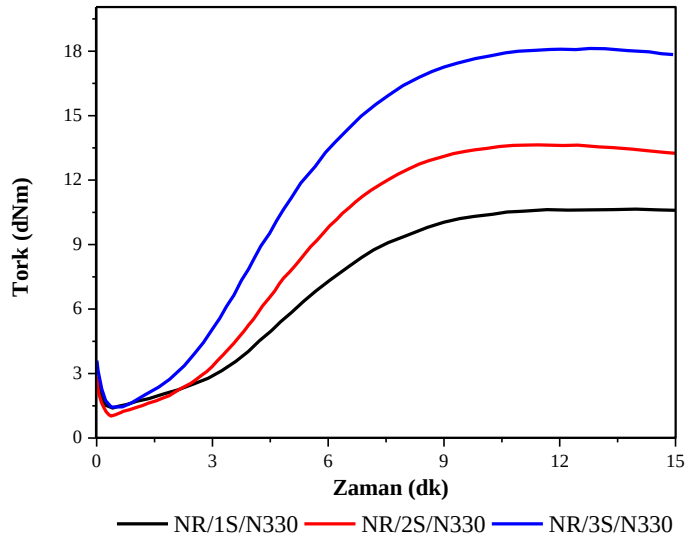
Burada, t_{90} çapraz bağlanmanın %90 gerçekleştiği süreyi ve t_{S2} ise ön pişme süresini göstermektedir.

Pişme genliği malzemenin çapraz bağ yoğunluğu hakkında bilgi veren bir değerdir. CRI değeri ise Eşitlik (4.2)'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 yayvandır ve daha yavaş bir pişme gerçekleşir, büyük olduğunda ise eğri daha diktir 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'de 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 4.2'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'den 3 phr'ye 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, mol/m^3) Flory-Rehner denklemi kullanılarak da incelenmiş ve sonuçlar Tablo 4.3'de verilmiştir. Tablo'dan görüleceği üzere, elde edilen bulgular reometreden elde edilen bulgularla paraleldir; çapraz bağ yoğunluğu kükürt miktarının artmasıyla birlikte artmıştır. Bununla birlikte, DSC analizlerine paralel olarak hamurlarda kükürt yükleme oranının artmasıyla birlikte CRI değerlerinde meydana gelen azalma pişme hızının daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

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'de 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'de 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.

Tablo 4.4. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak hazırlanan hamurlarının yaşlanma öncesi elde edilen 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±8,0	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

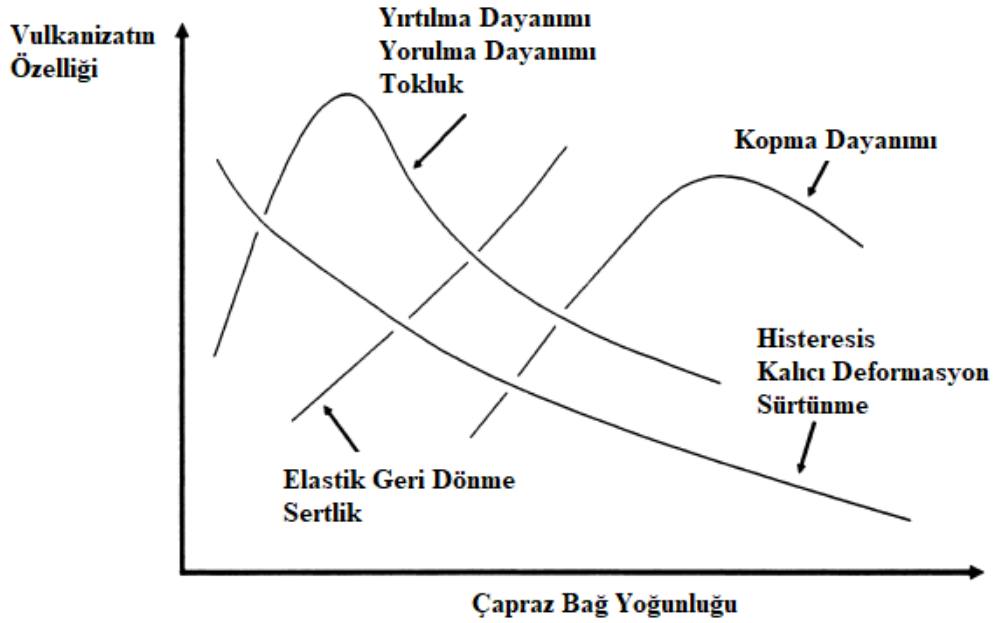
Tablo 4.5. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak hazırlanan hamurlarının yaşlanma sonrası elde edilen mekanik test sonuçları

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

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). Bilindiği üzere, çapraz bağ yoğunluğu arttıkça ısıl dayanım artmakta ve polimerik malzeme ısı ve çözücülerden daha az etkilenir hale gelmektedir. 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. Şekil 4.6'dan görüleceği üzere çapraz bağ yoğunluğundaki artış, birçok mekanik özelliği de olumlu yönde etkilemektir (Mark vd., 2005). 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 daha yüksek değerler sergilemiştir.

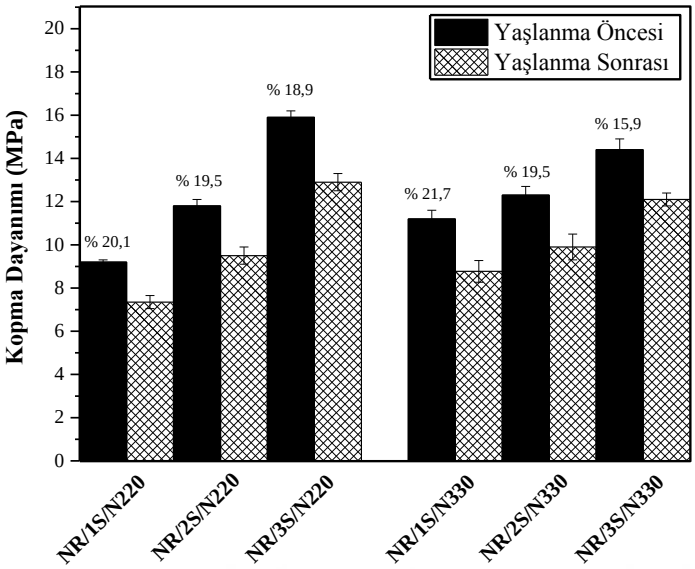
Tablo 4.6. Kükürt yükleme oranına ve CB türüne bağlı olarak hazırlanan NR hamurlarının yaşlanma öncesi ve sonrası elde edilen mekanik özelliklerindeki yüzde değişim

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



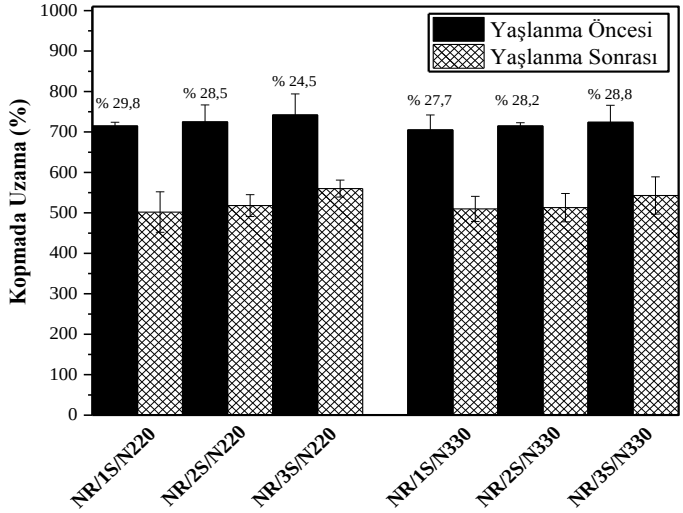
Şekil 4.6. Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen vulkanizat özellikleri

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).

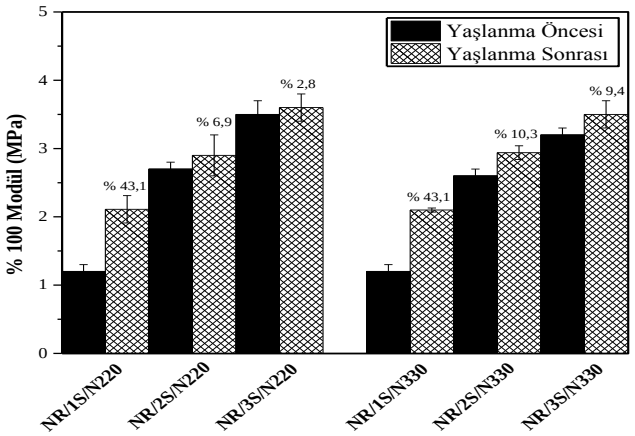


Şekil 4.7. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

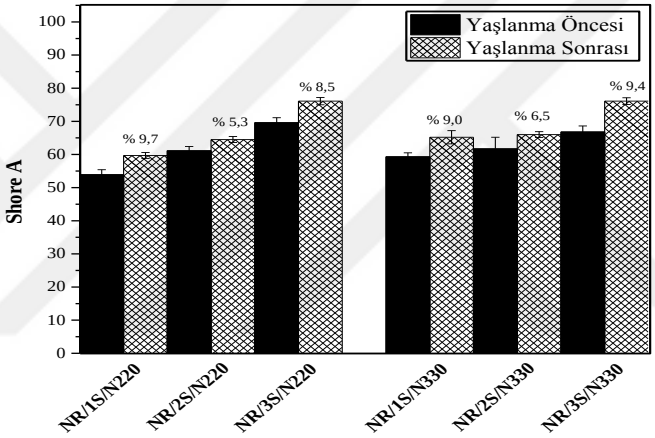
NR temelli hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişime benzer bir trend, kopmada uzama (Şekil 4.8), %100 modül (Şekil 4.9), Shore A sertlik (Şekil 4.10) değerlerinde de görülmektedir. Kalıcı deformasyon değerlerinde de artan kükürt yükleme oranı ile birlikte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



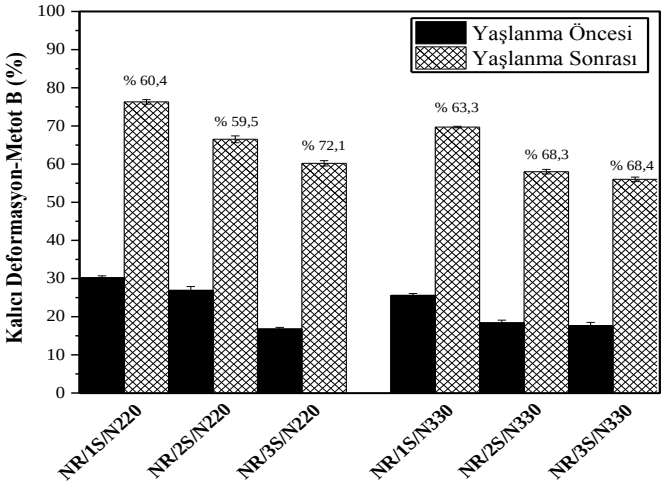
Şekil 4.8. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler



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

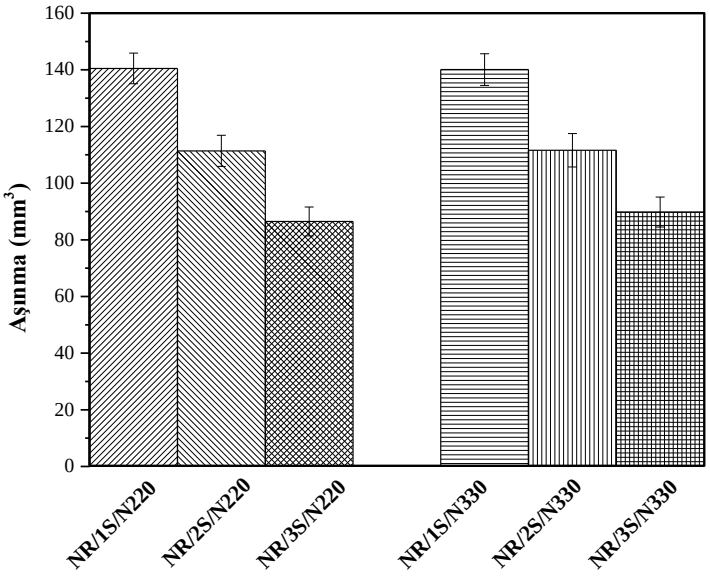


Şekil 4.10. NR karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler



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 10 ve Tablo 11). 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 sahip olduğu görülmektedir (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 (Morton, 1999). Proje 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. NR karışımlarının aşınma değerlerinde meydana gelen değişimler

Şekl 4.12'den görüleceği üzere, NR hamurlarında kullanılan karbon karasının yüzey alanının artması ile birlikte aşınma değerleri de nispeten de olsa düşmüştür. Literatürde, daha küçük tanecik boyutlu ve yüzey alanı daha büyük olan karbon karasının kauçuk karışımlarının aşınma direncini arttırdığından bahsedilmektedir (Hong vd., 2007).

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) yüksek lisans tez çalışması kapsamında referans reçete olarak seçilmiştir ve yüksek lisans tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde kısaca REF olarak isimlendirilmiştir.

4.2. NR/POSS Harmanlarının Karakterizasyonu

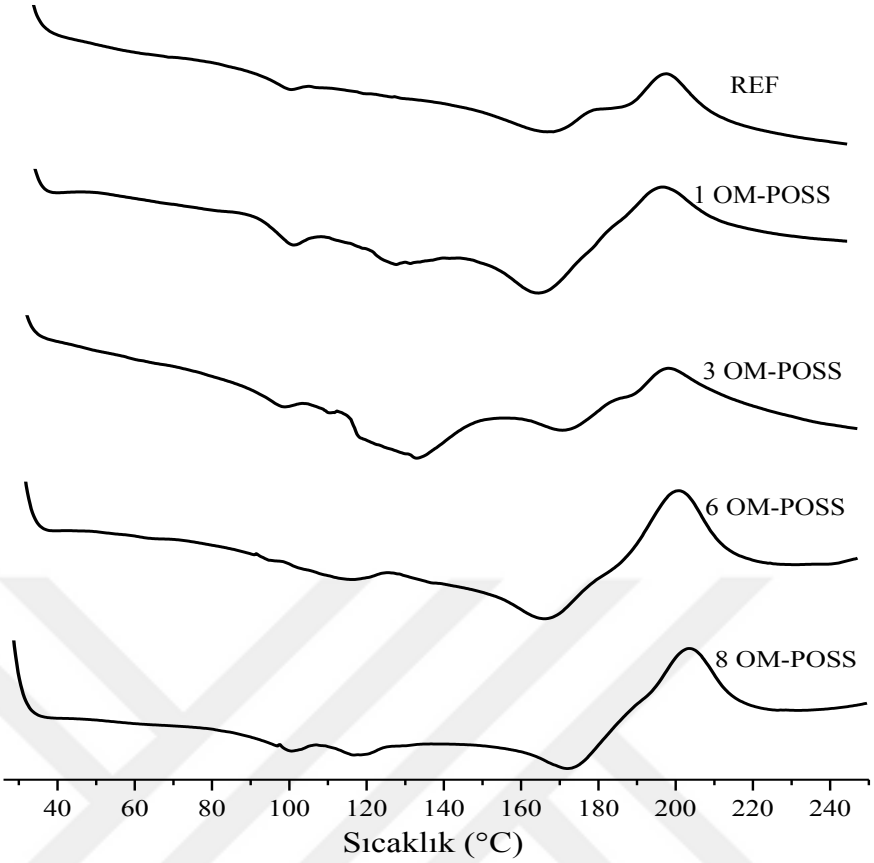
Bu bölümde iki farklı POSS türü (OM-POSS ve A-POSS) içeren NR hamurlarının reolojik, ısıl, mekanik, dinamik, dinamik-mekanik, DeMattia yorulma ve morfolojik özellikleri incelenmiş ve POSS türünün ve yükleme oranının etkisini anlamak için elde edilen sonuçlar referans hamurla (REF) kıyaslanmıştır.

4.2.1. DSC testi sonuçları

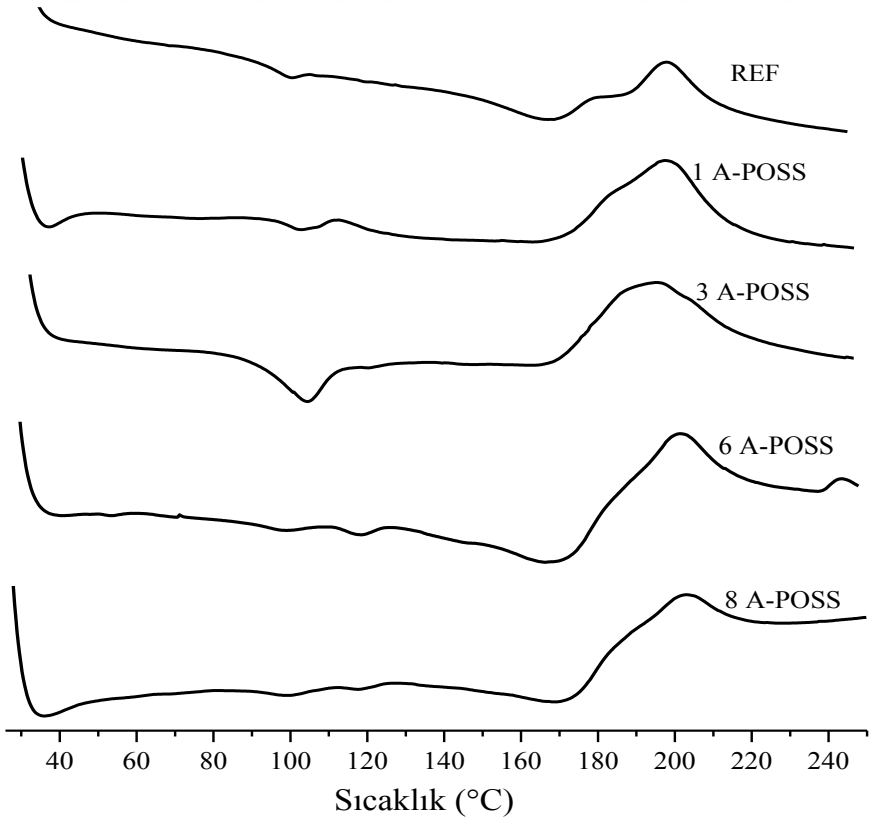
Farklı yükleme oranlarında OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurlarının DSC analizleri sonucu elde edilen DSC termogramları sırasıyla Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de gösterilmektedir. DSC termogramlarından elde edilen sayısal veriler Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS harmanlarının DSC analizi sonuçları

KARIŞIMLAR	$T_{c,o}$ (°C)	$T_{c,p}$ (°C)	$T_{c,e}$ (°C)
REF	170,3	200,3	217,6
1 OM-POSS	171,4	200,2	218,8
3 OM-POSS	171,6	200,1	222,1
6 OM-POSS	168,7	201,7	223,2
8 OM-POSS	171,2	205,0	225,8
1 A-POSS	168,1	200,7	236,1
3 A-POSS	168,6	198,2	240,1
6 A-POSS	168,2	202,9	240,3
8 A-POSS	168,4	202,7	240,6



Şekil 4.13. REF ve NR/OM-POSS harmanlarının DSC termogramları



Şekil 4.14. REFve NR/A-POSS harmanlarının DSC termogramları

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'den görüleceği üzere, genel bir trend olarak POSS türünden bağımsız olarak REF NR hamuruna artan yükleme oranlarında OM-POSS ve A-POSS eklenmesiyle birlikte çapraz bağlanma ekzotermi yayvanlaşmaktadır. Referans hamur ile kıyaslandığında POSS türünden ve yükleme oranında bağımsız olarak NR/POSS hamurlarının vulkanizayon başlangıç sıcaklıklarının değişmeden kaldığı tespit edilmiştir (Tablo 4.7). Ayrıca, Tablo 4.7'den görüleceği üzere, referans reçete ile kıyaslandığında POSS içeren hamurlar POSS türünden bağımsız 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, OM-POSS ve A-POSS'un yüklemesiyle birlikte bu farkın arttığı görülmektedir. Artan OM-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 genel olarak 6 phr ve 8 phr OM-POSS içeren hamurlarda elde edilmiştir. $T_{c,e}$ ve $T_{c,o}$ arasındaki en yüksek fark 3, 6 ve 8 phr A-POSS (~ 73ºC) içeren hamurlarda elde edilmiştir. Bununla birlikte, POSS türünden bağımsız olarak POSS yükleme oranının 1 phr'den 8 phr'ye artırılmasıyla birlikte çapraz bağlanma ekzotermlerinin altında da kalan alanının da arttığı görülmektedir (Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). A-POSS içeren hamurlarda bu artış daha belirgin olarak elde edilmiştir. Bu durum, yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan POSS nanotanecikleri varlığında NR'nin çapraz bağlanma mekanizmasının değişmesi ile ve daha yüksek pişme genliği veya başka bir ifadeyle daha yüksek çapraz bağ yoğunluğu ile açıklanabilir. NR hamurları ve POSS'lar arasında meydana gelen muhtemel reaksiyon mekanizmaları Bölüm 4.3'de detaylı bir şekilde ele alınacaktır.

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

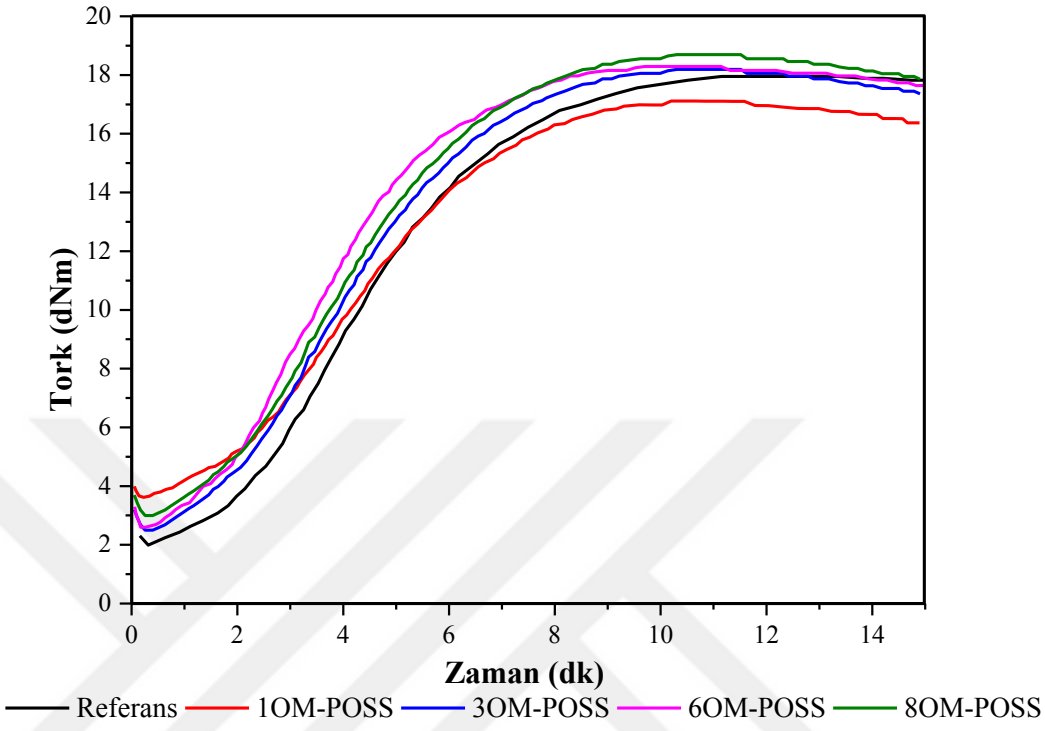
Bölüm 4.2.1'de belirtildiği üzere POSS içeren harmanlar da endüstriyel uygulamalara uygun olması açısından 160°C olarak belirlenmiş pişirme sıcaklığında izotermal olarak test edilmiş ve ML, MH, t_{90}, pişme genliği (cure extent) değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da sırasıyla OM-POSS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

Tablo 4.8'den de görüleceği üzere, 1 phr A-POSS içeren hamur haricinde referans reçeteye OM-POSS ve A-POSS eklenmesiyle ön pişmeyi gösteren ts_2 değerinde belirli bir değişim gözlenmemiştir. NR/OM-POSS harmanlarının aksine, A-POSS varlığında da her ne kadar ön pişme değerlerinde bir değişim elde edilmese de artan A-POSS yükleme oranı ile birlikte daha yüksek t_{90} ve sistematik olarak azalan CRI değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bulgular A-POSS varlığında pişme hızının yavaş olmasının bir göstergesidir. Ayrıca, OM-POSS içeren hamurların NR hamuru ile kıyaslandığında daha düşük pişme genliğine sahip olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, OM-POSS yükleme oranının 1 phr'den 8 phr'ye artırılmasıyla pişme genliğinin veya bir başka ifadeyle çapraz bağ yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Aksine, A-POSS varlığında A-POSS'un tüm yükleme oranlarında REF NR harmanı ile karşılaştırıldığında daha yüksek pişme genliği değerleri elde edilmiştir. Bu durum A-POSS ilavesiyle artan MH değerlerine paralel olarak değişmiştir, bu da A-POSS'un çapraz bağlanma mekanizmasına OM-POSS'a kıyasla daha etkin bir şekilde katılmasıyla ilişkilendirilebilir.

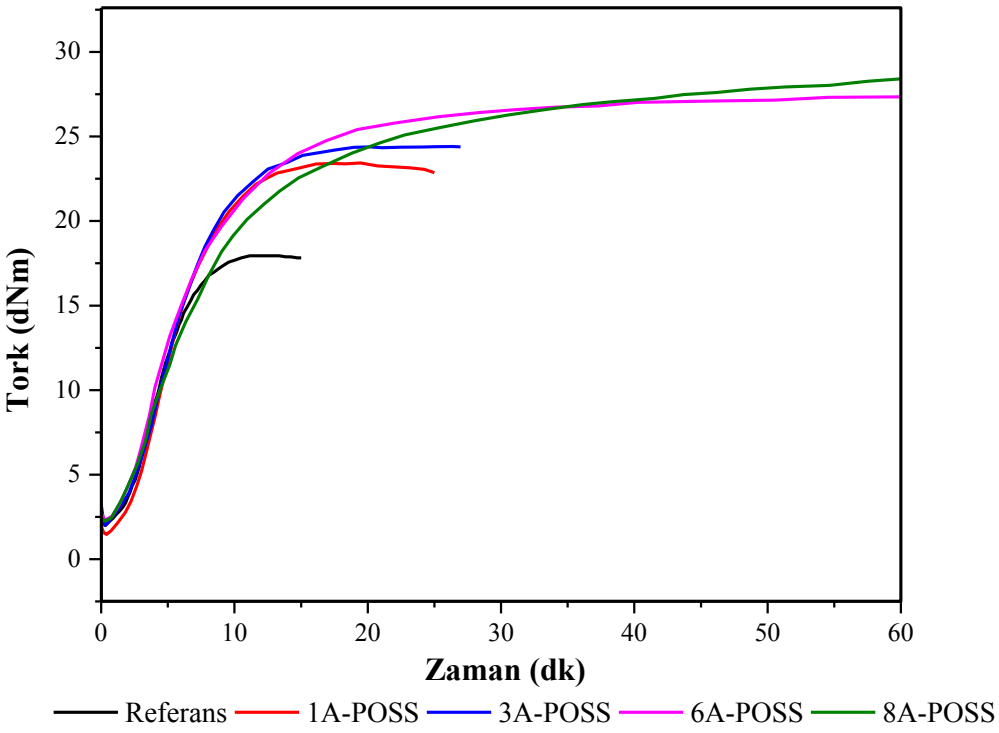
Reometre testlerinden elde edilen bu sonuçlar, Tablo 4.9'den de görüldüğü üzere Flory-Rehner yöntemiyle hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu değerleri ile de örtüşmektedir. NR hamurunda POSS yükleme oranı ile çapraz bağlanmada meydana gelen artış Bölüm 4.2.1'de tartışılan DSC analiz sonuçları ile de örtüşmektedir. Bölüm 4.2.1'de tartışılan DSC sonuçlarına göre de, POSS konsantrasyonunun artmasıyla birlikte genel olarak çapraz bağlanmanın daha yüksek sıcaklıklarda tamamlanması, literatürden de elde edebileceğimiz bilgiler doğrultusunda, çapraz bağ yoğunluğunun artmasına vaya bir başka ifadeyle pişme genliğindeki artışa neden olmaktadır (Dluzneski, 2001; Liu L. vd., 2007; Meng vd., 2013). POSS türleri içinde bir kıyaslama yapılacak olursa, en yüksek pişme genliği ve Flory-Rehner analiz sonuçlarına göre de en yüksek çapraz bağ yoğunluğu akrilik-POSS içeren NR hamurlarında elde edilmiştir. Ancak, özellikle A-POSS'un 8 phr gibi yüksek yükleme oranlarında vulkanizasyon hızı önemli derecede yavaşlamıştır (Tablo 4.8 ve Tablo 4.9).

Reometre testinden elde edilen bu bulgular, POSS türünden bağımsız olarak POSS nanotanecikleri varlığında vulkanizasyon mekanizmasında bazı değişiklikler olduğunu göstermektedir (Zhao vd., 2018). POSS nanotanecikleri varlığında

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



Şekil 4.15. Referans ve NR/OM-POSS harmanlarının reometre eğrileri



Şekil 4.16. Referans ve NR/A-POSS harmanlarının reometre eğrileri

Tablo 4.8. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının pişme karakteristikleri

Malzeme	ML (dNm)	MH (dNm)	ts_2 (dk)	T_{90} (dk)	Pişme Genşiği (dNm)	CRI
REF	2,02	18,26	2,12	7,66	16,26	18,04
1 OM-POSS	2,95	17,11	2,19	7,45	14,16	19,01
3 OM-POSS	2,49	18,19	1,93	7,16	15,70	19,12
6 OM-POSS	2,45	18,32	2,01	7,00	15,87	20,04
8 OM-POSS	2,65	18,69	2,09	6,87	16,04	20,92
1 A-POSS	1,50	22,93	2,23	10,02	21,43	12,84
3 A-POSS	2,01	24,45	2,04	11,28	22,44	10,83
6 A-POSS	2,23	27,13	1,88	17,70	24,90	6,35
8 A-POSS	2,29	29,04	2,02	32,37	26,75	3,32

Tablo 4.9. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS harmanlarının Flory-Rehner sonuçları

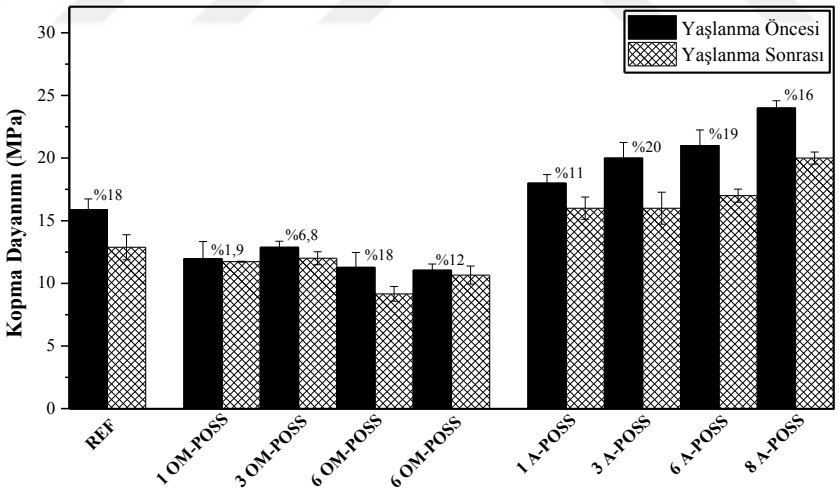
Malzeme	Ve (mol/m^3)	Malzeme	Ve (mol/m^3)
REF	75,8	**REF**	75,8
1 OM-POSS	74,6	**1 A-POSS**	81,2
3 OM-POSS	80,2	**3 A-POSS**	88,1
6 OM-POSS	84,0	**6 A-POSS**	118,2
8 OM-POSS	89,9	**8 A-POSS**	124,8

4.2.3. Mekanik analiz test sonuçları

Nano boyutlu partikül takviyeli polimer kompozitlerin mekanik özellikleri, yüksek oranda partikülün tanecik boyutu, partikül-matris arayüzey yapışması ve partikül yükleme oranına bağlıdır (Fu vd., 2008). 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 (Amdouni vd., 1992; Dekkers ve Heikens, 1983; Eirich, 1984; Fu vd., 1998; Fu ve Lauke, 1997; Radford, 1971; Spanoudakis ve Young, 1984; Wang vd., 1998; Zhu vd., 1999). Bununla birlikte, malzemenin kopma dayanımı ise partikül ve matris arasında gerçekleşecek olan gerilme transferine bağlıdır. İyi bir biçimde bağlanmış partiküller sayesinde matrise uygulanan gerilme etkin bir şekilde matristen partiküllere aktarılır (Hsueh, 1989). Bu da dayanım değerlerinde gözle görülür bir artışına neden olur (Nakamura vd., 1992; Ou vd., 1998; Pukanszky ve Voros, 1993; Reynaud vd., 2001; Young ve Beaumont, 1977). Ancak, matrise zayıf bir biçimde bağlanmış mikro veya nano parçacıklar malzemenin dayanımında düşüşe neden olmaktadırlar (Danusso ve

Tieghi, 1986; Levita vd., 1989; Liang vd., 1997; Nicolais ve Narkis, 1971; Tjong ve Xu, 2001; Varlet vd., 1990). 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.

