



T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**STİREN-BÜTADİEN KAUCUĞUN ÖZELLİKLERİNİN FARKLI  
NANODOLGULARLA GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**  
**Seda BEKİN AÇAR**  
**145301002**

**Polimer Malzeme Mühendisliği ABD**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**  
**İkinci Danışmanı: Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ**

**HAZİRAN 2021**





T.C.  
YALOVA ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**STİREN-BÜTADİEN KAUCUĞUN ÖZELLİKLERİNİN FARKLI  
NANODOLGULARLA GELİŞTİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ**  
**Seda BEKİN AÇAR**  
**145301002**

**Polimer Malzeme Mühendisliği ABD**

**Polimer Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN**  
**İkinci Danışmanı: Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ**

**HAZİRAN 2021**







## ÖNSÖZ

Doktora öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, öğrencisi olmaktan onur duyduğum çok değerli danışman hocam Prof. Dr. M. Atilla TAŞDELEN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Sayesinde deneylerimin çoğunu Kocaeli Üniversitesi, Kauçuk ve Polimer Laboratuvarı'nda gerçekleştirerek bu çalışmayı yapmamı ve bitirmemi sağlayan, her zaman güler yüzlü ve anlayışlı tavrı ile bana güç veren, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki çok değerli eş danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında gösterdikleri yardım ve desteklerinden dolayı Kimya Yüksek Mühendisi Tuba ÜNÜGÜL ve Kimya Yüksek Mühendisi Samet DURSUN başta olmak üzere, çalışmalarım sırasında manevi destek göstererek beni motive eden Yalova Üniversitesi ve Kocaeli Üniversitesi'ndeki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Her zaman yanımda ve en büyük destekçim olan eşim Sinan AÇAR'a, zamanı verimli kullanmamı sağlayan, varlığıyla hayatımı güzelleştiren ve en büyük motivasyon kaynağım olan canım kızım Eda AÇAR'a, öğrenim hayatım boyunca bana her zaman destek olan anne ve babam Remziye-Ahmet BEKİN'e ve manevi desteklerinden dolayı tüm aileme teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Mayıs 2021

Seda BEKİN AÇAR  
Araştırma Görevlisi



# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	v
KISALTMALAR VE SEMBOLLER .....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ .....	xvii
ÖZET .....	xxiii
ABSTRACT .....	xxv
1. GİRİŞ .....	1
2. TEORİK KISIM .....	5
2.1 Kauçuğun Tarihçesi .....	5
2.2 Kauçuk Türleri .....	7
2.2.1 Doğal Kauçuk (NR) .....	7
2.2.2 Sentetik Kauçuklar .....	9
2.2.2.1 Stiren-bütadien kauçuk (SBR) .....	10
2.2.2.2 Poliizopren kauçuk (IR) .....	13
2.2.2.3 Bütadien kauçuk (BR) .....	14
2.2.2.4 Bütil kauçuk (IIR) .....	15
2.2.2.5 Klor (kloropren/neopren) kauçuk (CR) .....	15
2.2.2.6 Nitril (akrilonitril-bütadien) kauçuk (NBR) .....	16
2.2.2.7 Silikon kauçuk (Q) .....	17
2.2.2.8 Etilen-propilen kauçuk (EPM/EPDM) .....	19
2.3 Temel Kauçuk Bileşenleri .....	20
2.3.1 Vulkanizasyon Sistemi .....	20
2.3.1.1 Kükürt vulkanizasyonu .....	21
2.3.1.2 Peroksit vulkanizasyonu .....	23
2.3.1.3 Aktivatörler .....	24
2.3.1.4 Hızlandırıcılar .....	24
2.3.1.5 Vulkanizasyonu geciktirici maddeler .....	26
2.3.2 Dolgu Maddeleri .....	26
2.3.2.1 Karbon siyahı .....	28
2.3.2.2 Silika .....	30
2.3.2.3 Diğer dolgular .....	31
2.3.3 Diğer Bileşenler .....	32
2.3.3.1 Yaşlanma önleyiciler .....	32
2.3.3.2 Yumuşatıcılar (plastikleştiriciler) .....	34
2.3.3.3 Boyar maddeler .....	35
2.3.3.4 Alev geciktirici ve yanma önleyici maddeler .....	35
2.4 Kauçuk İşleme (Kauçuk Hamuru Hazırlama) .....	36



2.4.1 Banbury (Dahili Karıştırıcı) .....	36
2.4.2 Mil .....	37
2.4.3 Ekstrüder .....	38
2.5 Nanodolgular .....	39
2.5.1 POSS Nanodolgu .....	40
2.5.1.1 SBR/POSS literatür çalışmaları .....	41
2.5.2 Halosit Nanotüp (HNT) .....	41
2.5.2.1 SBR/HNT literatür çalışmaları .....	42
2.5.3 Montmorillonit Nanokil (MMT) .....	45
2.5.3.1 SBR/MMT literatür çalışmaları .....	47
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	51
3.1 Malzemeler .....	51
3.2 Deneysel Yöntemler .....	51
3.2.1 MA-POSS ve OIB-POSS .....	51
3.2.2 HNT Modifikasyonu .....	51
3.2.2.1 Tiyol-fonksiyonlu HNT sentezi (HNT-Tiyol) .....	51
3.2.2.2 Vinil-fonksiyonlu HNT sentezi (HNT-Vinil) .....	52
3.2.3 MMT Modifikasyonu .....	52
3.2.3.1 Tiyol-fonksiyonlu MMT sentezi (MMT-Tiyol) .....	53
3.2.3.2 Vinil-fonksiyonlu MMT sentezi (MMT-Vinil) .....	53
3.2.4 Kauçuk Hamuru Hazırlama .....	54
3.2.5 Reolojik Özellikler .....	56
3.2.6 Vulkanizasyon İşlemi .....	57
3.2.7 Isıl Yaşlandırma .....	58
3.2.8 Yapısal Karakterizasyon (FT-IR) .....	58
3.2.9 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi .....	58
3.2.10 Fiziksel ve Mekanik Karakterizasyon .....	59
3.2.10.1 Sertlik testi .....	59
3.2.10.2 Kalıcı deformasyon testi .....	59
3.2.10.3 Çekme-kopma testi .....	60
3.2.11 Çapraz Bağ Yoğunluğu Tayini .....	60
3.2.12 Morfolojik Karakterizasyon .....	62
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	63
4.1 SBR/MA-POSS Nanokompozitleri .....	63
4.1.1 Reaksiyon Mekanizması .....	63
4.1.2 Reolojik Özellikler .....	64
4.1.3 FT-IR Karakterizasyonu .....	65
4.1.4 DSC Analizi .....	67
4.1.5 Mekanik Özellikler .....	68
4.1.6 Çapraz Bağ Yoğunluğu .....	71
4.1.7 TEM Karakterizasyonu .....	72
4.2 SBR/OIB-POSS Nanokompozitleri .....	73
4.2.1 Reolojik Özellikler .....	73
4.2.2 FT-IR Karakterizasyonu .....	74



4.2.3 DSC Analizi .....	75
4.2.4 Mekanik Özellikler .....	76
4.2.5 Çapraz Bağ Yoğunluğu .....	79
4.2.6 TEM Karakterizasyonu .....	80
4.3 SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil Nanokompozitleri.....	81
4.3.1 Reolojik Özellikler .....	81
4.3.2 FT-IR Karakterizasyonu .....	83
4.3.3 DSC Analizi .....	84
4.3.4 Mekanik Özellikler .....	85
4.3.5 Çapraz Bağ Yoğunluğu .....	88
4.3.6 SEM Karakterizasyonu .....	89
4.4 SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil Nanokompozitleri.....	90
4.4.1 Reolojik Özellikler .....	90
4.4.2 FT-IR Karakterizasyonu .....	92
4.4.3 DSC Analizi .....	94
4.4.4 Mekanik Özellikler .....	95
4.4.5 Çapraz Bağ Yoğunluğu .....	99
4.4.6 SEM Karakterizasyonu .....	100
5. SONUÇ .....	103
KAYNAKLAR .....	107
ÖZGEÇMİŞ .....	115



## KISALTMALAR VE SEMBOLLER

<b>BR</b>	: Bütadien Kauçuk
<b>CE</b>	: Pişme Genliği
<b>CBS</b>	: N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid
<b>CR</b>	: Klor (Kloropren/Neopren) Kauçuk
<b>CRI</b>	: Pişme Hız İndisi
<b>CNF</b>	: Karbon Nanofiber
<b>CNT</b>	: Karbon Nanotüp
<b>DPPD</b>	: <i>N, N'</i> -difenil-p-fenilendiamin
<b>DSC</b>	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
<b>EPM</b>	: Etilen-Propilen Monomeri
<b>EPDM</b>	: Etilen-Propilen-Dien Monomeri
<b>ETMQ</b>	: 6-etoksi-2,2,4-trimetil-1,2 dihidrokinolin
<b>FT-IR</b>	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
<b>G</b>	: Şişme Oranı
<b>HNT</b>	: Halosit Nanotüp
<b>IIR</b>	: Bütil Kauçuk
<b>IPPD</b>	: <i>N</i> -isopropil- <i>N'</i> -fenil 1,4-fenilendiamin
<b>IR</b>	: Poliizopren Kauçuk
<b>MA-POSS</b>	: Okta(propilmetakril) POSS
<b>MDR</b>	: Döner Kalıp Reometresi
<b>MH</b>	: Maksimum Tork
<b>ML</b>	: Minimum Tork
<b>MMT</b>	: Montmorillonit Nanokil
<b>NR</b>	: Doğal Kauçuk
<b>NBR</b>	: Nitril (Akrilonitril-Bütadien) Kauçuk
<b>OIB-POSS</b>	: Oktaisobütil POSS
<b>POSS</b>	: Polihedral Oligomerik Silseskuokzan
<b>Q</b>	: Silikon Kauçuk
<b>S</b>	: Kükürt
<b>SA</b>	: Stearik Asit
<b>SBR</b>	: Stiren-Bütadien Kauçuk
<b>SEM</b>	: Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>TEM</b>	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
<b>TMQ</b>	: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin
<b>TMTD</b>	: Tetrametiltiuram disülfür
<b>t<sub>s2</sub></b>	: Ön Pişme Süresi
<b>t<sub>90</sub></b>	: Optimum Pişme Süresi
<b>ρ</b>	: Yoğunluk
<b>v</b>	: Çapraz Bağ Yoğunluğu
<b>V</b>	: Çözücünün Molar Hacmi
<b>χ</b>	: Polimer-Çözücü Etkileşim Parametresi
<b>ZnO</b>	: Çinko Oksit



Çizelge 2.1 : Doğal kauçuğun vulkanizasyon öncesi ve sonrası özellikleri [13]. .....	9
Çizelge 2.2 : Yaygın olarak kullanılan sentetik kauçukların bazı özellikleri. ....	10
Çizelge 2.3 : E-SBR ve S-SBR özellikleri. ....	11
Çizelge 2.4 : Bazı SBR türleri ve uygulama alanları [17]. ....	12
Çizelge 2.5 : SBR'nin genel özellikleri. ....	13
Çizelge 2.6 : Pendant grup yapısına göre silikon kauçuklar. ....	18
Çizelge 2.7 : Hızlandırıcı türlerinin özellikleri. ....	26
Çizelge 2.8 : Kauçuk endüstrisinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin yoğunlukları. .....	27
Çizelge 2.9 : Mevcut ve önceki karbon siyahı isimlendirmeleri. ....	29
Çizelge 2.10 : Farklı CB türlerinin özellik tablosu. ....	29
Çizelge 2.11 : ASTM D 1765'e göre fırın siyahlarının sınıflandırılması ve en yaygın kullanılan fırın siyahları. ....	30
Çizelge 2.12 : Yaygın kullanılan amin bazlı ve fenolik bazlı antioksidanlar [16]. ...	33
Çizelge 2.13 : Antiozonantların farklı türleri [16]. ....	33
Çizelge 2.14 : Bazı kauçuk türleri ve uyumlu olduğu yağlar [19]. ....	35
Çizelge 2.15 : HNT'nin fiziksel parametreleri [16]. ....	42
Çizelge 2.16 : SBR ve HNT ile yapılan literatür çalışmaları. ....	44
Çizelge 2.17 : SBR ve MMT ile yapılan literatür çalışmaları. ....	47
Çizelge 3.1 : Farklı phr MA-POSS ve OIB-POSS nanodolguları ile hazırlanan kauçuk hamuru reçeteleri. ....	54
Çizelge 3.2 : Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil ile saf MMT, MMT-Tiyol ve MMT-Vinil nanodolguları ile hazırlanan kauçuk hamuru reçeteleri. ....	55
Çizelge 4.1 : Referans numunesinin ve SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin reolojik özellikleri. ....	65
Çizelge 4.2 : Referans karışımı ve SBR/MA-POSS nanokompozitine ait FT-IR pikleri. ....	67
Çizelge 4.3 : SBR/MA-POSS-3 ve SBR/MA-POSS-5 nanokompozit hamurlarının ısı özellikleri. ....	68
Çizelge 4.4 : SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki mekanik özellikleri. ....	71
Çizelge 4.5 : SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin reolojik özellikleri. ....	74
Çizelge 4.6 : SBR/OIB-POSS-3 ve SBR/OIB-POSS-5 nanokompozit hamurlarının ısı özellikleri. ....	76
Çizelge 4.7 : SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki mekanik özellikleri. ....	79
Çizelge 4.8 : SBR/HNT nanokompozitlerinin reolojik özellikleri. ....	82
Çizelge 4.9 : SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozit hamurlarının ısı özellikleri. ....	85



<b>Çizelge 4.10</b> : Vulkanizat ve yaşlandırılmış SBR/HNT örneklerinin mekanik özellikleri.....	88
<b>Çizelge 4.11</b> : Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/HNT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.....	89
<b>Çizelge 4.12</b> : SBR/MMT nanokompozitlerinin reolojik özellikleri.....	92
<b>Çizelge 4.13</b> : MMT kilinin FT-IR bant isimleri.....	93
<b>Çizelge 4.14</b> : SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil nanokompozit hamurlarının ısıl özellikleri.....	95
<b>Çizelge 4.15</b> : Vulkanizat ve yaşlandırılmış SBR/MMT örneklerinin mekanik özellikleri.....	98
<b>Çizelge 4.16</b> : Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/MMT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.....	100





Şekil 2.2 Kauçuk ağacından toplanan lateks.....	8
Şekil 2.3 Doğal ve sentetik kauçuk üretim sistemi [14]. .....	10
Şekil 2.4 SBR'nin tekrarlayan üniteleri. ....	10
Şekil 2.5 Cis 1,4-poliizopren ve trans 1,4-poliizopren kimyasal yapıları.....	14
Şekil 2.6 Polibütadienin farklı mikroyapıları [16]. .....	14
Şekil 2.7 Poliizopren'in tekrarlayan üniteleri. ....	15
Şekil 2.8 Polikloropren'in tekrarlayan ünitesi. ....	16
Şekil 2.9 Polikloropren'in farklı mikroyapıları. ....	16
Şekil 2.10 NBR'nin kimyasal yapısı.....	17
Şekil 2.11 Polidimetilsiloksan'ın kimyasal yapısı. ....	17
Şekil 2.12 EPM'nin kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.13 EPDM'in kimyasal yapısı.....	19
Şekil 2.14 Çapraz bağ yoğunluğu ile vulkanizat özellikleri arasındaki ilişki [23]. ...	20
Şekil 2.15 Kükürt vulkanizasyonunun şematik gösterimi [16].....	22
Şekil 2.16 Kükürt ile çapraz bağlanma reaksiyonu. ....	22
Şekil 2.17 Kükürt ile farklı çapraz bağlanma şekilleri (1: monosülfür; 2: disülfür; 3: polisülfür; 4: $x \geq 3$ komşu bağ yapısı; 5: C-C bağı; 6: zincir modifikasyonu, siklik sülfür yapısı; 7: kükürt zincirleri). ....	23
Şekil 2.18 Peroksit vulkanizasyon mekanizmasının şematik gösterimi [16]. .....	23
Şekil 2.19 Kauçuk yapısına giren bazı dolgu maddelerinin tanecik büyüklüğü ve güçlendirme özellikleri.....	28
Şekil 2.20 Karbon siyahının kimyasal yapısı [32]. .....	29
Şekil 2.21 Kauçuk işleme prosesi. ....	36
Şekil 2.22 Banbury tipi iç karıştırıcı. ....	37
Şekil 2.23 Mil merdanelerinin kavramsal görünümü [3]. .....	38
Şekil 2.24 Kauçuk karıştırmak için kullanılan ekstrüder görünümleri [40]. ....	39
Şekil 2.25 Silseskuokzanların bazı şematik yapıları. (A) rastgele, (B) merdiven, (C) açık kafes ve (D) kapalı kafes [16]. ....	40
Şekil 2.26 Bir silseskuokzan molekülünün tipik boyutları [16]. ....	40
Şekil 2.27 (A) Kristalin yapıdaki HNT'nin şematik diyagramı, (B) HNT'nin SEM görüntüsü [16]. ....	42
Şekil 2.28 Montmorillonit kilinin yapısı.....	46
Şekil 2.29 MMT'nin interkele ve eksfoliye yapıları.....	47
Şekil 3.1 Halosit nanodolgunusunun vinil ve tiyol grupları ile modifikasyonu. ....	52
Şekil 3.2 Montmorillonit nanokilinin vinil ve tiyol grupları ile modifikasyonu. ....	53
Şekil 3.3 Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar tipi banbury. ....	56
Şekil 3.4 Alpha pioneer 2000 döner kalıp reometresi.....	56
Şekil 3.5 Yoğunluk cihazı.....	57
Şekil 3.6 Laboratuvar tipi hidrolik pres. ....	57
Şekil 3.7 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR).....	58
Şekil 3.8 DSC cihazı. ....	58



<b>Şekil 3.9</b> Sertlik ölçüm cihazı (Durometre).....	59
<b>Şekil 3.10</b> Kalıcı deformasyon test düzeneği.....	60
<b>Şekil 3.11</b> Instron marka universal çekme testi cihazı.....	60
<b>Şekil 3.12</b> Çapraz bağ yapısının şematik gösterimi [89].....	61
<b>Şekil 4.1</b> (a) MA-POSS'un kimyasal yapısı, (b) MA-POSS ve kükürt arasındaki muhtemel reaksiyon mekanizması.....	63
<b>Şekil 4.2</b> SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin reometre eğrileri.....	65
<b>Şekil 4.3</b> (a) Referans numunesinin, (b) SBR/MA-POSS-1 nanokompozitinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları.....	66
<b>Şekil 4.4</b> SBR/MA-POSS nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri.....	68
<b>Şekil 4.5</b> SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları, (b) kopmadaki uzamaları.....	69
<b>Şekil 4.6</b> SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri, (c) %100 gerilme modülleri.....	70
<b>Şekil 4.7</b> SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları.....	71
<b>Şekil 4.8</b> Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.....	72
<b>Şekil 4.9</b> Vulkanize edilmiş SBR/MA-POSS-5 nanokompozitinin (a) düşük (b) yüksek boyuttaki TEM görüntüleri.....	73
<b>Şekil 4.10</b> SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin reometre eğrileri.....	74
<b>Şekil 4.11</b> SBR/OIB-POSS-1 nanokompozitinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları.....	75
<b>Şekil 4.12</b> SBR/OIB-POSS nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri.....	76
<b>Şekil 4.13</b> SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları ve (b) kopmadaki uzamaları.....	77
<b>Şekil 4.14</b> SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri, (c) %100 gerilme modülleri.....	78
<b>Şekil 4.15</b> SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları.....	78
<b>Şekil 4.16</b> Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.....	80
<b>Şekil 4.17</b> Vulkanize edilmiş SBR/OIB-POSS-5 nanokompozitinin (a) düşük (b) yüksek boyuttaki TEM görüntüleri.....	80
<b>Şekil 4.18</b> SBR/HNT nanokompozitlerinin reometre eğrileri.....	82
<b>Şekil 4.19</b> (a) Banbury'den çıkan SBR/HNT kauçuk hamuru, (b) Reometreden çıkan SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil örnekleri, (c) Hot-press'te 2 mm ve 6 mm'lik levhalarda basılan SBR/HNT vulkanizatları.....	82
<b>Şekil 4.20</b> SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozitlerinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları.....	84



<b>Şekil 4.21</b> SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri. ....	85
<b>Şekil 4.22</b> SBR/HNT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları ve (b) kopmadaki uzamaları. ....	87
<b>Şekil 4.24</b> SBR/HNT nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları. ....	88
<b>Şekil 4.25</b> Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/HNT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları. ....	89
<b>Şekil 4.26</b> (a) SBR/HNT, (b) SBR/HNT-Tiyol ve (c) SBR/HNT-Vinil vulkanizatlarının düşük ve yüksek boyutlardaki SEM görüntüleri. ....	90
<b>Şekil 4.27</b> SBR/MMT nanokompozitlerinin reometre eğrileri. ....	92
<b>Şekil 4.28</b> (a) Banbury'den çıkan SBR/MMT kauçuk hamuru, (b) Reometreden çıkan SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil örnekleri, (c) Hot-press'te 2 mm ve 6 mm'lik levhalarda basılan SBR/MMT vulkanizatları. ....	92
<b>Şekil 4.29</b> SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil nanokompozitlerinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları. ....	94
<b>Şekil 4.30</b> SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri. ....	95
<b>Şekil 4.31</b> SBR/MMT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları ve (b) kopmadaki uzamaları. ....	97
<b>Şekil 4.32</b> SBR/MMT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri, (c) %100 gerilme modülleri. ....	97
<b>Şekil 4.33</b> SBR/MMT nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları. ....	98
<b>Şekil 4.34</b> Mekanik testler için hazırlanmış, saf ve fonksiyonlanmış HNT ve MMT nanodolguları içeren yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış SBR nanokompozitleri. ....	99
<b>Şekil 4.35</b> Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/MMT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları. ....	100
<b>Şekil 4.36</b> (a) SBR/MMT, (b) SBR/MMT-Tiyol ve (c) SBR/MMT-Vinil vulkanizatlarının düşük ve yüksek boyutlardaki SEM görüntüleri. ....	101



# STİREN-BÜTADIEN KAUCUĞUN ÖZELLİKLERİNİN FARKLI NANODOLGULARLA GELİŞTİRİLMESİ

## ÖZET

Bu çalışmada, metakrilat-fonksiyonlu polihedral oligomerik silseskuokzan (MA-POSS) ve oktaisobütil POSS (OIB-POSS) nanopartiküllerin stiren-butadien kauçuk (SBR) kompozitlerine eklenmesi reolojik, mekanik ve morfolojik özellikler açısından değerlendirilmiştir. Kauçuk nanokompozitlerin yaşlanma prosesi ve çapraz bağ yoğunluğu da nanodolgular varlığında incelenmiştir. SBR nanokompozitlerinin kükürt vulkanizasyonu özellikleri döner kalıp reometresi ile belirlenmiştir. MA-POSS ve OIB-POSS'un SBR kompozitlerine eklenmesinin pişme süresini uzattığı ve çapraz bağ yoğunluğunu azalttığı belirlenmiştir. MA-POSS/OIB-POSS nanopartikülleri ile SBR matrisi arasındaki iyi etkileşim ve POSS'un iyi dağılımı nedeniyle, nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin nanodolgu içermeyen referans bileşiğinden daha iyi olduğu bulunmuştur. SBR matrisinde MA-POSS/OIB-POSS'un varlığı ve rastgele dağılımı TEM analizi ile doğrulanmıştır. Nanokompozitlerin Flory-Rehner ile hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları, artan POSS miktarı ile azalmıştır. Ayrıca, termal yaşlandırma ile POSS/SBR nanokompozitlerinin mekanik özellikleri ve çapraz bağ yoğunluğunun önemli ölçüde azaldığı görülmüştür.

Tiyol ve vinil grupları ile modifiye edilmiş halloysit nanotüplerin (HNT) ve montmorillonit nanokillerin (MMT) SBR matrisine dahil edilmesi de aynı özellikler açısından değerlendirilmiştir. SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin, tiyol gruplarındaki kükürten dolayı saf HNT veya HNT-Vinil ile hazırlanan diğer SBR nanokompozitlerinden daha fazla çapraz bağ oluşumuna katkıda bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, saf veya modifiye edilmiş HNT içeren SBR nanokompozitleri, referans numunesine göre gelişmiş mekanik özellikler sağlamıştır. İlginç bir şekilde, SBR/MMT-Tiyol nanokompozitinin, SBR/MMT ve SBR/MMT-Vinil'den daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna ve daha kötü mekanik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Bu bulgu, nanodolgu şeklinin de karışımın reaksiyon mekanizmasında ve çapraz bağ oluşumunda büyük önem taşıdığını ortaya çıkarmıştır. Mekanik özelliklerdeki artışların, HNT ve MMT'nin çapraz bağlama etkisinden ziyade takviye etkisiyle daha fazla ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca termal yaşlanma ile SBR/HNT ve SBR/MMT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları ve mekanik dayanımları artmıştır. Bu sonuç ısı oluşumu ile ilave çapraz bağ oluşumunu ifade eden post-cure etkisini doğrulamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Halloysit, kauçuk, montmorillonit, nanokompozit, polihedral oligomerik silseskuokzan, stiren-bütadien kopolimeri.



## IMPROVEMENT OF THE PROPERTIES OF STYRENE-BUTADIENE RUBBER WITH DIFFERENT NANOFILLERS

### ABSTRACT

In this study, the addition of methacrylate-functional polyhedral oligomeric silsesquioxane (MA-POSS) and octaisobutyl POSS (OIB-POSS) nanoparticles to styrene-butadiene rubber (SBR) composites was evaluated in terms of rheological, mechanical, and morphological properties. The aging process and crosslink density of rubber nanocomposites were also examined in the presence of nanofillers. The sulfur vulcanization characteristics of SBR nanocomposites were determined by moving die rheometer. It was indicated that the addition of MA-POSS and OIB-POSS to SBR composites retarded the curing time and decreased the crosslink density. Due to the good interaction between MA-POSS/OIB-POSS nanoparticles and SBR matrix and excellent dispersion of POSS, the mechanical properties of nanocomposites were higher than those of the reference compound without nanofiller. The presence as well as a random distribution of MA-POSS/OIB-POSS in the SBR matrix was confirmed by TEM analysis. The crosslink densities of composites, which were calculated using Flory-Rehner equation, decreased with increasing amount of POSS nanofiller. Also, it was revealed that the thermal aging dramatically reduced the mechanical properties and crosslink density POSS/SBR nanocomposites.

The inclusion of halloysite nanotubes (HNT) and montmorillonite nanoclays (MMT) modified with thiol or vinyl groups to SBR matrix was also assessed in terms of the same properties. It was determined that SBR/HNT-Thiol nanocomposite had higher crosslink density than the other SBR nanocomposites prepared with pure HNT or HNT-Vinyl due to sulfur in the thiol groups contributing to more crosslink formation. Also, the nanocomposites containing either pure or modified HNT nanofillers provided enhanced mechanical properties than those of the reference compound. Interestingly, it was found that SBR/MMT-Thiol has lower crosslink density and reduced mechanical properties than SBR/MMT and SBR/MMT-Vinyl. Therefore, it was revealed that the shape of nanofiller had also great importance in the reaction mechanism and crosslink formation of the compound. Increases in the mechanical properties appeared to be more related to the reinforcing effect of the HNT and MMT rather than the crosslinking effect. In addition, the crosslink densities and mechanical strengths of SBR/HNT and SBR/MMT nanocomposites increased with thermal aging. This result confirmed the post-curing effect.

**Keywords:** Halloysite, montmorillonite, nanocomposites, polyhedral oligomeric silsesquioxane, rubber, styrene-butadiene copolymer.



## 1. GİRİŞ

Kauçuklar (elastomerler) dış kuvvetlerin etkisi altında tersinir deformasyon kabiliyetleriyle bilinen polimerik malzemelerdir. Deformasyon hızları deforme olmuş kauçuğun yapısına, molar kütesine ve deformasyonu oluşturan koşullara bağlıdır. Elastik ve/veya hiper elastik deformasyon olarak adlandırılan bu özellikler, doğası gereği entropiktir ve kauçuk makromoleküllerin polimer zincirinin atomları arasındaki kimyasal bağların deformasyonu olmadan deforme edici kuvvetlerin etkisi altında daha organize bir durum oluşturma yeteneğinden kaynaklanır. Bu makromoleküler yapılar deforme edici kuvvetler kaldırıldıktan sonra başlangıç konumlarına geri dönebilirler.

Kauçuk, polimer malzemelerin önemli bir sınıfıdır. Nanodolgu takviyesi kauçuk malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde arttırmakta ve potansiyel uygulama alanını genişletmektedir [1]. Stiren-bütadien kauçuk (SBR), piyasada sentetik kauçuk olarak bilinen, stiren ve bütadien monomerlerinden elde edilen bir kopolimerdir. Kauçuk endüstrisinin yarısına yakınında sentetik kauçuk tercih edilmekte olup, özellikle lastik endüstrisinde çok fazla kullanılarak doğal kauçuk (NR) ile yarışmakta ve onu tamamlamaktadır [2, 3]. Kauçuklar genellikle vulkanizyon işlemi ile çapraz bağlanarak çapraz bağlı ağ yapı (vulkanizat) haline getirilirler. Vulkanizasyon için kükürt, peroksitler, metal oksitler ve reçineler gibi maddeler kullanılmaktadır. Ancak optimum vulkanizat (kauçuk) özellikleri yalnızca kauçuk moleküllerinin çapraz bağlanmasıyla elde edilemez, diğer katkı maddelerinin eklenmesi de gerekir. Temel kauçuk hamuru formülasyonu ham kauçuk, kürlenme ajanı, antioksidan, dolgu ve plastikleştiriciden oluşmaktadır. Kullanılan dolgulardan bazıları karbon siyahı, silika, kil ve kalsiyum karbonattır [3]. Kauçuk teknolojisindeki “dolgu” terimi, öncelikli olarak daha pahalı olan kauçuğun maliyetini düşürmeyi amaçlayan bir malzeme anlamı taşımaktadır. Fakat günümüzde kullanılan dolgular optik özellikler ve renk, yüzey özellikleri ve boyutsal kararlılık, manyetik ve elektriksel özellikler, mekanik ve reolojik özellikler gibi birçok özelliği değiştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Elastomer uygulamalarının çoğu, dolgu kullanılmadan pratik olmamaktadır. SBR karışımlarında karbon siyahı, silika ve killer yaygın olarak kullanılmaktadır [1, 3, 4]. Son zamanlarda, bu geleneksel dolguların yanı sıra katlı silikatlar, karbon nanotüpler (CNT), karbon nanofiberler (CNF), dağıtılmış grafit gibi nano boyutlu dolgular da kauçuk endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. Elastomer matris içinde takviye fazı

olarak dağılan bu nanodolgular, yeni bir yararlı malzeme formu ortaya çıkmasını sağlar. Bu kompozitler, yapı ve karışımda bir değişiklik gösterir ve saf polimere kıyasla önemli özellik gelişmeleri sergilerler. Ayrıca, saf polimere ve geleneksel mikron boyutlu kompozitlere kıyasla daha iyi mekanik, termal, optik ve dinamik mekanik özellikler gösterirler. Üstün özellikleri yüksek en boy (uzunluk/çap) oranları, yüzey alanı ve karışım sırasında nanodolgu ile polimer arasında oluşan moleküler bağlar gibi faktörlerin bir kombinasyonundan kaynaklanmaktadır.

Organik/inorganik bir nanodolgu olan polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS), polimer malzemeleri güçlendirebildiği ve stabilize edebildiği için polimerlerde sıklıkla kullanılmaktadır. POSS'un inorganik kısmı inertlik ve sertlik verir. Reaktif/reaktif olmayan organik yan gruplar ise polimerlerle uyumluluğu sağlar ve işlenebilirliği kolaylaştırır. Bu nedenle, POSS bir organik/inorganik hibrit malzeme olarak kabul edilmektedir. Polimer ile POSS nanopartikülleri arasında uyumluluk varsa polimer matrisinde çözünebilirler. Bu nedenle organokil, nanosilika ve nanotüp gibi diğer yaygın nanodolgulardan ayrılırlar. Kopolimerizasyon, aşılama ve harmanlama yöntemleri ile polimerlerin mekanik, termal ve alev geciktirme özelliklerini geliştirmek için kullanılırlar. Ayrıca, çoklu fonksiyonel grupları içeren farklı silseskuokzanlar da sentezlenebilmektedir [5].

Halloysit nanotüpler (HNT'ler) geniş en/boy oranına sahip ve polimerlere gelişmiş özellikler kazandıran nano boyutlu kil türleridir. Kimyasal formülü  $Al_2[Si_2O_5(OH)_4].2H_2O$  olan HNT'ler kaoline benzese de yapısındaki moleküller arası su ile kaolinden farklıdır [1, 6-8]. Dolgunun dağılımı ve arayüzey özellikleri polimer kompozitlerin performansında iki önemli faktördür. Yüzey modifikasyonu olmadan yetersiz arayüzey bağları ve kauçuk matrisindeki topaklanma nedeniyle HNT'ler kauçuk güçlendirmede güçlkle etkili olabilmektedir [9-11]. Bazı çalışmalarda SBR/HNT nanokompozitlerinin geliştirilmesinde sorbik asit ve metakrilik asit gibi reaktif fonksiyonel maddeler kullanılmıştır [10, 11].

Polimer/kil nanokompozitleri bir polimer matris içinde homojen olarak dağılan ve sabitlenen 1-100 nm aralığında değişen nanometre boyutlu inorganik nanodolgu içeren kompozit malzemelerin bir türüdür. Yüksek boyutsal kararlılık, gaz bariyer performansı, alev geciktirme ve mekanik kuvvet gibi üstün fiziksel özellikleri nedeniyle otomotiv, kablo paketleme ve kaplama gibi uygulama alanları bulmaktadır.

İnorganik nanokillerin bir polimer matris içine dahil edilmesi özellikleri geliştirmenin yanı sıra birçok endüstriyel uygulamada gelişmiş yeni fonksiyonlar sağlar [12].

Bu çalışmada ise fonksiyonlanmış ve fonksiyonlanmamış farklı POSS, HNT ve montmorillonit (MMT) nanodolguları kullanılarak SBR nanokompozitleri hazırlanacaktır. Kullanılan nanodolguların SBR karışımlarının yapısal, reolojik, mekanik ve morfolojik özellikleri ile termal yaşlandırma ve çapraz bağ yoğunluğu üzerine olan etkisi incelenecektir.





## 2. TEORİK KISIM

Kauçuk, çapraz bağlanmamış fakat çapraz bağlanabilme özelliğine sahip olan yani vulkanize olabilen polimerdir. Kauçuklar da tıpkı metaller, plastikler, lifler, beton, ağaç veya cam gibi madde grubunun bir üyesidir. Kendilerine özgü özellikleri nedeniyle diğer tüm polimerik malzemelerden farklıdırlar. Kauçuklar, gerilmediklerinde ve camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde amorf iken plastikler, kristalin olabilmekte ve kararlılıklarını korumaları için camsı geçiş sıcaklığı altında kullanılmaktadırlar [1]. Kauçuk özelliği gösteren polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde bulunma, esnek zincir yapısı, kolay kristallenme ve yapılarındaki az oranda çapraz bağ sayesinde yüksek gerilimlerde plastik deformasyona dayanım gibi temel özelliklere sahiptirler.

Başlangıçta, kauçuk terimi yalnızca, kesildiklerinde bazı bitkilerden sızan ve lateks adı verilen yoğun sütlü bir sıvıdan elde edilen doğal ürün için kullanılıyordu. Kauçuğun sözlük tanımı ise, “gerildiğinde hızla neredeyse tamamen orijinal şekline geri dönen bir malzeme” dir.

Kauçuk, kauçuk ağaçlarının lateks veya sütlü öz suyundan elde edilen sarımsı, elastik, amorf bir malzemedir. Vulkanize edilen ve kauçuk ürünlere modifiye edilen bu lateks, vulkanizatta çok sayıda bileşen içeren kimyasalların fiziksel bir karışımıdır [2, 3]. Kauçuk ürünler lastikler, hortumlar, kayışlar, contalar, elastik bantlar, elektrik yalıtım kabloları ve konteynırlar gibi birçok farklı uygulamada kullanılmaktadır.

### 2.1 Kauçuğun Tarihçesi

Kauçuk, 2000 yıl üzerinde bir zaman önce, Güney Amerika’da Aztekler ve Mayalar tarafından bulunmuştur ve ayakkabı tabanları, kumaş kaplamaları ve oyun topları yapımında kullanılmıştır.

1492 yılında, Christopher Columbus, Amerika kıtasına yaptığı seyahatte Haiti Adası’nda yerlilerin hevea brasillensis ağacından elde ettikleri kauçuktan, top ve benzeri ürünler kullandıklarını gözlemlemiştir. Buradan aldığı örnekleri Avrupa’ya getirmiştir.

1735-1743 yılları arasında, Fransız bilim insanı Marie de La Condamine, Ekvador’un başkenti Quito’ya yaptığı seyahat sırasında kauçuk proseslerini geliştirmiştir.

Ağaçlardan toplanan kauçuk ile yağmurluk, ayakkabı, şişe ve futbol topu gibi malzemeler üretmiştir.

1766 yılında, İngiliz bilim insanı Joseph Priestler, kalem ile yazılanların kauçuk ile silinebileceğini keşfetmiş ve bu nedenle kauçuğa rubber (silgi) adını vermiştir.

1800 yılında, İskoç tekstil üreticileri tarafından giysilere turpentin içindeki kauçuk solüsyonun uygulanması ile su geçirmez elbiseler üretilmiştir.

1803 yılında, İngiliz bilim insanı John Gough, kauçuğun gerildiğinde diğer maddelerin aksine ısındığını gözlemlemiştir.

1820 yılında, Thomas Hancock mastikasyon prosesini geliştirmiştir. 1830'da ise kauçuğu mekanik olarak işleyen, viskozitesini düşüren ve böylece daha kolay karıştırılmasını sağlayan ilk iç karıştırma makinesini kullanmıştır. Daha sonra ise kauçuk karışımları hazırlamak için two-roll mill (iki merdaneli silindir) kullanmıştır.

1826 yılında, Micheal Faraday kauçuğun doğal hidrokarbon yapısını belirlemiştir ( $C_{10}H_{16}$ ).

1830-1840 yıllarında, kalender ve ekstrüzyon prosesleri geliştirilmiş ve kauçuğun işlenmesine başlanmıştır.

1839 yılında, Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir. Ancak 1844 yılına kadar patenti alınmamış ve 1853 yılına kadar keşfin nasıl gerçekleştiği açıklanmamıştır. Charles Goodyear'ın karışım reçetesi 100 birim kauçuk, 28 birim kükürt ve 28 birim  $PbHCO_3$ 'ten oluşmaktaydı. Böylece kauçuk ürünlerin yüksek sıcaklıklarda yapışkan, soğutulduğunda ise kırılma problemi çözülmüştür.

1845 yılında, İskoç mühendis Robert W. Thomson ilk havalı kauçuk lastiğin patentini almıştır.

1857 yılında, Alman kimyager Friedrich Wohler, silikon kauçuğu keşfetmiştir.

1859 yılında, James Prescott Joule, daha önce Gough'un gözlemlediği kauçuğun uzatıldığında ısınmasını termodinamik yasalar ile açıklamıştır.

1876 yılında, İngiliz sanayi şirketleri tarafından havea ağaçlarının tohumları önce İngiltere'ye ve buradan Sri Lanka, Singapur ve Malezya'ya götürülerek kauçuk planktonları oluşturulmuştur.

1888 yılında, John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.

1909 yılında, Almanya'da Bayer laboratuvarlarında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiş ve patenti alınmıştır.

1912 yılında, Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.

1916 yılında, ilk sentetik kauçuk tesisi 150 ton/ay kapasite ile üretime başlamıştır.

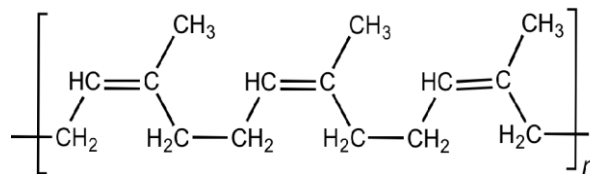
Ruslar, kimyasal olarak polibütadien benzeri bir kauçuk yapmışlardır. 1930'lu yıllarda, Almanlar Buna-S (stiren-bütadien kopolimeri) olarak adlandırılan sentetik kauçuğun endüstriyel üretimine başlamışlardır. İkinci Dünya Savaşı'ndan başlayarak, Amerika Birleşik Devletleri'nde hükümet ve endüstri arasında birçok Ar-Ge projesi başlatılmıştır. Stiren-bütadien kauçuğu iyileştirilmiş, daha sonra büyük ölçekte üretilmiş ve sonrasında SBR olarak adlandırılacak ve kauçuk endüstrisinde önemli bir malzeme haline gelecek olan bu kauçuk Devlet Kauçuk Stireni (GR-S) olarak adlandırılmıştır [3].

## 2.2 Kauçuk Türleri

Kauçuklar doğal kauçuk ve sentetik kauçuklar olmak üzere iki gruba ayrılır. Bir kauçuk karışımı için ana malzeme ham kauçuktur. Diğer bileşenler ise kütleme ajanları, dolgular, antioksidanlar, plastikleştiriciler vb.dir.

### 2.2.1 Doğal Kauçuk (NR)

Ampirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından  $C_5H_8$  olarak açıklanmıştır. Doğal kauçuk yapısı %99,9 cis 1,4-poliizoprenidir. Poliizoprenin kimyasal yapısı şekilde gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Cis 1,4-poliizoprenin kimyasal yapısı.

NR'nin elde edilmesi, sütlü bir reçinenin akışına izin vermek için kauçuk ağacının kabuğuna bir yarık açılan plantasyonda başlamaktadır (Şekil 2.2). Bu süt beyazı sıvıya lateks denir ve ağaçtan alınan lateks su, poliizopren, proteinler ve karbonhidratlar gibi diğer bileşenlerin küçük miktarlarını içerir. Elde edilen bu lateks kauçuk ağacından elde edildiği haliyle mekanik özellikleri yetersiz, sıcaklık değişimlerine duyarlı ve çözünebilen bir polimerdir. Bu nedenle, lateks büyük tanklarda toplanır ve formik asit ile koagüle edilir. Kauçuk endüstrisinin bazı alanlarında lateks, tıbbi eldivenler gibi ürünlerin yapımı için doğrudan kullanılır [3]. Ağaçtan toplanan lateksin %30-40'lık kısmından kauçuk elde edilir.

Tüm dünyada yıllık 15 milyon tonun üzerinde kauçuk üretilmektedir. Üretimin yaklaşık %30'u kauçuk ağacının (*hevea brasiliensis*) kabuğundan akan lateksten elde edilen doğal kauçuk, kalanı petrolden elde edilen kimyasal maddelerle üretilen sentetik kauçuktur. Kauçuk ağacının en iyi yetiştiği bölgeler Malezya, Tayland, Endonezya, Sri Lanka ve Filipinler gibi ekvatorun çevresindeki ülkelerdir.



**Şekil 2.2** Kauçuk ağacından toplanan lateks.

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200000-400000 arasındadır ve geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Her polimer zincirinde yaklaşık 3000 ile 5000 arasında izopren birimi mevcuttur. Doğal kauçuk stereoregular yani düzenli bir yapı olduğundan, yüksek derecede kristallenme göstermektedir. Doğal kauçuktan hazırlanan malzemeler şu özelliklere sahiptir:

- İyi mekanik özellikler ve mükemmel elastikiyet,
- Yüksek çığ dirilik (çığ hamur mukavemeti),
- Nispeten düşük maliyet ve çamur pompa hatları, pervaneler ve tank astarları üretimine uygun malzeme olmasını sağlayan iyi aşınma direnci,

- Lastikler ve kauçuk yaylarda kullanılmasını sağlayan iyi dinamik mekanik özellikler,
- Düşük kalıcı deformasyon değerleri ve yayılma özellikleri.

Aynı zamanda, sertliğinin önemli bir artış gösterdiği  $-57^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar bile çok iyi düşük sıcaklık direncine sahiptir. Elektriksel yalıtımı çok iyidir. Seyreltik mineral asit ve seyreltik baz direnci iyidir. Çözücüler polarite kuralını izler, bu nedenle petrol yağlarına direnci zayıfken alkollere (etanol ve metanol gibi) ve ketonlara (metil etil keton (MEK) ve aseton gibi) direnci çok daha iyidir [3]. Doğal kauçuğun genel özellikleri Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

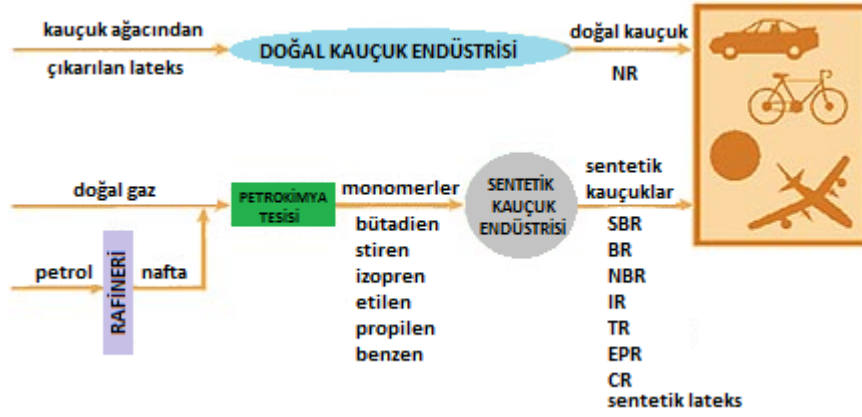
**Çizelge 2.1 : Doğal kauçuğun vulkanizasyon öncesi ve sonrası özellikleri [13].**

Özellik	Ham Kauçuk	Vulkanize Kauçuk	Güçlendirilmiş Kauçuk
Çekme Kuvveti (MPa)	2,1	20,1	31
Kopma Uzaması (%)	1200	800	600
Modül (MPa)	-	2,7	17,2
Kalıcı Deformasyon (%)	Fazla		Az
Geri Çekilme Hızı (Snap)	İyi		Çok iyi
Su Absorpsiyonu	Fazla		Az
Solvent Direnci (Hidrokarbonlar)	Çözünür		Sadece şişer

Doğal kauçuğun 2/3'ü otomobil lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Bunun dışında ayakkabı tabanı, hortum, konveyör bant, yer döşemesi, sünger, yapıştırıcı ve mekanik parçaların imalatında kullanılmaktadır.

### 2.2.2 Sentetik Kauçuklar

Bütadien kauçuk (BR), poliizopren kauçuk (IR), bütül kauçuk (IIR), etilen-propilen-dien elastomer (EPDM), akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR), polikloropren kauçuk (CR) ve stiren-bütadien kauçuk (SBR)'yi içermektedir. Silikon kauçuk, floroelastomer kauçuk (FKM), etilen-vinil asetat kopolimeri (EVA) ve poliakrilat elastomer (ACM) gibi özel amaçlarda kullanılan kauçuklar da bulunmaktadır [13]. Doğal ve sentetik kauçuk üretim sistemi Şekil 2.3'te, yaygın olarak kullanılan sentetik kauçukların bazı özellikleri ise Çizelge 2.2'de verilmiştir.



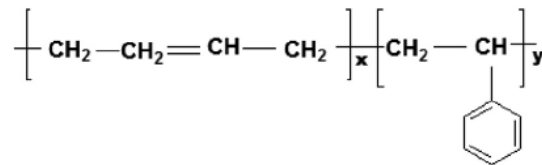
Şekil 2.3 Doğal ve sentetik kauçuk üretim sistemi [14].

Çizelge 2.2 : Yaygın olarak kullanılan sentetik kauçukların bazı özellikleri.

Kauçuk	Maksimum Çekme Kuvveti (MPa)	Kırılma Noktası (°C)	Minimum Sertlik (Shore A)	Maksimum Sertlik (Shore A)
IR	13,8	-58	30	90
BR	13,8	-73	40	80
NBR	17,2	-51	40	90
EPDM	13,8	-58	40	90
CR	17,2	-54	40	90
IIR	13,8	-58	40	80
FKM	13,8	-40	55	90

### 2.2.2.1 Stiren-bütadien kauçuk (SBR)

SBR, dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk türüdür. 2. Dünya Savaşı sırasında tedarikçiler doğal kauçuk gönderimini kesmiş, böylece ABD ve Almanya başka bir çözüm bularak SBR'yi sentezlemiştir [15]. İlk kez 1933 yılında Almanya'da Eduard Tschunkur ve Walker Bock tarafından üretilmiştir. SBR, 75/25 oranında bütadien/stiren monomerlerinin kopolimeridir. Polimer zinciri bütadien ve stirenin gelişigüzel karışımından oluşmaktadır. Yapı düzensiz olduğundan kristallenmeyi engellemektedir.



Şekil 2.4 SBR'nin tekrarlayan üniteleri.

SBR kopolimerizasyon sıcaklığına bağlı olarak sıcak SBR ve soğuk SBR şeklinde elde edilmektedir. Sıcak SBR, 50 °C'de bütadien ve stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilir. Daha iyi renk tutma özelliği nedeniyle mekanik parçalarda daha çok kullanılmaktadır. Soğuk SBR ise, kauçuktaki karşılıklı bağlanmayı minimum seviyeye indirmek için düşük sıcaklıklarda kopolimerizasyon gerçekleştirilerek elde edilir. Sıcak SBR'ye göre daha iyi fiziksel özelliklere sahip olduğundan araba lastiklerinde kullanılmaktadır.

Farklı SBR dereceleri [16]:

1000: Sıcak emülsiyon SBR,

1500: Soğuk emülsiyon SBR,

1600: Soğuk emülsiyon SBR, 14 phr veya daha az yağlı masterbatchler,

1700: Soğuk emülsiyon SBR, yağlı masterbatchler,

1800: Soğuk emülsiyon SBR, 14'ten fazla phr yağ içeren yağ-karbon siyahı masterbatchleri,

1900: Emülsiyon reçineli kauçuk masterbatchlerdir.

SBR, ağırlıklı olarak emülsiyon veya çözelti polimerizasyonundan elde edilir (E-SBR veya S-SBR). E-SBR ve S-SBR arasındaki özellik farklılıkları Çizelge 2.3'te verilmiştir.

**Çizelge 2.3 : E-SBR ve S-SBR özellikleri.**

	<b>E-SBR</b>	<b>S-SBR</b>
Molar Kütle Mn (g/mol)	145000	200000
Molar Kütle Mw (g/mol)	651000	420000
Mw/Mn	4,5	2,1
Stiren İçeriği (%)	23,5	18
Cis-1,4 İçeriği (%)	18	35
Trans-1,4 İçeriği (%)	65	54
1,2 İçeriği (%)	17	11
Camsı Geçiş Sıcaklığı Tg (°C)	-50,6	-69,7

S-SBR'nin başlıca kullanım alanı araç lastikleri, öne çıkan özelliği ise aşınmaya karşı direncidir. Lastiklere kazandırdığı özellikleri nedeniyle CO<sub>2</sub> emisyonunda

azalma ve yaklaşık %5'lik yakıt tasarrufu meydana gelmekte ve bu nedenle de “Green” veya “Eco Tyres” olarak adlandırılan çevreci lastik tipinde kullanılmaktadır.

SBR'nin özellikleri kimyasal, çözücü ve hava koşullarına dayanıklılık açısından genel olarak NR'ye benzer. Üst sıcaklıkta yaşlanma direnç sınırı biraz daha yüksektir. Ham kauçuk fiyatı, elastomerler için göreceli ölçekte düşüktür. SBR, sentetik kauçuk üretiminin yarısını kapsar ve özellikle araç lastiği endüstrisinde çok fazla kullanılarak doğal kauçuk ile yarışır ve onu tamamlar [3]. SBR ile kauçuk endüstrisinin her alanında karşılaşılabilir. Genellikle, araç tekerleklerinin yapımında doğal kauçuk ile karıştırılarak kullanılır. Bunun dışında konveyör bant, ayakkabı tabanı, conta, membran, hortum ve rulo gibi her türlü teknik ürün imalatında kullanılır. Bazı SBR türleri ve uygulama alanları Çizelge 2.4'te verilmiştir.

**Çizelge 2.4 : Bazı SBR türleri ve uygulama alanları [17].**

<b>Tür</b>	<b>Uygulama Alanı</b>
SBR 1500	Kauçuk taban, teknik kauçuk malzemeler
SBR 1502	Açık renkli teknik malzemeler
SBR 1507	Ekstrüzyon veya kalenderde kullanılan malzemeler
SBR 1509	Kablo ve elektrik malzemeleri
SBR 1516	Parlak yüzeylere sahip ekstrüde malzemeler (daha yüksek stiren içeriği)
SBR 1573	Debriyaj/fren balataları, şeffaf bantlar ve yapıştırıcılar
SBR 1707	Hortumlar, profiller, ayakkabılar, döşeme malzemeleri
SBR 1712	Kauçuk taban, konveyör bant ve koyu renkli malzemeler
SBR 1778	Açık renkli veya şeffaf teknik kauçuk malzemeler, döşeme malzemeleri
SBR 1618	Teknik kauçuk malzemeler, ekstrüde malzemeler
SBR 1803	Kauçuk taban, elektriksel malzemeler
SBR 1843	Dinamik parçaların imalatı (V-kayışları)

**- SBR'nin özellikleri;**

SBR, ML (I+4) 100°C'de 30-120 arasında değişen Mooney viskozitesine ve 250000 ile 800000 arasında değişen ortalama molekül ağırlığı değerine sahiptir. Birçok uygulamada doğal kauçuğun yerine kullanılmaktadır. SBR'den yapılan karışımlar doğal kauçuğa göre daha kolay olur ve daha kısa zamanda gerçekleşir. Kolay ekstrüde edilebilir. Elastik davranışları doğal kauçuk kadar iyi olmasa da aşınma,

yaşlanma ve ısı dayanım özellikleri doğal kauçuktan üstündür. Kimyasal, çözücü ve hava direnci özellikleri doğal kauçuk ile benzerdir. Isı ile yaşlanma direnci için üst sıcaklık sınırı daha yüksektir [3]. Fotoelektrik yalıtım özellikleri doğal kauçuk ile benzerdir. Sanayide en çok otomobil lastiği üretiminde kullanılır. SBR'nin genel özellikleri Çizelge 2.5'te özetlenmiştir.

**Çizelge 2.5 : SBR'nin genel özellikleri.**

Spesifik gravite (g/cm <sup>3</sup> )	0,94
Çekme kuvveti (MPa)	> 21
Sertlik (Shore A)	40-100
Elastisite	İyi
Yırtılma kuvveti	İyi
Aşınma kuvveti	Mükemmel
Kalıcı deformasyon (%)	Orta-iyi
Atmosferik yaşlanma direnci	Zayıf-iyi
Oksitlenme direnci	İyi
Isı dayanımı	İyi
Düşük sıcaklık dayanımı	İyi
Nem dayanımı	İyi
Gaz geçirgenliği	Orta
Seyreltik asit dayanımı	Orta-iyi
Konsantre asit dayanımı	Orta
Hidrokarbon dayanımı	Zayıf
Yağ ve yakıt dayanımı	Zayıf
Bitkisel ve hayvansal yağ dayanımı	Zayıf-iyi
Dielektrik özellikleri	İyi

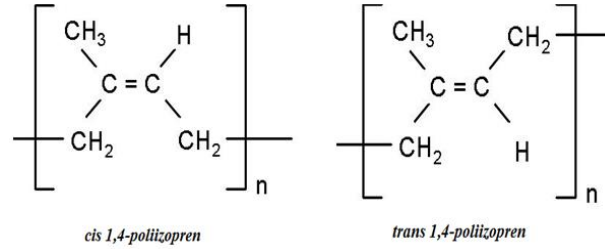
**- Diğer kauçuklarla karışma;**

SBR, bir non-polar dien kauçuktur. Diğer non-polar kauçuklarla kolayca karışabilir. SBR-NR ve SBR-BR karışımları özellikle araç lastiği ve ayakkabı üretimlerinde çok önemlidir. NR ile karıştırılarak aşınma ve yırtılma özellikleri artırılır. BR ile karıştırma ise yırtılma kuvvetini, aşınma kuvvetini ve karışımın düşük sıcaklıklardaki elastisitesini iyileştirir. Yağ direncinin gerekli olduğu durumlarda SBR ile NBR karıştırılabilir. EPDM ve IIR ile karıştırma ise tavsiye edilmez [17].

**2.2.2.2 Poliizopren kauçuk (IR)**

Uzun araştırmalar sonucu doğal kauçuğun yerine bulunan sentetik kauçuk türüdür. Anyonik polimerizasyon veya Ziegler-Natta polimerizasyonundan meydana

gelmektedir. Kullanılan katalizör cinsine bağlı olarak farklı özelliklerde poliizopren üretilmektedir. Cis 1,4-poliizopren yumuşak ve elastik bir kauçuktur. Trans 1,4-poliizopren ise sert ve kristalin bir polimerdir ve golf toplarının yapımında kullanılır. IR yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve mastikasyon yapılmadan önceki molekül ağırlığı 500000'den fazladır.



**Şekil 2.5** Cis 1,4-poliizopren ve trans 1,4-poliizopren kimyasal yapıları.

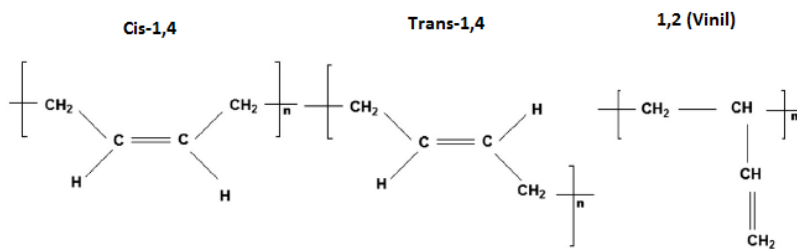
Poliizopren kauçuk renginin iyi, kalitesinin daha az değişken ve kokusuz olması, daha kolay karıştırılması, ekstrüzyon, kalıplama ve kalenderleme özelliklerinin daha iyi olması nedeniyle doğal kauçuğa göre daha avantajlıdır [15]. Ancak yapışma özelliğinin zayıf olması ve karbon siyahı ile takviye edildiklerinde daha düşük fiziksel değerler vermesi doğal kauçuktan daha zayıf olduğu özelliklerdendir.

Poliizopren kauçuk otomobil lastiği, konveyör kayışı, conta, ayakkabı tabanı ve yer döşeme malzemesi gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır.

### 2.2.2.3 Bütadien kauçuk (BR)

İlk üretimi 1930'lu yıllarda olmasına rağmen, lastik endüstrisinde kullanımı 1960'lı yıllarda başlamıştır. BR, 1,3-bütadien homopolimeridir ve monomerler dört karbon ve altı hidrojen atomu (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>) içerirler (19). IR gibi bütadien kauçuk da anyonik olarak veya Ziegler-Natta katalizörleri ile sentezlenebilir. Ayrıca, soğuk emülsiyon yöntemi ile eldesi de mümkündür [17].

Literatürde elde edildikleri reaksiyona bağlı olarak üç farklı türde BR bulunmaktadır. Bunlar cis 1,4-polibütadien, trans 1,4-polibütadien ve 1,2-vinil bütadiendir.



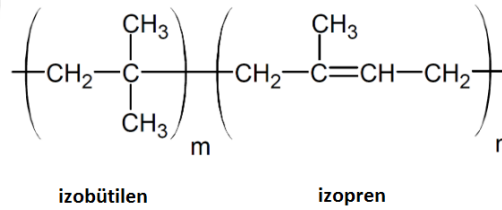
**Şekil 2.6** Polibütadienin farklı mikroyapıları [16].

Yüksek cis 1,4-polimerleri -90°C civarında Tg değerine sahiptir. Bu nedenle, düşük sıcaklık esneklikleri iyidir. Aynı zamanda mükemmel rezilyans ve aşınma direnci gösterirler. Ancak yüksek rezilyans lastik sırtlarında zayıf ıslak zemin tutuş özelliğine neden olur. Cis 1,4 içeriği azaldıkça 1,2-vinil içeriği artar ve düşük sıcaklık özellikleri, aşınma direnci ve rezilyans azalır.

Ticari BR'lerin molekül ağırlığı 250000-300000 arasındadır. Mooney viskoziteleri ML (I+4) 100°C'de 35-55 arasında değişmektedir. Kopma mukavemeti değerleri oldukça düşüktür. Bu nedenle NR ve/veya SBR ile birlikte kullanılırlar. Aşınma ve çatlama mukavemetleri çok iyi olduğu için otomobil dış lastik imalatında kullanımları yaygındır.

#### 2.2.2.4 Bütil kauçuk (IIR)

Butil kauçuğu (IIR) (Şekil 2.7), izobütülen ve izoprenin bir kopolimeridir. Dereceleri, moleküler ağırlığı ile ilgili olan izopren içeriği ve viskozite açısından farklılık gösterir [3]. İzopren içeriği, kauçuğun oksijen, ozon ve ultraviyole (UV) ışığa karşı sertleşme oranını ve direncini etkiler [15].

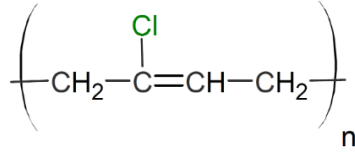


Şekil 2.7 Poliizopren'in tekrarlayan üniteleri.

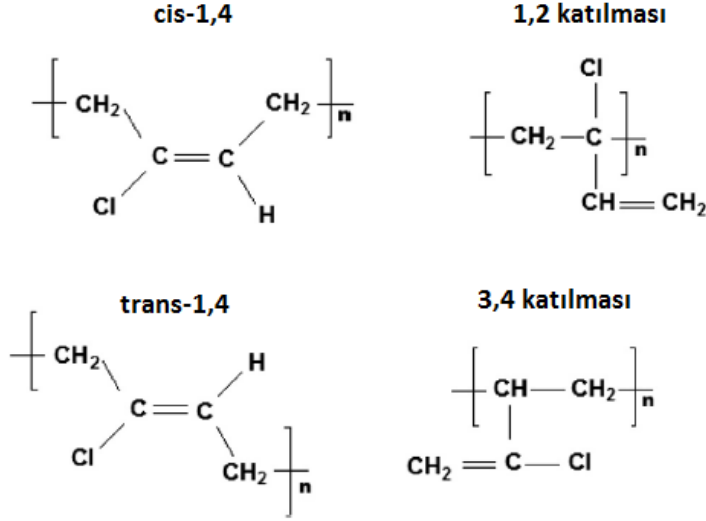
IIR, bu kadar düşük Tg'ye (-70°C civarı) sahip bir elastomer için alışılmadık derecede düşük esnekliğe sahiptir. Mükemmel yaşlanma kararlılığına sahiptir ancak gaz geçirgenliği düşüktür. Bu nedenle, iç lastiklerde ve lastik astarlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Diğer uygulama alanları tel ve kablo üretimi, farmasötik kapaklar ve titreşim izolasyonudur. Polimer mimarisine brom veya klor gibi bir halojen eklenirse, bromlanmış (BIIR) ve klorlanmış (CIIR) modifikasyonları da mümkündür [15].

#### 2.2.2.5 Klor (kloropren/neopren) kauçuk (CR)

CR, 2-klorobütadienin emülsiyon polimerizasyonundan elde edilir ve -50°C civarında Tg değerine sahiptir.



Şekil 2.8 Polikloropren'in tekrarlayan ünitesi.



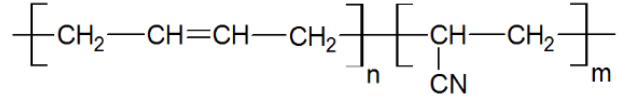
Şekil 2.9 Polikloropren'in farklı mikroyapıları.

Daha popüler olarak “neopren” olarak bilinen klor kauçuğunun yapısında klor atomunun bulunması, polar özelliklerin artmasına neden olur. Polaritesinden dolayı, birçok yağa dayanıklıdır ve alev karşı direnç gösterir. Ayrıca hava ve ozona, su ve kimyasallara da dayanıklıdır [3]. Düşük gaz geçirgenliği özelliği vardır. Tekstil ve metallere yapışması kuvvetlidir. Ancak çözücü dirençleri zayıftır, yaklaşık 70°C’de kururlar ve klorlu bileşenleri zamanla kloru bırakır.

Hortum imalatı, conta üretimi, silecek lastikleri, membranlar, elektrik kablo izolasyonu, kimyasal madde içeren tank kaplamaları ve V-kayışı imalatı gibi kullanım alanları bulunmaktadır.

#### 2.2.2.6 Nitril (akrilonitril-bütadien) kauçuk (NBR)

NBR, akrilonitril ve bütadienin emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. Akrilonitril oranı %18-%50 arasında değişmektedir. Yağ direnci, çekme kuvveti, sertlik ve aşınma direnci gibi birçok özelliği, sahip olduğu akrilonitril oranına bağlı olarak değişiklik gösterir [15]. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi, polar nitril grubu sağlayarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır.



**Şekil 2.10** NBR'nin kimyasal yapısı.

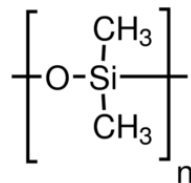
Akrilonitril oranı arttıkça yağa ve yakıtlara dayanıklılık, yoğunluk, sertlik, pişme hızı, işlenebilirlik ve mekanik özellikler artar. Düşük sıcaklıklara dayanım, elastik özellik, gaz geçirgenliği ve kalıcı deformasyon değerleri ise azalır.

Vulkanize edilmiş nitril kauçuğu yakıtlara, yağlara ve gazlara dayanıklı olup, yaşlanma ve aşınmaya karşı direnç gösterir. NBR, hidrojenle reaksiyona sokularak doyurulur ve yaşlanma ile hava dayanımı arttırılır. Bu tür kauçuklara hidrojenlenmiş akrilonitril-bütadien kauçuk (HNBR) denir.

Conta ve hortum, bağlantı elemanları, konveyör bant, aşınmaya dayanıklı parçalar ile işçi elbise ve botlarının üretimi NBR'nin kullanım alanlarındandır.

#### 2.2.2.7 Silikon kauçuk (Q)

Silikon kauçuklar ana zincirlerinde silisyum ve oksijenin bulunduğu inorganik polimerlerdir. Zincirler arası güçler zayıf olduğundan gerilme sırasında kristallenme olmaz ve stabil bir yapı söz konusudur. Çoğu silikon kauçuk ampirik formülü  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  olan tekrar ünitesine sahiptir ve polidimetilsiloksan olarak adlandırılır (Şekil 2.11). Silikon kauçuklar genellikle siklik oligomerlerden doğrusal makromoleküllere polimerize edilir. Vulkanizasyon, oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilebilir. Oda sıcaklığında vulkanizasyon, çapraz bağlama maddesi (örneğin orto-silikon asit eter) veya hava ile meydana gelir. Yüksek sıcaklıklar için vulkanizasyon peroksitleri kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda vulkanize edilen silikon kauçuğun molar kütlesi (300000-1000000 g/mol), oda sıcaklığında vulkanizasyon ile elde edilene göre (10000-100000 g/mol) daha yüksektir.



**Şekil 2.11** Polidimetilsiloksan'ın kimyasal yapısı.

Polisiloksanların katalizör yardımıyla kondenzasyona uğramaları sonucu düz zincirli polimerler elde edilir. Bu şekilde elde edilen polimer zincirleri Q harfi ile tanımlanır.

Bağlı olan organik gruplar ise baş harfleri ile tanımlanmaktadır. Metil silikonlar MQ, vinil metil silikonlar VMQ, fenil metil silikonlar PMQ, flor metil silikonlar ise FMQ harfleri ile tanımlanırlar.

**Çizelge 2.6 : Pendant grup yapısına göre silikon kauçuklar.**

	Pendant Grup	Kauçuk Türü
Metil	CH <sub>3</sub>	MQ
Fenil	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	PMQ
Vinil	CH <sub>2</sub> =CH	VMQ
Vinil fenil	CH <sub>2</sub> =CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	PVMQ
Trifloropropil	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	FMQ
Vinil trifloropropil	CH <sub>2</sub> =CH CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	FMVQ

VMQ kauçuklarda bazı metil grupları (<%0,5) vinil grupları ile değiştirilir. Bu durum vulkanizasyonu kolaylaştırır ve kauçuğun deformasyonunu azaltır. PMQ ve PVMQ kauçukları, metil grupları yerine fenil gruplarına (%5 ... 10) sahiptir. Bu, silikon kauçukların özelliklerini düşük sıcaklıklarda iyileştirir. Florosilikonlar (FMQ ve FMVQ) ise diğer silikon kauçuklardan daha iyi solvent direncine sahiptir.

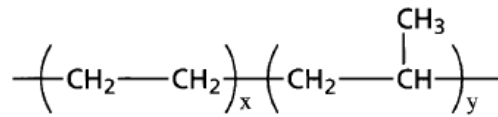
Silikon kauçuklarda diğer elastomerlerin çoğundan farklı olarak ana omurgada karbon bulunmaz. Vulkanizat oluşumu için ağırlıklı olarak üç reaksiyon tipi kullanılır. Bunlar peroksit kaynaklı serbest radikal vulkanizasyonu, hidrosililasyon ilaveli kürlenme ve yoğunlaştırma kürlenmedir. Silikonlar ayrıca serbest radikaller üretmek veya ışıkla başlatılan reaksiyonları indüklemek için radyasyon kullanılarak çapraz bağlanabilmektedir [15]. Saf silikon kauçuğun mekanik özellikleri oldukça zayıf olduğu için silika gibi takviye dolgu maddeleri kullanılmalıdır. Örneğin, saf silikon kauçuğun gerilme mukavemeti, diğer kauçuklarınkinden daha kötüdür. Ancak silikon kauçuğun mekanik özellikleri yüksek sıcaklıklarda diğer kauçuklarda olduğu kadar zayıflamaz.

Silikon kauçuklar UV, ozon ve dış etkenlere karşı mükemmel dayanıklılığa sahiptir, çok iyi dielektrik özellikler gösterir, zor yanar, kolay boyanabilir ve fizyolojik bakımdan zararsızdır [18, 19]. Ayrıca uzun ömürlüdür, iyi bir yalıtıcıdır, düşük ve yüksek ısılarda üstün dayanıklılık gösterir ve su itici özelliğe sahiptir [20].

Kablolar, buji başlıkları, radyatör hortumları, fırın contaları, bebek emzikleri ve gaz maskeleri gibi ürünler kullanım alanlarına örnektir.