Çekme mukavemeti, kopmada uzama, belirlenen uzamada gerilme modülü, sertlik, aşınma kaybı ve kalıcı deformasyon, kauçuk vulkanizatların ortak mekanik özellikleri olarak sayılmaktadır. Şekil 4.17'de yaşlanma öncesi ve 70°C'de 70 saat boyunca yaşlandırılan NR/POSS harmanlarının POSS yükleme oranına göre sırasıyla kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmiş ve referans reçete ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.18- Şekil 4.21 arasında sırasıyla yaşlanma öncesi ve sonrası referans reçete ve NR/POSS harmanlarının kopmada uzama, %100 uzamadaki modül, Shore A sertlik ve kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmiştir. Şekil 4.22'de ise aşınma değerlerindeki değişimler gösterilmiştir. 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.

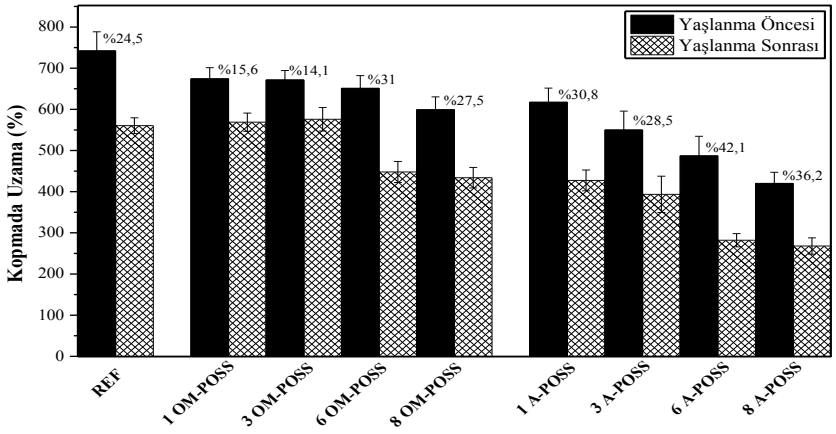


Şekil 4.17. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS karışımlarının kopma dayanımı değerlerinde meydana gelen değişimler

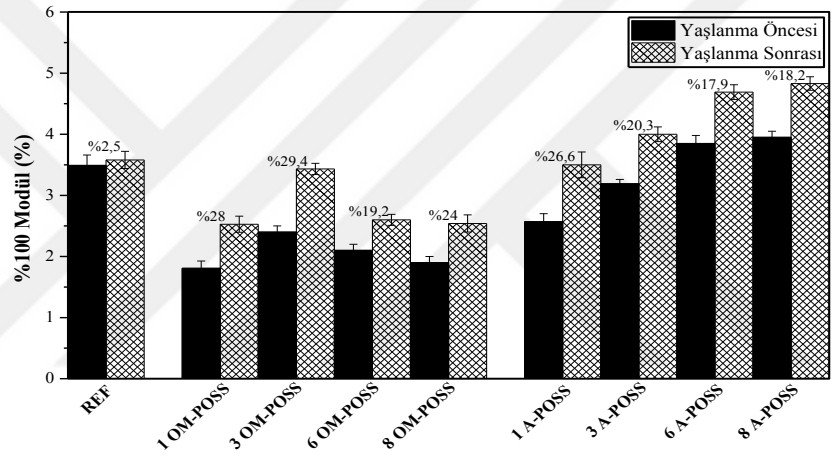
Şekil 4.17 ve Tablo 4.10'dan görüleceği üzere, referans hamura 1 phr OM-POSS eklenmesiyle REF hamurun 15,9 MPa olan kopma dayanımı değeri 11,9 MPa değerine düşmüştür. Bununla birlikte, OM-POSS yükleme oranının matris içinde 1 phr'den 3 phr'ye artırılmasıyla birlikte her ne kadar REF hamurdan düşük olsa da kopma dayanımı değerinde bir artış elde edilmiştir. Ancak, OM-POSS'un daha yüksek

yükleme oranlarında (6 ve 8 phr) kopma dayanımı değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu durum, OM-POSS'un yüksek yükleme oranlarında matris içinde topaklanmasından ve zayıf ara yüzey oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum SEM (Bölüm 4.2.6) ve AFM (Bölüm 4.2.8) analiz sonuçlarında tartışılmıştır. Literatürde de benzer bulgular elde edilmiştir (Sun vd., 2011; Zhao vd., 2018). Ayrıca, A-POSS içeren NR/A-POSS harmanları ile kıyaslandığında en düşük kopma dayanımı değerleri OM-POSS içerenler de elde edilmiştir. Bu durumun, hamurların pişirilmesi esnasında OM-POSS'un bir miktar da olsa bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.21 ve Tablo 4.11'den görüleceği üzere, OM-POSS'un özellikle düşük yükleme oranlarında NR harmanlarının ısıl kararlılığını nispeten de olsa iyileştirdiği söylenebilir. OM-POSS'un ısıl kararlılığı Bölüm 424'de ele alınmıştır.

OM-POSS içeren NR harmanlarından farklı olarak Şekil 4.18'den görüleceği üzere, REF NR hamuruna A-POSS ilavesiyle birlikte kopma dayanımı değerlerinin kayda değer bir şekilde arttığı görülmektedir. A-POSS yükleme oranının 1 phr'den 8 phr'ye artırılması ile birlikte REF hamurun 15,9 MPa olan kopmada dayanım değeri yaklaşık %55 artarak 24,6 MPa'ya yükselmiştir. Bu durumun, A-POSS'un matris içinde yüksek yükleme oranlarında dahi homojen bir şekilde dağılmasından ve OM-POSS ile kıyaslandığında A-POSS'un çapraz bağlanmaya daha etkin bir şekilde katılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bölüm 4.2.2'de tartışıldığı üzere en yüksek çapraz bağ yoğunluğu A-POSS içeren hamurlarda elde edilmiştir. Dolayısıyla, elde edilen bulgular hem Flory-Rehner hem de reometre analizlerinden elde edilen pişme genliği değerleri ile de örtüşmektedir. Bununla birlikte, 70°C'de 70 saat boyunca yaşlandırılan NR/A-POSS harmanlarının kopma dayanımı değerlerinin yaşlandırılmamış REF hamurun kopma dayanımından dahi yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.17 ve Tablo 4.11). Bu durum, A-POSS varlığında çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan ve A-POSS'un hamurların ısıl kararlılığını artırmasından kaynaklanmıştır. Literatürde de POSS nanotaneciklerinin polimer matrislerin ısıl dayanımını artırdığına yönelik çalışmalar görülmektedir (Kodal vd., 2014). Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan POSS'ların NR hamurlarının ısıl kararlılığına olan pozitif etkisi Bölüm 4.2.4'deki TGA analiz sonuçlarında detaylıca tartışılmıştır.



Şekil 4.18. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS karışımlarının kopmada uzama değerlerinde meydana gelen değişimler

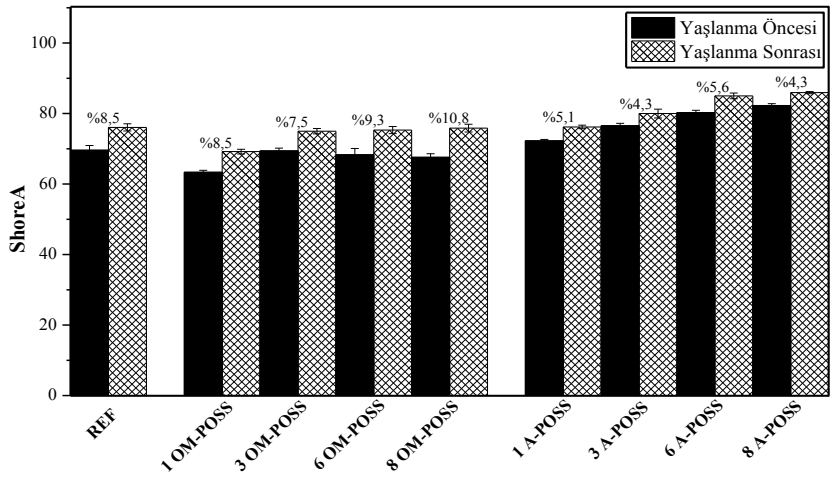


Şekil 4.19. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS karışımlarının %100 uzamadaki modül değerlerinde meydana gelen değişimler

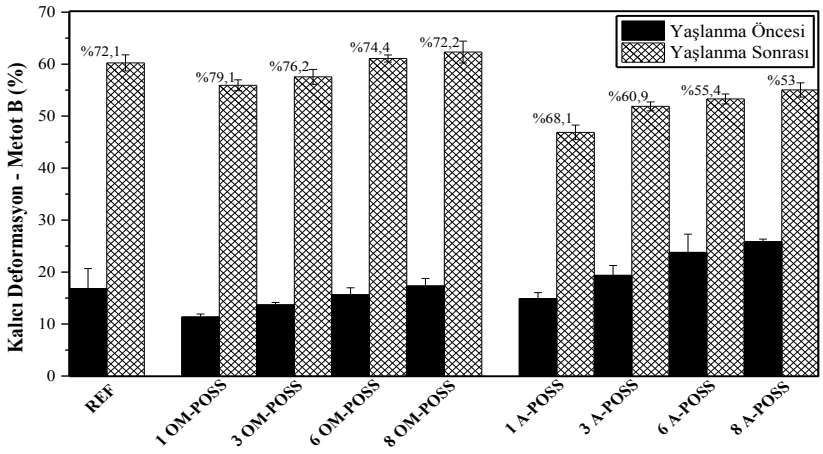
REF NR hamuruna OM-POSS ilavesiyle birlikte ise kopmada yüzde uzama değerlerinin daha düşük değerler sergilediği tespit edilmiştir (Şekil 4.18). OM-POSS konsantrasyonunun matris içinde artmasıyla birlikte kopmada uzama değerlerinin sistematik bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir. Bölüm 4.2.2.'deki reometre test sonuçlarından da görüleceği üzere, OM-POSS içeren hamurlar ile REF hamurun pişme genliği değerlerinin neredeyse aynı olduğu görülmektedir. Bu durum, OM-POSS'un çapraz bağlanma verimliliği üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını göstermektedir. NR/OM-POSS hamurlarının kopma dayanımı değerlerine benzer bir eğilim %100 uzamadaki modül değerlerinde de görülmektedir (Şekil 48). NR/OM-POSS harmanlarının genel olarak mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler incelendiğinde ise (Tablo 4.10 ve Tablo 4.11), REF NR hamuruna OM-POSS'un etkisinin çok fazla olmadığı, matris içinde OM-POSS yükleme oranı arttıkça kopma

dayanımı ve kopmada yüzde uzama gibi mekanik özelliklerde düşüşler meydana geldiği görülmektedir. OM-POSS içeren örneklerin yaşlandırma sonrası mekanik özelliklerinde beklenen sonuçların elde edilememesi daha önce de bahsedildiği gibi hamurların pişirilmesi sırasında OM-POSS'un bir miktar bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, OM-POSS'un kükürt ile reaksiyona girmesi (Bölüm 4,3'de tartışılmıştır) çapraz bağ yoğunluğundaki beklenen artışın elde edilememesine ve böylece OM-POSS varlığında mekanik özelliklerde istenilen pozitif trendin elde edilememesine neden olduğu düşünülmektedir.

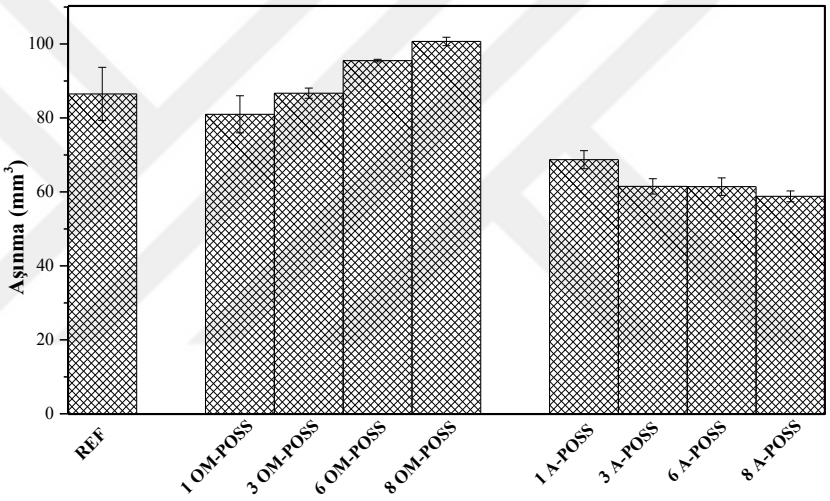
NR/A-POSS hamurları OM-POSS ile takviye edilmiş NR hamurları ile kıyaslandığında verilen herhangi bir POSS yükleme oranında en düşük kopmada uzama, bununla birlikte en yüksek modül değerleri sergilemiştir (Şekil 4.19). A-POSS varlığında çapraz bağ yoğunluğunun kayda değer bir şekilde artması NR hamurlarının sertliğinin artmasına neden olmuştur. Tablo 4.10'dan görüleceği üzere, en yüksek Shore A sertlik değerleri NR/A-POSS hamurlarında elde edilmiştir. Bilindiği üzere modül polimerik malzemelerin ne kadar sert olduğunun bir başka göstergesidir. A-POSS varlığında sertliğin artması yüksek modül ve düşük kopmada uzama değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur. Bununla birlikte, A-POSS'un NR hamurlarının ısıl kararlılığını iyileştirmesi sonucunda (bakınız Bölüm 4.2.4), örneklerin 70 saat 70˚C'de yaşlandırılmaları sonrasında genel olarak NR/A-POSS harmanlarının modül ve kopmada uzama değerlerinde meydana gelen % değişim oranının yüksek olduğu tespit edilmiştir (Tablo 4.12).



Şekil 4.20. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS karışımlarının Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimler



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



Şekil 4.22. REF, NR/OM POSS ve NR/A-POSS POSS karışımlarının aşınma değerlerinde meydana gelen değişimler

OM-POSS yükleme oranından bağımsız olarak NR/OM-POSS hamurlarının Shore A sertlik değerleri REF hamurla benzer değerler sergilemiştir (Şekil 4.20). NR/OM-POSS harmanlarının Shore A sertlik değerleri ise beklendiği gibi %100 uzamadaki modül değerleriyle paralel sonuçlar vermiştir. Beklenildiği üzere, en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan NR/A-POSS hamurlarının en yüksek Shore A sertlik değerlerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 49). A-POSS varlığında sertlik değerindeki artışın oluşan olası agregatlar halindeki partiküllerden ve çapraz bağ yoğunluğundaki artıştan kaynaklandığı düşünülmektedir (Liu Q. vd., 2015). Bununla birlikte, yaşlandırma sonrası tüm NR/POSS hamurlarının sertlik değerlerinde kayda değer bir farklılığın olmadığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgu, REF NR

hamuruna POSS'ların ilave edilmesiyle termal kararlılığın iyileştiğinin bir başka göstergesidir (Tablo 4.11).

NR/POSS harmanlarının Shore A sertlik değerlerinde meydana gelen değişimlere benzer bulgular, kalıcı deformasyon test sonuçlarında da görülmektedir (Şekil 4.21). Çekme testinden elde edilen veriler dikkate alındığında, NR/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/POSS harmanlarında polisülfidik çapraz bağlanma konsantrasyonunun referans vulkanizatından daha yüksek olduğunu göstermiştir. Şekil 4.21'den de görüleceği üzere, OM-POSS'un 1 ve 3 phr gibi düşük yükleme oranlarında ve NR/A-POSS harmanlarında ise A-POSS'un tüm yükleme oranlarında NR/POSS harmanlarının 70°C'de 70 saat boyunca yaşlandırıldıktan sonra yaşlandırılmış REF NR hamurun kalıcı deformasyon değerinden daha düşük değerler sergilediği görülmektedir. 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.

POSS nanotaneciklerinin NR hamurun aşınma davranışına olan etkisi Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Her ne kadar REF NR harmanı ile kıyslandığında 1 phr OM-POSS yükleme oranında daha düşük % aşınma değerleri elde edilse de genel olarak bakıldığında OM-POSS'un NR harmanlarının aşınma davranışı üzerine belirgin bir etkisi gözlemlenmemiştir. OM-POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte aşınma değerlerinin de arttığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, NR/A-POSS harmanlarında ise diğer NR/POSS sistemlerinin aksine artan A-POSS konsantrasyonu ile birlikte NR hamurunun da aşınma değerlerinin sistematik bir şekilde azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.22). NR/A-POSS hamurlarının daha düşük aşınma değerlerine sahip olmasının, A-POSS varlığında örneklerin daha yüksek çapraz bağ yoğunluğuna ve sertliğe sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Tablo 4.10. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının yaşlandırma öncesi mekanik özellikleri

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (MPa)	Sertlik (Shore A)	Kalıcı Deformasyon (%)	Aşınma (%)
REF	15,9±1,0	742±52	3,5±0,2	69,6±1,5	16,8±4,3	86,5±5,1
1 OM-POSS	11,9±1,7	674±30	1,8±0,1	63,3±0,6	11,4±0,6	81,0±5,0
3 OM-POSS	12,9±0,6	671±31	2,4±0,1	69,4±0,9	13,7±0,5	86,7±5,5
6 OM-POSS	11,3±1,2	651±63	2,1±0,1	68,3±0,7	15,6±1,3	95,5±0,3
8 OM-POSS	11,1±0,5	599±34	1,9±0,1	67,6±1,0	17,3±1,4	100,7±1,1
1 A-POSS	18,7±0,6	617±34	2,5±0,1	72,2±0,3	14,90±1,1	68,72±2,4
3 A-POSS	20,4±1,2	550±45	3,1±0,1	76,5±0,6	19,38±1,9	61,50±2,1
6 A-POSS	21,3±1,2	487±47	3,8±0,1	80,2±0,6	23,78±3,5	61,44±2,3
8 A-POSS	24,6±0,5	420±16	3,9±0,1	82,2±0,5	25,86±04	58,81±1,4

Tablo 4.11. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (MPa)	Sertlik (Shore A)	Kalıcı Deformasyon (%)
REF	12,8±2,6	560±19	3,58±0,1	76,0±1	60,2±1,5
1 OM-POSS	11,7±0,1	569±22	2,5±0,1	69,2±0,6	55,9±1,0
3 OM-POSS	12,0±0,5	576±27	3,4±0,1	75,0±0,8	57,5±1,4
6 OM-POSS	10,6±0,7	448±25	2,6±0,1	75,3±0,8	61,1±0,6
8 OM-POSS	9,2±0,6	434±28	2,5±0,1	75,8±1,1	62,3±2,1
1 A-POSS	16,2±0,8	427±25	3,50±0,2	76,2±0,4	46,9±1,4
3 A-POSS	16,3±1,2	393±44	4,00±0,1	80,0±1,2	49,5±6,6
6 A-POSS	17,5±0,5	282±16	4,69±0,1	85,0±0,8	53,3±0,9
8 A-POSS	20,0±0,4	268±19	4,83±0,1	85,9±0,3	55,0±1,3

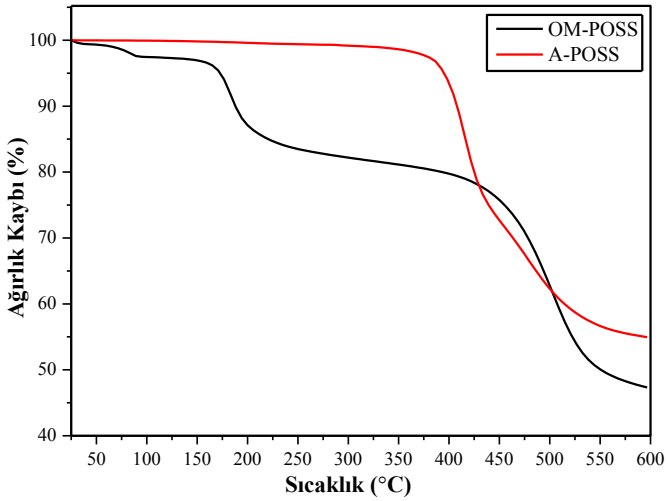
Tablo 4.12. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS karışımlarının yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerinde meydana gelen yüzde değişimi

Malzeme	Kopma Dayanımı (%)	Kopmada Uzama (%)	%100 Modül (%)	Sertlik Shore A (%)	Kalıcı Deformasyon (%)
REF	18,9	24,5	2,5	8,5	72,1
1 OM-POSS	1,7	15,6	28,0	8,5	79,7
3 OM-POSS	7,5	14,2	29,4	7,5	76,2
6 OM-POSS	6,2	31,2	19,2	9,3	74,4
8 OM-POSS	17,1	27,5	24,0	10,8	72,2
1 A-POSS	13,3	30,8	26,6	5,1	68,1
3 A-POSS	20,1	39,8	20,3	4,3	60,9
6 A-POSS	17,8	42,1	17,9	5,6	55,4
8 A-POSS	18,6	36,2	18,2	4,3	53,0

4.2.4. TGA test sonuçları

Şekil 4.23'de yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan OM-POSS ve A-POSS için elde edilen TGA termogramları gösterilmektedir. REF hamur, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının ısıl kararlılıklarını belirlemek için elde edilen TGA ile termogramları ise sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir. TGA eğrilerinden elde edilen sonuçlar ise Tablo 4.13'da özetlenmiştir.

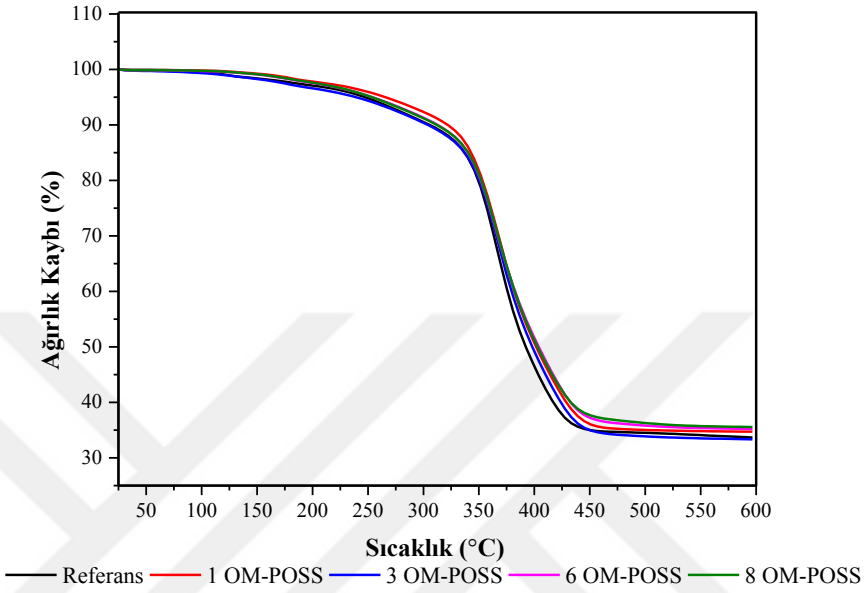
POSS'ların TGA termogramları incelendiğinde, A-POSS'un dekompozisyonunun tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.23). Bununla birlikte Şekil 4.23'den görüleceği üzere, OM-POSS'un ağırlık kaybının 100°C'de başlaması, bu kayıpların büyük oranda absorbe edilen rutubetin uzaklaşması sonucu gerçekleştiği fikrinin oluşmasına sebep olmuştur. Bu düşünceyi doğrulamak amacıyla OM-POSS'un yapısındaki rutubet miktarı nem ölçme cihazı kullanılarak incelenmiştir. Bu amaçla toz halindeki OM-POSS'dan bir miktar alınarak 100°C'de 10 dakika boyunca bekletilmiştir. Süre sonunda OM-POSS'un ağırlığının %6,8'ini kaybettiği görülmüştür. Bu değer OM-POSS'un TGA termogramında görülen değer ile paralellik sergilemektedir. Ayrıca 100°C ile 200°C arasında OM-POSS'a ait bir başka bozunma basamağı görülmektedir. Bu basamak özellikle OM-POSS'un yapısındaki kararsız karboksil grubunun harman karıştırma sıcaklığı olan 160°C'de dekompoze olarak yapıdan ayrıldığını göstermektedir (Liu vd., 2008). Bununla birlikte Tablo 4.13'den görüleceği üzere, sırasıyla %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıkları (T_{d5} ve T_{d10}) incelendiğinde A-POSS'un kayda değer şekilde daha yüksek değerler sergilediği görülmektedir. Bu durum, A-POSS'un ısıl dayanımının OM-POSS'a göre oldukça yüksek olduğunun bir göstergesidir. Ayrıca, yüksek lisans tez çalışması 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.



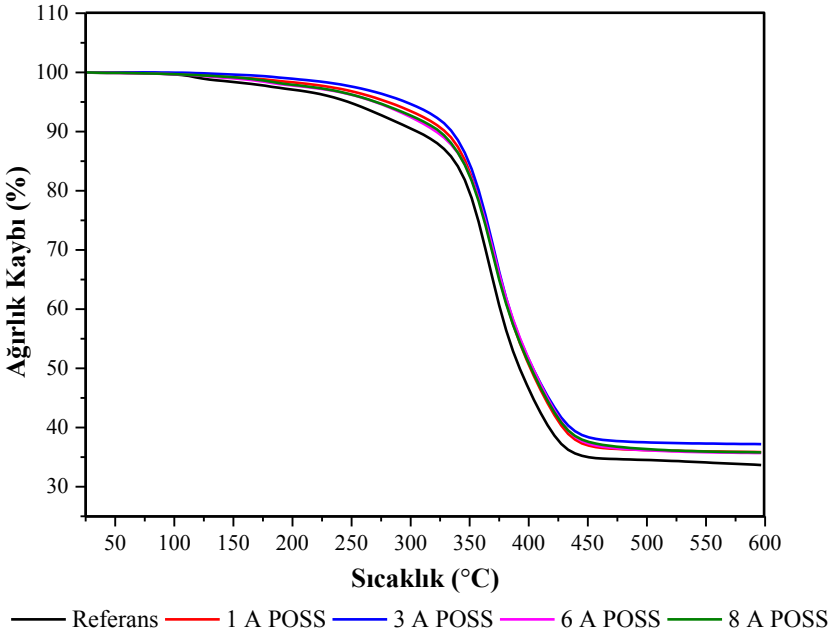
Şekil 4.23. OM-POSS ve A-POSS'un TGA eğrisi

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de sırasıyla NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının TGA termogramları görülmektedir. OM-POSS ve A-POSS içeren harmanların dekompozisyonun tek aşamada gerçekleştiği gözlenmiştir. Referans karışımının bozunma reaksiyonu yaklaşık 250-420ºC aralığında gerçekleşirken, POSS içeren harmanların TGA eğrilerinin daha yüksek sıcaklıklara doğru kayması POSS nanotaneciklerinin harmanların ısıl kararlılığını arttırdığını göstermektedir. Ayrıca, NR/OM-POSS ve NR/A-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 A-POSS içeren NR harmanlarında elde edilmiştir. Bu durum, matris içinde A-POSS varlığında çapraz bağlı üç boyutlu ağ yapının oluşumunun artmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca literatürde, POSS'ların kompozitlerin termal kararlılığını arttırıcı etkisinden bahsedilmektedir (Liu vd., 2007b, 2007a; Liu vd., 2008; Yang vd., 2013). Bununla birlikte, NR/OM-POSS harmanlarının TGA analizinden elde edilen bulgular, NR/OM-POSS harmanlarının yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası daha düşük kopmada uzama ve %100 uzamadaki modül değerleri gibi mekanik özellikler sergilemesini açıklar niteliktedir. OM-POSS'un NR harmanlarının ısıl kararlığına etkisi incelendiğinde, referans karışım ile kıyaslandığında NR/OM-POSS harmanlarının daha yüksek T_{d5} ve T_{d10} değerleri sergilediği görülmektedir. Bununla birlikte, OM-POSS içeriğinin 1 phr'den 8 phr'ye artırılması sonucu T_{d5} ve T_{d10} sıcaklık değerlerinin düştüğü bir başka ifadeyle ısıl kararlılığın olumsuz yönde etkilendiği elde edilmiştir. Bu durum, referans NR

hamurunda OM-POSS'un miktarının artışına parallel olarak OM-POSS'un da daha fazla bozunmasından kaynaklanmaktadır. Elde edlen bu bulgu da 6 ve 8 phr OM-POSS içeren NR hamurlarının düşük mekanik özellikler sergilemesinin bir başka göstergesidir.



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



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

Kalan % kül miktarları da dikkate alındığında NR/OM-POSS ve NR/A-POSS hamurlarında daha yüksek oranda kül elde edildiği görülmektedir. Tüm bu bulgular,

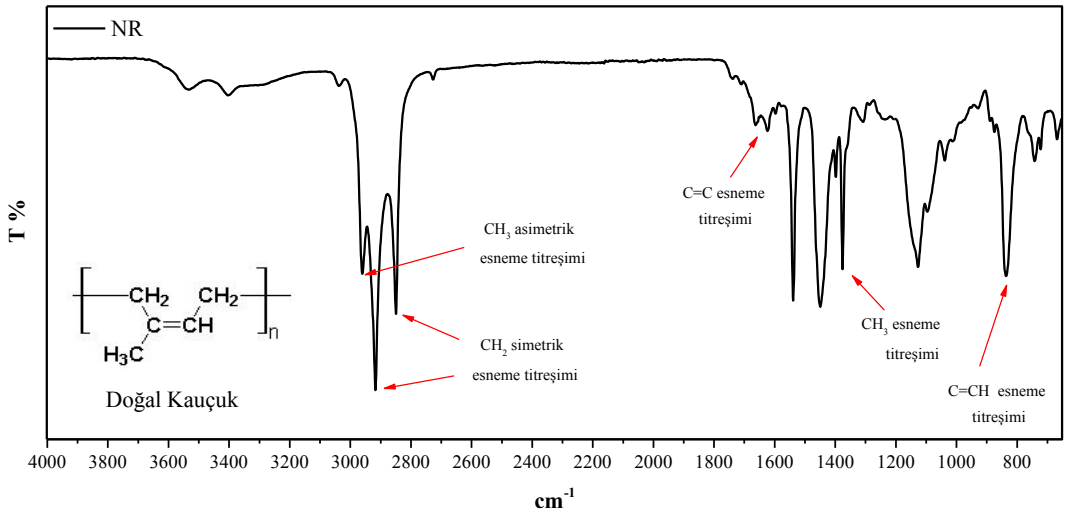
POSS'ların hem NR'ın çapraz bağlanma mekanizmasına katılması hem de fiziksel birer bariyer gibi davranarak referans NR hamuruna gelen ısı akısını engelleyerek NR hamurlarının ısıl dayanımını artırmalarından kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.13. OM-POSS, A-POSS, REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS'un TGA testi sonuçları

Malzeme	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)	Kül Miktarı (%)
OM-POSS	172,67	187,96	47,33
A-POSS	397,36	407,16	54,95
REF	247,34	305,53	33,66
1 OM-POSS	265,53	321,93	34,70
3 OM-POSS	257,73	316,38	34,78
6 OM-POSS	255,28	314,53	35,20
8 OM-POSS	253,32	313,67	35,55
1 A-POSS	269,52	320,53	35,68
3 A-POSS	270,63	325,65	35,80
6 A-POSS	279,67	330,33	35,84
8 A-POSS	296,36	335,16	37,19

4.2.5. FTIR analizi sonuçları

Vulkanizasyon sırasında meydana gelen yapısal değişikliklerin incelenmesi amacıyla FTIR analizleri yapılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan doğal kauçuğa ait FTIR spektrumu Şekil 4.26'de 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 20'de açıklanmıştır.

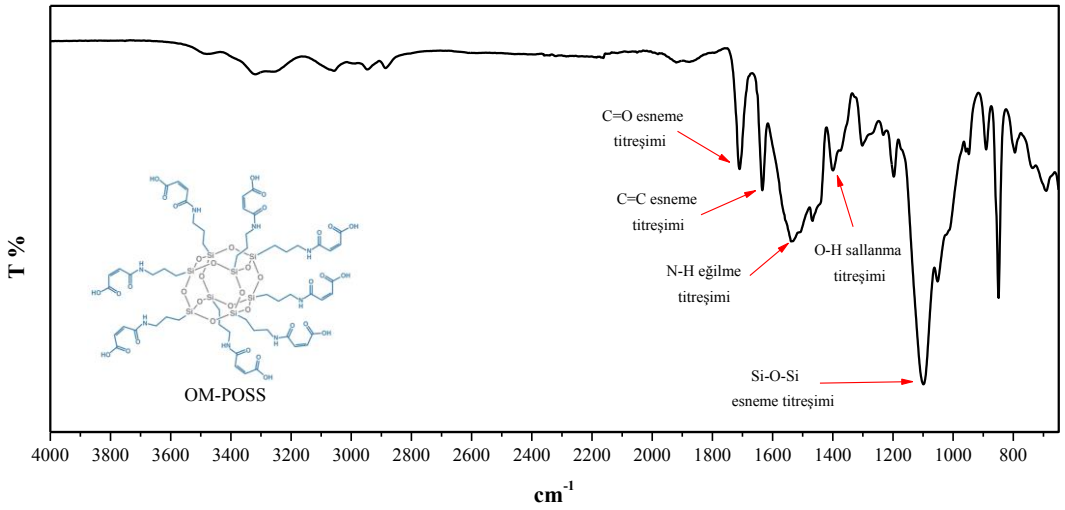


Şekil 4.26. NR'nin FTIR spektrumu

Tablo 4.14. NR'nin FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri (Abu vd., 2007; Aielo vd., 2014; Gunasekaran vd., 2007; Kralevich ve Koenig, 1998; Kueseng ve Jacob, 2006; Rooj vd., 2011a; Venkatanarasimhan ve Raghavachari, 2013)

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

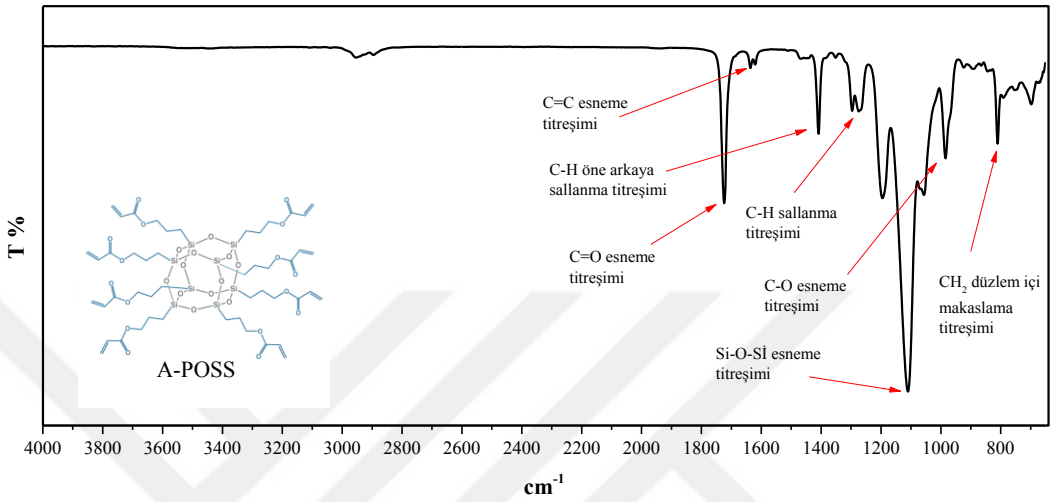
Şekil 4.27'de OM-POSS için elde edilen FTIR spektrumu görülmektedir. OM-POSS'un yapısında bulunan spesifik yapıların absorpsiyon bantları 1709 cm^{-1}'de C=O esneme titreşimi, 1634 cm^{-1}'de C=C esneme titreşimi, 1533 cm^{-1}'de N-H eğilme titreşimi, 1399 cm^{-1}'de O-H sallanma titreşimi ve 1099 cm^{-1}'de Si-O-Si esneme titreşimi olarak görülmektedir (Şekil 4.27 ve Tablo 4.15). 1709 cm^{-1}, 1634 cm^{-1} ve 1399 cm^{-1} bantlarında gelen sinyaller OM-POSS yapısında bulunan maleik asit yapısının varlığını teyit etmektedir. 1533 cm^{-1} bandında gelen pik ise, maleik asit grubunu POSS temel kafesine bağlayan C-NH-C bağlarına aittir.



Şekil 4.27. OM-POSS'un FTIR spektrumu

Şekil 4.28'de A-POSS için elde edilen FTIR spektrumu görülmektedir. 1723 cm^{-1} ve 984 cm^{-1}'de görülen adsorpsiyon bantları A-POSS'un yapısında bulunan sırasıyla C=O ve C-O esneme titreşimini göstermektedir. A-POSS'un FTIR spektrumunda 1636 cm^{-1}'de konumlanan absorpsiyon bantı ise C=C esneme titreşiminden

kaynaklanmaktadır. 1408 cm^{-1} ve 1272-1296 cm^{-1}'de bulunan absorpsiyon bantları sırasıyla C-H öne arkaya sallanma titreşimi ve C-H sallanma titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1111 cm^{-1} bantı civarında bulunan pik ise A-POSS'un yapısında bıulunan Si-O-Si bağının esneme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 810 cm^{-1}'de görülen pik ise CH_2 düzlem içi makaslama titreşiminden kaynaklamaktadır.



Şekil 4.28. A-POSS FTIR spektrumu

Tablo 4.15. OM-POSS VE A-POSS'un FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

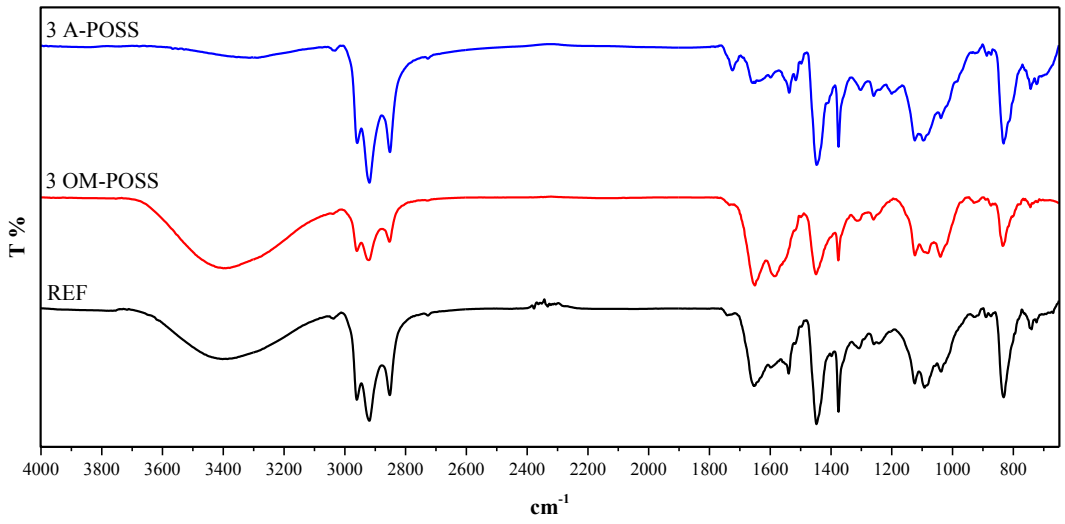
Malzeme	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
A-POSS	1723	C=O esneme titreşimi
	1636	C=C esneme titreşimi
	1408	C-H öne arkaya sallanma titreşimi
	1272-1296	C-H sallanma titreşimi
	1111	Si-O-Si esneme titreşimi
	984	C-O esneme titreşimi
	810	CH_2 düzlem içi makaslama titreşimi
OM-POSS	1709	C=O esneme titreşimi
	1634	C=C esneme titreşimi
	1533	N-H eğilme titreşimi
	1399	O-H sallanma titreşimi
	1099	Si-O-Si esneme titreşimi

Çalışma kapsamında kullanılan POSS'ların, çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında NR'nin bağ yapısı üzerindeki etkilerini görebilmek amacıyla ayrıca REF ve NR/POSS harmanlarının pişirilme öncesi ve sonrası FTIR spektrumları çekilmiştir (Şekil 4.29 ve

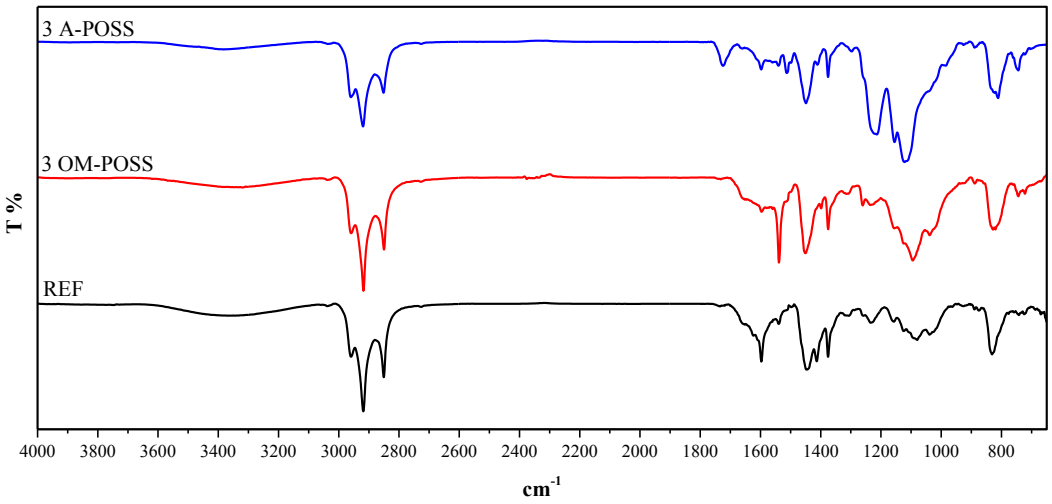
Şekil 4.30). NR/POSS hamurlarının kimyasal yapısında gerçekleştirebileceği muhtemel değişiklikleri anlamak için 3 phr POSS yükleme oranı temel alınmıştır.

Her ne kadar Bölüm 4.2.3'de mekanik analiz test sonuçları tartışılırken OM-POSS'un vulkanizasyon esnasında çapraz bağlanma reaksiyonuna girdiği ifade edilse de, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'dan görüleceği üzere çiğ hamur ve pişirilmiş hamurların FTIR spektraları arasında belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durumun NR hamurunda OM-POSS dışında; kükürt, karbon karası, koruyucu, proses kolaylaştırıcı ve aktivatör gibi birçok bileşen olduğu düşünüldüğünde her bir bileşen için spesifik absorsiyon bantlarının ayırt edilmesinin zorluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Dolayısıyla, OM-POSS'un vulkanizayon esnasında reaksiyona girip girmediğini anlamak için detaylı bir çalışma yapılmış ve sonuçlar Bölüm 4.3'de tartışılmıştır.

NR/A-POSS harmanları için pişme öncesi ve sonrası elde edilen FTIR sprektrumları incelendiğinde ise, 1636 cm^{-1}'de konumlanmış olan C=C esneme titreşiminin kaybolduğu ve ayrıca 1100-1300 cm^{-1}'de görülen Si-O-Si esneme titreşimi ve C-H sallanma titreşimi pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Elde edilen bu bulgular, A-POSS'un NR'nin ağ yapısına katıldığını göstermektedir (Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'den). OM-POSS'da olduğu gibi, A-POSS ilavesi ile de REF NR hamurunun ağ yapısında meydana gelen değişimler ve muhtemel reaksiyon mekanizmaları Bölüm 4.3'de detaylıca ele alınmıştır.



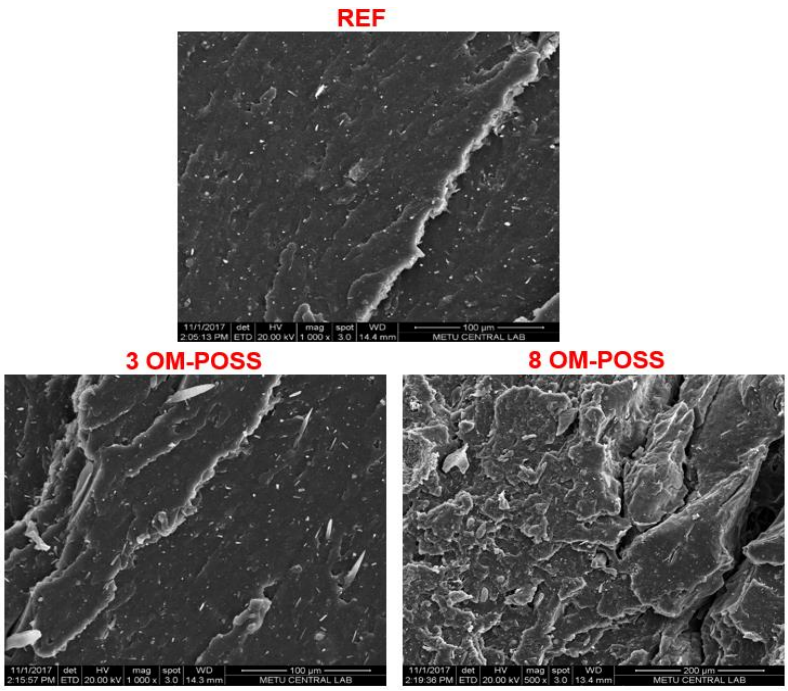
Şekil 4.29. REF, 3 phr OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurlarının vulkanizasyon öncesi FTIR spektrası



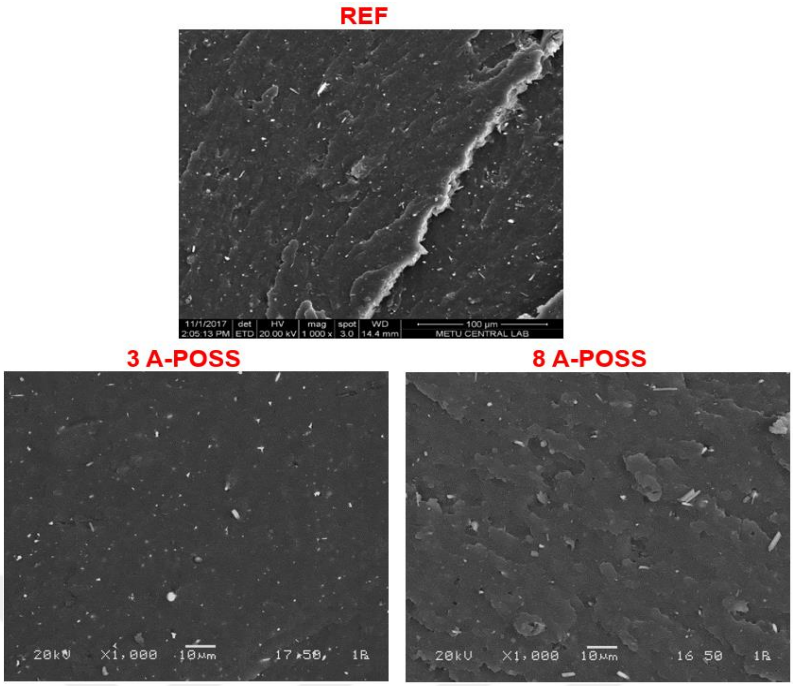
Şekil 4.30. REF, 3 phr OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurlarının vulkanizasyon sonrası FTIR spektrası

4.2.6. SEM analiz sonuçları

Referans ve farklı yükleme oranlarında (3 ve 8 phr) POSS içeren hamurların kırılma yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de çapraz bağlanmış referans karışım ve sırasıyla 3 ve 8 phr OM-POSS ve A-POSS içeren harmanların çekme testi sonucu elde edilen kırılma yüzey morfolojileri gösterilmektedir.



Şekil 4.31. REF ve NR/OM-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri



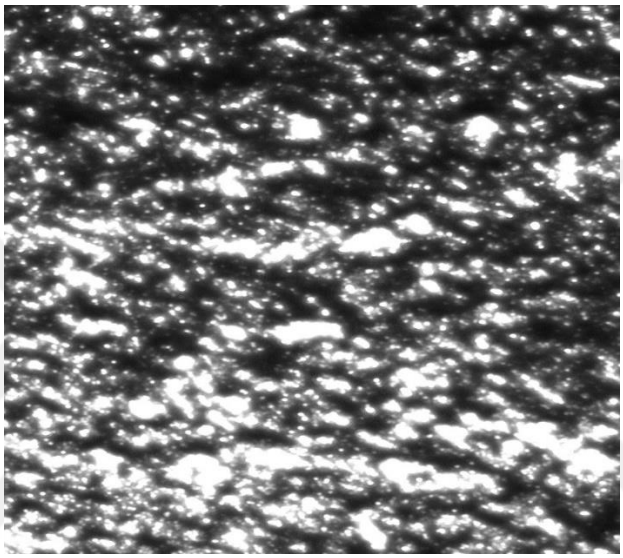
Şekil 4.32. REF ve NR/A-POSS harmanlarının kırılma yüzey morfolojileri

SEM resimlerinden görüleceği üzere, referans hamur yumuşak bir yüzey topografyası sergilemektedir. Referans hamura benzer bir yüzey morfolojisi 3 phr POSS içeren NR/POSS vulkanizatlarında da görülmektedir. Bu durum, özellikle 3 phr A-POSS içeren NR hamurunda çok daha belirgindir. Bununla birlikte, OM-POSS yükleme oranının 3 phr'den 8 phr'ye yükseltilmesiyle birlikte, yumuşak yüzey morfolojisi yerini engebelerin ve çatlakların gözlemlendiği sert bir yüzey morfolojine bırakmıştır. A-POSS'un 8 phr yükleme oranında da ise kısmen de olsa daha sert bir yüzey morfolojisinin elde edildiği görülmektedir. Bu bulgular, POSS türünden bağımsız olarak 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, OM-POSS ve A-POSS'un yüksek yükleme oranı için de geçerlidir.

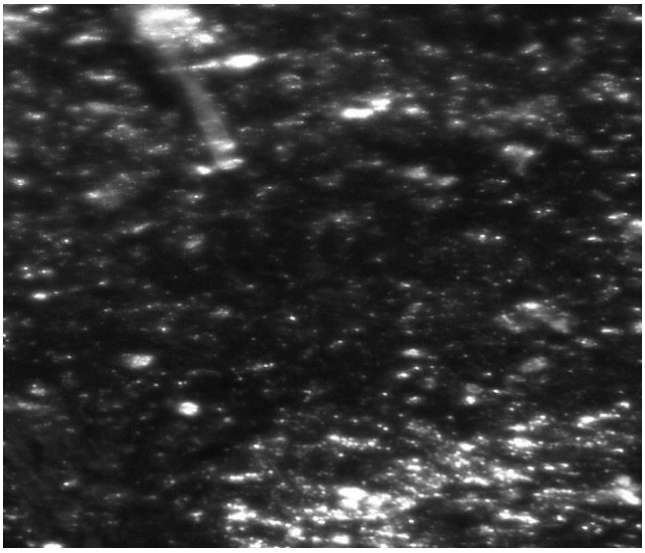
4.2.7. Karbon karası dağılımının DisperGrader analizi ile belirlenmesi

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan hamurların kalitesinin belirlenmesi amacıyla Referans hamur ve POSS içeren NR hamurlarındaki karbon karası dağılımı DisperGrader analizleri ile belirlenmiştir. POSS içeren hamurlarda 3 phr POSS yükleme oranı temel alınmıştır.

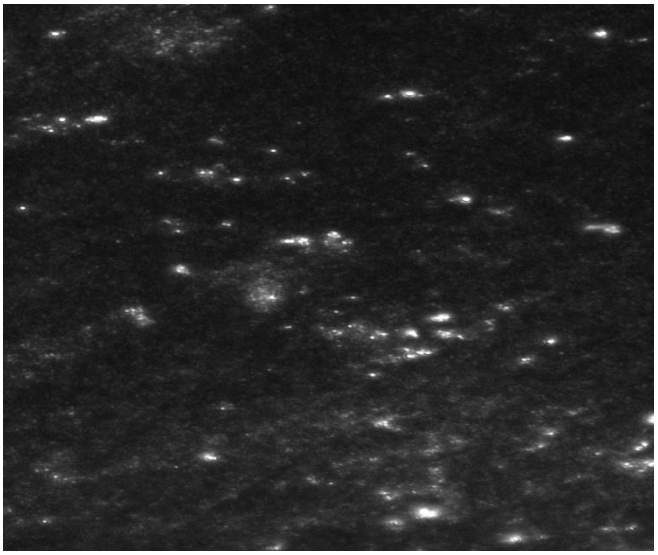
Genellikle karbon karasının polimer matris içindeki disperisyonu aggregatlar halindeki karbon karasının boyutunun küçülmesi ile alakalı bir durumdur (Zaeimoedin T.K. vd., 2014). Şekil 4.33'de Referans hamur ve Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'da ise 3 phr POSS içeren NR/POSS harmanları içindeki karbon karası dağılımını gösteren ve DisperGrader analizinden elde edilen resimler görülmektedir. Harmanlar içerisinde karbon karası aggregatlarının ortalama tanecik boyutu ve dağılım yüzdeleri ise Tablo 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.33. Referans hamurda karbon karası dağılım resmi



Şekil 4.34. 3 OM-POSS hamurunda karbon karası dağılım resmi



Şekil 4.35. 3 A-POSS hamurunda karbon karası dağılım resmi

Tablo 4.16'dan görüleceği üzere, karbon karasının Referans hamur içinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Bununla birlikte, POSS türünden bağımsız olarak NR/POSS vulkanizatlarında da homojen bir karbon karası dağılımı elde edildiği ve bununla birlikte POSS varlığında nispeten de olsa karbon karası aggregat boyutunun matris içinde daha küçük olduğu görülmektedir (Şekil 4.34 ve Şekil 4.35). Tablo 4.16'dan görüleceği üzere, REF hamur içindeki karbon karası aggregatlarının ortalama tanecik boyutu 4.06 μm iken bu değer POSS nanotanecikleri varlığında nispeten de olsa daha düşük değerlere kaymıştır. Tüm bu sonuçlara ilaveten, matris türünden bağımsız olarak karbon karası dağılım yüzdesinin vulkanizatlar içerisinde %90'dan daha büyük olduğu görülmektedir. Elde edilen bu bulgular, yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan hamurların iyi bir kalitede olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.16. Referans hamur ve NR/POSS harmanlarında karbon karası dağılım özellikleri

Parametre	**Vulkanizatlar**		
	REF	**3 OM-POSS**	**3 A-POSS**
Ortalama Aggregat Boyutu (μm)	4,06	3,56	3,65
Dağılım (%)	95,84	94,53	98,63

4.2.8. AFM analiz sonuçları

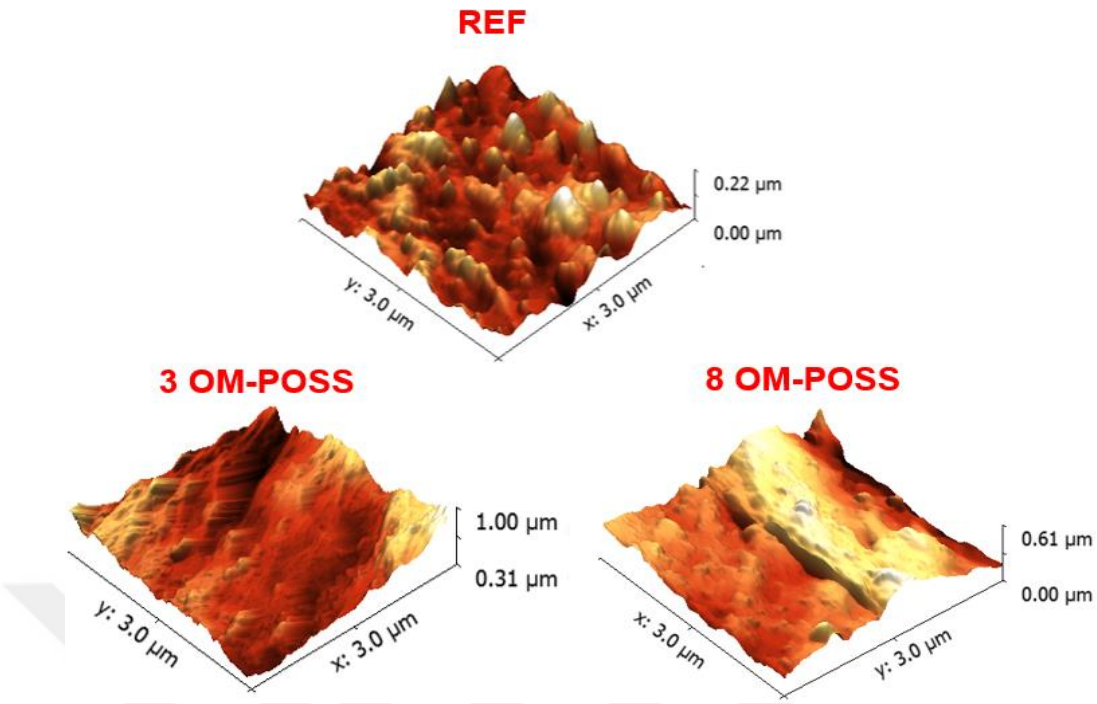
Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de sırasıyla REF hamur ve 3 ve 8 phr OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurlarının 3 boyutlu (3D) AFM resimleri görülmektedir.

Şekil 4.36'den görüleceği üzere, REF NR hamurunun alçalan yükselen bir yüzey morfolojisi sergilediği görülmektedir. Koyu renkli kısımlar yüzeyin daha alçak olan, aksine açık renkli olan kısımlar ise yüzeyin daha yüksek olan kısımlarını göstermektedir. Bununla birlikte, REF NR hamuru için ortalama yükseklik 0,22 μm olarak elde edilmiştir.

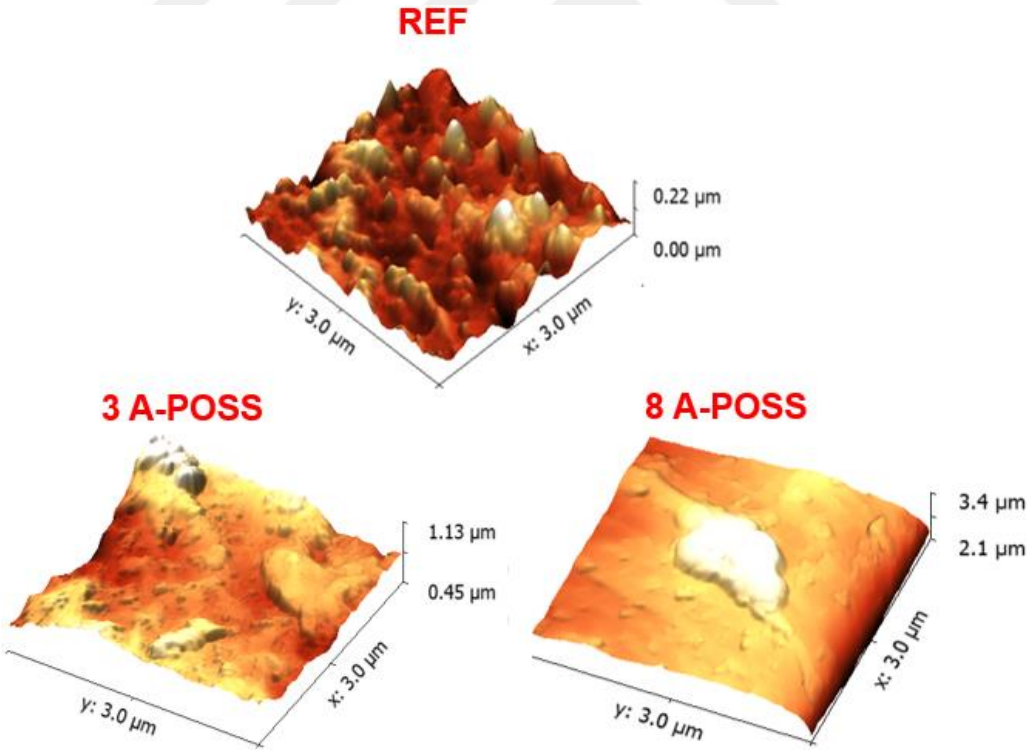
REF hamura 3 phr OM-POSS ilave edildiğinde ise, REF hamura kıyasla yükseltinin arttığı ancak bununla birlikte pürüzlülüğün azaldığı bir üç boyutlu yüzey morfolojisi elde edilmiştir. Bununla birlikle, OM-POSS miktarının artmasıyla birlikte AFM görüntülerinden elde edilen açık renkli kısımlar OM-POSS'un matris içinde topaklanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 4.36).

NR/OM-POSS harmanlarının 3D AFM topografya morfolojisine benzer görüntüler akrilik POSS içeren harmanlarda da tespit edilmiştir. Şekil 62'den görüleceği üzere, A-POSS'un 3 phr gibi düşük yükleme oranlarında REF hamura kıyasla daha az pürüzlü bir morfoloji görülürken, hem karbon karası hem de POSS nanotaneciklerinin matris içinde homojen bir şekilde dağıldıkları tespit edilmiştir. A-POSS yükleme oranının matris içinde 3 phr'den 8 phr'ye artırılması ile birlikte, çapraz bağlanmanın artmasından dolayı yükselti artmakta ve ayrıca matris içerisinde belirli bölgelerde topaklanmalar olduğu göze çarpmaktadır (Şekil 4.37).

Genel olarak, POSS türünden bağımsız olarak POSS'ların düşük konsantrasyonlarında NR/POSS harmanlarının yumuşak bir yüzey morfolojisine sahip oldukları ve POSS nanotaneciklerinin matris içinde homojen bir şekilde dağıtılmaları ile birlikte hamur kalitesinin arttığı belirlenmiştir. Yüksek POSS yükleme oranlarında ise, OM-POSS ve A-POSS'un matris içinde topaklandığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.36. Referans hamur ve NR/OM-POSS harmanlarının AFM görüntüleri

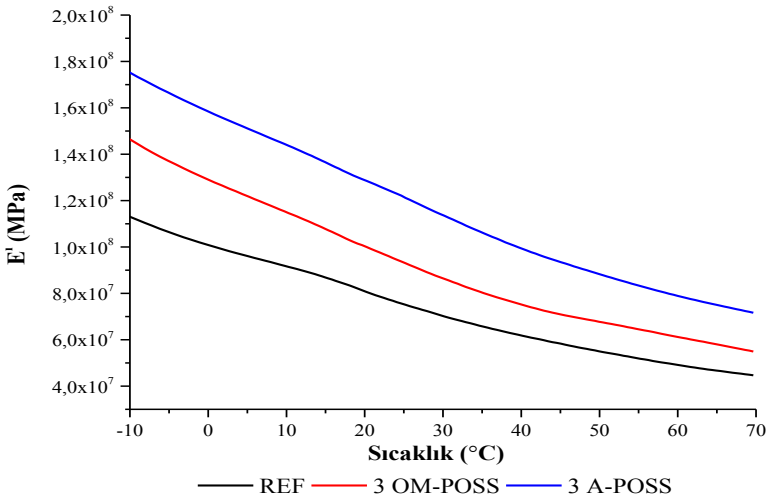


Şekil 4.37. Referans hamur ve NR/A-POSS harmanlarının AFM görüntüleri

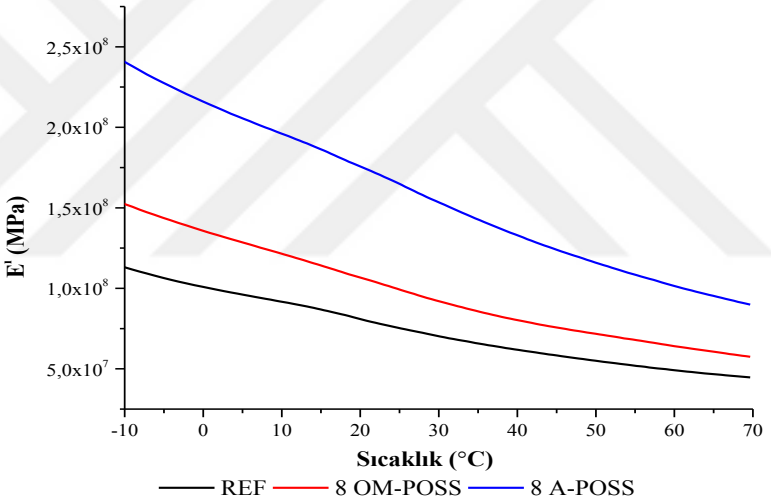
4.2.9. DMA analiz sonuçları

Araç lastiklerinin kalitesi statik ve dinamik şartlar altında iyi bir performans sergilemelerine ve uzun servis ömrüne sahip olmalarına bağlıdır. Sinüsoidal kuvvete veya deformasyonlara (dinamik test) verilen dinamik cevap lastik hamurunun tüm performansını belirlemektedir. Bu noktadan hareketle en önemli dinamik özellikler; depo modülü, kayıp modül ve kayıp faktördür (tan δ). Dinamik özellikler ise dönme direnci, kış performansı, aşınma direnci, ıslak çekiş ve kuru çekiş gibi araç lastiği performansı ile ilgilidir (Pannikottu vd., 1996; Rahalkar, 1989; Nordsiek, 1986; Schuring ve Futamura, 1990).

Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da REF NR harmanı ve POSS türü ve yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS harmanlarının sıcaklığa bağlı olarak depo modülü değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'dan görüleceği üzere, POSS türünden bağımsız olarak REF NR harmanına POSS ilave edilmesiyle depo modülü değerlerinde artışlar elde edilmiştir. Özellikle akrilik POSS varlığında REF NR harmanının depo modülünde kayda değer bir artış olduğu görülmektedir. POSS miktarının 3 phr'den 8 phr'ye artırılmasıyla birlikte NR/OM-POSS harmanının depo modül değerlei neredeyse değişmeden kalırken, NR/A-POSS harmanlarında ise depo modülü artan POSS yüklemesiyle birlikte önemli derecede artmıştır (Şekil 4.39). Polimelerde kauçuğumsu plato bölgesinde ve camsı geçiş sıcaklığının üzerinde depo modülü çapraz bağ yoğunluğundan etkilenmektedir ve çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte depo modülü de artmaktadır (Hagen vd., 1996). Bölüm 4.2.2'de tartışılan Flory-Rehner analiz sonuçları ve reometre testlerinden elde edilen pişme genliği değerlerinden hatırlanacağı üzere, A-POSS varlığında NR'nin çapraz bağ yoğunluğu en yüksek değerler sergilemiştir. NR/A-POSS harmanlarının yüksek depo modülü değerleri sergilemesi yüksek çapraz bağ yoğunluğuna ve A-POSS'un NR'nin ağ yapısına diğer POSS türlerine göre daha etkin bir şekilde katılmasından kaynaklandığı söylenebilir. Bununla birlikte Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'dan görüleceği üzere, sıcaklığın artmasıyla birlikte tüm harmanların depo modül değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, sıcaklığın artmasıyla birlikte zincir hareketliliğinin artmasından kaynaklanmaktadır (Oboh vd., 2018).



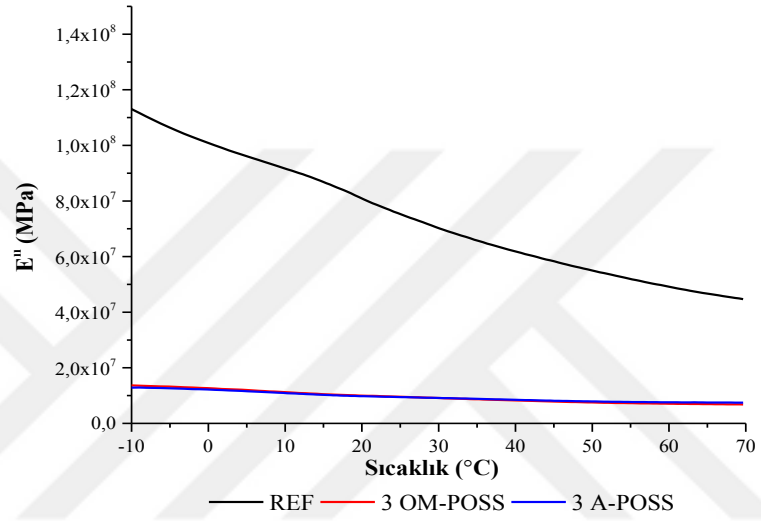
Şekil 4.38. REF hamur ve 3 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler



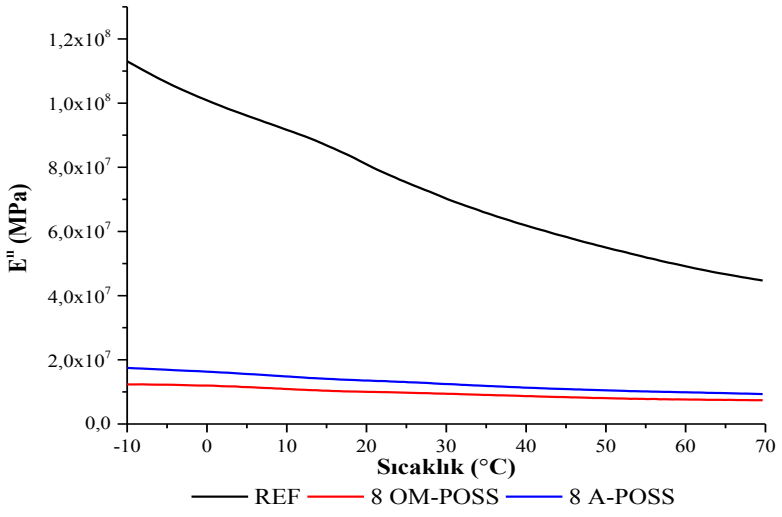
Şekil 4.39. REF hamur ve 8 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının depo modülü değerlerinde meydana gelen değişiklikler

Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de REF NR harmanı ve POSS türü ve yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS harmanlarının sıcaklığa bağlı olarak kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Kayıp modül, viskoelastik bir malzemenin viskoz bölgesini temsil etmektedir. Malzemenin ısı yaymasının (energy dissipated) bir ölçüsü olmakla birlikte bir diğer ifadeyle kayıp enerjiyi göstermektedir (Janusz ve Paulina, 2017). Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'den görüleceği üzere, POSS içeren NR harmanlarının her iki POSS yükleme oranında da REF harman ile kıyaslandığında daha düşük kayıp modül değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, POSS

türünden bağımsız olarak POSS miktarının harman içerisinde artmasıyla birlikte benzer kayıp modül değerleri elde edildiği ve kayıp modülün POSS yükleme oranından etkilenmediği tespit edilmiştir. Literatürde çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte kayıp modül değerlerinin azaldığı ifade edilmektedir (Mousa ve Karger-Kocsis, 2001). Çalışma kapsamında kullanılan POSS'ların NR'nin ağ yapısına katılarak NR'nin çapraz bağ yoğunluğunu artırmaları daha düşük kayıp modülü değerleri elde edilmesini açıklamaktadır.



Şekil 4.40. REF hamur ve 3 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişiklikler değişiklikler

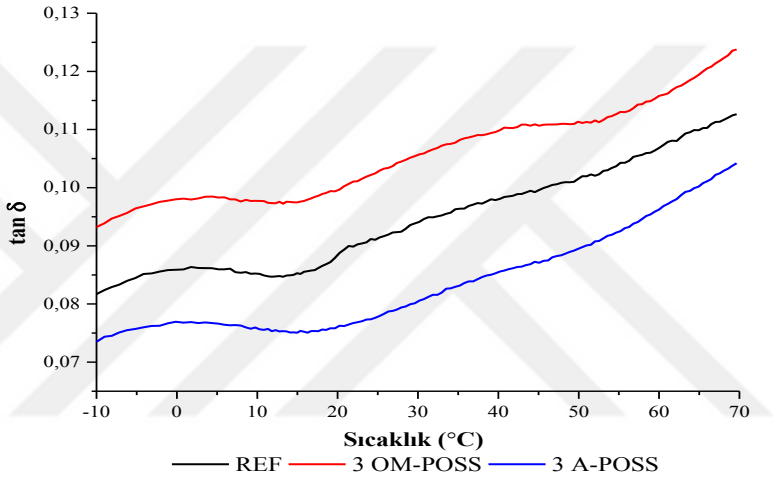


Şekil 4.41. REF hamur ve 8 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının kayıp modül değerlerinde meydana gelen değişiklikler

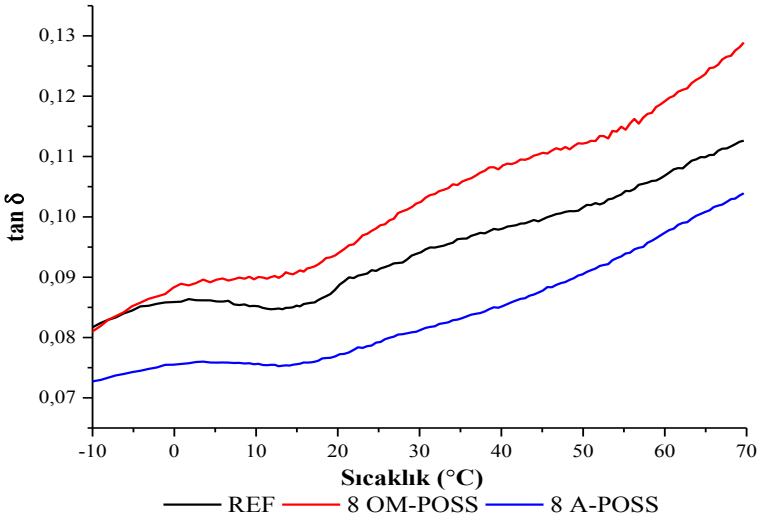
Lastik imalatında kullanılan NR, viskoelastik yapısından dolayı histeresise neden olmaktadır. Histeresis ise lastiğin dönme direncinin artmasına neden olmaktadır. Böylece, sıcaklık artmakta ve bu durum lastiğin ısınmasına, kolay deformasyonuna ve aynı zamanda yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Hareket halindeki bir lastik için birim mesafedeki enerji kaybı, dönme (yuvarlanma) direnci değeri (rolling resistance) ile ifade edilmektedir. Daha düşük dönme direncine sahip olan lastikler daha az enerji kaybına sahip oldukları için yakıt ve CO_2 emisyonunun daha düşük seviyelerde kalmasını sağlarlar. Aracın yakıt performansını etkileyen dönme direncinin en önemli iki kaynağı, aracın yolla en çok temas eden kısmı olan sırtın sürtünmesinden ve karkas yapısındaki şekil değiştirmelerden dolayı ortaya çıkan histerisis kayıplarıdır (Shida vd., 1999; Lin ve Hwang, 2004).

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan POSS türlerinin NR'nin dönme direncine olan etkisini belirlemek için 60°C'deki tan δ değerlerine bakılmıştır. Tan δ'nın 60°C'de düşük değerler alması dönme direncinin iyileştirildiğinin bir göstergesi olarak ele alınmaktadır (Terrill vd., 2010). Şekil 4.42'den görüleceği üzere, 3 phr A-POSS içeren NR hamuru 60°C'de en düşük tan δ değerine bir başka ifadeyle tüm harmanlar içinde en iyi dönme direncine sahiptir. Ancak, 3 phr OM-POSS varlığında 60°C'de elde edilen tan δ değerlerinin REF hamurdan daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. A-POSS'un aksine OM-POSS'un düşük yükleme oranlarında NR harmanlarının dönme direnci kötüleşmiştir. OM-POSS'un her iki yükleme oranında da elde edilen hamurların dönme direncini olumsuz yönde etkilemesi ise, Bölüm 4.2.4'de tartışıldığı üzere, OM-POSS'un NR'nin çapraz bağ yoğunluğunu değiştirmemesinin yanında özellikle TGA analiz sonuçlarında da tartışıldığı üzere harmanların pişirilmesi esnasında bir miktar bozunmaya uğramasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, OM-POSS'un da A-POSS'da olduğu gibi NR'nin ağ yapısına katılmasına rağmen 3 ve 8 phr yükleme oranlarında yüksek dönme direnci değerleri sergilemesinin nedeninin bir miktar da olsa kükürt ile reaksiyon vermesi ve bu nedenden dolayı düşük miktarda kullanıldığında yeterince çapraz bağ yoğunluğuna katkıda bulunamayarak NR'nin vulkanizasyon mekanizmasını değiştirmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumu derinlenmesine anlamak için tüm POSS'ların NR ile olan muhtemel reaksiyon mekanizmaları Bölüm 4.3'de tartışılmıştır.

Bununla birlikte, 8 phr A-POSS içeren NR harmanının, Şekil 4.43'den görüleceği üzere tüm POSS içeren harmanlar ve REF harman ile kıyaslandığında en iyi dönme direncine sahip olduğu görülmektedir. A-POSS varlığında NR harmanlarının dönme direncinin iyileştirildiği tespit edilmiştir. NR içinde A-POSS'un düşük konsantrasyonlarda kullanıldığında bile dönme direncini iyileştirmesi, A-POSS varlığında NR'nin çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklanmaktadır. Bilindiği üzere, çapraz bağlı polimerlerin dinamik-mekanik özellikleri çapraz bağ yoğunluğundan etkilenmektedir ve çapraz bağ yoğunluğunun artması ile birlikte dönme direnci de iyileştirilebilmektedir (Choi vd., 2017).



Şekil 4.42. REF hamur ve 3 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının tan δ değerlerinde meydana gelen değişiklikler



Şekil 4.43. REF hamur ve 8 phr POSS içeren NR/POSS hamurlarının tan δ değerlerinde meydana gelen değişiklikler

4.2.10. DeMattia yorulma testi

Tablo 4.17'de REF hamur ve 3 ve 8 phr POSS içeren NR hamurlarına ait DeMattia testinden elde edilen döngü sayıları gösterilmektedir. Tablo 4.17'den görüleceği üzere, REF hamura POSS türünden bağımsız olarak 3 phr POSS eklenmesiyle birlikte döngü sayısının arttığı görülmektedir. Döngü sayısında meydana gelen bu artış REF NR hamuruna ilave edilen POSS miktarının artışıyla birlikte artış göstermeye devam etmiştir. Çatlak büyüme hızına etki eden faktörlerin başında çapraz bağlanma türü gelmektedir. Ayrıca, monosülfidik ve disülfidik gibi daha kısa olan çapraz bağlar çatlak büyüme hızını artırmaktadırlar (Roche ve Perier, 2013). Diğer mekanik özellikler de olduğu gibi, çapraz bağ yoğunluğunun artması da kauçuk hamurlarının yorulma davranışını iyileştiren bir başka etkendir (Mensah vd., 2018). POSS'ların NR'nin ağ yapısına katılması sonrasında polisülfidik bağların oluştuğu düşünülmektedir ve ayrıca POSS nanotanecikleri varlığında artan çapraz bağ yoğunluğunun da NR'nin yorulma davranışında meydana gelen iyileşmelerin sebebi olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.17. Referans ve NR/POSS harmanlarının DeMattia test sonuçları

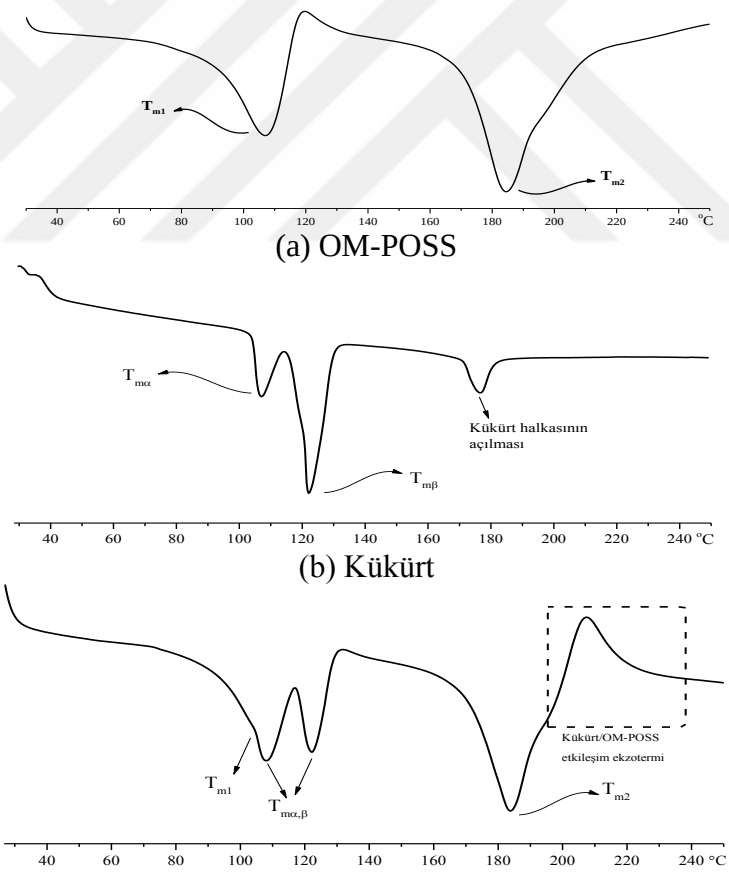
Malzeme	Döngü Sayısı
REF	7575
3 OM-POSS	7503
8 OM-POSS	10136
3 A-POSS	19032
A-POSS	39993

4.3. Reaksiyon Mekanizması

Tez çalışmasının bu bölümünde, POSS - kükürt arasında gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyonlar ve reaksiyon mekanizması detaylı bir şekilde ele alınmıştır. Bölüm 4.2.2'de anlatıldığı üzere, NR hamurlarının pişme genliği ve çapraz bağ yoğunluğu değerleri biribirine paralel olarak REF NR hamuruna OM-POSS'un eklenmesiyle bir miktar düştüğü görülmüştür. Çapraz bağ yoğunluğundaki bu düşünün OM-POSS ile kükürt arasında gerçekleşen reaksiyonlar sebebiyle olduğu düşünülmektedir. OM-POSS ve kükürt arasında meydana gelebileceği düşünülen reaksiyonları açığa kavuşturmak için, OM-POSS ve kükürt katı halde karıştırılmış ve DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Her ne kadar A-POSS'un tüm yükleme oranlarında REF

NR harmanı ile kıyasladığında daha yüksek pişme genliği değerleri elde edilse de A-POSS ve kükürt arasında etkileşim olup olmadığı da FTIR ve DSC analizleri ile belirlenmiştir.

Oktamaleamik asit-POSS yapısındaki karbon-karbon π bağları, karbonil ve karboksilik asit grupları sayesinde üstün bir reaktiviteye sahiptir. Reaktivitesinin yüksek olması nedeniyle kauçuk karışımlarının pişirilmesi esnasında çapraz bağlanmaya bu gruplar üzerinden katılabilir veya tekstil elyaflar ile NR arasındaki arayüzey etkileşimini artırabilir. Tüm bu reaksiyonların yanı sıra, OM-POSS çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılan kükürt ile de reaksiyona girebilir. Bu durum pişirme sırasında kükürdün vulkanizayon reaksiyonuna girmesinin yanında OM-POSS ile de reaksiyona girmesine ve çapraz bağ yoğunluğunun azalmasına sebep olma potansiyeli taşımaktadır.



(a) OM-POSS

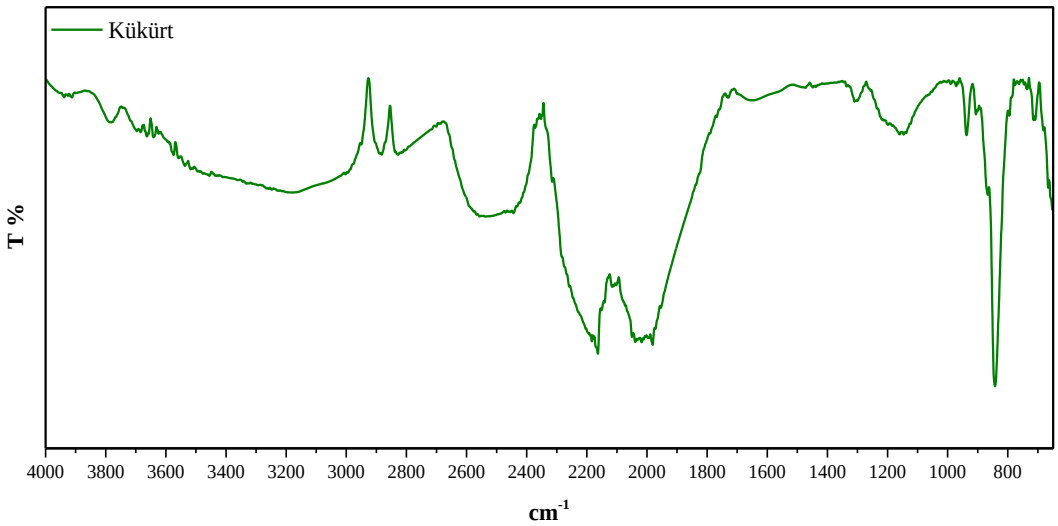
(b) Kükürt

c) OM-POSS+Kükürt

Şekil 4.44. OM-POSS, kükürt ve OM-POSS+kükürt karışımının DSC termogramları

Şekil 4.44a-c'de, sırasıyla OM-POSS, kükürt ve OM-POSS/kükürt karışımının DSC termogramları verilmiştir. Şekil 4.44a'da görüldüğü gibi, OM-POSS için yaklaşık 109°C ve 185°C'de iki adet erime endotermi görülmektedir. Kükürtün DSC termogramında 100-130°C aralığında görülen iki endotermik pik ise kükürdün α ve β kristallerinin erimesinden kaynaklanmaktadır. 170°C civarında oluşan endotermik pik ise kükürt halkalarının açılmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.44b). OM-POSS ve kükürt karışımının DSC termogramında ise hem kükürdün hem de OM-POSS'un karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. Kükürt ve OM-POSS'un karakteristik piklerin yanında yaklaşık 190°C'de başlayan bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu ekzotermik pik kükürt ve OM-POSS arasında bir reaksiyon gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.44c).

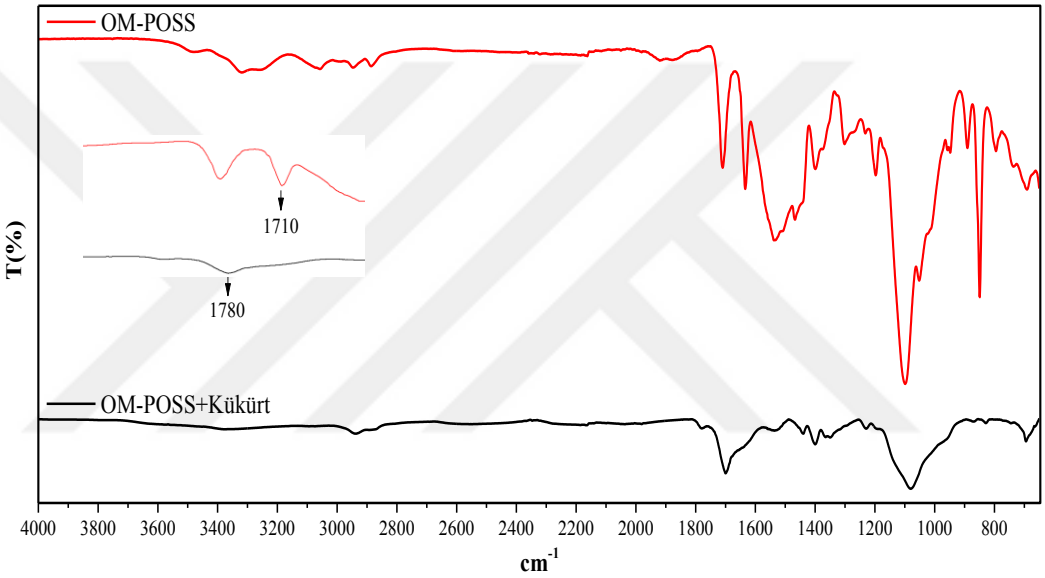
Şekil 4.45'de kükürte ait FTIR spektrumu görülmektedir. 570-710 cm^{-1}, 1030-1275 cm^{-1}, 980-1225 cm^{-1}'de konumlanmış belirgin absorpsiyon bantları görülmektedir. Bu bantlara karşılık gelen titreşim türleri Tablo 4.18'de gösterilmiştir. Şekil 4.46'da, OM-POSS ve OM-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları verilmiştir. Şekil 4.46'da, OM-POSS/Kükürt karışımının FTIR spektrumunda 1710 cm^{-1} görünen absorpsiyon bantı OM-POSS'un karbonil grubuna aittir. OM-POSS'un kükürt ile reaksiyonu sonrası bu bant 1780 cm^{-1}'e kaymıştır. Bu durum, kükürt ile reaksiyon sonrası OM-POSS'un malemik gruplarının anhidrit gruplarına dönüştüğünü göstermektedir. 1532 cm^{-1}'de gözlemlenen absorpsiyon bandı ise C=N bağına aittir. Bu bulgu ise OM-POSS'un kükürt ile reaksiyonu sonrası fonksiyonel grupların büyük bir değişim gösterdiğini onaylamaktadır.



Şekil 4.45. Kükürtün FTIR spektrumu

Tablo 4.18. Kükürtün FTIR spektrumundan elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

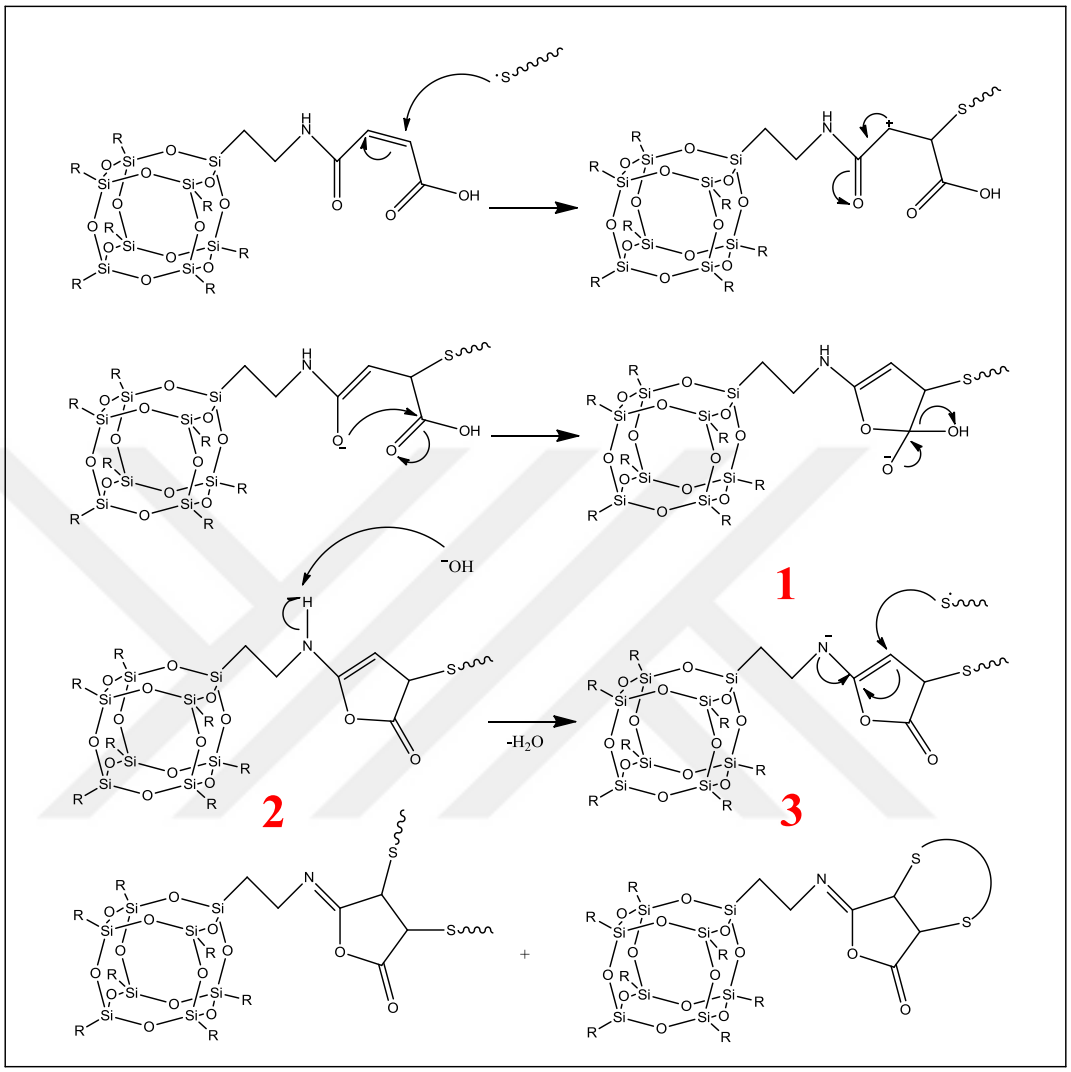
Malzeme	Dalga Sayısı (cm^{-1})	Titreşim Türü
Kükürt	710-570	C-S esneme titreşimi (Bloxham, Eicher-Lorka, Jakubėnas, & Niaura, 2002)
	1275-1030	C=S esneme titreşimi (Zhong-Qun, Bin, & Wu, 2002)
	700-550	S-S esneme titreşimi (Rooj, Basak, Maji, & Bhowmick, 2011b)
	1225-980	S=O esneme titreşimi (Rooj vd., 2011b)
	700	S-N esneme titreşimi (Chivers & Lau, 1982)



Şekil 4.46. OM-POSS ve OM-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları

Şekil 4.47'de OM-POSS ve kükürt arasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizması verilmiştir. Şekil 4.47'den görüleceği üzere, kükürt radikali ilk olarak OM-POSS'un maleimik grubunun karbon-karbon (π bağı) çifte bağlarına saldırmaktadır. Daha sonra pozitif yüklü karbon, karbonil grubuna ait karbon atomu ile yeni bir karbon-karbon çifte bağı oluşturmakta ve karbonil grubunun oksijen atomu negatif yüklenmektedir. Negatik yüklü oksijen atomu çok hızlı bir şekilde OM-POSS'un maleamik grubunun karboksilik asit karbonuna saldırıp anhidrit grubu oluşturmaktadır. Son olarak, oluşan anhidrit gurubunun karbon-karbon çift bağına ikinci bir kükürt radikali saldırmaktadır. Ayrıca, OM-POSS'un maleamik grubuna iki ayrı kükürt radikali saldırabileceği gibi tek bir kükürdün iki terminal ucu ile de

reaksiyona girebilir. Bu tarz reaksiyonlar maleamik grubun reaktivitesini düşürme olasılığının daha yüksek olmasından dolayı verimsizdir.

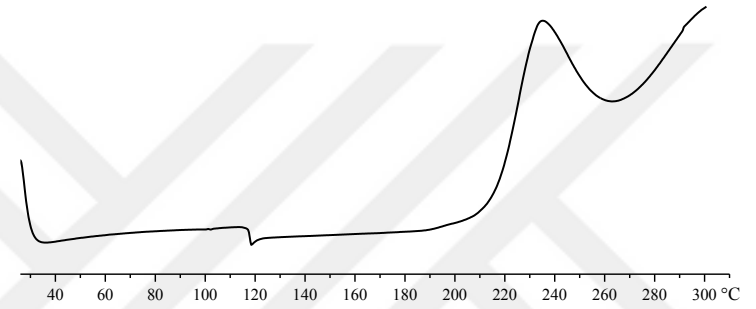


Şekil 4.47. OM-POSS ve kükürdün reaksiyon mekanizması

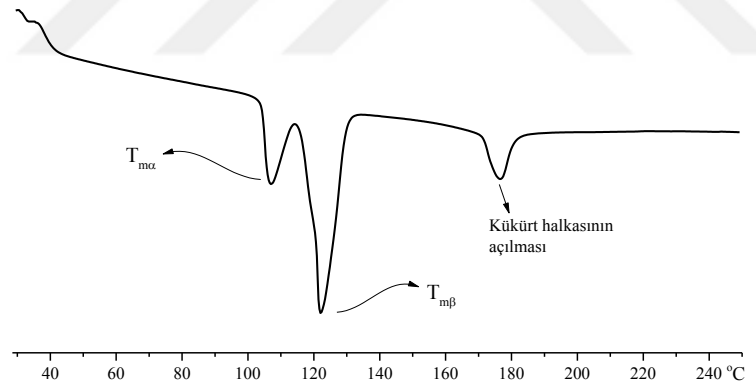
OM-POSS'da olduğu gibi, A-POSS ve kükürt arasında meydana gelebileceği düşünülen reaksiyonları açığa kavuşturmak için, A-POSS ve kükürt katı halde karıştırılmış ve DSC ve FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.48a-c'de sırasıyla A-POSS, kükürt ve A-POSS+kükürt karışımının DSC termogramları verilmiştir. Şekil 4.48a'da görüldüğü gibi, A-POSS için yaklaşık 200°C'de başlayan ve 260°C'de tamamlanan bir soğuk kristalizasyon ekzotermi görülmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi, kükürtün DSC termogramında 100-130°C aralığında görülen iki endotermik pik ise kükürdün α ve β kristallerinin erimesinden kaynaklanmaktadır.