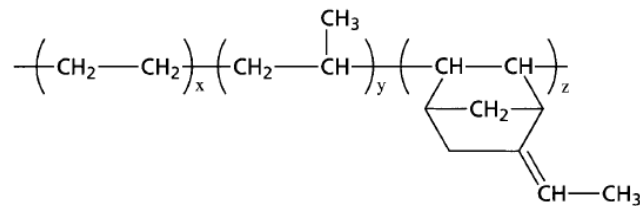
### 2.2.2.8 Etilen-propilen kauçuk (EPM/EPDM)

EPM (etilen-propilen monomeri) kauçukta çift bağ yoktur, yani tamamen doymuş bir yapıdadır. Etilen-propilen kauçuklar çoğunlukla Ziegler-Natta tipi katalizörlerle çözelti polimerizasyonu ile üretilir. Ozona ve oksijene karşı çok iyi dayanım göstermekle birlikte çift bağ içeren diğer kauçuklarla karıştırılamazlar. Ayrıca kimyasallara iyi dayanım gösterirler, düşük yoğunluğa sahiptirler ve düşük sıcaklıklarda iyi elastik özellik gösterirler. Yüksek dolgu ve yağ alabilme özelliği ile ekonomik karışımlar oluşturulması mümkündür. EPM kauçuklar, ana zincirde doymamışlık olmadığından kükürt ile vulkanize edilemez. EPM, peroksitler veya radyasyonla kürlenebilir.



Şekil 2.12 EPM'nin kimyasal yapısı.

EPDM (etilen-propilen-dien monomeri), ana zincirde etilen ve propilen birimleri içeren, polar olmayan hidrokarbon bazlı bir elastomerdır [17]. EPDM, etilen ve propilenin yanına bir dien molekülünün gelmesiyle oluşan bir kauçuk türüdür. Dien molekülünün varlığı nedeniyle EPDM terpolimeri kükürt ve kükürt verici kimyasallar ile ve ayrıca reçine kürleri ve radyasyon ile vulkanize edilebilir. EPDM elastomerlerinin vulkanizatları ozon, oksijen ve hava koşullarına karşı son derece dayanıklıdır. Öte yandan iyi bir ısı direncine sahiptirler (uygulamaları 148-176°C'ye kadar çıkabilir). Ayrıca -50°C'de bile kullanılabilirler. Sulu ve konsantre asitler ile alkalilere karşı dayanıklılık gösterirler. Bu polimerler, yüksek dolgu maddesi ve plastikleştirici yüklemesine iyi yanıt vererek ekonomik ve kolay işlenebilir karışımlar sağlar. Yüksek çekme ve yırtılma ile iyileştirilmiş alev geciktirme özellikleri ve mükemmel aşınma direnci gösterebilirler [21].



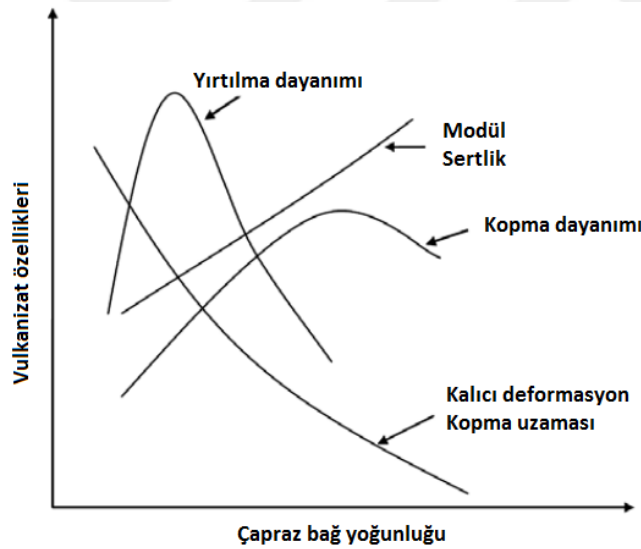
Şekil 2.13 EPDM'in kimyasal yapısı.

EPDM kauçukları otomobil endüstrisinde, kablo yalıtımında, enerji santrallerinde, plastik modifikasyonda, hava şartlarından korunmada, konveyör bant üretiminde, çatı sistemi uygulamalarında ve elektrik endüstrisinde kullanılmaktadır [17]. Düşük yoğunluklu oldukları için hafif malzeme üretiminde kullanılabilirler.

## 2.3 Temel Kauçuk Bileşenleri

### 2.3.1 Vulkanizasyon Sistemi

Vulkanizasyon veya çapraz bağlama (kürleme), kauçuğu vulkanize edici maddeler yardımıyla daha dayanıklı malzemelere dönüştüren kimyasal bir reaksiyondur. Vulkanizasyon ile ısı veya çözücülerin bir kauçuk bileşiğinin özellikleri üzerindeki etkileri azaltılır ve gelişmiş mekanik özellikler elde edilir. Vulkanize edilmemiş kauçuk genellikle çok güçlü değildir, bir deformasyondan sonra şeklini korumaz ve çok yapışkan olabilir [3, 22]. Şekil 2.14'te vulkanizat özellikleri, çapraz bağlanma yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.14 Çapraz bağ yoğunluğu ile vulkanizat özellikleri arasındaki ilişki [23].

Vulkanizasyon sırasında aşağıdaki değişiklikler meydana gelir:

- Kauçuk moleküllerin uzun zincirleri, üç boyutlu yapılar oluşturmak için vulkanizasyon maddesiyle reaksiyona girerek çapraz bağlanır. Bu reaksiyon yumuşak ve zayıf plastik benzeri malzemeyi güçlü bir elastik ürüne dönüştürür.
- Kauçuk yapışkanlığını kaybeder, çözücülerde çözünmez hale gelir ve normalde ısı, ışık ve eskime süreçlerinin neden olduğu bozulmaya karşı direnç kazanır.

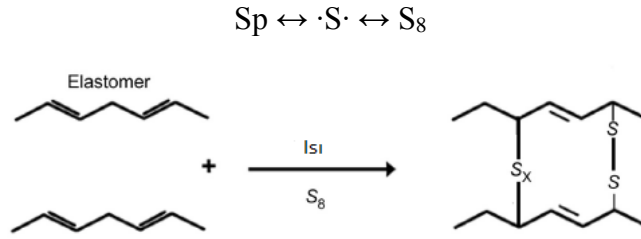
Vulkanizasyon işlemi sonrasında yüksek plastik özellikler yerini yüksek elastik özelliklere bırakır ve böylece malzeme boyutsal olarak daha kararlı bir hale dönüşür. Vulkanizasyon, ham maddeyi kauçuk-elastik nihai ürüne dönüştürme işlemi olduğundan, sertlik ve elastiklik gibi nihai özellikler vulkanizasyonun seyrine bağlıdır. Çapraz bağ oluşumu için vulkanize edici ajanlar gereklidir. Bu vulkanize edici ajanlar çoğunlukla sülfür ve bazen diğer özel vulkanizasyon ajanları veya yüksek enerjili radyasyondur [24, 25]. Kükürt vulkanizasyon sistemlerinde aktivatör ve hızlandırıcılar kullanılmalıdır. Kauçuk endüstrisinde kükürt, çözünmeyen kükürt ve peroksit olmak üzere üç vulkanize edici ajan yaygın kullanım alanı bulmaktadır.

Çapraz bağlamanın diğer yolları reçine kütleme, metal oksit kütleme, ultraviyole kütleme ve radyasyon kütlemedir. IIR vulkanizasyonu için fenolik reçineler kullanılır. Reçine ile kürlenmiş butil vulkanizatlar mükemmel ısı direncine sahiptir. Polikloropren (neopren) kauçuk ise metal oksitlerle vulkanize edilir. Formülasyonlarda genel olarak 5 phr çinko oksit ve 4 phr magnezyum oksit kullanılır. Etilen tiyoüre, metal oksit kütleme için hızlandırıcı olarak kullanılır [16]. Ayrıca selenyum, dikükürt diklorür ( $S_2Cl_2$ ), tellür, nitro bileşikleri gibi maddelerin de kauçuğu vulkanize ettiği bulunmuştur.  $S_2Cl_2$  kullanılarak soğuk vulkanizasyon olarak bilinen oda sıcaklığında vulkanizasyon gerçekleştirilir. Vulkanizasyon işlemi preslerde özel ısıtıcılı sistemlere sahip kalıplar, mikrodalga fırın ve otoklav ile yapılabilmektedir.

### **2.3.1.1 Kükürt vulkanizasyonu**

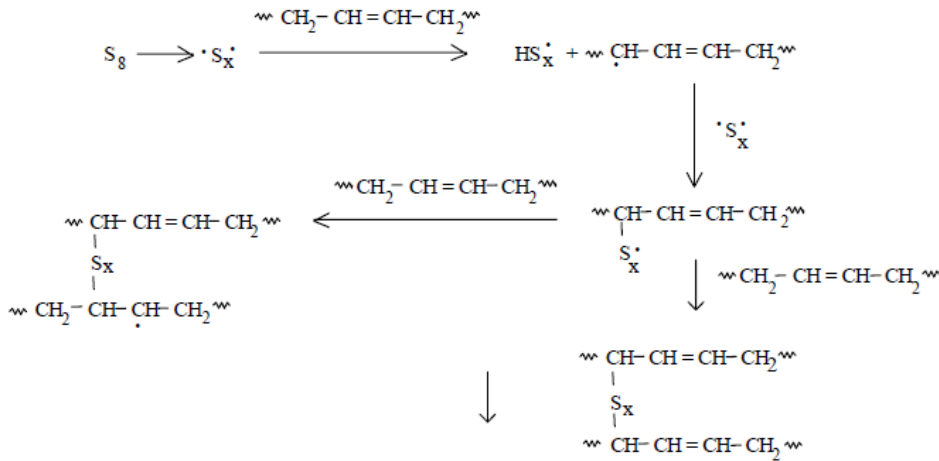
Kükürt, doymamış kauçuklar için kullanılan en eski vulkanizasyon ajanıdır. Kauçuk makromoleküllerde oluşan etkili ve hızlı çapraz bağlar yalnızca hızlandırıcılar ve aktivatörlerin varlığında gerçekleşir. Bunlar eksik ise kükürt kauçuklarla çok yavaş reaksiyona girer ve kükürt çapraz bağları biçiminde değil, yan döngüsel yapılar biçiminde kauçuklara bağlanır. Bu bileşenlerin her ikisi de vulkanizasyonun kinetik parametrelerini (sıcaklık ve zaman) etkiler ve vulkanize karışımların kavrulma süresini ve optimum vulkanizat ağınnın oluşturulması için gerekli olan sülfür içeriğini etkiler. Mevcut hızlandırıcıların türü ile içeriği ve ayrıca kauçuk hamurlarındaki hızlandırıcı/kükürt oranı, vulkanizatların nihai özelliklerini (esas olarak termo-oksidatif kararlılıklarını ve bazı gerilme ve dinamik özelliklerini) etkiler.

Kükürt, iki veya daha fazla polimer zinciri arasında çapraz bağlar oluşturmak için doymamış kısımlarla kimyasal olarak reaksiyona girerek, boyutsal olarak daha kararlı ve ısıya daha dirençli ürün ortaya çıkmasını sağlar. Bu oldukça karmaşık bir reaksiyondur ve kükürt halkasının ( $S_8$ ) kırılması için aktivatörleri ve kükürtten çift bağa çapraz bağlanmayı kolaylaştıran kükürt ara maddelerinin oluşumu için ise hızlandırıcıları içerir [3, 22]. Kükürt ile vulkanizasyon kükürdün normal kükürt ( $S_8$ ) ve plastik kükürt ( $S_p$ ) olarak bilinen iki allotropu ile yapılabilir.



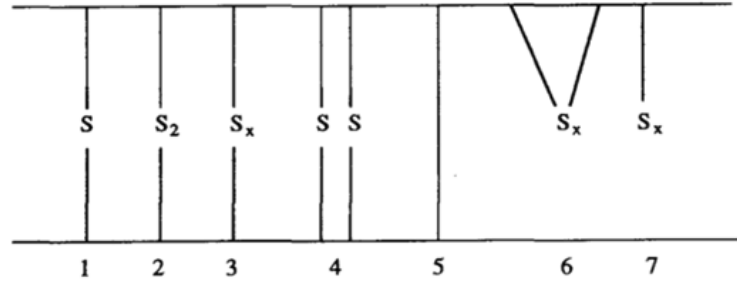
**Şekil 2.15** Kükürt vulkanizasyonunun şematik gösterimi [16].

Elementel kükürt, normal sıcaklıkta siklik sekiz atoma sahiptir. Bu moleküllerde S-S bağının ortalama enerjisi yaklaşık  $252 \text{ kJ.mol}^{-1}$ 'dir. Hızlandırıcı ve aktivatörlerin varlığında kükürt parçaları oluşur. Bunlar, reaktif kauçuk grupları ile reaksiyona girer ve şekilde gösterilen çapraz bağlar oluşur.



**Şekil 2.16** Kükürt ile çapraz bağlanma reaksiyonu.

En çok kullanılan kükürt vulkanizasyonunda, diğer katkı maddelerinin, özellikle kullanılan hızlandırıcıların cins ve miktarına bağlı olarak farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşabilmektedir. Vulkanize kauçuğun özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır.

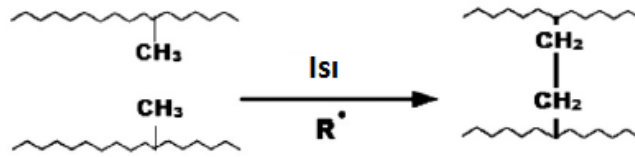


**Şekil 2.17** Kükürt ile farklı çapraz bağlanma şekilleri (1: monosülfür; 2: disülfür; 3: polisülfür; 4:  $x \geq 3$  komşu bağ yapısı; 5: C-C bağı; 6: zincir modifikasyonu, siklik sülfür yapısı; 7: kükürt zincirleri).

Genel olarak vulkanizasyon, kükürt ile polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma reaksiyonudur ve R-S-R tipinde bir bağ yapısı söz konusudur.

### 2.3.1.2 Peroksit vulkanizasyonu

Doymuş kauçuklar kükürt ve hızlandırıcılar ile çapraz bağlanamaz. Bu kauçukların vulkanizasyonu için organik peroksitler gereklidir. Peroksitler parçalandığında, polimer zincirleri üzerinde serbest radikaller oluşur ve bu zincirler daha sonra Şekil 2.18'de gösterildiği gibi çapraz bağlar oluşturmak için birleşebilir.



**Şekil 2.18** Peroksit vulkanizasyonu mekanizmasının şematik gösterimi [16].

Bu tür çapraz bağlar yalnızca karbondan karbona bağları içerir ve oldukça karardır. Ayrıca gama radyasyonu ve X-radyasyonu tarafından oluşturulurlar [26].

Peroksitli çapraz bağlayıcılar genellikle R-O-O-R yapısındadır. Serbest radikallerin üretimi, peroksit çapraz bağlanması için itici güçtür [9]. Peroksit polimer zincirlerine girmez, polimer yapısında bulunan en düşük güçteki hidrojeni alır ve komşu polimer zincirleriyle C-C bağları oluşturan radikaller üretir. Diasil peroksitler, dialkil peroksitler ve peresterler kullanılabilir. Dialkil peroksitler ve t-bütil perbenzoat etkili çapraz bağlanma sağlar. Di-t-bütil peroksit ve dikümil peroksit iyi vulkanizatlar verir, ancak di-t-bütil peroksit çok uçucudur. Dikümil peroksit yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak vulkanizatları, vulkanizasyon işleminin bir yan ürünü olan asetofenon kokusuna sahiptir [22].



Vulkanizasyon için gereken süreyi önemli ölçüde azaltırlar ve ayrıca kauçuk karışımlarında vulkanizasyon sıcaklığını ve kükürt içeriğini düşürmeye izin verirler. Vulkanizatların özelliklerini, özellikle de yaşlanma direncini olumlu yönde etkilerler. Aynı zamanda ön vulkanizasyon ve eski haline dönme olasılığı ile kauçuk ürünlerin yüzeyinde kükürt çiçeklenme olasılığını azaltırlar.

Hızlandırıcılar, hem bir kauçuk bileşiğindeki kükürt çapraz bağlanma oranını hem de çapraz bağ yoğunluğunu arttıran ürünlerdir. Vulkanizasyon sırasında kükürdü kauçuk zinciri üzerindeki uygun olan noktalara taşırlar ve reaksiyon hızı ile verimini arttırlar. Aktivatör kullanımı ile hızlandırıcıların işlevleri artırılabilir [27]. Diğer yandan bu ajanlar, optimum vulkanizat özelliklerine ulaşmak için gerekli olan kükürt içeriğini düşürürler [28]. Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak sağlanan vulkanizasyon sistemlerinde kauçuk ürünün ısı dayanımı ile dinamik ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır.

Hızlandırıcılar işlevsel olarak birincil ve ikincil hızlandırıcılar olarak ikiye ayrılırlar. Birincil hızlandırıcılar merkaptobazlıdır ve daha düşük çapraz bağ yoğunluğu vermesine rağmen scorch (ön pişme) güvenliğini arttırlar. Sülfenamidler ve tiyazoller bu gruba örnektir. İkincil hızlandırıcılar ise birincil olanlarla birlikte hamur karışımında genellikle daha az miktarda kullanılırlar. Tiuramlar, ditiyokarbamatlar, guanidinler ve ditiyofosfatlar bu gruba örnektir [23]. İkincil hızlandırıcılar, birincil hızlandırıcılara eklendiğinde, vulkanizasyon oranını ve çapraz bağlanma derecesini artırırlar. Bazı hızlandırıcılar kendi kimyasal yapılarından kükürt sağlayabilir. Böylelikle reçetede elementel kükürt ihtiyacı azaltılabilir veya ortadan kaldırılabılır. Bu nedenle bunlar kükürt donörleri olarak adlandırılırlar (örneğin tetrametiltiuram disülfür (TMTD)) [29].

Teknik uygulamada, hızlandırıcılar genellikle vulkanizasyon sürecindeki etkinliklerine göre değerlendirilir. Bu kritere göre şu şekilde gruplandırılabilirler:

- Yavaş (guanidinler, bazı aldehidaminler)
- Hızlı (tiyazoller)
- Çok hızlı (tiuramlar)
- Ultra hızlı hızlandırıcılar (ditiyokarbamatlar, ksantatlar)

Hızlandırıcı türlerinin özellikleri Çizelge 2.7’de karşılaştırılmıştır.

**Çizelge 2.7 : Hızlandırıcı türlerinin özellikleri.**

Hızlandırıcı Türü	Ön pişme (scorch) güvenliği	Vulkanizasyonu hızlandırma etkisi	Çapraz bağ uzunluğu	Örnek*
Hiçbiri	-	Çok yavaş	Uzun değil	-
Guanidinler	Orta	Orta	Orta-uzun	DPG DOTG
Merkaptobenzotiyazoller	Orta	Orta	Orta	MBT ZMBT
Sülfenamidler	Uzun	Hızlı	Kısa-orta	TBBS CBS
Tiuramlar	Kısa	Çok hızlı	Kısa	TMTD TMTM
Ditiyokarbamatlar	En az	Çok hızlı	Kısa	ZDEC ZDMC

\*DPG:Difenilguanidin, DOTG:1,3-Di-o-tolilguanidin, MBT:Merkaptobenzotiyazol, ZMBT:Çinko-2-merkaptobenzotiyazol, TBBS:N-tert-bütül-2-benzotiyazolülfenamid, CBS:N-sikloheksil-2-benzotiyazolülfenamid, TMTD:Tetrametil tiuram disülfür, TMTM:Tetrametil tiuram monosülfür, ZDEC:Çinko dietil ditiokarbamat, ZDMC:Çinko dimetil ditiokarbamat

### 2.3.1.5 Vulkanizasyonu geciktirici maddeler

Vulkanizasyonu geciktirerek erken kavrumayı engelleyen ve süreç işlemlerine süre tanıyan maddelerdir. Bir bileşiğin indüksiyon süresi ve ön pişme (scorch) güvenliği, bir geciktirici ilave edilerek geliştirilebilir. Benzoik asit ve salisilik asit gibi genellikle asidik olan geciktiriciler hızlandırıcıların aktivitesini etkiler ve ön pişmeyi geciktirir. N-sikloheksiltiyofalimid kauçuk endüstrisinde kullanılan en büyük tonajlı geciktiricidir.

İstenilen ön pişme (scorch) güvenliğini sağlamak için kullanılan geciktiriciler genelde asidik katkılardır. Benzoik asit, salisilik asit, ftalik anhidrid gibi maddeler, hızlandırıcıların aktivitesine müdahale eder ve ön pişmeyi geciktirirler. Bununla birlikte, vulkanizasyon hızını da düşürürler [30].

### 2.3.2 Dolgu Maddeleri

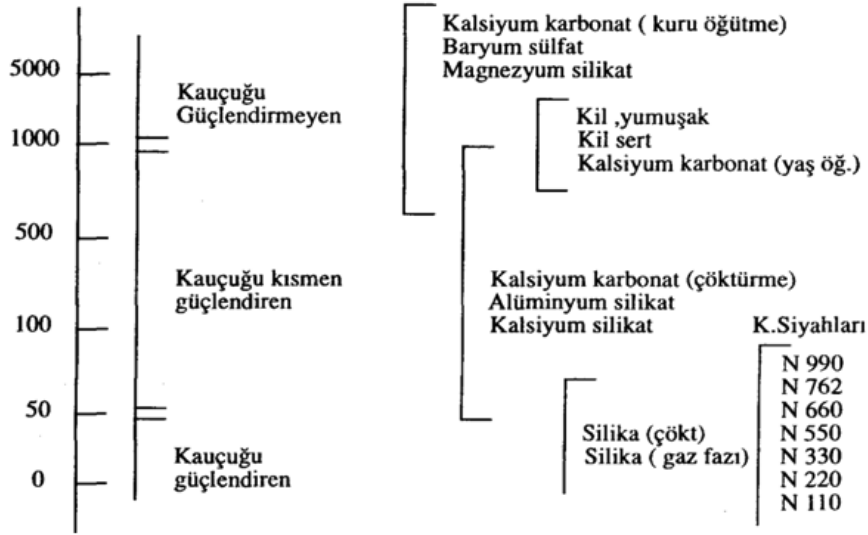
Kauçuk hamuru içine kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenme özelliğinin geliştirilmesi, ekonomik karışımlar oluşturulması ve renklendirilmesi amacıyla katılan tanecik büyüklüğünde maddelerdir. Çekme dayanımı ve aşınma direnci gibi malzeme özellikleri geliştirmek için kauçuk formülasyonlarına karbon siyahı, kil ve silika gibi dolgu maddeleri veya takviye yardımcıları eklenir. Dolgu ilavesi,

vulkanize edilen kauçuğun sertliğini artırır [3]. Takviye edici ve takviye edici olmayan dolgular olmak üzere iki tip dolgu maddesi vardır. Takviye edici türde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerinde güçlendirici etkiler yapar. Karbon siyahı genellikle takviye edici dolgu maddesi olarak kullanılır. Çoğu kauçuğun siyah olmasının nedeni de budur. Takviye edici dolgular vulkanizatların mekanik özelliklerini ve viskoelastik davranışını önemli ölçüde etkiler. Bu değişiklikler, kauçuk ve dolgu yüzeyi arasındaki etkileşimler nedeniyle dolgu yüzeyinin yakınına yerleştirilen kauçuk zincirlerinin yoğunluk, konfigürasyon ve dinamiklerindeki değişikliklerle yakından ilgilidir [31]. Kalsiyum karbonat, takviye edici olmayan dolgu maddesine bir örnektir. Takviye edici türde olmayan dolgu maddeleri genellikle formülasyonu ucuzlatmakta ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır.

**Çizelge 2.8 :** Kauçuk endüstrisinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin yoğunlukları.

<b>Dolgu Maddesi</b>	<b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Karbon siyahı	1,8
Silika	2,0
Kalsiyum karbonat	2,7
Kaolin	2,6
Barit	4,4
Talk	2,7
Magnezyum karbonat	2,2
Alüminyum hidroksit	2,4

Dolgu maddesinin tanecik büyüklüğü azaldıkça, kauçuğu güçlendirme etkisi artmaktadır.



Şekil 2.19 Kauçuk yapısına giren bazı dolgu maddelerinin tanecik büyüklüğü ve güçlendirme özellikleri.

### 2.3.2.1 Karbon siyahı

Karbon siyahı, kauçuk endüstrisinin en önemli ve yaygın kullanılan ham maddesi olarak kauçuğun ardından ikinci sıradadır. Karbon siyahı, üzüm benzeri bir agrega içindeki oldukça küçük parçacıklardan (yaklaşık 10 ila 300 nm) oluşur. Fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olmak üzere üç türü vardır. Kauçuk endüstrisinin kullandığı temel karbon siyahı fırın siyahıdır. Fırın siyahları, esas olarak ön ısıtmadan geçen hidrokarbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200-1600°C sıcaklıkta yakılması ile elde edilir. En bilinen türleri ISAF (N220), HAF (N330), FEF (N550), GPF (N660), SAF (N110) ve SVF (N762)'dir.

Kauçukta kullanılan karbon siyahları için standart bir sınıflandırma sistemi ASTM D 1765'te verilmektedir. Bu ASTM kodundaki N harfinden sonraki sayılar, partikül boyutuyla ilgilidir, ancak yapı ile ilgili değildir. Örneğin, çok küçük bir partikül boyutuna (bu nedenle oldukça takviye edici) ve oldukça yüksek bir yapıya sahip bir sınıf olan N110, bir petrol fırın siyahı tipidir. Termal siyah tipe bir örnek N990'dır. Büyük bir partikül boyutuna ve düşük bir yapıya sahiptir ve çok daha düşük bir takviye seviyesi ile daha yüksek bir esneklik sağlar [3]. ASTM sınıflandırmasının benimsenmesinden önce, parçacık boyutu aralığını ve yapı seviyesini belirtmek için harf isimleri kullanılmıştır. Mevcut ASTM tanımlamasının yanı sıra önceki bazı örnekler Çizelge 2.9'da listelenmiştir.

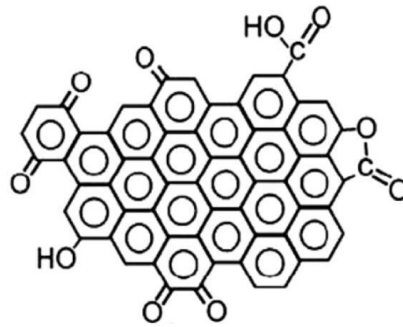
**Çizelge 2.9 :** Mevcut ve önceki karbon siyahı isimlendirmeleri.

ASTM D1765	Eski İsim
N110	SAF (super-abrasion furnace)
N220	ISAF (intermediate super-abrasion furnace)
N330	HAF (high-abrasion furnace)
N358	SPF (super-processing furnace)
N660	GRF (general purpose furnace)
N762	SRF (semireinforcing furnace)

**Çizelge 2.10 :** Farklı CB türlerinin özellik tablosu.

ÖZELLİK	N110	N220	N330	N550	N660	N762
İyod adsorpsiyonu (mg/g)	151	121	82	43	36	30
VTAB no (m <sup>2</sup> /g)	128	111	83	43	37	32
N yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	145	115	82	42	35	29
DBP adsorpsiyonu (m <sup>2</sup> /g)	114	114	102	121	90	65
Uçucu madde (% max)	2,0	1,8	1,2	1,2	1,2	1,2
Kül (% max)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Nem	1,2	1,2	1,0	0,8	0,8	0,8

Karbon siyahı partikül boyutundaki azalma (toplam yüzey alanı/hacim oranında artış) kürlenmiş vulkanizatın gerilme mukavemetini artırır. Çok ince partikül boyutunun yeterince dağılması zordur ve dispersiyon elde edildiğinde yüksek bir güçlendirme sağlar. Büyük tane boyutlu siyahlar kolaylıkla tamamen dağılsalar da takviye sağlamazlar. Karbon siyahı aynı zamanda güçlü bir UV emicidir ve kauçuğu güneş ışığına karşı koruma özelliği kazandırır [3]. Bu durum özellikle doğal kauçuk ve SBR gibi doymamış kauçuklar için önemlidir.



**Şekil 2.20** Karbon siyahının kimyasal yapısı [32].

Karbon siyahları, kauçuk hamur karışımlarında istenen ürün özellikleri göz önünde bulundurularak ve tanecik büyüklüğü ile yüzey alanı da dikkate alınarak kullanılmaktadır. Günümüzde kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan fırın siyahları Çizelge 2.11’de verilmiştir.

**Çizelge 2.11 :** ASTM D 1765’e göre fırın siyahlarının sınıflandırılması ve en yaygın kullanılan fırın siyahları.

<b>İsim</b>	<b>ASTM Tanımı</b>	<b>Özelliği</b>	<b>Yüzey Alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tanecik Büyüklüğü (nm)</b>
SAF (Super abrasion furnace)	N110	Üstün aşınma fırın siyahı	11-19	121-150
ISAF (Intermediate super abrasion furnace)	N220	Orta üstün aşınma fırın siyahı	20-25	100-120
HAF (High abrasion furnace)	N330	Yüksek aşınma fırın siyahı	26-30	70-99
FEF (Fast extrusion furnace)	N550	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı	40-48	40-49
GPF (General purpose furnace)	N660	Genel amaçlı fırın siyahı	49-60	33-39
MT (Semi-reinforcing furnace)	N990	Yarı kuvvetlendirici fırın siyahı	250-350	<10

### 2.3.2.2 Silika

Silika, kauçuk formülasyonlarında 20. yüzyılın başından beri kullanılmaktadır [33]. Karbon siyahından sonra ikinci yaygın olarak kullanılan takviye dolgu maddesi silikadır. Karbon siyahı kadar küçük tanecik büyüklüğüne ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Bu sebeple silikalar karbon siyahlarından sonra en iyi kuvvetlendirici etkiye sahiptirler. Kauçuk karışımına silika eklenmesi kopma, aşınma ve yırtılma kuvvetlerinde artış, ısı oluşumunda azalma ve otomobil lastiği gibi çok

komponentli ürünlerde karışım tutunmasında artış gibi avantajlar sağlar. Partikül boyutları genel olarak 10-40 µm aralığındadır. Silika, kimyasal olarak bağlı %25 su içeriğine ve ilave %4-6 oranında adsorbe edilmiş suya sahiptir. Silika yüzeyi güçlü bir şekilde kutupsaldır ve hidroksil grupları silika parçacıklarının yüzeyine bağlanır.

Son zamanlarda karbon siyahının aksine silika daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek kayıp faktörü (daha iyi kavrama için uygundur) ve daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük kayıp faktörü ile lastik hizmet gerilmeleri (daha az yuvarlanma direnci için uygundur) nedeniyle lastik teknolojisi alanında büyük ilgi çekmektedir [3]. Silika, yuvarlanma direncinde %20'ye varan bir düşüşe ve dolayısıyla yakıt tüketiminde ve çevre kirliliğinde bir azalmaya neden olabilmektedir. Lastik hamurlarında karbon siyahının tamamını veya bir kısmını silika ile değiştirmenin arkasındaki motivasyon, daha iyi bir performans elde etmek için dolgu-polimer etkileşimlerini silika yüzey modifikasyonu ile değiştirme olasılığıdır. Takviye dolgu maddelerinin yüzey modifikasyonu, dolgu-dolgu ve dolgu-polimer etkileşimlerini değiştirmektedir. Bu bağlamda, vulkanizatların dinamik-mekanik davranışı farklı koşullar altında kontrol edilebilmektedir. Silika yüzeyi, hidrojen bağlarının oluşumu yoluyla parçacıklar arasında çok güçlü bir çekim oluşturan birkaç hidroksil grubuna sahiptir. Bu nedenle, silika yüzey özellikleri, genel kauçuksu matriste zayıf dispersiyona neden olur ve bu nedenle kauçukların vulkanizasyon kinetiğine müdahale eder. Polimerik matriste dolgu partiküllerinin uygun şekilde dağılması ve iki faz arasındaki güçlü etkileşim, temel takviye gereksinimleridir. Karbon siyahı ile karşılaştırıldığında, silika kauçuk matris ile daha az etkileşir ve bu nedenle silika yüzey modifikasyonu önemlidir. Tek ve/veya çift işlevli silanların silika yüzeyine bağlanması, daha düşük bir yüzey enerjisi ve kauçuklarla uyumluluk yaratarak, silika parçacıklarının aglomerasyonunu büyük ölçüde önler. Bis (3-trietoksisililpropil) tetrasülfid (TESPT) gibi iki işlevli silanlar, iki faz arasındaki gerilim transferini arttırmak ve kauçuk karışımlarının mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerini geliştirmek için silika ve kauçuğa kimyasal olarak bağlanır [31].

### **2.3.2.3 Diğer dolgular**

Takviye edici özellikteki dolgular dışında kaolen kısmi güçlendirici etkisi olan ve kalsiyum karbonat (tebeşir veya kireç taşı olarak da bilinir) ise güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddelerinden en çok kullanılanlardır. Kısmen güçlendirme

özelliğine sahip olan kaolen kopma mukavemeti, sertlik ve aşınma değerlerini belirli bir dereceye kadar etkiler. Kauçuk endüstrisinde sert ve yumuşak kaolen olmak üzere iki tür kaolen kullanılmaktadır. Kalsiyum karbonat ise herhangi bir güçlendirme özelliğine sahip olmayıp maliyeti düşürmek amacıyla kullanılmaktadır [29]. Çöktürme yöntemiyle elde edilen kalsiyum karbonatların tanecik boyutu 100 nm'ye kadar düşürülebilmektedir.

Bunların dışında kullanılan mevcut diğer dolgu maddeleri alüminyum hidroksit, kömür tozu, odun özü, silikatlar ve talktır [3]. Bu çalışmada kullanılan POSS, nanokil ve haloysit nanodolgunları Bölüm 2.5'te detaylı olarak açıklanmıştır.

### 2.3.3 Diğer Bileşenler

#### 2.3.3.1 Yaşlanma önleyiciler

Kauçuk malzemeler zaman içinde ozon, ısı, ışık, mekanik deformasyon, radyasyon ve ağır metal oksidasyonu gibi etkiler sonucunda kısmen ya da tamamen ve geri dönüşü olmayan bozulmalara uğrayabilmektedir. Çatlama, kırılma ve sertleşme gibi şekillerde olabilecek bu bozulmalar yüzey görünümünü bozmakta ve mekanik özelliklerde düşüşe neden olmaktadır. Bu gibi durumların oluşmaması için kauçuk reçetesine genellikle 1 ile 4 phr arasında yaşlanma önleyiciler katılmaktadır [19]. Kauçuk hamur karışımlarına oksidasyona karşı yaşlanmayı önlemek amacıyla **antioksidan**, ozonun etkisinden kaynaklanan yaşlanmaya karşı ise **antiozonant** katkı maddeleri eklenmektedir.

**Antioksidan:** Oksijene maruz kalan polimer zincirlerinde değişiklikler meydana gelmekte ve bu nedenle ürünün çalışma performansı olumsuz etkilenmektedir [29]. Kauçukların ana zincirlerinde doymamış bağ bulunması kükürt ile vulkanizasyonu sağlar, fakat oksijene dayanımı azaltır. Antioksidanlar, doğal ve sentetik kauçukların vulkanizasyon sonrası dış etkenlere karşı korunmasını sağlamak amacıyla kauçuk karışımına katılan kimyasallardır ve kauçuk ürünleri bozulmadan korumak için gereklidir [34]. Antioksidanlar renk bozma ve lekeleme yapmamalı, uçucu olmamalı, erimemeli ve kauçuk karışımına uyumlu olmalıdır. Bu amaçla genellikle keton aminler, fenoller, fenil aminler, imidazoller ve parafenilen aminler kullanılmaktadır. Genel olarak, en uygun ve etkili yol, aromatik aminler ve fenoller gibi ticari antioksidanları kauçuk malzemelere eklemektir [35].