170°C civarında oluşan endotermik pik ise kükürt halkalarının açılmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.48b).

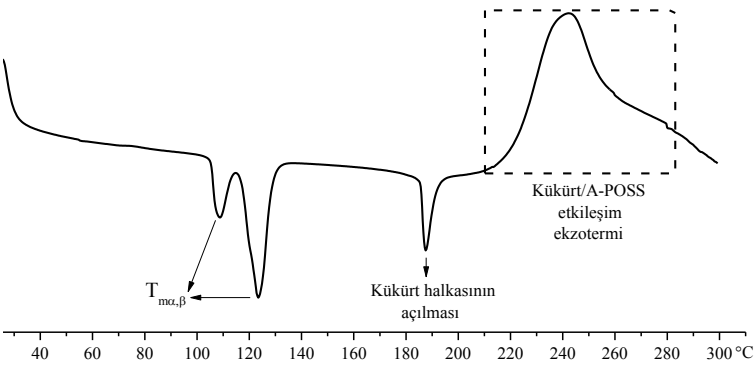
A-POSS ve kükürt karışımının DSC termogramı incelendiğinde ise hem kükürtün hem de A-POSS'un karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. Kükürt ve A-POSS'un karakteristik piklerinin yanında yaklaşık 200°C'de başlayan bir ekzotermik pik görülmektedir. Bu ekzotermik pik kükürt ve A-POSS arasında da bir reaksiyon gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.48c). Elde edilen bu bulgular, yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan her iki POSS'un da kükürt ile reaksiyon verdiğini doğrulamaktadır.



a) A-POSS



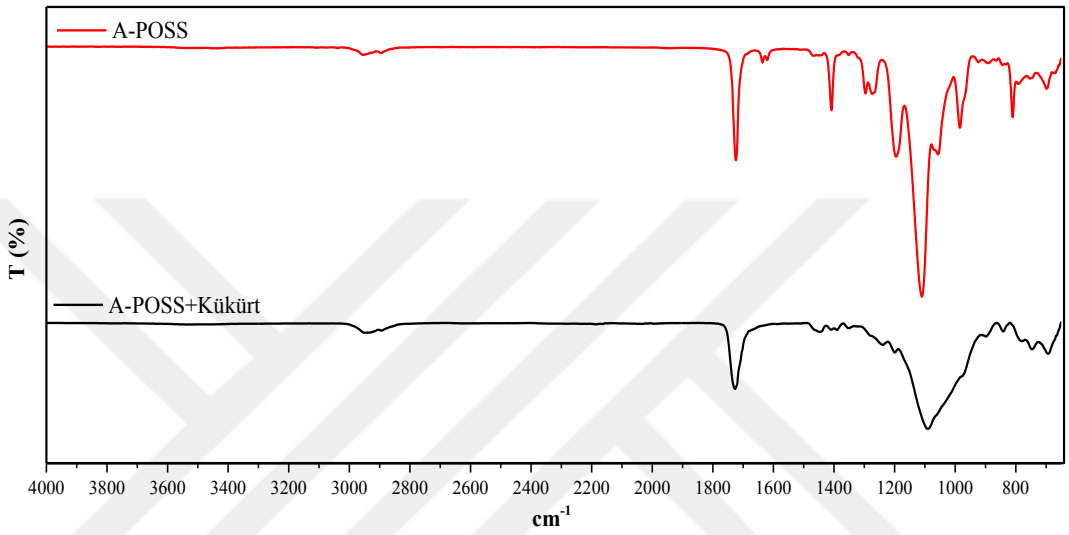
b) Kükürt



c) A-POSS+Kükürt

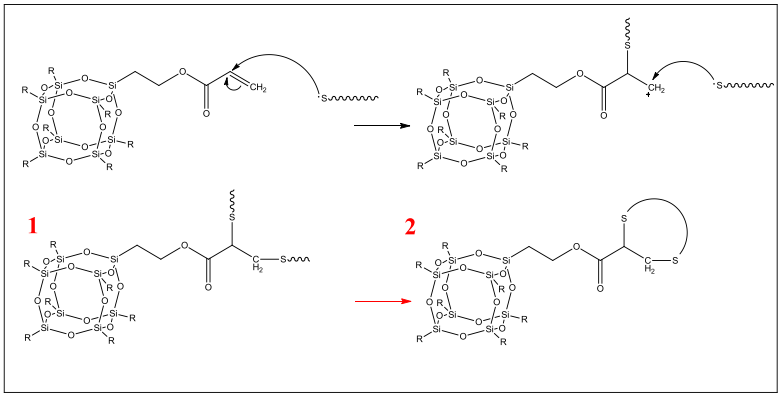
Şekil 4.48. A-POSS, kükürt ve A-POSS+kükürt karışımının DSC termogramları

Şekil 4.49'dan görüleceği üzere, A-POSS'un kükürt ile reaksiyonundan sonra 1600 cm^{-1}'deki C=C esneme titreşimi ve 1723 cm^{-1}'deki C=O esneme titreşimine ait sinyallerin kaybolduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, A-POSS'a ait 1200-1400 cm^{-1} civarında konumlanan C-H öne arkaya sallanma titreşimi ve C-H sallanma titreşiminin ait bantların da kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu bantların kaybolması, A-POSS'un reaktif gruplarının kükürt radikalleri ile reaksiyona girdiğini göstermektedir.



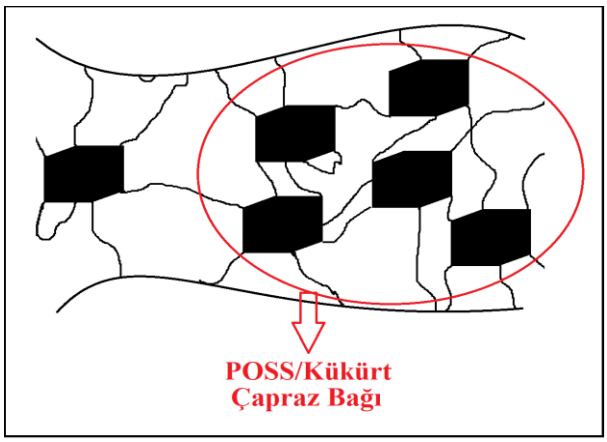
Şekil 4.49. A-POSS ve A-POSS+kükürt karışımının reaksiyon sonrası FTIR spektraları

Şekil 4.50'de A-POSS ile kükürt arasında gerçekleşmesi muhtemel reaksiyon mekanizması önerilmiştir. A-POSS'un yan gruplarının uç kısmındaki doymamışlık, yapıya reaktiflik kazandırmaktadır. Aynı zamanda bu bağ, kafes yapı ve yan grupların üzerinde bulunan elektronegatif atomlar sayesinde elektronegatiflik kazanmaktadır. Sıcaklık etkisiyle kükürt halkaları kükürt radikallerine parçalanmaktadır. Oluşan bu radikaller A-POSS üzerindeki doymamışlık üzerinden reaksiyona girmektedir. Doymamışlık bozulduğu içinde burada bulunan karbonda bağ eksikliği oluşur ve formal olarak pozitif yüklenir. Bu bağ eksikliğini yüzünden ortamda bulunan başka bir kükürt radikali formal yükü pozitif olan karbondan reaksiyona girerek A-POSS'un yan grubuna iki kükürt zinciri takılmış olur. Reaksiyon mekanizmasının 2.basamağında ise oluşan verimsiz kükürt bağları temsil edilmektedir.



Şekil 4.50. A-POSS kükürt mekanizması

Genel bir yorum yapılacak olursa, OM-POSS ve A-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 reaksiyonlardan dolayı çapraz bağlanmaya giren kükürt radikallerinin sayısı azalmakta ve çapraz bağlanma verimi düşmektedir. OM-POSS'un 1 phr yükleme oranında, NR/OM-POSS hamurlarının REF hamurdan düşük mekanik özellikler sergilemesinin bir nedeni de bu durum olarak gösterilebilir. Bununla birlikte, yüksek POSS yükleme oranlarında kükürt - POSS arasındaki reaksiyonlara ilaveten, POSS nanoparçakları da çapraz bağlanma reaksiyonuna girmekte ve çapraz bağlanma verimi de buna eşdeğer olarak artmaktadır. POSS nanoparçakları varlığında özellikle kalıcı deformasyon değerlerinde meydana gelen iyileşmeler bu durumdan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.51'de, NR zincirleri arasındaki muhtemel kovalent bağlanmalar gösterilmektedir. Şekil 4.51'den görüleceği üzere, NR zincirleri arasında POSS - POSS, POSS - kükürt, kükürt - kükürt gibi etkileşimler söz konusudur.



Şekil 4.51. POSS ve kükürt varlığında NR'nin çapraz bağlanma mekanizması

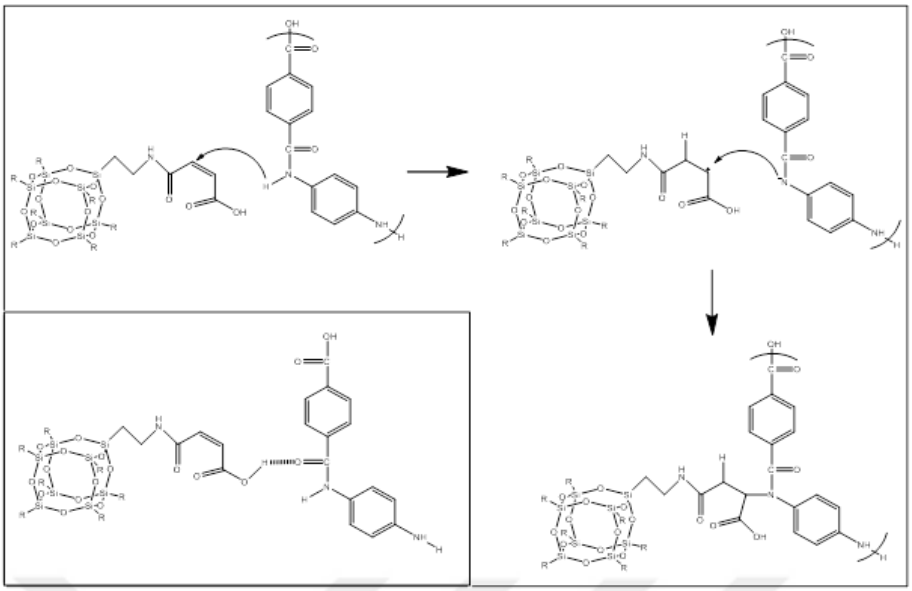
4.4. Tekstil Elyaflar/Matris Yapışmasının İncelenmesi

Yüksek lisans tez çalışmanın bu bölümünde, RFL ile kaplanmış ve kaplanmamış Rayon, Aramid, Poliester ve Nylon 6,6 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.

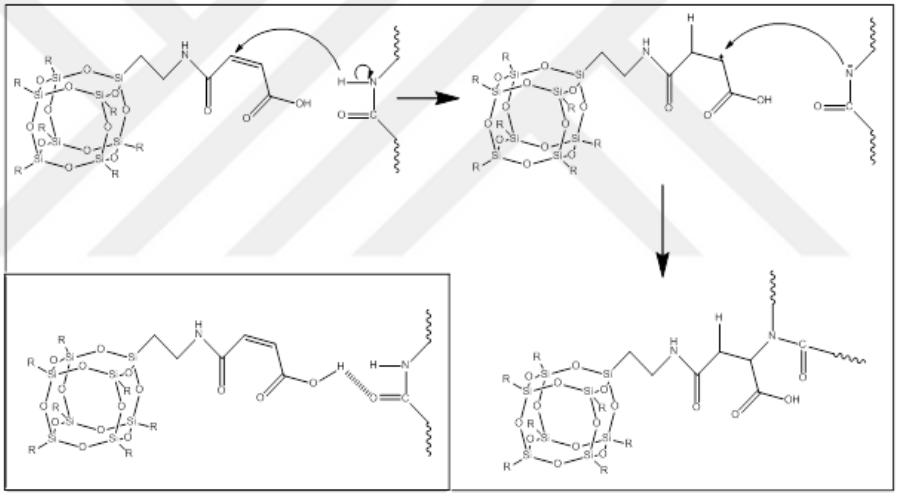
4.4.1. RFL ile kaplanmamış elyafların matris ile yapışması

Yüksek lisans tez çalışmasının en önemli amacı, 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, REF ve NR/POSS içeren harmanlar sentetik elyaflar (Aramid, Nylon 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.

Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'de OM-POSS – Aramid elyaf ve OM-POSS - Nylon 6,6 elyaf arasında gerçekleşmesi öngörülen reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. Hem Aramid elyaf da hem de Nylon 6,6 elyaf da karboksilik asit ve amin fonksiyonel grupları bulunduğundan dolayı OM-POSS – Aramid elyaf ve OM-POSS – Nylon 6,6 için benzer reaksiyon mekanizmaları önerilmiştir. OM-POSS'un yan grupları üzerinde oldukça reaktif doymamış yapılar mevcuttur. Ancak elektronegatifliğin kafes yapısından itibaren 5. ve 6. karbon üzerindeki çift bağa toplanması nedeniyle OM-POSS - Aramid ve OM-POSS – Nylon 6,6 arasındaki reaksiyonun bu bağ üzerinden olduğu düşünülmektedir. 5. karbon atomu elyafların üzerinde bulunan protonu çekerek çift bağın açılmasına sebep olmaktadır. Çift bağın açılmasıyla formal olarak pozitif yüklenen 6. karbon, proton kaybedip formal olarak negatif yüklenen amit grubuyla kovalent bağ yapmaktadır. Aynı zamanda, Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'ün sol alt köşesinde elyaflar ve OM-POSS'un kafes yapısı arasında olan muhtemel hidrojen bağı etkileşimleri de gösterilmiştir.

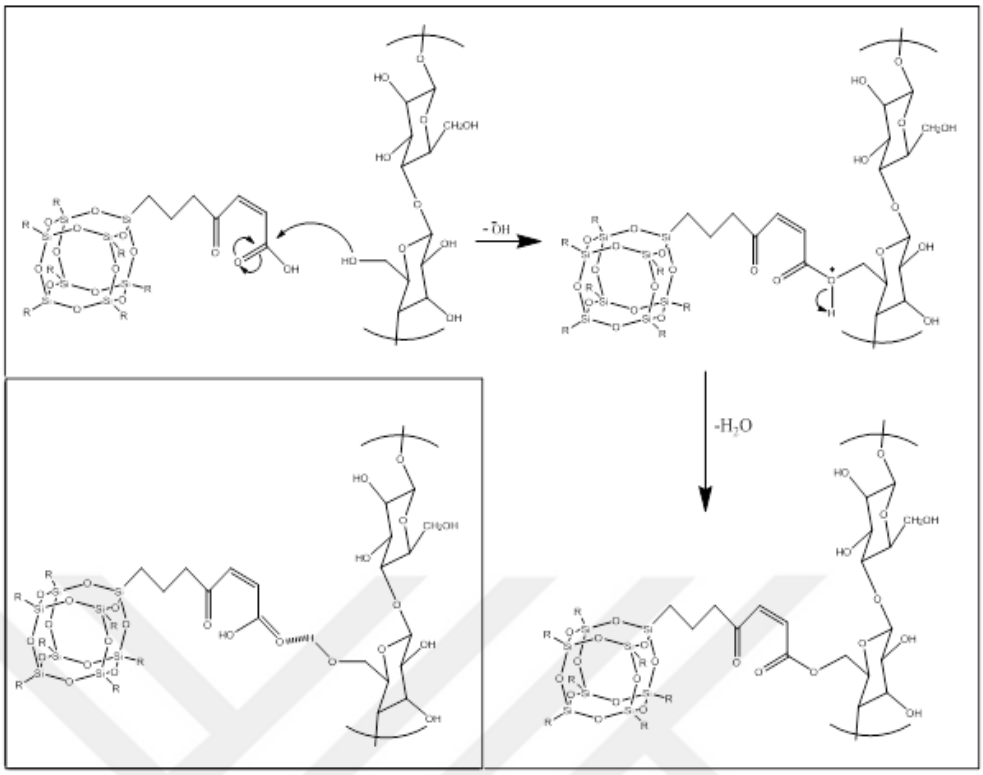


Şekil 4.52. Aramid ve OM-POSS'un reaksiyonu



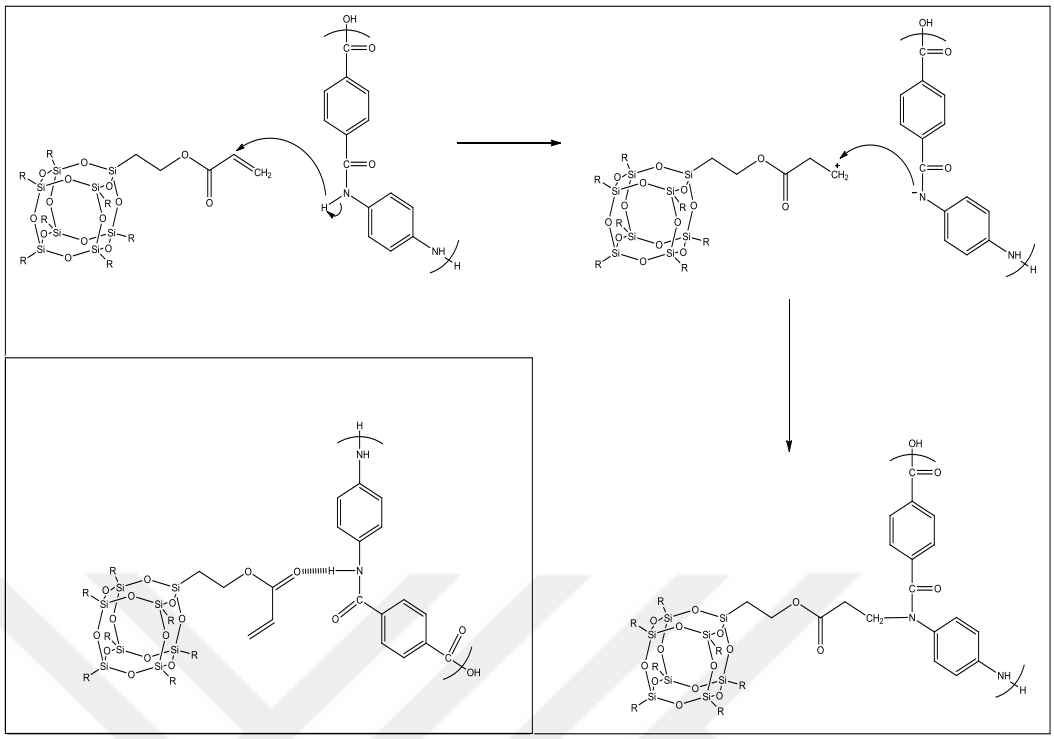
Şekil 4.53. Nylon 6,6 ve OM-POSS'un reaksiyonu

Şekil 4.54'de, OM-POSS ve Rayon elyaf arasında gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyon mekanizması gösterilmiştir. OM-POSS üzerinde bulunan karboksil grubu ve Rayon elyaf üzerinde bulunan hidroksil grubu arasında basit bir kondenzasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir. Şekil 4.54'ün sol alt köşesinde ise OM-POSS ve Rayon elyaf arasındaki muhtemel hidrojen bağ oluşumu gösterilmiştir. Bununla birlikte, NR/OM-POSS harmanları ve Poliester elyaf arasında kuvvetli birincil etkileşimler yerine daha zayıf olan ikincil etkileşimlerin gerçekleştiği düşünüldüğünden dolayı, NR/OM-POSS – Poliester elyaf sistemi için herhangi bir reaksiyon mekanizması şematize edilmemiştir. Benzer bir durumun A-POSS içeren hamurlarla – Poliester elyaf arasında da olduğu düşünülmektedir.

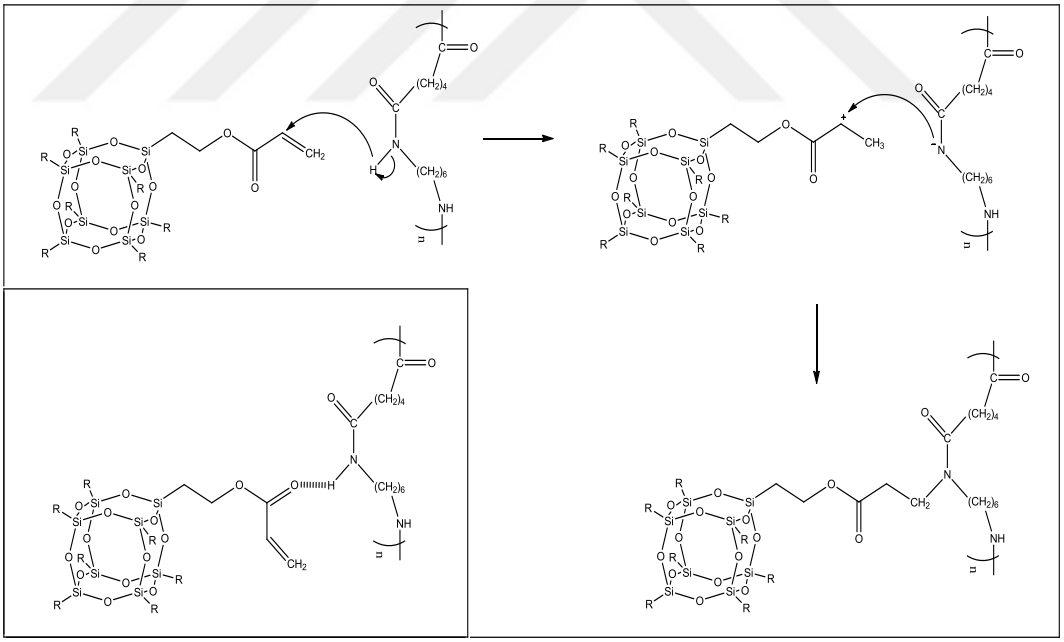


Şekil 4.54. Rayon ve OM-POSS'un reaksiyonu

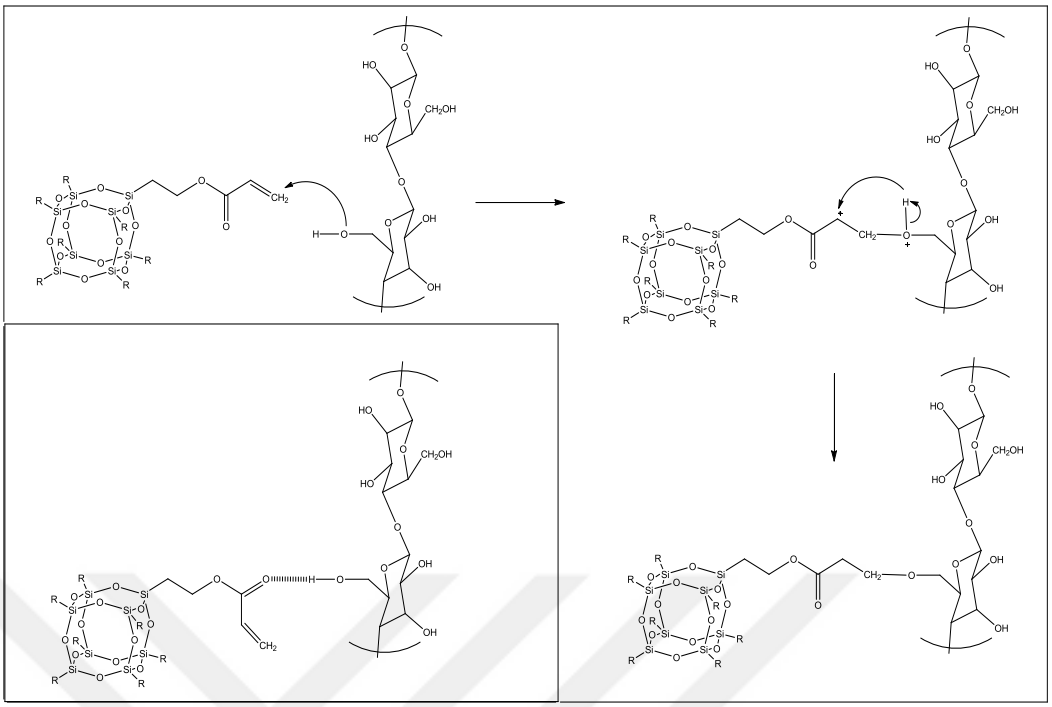
A-POSS - Aramid, A-POSS – Nylon 6,6 ve A-POSS - Rayon elyaf arasında gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyon mekanizmaları Şekil 4.55, Şekil 4.56 ve Şekil 4.57'de gösterilmiştir. A-POSS'un uç gruplarındaki doymamış yapılar A-POSS'un yapısındaki en reaktif bölgedir. Bu nedenle, elyaflar üzerindeki elektronegatif atomlarla bağ yapmaya eğilimlidirler. Önerilen reaksiyon mekanizmalarının tamamında A-POSS'un doymamış grubu ile elyaflar üzerindeki elektronegatif grupların kovalent bağ yolıyla etkileştikleri öngörülmektedir. Formal yükün dengelenmesi içinde elyaf bir proton kaybederek A-POSS'un yapısına katılmaktadır. Birincil etkileşimlerin yanında, Şekil 4.55 – Şekil 4.57'nin sol alt köşesinde de gösterildiği gibi kuvvetli ikincil etkileşimlerin de olduğu da düşünülmektedir.



Şekil 4.55. Aramid ve A-POSS'un reaksiyonu



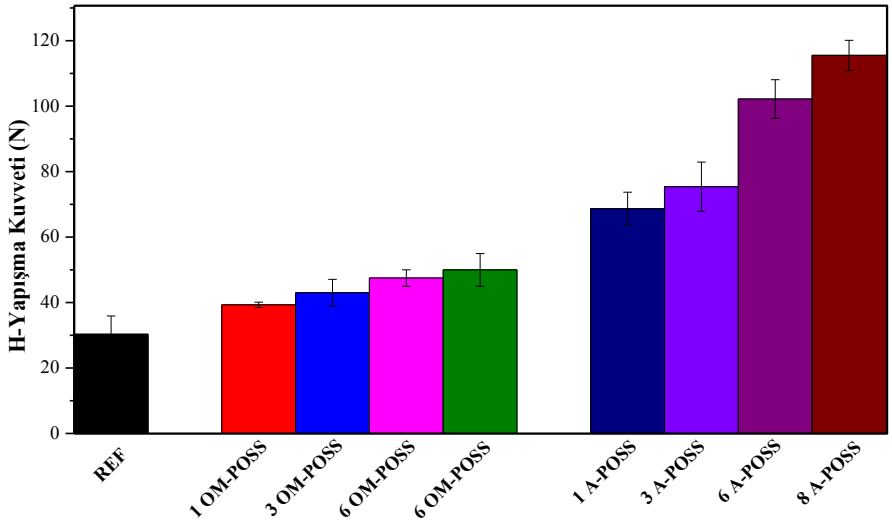
Şekil 4.56. Nylon 6,6 ve A-POSS'un reaksiyonu



Şekil 4.57. Rayon ve A-POSS'un reaksiyonu

Şekil 4.58'de Referans hamur ve POSS türü ve POSS yükleme oranına göre NR/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 POSS türünden bağımsız olarak POSS nanotaneciklerinin ilavesiyle birlikte Aramid 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 A-POSS içeren NR hamurunun yapışma kuvveti değeri referans hamurla kıyaslandığında 4 kat kadar daha yüksek olduğu görülmektedir.

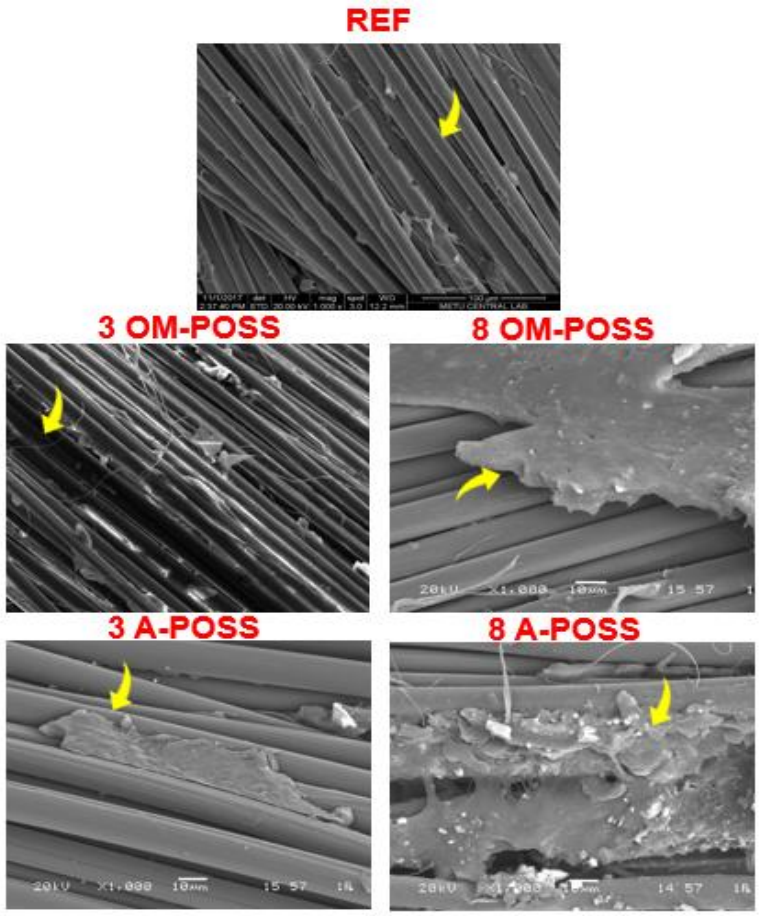
Elde edilen bulgular, REF NR hamuruna A-POSS ilavesiyle birlikte Aramid elyaf – matris arayüzey etkileşiminin kayda değer bir şekilde artırıldığını göstermiştir. Genel bir yorum yapılacak olursa, H-yapışma test sonuçları NR hamuruna POSS ilavesinin NR harmanları ile Aramid elyaf arasındaki etkileşimi artırdığını göstermiştir. NR/POSS harmanları ile Aramid elyaf arasında H-yapışma kuvveti değerleri ele alındığında NR/A-POSS > NR/OM-POSS şeklinde bir sıralama elde edilmiştir.



Şekil 4.58. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Aramid elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri

Matris – Aramid elyaf arasındaki etkileşimi morfolojik olarak incelemek için H-yapışma testine maruz bırakılmış hamurlar için SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaç doğrultusunda 3 phr ve 8 phr POSS içeren NR hamurları temel alınmış ve elde edilen SEM görüntüleri referans hamur ile kıyaslanmıştır. Şekil 4.59'da REF – Aramid ve POSS türü ve yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS – Aramid elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir.