**Çizelge 2.12 :** Yaygın kullanılan amin bazlı ve fenolik bazlı antioksidanlar [16].

Kimyasal sınıf	Kimyasal isim	Kısaltma
<b>Amin-bazlı antioksidanlar (renklendiren antioksidanlar)</b>		
Dihidrokinolinler	2,2,4-Trimetil-1,2 dihidrokinolin	TMQ
	6-Etoksi-2,2,4-trimetil-1,2 dihidrokinolin	ETMQ
Naftilaminler	Fenil- $\alpha$ -naftilamin	PAN
	Fenil- $\beta$ -naftilamin	PBN
<b>Fenol-bazlı antioksidanlar (renklendirmeyen)</b>		
Monofenoller	Stirenli fenol	SPH
	2,6-Di- <i>t</i> -bütil hidroksil toluen	BHT
Bisfenoller	2,2'-Metilen-bis-(4-metil-6- <i>tert</i> .bütilfenol)	BPH

**Antiozonant:** Kauçuk malzemelerde ozon etkisi ile hızlı bir yaşlanma söz konusu olabilmektedir. Ozon, kauçuk esaslı malzemeleri oksijenden daha hızlı bozmakta ve etkisi malzeme yüzeyinde doğrudan gözlenmektedir. Antiozonantların kullanılmasıyla kauçuk malzemenin ozon kaynaklı bozulmasında belirgin bir iyileşme sağlanır. N,N-süstitüe p-fenilendiaminler (PPD), dien kauçuğu için en yaygın kullanılan antidegradant ve antiozonant ajanlardır [36].

**Çizelge 2.13 :** Antiozonantların farklı türleri [16].

Kimyasal sınıf	Kimyasal isim	Kısaltma
<b>Amin-bazlı antioksidanlar (renklendiren antioksidanlar)</b>		
Parafenilendiaminler	<i>N</i> -(1,3-Dimetilbütil)- <i>N'</i> -fenil-p-fenilendiamin	6PPD
	<i>N</i> , <i>N'</i> -Difenil-p-fenilendiamin	DPPD
	<i>N</i> -Isopropil- <i>N'</i> -fenil-p-fenilendiamin	IPPD
<b>Fenol-bazlı antioksidanlar (renklendirmeyen)</b>		
Monofenoller	Stirenli fenol	SPH
Diğer sınıf	Parafin wax	

### 2.3.3.2 Yumuşatıcılar (plastikleştiriciler)

Yağlar ve diğer kaygan malzemelere plastikleştiriciler denir. ASTM D 1566, bunları “bir polimerik malzemenin deforme olabilirliliğini artırmak için kullanılan malzeme” olarak tanımlar. Düşük seviyelerdeki işlevleri, dolgu maddelerinin dağılmasına yardımcı olmaktır. Daha yüksek miktarlarda, kürlenmemiş karışım viskozitesini düşürürler, genellikle daha düşük hamur maliyeti, daha az vulkanizat sertliği ve bazı durumlarda artan düşük sıcaklık esnekliği sağlarlar. Ayrıca, kürlenmemiş bileşiği daha az elastik hale getirerek ve viskozite ile sürtünmeyi azaltarak kalıplamadaki akışı iyileştirirler [3].

Yumuşatıcılar, kauçuk ve dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığında karışımın viskozitesini düşürür ve karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Dolgu maddelerinin ve diğer katkı maddelerinin karışım içinde kolay ve homojen dağılımını sağlar. Karışımın akışkanlığını arttırarak işlenmeyi kolaylaştırır. Kimyasal ve fiziksel yumuşatıcılar olarak iki gruba ayrılırlar.

Kauçuğu kimyasal yolla yumuşatmak için kullanılan kimyasal maddelere “peptizer”, yumuşatma işlemine ise “peptizasyon” adı verilir. Fenil hidrazin tuzları ve aromatik merkaptanlar peptizer olarak kullanılan maddelerden bazılarıdır.

Fiziksel yumuşatıcılar ise mineral, tabii ve sentetik yağlardır. Karışımın ve vulkanize olmuş ürünün özelliklerini önemli derecede etkilerler. Proses yağları kauçuk hamurlarının viskozitesini azaltmakta, işlenmesini kolaylaştırmakta, enerji tasarrufu sağlamakta ve maliyeti düşürmektedir. Kauçuk hamurlarında yüksek yüklemde dolgu maddesinin kullanılması, işlem yağlarının daha kolay işleme için viskoziteyi kontrol etmesini ve dolgu maddesi dağılımını iyileştirmesini gerektirir [37]. 100 phr kauçuk için 5-20 phr arasında kullanıldığında yumuşatıcı, 20 phr üzerinde kullanıldığında ise maliyet düşürücü görevi görürler.

Mineral yağlar ucuz olması ve polimer yapısına kolayca katılması nedeniyle en çok kullanılan yağ grubudur. Mineral yağlar *parafinik yağlar*, *naftenik yağlar* ve *aromatik yağlar* olarak üç gruba ayrılır. Bu yağlar kauçuk ile uyumu ve pH değerleri göz önünde bulundurularak seçilmektedir. Çizelge 2.14'te bazı kauçuk türleri ve uyumlu olduğu yağlar verilmiştir.

**Çizelge 2.14 : Bazı kauçuk türleri ve uyumlu olduğu yağlar [19].**

	<b>SBR</b>	<b>BR</b>	<b>EPDM</b>	<b>CR</b>	<b>NR</b>
<b>Parafinik yağ</b>	Uyumlu	Uyumlu	Uyumlu	Uyumsuz	Uyumlu
<b>Naftanik yağ</b>	Uyumlu	Orta uyumlu	Orta uyumlu	Uyumlu	Uyumlu
<b>Aromatik yağ</b>	Uyumlu	Uyumlu	Uyumsuz	Uyumlu	Uyumlu

### **2.3.3.3 Boyar maddeler**

Nispeten küçük bir oranda renkli kauçuk ürünler üretilir. Renkli ürünler üretilirken beyaz dolgular kullanılır. Bunlar, ürünün rengi için bir temel olarak iyi bir baz beyaz pigmentasyon sağlar. Kauçuk endüstrisinde doğru renk uyumu çok zordur. Vulkanize edilmemiş bileşiğin renginin belirli bir standart renkle eşleştirilmesi yeterli olmayabilir. Pigmentler, ısıya ve karışımdaki koruyucu ve vulkanizasyon bileşenlerine maruz bırakıldıklarında küçük veya büyük ölçüde renk değiştirirler.

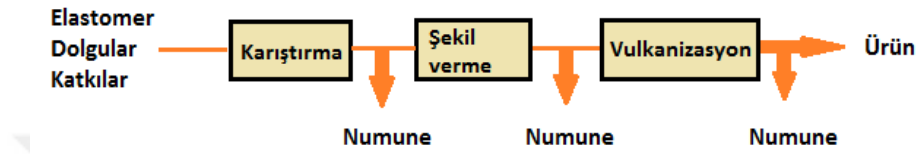
Boyar maddeler organik ve inorganik pigmentler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Organik ve inorganik pigmentler, kauçuk hamurlarını renklendirmek için kullanılırlar. İnorganik pigmentler daha yüksek sıcaklıklara dayanıklı olmakla birlikte parlaklıkları daha azdır. Demir oksitler, kadmiyum pigmentleri ve ultramarin mavileri kauçuk ürünleri renklendirmek için kullanılmaktadır. En çok kullanılan beyaz pigment titan dioksittir. Renk pigmentleri ayrıca inaktif dolgu maddeleri olarak kabul edilir. Sadece silikaların güçlendirici etkisi vardır. Silikon, özellik kaybı olmaksızın kolaylıkla renklendirilebilir [24].

### **2.3.3.4 Alev geciktirici ve yanma önleyici maddeler**

Kauçuk malzemelerin düşük sıcaklıklarda tutuşmalarını ve alev oluşsa bile ilerlemesini önlemek için “alev geciktirici”, yanmalarını tamamen önlemek için ise “yanma önleyici” katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu malzemeler, yanıcılıklarını azaltmak için kauçuk hamurlarına eklenirler ve organik ve inorganik malzemelerin bir karışımı ile elde edilirler. Genel olarak kullanılan malzemeler antimon trioksit, klorlu parafin hidrokarbon türevi ve çinko borattır [16].

## 2.4 Kauçuk İşleme (Kauçuk Hamuru Hazırlama)

Kauçukların işlenmesi, elastomerlerin ve katkı maddelerinin karıştırılmasıyla başlar. Daha sonra kauçuklar farklı işleme yöntemleri kullanılarak şekillendirilir. Olası yöntemler, kalenderleme, ekstrüzyon, kalıplama teknikleri (örneğin, sıkıştırılmalı kalıplama ve enjeksiyonla kalıplama) ve daldırmadır. Şekillendirmeden sonra kauçuk ürün, mekanik özelliklerin ve boyutsal kararlılığın ortaya çıkması için vulkanize edilir. İşlem sırasında veya sonrasında birçok teknikte vulkanizasyon meydana gelebilir.



Şekil 2.21 Kauçuk işleme prosesi.

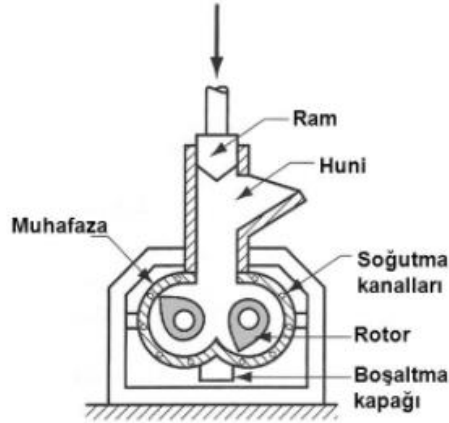
Kauçukların işlenmesi oldukça zordur. Kauçuk yüksek viskoziteye sahiptir ve bu nedenle işlemede yüksek kesme kuvvetlerine ihtiyaç vardır. Ayrıca, vulkanizasyon da kısıtlamalar getirir. Kauçukların işleme sıcaklığı tipik olarak 70-140°C'dir.

Karıştırmanın anahtarı (bir banbury veya bir değirmende) yeterli bir kesme eylemi sağlamak, kauçuk dışındaki bileşenleri ham kauçuk içinde dağıtmak ve gerekli viskoziteyi korumaktır.

### 2.4.1 Banbury (Dahili Karıştırıcı)

1916 yılında Fernley H. Banbury tarafından geliştirilen banbury karıştırıcısının çalışma prensibi homojen kauçuk hamuru sağlamaktır. Hamur reçetesindeki malzemelerin ham kauçuk içinde homojen dağılması için uygun parçacık boyutu sağlanmalıdır [38]. Banbury karıştırıcısı, teğetsel olarak buluşan iki bitişik silindirik kesit içeren çift bölmeli bir yoğurucuya sahiptir [39]. Malzeme, besleme hunisinin ağzından rotor kanatları ile bölme yan duvarı arasındaki daralan bir kısma, sıkıştırma ve kesme sağlamak için klipslenen rotor ile elde edilir ve karıştırma bölmesi, etrafındaki malzemenin bir rotordan diğerine aktarılmasını sağlar. Dahili karıştırıcı, kauçuk endüstrisinin önemli bir parçası haline gelmiştir. Günümüzde, bir kg ya da daha fazla karıştırabilenlerden, birçok büyük merdaneye eşdeğer, yük başına 500 kg'dan fazla karıştırabilenlere kadar değişen boyutlarda banbury karıştırıcıları mevcuttur. Dahili karıştırıcı daha hızlıdır, daha temizdir (karbon siyahı, silika ve kil gibi toz halindeki malzemelerden daha az toz üretir), daha az zemin alanı kullanır ve

daha az operatör duyarlıdır [3]. Bu nedenle, çoğu hamur oluşturma işlemi için millerin yerini almıştır.



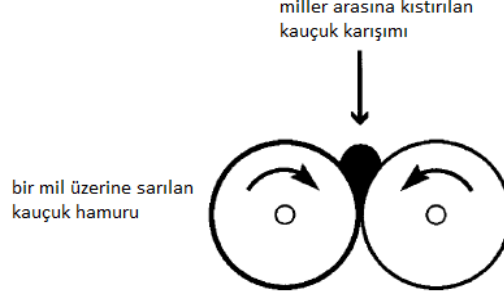
**Şekil 2.22** Banbury tipi iç karıştırıcı.

Kayma gerilmesinin yeterli derecede yüksek olması ve parçacıkların kolay bir şekilde kırılması durumunda, laminar kesme karışımındaki toplam kesme gerilmesi karıştırma derecesini belirler.

Dahili mikser, yaklaşık iki ila on dakika arasında değişen hızlı karıştırma kabiliyetine sahiptir ve bu nedenle verimli bir soğutma sistemi gerektirir. Bu, karışım sıcaklığını kontrol etmek için suyun içinden geçtiği, karıştırma haznesinin duvarlarındaki kanallar tarafından sağlanır. Rotorlar ve boşaltma kapağı ayrıca suyla soğutulabilir. Karıştırılan hamurun sıcaklığı, karıştırma bölmesinin yan tarafındaki bir termokupl ile ölçülür. Karıştırma işlemi sırasında ölçülebilen ve kontrol edilebilen diğer parametreler elektrik gücü (amper veya watt) ve zamandır [3].

#### **2.4.2 Mil**

Kauçuk endüstrisinin başlangıcında kullanılmıştır ve hala kauçuk işleme ekipmanının önemli bir parçasıdır. Mil, birbirine doğru dönen yatay olarak yerleştirilmiş iki içi boş metal silindirden oluşur (Şekil 2.23). Silindirler (öğütücü merdaneler) arasındaki mesafe, tipik olarak 0,25 ila 2,0 cm arasında değişebilir. Merdaneler arasındaki bu boşluğa kısıkaç adı verilir [3].



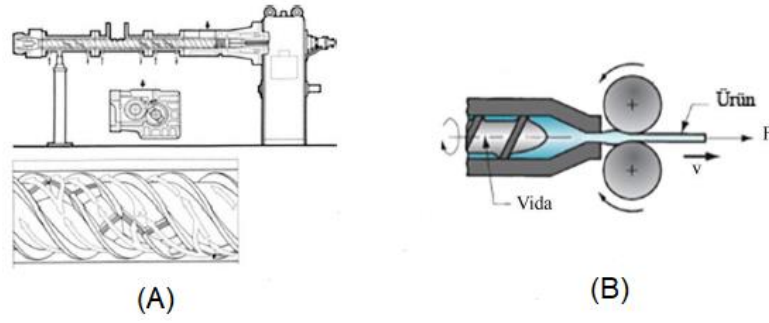
**Şekil 2.23** Mil merdanelerinin kavramsal görünümü [3].

Ham kauçuk, iki öğütücü merdane arasındaki boşluğa, öğütme kısılcasına yerleştirilir. Daha sonra sürekli bir tabaka olarak merdanelerden birinin üzerine sarılır. İki silindirin hızları genellikle farklıdır ve arka silindir önden daha hızlı döner. İki merdane arasındaki hız farkına sürtünme oranı denir ve malzemeleri dağıtmak için kısaca bir kesme hareketine (sürtünme) izin vererek bileşiği tercihen ön merdanede kalmaya zorlar. 1,25:1'lik bir sürtünme oranı yaygındır. Toz, sıvı, vb. gerekli maddeler merdaneler arasındaki boşluğa eklenir. Bu proses, ısı oluşturan sürtünme üretir. Bu fazla ısının, merdanenin iç kısmına soğutma suyu püskürtülerek veya merdanenin duvarındaki kanallardan su geçirilerek giderilmesi gerekir.

### 2.4.3 Ekstrüder

Ekstrüderler (Şekil 2.24) kavramsal olarak, malzemeyi ileri doğru hareket ettirmek için bir vidadan ve malzemeyi tutmak için vidanın etrafındaki bir kovandan oluşur. Arka uçta, kauçuğu vidaya koymak için bazen besleme silindirleri olan bir hazne vardır ve ön uç, içinden kauçuğun çıktığı bir kalıbı tutmak için bir "kafa"ya sahiptir. Önemli bir tasarım değişkeni, uzunluğun vidanın çapına oranı olan L/D oranıdır. Vidalı ekstrüdere bir alternatif, iyi bilinen bir ticari isim olan Barwell sıkıştırılmalı ekstrüderdir [3].

Ekstrüderler tek başına kauçuk hamuru karıştırmaya uygun makineler değildir. Önceden hazırlanmış olan kauçuk hamurunu homojen hale getirmek ve şekil vermek için kullanılmaktadırlar.



**Şekil 2.24** Kauçuk karıştırmak için kullanılan ekstrüder görüntüleri [40].

Ekstrüderler, hortum ve pencere kanalları, kaplamalı teller ve daha sonraki işlemler için preformlar gibi genel profiller yapmak için kullanılır. Ayrıca, sürekli kauçuk tabakaları yapmak için de kullanılabilirler.

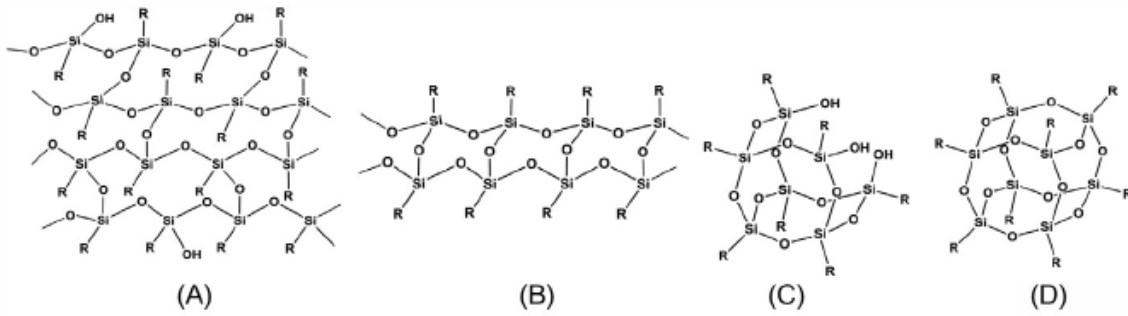
## 2.5 Nanodolgular

Son zamanlarda, nanopartiküller ile dolgulanmış kompozitler (nanokompozitler) artan bir ilgi kazanmaktadır. Nanokompozitlerin, matris içine gömülü nanometre skalasındaki güçlendirici dolguların yüksek yüzey-hacim oranı nedeniyle konvensiyonel kompozitlere (fiber veya partikül ile güçlendirilmiş) kıyasla çok daha iyi fiziksel özellikler sağlaması beklenir.

Kauçuk matrislere dolguların birleştirilmesi çapraz bağlı elastomerik kompozitlerin fiziksel, mekanik ve elektriksel özelliklerinde önemli gelişme sağlar. Bu takviye etkisinin öncelikli nedeni kauçuk ve dolgu yüzeyi arasındaki hidrodinamik etkileşimlerdir. Geleneksel olarak, karbon siyahı kauçuk endüstrisi tarafından kullanılan temel dolgudur. Fakat 1950'lerden beri çöktürülmüş silika gibi dolgular da artan bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu dolguların toplam etkileri topaklanmaları nedeniyle azalmaktadır. Günümüzde, nanometre seviyesindeki takviyelendiriciler de oldukça ilgi çekmektedir. Nanodolgular, yüksek aspect (uzunluk/çap) oranı ve düşük yoğunlukları nedeniyle polimer matrislerinde geleneksel dolguların yerine kullanılabilirler. İyileştirilmiş mekanik ve fiziksel özellikler elde etmek için kauçuk içerisinde nanodolguların homojen dağılımı oldukça önemlidir. Polihedral oligomerik silseskuokzan (POSS), haloysit nanotüp (HNT) ve montmorillonit nanokil (MMT) nanometre seviyesindeki en yaygın takviye edicilerdendir.

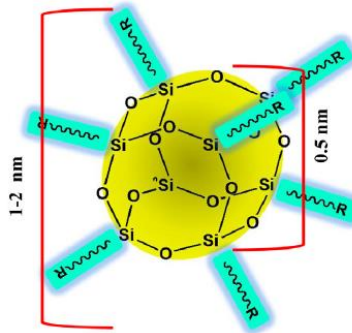
### 2.5.1 POSS Nanodolgusu

Polihedral oligomerik silseskuokzanlar (POSS'lar), iç inorganik silikon ve oksijen kafesi benzeri çekirdek ve dış organik gruplardan oluşan üç boyutlu nanodolgulardır. POSS'lar, polimer matrisleri stabilize etme ve güçlendirme yetenekleri ile en popüler yeni nesil nanodolgulardan biridir. Organik/inorganik hibrit malzeme olan POSS, polimerlere takviye ve stabilizasyon imkânı sunar. POSS molekülünün boyutu yaklaşık 1.5 nm'dir, bu da onu polimer zincir boyutlarıyla karşılaştırılabilir kılar.  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  ( $n=8, 10, 12$ ) ampirik formüle sahip olan POSS, reaktif ve/veya reaktif olmayan işlevsellikteki organik yan gruplar içeren bir -Si-O- kafes benzeri iskelete sahiptir. Yan grupların kimyası, POSS ve polimerler arasındaki uyumluluğu, çözünürlüğü ve reaktiviteyi kontrol ettiği için çok önemlidir. Ayrıca, inorganik yapı polimerlere moleküler takviye, artırılmış termal kararlılık, daha iyi alev direnci ve geliştirilmiş mekanik özellikler sağlamaktadır [41].



**Şekil 2.25** Silseskuokzanların bazı şematik yapıları. (A) rastgele, (B) merdiven, (C) açık kafes ve (D) kapalı kafes [16].

İnorganik nanodolgu ve organik polimerlerin bir kombinasyonu, tek bir hibrit materyalde istenen özellikleri sağlayabilir. Hibrit yapıları ve çeşitli işlevleri nedeniyle, POSS molekülleri, polimer matris ile fiziksel harmanlama veya polimer ağ yapısında rijit çapraz bağlanma oluşturmak için polimer ile kimyasal bağ yaparak, polimer/kauçuk kompozitler ile iyi bir şekilde birleştirilir [42, 43].



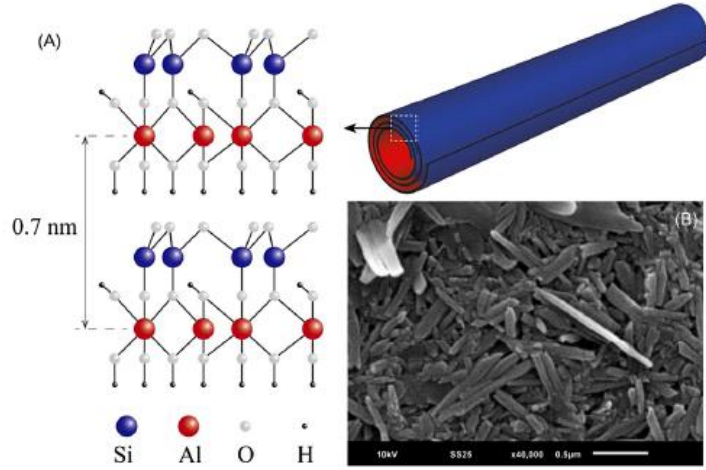
**Şekil 2.26** Bir silseskuokzan molekülünün tipik boyutları [16].

### 2.5.1.1 SBR/POSS literatür çalışmaları

Literatürde, SBR/POSS nanokompozitlerin hazırlanmasına ilişkin sınırlı sayıda çalışma bildirilmiştir [44, 45]. D'Arienzo ve ark., radikal başlatıcı olarak dikünilperoksitin aracılık ettiği bir yüzey reaksiyonunun kullanılması ve bunları ex-situ harmanlama yöntemiyle SBR matrisi için takviye olarak kullanarak, silanlanmış ticari SiO<sub>2</sub> üzerine farklı miktarlarda oktametakril POSS (MA-POSS) aşılamaştır. SBR matrisi için mekanik özellikler üzerinde olumlu bir etki sağlayan hibrit SiO<sub>2</sub>@POSS nanodolgu varlığında modülün arttığı ve histerezisin azaldığı bulunmuştur [44]. SiO<sub>2</sub>@POSS'un metakril fonksiyonallitesi, dolgu yüzeylerinin yakınında çapraz bağlanma reaksiyonlarını hızlandırmış ve kauçuk zincirlerine bağlı sıkı bir ağ yapı oluşmasına neden olmuştur [45]. Tüm bu sonuçlar, MA-POSS nanodolgunun tek başına katkısının kauçuk matris ile kafes etkileşimi olarak araştırılması gerektiğini göstermektedir.

### 2.5.2 Halosit Nanotüp (HNT)

Halosit nanotüpler yüzeyinde alümina-silikat gruplarına (1:1 tabakalı Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>.nH<sub>2</sub>O) ve boşluklu tübüler yapıya sahip olan doğal kil çeşididir. Kaolinit yapısına benzer, ancak içerdiği moleküller arası su onu kaolinitten ayırır. HNT'lerin tübüler yapıları çok-duvarlı karbon nanotüplere (MWCNTs) benzer fakat HNT'ler daha ucuzdur [46]. Kimyasal olarak, HNT'nin dış yüzeyi SiO<sub>2</sub>'ye benzer özelliklere sahipken, iç silindir çekirdeği Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile ilişkilidir [16]. Aynı zamanda, yüzeyindeki polar gruplar nedeniyle HNT, MWCNT'ye kıyasla polimer matrislerinde daha iyi dağılır. Geniş L/D oranına (yaklaşık 10 µm uzunluk, 10-30 nm arasında iç çap ve 30-100 nm arasında dış çap) sahip olan HNT'ler polimerlere gelişmiş mekanik özellikler (çekme dayanımı, modül ve boyutsal kararlılık), düşük gaz geçirgenliği, termal kararlılık ve alev geciktirici özellikler kazandırır. HNT'nin şematik yapısı Şekil 2.27'de ve fiziksel parametreleri Çizelge 2.15'te gösterilmiştir.



Şekil 2.27 (A) Kristalin yapıdaki HNT'nin şematik diyagramı, (B) HNT'nin SEM görüntüsü [16].

Çizelge 2.15 : HNT'nin fiziksel parametreleri [16].

Kimyasal formül	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
İç çap	10-40 nm
Dış çap	40-70 nm
Uzunluk	0,2-40 $\mu\text{m}$
Yoğunluk	2,14-2,59 $\text{g.cm}^{-3}$
Elastik modül	600 GPa'ya kadar
Kuvvet	N/A
Spesifik yüzey alanı	50-137 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Gözenek hacmi	1,25 $\text{mL.g}^{-1}$
Gözenek boşluğu	%14-46,8
Ortalama gözenek boyutu	7,97-10,02 nm
Kristal sistem	Monoklinik
Hücre parametresi	$A=5.14 \text{ \AA}$ , $b=8.9 \text{ \AA}$ , $c=14.7 \text{ \AA}$ , $\beta = 104^\circ$ , $a:b:c=0.578:1:1.65$ , $Z=2$ (monoklinik)

### 2.5.2.1 SBR/HNT literatür çalışmaları

HNT'lerin kauçuk makromoleküllere nispeten düşük karışabilirliği nedeniyle, homojen kauçuk/HNT karışımları yapmak zordur. Bu zorluk HNT'nin karışımlardaki pozitif katkısını baskılar ve bu katkıyı farkedilemez hale getirir [47]. Bu nedenle, HNT hidrofobikliğin ve kauçukla etkileşiminin artması amacıyla modifiye edilir

[4]. Literatürde  $\gamma$ -aminopropiltrioksolan modifiyeli HNT, aminosilan modifiyeli HNT ve alkali aktivite edilmiş HNT gibi çalışmalar bulunmaktadır [48-50].

Guo ve diğerleri, direkt karıştırma yöntemiyle elde edilen SBR/HNT nanokompozitlerinin performansını yükseltmek için metakrilik asit (MAA) kullanmışlardır. HNT'nin iyi dağılımı ve HNT ile kauçuk arasındaki ara yüzey bağlanması sayesinde mekanik özellikler, vulkanizasyon davranışı ve morfoloji önemli ölçüde gelişmiştir [10]. Bir diğer çalışmalarında ise sorbik asit (SA) ile modifiye edilmiş SBR/HNT nanokompozitleri hazırlamışlardır. SA ile modifikasyon sayesinde HNT ile kauçuk matrisi arasında güçlü ara yüzey bağları oluşmuştur. SA, SBR ve HNT'yi graft kopolimerizasyonu/hidrojen bağları mekanizması sayesinde bağlamıştır. HNT'nin iyi dağılımı sağlanmış ve SA modifiyeli SBR/HNT nanokompozitlerinin mekanik özellikleri iyileştirilmiştir [11].

Jia ve diğerleri, SBR/modifiyeli-HNT (SBR/m-HNT) nanokompozitleri üzerine çalışmışlar ve modifikasyon ajanı olarak resorsinol ve hekzametilentetramin (RH) kullanmışlardır. SEM ve TEM sonuçlarından RH'nin HNT dağılımını ve yönlenmesini ve ayrıca HNT ile kauçuk matris arasındaki arayüzey birleşmesini iyileştirdiği bulunmuştur. Bu sayede elde edilen nanokompozitlerin mekanik özellikleri yükselmiştir. RH ile modifiye edilmiş m-HNT'ler SBR vulkanizatları üzerinde önemli bir güçlendirme etkisi göstermiştir [47].

Rybinski ve çalışma arkadaşları, sodyum hidroksit ile aktive edilmiş HNT'nin, SBR'nin termal özellikleri ve yanabilirliği üzerine etkisi üzerine incelemişlerdir. Sonuçlar farklı organik bileşikler ile modifiye edilmiş montmorillonit (MMT)'in stiren-bütadien kauçuğunun aynı özelliklerine olan etkisi ile karşılaştırılmıştır. Nanodolgular, nanokompozitlerin termal özelliklerini etkilemiş, fakat termo-oksidatif koşullar altında materyallerin termal bozunma hızını azaltmıştır. Modifiye edilmiş HNT ve MMT'nin her ikisi de çapraz bağlı SBR'nin yanabilirliğini azaltmıştır. Bu sayede elde edilen SBR nanokompozit kullanımındaki yangın tehlikesi indirgenmiştir [4].

Literatürde SBR ve HNT ile yapılan çalışmalar Çizelge 2.16'da özetlenmiştir.

**Çizelge 2.16 : SBR ve HNT ile yapılan literatür çalışmaları.**

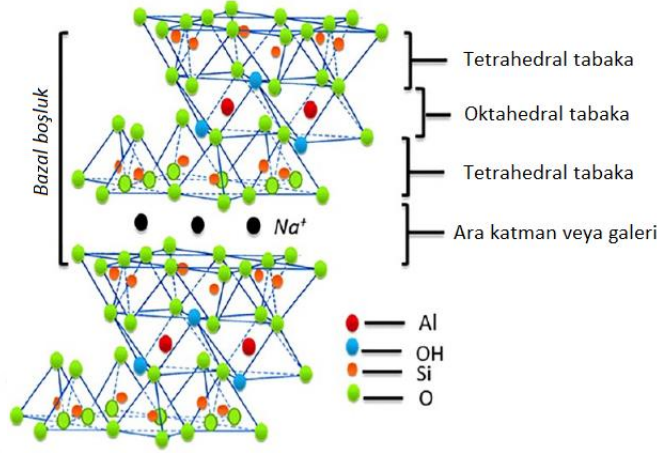
<b>Dolgu</b>	<b>Polimer</b>	<b>Metod ve Referans</b>	<b>Sonuçlar</b>
HNT	Karboksilatlı SBR lateksi (xSBR)	Lateks karıştırma, ko-koagülasyon ve two-roll mill [51]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Güçlü hidrojen bağları oluşmuştur.</li> <li>- HNT miktarının artmasıyla vulkanizasyon hızlanmıştır.</li> <li>- Modül ve sertlik gibi mekanik özellikler gelişmiştir.</li> <li>- HNT'nin önemli güçlendirme etkisi, ko-koagülasyon prosesi ve hidrojen bağları aracılığıyla oluşan güçlü ara yüzey etkileşimleri ile ilişkilendirilmiştir.</li> </ul>
Polipirol kaplı HNT	Karboksilatlı SBR lateksi (xSBR)	Çözelti karıştırma ve döküm kurutma yöntemi [52]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- İletken kompozitler elde edilmiştir.</li> <li>- Kauçuk kompozitlere polipirol kaplı HNT eklenmesiyle çekme dayanımı ve kopmadaki uzama gelişmiştir.</li> <li>- Kompozitin Tg değerinde düşüş gözlenmiştir.</li> <li>- Yüksek sıcaklık bölgesinde xSBR'nin termal kararlılığı artmıştır.</li> <li>- xSBR'nin su absorpsiyonu ve çapraz bağ yoğunluğu azalmıştır.</li> </ul>
HNT/silika hibrit	SBR	Two-roll mill [53]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Artan mekanik özellikler ve düşük yuvarlanma direnci sağlanmıştır.</li> <li>- Dolgunun homojen dağılımı ve antioksidan özellikler elde edilmiştir.</li> <li>- Mükemmel statik ve dinamik özellikler ile termal oksidatif stabilite sağlanmıştır.</li> </ul>
HNT/silika nanohibrit	SBR	Two-roll mill [54]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mekanik özellikle gelişmiştir.</li> <li>- 60°C'deki tan δ açısı %23 azalmıştır.</li> </ul>
HNT ile karbon siyahı ve silika	Yağ ile genişletilmiş SSBR (çözelti-SBR)	Dahili karıştırıcı (Brabender) [55]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Araç lastiği sırt bileşenlerinde CB yerine HNT kullanıldığında çekme dayanımı, yırtılma kuvveti, modül ve aşınma direnci gibi çoğu mekanik özellik kötüleşmiştir.</li> <li>- Artan HNT ile lastik performansında ıslak tutuş ve yakıt tüketim verimliliği gibi bazı yararlı etkiler de gözlenmiştir.</li> </ul>
HNT	SBR	Açık mil karıştırma [56]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- HNT vulkanizasyonu hızlandırmada ve vulkanizatları güçlendirmede önemli rol oynamıştır.</li> <li>- Karıştırma sırasında HNT ve SBR moleküler zincirleri arasında mekano-kimyasal aşılama üretilmiş ve organik-inorganik hibrit bir ağ yapı oluşmuştur.</li> </ul>
Resorsinol ve heksametile ntetramin (RH)	SBR	Two-roll mill [47]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- RH, HNT'nin SBR'deki dağılımını ve oryantasyonunu kolaylaştırmış ve SBR ile HNT arasındaki ara yüz kombinasyonunu güçlendirmiştir.</li> <li>- Modifiye edilmiş HNT, SBR</li> </ul>

kompleksi ile modifiye edilmiş HNT			vulkanizatlarında önemli bir güçlendirme etkisi yapmıştır. - SBR/HNT kompozitlerinin mekanik özellikleri artmıştır.
Silan bağlama ajanı ile modifiye edilmiş HNT	SSBR	Dahili karıştırıcı (eriyik karıştırma yöntemi) [57]	- Nanokompozitlerin mekanik ve dinamik-mekanik özellikleri gelişmiştir. - SSBR nanokompozitlerinin termal kararlılığı artmıştır.
HNT	SBR ve epoksitlenmiş doğal kauçuk (ENR)	Two-roll mill [58]	- ENR, HNT ile SBR arasındaki uyumu arttırmak ve HNT'nin dağılımını kolaylaştırmak için kullanılmıştır. - ENR, SBR/HNT vulkanizatlarının mekanik özelliklerini geliştirmiştir. - Vulkanizatların yuvarlanma direnci azalmış ve ıslak tutuş özelliği artmıştır.
HNT	SBR	Two-roll mill [10]	- SBR/HNT nanokompozitlerinin performansını arttırmak için metakrilik asit ile modifikasyon yapılmıştır. - İyileşmiş mekanik özellikler ve vulkanizasyon davranışında değişiklikler gözlenmiştir.
HNT	SBR	Two-roll mill [11]	- SBR/HNT nanokompozitlerinin performansını arttırmak için sorbik asit ile modifikasyon yapılmıştır. - İyileşmiş mekanik özellikler ve vulkanizasyon davranışında değişiklikler gözlenmiştir.
CZ ile modifiye edilmiş silanlanmış HNT	SBR	Açık mil [59]	- Silanlanmış HNT, vulkanizasyon hızlandırıcısı olan CZ ile modifiye edilmiştir. - Güçlü dolgu-kauçuk etkileşimi sağlanmıştır. - Nanokompozitlerin vulkanizasyon aktivasyon enerjisi düşmüş, vulkanizasyon derecesi artmıştır. - Eşdeğer hızlandırıcı bileşeni içeren SBR/HNT nanokompozitlerine kıyasla çok iyi mekanik özellikler elde edilmiştir.

### 2.5.3 Montmorillonit Nanokil (MMT)

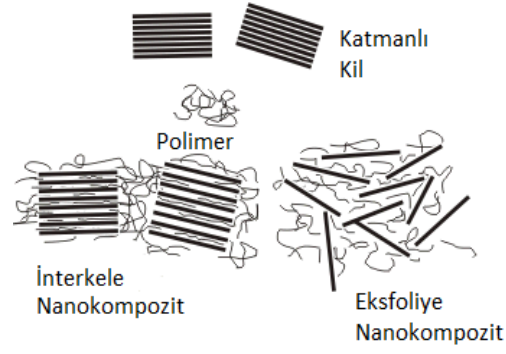
Karbon nanotüpler, silikon nanotozu, nanogümüş ve nanokil gibi nanopartikül katkı maddeleri, kablo kaplamaları, yapıştırıcılar, mürekkepler, farmasötik ve otomotiv gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kilin en yaygın biçimlerinden biri olan montmorillonit (MMT), 1 nm parçacık kalınlığında ve birkaç

100 nm uzunluğunda smetik kildir. Bir polimer matrisine nanokilin eklenmesinin bir sonucu olarak gerilme dayanımı, gerilme modülü, bükülme modülü, bükülme dayanımı ve termal kararlılığın artan özelliklerden bazıları olduğu çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir [16].



Şekil 2.28 Montmorillonit kilinin yapısı.

MMT bazlı nanokilin hazırlanmasında, kilin ara tabakasındaki bulunan değiştirilebilir iyonlar, kuaterner veya onyum iyonları ile değiştirilir ve daha sonra bu yüzeyi işlenmiş kil, ana polimer içinde dağıtılır. Bu yüzeyi işlenmiş kil polimer sistemine eklendiğinde, onyum iyonu matris polimerini çeker ve polimer matris içindeki nano tabakaların dağılımına yardımcı olur. Polimerde çok düşük kil yükleme seviyesinde (ağırlıkça yaklaşık %3) bile, fiziksel, termal ve mekanik özelliklerde üstün gelişme gözlenir. Polimer matris içine nanokil ilavesi, interkalasyonlu veya eksfoliyasyonlu üzere iki tip nanokompozit yapının oluşmasına sebep olur. Konak polimer matrisi, nanokilin ara katman aralığına girerek kilin ara katmanını daha da artırır ve matris içindeki kilin nano katmanlarının paralel düzeni korunursa bu yapıya interkalasyonlu yapı denir. Killerin nano tabakaları matris içinde rastgele dağılırsa, bu yapıya eksfoliyasyonlu yapı denir. MMT kiline herhangi bir yüzey işlemi uygulanmaz ve polimer matrisine eklenirse, o zaman kilin nano tabaka dispersiyonları meydana gelmez ve MMT özelliklerinde sadece iyileşme sağlayarak polimer matris içinde mikron ölçekli bir dolgu partikülü görevi görür [60-63].



**Şekil 2.29** MMT'nin interkele ve eksfoliye yapıları.

Literatürde kauçuk-nanokil kompozitleri üzerine çeşitli çalışmalar yapılmış, mekanik ve termal özelliklerde iyileşmiş sonuçlar gözlenmiştir [64, 65]. Genel olarak, literatür çalışmaları çözelti ve eriyik karıştırma [66, 67], öğütme [68], radyasyon kaynaklı kütleme [69], lateks dispersiyon [67], ön vulkanizasyon [70], hamur silindirleri (two-roll mill) ile karıştırma [71] ve banbury [60] ile karıştırma yöntemleri ile yapılmıştır. Kauçuk-nanokil nanokompozitleri genellikle ağırlıkça %1-3 oranında kil konsantrasyonu kullanılarak hazırlanmıştır. Kauçuk matris içinde aglomerasyon oluşumunun yanı sıra maliyet faktörü nedeniyle ağırlıkça yaklaşık %3'ten fazla kil ilave edilmesi tercih edilmemektedir [60-63].

### 2.5.3.1 SBR/MMT literatür çalışmaları

Literatürde SBR ve MMT ile yapılan çalışmalar Çizelge 2.17'de özetlenmiştir.

**Çizelge 2.17** : SBR ve MMT ile yapılan literatür çalışmaları.

Dolgu	Polimer	Metod ve Referans	Sonuçlar
Polidopamin (PDA) modifiyeli MMT (PDA-MMT)	SBR	Lateks karıştırma [72]	- PDA-MMT, SBR için bir termo-oksidatif stabilizatör olarak kullanılmıştır. - 5 phr PDA-MMT eklenmesiyle SBR'nin çekme dayanımı %150'den fazla oranda artmıştır. - PDA-MMT ilavesi SBR'nin spesifik ağırlık kaybı sıcaklığını geliştirmiş ve SBR/PDA-MMT'nin maksimum ağırlık kaybı sıcaklığını 26,8°C yükseltmiştir.
Sodyum-MMT (Na-MMT)	Doğal kauçuk (NR) ve SBR	Lateks karıştırma [73]	- Kil NR'de eksfoliye, SBR'de interkele durumdadır. Bunun nedeni SBR'deki hacimli benzen gruplarının, zincirlerin kil galerilerinin boşluğuna girmesini engellemesidir. Ayrıca, NR, SBR'den çok sayıda doymamış bağ içerir ve bu nedenle polaritesi daha yüksektir.

			- Bu nedenlerle NR/kil nanokompozitleri SBR/kil nanokompozitlerinden daha iyi özellikler sergilemiştir.
Organo-MMT	Etilen propilen dien monomer kauçuğu/stiren bütadien kauçuğu/atık yüksek yoğunluklu polietilen (EPDM/SBR/HDPE) (50/50/30)	Brabender ve two-roll mill [74]	- Nanokompozitlerin silikat katmanları polimer matrisinde eksfoliye olmuş ve muntazam şekilde dağılmıştır. - Modifiye edilmiş nanokompozitlerin fiziksel ve mekanik özellikleri 10 phr kil artışına kadar artmıştır. - Organokil eklenmesi radyasyonla kürlenmiş kompozitlerin termal kararlılığını arttırmıştır. Dolayısıyla nispeten yüksek sıcaklıktaki uygulamalar için uygundur.
Organokil, silika ve karbon siyahı	SBR	SBR/MMT lateks karıştırma; silika ve karbon siyahı eklenmesi two-roll mill ve banbury tipi kneader [75]	- Polietilen glikol (PEG) dağıtıcı ajan olarak kullanılmıştır. - Tg, modül ve bağlı kauçuk içeriği artmıştır. - Islak kayma direnci ve yuvarlanma direnci yükselmiştir.
Organik MMT	SBR	Two roll mill [76]	- SBR/MMT ve SBR/CB karışımları hazırlanmıştır. SBR/MMT nanokompozitlerinde ara yüzey etkileşimlerinin daha zayıf olduğu bulunmuştur.
MMT	SBR	Lateks karıştırma ve püskürtme kurutma yöntemi [77]	- Bu yöntemle MMT eksfoliasyonu sağlanmıştır. - İşleme prosedürleri MMT/SBR'nin yapısını büyük ölçüde değiştirmiş ve depolama modülünün önemli ölçüde azalmasına neden olmuştur. - Mil sırasında şiddetli kesme ile MMT katmanları yönlendirilmiş ve vulkanizatta yeniden istiflenen MMT katmanlarının yığılmaları gözlenmiştir.
Setil-trimetil-amonyum bromit fonksiyonlu MMT	Akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR) ve SBR	Two roll mill [78]	- Amfifilik MMT kullanılarak nonpolar SBR ile polar NBR'nin uyumlu hale getirilmesi amaçlanmıştır. - MMT'nin bir takviye dolgu maddesi olarak uyumlaştırma ve faz ayrımını engelleme etkisinin kısmi yüzey kaplamasıyla mümkün olduğu sonucuna varılmıştır.

N, N-dimetildodesilamin (üçüncül amin)-modifiye MMT (DDA-MMT)	SBR	Banbury ve two-roll mill [79]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- DDA miktarının 2,5 grama kadar artması silikat katmanlarının dağılımını arttırmış ve SBR nanokompozitlerinin maksimum tork değeri, çekme dayanımı, aşınma direnci ve çapraz bağ yoğunluğu artmıştır.</li> <li>- Karbon siyahı, silika ve organokilin üçlü sistem olarak kullanılması araç lastiği karışımlarında mükemmel dinamik ve mekanik özellikler sağlamıştır.</li> </ul>
Na-MMT	SBR	Two-roll mill [80]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SBR/MMT nanokompozitleri azalan yanabilirlik ve artan mekanik özellikler göstermiştir.</li> </ul>
Alkil amonyum ile organik olarak modifiye edilmiş MMT	SBR	Lateks ve Banbury karıştırma [81]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Organik olarak modifiye edilen MMT, SBR matrisine lateks yöntemi ile kolay bir şekilde entegre edilmiştir.</li> <li>- Mekanik ve aşınma özellikleri yükselmiştir.</li> </ul>
Oktadesilamin modifiyeli MMT (C18-MMT) ve Cloisite 15A	SBR	Lateks koagülasyon ve two-roll mill [82]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lateks metodu ile elde edilen SBR/C18-MMT nanokompozitlerinde tork değerleri, çekme dayanımı, modül ve yırtılma enerjisi artmıştır.</li> <li>- SBR/Cloisite 15A, silikatların artan dispersiyon seviyesi nedeniyle daha yüksek modül, çekme dayanımı ve yırtılma enerjisi sağlamıştır.</li> </ul>
Modifiye edilmiş ve edilmemiş MMT	SBR	Brabender karıştırıcı ve two-roll mill [83]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vinilbenzil oktadesildimetil amonyum klorür (VODAC)-MMT en iyi dispersiyonu sağlamış ve SBR’de kısmen eksfoliyeye olmuştur.</li> <li>- SBR/VODAC-MMT, saf kauçuğa göre önemli mekanik ve bariyer takviyesi özellikleri sağlamıştır.</li> </ul>
MMT, HNT ve silika	SBR	Açık mil [84]	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Eşit miktarda küresel silika ve katmanlı MMT’ye kıyasla, yüksek en-boy oranına sahip çubuk benzeri HNT, SBR/HNT kompozitlerinde partiküller arası alanların oluşması nedeniyle yüzeylerine yaklaşan daha fazla kauçuk zinciri hareketsiz hale getirmiştir. Bu durum ara yüz mukavemetinin ve mekanik özelliklerin artırılmasına yardımcı olmuştur.</li> <li>- SBR/silika kompozitlerinde yüksek oranda hareketsizleştirilmiş kauçuk zincirlerinin miktarı, SBR/HNT ve SBR/MMT kompozitlerinden daha fazladır. Bu nedenle SBR/silika kompozitleri en iyi ara yüz dayanımını ve mekanik özellikleri göstermiştir.</li> </ul>



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Malzemeler

%27 stiren içeriğine sahip olan stiren-bütadien kauçuğu (SBR 1502) Arlanxeo (Eski Bayer) firmasından alınmıştır. Ortam koşullarında viskoz bir sıvı şeklinde ve 1433,97 g/mol molekül ağırlığına sahip olan okta(propilmetakril) POSS (MA-POSS) ve oda sıcaklığında beyaz toz şeklinde ve 873,60 g/mol molekül ağırlığına sahip olan oktaisobütil POSS (OIB-POSS) nanodolguları Hybrid Plastics Inc., ABD firmasından satın alınmış ve herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Saf HNT ve saf MMT Sigma Aldrich firmasından, tiyol ve vinil modifikasyonu için kullanılan (3-merkaptopropil) trimetoksisilan ile viniltrioksisilan ise Alfa Aesar firmasından temin edilmiştir. Çinko oksit (ZnO), stearik asit (SA), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (TMQ), n-izopropil-n'-fenil 1,4-fenilendiamin (IPPD), ozon wax, tetrametiltiyuram disülfür (TMTD), N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid (CBS) ve kükürt (S) Rubber Chem, Türkiye firmasından alınmış ve satın alındığı şekliyle kullanılmıştır.

#### 3.2 Deneysel Yöntemler

##### 3.2.1 MA-POSS ve OIB-POSS

Tez çalışmasında farklı phr değerlerinde fonksiyonel POSS (MA-POSS) ile fonksiyonel olmayan POSS (OIB-POSS) kullanılarak farklı kauçuk karışımları hazırlanmıştır. POSS'u fonksiyonlandırmak için herhangi bir modifikasyon işlemi yapılmamış, modifiye edilmiş hali hazır satın alınarak kullanılmıştır.

##### 3.2.2 HNT Modifikasyonu

Saf HNT, tiyol ve vinil grupları ile modifiye edilmiştir. Tiyol modifikasyonu için (3-merkaptopropil) trimetoksisilan, vinil modifikasyonu için ise viniltrioksisilan kullanılmıştır.

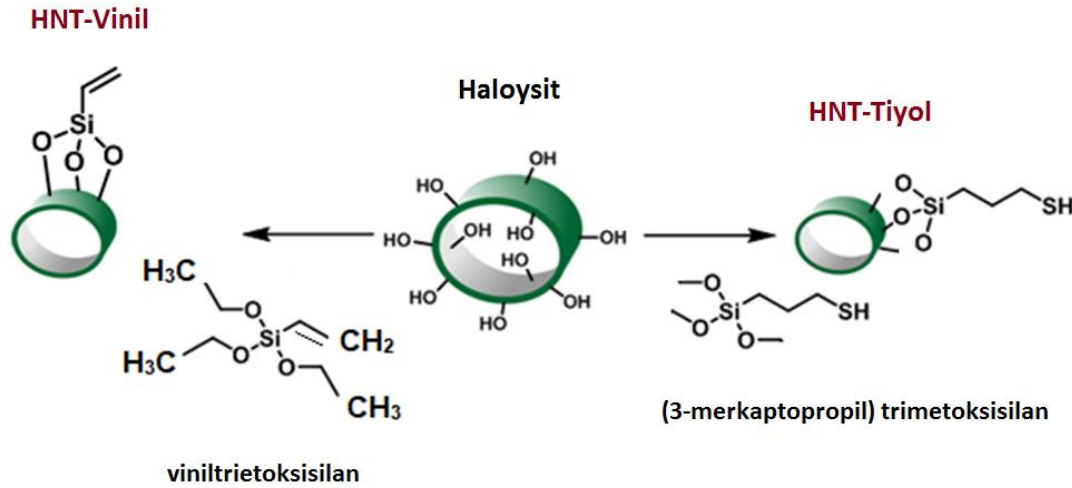
##### 3.2.2.1 Tiyol-fonksiyonlu HNT sentezi (HNT-Tiyol)

Öncelikle 2 g HNT (kullanılmadan önce 100 °C'de 1 gün boyunca kurutulmuş) 50 ml toluende ultrasonik banyo yardımıyla deney balonunda disperse edilerek çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti 15 dk boyunca azot gazından geçirilerek inert ortam

sağlanmıştır. Ardından ortama 0,021 mol (4,12 g, 3,89 mL) (3-merkaptopropil) trimetoksisilan eklenmiş ve tekrar azot gazından geçirilerek geri akış (reflux) ortamında 110 °C’de 18 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemi olarak sırasıyla soğutma, filtrasyon ve birkaç kez toluenle yıkama işlemleri yapılmıştır. Ardından santrifüj edilerek katı faz elde edilmiş, elde edilen katı faz vakum altında 60 °C’de 2 gün kurutularak son ürüne ulaşılmıştır. Reaksiyon verimi ağırlıkça yaklaşık %93 olarak hesaplanmıştır.

### 3.2.2.2 Vinil-fonksiyonlu HNT sentezi (HNT-Vinil)

Öncelikle 2 g HNT (kullanılmadan önce 100 °C’de 1 gün boyunca kurutulmuş) 50 ml toluende ultrasonik banyo yardımıyla deney balonunda disperse edilerek çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra çözelti 15 dk boyunca azot gazından geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Ardından ortama 0,021 mol (4,425 mL) viniltrioksisilan eklenmiş ve tekrar azot gazından geçirilerek geri akış (reflux) ortamında 110 °C’de 18 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemi olarak sırasıyla soğutma, filtrasyon ve birkaç kez toluenle yıkama işlemleri yapılmıştır. Ardından santrifüj edilerek katı faz elde edilmiş, elde edilen katı faz vakum altında 60 °C’de 2 gün kurutularak son ürüne ulaşılmıştır. Reaksiyon verimi ağırlıkça yaklaşık %95 hesaplanmıştır.



Şekil 3.1 Halloysit nanodolgununun vinil ve tiyol grupları ile modifikasyonu.

### 3.2.3 MMT Modifikasyonu

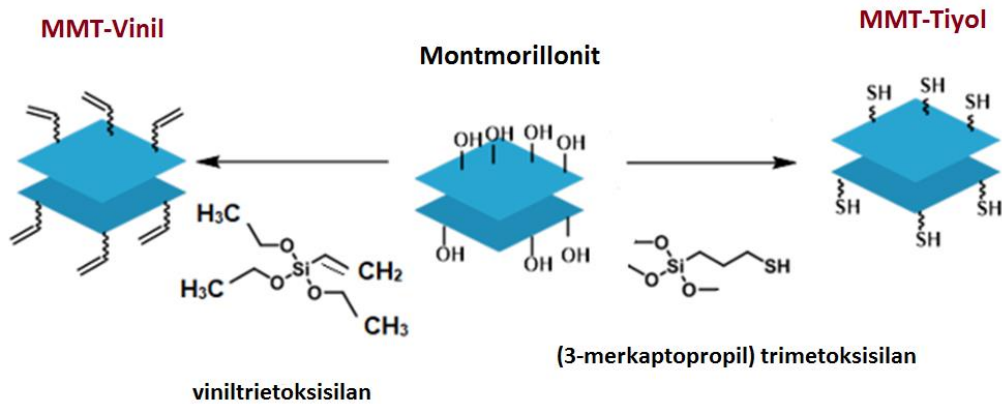
Saf MMT, tiyol ve vinil grupları ile modifiye edilmiştir. Tiyol modifikasyonu için (3-merkaptopropil) trimetoksisilan, vinil modifikasyonu için ise viniltrioksisilan kullanılmıştır.

### 3.2.3.1 Tiyol-fonksiyonlu MMT sentezi (MMT-Tiyol)

Öncelikle 2 g MMT (kullanılmadan önce 100 °C’de 1 gün boyunca kurutulmuş) 50 ml toluende ultrasonik banyo yardımıyla deney balonunda disperse edilerek çözelti elde edilmiştir. Bu çözelti 15 dk boyunca azot gazından geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Ardından ortama 0,021 mol (4,12 g, 3,89 mL) (3-merkaptopropil) trimetoksisilan eklenmiş ve tekrar azot gazından geçirilerek geri akış (reflux) ortamında 110 °C’de 18 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemi olarak sırasıyla soğutma, filtrasyon ve birkaç kez toluenle yıkama işlemleri yapılmıştır. Ardından santrifüj edilerek katı faz elde edilmiş, elde edilen katı faz vakum altında 60 °C’de 2 gün kurutulularak son ürüne ulaşılmıştır. Reaksiyon verimi ağırlıkça yaklaşık %94 hesaplanmıştır.

### 3.2.3.2 Vinil-fonksiyonlu MMT sentezi (MMT-Vinil)

Öncelikle 2 g MMT (kullanılmadan önce 100 °C’de 1 gün boyunca kurutulmuş) 50 ml toluende ultrasonik banyo yardımıyla deney balonunda disperse edilerek çözelti hazırlanmıştır. Daha sonra çözelti 15 dk boyunca azot gazından geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. Ardından ortama 0,021 mol (4,425 mL) viniltrioksisilan eklenmiş ve tekrar azot gazından geçirilerek geri akış (reflux) ortamında 110 °C’de 18 saat reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon sonrasında saflaştırma işlemi olarak sırasıyla soğutma, filtrasyon ve birkaç kez toluenle yıkama işlemleri yapılmıştır. Ardından santrifüj edilerek katı faz elde edilmiş, elde edilen katı faz vakum altında 60 °C’de 2 gün kurutulularak son ürüne ulaşılmıştır. Reaksiyon verimi ağırlıkça yaklaşık %92 hesaplanmıştır.



Şekil 3.2 Montmorillonit nanokilinin vinil ve tiyol grupları ile modifikasyonu.

### 3.2.4 Kauçuk Hamuru Hazırlama

SBR esaslı kauçuk hamurları 50 rpm motor hızına sahip ve 300 gram kapasiteli laboratuvar tipi banbury kullanılarak elde edilmiştir. 3 farklı nanodolgunun fonksiyonlandırılmamış ve fonksiyonlandırılmış halleri kullanılarak farklı kauçuk hamurları hazırlanmıştır. İlk kısımda nanodolgu içermeyen referans numunesi ile fonksiyonel olan MA-POSS nanodolgusu 1, 3 ve 5 phr olacak şekilde kauçuk hamurları hazırlanmıştır. Daha sonra fonksiyonel olmayan OIB-POSS nanodolgusu 1, 3 ve 5 phr olacak şekilde 3 farklı kauçuk hamuru daha hazırlanmıştır. Bu kauçuk hamurlarına ait reçete Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1 :** Farklı phr MA-POSS ve OIB-POSS nanodolguları ile hazırlanan kauçuk hamuru reçeteleri.

<b>Malzeme</b>	<b>Belirlenen Karışım (phr)</b>
<b>SBR</b>	100
<b>MA-POSS / OIB-POSS</b>	0/1/3/5
<b>ZnO</b>	5
<b>Stearik asit</b>	2
<b>TMQ</b>	1
<b>IPPD</b>	1
<b>Ozon wax</b>	1
<b>TMTD</b>	1
<b>CBS</b>	1
<b>Kükürt</b>	1,5

İkinci kısımda ise nanodolguların phr miktarı sabit tutularak fonksiyonel gruplar değiştirilmiştir. Bu amaçla saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil ile saf MMT, MMT-Tiyol ve MMT-Vinil nanodolgularının her birinden 3 phr olacak şekilde 6 farklı SBR esaslı kauçuk hamuru hazırlanmıştır (Çizelge 3.2).

**Çizelge 3.2 :** Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil ile saf MMT, MMT-Tiyol ve MMT-Vinil nanodolguları ile hazırlanan kauçuk hamuru reçeteleri.

<b>Malzeme</b>	<b>Belirlenen Karışım (phr)</b>
<b>SBR</b>	100
<b>Saf HNT / HNT-Vinil / HNT-Tiyol Saf MMT / MMT-Tiyol / MMT-Vinil</b>	3
<b>ZnO</b>	5
<b>Stearik asit</b>	2
<b>TMQ</b>	1
<b>IPPD</b>	1
<b>Ozon wax</b>	1
<b>TMTD</b>	1
<b>CBS</b>	1
<b>Kükürt</b>	1,5

Toplam karışım 250 gram olacak şekilde ayarlanmıştır. Sırasıyla banbury içine reçetedeki malzemeleri ekleme ve karıştırma süreleri:

- SBR: Banbury'ye önce sadece SBR 1502 kauçuğu eklenir ve 2 dakika mastikasyon işlemi yapılarak zincir kırılması sağlanır.
- Nanodolgu: 1 dakika karıştırılır.
- Aktivatörler (ZnO ve stearik asit): 30 saniye karıştırma yapılır.
- Antioksidantlar (TMQ, IPPD ve ozon wax): 30 saniye karıştırılır.
- Hızlandırıcılar (TMTD, CBS) ve Pişirici (Kükürt): 1 dakika karıştırılır.



**Şekil 3.3** Kauçuk hamurlarının hazırlanmasında kullanılan laboratuvar tipi banbury.

### 3.2.5 Reolojik Özellikler

Kauçuk hamuru karışımlarının optimum pişme süreleri ve önemli reolojik özellikleri Alpha marka Pioneer 2000 model döner kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR) kullanılarak belirlenmiştir. Ölçümler ASTM D2084 standardına uygun olarak 160°C’de 15 dakika olacak şekilde yapılmıştır. Bu ölçümler sonucunda reometre cihazından ML, MH,  $t_{s2}$ ,  $t_{90}$ , pişme genliği ve pişme hız indisi gibi önemli reolojik parametreler elde edilmiştir. Bu test yapılırken, banbury’den alınan karışım halindeki 5 gram çiğ kauçuk hamuru reometreye konmuş ve pişme simüle edilmiştir. Her karışım için üç test yapılmış ve ortalamaları raporlanmıştır.



**Şekil 3.4** Alpha pioneer 2000 döner kalıp reometresi.

Ayrıca MDR'den çıkan vulkanizatlardan alınan numunelerin ISO 1183-1 standardına uygun olarak Şekil 3.5'te görülen cihaz ile yoğunlukları  $g/cm^3$  cinsinden ölçülmüştür. Ölçülen yoğunluk değerleri, vulkanizasyon işlemi için hacmi belli olan kalıplara konması gereken kauçuk hamurunun kütlesini bulmak için kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Yoğunluk cihazı.

### 3.2.6 Vulkanizasyon İşlemi

Hazırlanan kauçuk hamurları reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca  $160^{\circ}C$  pişme sıcaklığında ve 150 bar basınçta Şekil 3.6'da görülen üst çenesi hareketli ve alt çenesi sabit olan hidrolik sıcak pres ile 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki levha kalıplarda vulkanize edilmiştir. Gerekli testlerin yapılması için vulkanize edilmiş kauçuk hamurları, test standartlarına uygun olarak levhalar üzerinden kesilmiştir.



Şekil 3.6 Laboratuvar tipi hidrolik pres.

### 3.2.7 Isıl Yaşlandırma

Vulkanize olmuş numuneler ASTM D573 standardına uygun olarak hava sirkülasyonlu etüvde 70°C sıcaklıkta 70 saat boyunca ısıl yaşlanmaya maruz bırakılmıştır. Yaşlanma sonrası FT-IR, çekme-kopma, sertlik ve çapraz bağ yoğunluğu testleri tekrarlanarak özelliklerdeki değişimler incelenmiştir.

### 3.2.8 Yapısal Karakterizasyon (FT-IR)

Pişmemiş, pişmiş ve yaşlandırılmış numunelerdeki yapısal değişiklikler Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) ile incelenmiştir. Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR cihazının kullanıldığı analizlerde numuneler ATR ünitesindeki germanyum kristal üzerine yerleştirilmiş ve 650-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında IR spektrumları alınmıştır.



Şekil 3.7 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FT-IR).

### 3.2.9 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Analizi

Kauçuk hamurlarının çapraz bağlanma sıcaklık aralığı Mettler Toledo marka DSC 1 model DSC cihazı kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.8). Kauçuk hamurları azot atmosferinde, 25-250°C aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızı ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.8 DSC cihazı.

### 3.2.10 Fiziksel ve Mekanik Karakterizasyon

#### 3.2.10.1 Sertlik testi

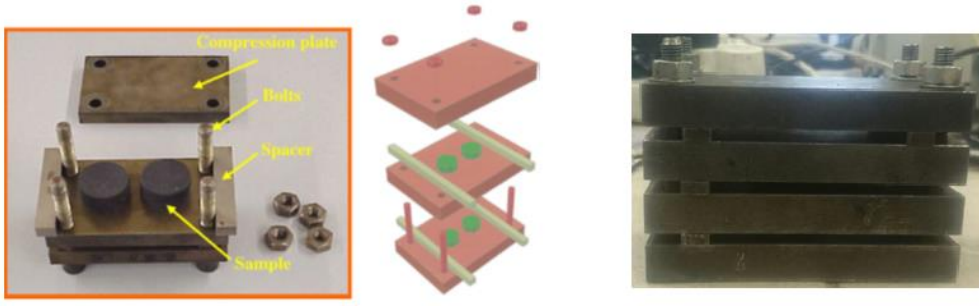
Sertlik ölçümü hem vulkanize edilmiş hem de yaşlandırılmış numulere uygulanmıştır. 6 mm kalınlığındaki levhalardan kesilen silindirik örneklerin sertlikleri Zwick Roell durometre ile ASTM D2240 standardına uygun olarak ölçülmüştür. Her numune için 5 farklı örnekten, ölçüm iğnesi temas ettikten sonra 15 saniye bekleyerek ölçüm alınmış ve sonuçların ortalaması Shore A cinsinden verilmiştir.



Şekil 3.9 Sertlik ölçüm cihazı (Durometre).

#### 3.2.10.2 Kalıcı deformasyon testi

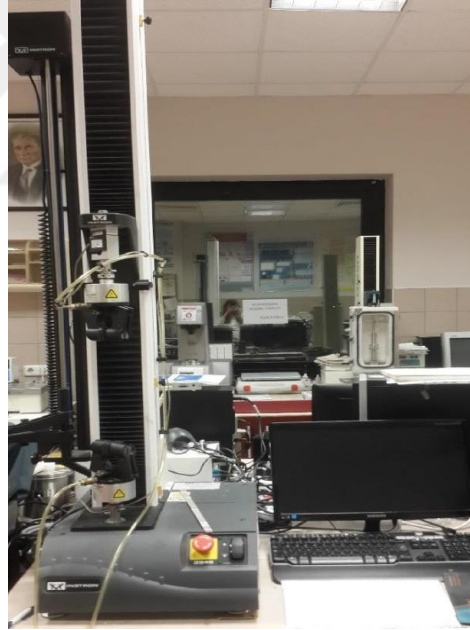
Kalıcı deformasyon testleri 16 mm çap ve 9 mm kalınlıkta silindirik şekilde kesilen örnekler üzerinden ASTM D395 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Numuneler Şekil 3.10'da gösterilen düzenek yardımıyla iki demir plaka arasında sıkıştırılır. Numunelerin kalınlıkları, başlangıçta ve sıkıştırma sonrasında yarım saat bekledikten sonra, geniş seramik yüzeyli komparatör ile ölçülmüştür. Kalıcı deformasyon testi, hazırlanan tüm vulkanizatlar için oda sıcaklığında 22 saat ve 70°C'de 70 saat sıkıştırılarak bekletilmiştir. Her bir kauçuk karışımı için 5 farklı örnek test edilmiş ve sonuçların ortalamaları alınmıştır.



Şekil 3.10 Kalıcı deformasyon test düzeneği.

### 3.2.10.3 Çekme-kopma testi

Hem vulkanize edilmiş hem de yaşlandırılmış numuneler papyon şekilde kesilmiş ve kalınlıkları komparatör yardımıyla ölçülmüştür. Daha sonra bu numuneler 500 mm/dk çekme hızı ile Şekil 3.11’de görülen Instron marka 3345 model universal test cihazı ile çekme testine tabi tutulmuş ve kopma dayanımı, kopmadaki uzama ve modül değerleri ölçülmüştür. Her bir kauçuk karışımı için 8 numune test edilmiş ve tutarlı 5 sonucun ortalaması rapor edilmiştir.



Şekil 3.11 Instron marka universal çekme testi cihazı.

### 3.2.11 Çapraz Bağ Yoğunluğu Tayini

Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış örneklerin çapraz bağ yoğunlukları, tetra fonksiyonel ağlar için iyi bilinen modifiye Flory-Rehner denkleminin uygulanmasıyla denge çözücü-şişme ölçümleri prensibine göre hesaplanmıştır. Bu doğrultuda öncelikle numuneler tartılmış ( $m_i$ ) ve oda sıcaklığında 72 saat toluen içinde bekletilmiştir. Şişen numuneler alınmış ve fazla çözücü uzaklaştırmak için

dikkatlice ve hızlıca bir peçete yardımıyla kurutulmuş tartılmıştır ( $m_g$ ). Solvent kalıntısı ve diğer küçük moleküller hava sirkülasyonlu bir fırında 70°C'de 24 saat kurutma yapılarak elimine edilmiş ve daha sonra numuneler son kez tartılmıştır ( $m_s$ ). Denge şişmesindeki numunelerde polimerin hacim fraksiyonları ( $v_{2m}$ ), şişme oranı  $G$ 'den belirlenmiş ve aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır:

$$v_{2m} = \frac{1}{1+G} \quad (1)$$

Burada;

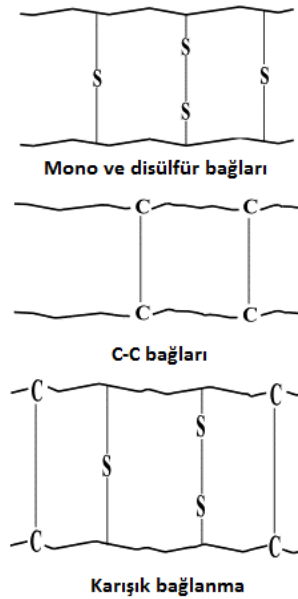
$$G = \frac{m_g - m_s}{m_s} \times \frac{\rho_r}{\rho_s} \quad (2)$$

$\rho_r$  ve  $\rho_s$  sırasıyla kauçuk örneğinin ve solventin yoğunluklarıdır.

Örneklerin çapraz bağ yoğunlukları ( $\nu$ ) Flory-Rehner yaklaşımı kullanılarak toluen içerisindeki şişme ölçümlerinden belirlenmiş ve ilgili denklem kullanılarak hesaplanmıştır [85] (**Denk.3**).

$$\nu = - \frac{\ln(1-v_{2m}) + v_{2m} + \chi v_{2m}^2}{V_1 \left( v_{2m}^{1/3} - \frac{2}{\phi} v_{2m} \right)} \quad (3)$$

Burada;  $V_1$ , çözücünün molar hacmi (toluen için 106,35 cm<sup>3</sup>/mol [86]),  $\chi$  polimer-çözücü etkileşim parametresi (SBR-toluen için 0,378 [86-88]) ve  $\phi=4$  çapraz bağ işlevselliğidir [85].



**Şekil 3.12** Çapraz bağ yapısının şematik gösterimi [89].

### **3.2.12 Morfolojik Karakterizasyon**

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizi, MA-POSS ve OIB-POSS içeren kauçuk nanokompozitlerin ortalama nanodolgu dağılımını ve morfolojisini görselleştirmek için 300 kV'de JEOL JEM – 2100 (UHR) Gatan, (ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

HNT ve MMT içeren SBR nanokompozit örneklerinin SEM-EDX haritalaması ise, FEI QUANTA FEG 250 cihazı ile 80000 kat büyütme ve 5 kV hızlanma voltajında gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizinden önce, kopmuş yüzey numunesi altın püskürtmeyle kaplanmıştır.