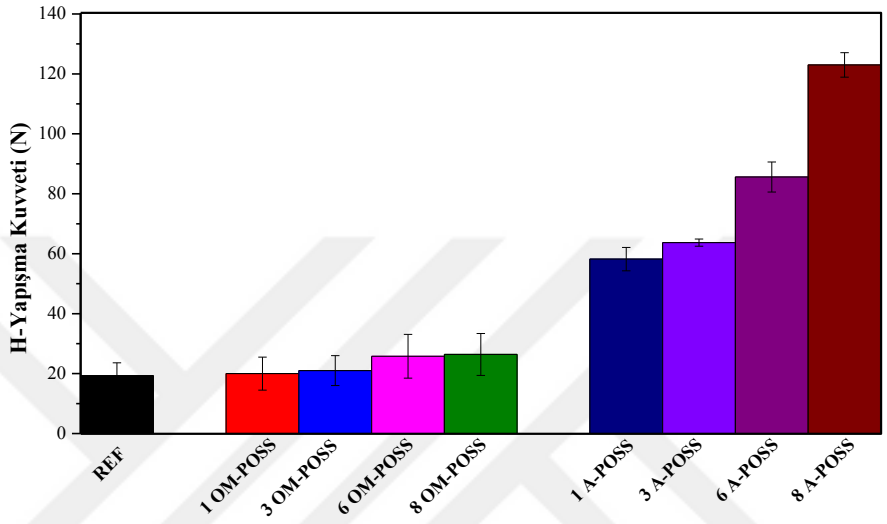
Şekil 4.59'dan görüleceği üzere, referans (REF) hamur içinden ayrılan Aramid elyafın yüzeyinde çok az miktarda kauçuk kalıntısı görülmektedir. OM-POSS'un düşük yükleme oranında ise Aramid elyaf ile matris arasında REF hamur ile kıyaslandığında belirgin bir farklılık olmadığı dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, 3 phr OM-POSS içeren hamurla kıyaslandığında, A-POSS'un düşük yükleme oranlarında Aramid elyaf yüzeyinde daha fazla kalıntı olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, POSS nanotaneciklerinin matris içinde yükleme oranının 8 phr'ye çıkarılmasıyla elyaf – matris arayüzey etkileşiminin ciddi ölçüde iyileştiği tespit edilmiştir. Bu durum, özellikle akrilik POSS içeren NR hamuru ve Aramid elyaf arasında çok belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.59. REF – Aramid ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Aramid kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

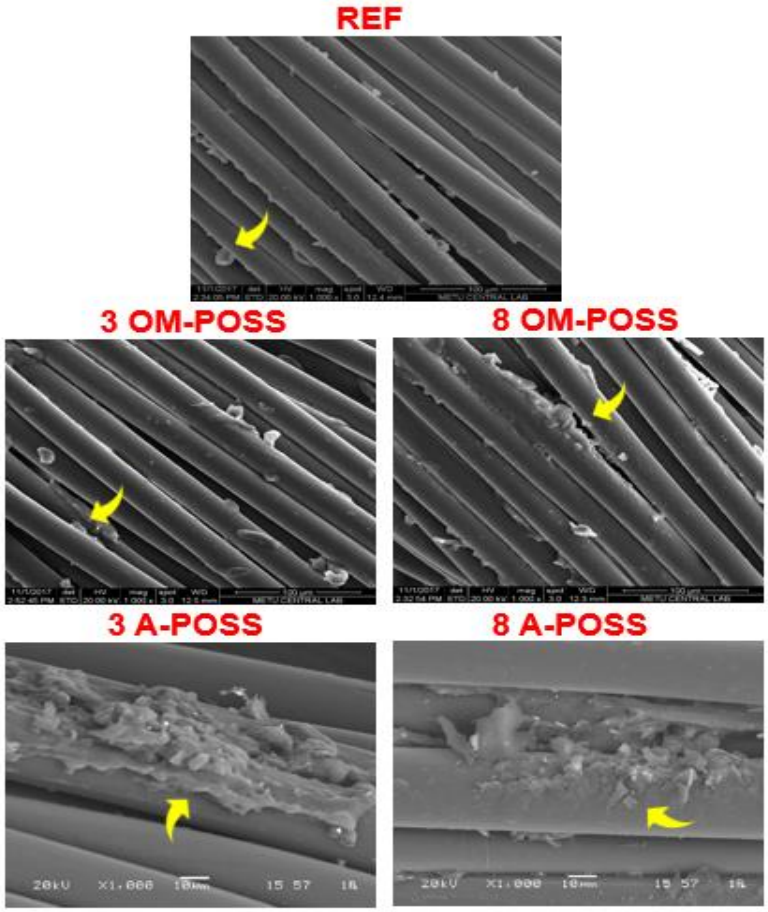
Şekil 4.60'da, Referans hamur ve POSS türü ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS harmanları ve Nylon 6,6 elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 78'den görüleceği üzere, yüzeyi RFL ile kaplanmamış Nylon 6,6 elyaf ve REF hamur arasındaki H-yapışma değeri 20 N gibi oldukça küçük bir değer sergilemektedir. Bununla birlikte, NR/POSS harmanlarının H-yapışma testi sonuçları referansa kıyasla daha yüksek değerlere sahipken, bu artış Aramid elyaf da olduğu gibi POSS yükleme oranının artması ile birlikte artış göstermiştir. Şekil 4.60'dan görüleceği üzere, OM-POSS içeren hamurlarda her ne kadar REF hamur ile kıyaslandığında nispeten de olsa daha yüksek H-yapışma değerleri gözlemlense de, OM-POSS'un Nylon 6,6 elyaf ile olan arayüzey etkileşimine pozitif bir etkisinin olduğunu söylemek mümkün değildir. Bununla birlikte, Nylon 6,6 elyaf ile NR/POSS hamurları arasındaki en yüksek H-yapışma değeri ise Şekil 78'den görüleceği üzere, 8 phr A-POSS içeren NR hamurunda elde

edilmiştir. Ayrıca, A-POSS'un tüm yükleme oranları için Nylon 6,6 ile olan H-yapışma değerlerinin, OM-POSS içeren NR hamurlarının herhangi bir yükleme oranında sahip olduğu H-yapışma değerlerinden daha yüksek değerler sergilediği tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular, Bölüm 4.4.1'deki reaksiyon mekanizmalarında da tartışıldığı üzere, Nylon 6,6 elyaf ve A-POSS arasındaki muhtemel birincil ve kuvvetli ikincil etkileşimleri doğrulamaktadır.



Şekil 4.60. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Nylon 6,6 elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri

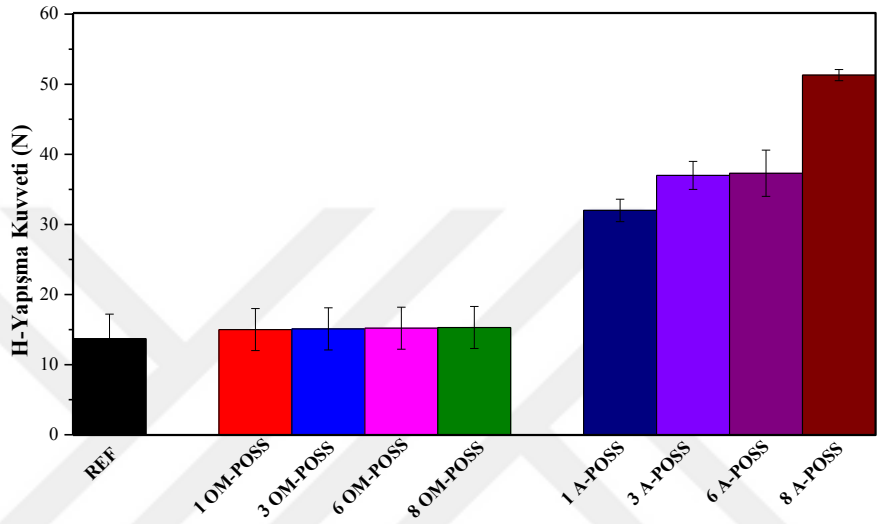
Şekil 4.61'de, REF – Nylon 6,6 ve POSS türü ve yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS – Nylon 6,6 elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.61'den görüleceği üzere, referans hamurla Nylon 6,6 elyaf arasındaki arayüzey etkileşiminin oldukça zayıf olduğu görülmektedir. OM-POSS varlığında ise, OM-POSS'un her iki yükleme oranında da REF harman ile kıyaslandığında SEM görüntülerinde bariz bir farklılık elde edilmemiştir. Nylon 6,6 elyaf ile takviye edilmiş NR/A-POSS kompoziti için elde edilen SEM resimleri incelendiğinde ise, elyaf yüzeylerinin NR/A-POSS hamuru ile kaplandığı ve ayrıca A-POSS yükleme oranının 8 phr'ye artırılmasıyla birlikte Nylon 6,6 elyaf aralarına dahi NR/A-POSS hamurunun girdiği de görülmektedir. Bu bulgular H-yapışma test sonuçlarını desteklemekle birlikte, A-POSS, OV-POSS ve M-POSS'un matris – Nylon 6,6 elyaf arayüzey etkileşimini artırdığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.61. REF – Nylon 6,6 ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Nylon 6,6 kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

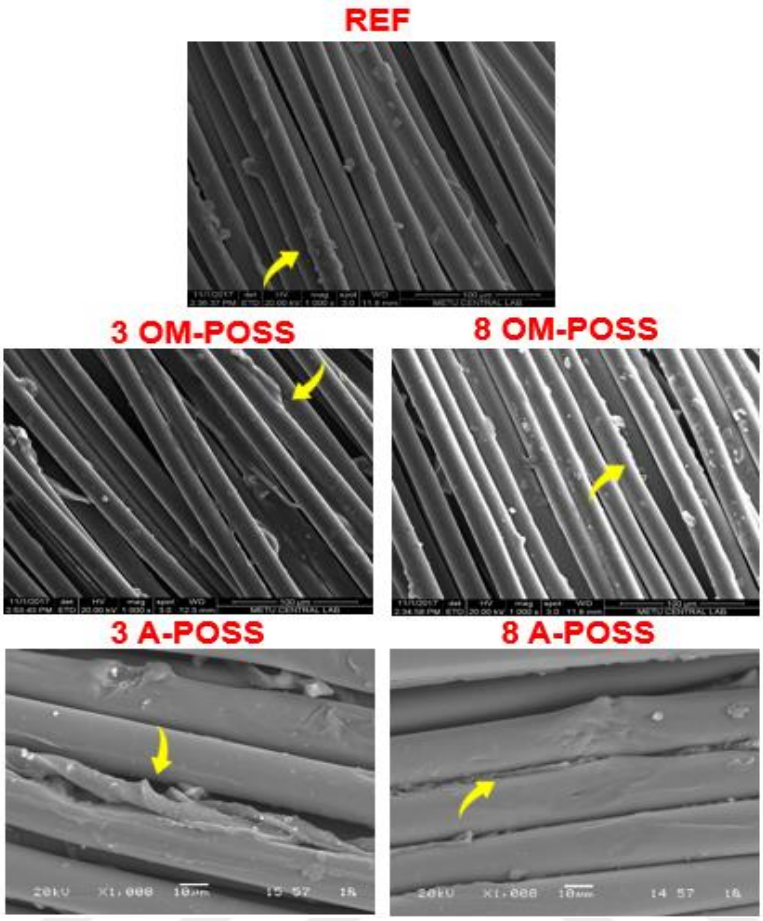
Şekil 4.62'de, referans hamur ve POSS türü ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS harmanları ve Poliester elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 4.62'den görüleceği üzere, REF NR hamuru ve Poliester elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti 15 N gibi çok düşük bir değer sergilemektedir. Bu durum, Aramid elyaf ve Nylon 6,6 elyafda olduğu gibi, REF hamur ile RFL ile kaplanmamış Poliester elyaf arasında da arayüzey etkileşiminin çok düşük seviyelerde olduğunu göstermektedir. Her ne kadar referans hamura A-POSS ilavesiyle birlikte H-yapışma kuvveti değerleri artsa da, bu artış NR/POSS - Aramid ve NR/POSS - Nylon 6,6 elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinin gerisinde kalmıştır. Bu durumun, NR/POSS- Aramid ve NR/POSS–Nylon 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 4.62'den görüleceği üzere, REF

NR hamuru – Poliester elyaf ve NR/OM-POSS – Poliester elyaf için elde edilen H-yapışma kuvveti değerleri benzer değerler sergilemektedir. Bu durum, REF NR hamuruna OM-POSS ilavesinin NR hamuru ve Poliester elyaf arasındaki arasındaki arayüzey etkileşimini etkilemediğini göstermektedir. Bununla birlikte, tüm NR/POSS harmanları içinde bir kıyaslama yapılacak olursa, Aramid ve Nylon 6,6 da olduğu gibi en yüksek H-yapışma değerleri yine A-POSS varlığında elde edilmiştir.



Şekil 4.62. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Poliester elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri

Şekil 4.63'de, REF – Poliester ve POSS türü ve yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS – Poliester elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 81'den görüleceği üzere, REF hamur ve RFL ile kaplanmamış Poliester elyaf arasında zayıf bir arayüzey etkileşimi söz konusudur. Her ne kadar 3 phr A-POSS içeren hamur ve Poliester elyaf arasındaki arayüzey etkileşimi OM-POSS içeren NR hamurları ve Poliester elyaf arasındaki yapışmaya kıyasla çok daha iyi olsa da, REF hamur ve Poliester elyaf arasındaki zayıf etkileşime benzer bir trend POSS'ların düşük yükleme oranlarında da elde edilmiştir. NR/OM-POSS harmanında matris içinde OM-POSS miktarının artmasıyla birlikte bu trend değişmezken, A-POSS içeren hamurlarda ise, POSS yükleme oranının matris içinde artmasıyla birlikte Poliester elyaf yüzeyini kaplayan hamur kalıntısı da artmıştır. Elde edilen bulguların H-yapışma test sonuçlarına paralellik gösterdiği tespit edilmiştir.

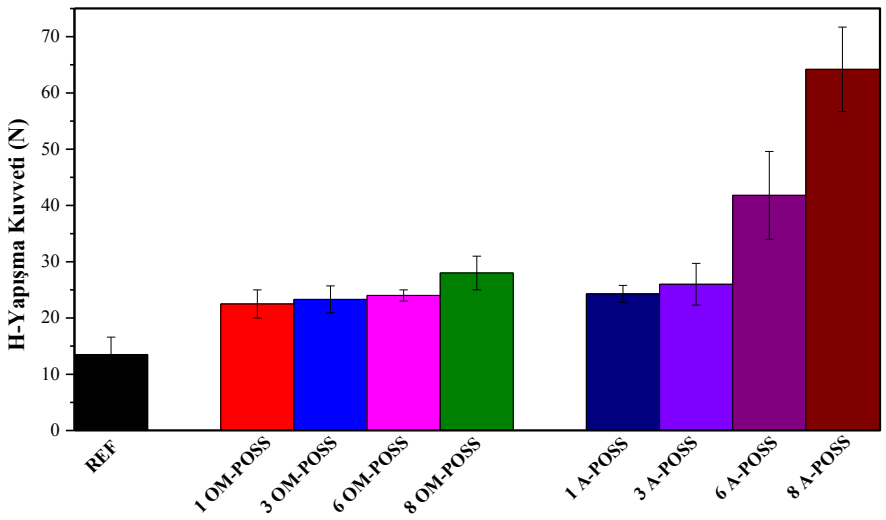


Şekil 4.63. REF – Poliester ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Poliester kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

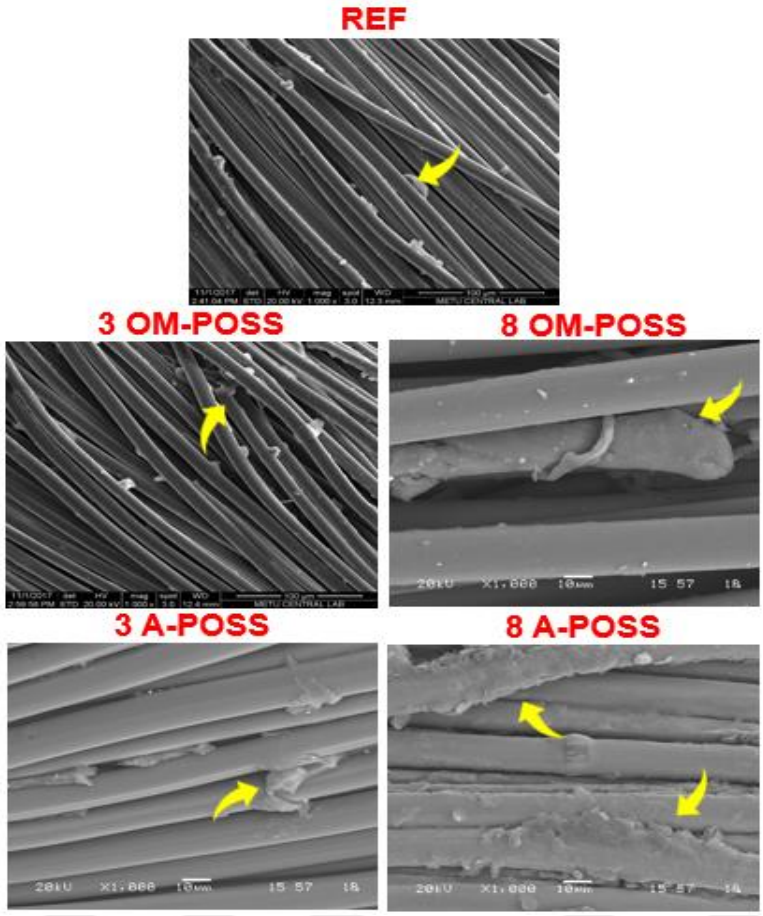
Şekil 4.64'de, referans hamur ve POSS türü ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS harmanları ve Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti değerlerinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 4.64'den görüleceği üzere, Rayon elyaf ve referans hamur arasındaki H-yapışma kuvveti değeri yaklaşık 14 N civarında olup, Poliester elyaf ile referans hamur etkileşimine yakın bir değer sergilediği tespit edilmiştir. Diğer elyaflarla takviye edilen REF hamur da olduğu gibi, elde edilen bu zayıf arayüzey etkileşiminin temel nedeni Rayon ve referans hamur arasında ki polarite farklılığından kaynaklanmaktadır. NR/POSS harmanları ile Rayon elyaf arasındaki H-yapışma değerleri incelendiğinde, POSS türünden bağımsız olarak POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte NR/POSS harmanları ile Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvvetinin de arttığı görülmektedir. OM-POSS varlığında REF hamura kıyasla daha yüksek H-yapışma değerlerinin elde edilmesi, OMPOSS'un NR hamuruna ilavesi sonrası REF NR hamurunun polaritesini artırmasından kaynaklandığı

düşünülmektedir. Bu durumu açığa kavuşturmak için temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Bölüm 4.5'de detaylıca tartışılmıştır. Ancak, OM-POSS içeren hamurlarda yüksek H-yapışma değerlerinin elde edilememesi, bu POSS türlerinin Rayon elyaf ile NR hamuru arasındaki arayüzey etkileşimine yeterli katkı koymadığını ortaya koymaktadır. NR/A-POSS hamuru ile Rayon elyaf arasındaki H-yapışma test sonuçları ise, A-POSS'un 1 ve 3 phr yükleme oranında H-yapışma değerlerini nispeten artırdığını bununla birlikte, 6 ve 8 phr yükleme oranında ise yapışma kuvvetini önemli denilebilecek derecede artırdığını göstermiştir.

Şekil 4.64'de, REF – Rayon ve POSS türü ve yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS – Rayon elyaf için elde edilen SEM görüntüleri görülmektedir. Şekil 4.64'den görüleceği üzere, REF NR hamuru ve Rayon elyaf arasındaki arayüzey yapışması oldukça yetersizdir. Bu durum, REF hamura OM-POSS nanotaneciklerinin eklenmesi ile birlikte değişmeden kalmıştır. OM-POSS yükleme oranının matris içinde artmasının da bu olumsuzluğu gideremediği dikkat çekmektedir. Bununla birlikte, 8 phr A-POSS yükleme oranında ise NR harmanı ile Rayon elyaf arasındaki arayüzey etkileşiminin arttığı tespit edilmiştir. Bu artış özellikle NR/A-POSS sisteminde oldukça belirgindir. SEM resimlerinden elde edilen sonuçlar ile H-yapışma testinden elde edilen bulguların birbirleriyle örtüştüğü görülmektedir (Şekil 4.65).



Şekil 4.64. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin Rayon elyaf ile olan H-yapışma kuvveti değerleri



Şekil 4.65. REF – Rayon ve POSS yükleme oranına göre NR/POSS – Rayon kompozitlerinin SEM mikrografikleri (x1000, Ölçek: 10 mikron)

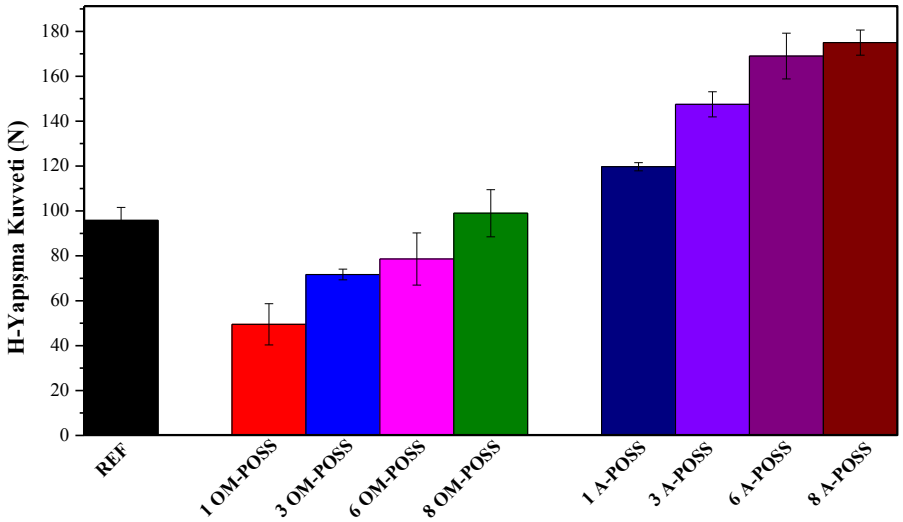
4.4.2. RFL ile kaplanmış elyafların matris ile yapışması

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 (Borroff vd., 1951; Lawandy vd., 1997; Lawandy vd., 1997). 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.

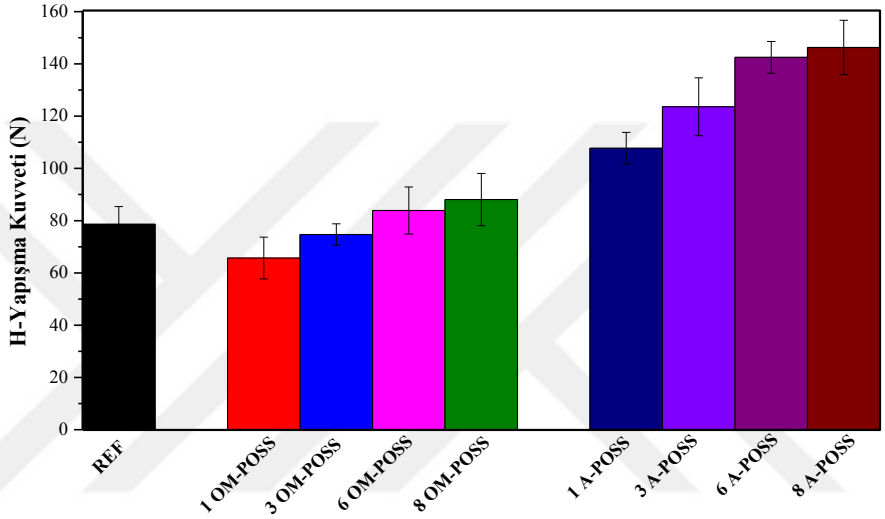
Şekil 4.66 – Şekil 4.69 arasında sırasıyla RFL ile kaplı Aramid, Nylon 6,6, Poliester ve Rayon elyaf ile referans hamur ve POSS yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS harmanları arasındaki H-yapışma kuvvetinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Bölüm 4.4.1'de bahsedilen, RFL kaplı olmayan tekstil 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 4.66'dan görüleceği üzere, RFL ve OM-POSS arasında herhangi bir sinerjistik bir etkileşim olmadığı görülmektedir. REF NR hamuruna 1 phr OM-POSS ilavesi ile birlikte, REF NR hamuru ile RFL kaplı Aramid elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti yaklaşık 100 N'den 50 N'ye gerilemiştir. Ancak artan OM-POSS konsantrasyonu ile birlikte ise H-yapışma kuvveti de artmıştır. Bu durumun, OM-POSS'un RFL ile muhtemel olan raksiyonundan kaynaklanmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



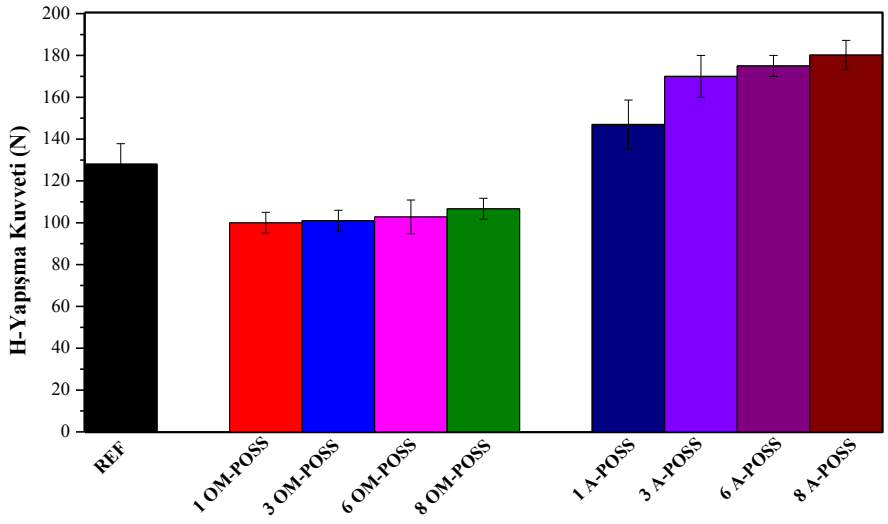
Şekil 4.66. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Aramid elyaf ile H-yapışma kuvveti değerleri

Şekil 4.66'dan görüleceği üzere, OM-POSS'da gerçekleşen durumun aksine A-POSS'un 1 phr yükleme oranından da dahi REF hamur ve RFL kaplı Aramid elyaf arasındaki H-yapışma kuvvetinden daha yüksek H-yapışma kuvveti değerleri elde edildiği görülmektedir. A-POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte H-yapışma kuvveti değerlerindeki artış devam etmiş ve 8 phr A-POSS içeren NR hamurunda REF hamurla kıyaslandığında yaklaşık 2 kat bir artış elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar, A-POSS'un yüksek lisans tez çalışması kapsamında kullanılan OM-POSS ile kıyaslandığında reaktivitesinin çok daha yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.67. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Naylon 6,6 elyaf ile H-yapışma kuvveti değerleri

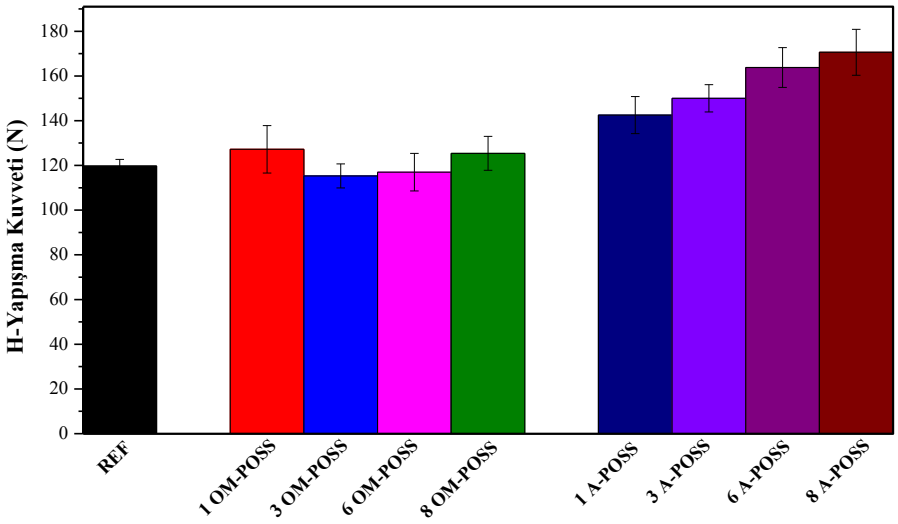
Şekil 4.67'de RFL ile kaplı Nylon 6,6 elyaf ile referans hamur ve POSS yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS harmanları arasındaki H-yapışma kuvvetinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. NR/OM-POSS – RFL kaplı Nylon 6,6 elyaf arasında elde edilen yapışma kuvveti değerlerinin NR/OM-POSS – RFL kaplı Aramid elyaf için elde edilenlere benzer bir trend sergiledikleri tespit edilmiştir. REF NR hamuruna OM-POSS ilavesinin RFL kaplı Nylon 6,6 sistemi için de arayüzey etkilkeşimine belirgin bir etkisi gözlenememiştir. Akrilik POSS içeren harmanlarda da RFL ile sinerjistik etkileşim görülmektedir. Akrilik POSS miktarının artışı ile birlikte H-yapışma kuvveti değerleri de artış göstermiştir. Ayrıca, A-POSS içeren harmanlar A-POSS'un tüm yükleme oranlarında REF hamur – RFL kaplı Nylon 6,6 elyafdan daha iyi arayüzey etkileşimi sergilemişlerdir (Şekil 4.67).



Şekil 4.68. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Poliester elyaf ile H-yapışma kuvveti değerleri

Şekil 4.68'de RFL ile kaplı Poliester elyaf ile referans hamur ve POSS yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS harmanları arasındaki H-yapışma kuvvetinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. REF NR hamuruna OM-POSS ilavesiyle birlikte RFL'nin Poliester elyaf ile REF NR hamuru arasındaki etkileşime koymuş olduğu pozitif katkının ortadan kalktığı tespit edilmiştir. Aramid elyaf ve Nylon 6,6 elyaf katkılı sistemler de olduğu gibi, RFL ile en bariz sinerjistik etkileşim A-POSS varlığında elde edilmiştir. Şekil 4.68'den görüleceği üzere, REF – RFL kaplı Poliester elyaf için elde edilen 130 N olan H-yapışma kuvveti, A-POSS'un NR hamurundaki yükleme oranına bağlı olarak 150-200 N arasında değişkenlik göstermektedir.

Şekil 4.68'de, RFL ile kaplı Rayon elyaf ile referans hamur ve POSS yükleme oranına bağlı olarak NR/POSS harmanları arasındaki H-yapışma kuvvetinde meydana gelen değişimler gösterilmektedir. Şekil 4.68'den de görüleceği gibi, OM-POSS varlığında POSS nanotaneciklerinin matris içindeki konsantrasyonuna bağlı olarak REF NR hamuru – RFL kaplı Rayon elyaf arasındaki arayüzey etkileşiminde kısmi artışlar elde edilmiştir. RFL kaplı Aramid, Nylon 6,6 ve Poliester elyaf ile olan etkileşime benzer şekilde A-POSS içeren tüm harmanlar REF hamur ile karşılaştırıldığında yine en yüksek H-yapışma kuvveti değerleri göstermiştir. Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, RFL varlığında en yüksek H-yapışma değerleri NR/A-POSS – RFL kaplı Aramid elyaf ve NR/A-POSS – RFL kaplı Nylon 6,6 elyaf arasında elde edilmiştir.



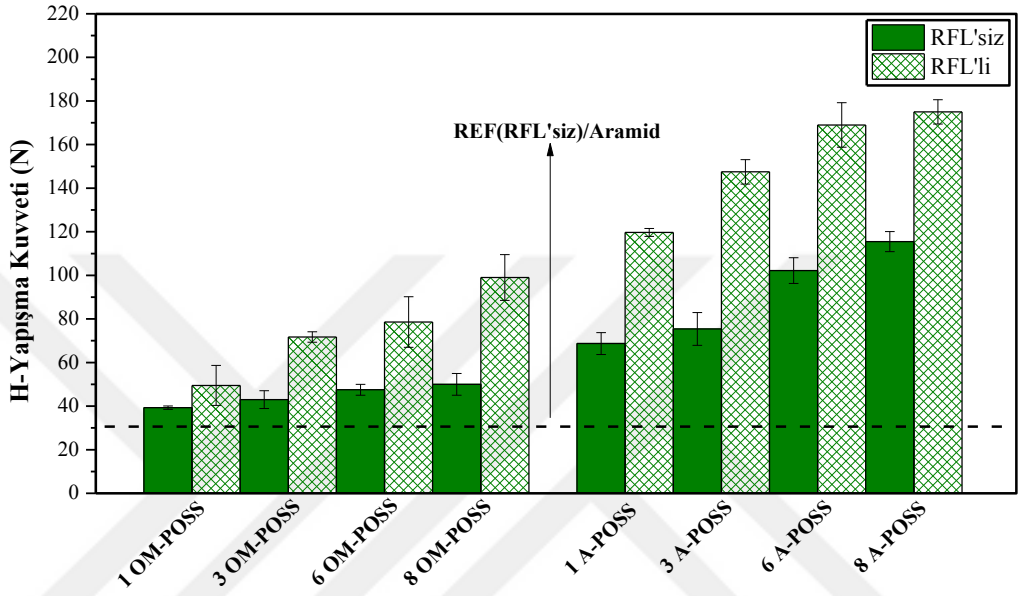
Şekil 4.69. REF, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitlerinin RFL kaplı Rayon elyaf ile H-yapışma değerleri

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 yükleme oranının tekstil elyaflarla NR matrisi arasındaki etkileşime etkisi tartışılmıştır. Böylece yüksek lisans 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 gözlemlenmiştir.