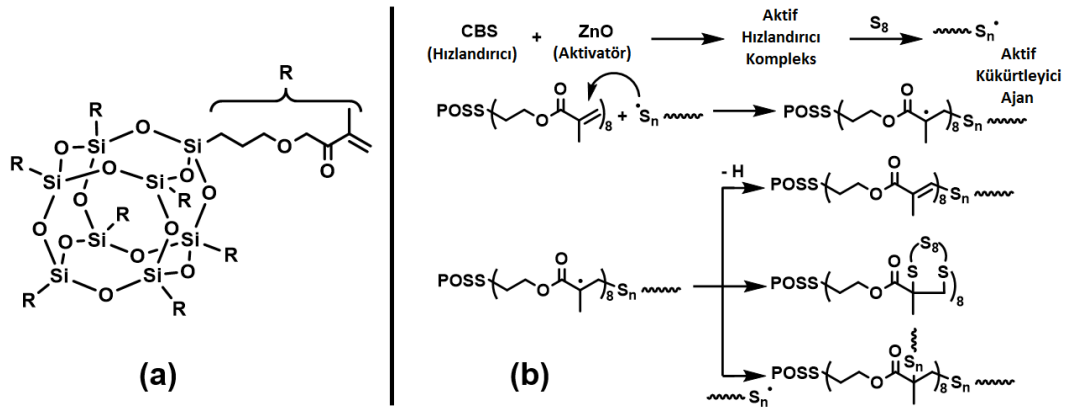


## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 SBR/MA-POSS Nanokompozitleri

#### 4.1.1 Reaksiyon Mekanizması

Kauçuğun vulkanizasyon mekanizması karmaşıktır, radikal ve polar şemaların bir kombinasyonunu içerir. Çapraz bağlanma kısa bir zincirde kükürt atomlarının bir grubu ile karbon-karbon bağı, tek bir kükürt atomu, çok değerlikli organik bir radikal, çok değerlikli bir metal iyonu veya iyonik küme içeren birkaç atomun reaksiyonları ile başlatılabilir. Bu çalışmada, kükürt ve MA-POSS arasında öngörülen bir reaksiyon mekanizması Şekil 4.1’de verilmiştir. Vulkanizasyon iki aşamada gerçekleşmektedir: (1) aktif sülfürleme ajanlarının oluşturulması ve (2) aktifleştirilmiş sülfürleme türleri ile SBR veya MA-POSS’un doymamış çift bağları arasında yer alan çapraz bağlanma reaksiyonu. İlk olarak CBS’nin (hızlandırıcı) ZnO (aktivatör) ile reaksiyonu ile aktif bir hızlandırıcı kompleks oluşturulmaktadır. Bu kompleks, sülfürleştirici türler oluşturmak için S<sub>8</sub> ile reaksiyona girer. MA-POSS’un doymamış bölgeleri ile aktive edilmiş sülfürleştirici türler arasında aşağıdaki çok aşamalı reaksiyonlar, şekilde gösterildiği gibi SBR sistemine MA-POSS’un dahil edilmesine yol açmaktadır [90]. Sonuç olarak, okta-metakrilat fonksiyonel MA-POSS, elde edilen SBR nanokompozitlerinde hem nanodolgu hem de çapraz bağlayıcı olarak kauçuk zincirleri arasında yer almakta ve vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik etmektedir.



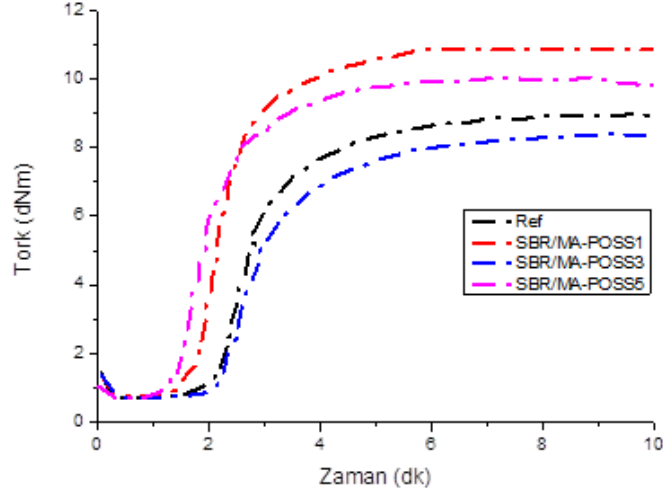
Şekil 4.1 (a) MA-POSS’un kimyasal yapısı, (b) MA-POSS ve kükürt arasındaki muhtemel reaksiyon mekanizması.

#### 4.1.2 Reolojik Özellikler

Referans numunesi ile SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin 160°C’de alınan ve minimum ve maksimum tork (ML ve MH) değerleri, ön pişme süresi ( $t_{s2}$ ), optimum pişme süresi ( $t_{90}$ ), pişme hız indisi (CRI) ve pişme genliği (CE) gibi önemli parametreleri içeren reometre verileri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Her bir hamur için 3 reometre testi yapılmış ve ortalama sonuçlar verilmiştir. Tüm nanokompozitlerin karışım viskozitesiyle orantılı olan ML değerleri, referans numunesine ait olan ML değeri ile oldukça benzerdir, buna karşın MH değerleri MA-POSS miktarının 3 phr’a kadar artmasıyla azalmıştır. 5 phr MA-POSS eklendiğinde bu değer biraz artsa da yine de referans numunesinden daha azdır. Literatürde CE değeri, kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkilidir ve MH ve ML değerleri arasındaki farktan elde edilir [41]. Referans numunesinin CE değeri 10,47 dNm olarak bulunmuş ve MA-POSS miktarının 3 phr’a kadar artmasıyla eş zamanlı olarak azalmıştır. Bunun nedeni, hacimli POSS kafeslerinin yalnızca çift bağlar ve kükürt atomları arasındaki sterik engellemeyi arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda nihai SBR/MA-POSS nanokompozitlerinde çapraz bağ yoğunluğunu azaltması olabilir. Daha yüksek MA-POSS eklenmesi durumunda SBR/MA-POSS-5 numunesinde CE değeri, POSS nanopartiküllerinin muhtemel aglomerasyonu nedeniyle yüksektir. Ayrıca, MA-POSS eklenmesiyle ön pişme güvenliği iyileştirilmiş ve miktarının artmasıyla optimum pişme süresi ( $t_{90}$ ) artmıştır. MA-POSS varlığında çapraz bağ yoğunluğu ve optimum pişme süresi açısından farklılıklar, vulkanizasyonun erken aşamasında kükürdün tüketildiği, MA-POSS ile kükürt arasındaki baskın reaksiyonla ilişkilendirilebilir. Bu nedenle, MA-POSS eklenmesi, kauçuk kompozitlerin çapraz bağlanmasında geciktirici bir etkiye neden olmuştur. Diğer taraftan, pişme hız indisi (CRI) değerleri Denk.4’e göre hesaplanmaktadır;

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (4)$$

Çizelge 4.1’de gösterildiği gibi, CRI değerleri 3 phr’a kadar MA-POSS ilavesiyle bir düşüş sergilemiştir. Daha uzun pişme süresi ve değişen CRI değerleri, SBR’nin vulkanizasyon reaksiyon mekanizmasının MA-POSS nanodolgu varlığında tamamen değiştiğini göstermektedir. Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında CRI değerlerindeki düşüş, genellikle SBR/MA-POSS nanokompozitlerde daha düşük çapraz bağlanma yoğunluğu [41] anlamına gelmektedir.



Şekil 4.2 SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin reometre eğrileri.

Çizelge 4.1 : Referans numunesinin ve SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin reolojik özellikleri.

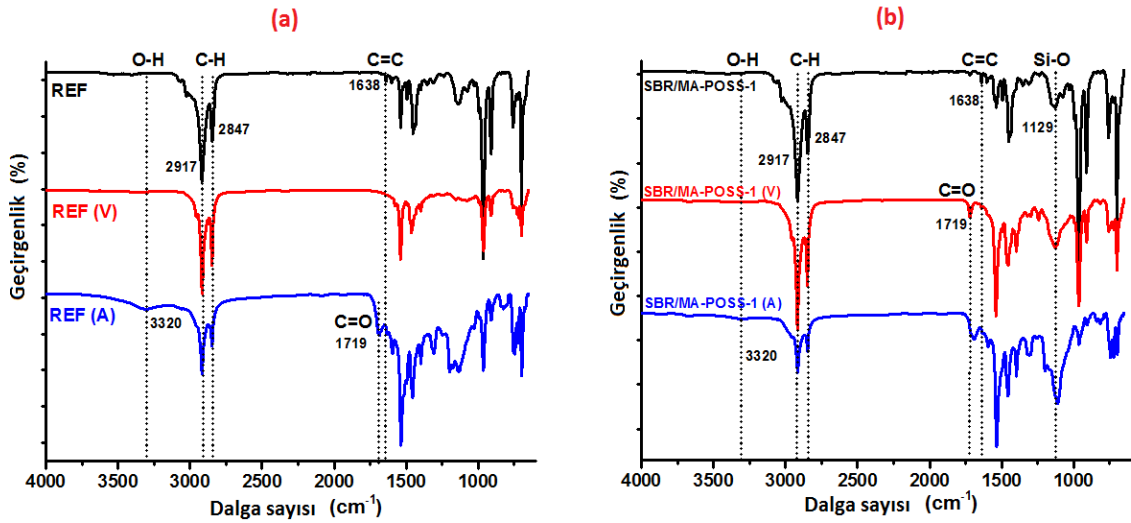
Örnekler	ML (dNm)	MH (dNm)	CE (dNm)	$t_{s2}$ (dk)	$t_{90}$ (dk)	CRI (dk <sup>-1</sup> )
Referans	0,64	11,11	10,47	1,98	3,68	58,82
SBR/MA-POSS-1	0,63	10,68	10,05	1,81	3,58	56,66
SBR/MA-POSS-3	0,63	8,05	7,42	2,63	5,22	38,54
SBR/MA-POSS-5	0,61	8,78	8,17	2,17	5,18	40,14

#### 4.1.3 FT-IR Karakterizasyonu

MA-POSS'un SBR matrisine dahil edilmesi, bir ATR aracı ölçümü ile donatılmış FT-IR spektroskopisi ile kontrol edilmiştir. Referans ve SBR/MA-POSS-1 numunelerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.3'te verilmiştir. Referans numunesinin FT-IR spektrumunda 3400-3450 cm<sup>-1</sup> dalga boyundaki pik O-H bağlarının gerilme titreşimine atfedilmektedir. 3023 cm<sup>-1</sup>'deki pik aromatik C-H gerilmesi nedeniyledir. 2917 ve 2847 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar SBR zincirinde mevcut olan vinil grubu nedeniyle alifatik C-H gerilmesine atfedilmiştir. Ayrıca, 1638 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı C=C bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1451 ve 1396 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar C-H bağının asimetric ve simetric eğilme titreşimlerinden kaynaklanırken, 1075 cm<sup>-1</sup>'deki bant C-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ek olarak 964, 758 ve 694 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla bütadienin trans 1,4 -C=C düzlem dışı deformasyonuna, SBR'ye ait polistirenin C=C gruplarına ve aromatik =C-H düzlem dışı titreşimlerine atfedilmiştir [88, 91, 92]. Vulkanize edilmiş referans

numunesinin FT-IR spektrumunda,  $1638\text{ cm}^{-1}$ 'de pik görülmemesi başarılı vulkanizasyon prosesini doğrulamaktadır (REF V). Ayrıca, yaşlandırılmış referans numunesinin (REF A) FT-IR spektrumundaki hidroksil ve karbonil bağlarının artan pik şiddeti, oksidatif yaşlanmayı doğrulamıştır (Şekil 4.3-a).

SBR/MA-POSS-1 nanokompozitin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3-b),  $1129\text{ cm}^{-1}$ 'de POSS gruplarındaki Si-O bağının gerilme titreşimine atfedilen ve kauçuk nanokompozitlerdeki MA-POSS varlığını doğrulayan yeni bir pik görülmüştür [43, 93, 94]. Ayrıca,  $1719\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant, SBR/MA-POSS-1'deki MA-POSS'un metakrilat grubu nedeniyle C=O bağına atfedilmiştir. Vulkanize edilmiş SBR/MA-POSS-1 (V) ve yaşlandırılmış SBR/MA-POSS-1 (A) numunesinin spektrumunda C=C gerilmesine ait olan  $1638\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik görülmemiştir. Ayrıca, hidroksil ve karbonil bağlarının piklerinin şiddeti, nanokompozitin oksidatif yaşlanmasından sonra artmıştır (Şekil 4.3-b). SBR'nin omurga zincirlerinde ve vinil pendantlarında meydana gelen termal oksidasyon prosesinden sonra, alkoller, eterler veya esterler gibi oksijen içeren moleküller kolayca oluşmuştur [95].



**Şekil 4.3** (a) Referans numunesinin, (b) SBR/MA-POSS-1 nanokompozitinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları.

**Çizelge 4.2 :** Referans karışımı ve SBR/MA-POSS nanokompozitine ait FT-IR pikleri.

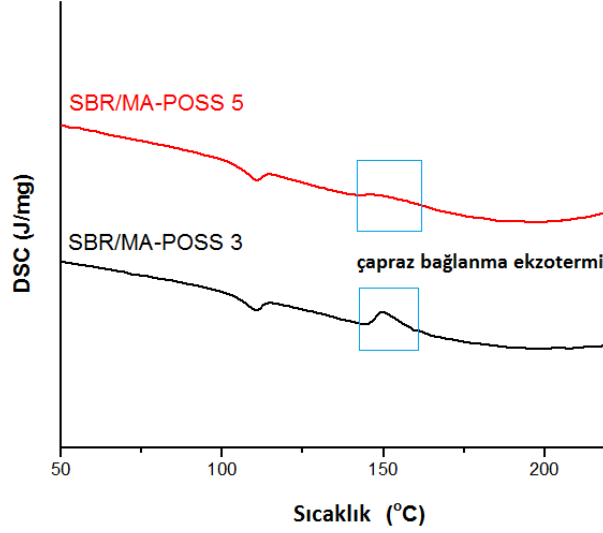
<b>Bant orijini</b>	<b>Örneklerin dalga boyları (cm<sup>-1</sup>)</b>	
	<b>Referans</b>	<b>SBR/MA-POSS-1</b>
O-H gerilmesi	3400-3450	3400-3450
C-H gerilmesi	2917 ve 2847	2917 ve 2847
C=O gerilmesi	1719	1719
C=C gerilmesi	1638	-
C-H asimetrik gerilme titreşimi	1451	1452
C-H simetrik gerilme titreşimi	1396	1396
POSS gruplarının Si-O gerilmesi	-	1129
C-O gerilmesi	1075	1075
Bütadienin trans 1,4 –C=C düzlem dışı deformasyonu	964	964
SBR'ye ait polistirenin C=C grupları	758	758
Aromatik =C-H düzlem dışı titreşimleri	694	694

#### 4.1.4 DSC Analizi

MA-POSS ile hazırlanan SBR hamur karışımlarının DSC termogramları Şekil 4.4'te, çapraz bağlanma entalpileri ise Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Referans karışımı ile 1 phr MA-POSS içeren SBR hamurlarında çapraz bağlanma piki tam gözlenemediği için yalnızca 3 ve 5 phr MA-POSS içeren hamurların DSC termogramları verilmiştir. Şekil incelendiğinde çapraz bağlanma pikleri yaklaşık 150-160°C civarında gözlenmiştir. Bu, hamurların 160°C sıcaklıktaki hot presste vulkanizasyona tabi tutulmasını sağlayan reometre verileri ile uyumlu bir bulgudur. Çapraz bağlanma entalpilerindeki düşüş ise MA-POSS ilavesi ve miktarının artmasıyla azalan çapraz bağ yoğunluğuna paralel olarak değişmektedir.

Vulkanizasyon, polimer matrisinin entropisinin azalmasıyla sonuçlanan ekzotermik bir reaksiyondur. Dolayısıyla, çapraz bağlanan malzemelerde düzensizlik azalmaktadır [96]. Vulkanizasyon entalpisinin benzer bir hamura kıyasla daha yüksek olması pişme genliğinin ve buna bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğunun arttığını işaret edebilmektedir.



Şekil 4.4 SBR/MA-POSS nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri.

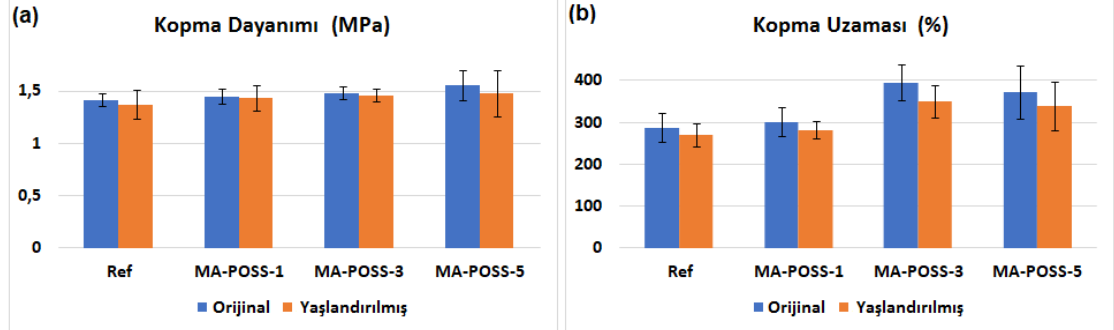
Çizelge 4.3 : SBR/MA-POSS-3 ve SBR/MA-POSS-5 nanokompozit hamurlarının ısı özellikleri.

Hamur Kodu	$\Delta H_c$ (J/g)
SBR/MA-POSS-3	1,82
SBR/MA-POSS-5	0,86

#### 4.1.5 Mekanik Özellikler

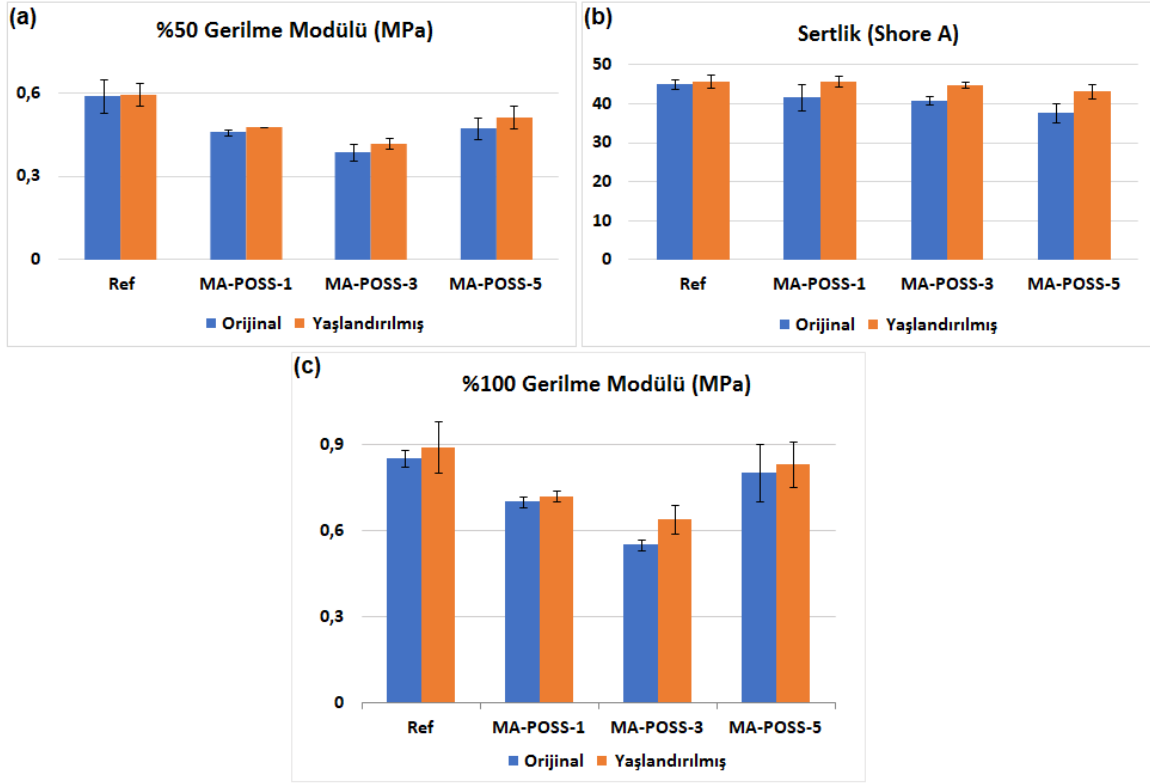
Vulkanizatların ve yaşlandırılmış SBR nanokompozitlerinin mekanik özellikleri Şekil 4.5 ve 4.6 ile Çizelge 4.4'te verilmiştir. Mekanik testlerde her bir veri tutarlı 5 sonucun ortalaması olup standart sapma değerleri ile sunulmuştur. Çekme-kopma testi sonucunda SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin kopma dayanımlarının, referans bileşiğinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Referans numunesine kıyasla 5 phr MA-POSS eklendiğinde nanokompozitin kopma dayanımı 1,41 MPa'dan 1,56 MPa'ya yükselerek %10,6'lık bir gelişme göstermiştir. Çapraz bağlı üç boyutlu ağlarda polimer matris ile dolgu/nanodolgu arasındaki etkileşim ve partikül dispersiyonu/aglomerasyonu kauçuk kompozitlerin mekanik özellikleri için çok önemlidir. Bu durumda, MA-POSS nanodolgu ve SBR matrisi arasındaki iyi etkileşim, gelişmiş mekanik kuvvet sağlamıştır. Kopmadaki uzama değerleri, 3 phr'a kadar POSS eklenmesiyle artmıştır. 5 phr POSS eklendiğinde muhtemel POSS aglomerasyonları veya SBR/MA-POSS-5 nanokompozitinin düşük çapraz bağlanma derecesi nedeniyle yaklaşık %5,8 azalmıştır. Bu sonuç, önceki reometre sonuçlarıyla da doğrulanmıştır (bkz. Çizelge 4.1). Ancak yine de referans numunesinden daha

yüksektir. Ayrıca termal yaşlandırma sonrası nanokompozitlerin hem kopma dayanımlarında hem de kopmadaki uzama değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak yaşlandırma sonrasında da nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin referans numunesinden daha yüksek olduğu görülmüştür.



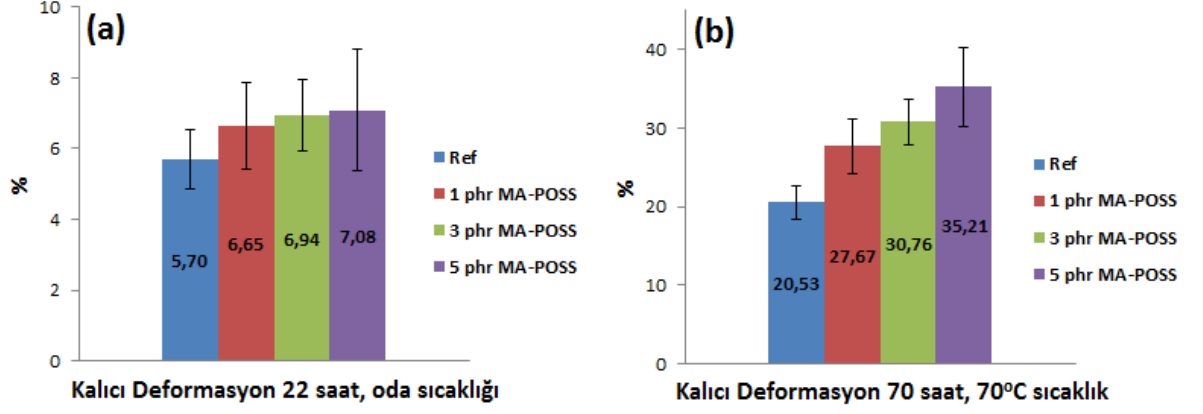
**Şekil 4.5** SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları, (b) kopmadaki uzamaları.

SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin %50 ve %100 modülleri ile Shore A sertlikleri referans örneğinkinden daha düşüktür (Şekil 4.6). MA-POSS ilavesi, hem çapraz bağ yoğunluğunu düşürmekte hem de nanokompozitlerin modül ve sertlik özelliklerini azaltmaktadır. Diğer taraftan termal yaşlandırmadan sonra, referans karışımının ve kauçuk nanokompozitlerin kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerleri azalmış fakat modül ve Shore A sertliği artan rijitlik nedeniyle beklenildiği üzere artmıştır [97, 98]. Bu sonuç, üç boyutlu polimer ağların rijitliğinin kompozit modüllerini artırdığını bildiren Schaefer ve arkadaşlarının bulgularıyla iyi bir uyum içindedir [99].



**Şekil 4.6** SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri, (c) %100 gerilme modülleri.

MA-POSS yüklemesinin karışımların kalıcı deformasyonu üzerindeki etkisini belirlemek ve uzun süreli sıkıştırmadan sonra elastik özelliklerin nasıl değiştiğini gözlemlemek için kalıcı deformasyon testi, ASTM D395 metot B'ye göre [100] oda sıcaklığında 22 saat ve 70°C'de 70 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kauçuk nanokompozitlerde MA-POSS yüklemesi arttıkça, nanokompozitlerin kalıcı deformasyon değerlerinin referans numunesine göre önemli ölçüde arttığı bulunmuştur (Şekil 4.7 ve Çizelge 4.4). Elastik özelliklerin kaybı ve artan kalıcı deformasyon, nanokompozitlerin çapraz bağ yoğunluğundaki azalmayı da kanıtlamıştır.



Şekil 4.7 SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları.

Çizelge 4.4 : SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki mekanik özellikleri.

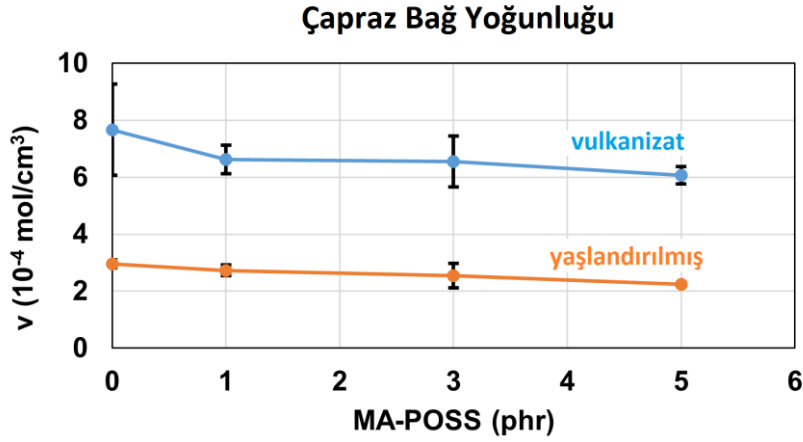
Örnek	Kopma Dayanımı <sup>b</sup> (MPa)	Kopmadaki Uzama <sup>b</sup> (%)	%50 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	%100 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	Sertlik <sup>c</sup> (Shore A)	Kalıcı Deformasyon <sup>d</sup> (%)
Referans	1,41 ± 0,06	288 ± 35	0,59 ± 0,06	0,85 ± 0,03	45,0 ± 1,2	5,7 ± 0,8
Referans (A) <sup>a</sup>	1,37 ± 0,14	270 ± 27	0,59 ± 0,04	0,89 ± 0,09	45,8 ± 1,7	20,5 ± 2,1
SBR/MA-POSS-1	1,45 ± 0,07	302 ± 34	0,46 ± 0,01	0,70 ± 0,02	41,6 ± 3,4	6,6 ± 1,2
SBR/MA-POSS-1 (A) <sup>a</sup>	1,44 ± 0,12	283 ± 20	0,48 ± 0,00	0,72 ± 0,02	45,8 ± 1,3	27,7 ± 3,5
SBR/MA-POSS-3	1,48 ± 0,06	396 ± 43	0,39 ± 0,03	0,55 ± 0,02	40,8 ± 1,1	6,9 ± 1,0
SBR/MA-POSS-3 (A) <sup>a</sup>	1,46 ± 0,06	351 ± 39	0,42 ± 0,02	0,64 ± 0,05	45,8 ± 0,8	30,8 ± 2,8
SBR/MA-POSS-5	1,56 ± 0,14	373 ± 64	0,47 ± 0,04	0,80 ± 0,10	37,6 ± 2,5	7,1 ± 1,7
SBR/MA-POSS-5 (A) <sup>a</sup>	1,48 ± 0,22	339 ± 57	0,51 ± 0,04	0,83 ± 0,08	43,2 ± 1,7	35,2 ± 4,9

<sup>a</sup> (A): Yaşlandırılmış örnekler; <sup>b</sup>ASTM D412, 2016'ya göre; <sup>c</sup>ASTM D2240, 2015'e göre; <sup>d</sup>ASTM D395, 2018'e göre.

#### 4.1.6 Çapraz Bağ Yoğunluğu

Nanokompozitlerin Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanan yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki çapraz bağ yoğunlukları (v) Şekil 4.8'de verilmiştir. Sunulan sonuçlar, üç deneyin ortalama değerleridir. Artan MA-POSS nanodolgu miktarı ile kompozitlerin çapraz bağ yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, reolojik ve mekanik verileri doğrulamaktadır. Öte yandan, nanokompozit numunelerinin

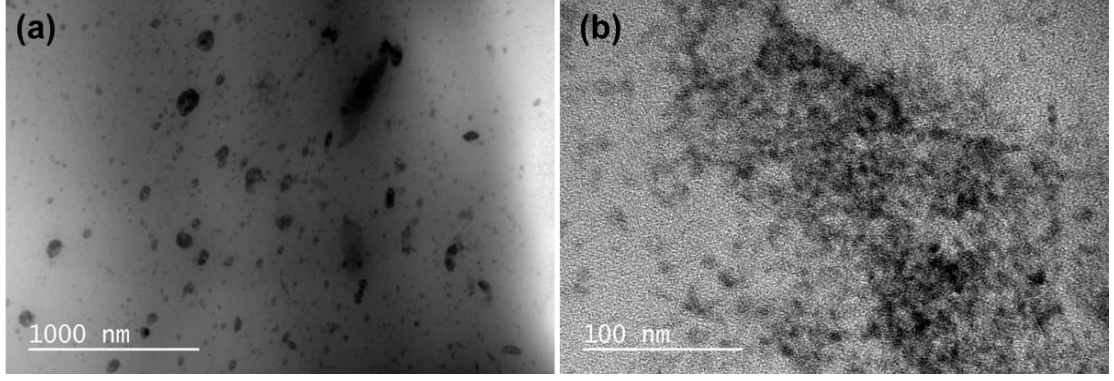
yaşlandırılması da çapraz bağ yoğunluğunu önemli ölçüde azaltmıştır. Bu, termal yaşlanma sırasında ısının neden olduğu olası zincir kırılmalarına atfedilebilir.



**Şekil 4.8** Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/MA-POSS nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.

#### 4.1.7 TEM Karakterizasyonu

Nanodolguların iyi bir dağılımının yanı sıra POSS nanopartikülleri ile polimer/kauçuk matrisi arasındaki güçlü ara yüzey etkileşimleri, nanokompozitlerin termal, mekanik, fiziksel ve yanıcılık özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir [93, 94, 101, 102]. Bu çalışmada, nanokompozitlerin morfolojisi ve MA-POSS'un SBR matrisindeki dağılım seviyesi TEM analizi ile çekme testindeki kopma yüzeyinden değerlendirilmiştir. Çekme testine göre SBR/MA-POSS-5 en iyi mekanik performansı göstermiştir. Bu nedenle, 5 phr MA-POSS, SBR nanokompozit içinde iyi dağılmış olabilir ve SBR/MA-POSS-5 örneği morfolojik özellikler açısından araştırılmalıdır. SBR/MA-POSS-5 numunesinin TEM mikrografları oldukça sürekli ve homojen dağılım ile 50-200 nm arasında siyah küme olarak görülebilen bazı çok nadir POSS agregaları sergilemiştir (Şekil 4.9-a). SBR matrisindeki bu durum, yüzey enerjilerinin farkı ile ilişkilendirilebilir [103]. Ayrıca, daha yüksek büyütmeyle (Şekil 4.9-b), tek bir POSS molekülünün boyutlarına yakın olan ve 2 ila 5 nm arasında değişen çapa sahip küresel POSS nanopartiküllerin, rastgele dağıtılmış olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, SBR/MA-POSS-5 numunesinde hala bazı aglomere POSS nanopartiküller mevcuttur. Sonuç olarak TEM analizi, POSS nanopartiküllerinin varlığını ve ayrıca bunların SBR matrisindeki rastgele dağılımlarını doğrulamıştır.



**Şekil 4.9** Vulkanize edilmiş SBR/MA-POSS-5 nanokompozitinin (a) düşük (b) yüksek boyuttaki TEM görüntüleri.

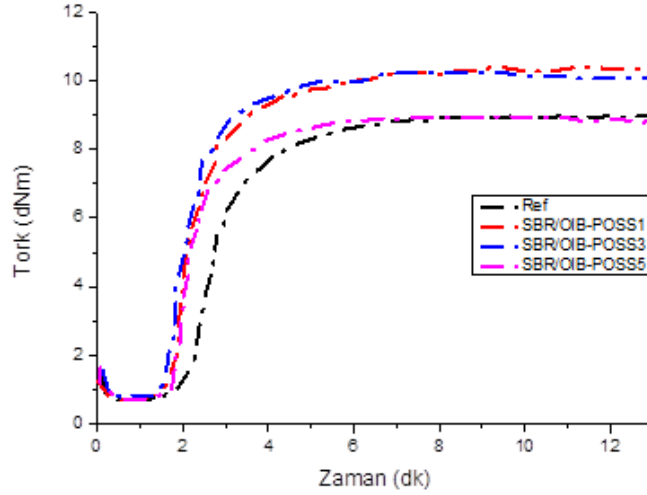
## 4.2 SBR/OIB-POSS Nanokompozitleri

### 4.2.1 Reolojik Özellikler

Referans numunesi ile SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin 160°C’de alınan ve minimum ve maksimum tork (ML ve MH) değerleri, ön pişme süresi ( $t_{s2}$ ), optimum pişme süresi ( $t_{90}$ ), pişme hız indisini (CRI) ve pişme genliği (CE) gibi önemli parametreleri içeren reometre verileri Çizelge 4.5’te verilmiştir. Her bir hamur için 3 reometre testi yapılmış ve ortalama sonuçlar verilmiştir. Tüm nanokompozitlerin karışım viskozitesiyle orantılı olan ML değerleri, referans numunesine ait olan ML değeri ile oldukça benzerdir, buna karşın OIB-POSS miktarının artmasıyla MH değerleri azalmıştır. Kauçuğun çapraz bağlanma derecesini ifade eden ve referans numunesi için 10,47 dNm olan CE değeri de OIB-POSS miktarının artmasıyla eş zamanlı olarak azalmıştır. Bunun nedeni, hacimli POSS kafeslerinin yalnızca çift bağlar ve kükürt atomları arasındaki sterik engellemeyi arttırmakla kalmayıp, aynı zamanda nihai SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinde çapraz bağ yoğunluğunu azaltması olabilir. Ayrıca, OIB-POSS miktarının değişmesiyle optimum pişme süresi ( $t_{90}$ ) değerlerinde çok az artma veya azalma görülmekle birlikte referans numunesininkine kıyasla kaydadeğer bir değişim gözlenmemiştir. OIB-POSS varlığında optimum pişme süresi açısından farklılık görünmemesi, vulkanizasyonun erken aşamasında kükürdün tüketilmediği ve OIB-POSS ile kükürt arasında baskın bir reaksiyon gerçekleşmediğiyle ilişkilendirilebilir. OIB-POSS ilavesi kauçuk kompozitlerin çapraz bağlanmasında çok az bir geciktirici etki yaratmıştır.

Kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunu karakterize eden önemli parametrelerden biri de pişme hız indisidir. 160°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reometre testinde OIB-

POSS içeren SBR nanokompozitlerinin CRI değerleri referans örneğinden düşüktür. Bu nedenle SBR matrisine OIB-POSS ilavesinin vulkanizasyon hızını azalttığı sonucuna varılabilir. Vulkanizasyon reaksiyonu sırasında CRI değerlerindeki düşüş, genellikle SBR/OIB-POSS nanokompozitlerde daha düşük çapraz bağlanma yoğunluğu [41] anlamına gelmektedir.



Şekil 4.10 SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin reometre eğrileri.

Çizelge 4.5 : SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin reolojik özellikleri.

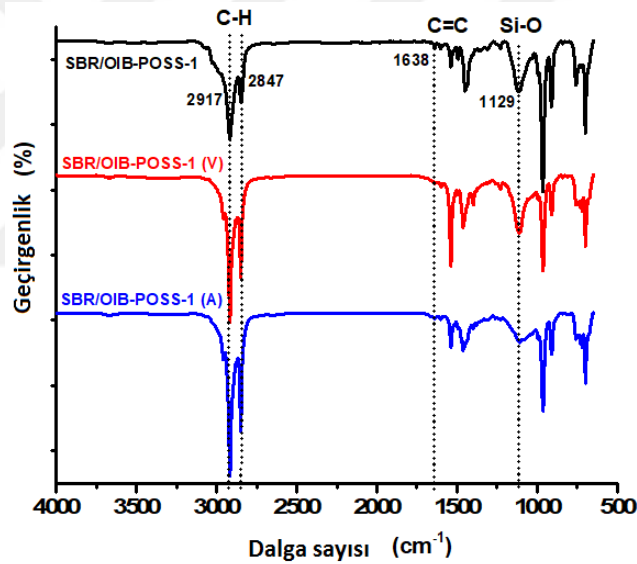
Örnekler	ML (dNm)	MH (dNm)	CE (dNm)	t <sub>s2</sub> (dk)	t <sub>90</sub> (dk)	CRI (dk <sup>-1</sup> )
Referans	0,64	11,11	10,47	1,98	3,68	58,82
SBR/OIB-POSS-1	0,66	10,28	9,64	1,96	3,98	49,50
SBR/OIB-POSS-3	0,65	10,16	9,52	1,81	3,60	55,86
SBR/OIB-POSS-5	0,66	8,85	8,19	1,91	3,80	52,91

#### 4.2.2 FT-IR Karakterizasyonu

OIB-POSS'un SBR matrisine dahil edilmesi, bir ATR aracı ölçümü ile donatılmış FT-IR spektroskopi ile kontrol edilmiştir. SBR/OIB-POSS-1 nanokompozitinin hamur, vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki FT-IR spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir. 2917 ve 2847 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar SBR zincirinde mevcut olan vinil grubu nedeniyle alifatik C-H gerilmesine atfedilmiştir. Ayrıca, 1638 cm<sup>-1</sup>'deki absorpsiyon bandı C=C bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1451 ve 1396 cm<sup>-1</sup>'deki bantlar C-H bağının asimetric ve simetric eğilme titreşimlerinden kaynaklanırken, 1075 cm<sup>-1</sup>'deki bant C-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. Ek olarak 964, 758 ve 694 cm<sup>-1</sup>'deki pikler sırasıyla bütadienin

trans 1,4 -C=C düzlem dışı deformasyonuna, SBR'ye ait polistirenin C=C gruplarına ve aromatik =C-H düzlem dışı titreşimlerine atfedilmiştir [88, 91, 92].

SBR/OIB-POSS-1 nanokompozitin FT-IR spektrumunda 1129  $\text{cm}^{-1}$ 'de POSS gruplarındaki Si-O bağının gerilme titreşimine atfedilen ve kauçuk nanokompozitlerdeki OIB-POSS varlığını doğrulayan pik görülmüştür [43, 93, 94]. Vulkanize edilmiş (SBR/OIB-POSS (V)) ve yaşlandırılmış (SBR/OIB-POSS (A)) numunelerin FT-IR spektrumunda, 1638  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik görülmemesi başarılı vulkanizasyon prosesini doğrulamaktadır. Ayrıca, yaşlandırılmış referans numunesinin FT-IR spektrumundaki hidroksil ve karbonil bağlarının artan pik şiddeti, oksidatif yaşlanmayı doğrulamıştır (Şekil 4.11). SBR'nin omurga zincirlerinde ve vinil pendantlarında meydana gelen termal oksidasyon prosesinden sonra, alkoller, eterler veya esterler gibi oksijen içeren moleküller kolayca oluşmuştur [95].

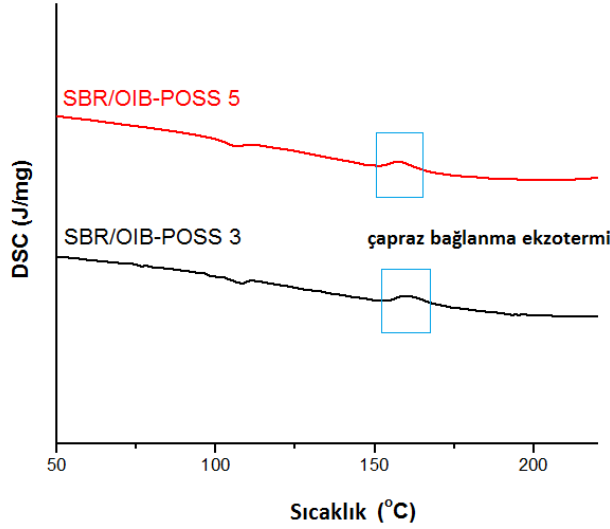


Şekil 4.11 SBR/OIB-POSS-1 nanokompozitinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları.

#### 4.2.3 DSC Analizi

SBR hamurlarının çapraz bağlanma sıcaklıklarının belirlenmesi ve OIB-POSS miktarındaki artış ile vulkanizasyon entalpilerinin değişimini incelemek amacıyla DSC analizi yapılmıştır. DSC termogramları Şekil 4.12'de, termogramlardan okunan entalpi değerleri ise Çizelge 4.6'da verilmiştir. Referans karışımı ile 1 phr OIB-POSS içeren SBR hamurlarında çapraz bağlanma piki net gözlenemediği için yalnızca 3 ve 5 phr OIB-POSS içeren hamurların DSC termogramları verilmiştir. Şekil incelendiğinde çapraz bağlanma pikleri yaklaşık 160°C civarında gözlenmiştir. SBR

hamurlarının vulkanizasyonu reometreden elde edilen veriler doğrultusunda 160°C sıcaklıktaki hot presste gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla bu bulgu, gerçekleştirilen vulkanizasyon sıcaklığını desteklemektedir. OIB-POSS miktarının artmasıyla gözlenen çapraz bağlanma entalpisindeki düşüş ise azalan çapraz bağ yoğunluğuna atfedilmektedir.



Şekil 4.12 SBR/OIB-POSS nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri.

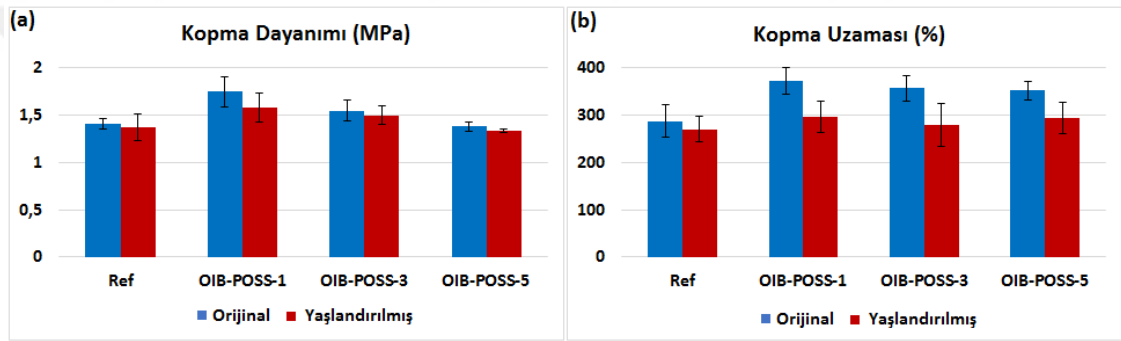
Çizelge 4.6 : SBR/OIB-POSS-3 ve SBR/OIB-POSS-5 nanokompozit hamurlarının ısıl özellikleri.

Hamur Kodu	$\Delta H_c$ (J/g)
SBR/OIB-POSS-3	1,79
SBR/OIB-POSS-5	1,42

#### 4.2.4 Mekanik Özellikler

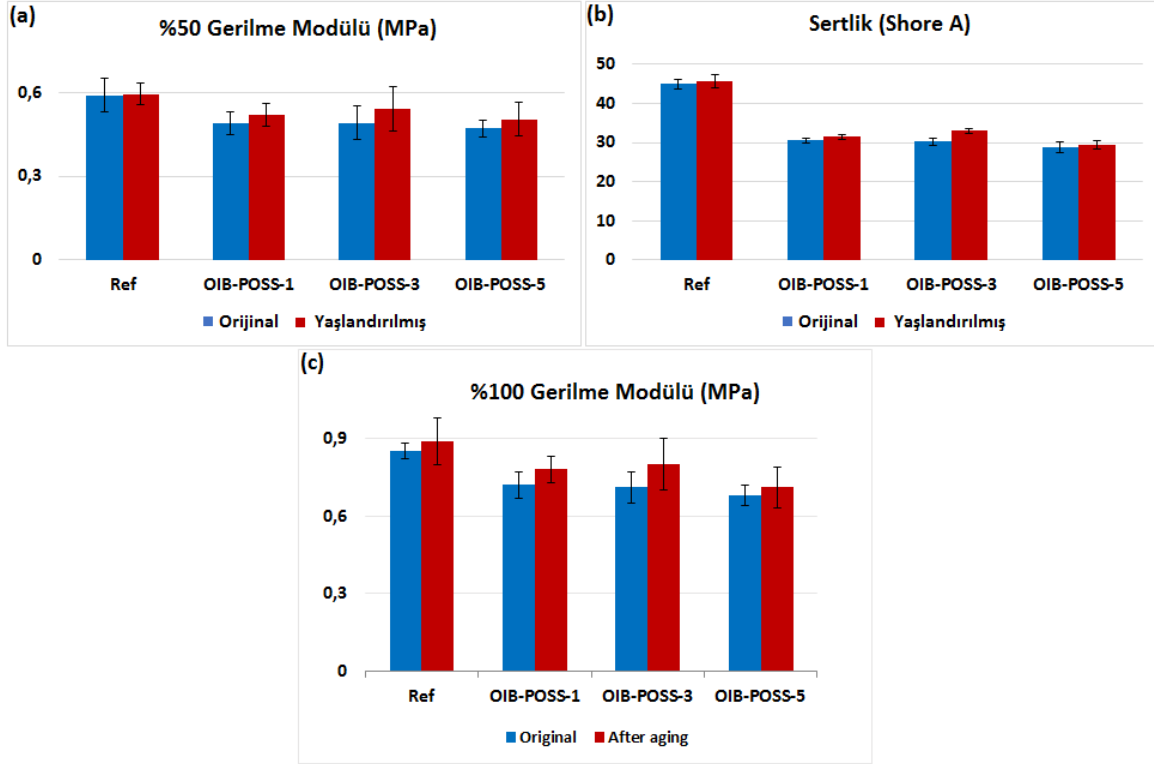
Vulkanizatların ve yaşlandırılmış SBR nanokompozitlerinin mekanik özellikleri Şekil 4.13 ve 4.14 ile Çizelge 4.7’de verilmiştir. Mekanik testlerde her bir veri tutarlı 5 sonucun ortalaması olup standart sapma değerleri ile sunulmuştur. SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin kopma dayanımları nanodolgu içermeyen referans bileşiğinden daha yüksektir. Referans numunesine kıyasla 1 phr OIB-POSS eklendiğinde nanokompozitin kopma dayanımı 1,41 MPa’dan 1,75 MPa’ya yükselerek %24,1’lik bir artış göstermiştir. Çapraz bağlı üç boyutlu ağ yapılarında polimer matris ile dolgu/nanodolgu arasındaki etkileşim ve partikül dispersiyonu/aglomerasyonu kauçuk kompozitlerin mekanik özellikleri için çok önemlidir. Bu durumda, OIB-POSS nanodolgusu ile SBR matrisi arasındaki iyi etkileşim, gelişmiş mekanik kuvvet sağlamıştır. Kopmadaki uzama değerleri ise 1 phr OIB-POSS eklendiğinde referans

örneğine kıyasla %29,2'lik bir artış göstermiştir. Daha fazla OIB-POSS eklenmesiyle muhtemel aglomerasyonlar nedeniyle kopma dayanımı ve daha düşük çapraz bağlanma derecesi nedeniyle ise kopmadaki uzama değerleri kademeli şekilde azalmıştır. OIB-POSS ilavesinin çapraz bağ yoğunluğunu düşürdüğü önceki reometre sonuçlarıyla da doğrulanmıştır (bkz. Çizelge 4.5). Ancak en fazla muhtemel aglomerasyon göstermesi beklenen SBR/OIB-POSS-5 nanokompozitinde bile kopmadaki uzama değeri referans örneğine göre daha yüksektir. Ayrıca termal yaşlandırma sonrası nanokompozitlerin hem kopma dayanımlarında hem de kopmadaki uzama değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Ancak yaşlandırma sonrasında da, nanokompozitlerin mekanik özelliklerinin referans numunesinden daha yüksek olduğu görülmüştür.



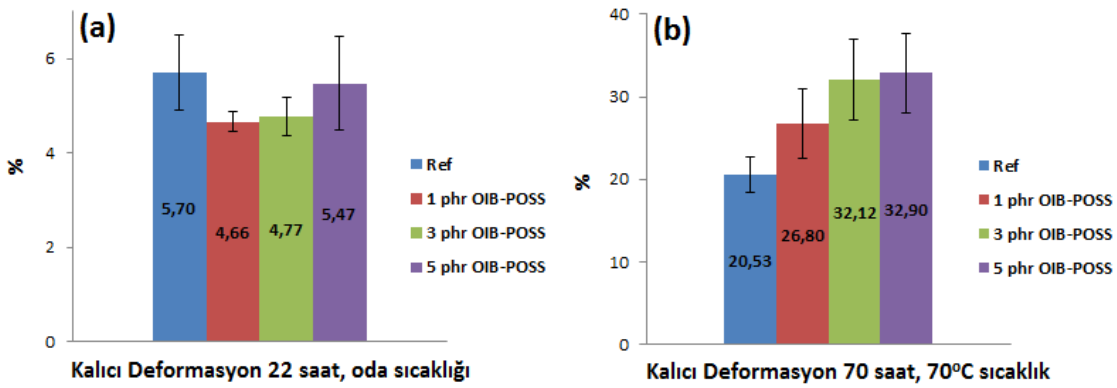
**Şekil 4.13** SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları ve (b) kopmadaki uzamaları.

SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin %50 ve %100 modülleri ile Shore A sertlikleri referans örneğine kıyasla daha düşük değerler göstermiştir (Şekil 4.14). Kauçuk karışımlarına OIB-POSS eklenmesi çapraz bağ yoğunluğunu azaltmış; modül ve sertlik değerlerini düşürmüştür. Ayrıca termal yaşlandırma sonrasında, artan rijitlik nedeniyle kauçuk nanokompozitlerin modül ve Shore A sertliği değerleri artmıştır [97, 98, 104, 105].



**Şekil 4.14** SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri, (c) %100 gerilme modülleri.

OIB-POSS yüklemesinin karışımların kalıcı deformasyonu üzerindeki etkisini belirlemek ve uzun süreli sıkıştırımdan sonra elastik özelliklerin nasıl değiştiğini gözlemlemek için kalıcı deformasyon testi, ASTM D395 metot B'ye göre [100] oda sıcaklığında 22 saat ve 70°C'de 70 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Referans örneğine 1 phr OIB-POSS eklendiğinde kalıcı deformasyon değeri düşmüş, ancak daha fazla nanodolgu ilavesiyle kademeli olarak artmıştır (Şekil 4.15 ve Çizelge 4.7). Bu sonuç, nanokompozitlerdeki OIB-POSS miktarının artmasıyla çapraz bağ yoğunluğunun azaldığını da doğrulamaktadır.



**Şekil 4.15** SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları.

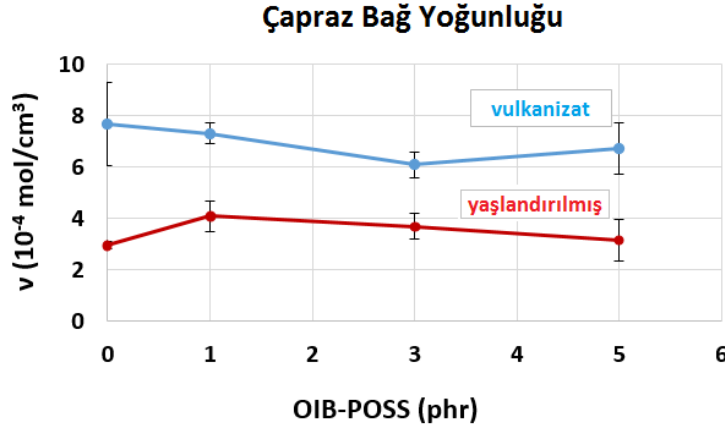
**Çizelge 4.7 : SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki mekanik özellikleri.**

Örnek	Kopma Dayanımı <sup>b</sup> (MPa)	Kopmadaki Uzama <sup>b</sup> (%)	%50 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	%100 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	Sertlik <sup>c</sup> (Shore A)	Kalıcı Deformasyon <sup>d</sup> (%)
Referans	1,41 ± 0,06	288 ± 35	0,59 ± 0,06	0,85 ± 0,03	45,0 ± 1,2	5,7 ± 0,8
Referans (A)	1,37 ± 0,14	270 ± 27	0,59 ± 0,04	0,89 ± 0,09	45,8 ± 1,7	20,5 ± 2,1
SBR/OIB-POSS-1	1,75 ± 0,16	372 ± 28	0,49 ± 0,04	0,72 ± 0,05	30,5 ± 0,6	4,7 ± 0,2
SBR/OIB -POSS-1 (A)	1,58 ± 0,15	297 ± 33	0,52 ± 0,04	0,78 ± 0,05	31,5 ± 0,6	26,8 ± 4,2
SBR/OIB -POSS-3	1,55 ± 0,11	357 ± 27	0,49 ± 0,06	0,71 ± 0,06	30,2 ± 0,8	4,8 ± 0,4
SBR/OIB -POSS-3 (A)	1,50 ± 0,10	280 ± 45	0,57 ± 0,08	0,84 ± 0,10	33,0 ± 0,7	32,1 ± 4,9
SBR/OIB -POSS-5	1,38 ± 0,05	352 ± 20	0,47 ± 0,03	0,68 ± 0,04	28,8 ± 1,3	5,5 ± 1,0
SBR/OIB -POSS-5 (A)	1,34 ± 0,02	294 ± 33	0,45 ± 0,06	0,71 ± 0,08	29,4 ± 1,1	32,9 ± 4,8

<sup>a</sup> (A): Yaşlandırılmış örnekler; <sup>b</sup>ASTM D412, 2016'ya göre; <sup>c</sup>ASTM D2240, 2015'e göre; <sup>d</sup>ASTM D395, 2018'e göre.

#### 4.2.5 Çapraz Bağ Yoğunluğu

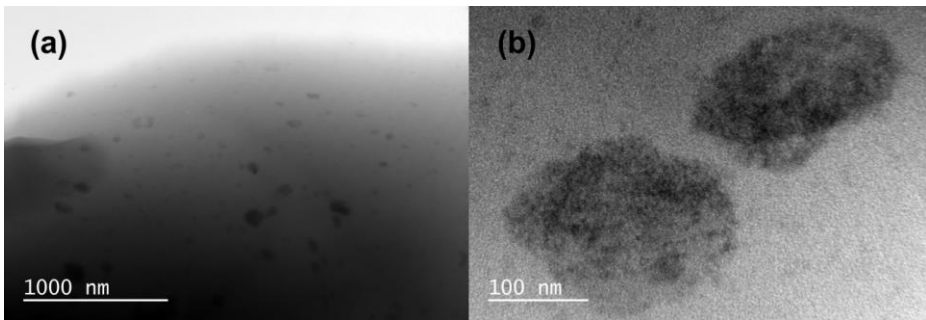
Nanokompozitlerin Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanan yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki çapraz bağ yoğunlukları (v) Şekil 4.16'da verilmiştir. Sunulan sonuçlar, üç deneyin ortalama değerleridir. Artan OIB-POSS nanodolgu miktarı ile kompozitlerin çapraz bağ yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, reolojik ve mekanik test verileri ile uyumludur. Öte yandan, nanokompozit numunelerin yaşlandırılması ile çapraz bağ yoğunluğunda azalma gözlenmiştir. Bu durum, termal yaşlanma sırasında ısının neden olduğu olası zincir kırılmalarına atfedilebilir.



**Şekil 4.16** Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/OIB-POSS nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.

#### 4.2.6 TEM Karakterizasyonu

Nanodolguların iyi bir dağılımının yanı sıra POSS nanopartikülleri ile polimer/kauçuk matrisi arasındaki güçlü ara yüzey etkileşimleri, nanokompozitlerin termal, mekanik, fiziksel ve yanıcılık özellikleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir [93, 94, 101, 102]. Bu çalışmada, nanokompozitlerin morfolojisi ve OIB-POSS'un SBR matrisindeki dağılım seviyesi TEM analizi ile çekme testindeki kopma yüzeyi üzerinden değerlendirilmiştir. SBR/OIB-POSS-5 numunesinin TEM mikrografları oldukça sürekli ve homojen dağılım ile 50-200 nm arasında siyah küme olarak görülebilen bazı çok nadir POSS agregaları sergilemiştir (Şekil 4.17-a). SBR matrisindeki bu durum, yüzey enerjilerinin farkı ile ilişkilendirilebilir [103]. Ayrıca, daha yüksek büyütmeyle (Şekil 4.17-b), tek bir POSS molekülünün boyutlarına yakın olan ve 2 ila 5 nm arasında değişen çapa sahip küresel POSS nanopartiküllerin, rastgele dağıtılmış olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, SBR/OIB-POSS-5 numunesinde hala bazı aglomere POSS nanopartiküller mevcuttur. Sonuç olarak TEM sonuçları, POSS nanopartiküllerinin varlığını ve ayrıca bunların SBR matrisindeki rastgele dağılımlarını doğrulamıştır.



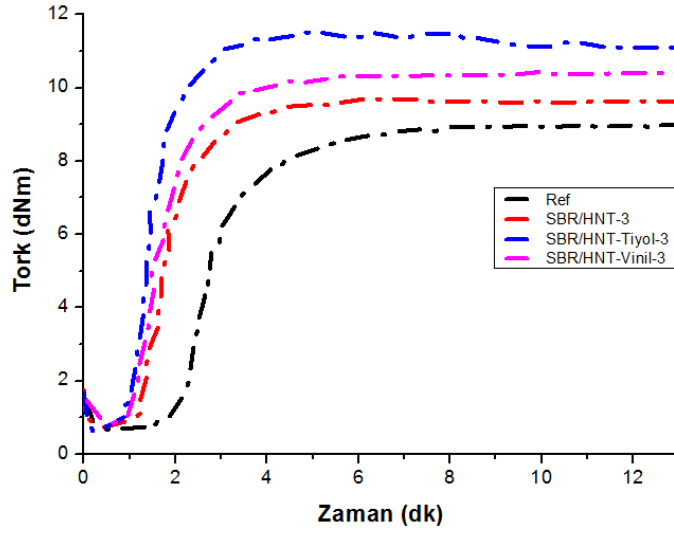
**Şekil 4.17** Vulkanize edilmiş SBR/OIB-POSS-5 nanokompozitinin (a) düşük (b) yüksek boyuttaki TEM görüntüleri.

### 4.3 SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil Nanokompozitleri

#### 4.3.1 Reolojik Özellikler

SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozitlerinin 160 °C’de alınan ve minimum ve maksimum tork (ML ve MH) değerleri, ön pişme süresi ( $t_{s2}$ ), optimum pişme süresi ( $t_{90}$ ), pişme genliği (CE) ve pişme hız indisi (CRI) gibi önemli parametreleri içeren reometre verileri Çizelge 4.8’de ve hamurların reometre eğrileri ise Şekil 4.18’de verilmiştir. Her karışım için reometre testi 3 kez tekrarlanmış ve ortalama sonuçlar verilmiştir. Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolgularını içeren tüm SBR hamurları için, viskoziteyle orantılı olan ML değerleri birbirine oldukça benzerdir. Ancak MH değerleri HNT-Tiyol içeren kauçuk karışımında en yüksek iken HNT-Vinil içeren karışımında en düşüktür. MH ve ML değerleri arasındaki farktan elde edilen ve çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkili olan CE değerleri de MH ile paralel bir değişim göstermiştir. Bu sonuç, SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin en yüksek, SBR/HNT-Vinil nanokompozitinin ise en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğunu düşündürmektedir. Bunun nedeni, tiyol ve vinil fonksiyonel gruplarının, çapraz bağlanma mekanizmasını tamamen değiştirmesi olabilir. Ön pişme güvenliği fonksiyonel gruplardan etkilenmemiş ve tüm karışımlar için birbirine benzer değerler göstermiştir. Optimum pişme süresi ise SBR/HNT-Tiyol karışımında en düşük, SBR/HNT-Vinil karışımında ise en yüksek değeri göstermiştir. Çapraz bağ yoğunluğu ve optimum pişme süresindeki bu farklılıklar, HNT-Tiyol nanodolgundaki tiyol gruplarında var olan kükürdün daha fazla çapraz bağ oluşumu sağlaması ve reaksiyon mekanizmasını bu yönde değiştirmesi ile ilişkilendirilebilir.

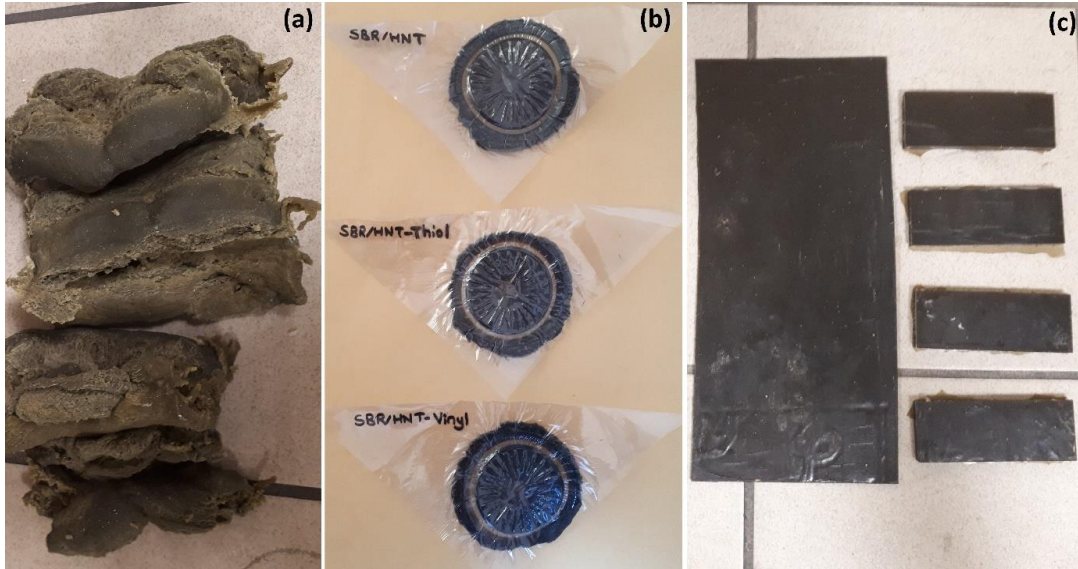
Kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunu karakterize eden diğer önemli bir büyüklük olan CRI ise SBR/HNT-Vinil karışımında çapraz bağlanmanın daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bulgu, HNT-Vinil içeren kauçuk karışımındaki düşük çapraz bağ düzeyi ile örtüşmektedir. SBR/HNT-Vinil karışımında, vulkanizasyonun erken aşamasında kükürt tüketilmiş ve bu durum kauçuk nanokompozitin çapraz bağ yoğunluğunu azaltıcı bir etkiye neden olmuştur.



Şekil 4.18 SBR/HNT nanokompozitlerinin reometre eğrileri.

Çizelge 4.8 : SBR/HNT nanokompozitlerinin reolojik özellikleri.

Örnekler	ML (dNm)	MH (dNm)	CE (dNm)	$t_{s2}$ (dk)	$t_{90}$ (dk)	CRI ( $dk^{-1}$ )
SBR/HNT	0,70	10,29	9,59	1,63	3,32	59,43
SBR/HNT-Tiyol	0,63	11,86	11,24	1,35	2,64	77,80
SBR/HNT-Vinil	0,67	8,64	7,97	1,71	4,35	43,90



Şekil 4.19 (a) Banbury'den çıkan SBR/HNT kauçuk hamuru, (b) Reometreden çıkan SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil örnekleri, (c) Hot-press'te 2 mm ve 6 mm'lik levhalarda basılan SBR/HNT vulkanizatları.

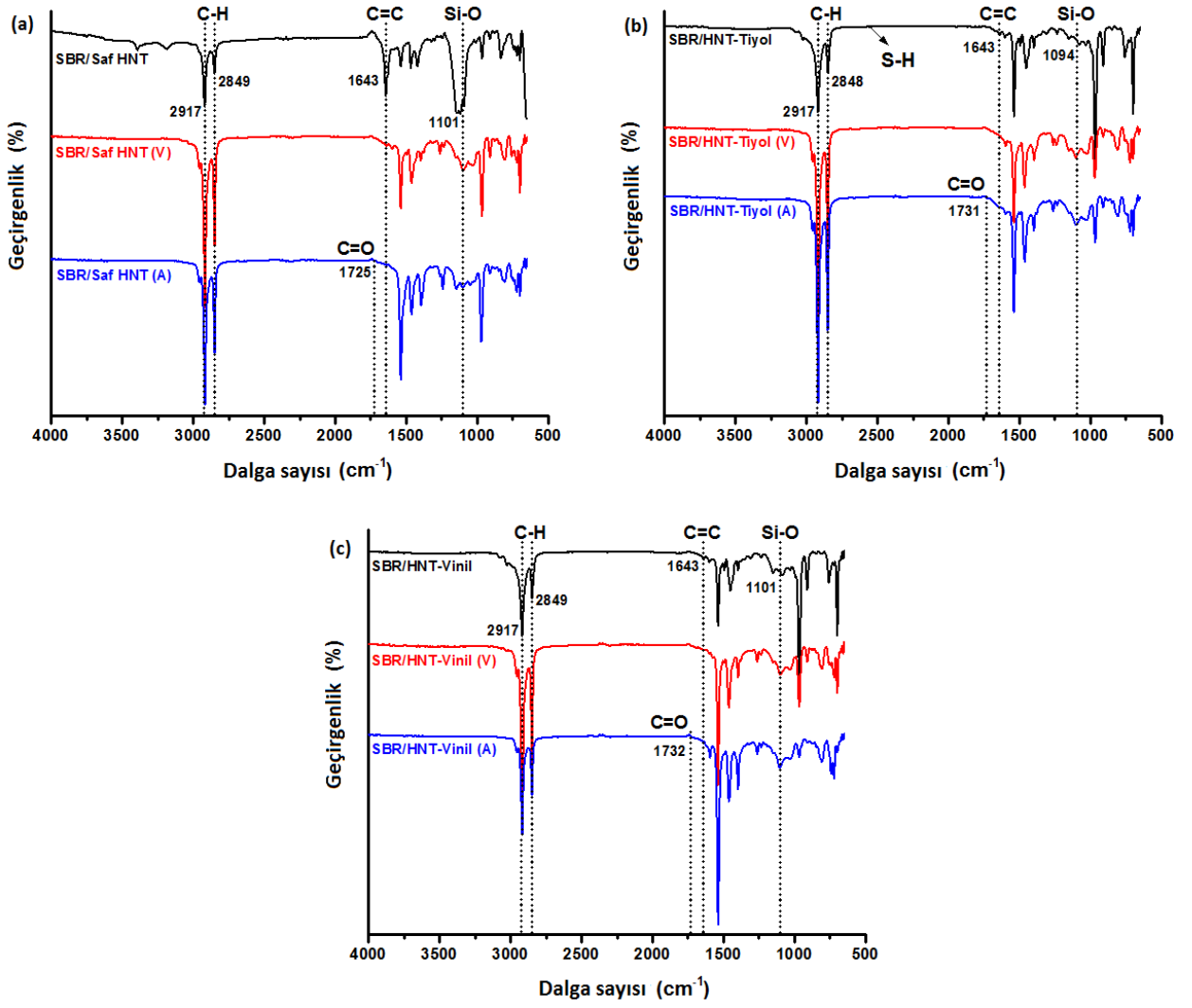
### 4.3.2 FT-IR Karakterizasyonu

Öncelikle saf ve fonksiyonlandırılmış HNT nanodolgularının FT-IR analizi yapılmış ve fonksiyonlandırma işleminin gerçekleştiği doğrulanmıştır. Modifiye edilmemiş HNT'nin  $3696\text{ cm}^{-1}$  ve  $1639\text{ cm}^{-1}$  bantlarında verdiği geniş pikler absorbe ettiği su ile ilgilidir. Karakteristik pikler ise  $3625$ ,  $3464$ ,  $2927\text{ cm}^{-1}$ 'lerde, HNT'nin iç yüzeyinde bulunan Al-OH pikleridir. Yine HNT'nin iç yüzeyinde bulunan Si-OH bağlarını gösteren karakteristik pikler  $1034\text{ cm}^{-1}$  bandında gözlemlenmektedir.  $538\text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pik Al-O-Si bağlarını aittir.

**HNT-Vinil:** C=C grubuna ait pikler  $1620$  ve  $1425\text{ cm}^{-1}$  ve C-H pikleri  $2970$  ve  $3050\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tespit edilmiştir [106, 107].

**HNT-Tiyol:** S-H piki  $2550\text{ cm}^{-1}$  ve C-H piki  $2920\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde tespit edilmiştir [107].

Saf ve fonksiyonlanmış HNT nanodolgularının SBR matrisine dahil edilmesi, bir ATR aracı ölçümü ile donatılmış FT-IR spektroskopi ile kontrol edilmiştir. Bu nanodolguları içeren SBR nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.20'de verilmiştir. Tüm örneklerin FT-IR spektrumunda  $2917$  ve  $2849\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar SBR zincirinde mevcut olan vinil grubu nedeniyle alifatik C-H gerilmesine atfedilmiştir. Ayrıca,  $1643\text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı C=C bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır.  $1451$  ve  $1396\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar C-H bağının asimetrik ve simetrik eğilme titreşimlerinden kaynaklanırken,  $1075\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant C-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. SBR/HNT ve SBR/HNT-Vinil için  $1101\text{ cm}^{-1}$ 'de, SBR/HNT-Tiyol için ise  $1094\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik HNT gruplarındaki Si-O bağının gerilme titreşimi nedeniyledir. Ek olarak  $964$ ,  $758$  ve  $694\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler sırasıyla bütadienin trans 1,4 -C=C düzlem dışı deformasyonuna, SBR'ye ait polistirenin C=C gruplarına ve aromatik =C-H düzlem dışı titreşimlerine atfedilmiştir [88, 91, 92]. Vulkanize edilmiş örneklerin FT-IR spektrumunda,  $1643\text{ cm}^{-1}$ 'de pik görülmemesi başarılı vulkanizasyon prosesini doğrulamaktadır. Ayrıca, yaşlandırılmış örneklerin spektrumunda görülen karbonil bağı oksidatif yaşlanmayı doğrulamıştır. SBR'nin omurga zincirlerinde ve vinil pendantlarında meydana gelen termal oksidasyon prosesinden sonra, alkoller, eterler veya esterler gibi oksijen içeren moleküller kolayca oluşmuştur [95].