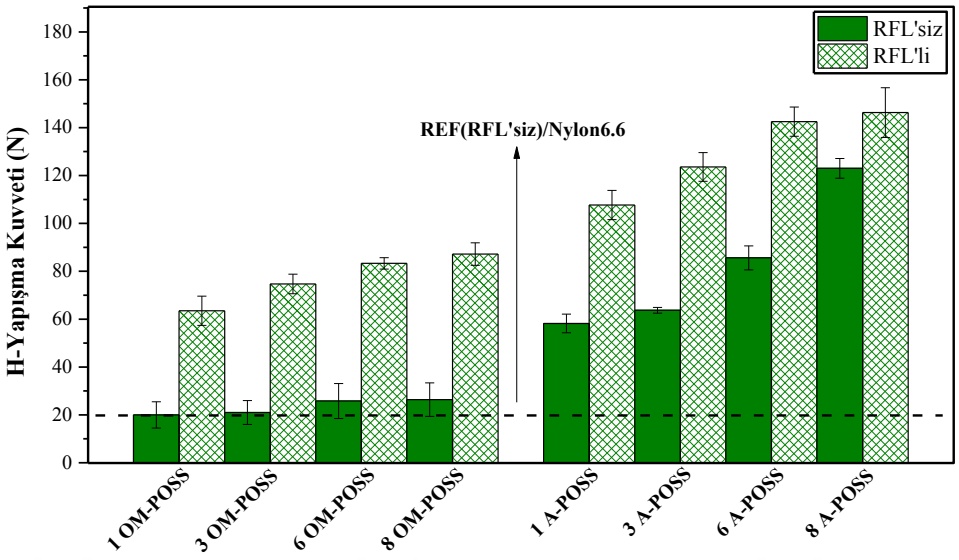
Şekil 4.70'de, NR/POSS harmanlarıyla RFL kaplı ve RFL kaplı olmayan Aramid elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti sonuçları verilmiştir. Ayrıca, referans ile RFL kaplı olmayan Aramid elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti grafik üzerinde kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, RFL'li ve RFL'siz Aramid elyaf ile NR/POSS karışımları arasındaki H-yapışma kuvveti 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. REF NR hamuruna 8 phr A-POSS eklenmesi ile birlikte NR hamuru ve Aramid elyaf arasındaki etkileşimin kayda değer bir şekilde arttığı

tespit edilmiştir. Bununla birlikte, RFL ile kaplı Aramid elyaf ile takviye edilmiş NR harmanlarına POSS türünden bağımsız olarak POSS nanotaneciklerinin ilavesinin H-yapışma kuvveti değerlerini daha da ileri boyutta artırması, her ne kadar RFL daldırma yöntemini ortadan kaldıracak bir bulgu olmasa da POSS varlığında RFL ile POSS'lar arasında sinerjistik etkileşim olduğunu göstermiştir.



Şekil 4.70. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Aramid ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi

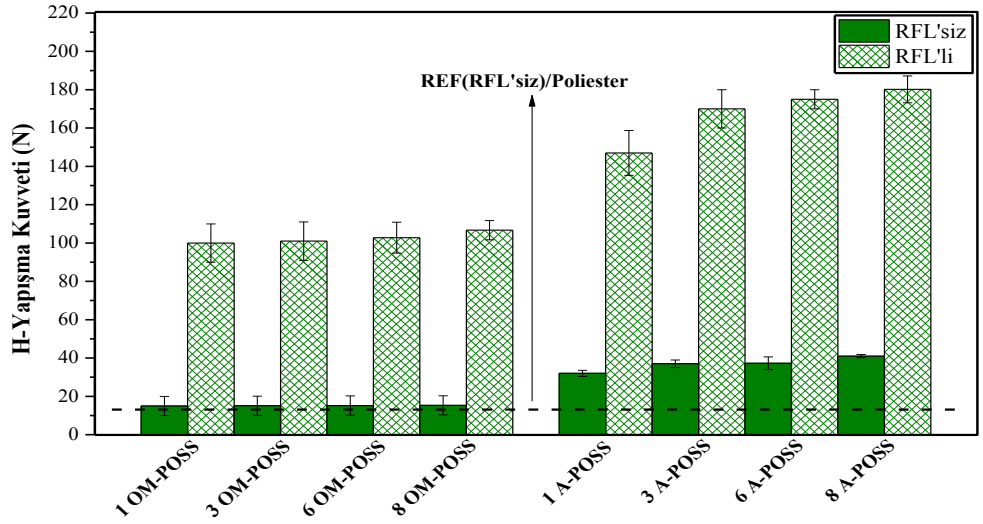
Şekil 4.71'de, NR/POSS kompozitleriyle RFL kaplı ve RFL kaplı olmayan Nylon 6,6 elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti sonuçları verilmiştir. Ayrıca, referans hamur ile RFL kaplı olmayan Nylon 6,6 elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti grafik üzerinde kesikli çizgi ile gösterilmiştir. Genel olarak, Aramid elyaflı sistemdekine benzer sonuçlar edildiği görülmektedir. Hem RFL ile kaplanmış hem de RFL ile kaplanmamış Nylon 6,6 elyaf ve NR/POSS arasındaki H-yapışma kuvvetinin, referans hamur ile Nylon 6,6 elyaftan daha yüksek H-yapışma kuvveti değerleri sergilediği elde edilmiştir. RFL ile kaplanmamış Nylon 6,6 elyaf ile takviye edilmiş REF hamura OM-POSS ilavesinin H-yapışma kuvveti değerlerini hata sınırları içinde etkilemediği, ancak hem RFL kaplı hem de RFL kaplı olmayan Nylon 6,6 elyafla NR hamurunun arayüzey etkileşiminin A-POSS varlığında kayda değer şekilde iyileştirildiği tespit edilmiştir.



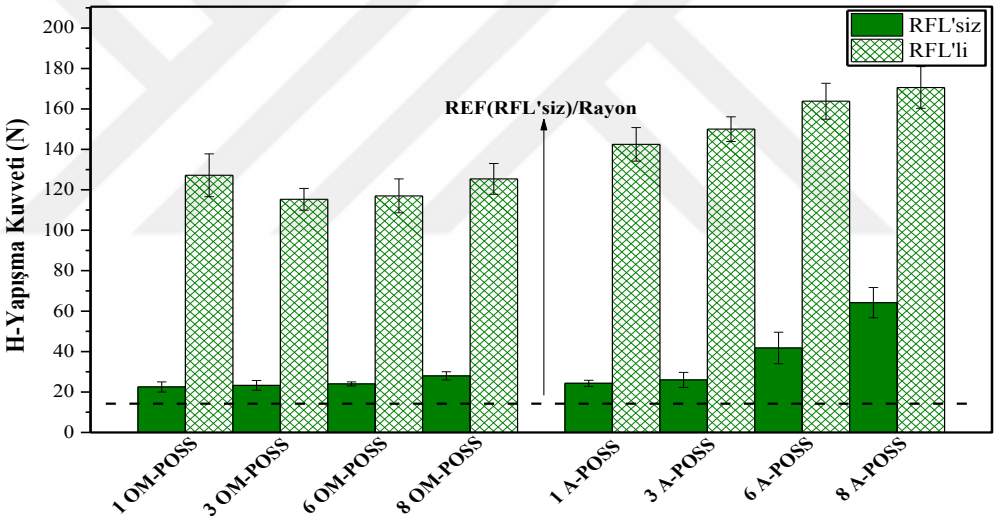
Şekil 4.71. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Naylon 6,6 ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi

Şekil 4.72 ve Şekil 4.73'de sırasıyla, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS kompozitleriyle RFL kaplı ve RFL kaplı olmayan Poliester elyaf ve Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti sonuçları verilmiştir. Ayrıca, referans ile RFL kaplı olmayan Poliester elyaf ve Rayon elyaf arasındaki H-yapışma kuvveti grafik üzerinde kesikli çizgi ile gösterilmiştir.

Şekil 4.72'den görüleceği üzere, REF NR hamuruna artan miktarlarda A-POSS ilavesiyle birlikte RFL kaplı olmayan Poliester elyaf ile NR hamuru arasındaki etkileşimin arttığı ancak bu artışın RFL kaplı olmayan Aramid ve Nylon 6,6 elyafdaki kadar olmadığı görülmektedir. Ancak, RFL kaplı olmayan Poliester elyafla NR hamuru arasındaki iyi olmayan arayüzey etkileşimini OM-POSS ilavesi ile birlikte iyileştirilemediği tespit edilmiştir. RFL ile kaplanmış Poliester elyaf baz alındığında, REF NR hamuruna A-POSS ilavesinin elyaf – matris yapışmasını ileri boyutta artırdığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, RFL ile kaplı olmayan Poliester elyaf - NR/POSS etkileşimlerinin RFL kaplı olan Poliester elyaf – NR/POSS etkileşimleri ile kıyaslandığında çok düşük değerler sergiledikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 4.72. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Poliester ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi



Şekil 4.73. NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanlarının RFL'li ve RFL'siz Rayon ile H-yapışma değerlerinin referans hamur ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi

Şekil 4.73'den görüleceği üzere, hem RFL ile kaplı hem de RFL ile kaplı olmayan Rayon elyaf ile NR hamuru arasındaki H-yapışma kuvveti, POSS nanotaneciklerinden bağımsız olarak NR hamuruna POSS ilavasi ile birlikte artmıştır. Diğer elyaflar da olduğu gibi en yüksek H-yapışma kuvveti değerleri A-POSS içeren hamurlarda elde edilmiştir. Bununla birlikte, POSS nanotaneciklerinin Rayon elyaf ile olan yapışmaya katkısı, Nylon 6,6 ve Aramid elyaf ile kıyaslandığında düşük seviyelerde kalmıştır.

Genel bir sonuç olarak, referans hamur ile RFL kaplı olmayan elyaflar arasındaki arayüzey etkileşiminin, referans hamura OM-POSS ve A-POSS ilavesiyle birlikte iyileştirildiği tespit edilmiştir. Bu durum, Poliester elyaf ve Rayon elyafta çok fazla belirgin olmamakla birlikte, Aramid ve Nylon 6,6 elyafta oldukça belirgindir. OM-POSS varlığında tekstil elyaflarla olan yapışma kuvveti değerleri endüstride kullanılan RFL sisteminin gerisinde kalsa da, A-POSS varlığında ise özellikle Nylon 6,6 elyaf ve Aramid elyaf ile NR hamurunun arayüzey yapışmasının kayda değer şekilde iyileştirildiği tespit edilmiştir. Bu bulgular, Nylon 6,6 elyaf ve Aramid elyaf için kullanılan RFL ile kaplama yönteminin A-POSS ile bertaraf edilebileceğini göstermiştir.

OM-POSS varlığında 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 OM-POSS nanotaneciklerinin tekstil elyaflarla fiziksel ve/veya kimyasal etkileşimler göstermesinin yanında, vulkanizasyon aşamasında kükürt tarafından harcanmasından da kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durumu minimize etmek için, 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 artırılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, NR hamurları tekstil elyaflarla takviye edilmeden önce POSS'lar ve tekstil elyaflar arasındaki polar etkileşimleri artırmak için, tekstil elyafların POSS içeren bir çözeltide bekletilerek bir ön daldırma işlemine tabi tutulmasının NR/POSS harmanları ile tekstil elyaflar arasıdaki etkileşimi artırabileceği düşünülmektedir.

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

Fazlar arası etkileşimleri gözleyebilmek için kullanılan gösterge sıvılarına ait yüzey gerilimi değerleri Tablo 4.19'da verilmiştir. Bu amaçla kullanılan gösterge sıvılarından bromonaftalin apolar, etilen glikol ve deiyonize su ise polar yapıdadır.

Tablo 4.19. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri (mN/m) (Fan ve Lee, 2007)

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 4.20'de verilmiştir. Elde edilen temas açısı değerleri Eşitlik 1.7 ve 1.8'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 4.20'de gösterilen gösterge sıvıları kullanılarak REF NR harmanı, NR/OM-POSS ve NR/A-POSS harmanları üzerinde ölçülen ortalama temas açısı değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.20. Gösterge sıvıları kullanılarak NR kompozitleri üzerinde ölçülen ortalama temas açısı değerleri

Malzeme	Temas Açısı (θ)		
	Bromonaftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
REFERANS	58,0	68,0	88,0
1 OM-POSS	65,4	60,9	80,4
3 OM-POSS	66,0	57,5	75,7
3 OM-POSS	66,8	55,0	74,0
8 OM-POSS	67,2	53,5	72,0
1 A-POSS	60,2	60,1	78,4
3 A-POSS	58,6	57,2	74,3
6 A-POSS	56,5	54,5	73,2
8 A-POSS	55,1	53,8	70,9

NR hamurlarının, takviye edici elyafların (Aramid, Poliester, Rayon ve Nylon 6,6) ve RFL'in yüzey enerji bileşenleri Tablo 4.21'de 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 (Tablo 4.21). Ayrıca, asit-baz bileşenine bakıldığında bazik bileşenin daha baskın olduğu görülmektedir.

Tablo 4.21. Malzemelerin yüzey enerji bileşen değerleri

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)**
REFERANS	5,89	0,10	1,50	26,10	27,60
1 OM-POSS	10,24	0,71	5,40	22,35	27,75
3 OM-POSS	13,67	0,89	6,99	22,06	29,05
6 OM-POSS	14,51	1,17	8,25	21,67	29,01
8 OM-POSS	16,17	1,28	9,10	21,47	30,56
1 A-POSS	11,59	0,40	4,30	24,99	29,28
3 A-POSS	14,66	0,40	4,85	25,80	30,65
6 A-POSS	14,49	0,48	5,28	26,85	32,14
8 A-POSS	16,78	0,38	5,05	27,56	32,61
Aramid (Van Oss vd., 1988)	0,02	12,32	0,99	11,12	12,11
Rayon (Akovali vd., 1998)	18,50	0,80	7,70	44,90	52,60
Poliester (Ontiveros-Ortega vd., 1998)	56,70	0,15	5,83	47,50	53,33
Nylon 6 (Tate vd., 1996)	21,30	0,002	0,41	38,30	38,71
RFL	38,93	0,28	6,60	46,68	53,28

Referans hamura POSS türünden ve yükleme oranından bağımsız olarak POSS nanotaneciklerinin eklenmesiyle birlikte referans hamura kıyasla dispersif bileşen neredeyse değişmeden kalırken asit-baz bileşeninin ise arttığı tespit edilmiştir (Tablo 4.21). OM-POSS ve A-POSS'un yapısında polar fonksiyonel gruplar bulundurması 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 NR/POSS hamurlarının asit-baz bileşen değerlerinde de artış gözlemlenmiştir.

Referans ve NR/POSS karışımları ile Aramid elyaf arayüzeyleri arasında hesaplanan termodinamik yapışma işi değerleri Tablo 4.22'de verilmiştir. Tüm NR/POSS hamurlarının asit-baz bileşen değerlerinin POSS yükleme oranı artışına paralel olarak arttığı ve referans hamurun 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 ~31-35 mJ/m^2 aralığında değişmektedir. NR/POSS hamurlarının Aramid elyaf ile olan yapışma işinin REF hamurdan daha yüksek olduğu elde edilmiştir. Genel olarak, POSS türünden bağımsız olarak POSS nanotanecikleri ve Aramid elyaf arasındaki polar etkileşimlerin daha yüksek yapışma işi değerleri ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir.

Tablo 4.22. 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 OM-POSS/Aramid	22,70	31,53	54,23
3 OM-POSS/Aramid	26,22	31,33	57,55
6 OM-POSS/Aramid	27,04	31,04	58,09
8 OM-POSS/Aramid	28,55	30,90	59,45
1 A-POSS/Aramid	24,08	33,34	57,42
3 A-POSS/Aramid	27,06	33,87	60,93
6 A-POSS/Aramid	26,92	34,56	61,48
8 A-POSS/Aramid	28,93	35,01	63,94

REF – Aramid elyaf ve NR/POSS – Aramid elyaf için elde edilen teorik termodinamik yapışma işine benzer değerler REF – Nylon 6,6 ve NR/POSS – Nylon 6,6, REF – Poliester ve NR/POSS – Poliester ve REF – Rayon ve NR/POSS – Rayon elyaf arasında da elde edilmiştir (Tablo 4.23-Tablo 4.25).

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 genel olarak POSS nanotaneciklerinin 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 4.3'de önerilen reaksiyon mekanizmalarına paraleldir ve NR/POSS sistemleri ve tekstil elyaflar arasında polar etkileşimler olduğunu desteklemektedir.

Tablo 4.23. REF – Nylon 6,6 elyaf ve NR/POSS – Nylon 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/Nylon 6,6	3,07	63,23	66,30
1 OM-POSS/Nylon 6,6	8,07	58,52	66,59
3 OM-POSS/Nylon 6,6	9,05	58,14	67,19
6 OM-POSS/Nylon 6,6	10,33	57,61	67,95
8 OM-POSS/Nylon 6,6	10,80	57,35	68,15
1 A-POSS/Nylon 6,6	6,13	61,87	68,00
3 A-POSS/Nylon 6,6	6,19	62,86	69,06
6 A-POSS/Nylon 6,6	6,74	64,14	70,98
8 A-POSS/aylon 6,6	6,06	64,98	71,04

Tablo 4.24. REF – Poliester elyaf ve NR/POSS – Poliester 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/Poliester	6,53	70,42	76,95
1 OM-POSS/Poliester	15,18	65,17	80,35
3 OM-POSS/Poliester	17,09	64,75	81,84
6 OM-POSS/Poliester	19,26	64,16	83,41
8 OM-POSS/Poliester	20,15	63,86	84,01
1 A-POSS/Poliester	12,14	68,90	81,05
3 A-POSS/Poliester	12,51	70,01	82,52
6 A-POSS/Poliester	13,40	71,43	84,83
8 A-POSS/Poliester	12,46	72,36	84,82

Tablo 4.25. 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 OM-POSS/Rayon	12,98	63,36	76,34
3 OM-POSS/Rayon	14,74	62,95	77,69
6 OM-POSS/Rayon	16,13	62,38	78,51
8 OM-POSS/Rayon	16,92	62,09	79,01
1 A-POSS/Rayon	11,52	66,99	78,51
3 A-POSS/Rayon	12,30	68,06	80,37
6 A-POSS/Rayon	12,78	69,45	82,23
8 A-POSS/Rayon	12,63	70,35	82,99

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında tüm bu çalışmalara ilaveten, RFL'nin NR temelli hamurlar ve tekstil elyaflar arasındaki yapışma üzerine etkisi termodinamik yapışma değerleri hesaplanarak da incelenmiştir. Tablo 31'de, referans hamur – RFL ve POSS türü ve yükleme oranına göre NR/POSS – RFL arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri gösterilmektedir. Tablo 4.26'dan görüleceği üzere, burada en dikkat çekici sonuç NR/POSS - RFL arasındaki yapışmanın referans hamur – RFL'den daha yüksek değerler sergilemesidir. Bu bulgular, Bölüm 4.4.1'de elde edilen sonuçları da (RFL ve POSS'ların sinerjistik etkileşim içinde olmaları) teorik olarak desteklemektedir.

Tablo 4.26. REF – RFL ve NR/POSS – RFL arasındaki termodinamik yapışma işi değerleri

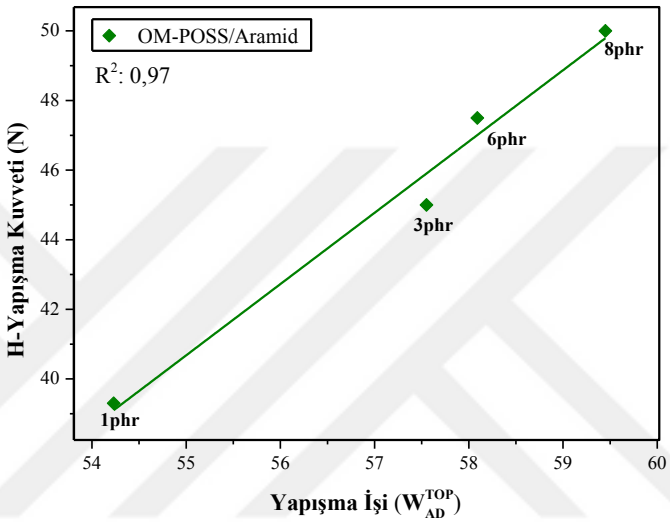
Matris/Kord	Asit-Baz Bileşeni W_{AD}^{AB} (mJ/m^2)	Dispersif Bileşen W_{AD}^{LW} (mJ/m^2)	Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)
REF/RFL	6,42	69,81	76,23
1 OM-POSS/RFL	13,91	64,60	78,51
3 OM-POSS/RFL	15,70	64,19	79,89
6 OM-POSS/RFL	17,54	63,60	81,14
8 OM-POSS/RFL	18,37	63,31	81,68
1 A-POSS/RFL	11,48	68,30	79,78
3 A-POSS/RFL	11,96	69,40	81,36
6 A-POSS/RFL	12,68	70,81	83,50
8 A-POSS/RFL	12,03	71,73	83,77

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında H-yapışma değerleri ile termodinamik yapışma işi değerleri arasında bir korelasyon olup olmadığı da 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 4.27'de, Bölüm 4.4.1 ve Bölüm 4.5'den elde edilen sonuçlar özetlenerek gösterilmiştir.

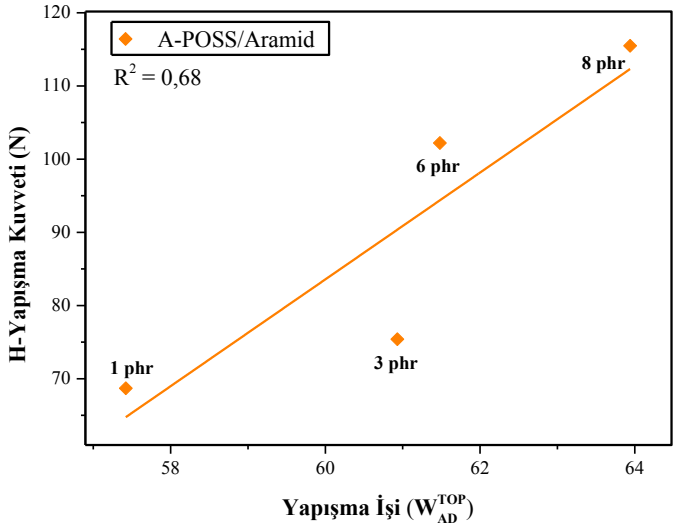
Tablo 4.27. Matris ve tekstil elyaflar arasındaki termodinamik yapışma işi ve H-yapışma kuvveti değerleri

Matris/Kord	**Yapışma İşi W_{AD}^{TOT} (mJ/m^2)**	**H-Yapışma Kuvveti (N)**
REF/Aramid	51,20	29,90
1 OM-POSS/Aramid	54,23	39,30
3 OM-POSS/Aramid	57,55	45,00
6 OM-POSS/Aramid	58,09	47,50
8 OM-POSS/Aramid	59,45	50,00
1 A-POSS/Aramid	57,42	68,70
3 A-POSS/Aramid	60,93	75,40
6 A-POSS/Aramid	61,48	102,20
8 A-POSS/Aramid	63,94	115,50
REF/Naylon66	66,30	19,30
1 OM-POSS/Nylon 6,6	66,59	20,00
3 OM-POSS/Nylon 6,6	67,19	21,00
6 OM-POSS/Nylon 6,6	67,95	25,80
8 OM-POSS/Nylon 6,6	68,15	26,40
1 A-POSS/Nylon 6 ,6	68,00	58,20
3 A-POSS/Nylon 6,6	69,06	63,70
6 A-POSS/Nylon 6,6	70,98	85,60
8 A-POSS/Nylon 6,6	71,04	123,00
REF/Poliester	76,95	13,70
1 OM-POSS/Poliester	80,35	15,00
3 OM-POSS/Poliester	81,84	15,10
6 OM-POSS/Poliester	83,41	15,20
8 OM-POSS/Poliester	84,01	15,30
1 A-POSS/Poliester	81,05	32,00
3 A-POSS/Poliester	82,52	37,00
6 A-POSS/Poliester	84,83	37,30
8 A-POSS/Poliester	84,82	51,30
REF/Rayon	75,46	13,50
1 OM-POSS/Rayon	76,34	22,50
3 OM-POSS/Rayon	77,69	23,30
6 OM-POSS/Rayon	78,51	24,00
8 OM-POSS/Rayon	79,01	28,00
1 A-POSS/Rayon	78,51	24,30
3 A-POSS/Rayon	80,37	26,00
6 A-POSS/Rayon	82,23	41,80
8 A-POSS/Rayon	82,99	64,20

Şekil 4.74'de OM-POSS'un ve Şekil 4.75'de A-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 4.74 ve Şekil 4.75'den görüleceği üzere, NR/POSS sistemi 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.

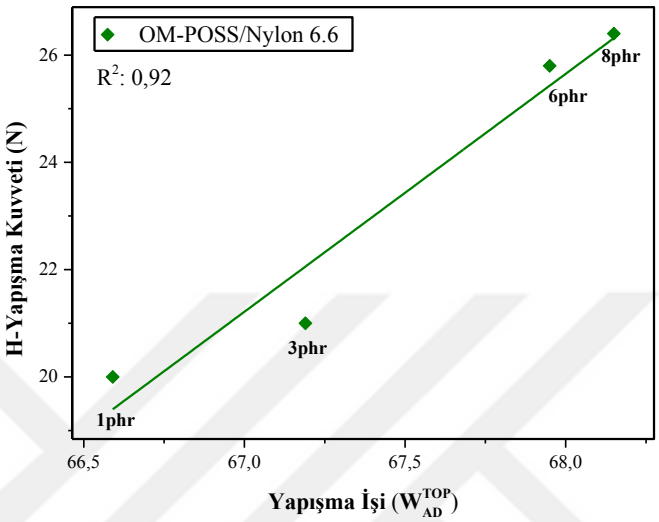


Şekil 4.74. OM-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

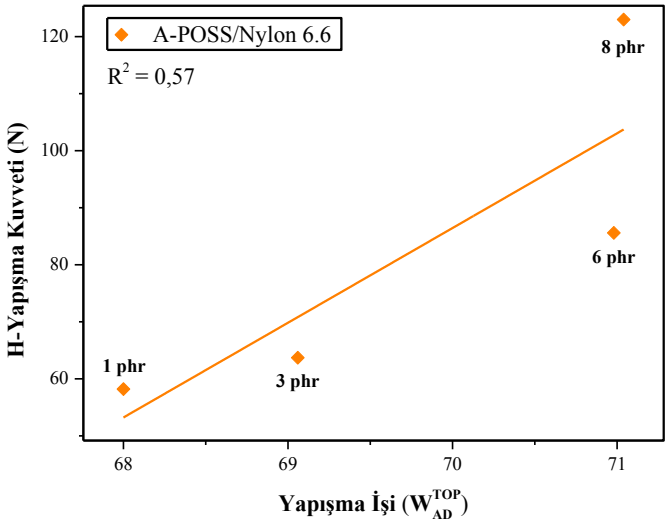


Şekil 4.75. A-POSS/Aramid elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

Şekil 4.76 ve Şekil 4.77'den görüleceği üzere, Nylon 6,6 elyaf/matris sistemi için de genel olarak Aramid elyaf/matris sistemine benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Nylon 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.



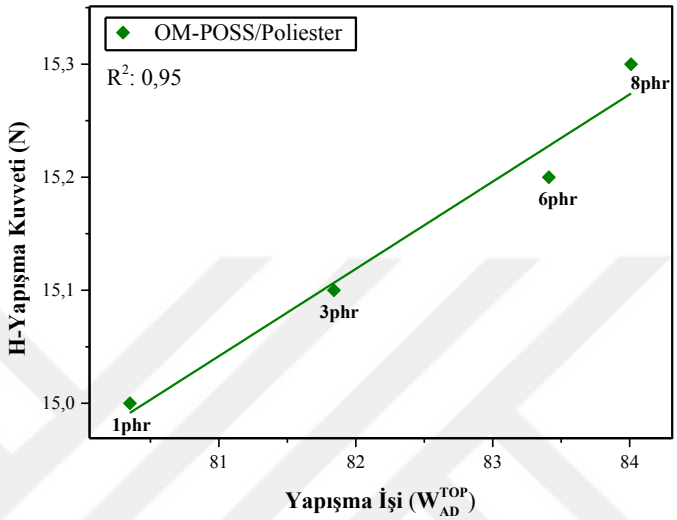
Şekil 4.76. OM-POSS/Nylon 6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon



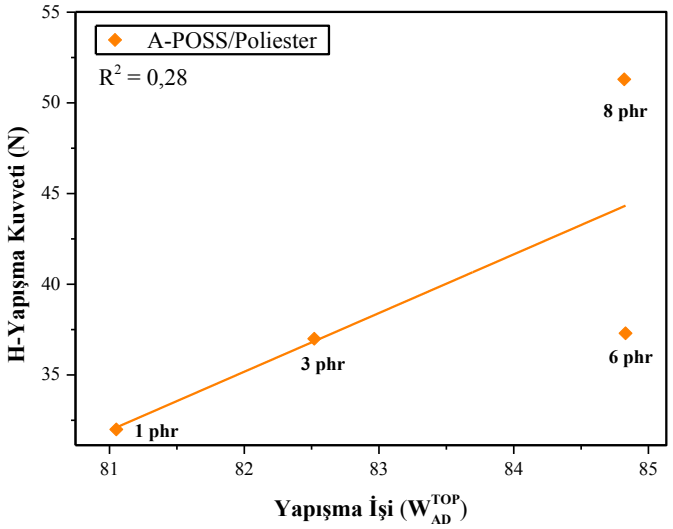
Şekil 4.77. A-POSS/Nylon 6,6 elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

Şekil 4.78'den görüleceği üzere, NR/OM-POSS - Poliester elyaf sistemi için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma kuvveti arasında doğrusal bir korelasyon

olduğu görülmektedir. POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte A-POSS içeren NR/POSS harmanları haricinde doğrusallıktan herhangi bir sapma olmamıştır. A-POSS içeren NR harmanlarının H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasında herhangi bir doğrusallık elde edilemediği oldukça düşük bir değer (R^2:0,28) sergileyen R^2'den görülmektedir (Şekil 4.79).



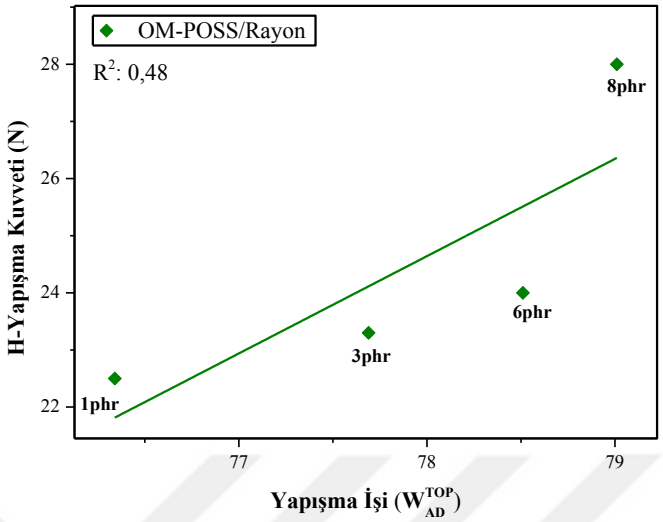
Şekil 4.78. OM-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon



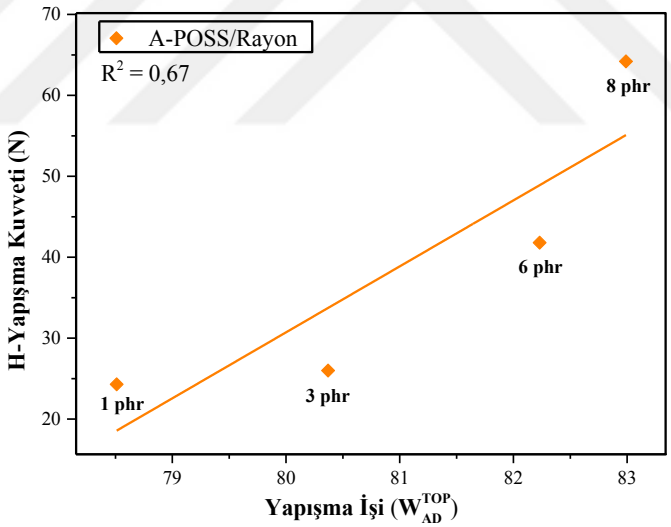
Şekil 4.79. A-POSS/Poliester elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

Şekil 4.80 ve Şekil 4.81'de, Rayon elyaf/matris sistemi için H-yapışma kuvveti ve termodinamik yapışma işi arasındaki ilişki gösterilmektedir. Rayon ile güçlendirilen

NR/POSS harmanlarında POSS türünden bağımsız olarak termodiamik yapışma işi H yapışma kuvvetleri arasında bir korelasyon elde edilememiştir.



Şekil 4.80. OM-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon



Şekil 4.81. A-POSS/Rayon elyaf sistemleri için H-yapışma kuvveti ile termodinamik yapışma işi arasındaki korelasyon

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 oktamaleamik asit-POSS (OM-POSS) ve akrilik-POSS (A-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, Rayon, Aramid ve Nylon 6,6 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 OM-POSS ve A-POSS içeren NR hamurları hazırlanmıştır. NR/POSS sistemlerinin reolojik özellikleri ve optimum pişme süreleri MDR ile ve optimum pişme sıcaklığı DSC ile belirlenmiştir. Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan harmanların mekanik özellikleri yaşlanma öncesi ve sonrası çekme, sertlik ve kalıcı deformasyon testleriyle, NR - POSS arasındaki muhtemel etkileşimler ve çapraz bağlanmış harmanların kimyasal yapıları Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile, ısıl dayanımları termal gravimetrik analiz (TGA) ile iç yapı ve morfoloji ise taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile, dinamik yorulma özellikleri DeMattia yorulma testi ile ve dönme dirençleri DMA ile incelenmiştir. POSS ve kükürt arasındaki reaksiyon mekanizması FTIR ve DSC testlerinden elde edilen bulgularla tespit edilmiştir. Ayrıca, pişirilen örnekler için dolgu dağılımı ve karışım kalitesi seçilen örneklerde DisperGrader cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

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 yüksek lisans tez çalışması ile literatürde ilk defa;

- ✓ Tekstil kordlar (Aramid, Nylon 6,6, 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 yüksek lisans 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 tekstil elyaflarla yapışma mekanizmaları ilk defa çalışılmıştır.
- ✓ Çalışmada seçilen POSS türleri dikkate alındığında (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 çalışması kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde öne çıkan sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1- Referans (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, tez 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- REF 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 analizlerinden elde edilen sonuçlar, A-POSS varlığında her ne kadar ön pişme değerlerinde bir değişim elde edilmese de, artan POSS yükleme oranı ile birlikte NR/POSS harmanlarının daha yüksek t_{90} ve sistematik olarak azalan CRI değerleri sergilediklerini göstermiştir.

6- OM-POS'un düşük yükleme oranlarında elde edilen düşük çapraz bağ yoğunluğu, OM-POSS konsantrasyonunun artmasıyla aksi yönde bir trend sergilemiştir. Bununla birlikte, A-POSS'un tüm yükleme oranlarında yüksek çapraz yoğunluğu değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu bulgular, POSS nanotanecikleri varlığında vulkanizasyon mekanizmasında bazı değişiklikler olduğunu göstermiştir.

7- Mekanik analiz test sonuçlar REF hamurla kıyaslandığında REF NR hamuruna OM-POSS ve A-POSS ilavesiyle birlikte ise kopmada yüzde uzama değerlerinin daha düşük değerler sergilediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, A-POSS varlığında artan çapraz bağ yoğunluğu NR-A-POSS harmanlarının en yüksek kopmada dayanım değerleri sergilemesine neden olmuştur.

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

9- TGA analiz sonuçları, % kül miktarları da dikkate alındığında REF hamurla kıyaslandığında NR/OM-POSS ve NR/A-POSS hamurlarında daha yüksek oranda kül elde edildiğini göstermiştir. Tüm bu bulgular, POSS'ların 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 artırdığını göstermiştir.

10- FTIR analiz sonuçları OM-POSS ve A-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 matrisinde homojen bir şekilde dağıldıkları SEM analiz sonuçlarından elde edilmiştir.

12- DisperGrader analiz sonuçları, yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm hamurların iyi bir kalitede olduğunu göstermiştir.

13- AFM analiz sonuçlarından, POSS türünden bağımsız olarak POSS'ların düşük konsantrasyonlarında NR/POSS harmanlarının yumuşak bir yüzey morfolojisine sahip oldukları ve POSS nanotaneciklerinin matris içinde homojen bir şekilde dağıtılmaları ile birlikte hamur kalitesinin arttığı belirlenmiştir.

14- DMA analiz sonuçları, 8 phr A-POSS içeren NR harmanının tüm POSS içeren harmanlar ve REF harman ile kıyaslandığında en iyi dönme direncine sahip olduğunu göstermiştir.

15- DeMattia analiz sonuçlarından, REF hamura POSS türünden bağımsız olarak 3 phr POSS eklenmesiyle birlikte döngü sayısının arttığı tespit edilmiştir.

16- POSS türünden bağımsız olarak POSS nanotaneciklerinin ilavesiyle birlikte RFL kaplı olmayan Aramid elyaf ve matris arasındaki yapışma kuvvetinin kayda değer bir şekilde arttığı tespit edilmiştir ve elde edilen sonuçlar SEM analizler ile de desteklenmiştir.

17- RFL kaplı olmayan Nylon 6,6 elyaf ile NR/POSS hamurları arasındaki en yüksek H-yapışma değeri 8 phr A-POSS içeren NR hamurunda elde edilmiştir. Ayrıca, A-POSS'un tüm yükleme oranları için Nylon 6,6 ile olan H-yapışma değerlerinin, diğer POSS içeren NR hamurlarının herhangi bir yükleme oranında sahip olduğu H-yapışma değerlerinden daha yüksek değerler sergilediği tespit edilmiştir.

18- NR/POSS sistemi ve RFL ile kaplanmamış Poliester elyaf arasında daha zayıf olan ikincil etkileşimlerin olduğu belirlenmiştir. Benzer bulgular, NR/POSS sistemi ile Rayon elyaf arasında da elde edilmekle birlikte, REF hamura kıyasla NR/POSS – Poliester ve NR/POSS – Rayon elyaf arasındaki arayüzey etkileşiminin REF hamura göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

19- H-yapışma test sonuçları aynı zamanda en yüksek matris – elyaf etkileşiminin RFL ile kaplı tekstil elyaflar ile POSS içeren NR hamurları arasında olduğunu göstermiştir.

20- NR/A-POSS – Nylon 6,6 ve NR/A-POSS – Aramid arayüzey yapışma kuvvetinin A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında RFL ile kaplı olan elyaflardan daha yüksek ya da benzer değerler sergilediği belirlenmiştir. Bu bulgular, tekstil elyaf olarak Nylon 6,6 ve/veya Aramid elyaf kullanılması durumunda A-POSS varlığında RFL kaplama yönteminin ortadan kaldırılabileceğini göstermiştir.

21- 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'nin 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 bağlanma 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

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

Aielo P. B., Borges F. A., Romeira K. M., Miranda M. C. R., de Arruda L. B., Filho P. N. L., Drago B. D. C., & Herculano R. D. Evaluation of Sodium Diclofenac Release Using Natural Rubber Latex as Carrier. *Materials Research*, **17**(1), 146–152, 2014.

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

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

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

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

ASTM D471, Standard Test Method for Rubber Property: Effect of Liquids. Am Soc Test Mater 2015.

Aytaç A. Naylon 6.6/Poliester Melez Kordların Tasarımı ve Özelliklerinin İncelenmesi. Kocaeli Üniversitesi, 2007.

Bas S., ve Ergun B., A method for producing fiber reinforced rubber comprising unsaturated bonds. Patent Number: WO2014020570A2.*WO2014020570A2,* (2014).

Bibi A. N., Boscott D. A., Butt T., ve 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*, **24**(12), 1127–1131, (1988).

Brostow W, Singh RP. Mechanical Performance of Plastics. Encycl. Polym. Sci. Technol., New York: John Wiley & Sons, Inc., s. 6951–86 2005.

Brüning K. In-situ Structure Characterization of Elastomers during Deformation and Fracture. Switzerland: Springer; 2014.

Brown R. Handbook of Polymer Testing - Physical Methods, 1999.

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*, **43**(2), 439–442, 1951.

Bower DI. An Introduction to Polymer Physics. 1. baskı. UK, 2002.

Boyer R. F., & Spencer R. S. Second Order Transition Effects in Rubber and Other High Polymers. Içinde H. Mark & G. S. Whitby (Ed.), *Advances in Colloid Science II*. New York: Interscience Publishers Inc, (1946).

Carraher CE. Polymer Chemistry. 6. baskı. New York: Marcel Deccer Inc. 2003.

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

Cevahir N., & Şen A. Resorcinol Formaldehyde Free Dip Technology for Adhesion. *European Rubber Journal*, **195**, 25–26, (2013).

Chartoff RP, Sircar AK. Thermal Analysis of Polymers. Encycl. Polym. Sci. Technol. 3. baskı, New York: John Wiley & Sons, Inc.; s. 9438–523, 2005.

Cheremisinoff NP. Polymer Characterization Laboratory Techniques and Analysis. vol. 15. 1. baskı. New Jersey, 1996.

Choi S-S., Kwon H-M., Kim Y., Ko E., & Lee K-S. Influencing Factors on Wet and Rolling Resistance Properties of Styrene-Butadiene Rubber Composites. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, DOI: 10.1002/bkcs.11086, 2017.

Croft WJ. Under the Microscope: A Brief History of Microscopy. vol. 5. Singapur: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2006.

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

Darja K., Anna K.S., Jorge L.P., Stuart C. Morphology and Nanomechanical Characteristics of NR/SBR Blends, UK, 2018,

Davis JR. Tensile Testing. 2. baskı. USA, 2004.

Darwish N. A., El-Wakil A. A., & Abou-Kandil A. I. Effect of Bonding Systems and Antioxidants on the Adhesion Between EPDM Rubber and Polyester Fabric. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **29**(7), 745–749, (2009).

Darwish N. A., Lawandy S. N., EL-SHAZLY S. A., & ABOU-KANDIL A. I. Effect of Bonding Systems on the Adhesion of Nitrile Rubber to Nylon Cord. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **39**(5), 793–806, (2000).

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*, **32**(3–4), 331–342, 2001.

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*, **26**(6), 827–839, (2011).

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*, **31**(12), 1079–1084, (2001).

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*, **28**(12), 3809–3815, 1983.

Dick JS. Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance. Munih: Hanser, 2009.

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

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*, **31**(8), 1127–1138, (2013).

Eirich F. R. Some Mechanical and Molecular Aspects of the Performance of Composites. *Applied polymer symposia*, **39**(1), 93–102, 1984.

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

Feichter Ch., Vezer Sz., Reiter M., Major Z. Starin Analaysis of the DeMattia Test; Austria, 2010

French T. *Tyre Technology* (3. baskı), Adam Hilger, New York, 1989.

Fina A, Tabuani D, Carniato F, Frache A, Boccaleri E, Camino G. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation. Thermochim Acta; 440:36–42, 2006.

Flory PJ. Principles of Polymer Chemistry. 1. baskı. New York: Cornell University Press; 1953.

Flory PJ, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity. J Chem Phys;11:512–20, 1943.

Fu B. X., Yang L., Somani R. H., Zong S. X., Hsiao B. S., Phillips S., … Ruth, P. Crystallization Studies of Isotactic Polypropylene Containing Nanostructured Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Molecules Under Quiescent and Shear Conditions. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **39**(22), 2727–2739, (2001).

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*, **39**(6), 933–961, 2008.

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*, **29**(5–6), 575–583, 1998.

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*, 13, 389–396, 1997.

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

Gent AN. Engineering with Rubber. 3. baskı. 2012.

Ghoreishy R. H. M., & Alimardani M. Application of Natural Rubber Based Blends and IPNs in Tyre Engineering and other Fields. Içinde T. Sabu, C. Chin Han, A. P. Laly, & K. R. Rajiska (Ed.), *Natural Rubber Materials* (1. baskı, ss. 569–599). Cambridge, 2014.

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

Groover MP. Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems. 4. baskı. Hoboken: J. Wiley & Sons; 2010.

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*, **68**(2), 323–330, 2007.

Gündüz T. İnstrümental Analiz. 5. baskı. Ankara: Gazi Kitapevi, 1999.

Hagen R., Salmen L., & Stenberg B. Effects of the Type of Crosslink on Viscoelastic Properties of Natural Rubber. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 62, 1997-2006, 1996.

Hamed G. R., & Ruksakulpiwat C. Bonding of Vulcanized Rubber to Polyester Cord Using RFL Adhesives Modified with Chlororesorcinolic Resin. *Journal of Applied Polymer Science*, **91**(3), 1993–1996, (2004).

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

Hoffman W., Rubber Technology Handbook, Hanser Publisher, New York, 1989

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* (C. 42, ss. 8391–8399). https://doi.org/10.1007/s10853-007-1795-3 2007.

Höhne GWH, Hemminger WF, Flammersheim H-J. Differential Scanning Calorimetry. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2003.

Hsieh Y. L. Surface Characteristics of Polyester Fibers. Içinde C. M. Pastore & P. Kiekens (Ed.), *Surface Characteristics of Fibers and Textiles* (s. 298). New York: CRC Press, (2001).

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

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*, **58**(10), 525–528, (2005).

ISO/DIS 815-1 - Rubber, Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Compression Set - Part 1: at Ambient or Elevated Temperatures. Int Organ Stand 2014.

ISO 4649 - Rubber, Vulcanized or Thermoplastic -- Determination of Abrasion Resistance Using a Rotating Cylindrical Drum Device. Int Organ Stand 2010.

j.A. N. Polymer Characterization. Utah: University of Utah Press, 2003.

Iyengar Y., & Erickson D. E. Role of Adhesive: Substrate Compatibility in Adhesion. *Journal of Applied Polymer Science*, **11**(11), 2311–2324, (1967).

Janusz D., & Paulina P. A. Comparative Study on Selective Properties of Kraft Lignin-Natural Rubber Composites Containing Different Plasticizers. *Iran Polymer Journal*, 26, 453-466, 2017.

Janypka P., Suriova V., Jasso M., Krump H., Hudec I., Cernak M., Ondas M., & Stahel P. Method of treatment of textile reinforcing materials to increase their adhesion to rubber compound. Patent Number: WO2006135347 A1, (2006).

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*, **26**(4), 274–284, (2006).

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*, **201**(1–2), 57–62, (2006).

Jia D., & Zhang X. Effect of MAH Modified Carbon Black Prepared by Solid State Grafting in situ on the Adhesion Between Nylon 66 Cords and Natural Rubber and Dynamic Mechanical Properties of the Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, **75**(4), 669–681, (2002).

Job L., & Joseph R. Studies on Rubber to Nylon Tire Cord Bonding. *Journal of Applied Polymer Science*, **71**(7), 1197–1202, (1999).

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*, **130**(1), 92–99, (2013).

Kemaloğlu Doğan, Ş. *Biyomalzeme Olarak Kullanılabilecek Poli(laktik asit)/Poliüretan Polimer Karışımları*. Kocaeli Üniversitesi, (2014).

Kodal M., Ozkoc G., Micro and Nanofillers in Rubbers, Editors: Visakh P.M., Sabu T., Arup K.C., Aji P.M., Advanced in Elastomers 1, Volume 11, Springer Heidelberg New York Dordrecht, London, 303-356, 2013.

Kodal M., Karakaya N., Wis A.A., Ozkoc G., Thermal Properties (DSC, TMA, TGA, DTA) of Ruber Nanocomposites Containing Carbon Nanofillers, Editors: Yaragalla S., Mishra R.K., Thomas S., Kalarikkal N., Maria H.J., Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites, Volume 1, Elsevier, Netherlands, 325-366, 2019.

Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) Temelli Nanokompozitlerin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi. Kocaeli Üniversitesi, 2015.

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*, **54**(2), 264–275, 2014.

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

Krump H, Šimor M, Hudec I, Jaššo M, Luyt AS. Adhesion Strength Study Between Plasma Treated Polyester Fibres and a Rubber Matrix. Appl Surf Sci;240:268–74, (2005).

Krump H, Hudec I, Jaššo M, Dayss E, Luyt AS. Physical Morphological and Chemical Changes Leading to an Increase in Adhesion Between Plasma Treated Polyester Fibres and a Rubber Matrix. Appl Surf Sci;252:4264–78, (2006).

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

Kusano T, Tamura S, Murakami K. Recent Chemorheological Studies on Rubber Vulcanizates. J Polym Sci Polym Symp;46:251–78, 1974

Kuo SW, Chang FC. POSS Related Polymer Nanocomposites. Prog Polym Sci ;36:1649–96, 2011.

Koo JH. Polymer Nanocomposites : Processing, Characterization, and Applications. New York: McGraw-Hill, 2006.

Laine RM, Tamaki R, Choi J. Well-Defined Nanosized Building Blocks for Organic/Inorganic Nanocomposites, 2003.

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*, **11**(7), 921–928, 1997.

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*, **11**(12), 1577–1587, 1997.

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

Lewin M. Handbook of Fiber Chemistry. 3. baskı. New York: CRC/Taylor & Francis, 2007.

Li G, Charles UP. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers, Copolymers, and Resin Nanocomposites. Inorg Organomet Polym;**11**:123–54, 2001.

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*, *26*, 278–282, 1997.

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

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. Int Res J Adv Eng Sci ISSN (Online‖ Int Res J Adv Eng Sci;2:2455–9024, 2017.

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*, **48**(11), 3201–3212, 2007.

Liu Q., Shao L., Fan H., Long Y., Zhao N., Yang S., Xu J. Characterization of Maxillofacial Silicone Elastomer Reinforced with Different Hollow Microspheres. *Journal of Materials Science*, **50**(11), 3976–3983, 2015.

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

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

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*, **110**(5), 2989–2995, 2008.

Mallick PK. Fiber Reinforced Composites : Materials, Manufacturing and Design. New York: CRC Press, 2008.

Mark J. E., Erman B., & Eirich, F. R. Frederick R. *Science and Technology of Rubber* (3. baskı). Elsevier Academic Press, (2005).

Mark JE. Experimental Determinations of Crosslink Densities. Rubber Chem Technol; 55:762–8, 1982,

Menard K. P. *Dynamic Mechanical Analysis-A Practical Introduction* (2. baskı, C. 9). Boca Raton: CRC Press-Taylor and Francis Group, (2008).

Meng Y., Wei Z., Liu L., Zhang L., Nishi T., & Ito K. Significantly Improving the Thermal Stability and Dispersion Morphology of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Polysiloxane Composites by in-situ Grafting Reaction. *Polymer*, **54**(12), 3055–3064, 2013.

Mensah B., Agyei-Tuffour B., Nyankson E., Bensah Y. D., Dodoo-Arhin D., Bediako J. K., Onwona-Agyeman B., & Yaya A. Preparation and Characterization of Rubber Blends for Industrial Tire Tread Fabrication. *International Journal of Polymer Science*, DOI: 10.1155/2018/2473286, 2018.

Morozov I.A., Lauke B., Heinrich G. Quantitative Microstructural Investigation of Carbon Black Filled Rubbers by AFM, Germany, 2012

Morton M. *Rubber Technology*. Ohio: Springer-Science-Business Media, 1999.

Mousa A., & Karger-Kocsis J. Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites, *Macromolecular Materials and Enginnering*, 286, 260-266, 2001.

Mukherjee A. K., Kulkarni S. G., & Chakravarty S. N. Evaluation of Adhesion Characteristics of Nylon-6 Tire Cord to Natural Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, **34**(3), 913–918, (1987).

Mullins L. Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulcanizates. Rubber Chem Technol;34:279–89, 1961

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*, **45**(7), 1281–1289, 1992.

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

Nordsiek K. H. Die TG-Beziehung-Grundlagen und Bedeutung für die Kautschuktechnologie. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 39, 599-611, 1986.

Oboh J. O., Okafor J. O., Kovo A. S., & Abdulrahman A. S. Dynamic Mechanical Properties of Crosslinked Natural Rubber Composites Reinforced with Cellulosic Nanoparticles. *Nigerian Journal of Technology*, **37**(3), 668-673, 2018.

Oikawa H, Murakami K. Some Comments on the Swelling Mechanism of Rubber Vulcanizates. Rubber Chem Technol; 60:579–90, 1987.

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*, **36**(5), 789–795, 1998.

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

Pannikottu A., Hendrickson K., & Baranwal K. Comparison of Dynamic Testing Equipment and Test Methods for Tire Tread Compounds. *International Tire Exhibition and Conference*, 10-12 September, Akron, Ohio 1996.

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*, **41**(1), 55–62, (2003).

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*, **14**(13), 1677–1689, (2000).

Parker D. K., & Shuttleworth D. Process to Produce Reinforced Tire Cords with Plasma Treated Fibers Incorporated into a Rubber/Blocked Isocyanate Composition. Patent Number: US 5501880A, (1996).

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

Phillips SH, Haddad TS, Tomczak SJ. Developments in Nanoscience: Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers. Curr Opin Solid State Mater Sci;8:21–9, 2004.

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*, **14**(3), 415–436, (2000).

Porter N. K. RFL Dip Technology. *Journal of Coated Fabrics*, **21**(4), 230–239, (1992).

Porter N. K. Some Major Variables in RFL Formulations and Their Effect on Dipped Cord Properties. *Journal of Coated Fabrics*, **23**(1), 34–45, (1993).

Prüfen Und Messen, New Referance Value for the Decsription of Filler Dispersion with the Dispergrader 1000NT, Jahrgang, 2005.

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

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

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

Rahalkar R. R. Dependence of Wet Skid Resistance upon the Entanglement Density and Chain Mobility acoording to the Rouse Theory Vİscoelasticity. *Rubber Chemistry and Technology*, **68**(2), 246-271, 1989.

Rahrig D. B. Dynamic Mechanical and Thermal Analysis for the Determination of RFL Morphology. *The Journal of Adhesion*, **16**(3), 179–215, (1984).

Ram Charan Company, Phenolic Resin for the Rubber Industry – an Overview Volume 2, Issue 8, India, 2012

Razak J.A., Ahmad S.H., Ratnam C.T., Mahamood M.A., Yaakub J., Mohamad N. Effects of EPDM-g-MAH compatibilizer and internal mixer processing parameters on the properties of NR/ EPDM blends: an analysis using response surface methodology, J. Appl. Polym. Sci. (2015). Available from: https://doi.org/10.1002/app.42199.

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

Roche N., & Perier L. Influence of Elastomers Formulation on Fatigue Crack Growth Properties. *Procedia Engineering*, 66, 705-712, 2013.

Rodgers B., & Waddell W., Tire Engineering. Içinde J. E. Mark, B. Erman, & C. M. Roland (Ed.), *The Science and Technology of Rubbers*. USA, 2013.

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*, **19**(2), 382–390, 2011a.

Savran H., Elastomer Teknolojisi-I, 1.basım, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.

Scheirs J, Long TE. Modern Polyesters : Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters. John Wiley & Sons, 2003.

Schuring D. J., & Futamura S. Rolling Loss of Pneumatic Highway Tires in the Eighties. *Rubber Chemistry and Technology*, **63**(3), 315-367, 1990.

Schwarz E. C. A. Process of bonding rubber to polyester tire cord and composition. Patent Number: US 3464878 A, (1965).

Shida Z., Koishi M., Kogure T., & Kabe K. A Rolling Resistance Simulation of Tires Using Static Finite Element Analysis. *Tire Science and Technology*, **27**(2), 84-105, 1999.

Shirazi M., & Noordermeer J. W. M. Factors Influencing Reinforcement of NR and EPDM Rubbers with Short Aramid Fibers. *Rubber Chemistry and Technology*, **84**(2), 187–199, (2011).

Shirazi M., Talma A. G., & Noordermeer J. W. M. Adhesion of RFL Coated Aramid Fibres to Sulphur and Peroxide Cured Elastomers. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **27**(9), 1048–1057, (2013a).

Shirazi M., Talma A. G., & Noordermeer J. W. M. Viscoelastic Properties of Short Aramid Fibers Reinforced Rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, **128**(4), 2255–2261, (2013b).

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. Patent Number: US 5053246 A, (1991).

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. Patent Number: US 5283119 A, (1994).

Siffer F. G. A., & Gillick G. Atmospheric Plasma Treatment of Reinforcement Cords and Use in Rubber Articles. Patent Number: US20110241269A1, (2011).

Sirin H., Kodal M., Karaağaç B., & Özkoç G. Investigations of POSS Based Silicone Rubber Composites and Adhesion of Reinforcing Fiber. Içinde *IV. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyum-Sergi ve Çalıştayı*. İzmir, 2015a.

Sirin H., Kodal M., Karaağaç M., & Özkoç G. Adhesion Between Reinforcing Fibers and Silicone Rubber/POSS Nanocomposites. Içinde *The 31th Annual Meeting of Polymer Processing Society (PPS-31)*. Jeju Adası, 2015b.

Solomon T. S. Systems for Tire Cord: Rubber Adhesion. *Rubber Chemistry and Technology*, **58**(3), 561–576, (1985).

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

Stephen R, Thomas S. Rubber Nanocomposites. Preparation, Properties, and Applications. Singapur: John Wiley & Sons; 2010.

Stiberth L. F., Miller J. R., & Hublikar S. V. Tire cord adhesive latexes containing amino acrylate polymers. Patent Number: US5171637A, (1991).

Stuart B. Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications. J. Wiley 2004.

Suchismita S., Madhuchhanda M., Anirban G., Jinu G., Anil K. B., Effect of Zinc Oxide Nanoparticles as Cure Activator on the Properties of Natural Rubber and Nitrile Rubber. *Rubber Technology Centre, Indian Institute of Technology*, Kharagpur, 721 302, India, 2007

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*, **50**(9), 1810–1821, 2011.

Lee S.Y., Kim J.H., Kim B.K. Natural rubber blends with epoxidized natural rubber, J. Macromol. Sci. B: Phys. **36** (1997) 579_594.

Takeyama T., & Matsui J. Recent Developments with Tire Cords and Cord to Rubber Bonding. *Rubber Chemistry and Technology*, **42**(1), 159–256, (1969).

Terrill E. R., Centea M., Evans L. R., & MacIsaac Jr. J. D. Dynamic Mechanical Properties of Passanger and Light Truck Tire Treads. *National Highway Traffic Safety Administration,* Report Number: DOT HS 811 270, 2010.

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

Treloar LRG. The Physics of Rubber Elasticity. 3. baskı. Oxford: Clarendon Press; 1975.

URL-1:http://www.inchem.org/documents/iarc/vol88/volume88.pdf (Ziyaret tarihi: 26 Ekim 2018).

URL-2:https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf (Ziyaret tarihi: 14 Kasım 2018)

URL-3:https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/afm/cantilever.php (Ziyaret tarihi: 6 Ocak 2019)

URL-4: Sertlik Ölçme Yöntemleri http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/metal/moduller/s%20ertlikolcmeyontemleri.pdf (Ziyaret tarihi: 8 Haziran 2018)

Uzan G. Styrene -Butadiene Rubber/ Halloysite Nanotubes Nanocomosite Modified by Itaconic Acid. İstanbul Technical University, 2013.

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

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

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

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

Visakh P.M., Thomas S., Chandra A.K., Mathew A.P., Advances in Elastomers: Blends and Interpenetrating Networks, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013.

Vollaro P., *Interaction Among Reinforcing Fibres, Adhesive Layer and Rubber in Tyres*. Universita degli Studi di Napoli Federico II, 2011.

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*, **9**(11), 621–624, 1998.

Wennekes W. B. *Adhesion of RFL Treated Cords to Rubber : New Insights Into Interfacial Phenomena*. University of Twente, (2008).

White J, Naskar K, De SK. Rubber Technologist's Handbook. vol. 2. 2. baskı. UK: Rapra Technology Ltd; 2009.

Wootton DB. The Application of Textiles in Rubber. vol. 44. UK, 2001.

Wunderlich B. Thermal Analysis of Polymeric Materials. Berlin, Heidelberg: 2005.

Xanthos M, Todd DB. Plastic Processing. Encycl. Polym. Sci. Technol. 3. baskı, New York: John Wiley and Sons Inc;, s. 7489–517, 2005.

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*, **98**(1), 109–114, 2013.

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

Yuan Y., & Lee T. R. Contact Angle and Wetting Properties. Içinde G. Bracco & B. Holts (Ed.), *Springer Series in Surface Sciences* (1. baskı, C. 51, ss. 3–34). Berlin: Springer-Verlag, (2013).

Zaeimodein T.K., Aziz A.K.C., Kamal M.M. Improving Filler Dispersion and Physical Properties of Epoxidies Natural Rubber/Silica Compound by Using Dual Fillers and Coupling Agent in Mixing Precess, Malaysia, 2014.

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*, **17**(3), 403–424, (2005).

Zhang Y., Li Y., Zheng J., Guo H., Guan X., Lu M., Liang L. Synthesis and Characterization of Vinyl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes-Reinforced Silicone Resin with Three-Dimensional Cross-Linking Structure. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**(27), (2015).

Zhao L., Li J., Li,Z., Zhang Y., Liao S., Yu R., & Hui D. Morphology and Thermomechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Composites Part B: Engineering*, 139, 40–46,(2018).

Zheng L., Farris R. J., & Coughlin E. B. Novel Polyolefin Nanocomposites: Synthesis and Characterizations of Metallocene Catalyzed Polyolefin Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers. *Macromolecules*, **34**(23), 8034–8039, (2001).

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*, **40**(7), 885–891, (2002).

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

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*, **73**(14), 2977–2984, 1999.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

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, İstanbul, 10-11 Mayıs 2018.

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.

Dursun S., Yazıcı N., Yarıcı T., Kılıç B., Kodal M., Karaağaç B., Özkoç G., Possible Replacement of RFL With Environmentally-Friendly Alternatives: Investigation of M-POSS on the Adhesion Properties Between Naylon Cord and Natural Rubber System, 26th European Tyre Recycling Association Conference, ETRA-2019, Brüksel, Belçika, 20-22 Mart 2019.

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 Ekim 2017.

Kodal M., Karaağaç B., Özkoç G.,Yazıcı N., **Dursun S.**, Yarıcı T., Kılıç B., Kordlara Yapışma Özelliği Geliştirilmiş Yeni Nesil Nano Hibrit Parçacık Takviyeli Kauçuk Hamurların Üretimi, 2019 (Patent başvuru aşamasında).

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, Almanya, 6-8 Kasım 2018.

Yazıcı N., **Dursun S.**, Yarıcı T., Kılıç B., Özkoç G., Kodal M., Karaağaç B. Effects of Octavinyl-POSS Used as an Adhesion Enhancer on the Properties of NR Compounds, *Composites Part B-Engineering*, (Hakem değerlendirmesinde).

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, Malezya 4- 6 Eylül 2018.

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, International Elastomer Conference, RubberCon2018, İstanbul, 10-11 Mayıs 2018.

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.

Yazıcı N., **Dursun S.**, Yarıcı T., Kılıç B., Karaağaç B., Kodal M., Özkoç G., M-POSS as an Adhesion Promoter for Aramid Cord and Natural Rubber System, 35th International Conference of the Polymer Processing Society, PPS-35, Çeşme Türkiye, 26-30 Mayıs 2019.

Yazıcı N., **Dursun S.**, Yarıcı T., Kılıç B., Karaağaç B., Kodal M., Özkoç G., The effect of POSS on the Adhesion Between Polyester Cord and Natural Rubber, 581th International Confereceon Chemical and Biochemical Engineering, ICCBE-2019, Roma, İtalya, 25-26 Şubat 2019.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Bartın'ın Ulus ilçesinde doğdu. İlköğretimini Karabük'ün Eflani ilçesinde, orta ve lise eğitimini Ankara'nın Beypazarı ilçesinde tamamladı. 2010 yılında Beypazarı Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2010-2016 yılları arasında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimini aldı. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Nisan 2017- Kasım 2018 tarihleri arasında Tübitak Proje Asistanı olarak görev aldı. Kasım 2018 tarihinden itibaren DRC Kauçuk San. ve Tic. A.Ş. firmasında Ar-Ge Sorumlusu olarak çalışmaya devam etmektedir.