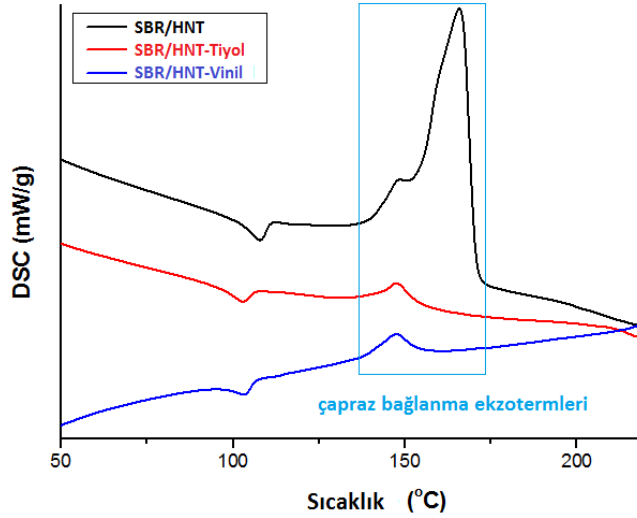
Şekil 4.20 SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozitlerinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları.

#### 4.3.3 DSC Analizi

Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolguları ile hazırlanan SBR hamur karışımlarının DSC termogramları Şekil 4.21’de, çapraz bağlanma entalpileri ise Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Saf HNT ile hazırlanan SBR hamurlarında çapraz bağlanma piki 165°C civarında gözlenirken HNT-Tiyol ve HNT-Vinil ile hazırlanan hamurlar için bu değer yaklaşık 150°C civarındadır. HNT’yi fonksiyonlandırma, SBR hamur karışımlarının vulkanizasyon sıcaklığının düşmesine neden olmuştur. Çapraz bağlanma entalpileri ise çapraz bağ yoğunluğu ile ilgili doğru bir bilgi vermemiştir. Bu durum, çapraz bağlanmanın yapı içinde homojen dağılmaması ile ilişkilendirilebilir.

Fonksiyonlandırma işlemi ile vulkanizasyon mekanizması tamamen değişmiş ve yapıdaki çapraz bağ noktaları düzensiz şekilde dağılmış olabilir.



**Şekil 4.21** SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri.

**Çizelge 4.9 :** SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozit hamurlarının ısı özellikleri.

Hamur Kodu	$\Delta H_c$ (J/g)
SBR/HNT	36,99
SBR/HNT-Tiyol	6,36
SBR/HNT-Vinil	10,28

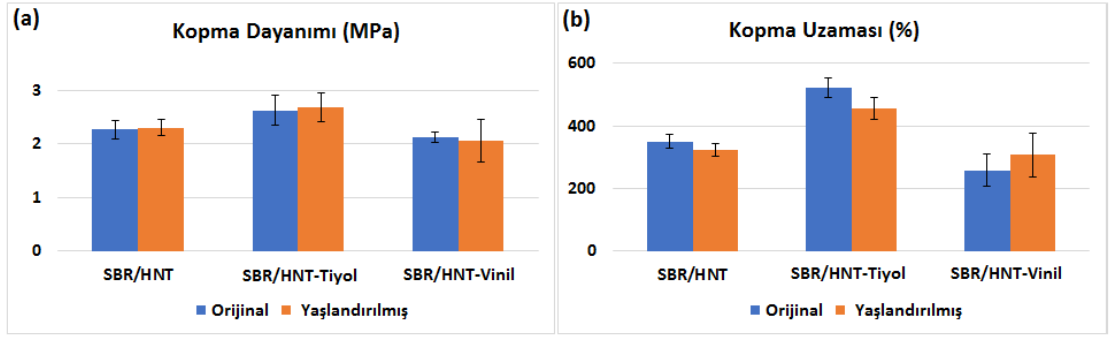
#### 4.3.4 Mekanik Özellikler

Kauçuk vulkanizatların mekanik özelliklerini belirlemek için yaşlanma öncesi ve sonrası çekme ve sertlik ölçümü ile farklı koşullarda kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Oksidatif ısı yaşlandırma, numuneler 70°C sıcaklıkta 70 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolguları ile hazırlanmış SBR vulkanizatlarının ve yaşlandırılmış nanokompozitlerin mekanik özelliklerine ait sonuçlar Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 ile Çizelge 4.10'da yer almaktadır. Her bir veri tutarlı 5 sonucun ortalaması olacak şekilde standart sapma değerleri ile verilmiştir.

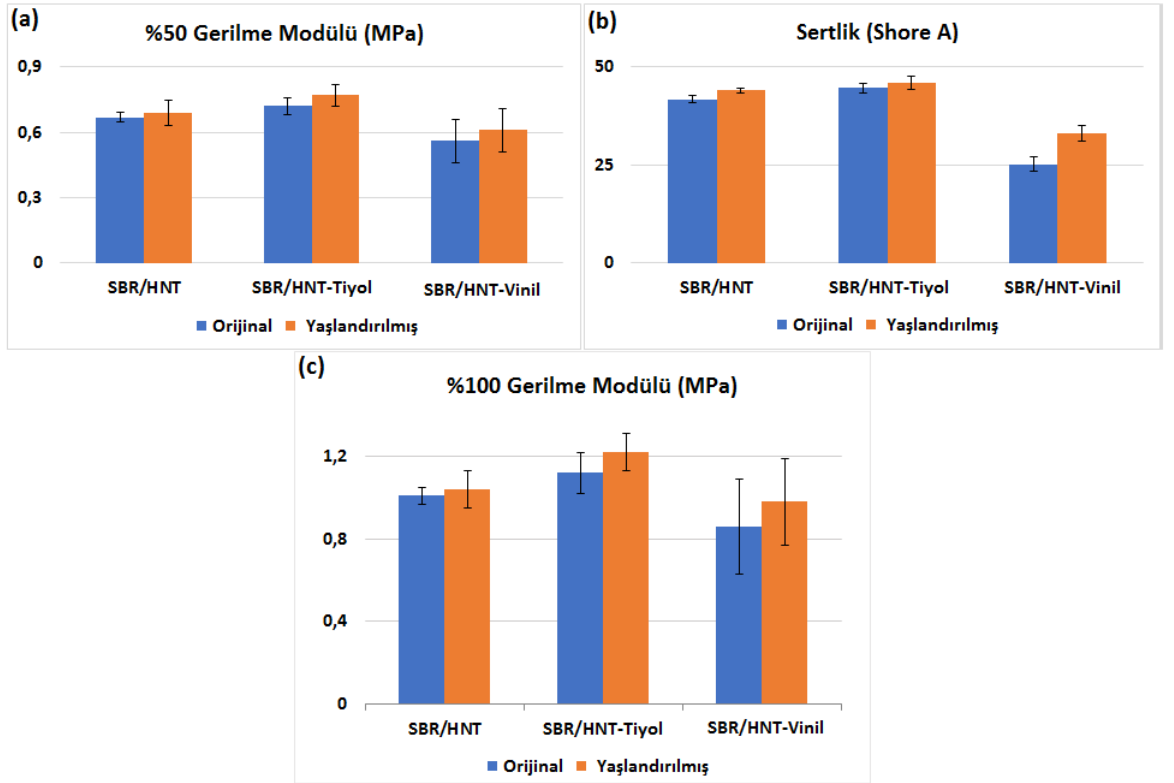
SBR/HNT-Tiyol nanokompoziti en yüksek kopma dayanımına sahiptir. Saf HNT ile hazırlanan numuneye kıyasla HNT-Tiyol ile hazırlanan nanokompozitin kopma dayanımı 2,27 MPa'dan 2,62 MPa'ya yükselerek %15'lik bir gelişme göstermiştir. Ancak nanodolgu kullanılmadan hazırlanan referans numunesine ait kopma

dayanımının 1,41 MPa olduğu düşünülürken kauçuk karışımına saf HNT girmesi bile %61'lik bir mekanik kuvvet artışı sağlamıştır. Kopma dayanımındaki bu artış karışıma HNT-Tiyol eklenmesiyle %86'ya kadar çıkmıştır. Dolayısıyla HNT nanodolgunun SBR matrisi ile iyi etkileşimi ve takviye etkisi sayesinde gelişmiş mekanik kuvvet sağladığı söylenebilir. SBR/HNT-Vinil nanokompozitinde ise kopma dayanımı saf HNT içeren SBR/HNT nanokompozitine kıyasla 2,27'den 2,13'e düşerek %6'lık bir azalma göstermiştir. Daha düşük çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkili olan bu sonuç önceki reometre sonuçlarıyla da doğrulanmıştır (bkz. Çizelge 4.8). Ancak yine de tüm HNT içeren SBR nanokompozitleri referans numunesine ve POSS içeren karışımlara kıyasla daha yüksek mekanik kuvvet sağlamıştır. Kopmadaki uzama değerleri ise kopma dayanımına paralel şekilde değişmektedir ve SBR/HNT-Tiyol için en yüksek iken SBR/HNT-Vinil için en düşüktür. Yapıya HNT-Tiyol girmesi SBR nanokompozitin kopmadaki uzama değerini saf HNT ile hazırlanan numuneye kıyasla %48,7, referans örneğine kıyasla ise %81,3 oranında arttırmıştır. Termal yaşlandırma sonrasında saf HNT ve HNT-Tiyol ile hazırlanan karışımların kopma dayanımlarında artış gözlenmiştir. Bu durum "post-cure" etkisini yani ısı etkisi ile ilave çapraz bağlar oluştuğunu düşündürmektedir. HNT-Vinil ile hazırlanan SBR nanokompozitinde bu etki görülmemiştir.

Kauçuk vulkanizatların sertlik değerleri genel olarak kauçuk türüne, dolgu miktarına ve çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. Kauçuk türünün ve nanodolgu miktarının değişmediği SBR nanokompozitlerinin Shore A sertlikleri ile %50 ve %100 modülleri kıyaslandığında en yüksek değerler HNT-Tiyol ile sağlanırken HNT-Vinil en düşük değerlere neden olmuştur (Şekil 4.23). Özellikle yapıya HNT-Vinil katıldığında sertlik değeri çok fazla düşmüştür. Bu durum, HNT-Vinil nanodolgunun reaksiyon mekanizmasını tümüyle değiştirdiğini ve çapraz bağ yoğunluğunu oldukça fazla düşürdüğünü doğrulamaktadır. Ayrıca, üç boyutlu polimer ağların rijitliği arttıkça modül değerleri de artmaktadır. Dolayısıyla, termal yaşlandırma sonrasında artan rijitlik nedeniyle nanokompozitlerin modülleri ve Shore A sertlikleri de artmıştır [97, 98, 104, 105].



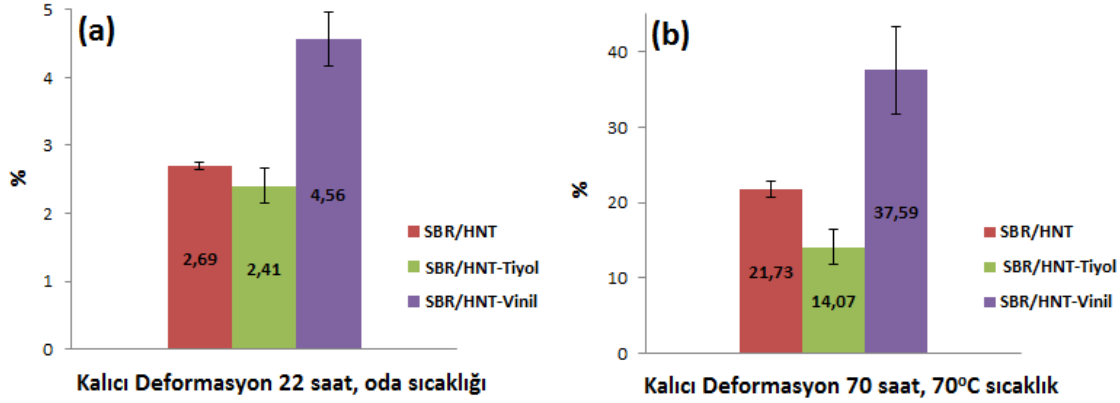
Şekil 4.22 SBR/HNT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları ve (b) kopmadaki uzamaları.



Şekil 4.23 SBR/HNT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri, (c) %100 gerilme modülleri.

Farklı fonksiyonel gruplara sahip HNT nanodolgularının karışımların kalıcı deformasyonu üzerindeki etkisini belirlemek ve uzun süreli sıkıştırma sonrasında elastik özelliklerdeki değişimi gözlemlemek için kalıcı deformasyon testi ASTM D395 metot B'ye göre [100] oda sıcaklığında 22 saat ve 70°C'de 70 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Buna göre hem standart koşullarda hem de 70°C'de 70 saat süre sonunda, reometre verilerine göre en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu öngörülen SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin kalıcı deformasyon değeri en düşük iken SBR/HNT-Vinil nanokompozitinin her iki durumda da en yüksektir (Şekil 4.24 ve Çizelge 4.10). Elastik özelliklerin kaybı ve artan kalıcı deformasyon HNT-

Vinil içeren kauçuk karışımlarının çapraz bağ yoğunluğundaki azalmayı da doğrulamaktadır.



Şekil 4.24 SBR/HNT nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları.

Çizelge 4.10 : Vulkanizat ve yaşlandırılmış SBR/HNT örneklerinin mekanik özellikleri.

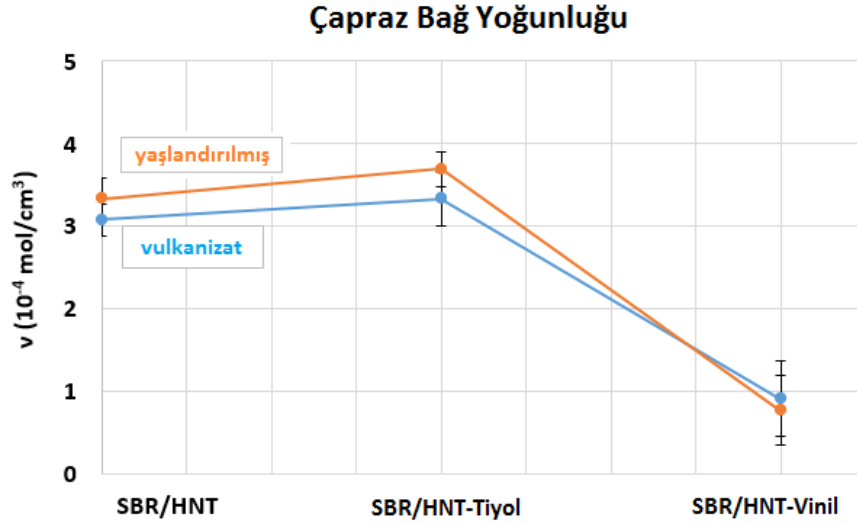
Örnek	Kopma Dayanımı <sup>b</sup> (MPa)	Kopmadaki Uzama <sup>b</sup> (%)	%50 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	%100 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	Sertlik <sup>c</sup> (Shore A)	Kalıcı Deformasyon <sup>d</sup> (%)
SBR/HNT	2,27 ± 0,17	351 ± 23	0,67 ± 0,02	1,01 ± 0,04	41,8 ± 0,8	2,69 ± 0,06
SBR/HNT (A) <sup>a</sup>	2,30 ± 0,15	324 ± 20	0,69 ± 0,06	1,04 ± 0,09	44,0 ± 0,7	21,73 ± 1,03
SBR/HNT-Tiyol	2,62 ± 0,28	522 ± 30	0,72 ± 0,04	1,12 ± 0,10	44,6 ± 1,1	2,41 ± 0,25
SBR/HNT-Tiyol (A) <sup>a</sup>	2,68 ± 0,26	463 ± 35	0,77 ± 0,05	1,22 ± 0,09	46,0 ± 1,6	14,07 ± 2,32
SBR/ HNT-Vinil	2,13 ± 0,10	259 ± 50	0,66 ± 0,05	0,97 ± 0,18	25,2 ± 1,8	4,56 ± 0,40
SBR/HNT-Vinil (A) <sup>a</sup>	2,06 ± 0,40	307 ± 70	0,59 ± 0,09	0,87 ± 0,20	33,0 ± 2,0	37,59 ± 5,80

<sup>a</sup> (A): Yaşlandırılmış örnekler; <sup>b</sup>ASTM D412, 2016'ya göre; <sup>c</sup>ASTM D2240, 2015'e göre; <sup>d</sup>ASTM D395, 2018'e göre.

#### 4.3.5 Çapraz Bağ Yoğunluğu

Kauçuk nanokompozitlerin yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki çapraz bağ yoğunlukları (v) Flory-Rehner denklemi kullanılarak hesaplanmış ve Şekil 4.25 ile Çizelge 4.11'de üç ölçümün ortalaması olacak şekilde standart sapmalarıyla verilmiştir. Buna göre reometre sonuçları ve mekanik testlerden öngörüldüğü üzere en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan vulkanizat SBR/HNT-Tiyol iken, en

düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan SBR/HNT-Vinil olarak bulunmuştur. Ayrıca, nanokompozitlerin yaşlandırılmasıyla saf HNT ve HNT-Tiyol içeren karışımların çapraz bağ yoğunlukları artarken, HNT-Vinil içeren kauçuk karışımının çapraz bağ yoğunluğu azalmıştır. Bu bulgu iki karışımdaki post-cure etkisini kanıtlamıştır.



**Şekil 4.25** Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/HNT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.

**Çizelge 4.11** : Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/HNT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.

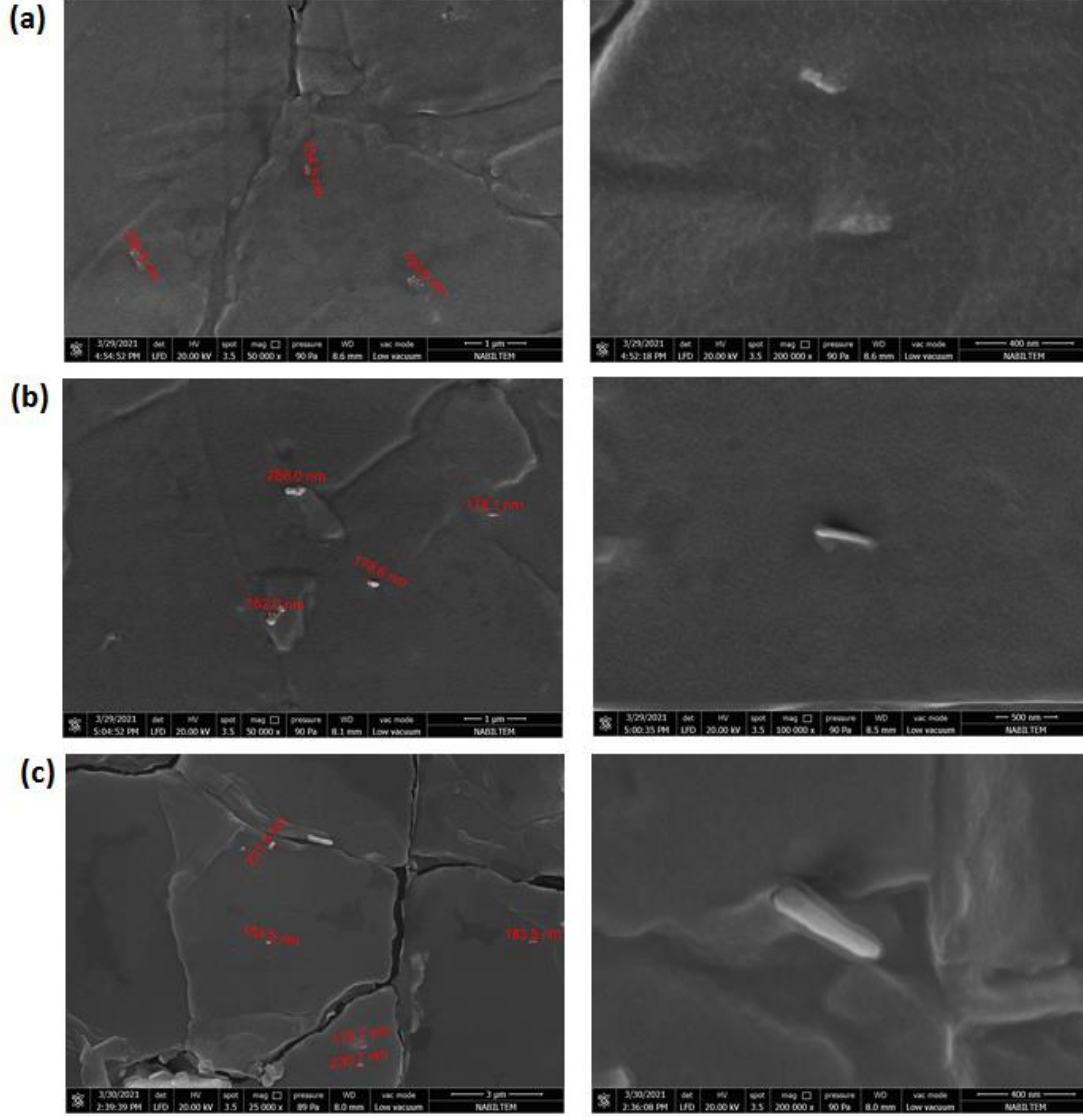
Örnek Adı	CLD değeri (10 <sup>-4</sup> mol/cm <sup>3</sup> )
SBR/HNT	3,076 ± 0,19
SBR/HNT (A)	3,330 ± 0,25
SBR/HNT-Tiyol	3,330 ± 0,33
SBR/HNT-Tiyol (A)	3,696 ± 0,21
SBR/HNT-Vinil	0,912 ± 0,46
SBR/HNT-Vinil (A)	0,770 ± 0,42

<sup>a</sup>(A): Yaşlandırılmış örnekler

#### 4.3.6 SEM Karakterizasyonu

Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolgularını içeren SBR vulkanizatlarının morfolojik görüntüleri, numunelerin çekme testindeki kopma yüzeylerinden alınmıştır. SEM analizinden önce, kopmuş yüzey numunesi altın püskürtmeyle kaplanmıştır. Şekil 4.26'da verilen bu SEM görüntülerinden nanodolgu dağılımıyla

ilgili net bir bulguya varılmasa da nanodolgunun kauçuk matris içindeki varlığı kanıtlanmıştır. Ancak daha önceki testler göz önüne alındığında, vinil ile fonksiyonlandırma işleminin homojen dağılmayı engellediği, saf ve tiyol fonksiyonlu nanodolgunun görece daha homojen dağılım sağladığı çıkarımı yapılabilir.



Şekil 4.26 (a) SBR/HNT, (b) SBR/HNT-Tiyol ve (c) SBR/HNT-Vinil vulkanizatlarının düşük ve yüksek boyutlardaki SEM görüntüleri.

#### 4.4 SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil Nanokompozitleri

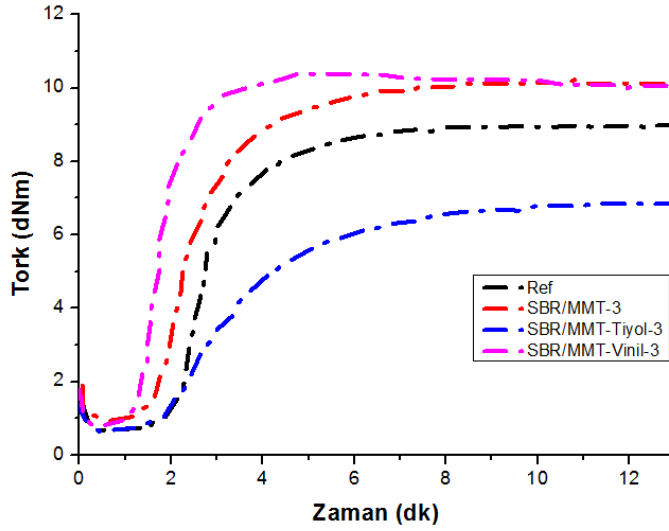
##### 4.4.1 Reolojik Özellikler

Saf MMT, MMT-Tiyol ve MMT-Vinil nanodolgunun ile hazırlanan SBR hamurlarının reometre eğrileri Şekil 4.27’de, minimum ve maksimum tork (ML ve MH) değerleri, ön pişme süresi ( $t_{s2}$ ), optimum pişme süresi ( $t_{90}$ ), pişme hız indisi

(CRI) ve pişme genliği (CE) gibi önemli parametreleri içeren reometre verileri Çizelge 4.12’de verilmiştir. Her karışım için 3 reometre testi yapılmış ve ortalama sonuçlar sunulmuştur.

Çizelge 4.12’den, MMT’yi tiyol ve vinil gruplarıyla fonksiyonlandırma işleminin viskozite ile orantılı olan ML değerlerini düşürdüğü, bir başka deyişle işlenebilirliği kolaylaştırdığı görülmektedir. Buna karşın MH ve pişme genliği değerleri kıyaslandığında, saf MMT ile hazırlanan hamur en yüksek değere sahipken, vinil ve tiyol fonksiyonlu MMT ile hazırlanan hamur karışımlarında bu değer sırayla azalmıştır. Kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkili olan CE değerlerindeki bu değişimin nedeni fonksiyonlandırma işleminin vulkanizasyon mekanizmasını değiştirerek nihai SBR nanokompozitlerinde çapraz bağ yoğunluğunu azaltması olabilir. Bu verilere göre en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olması beklenen SBR/MMT-Tiyol nanokompozitlerinde ön pişme ve optimum pişme sürelerinin de arttığı görülmüştür.

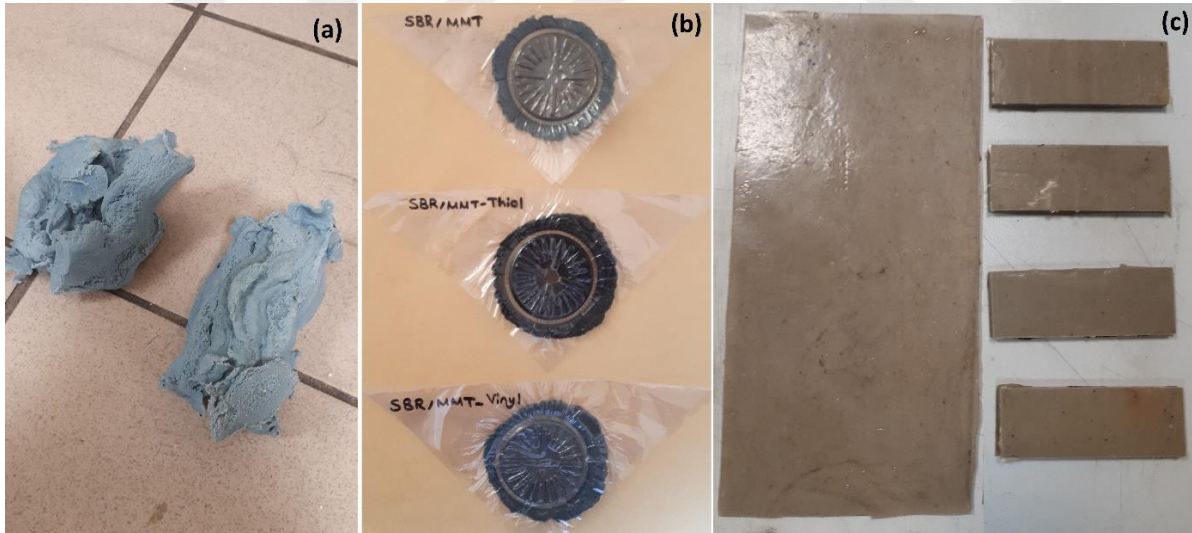
Kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunu karakterize eden önemli büyüklüklerden biri de pişme hızıdır. CRI değerleri kıyaslandığında SBR/MMT-Tiyol karışımında çapraz bağlanmanın en hızlı, SBR/MMT-Vinil karışımında ise en yavaş olduğu görülmektedir. Bunun nedeni MMT-Tiyol nanodolgunun -SH gruplarındaki kükürdün vulkanizasyon reaksiyonuna katılarak çapraz bağlanma hızını artırması olabilir. Ancak bu -SH grupları ekstra çapraz bağ oluşumuna katkı yapmamış ve çapraz bağ yoğunluğunu azaltıcı bir etki göstermiştir. HNT ile hazırlanan nanodolguların verileriyle örtüşmeyen bu durum ise nanodolgu şeklinin de karışımın reaksiyon mekanizmasında ve çapraz bağ oluşumunda büyük önem taşıdığını düşündürmektedir. Nitekim literatürde eşit miktarda katmanlı MMT ve yüksek en-boy oranına sahip çubuk benzeri HNT ile hazırlanan SBR nanokompozitlerinin, farklı ara yüz mukavemetleri ve mekanik özellikler gösterdiği belirtilmiştir [84]. Ayrıca bir başka çalışmada, hacimli benzen gruplarına sahip olan SBR’nin killerin galerileri arasındaki boşluğa girecek zincir hareketini kısıtladığı ve killerin eksfoliyeye olmasını engelleyerek daha çok interkele şekilde kalmasına neden olduğu bildirilmiştir [73]. Bu bilgiler, nanodolgu çeşidinin de vulkanizasyon mekanizması için olan önemini doğrulamaktadır.



Şekil 4.27 SBR/MMT nanokompozitlerinin reometre eğrileri.

Çizelge 4.12 : SBR/MMT nanokompozitlerinin reolojik özellikleri.

Örnekler	ML (dNm)	MH (dNm)	CE (dNm)	$t_{s2}$ (dk)	$t_{90}$ (dk)	CRI (dk <sup>-1</sup> )
SBR/MMT	0,86	10,12	9,25	1,95	4,82	34,90
SBR/ MMT-Tiyol	0,69	6,92	6,23	3,21	7,88	21,51
SBR/ MMT-Vinil	0,67	9,90	8,23	1,53	2,79	80,26



Şekil 4.28 (a) Banbury'den çıkan SBR/MMT kauçuk hamuru, (b) Reometreden çıkan SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil örnekleri, (c) Hot-press'te 2 mm ve 6 mm'lik levhalarda basılan SBR/MMT vulkanizatları.

#### 4.4.2 FT-IR Karakterizasyonu

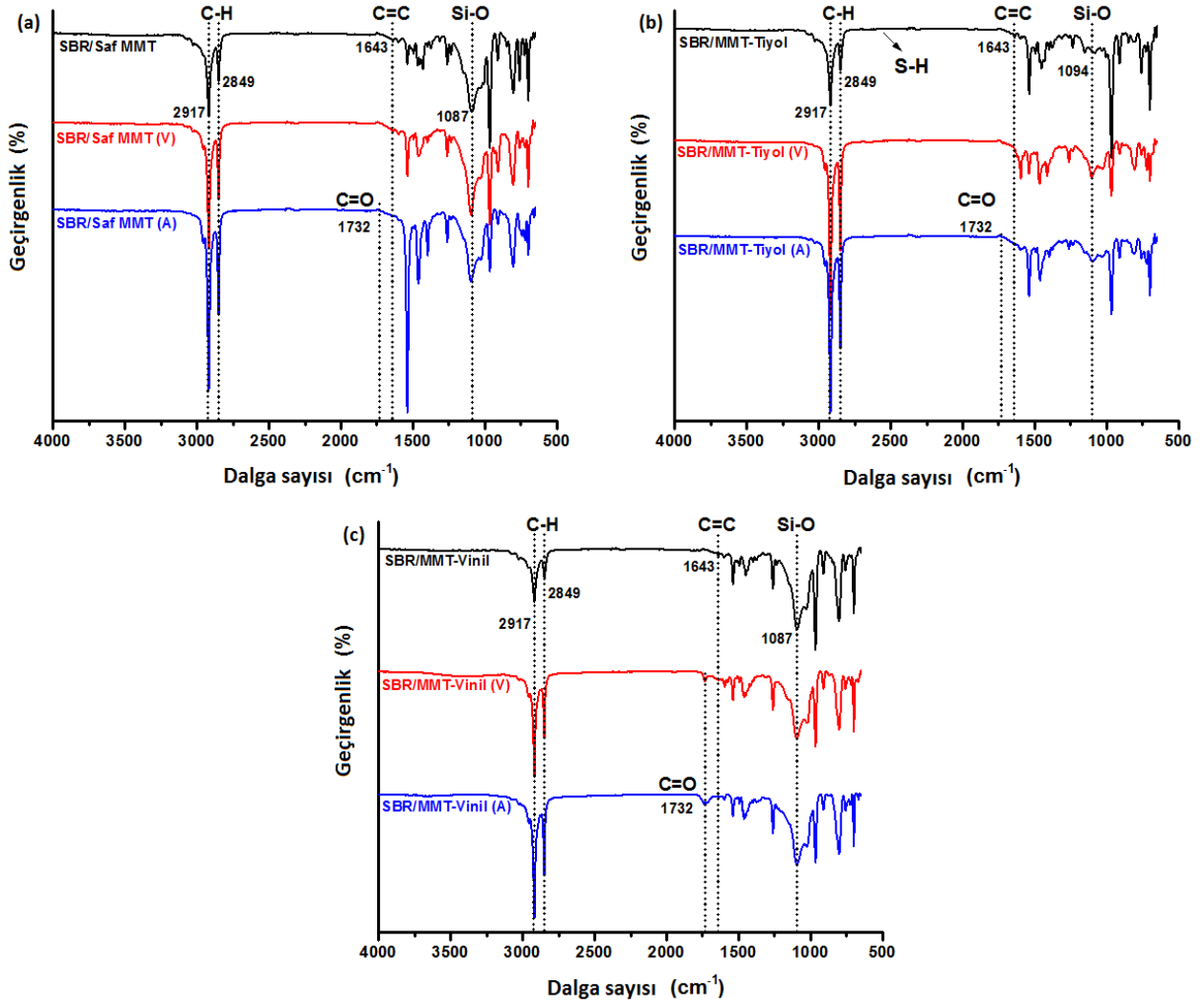
Öncelikle saf ve fonksiyonlandırılmış MMT nanodolgularının FT-IR analizi yapılmış ve fonksiyonlandırma işleminin gerçekleştiği doğrulanmıştır. Saf MMT'ye ait pikler Çizelge 4.13'te verilmiştir [108]. Tiyol ile fonksiyonladırmda S-H piki 2550 cm<sup>-1</sup> ve

C-H piki 2920  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde, vinil ile fonksiyonladırmda ise C=C grubuna ait pikler 1620 ve 1425  $\text{cm}^{-1}$  ve C-H pikleri 2970 ve 3050  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde tespit edilmiştir. MMT-Tiyol'deki S-H ile MMT-Vinil'deki C=C pikleri fonksiyonlandırma işleminin başarılı olduğunu doğrulamaktadır.

**Çizelge 4.13 : MMT kilinin FT-IR bant isimleri.**

<b>Dalga boyu (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Bant isimleri</b>
3697	O-H gerilmesi
3623	O-H gerilmesi
3440	O-H gerilmesi, hidrasyon
1639	O-H eğilmesi, hidrasyon
1113	Si-O gerilmesi, düzlem dışı
1035	Si-O gerilmesi, düzlem içi
915	AlAlOH eğilmesi
793	tridimit (platy formlar)
692	SiO <sub>2</sub> (kuvars)
529	Si-O eğilmesi

Saf ve fonksiyonlanmış MMT nanodolgularının SBR matrisine dahil edilmesi de bir ATR aracı ölçümü ile donatılmış FT-IR spektroskopi ile kontrol edilmiştir. Bu nanodolguları içeren SBR nanokompozitlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.29'da verilmiştir. Tüm örneklerin FT-IR spektrumunda 2917 ve 2849  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bantlar SBR zincirinde mevcut olan vinil grubu nedeniyle alifatik C-H gerilmesine atfedilmiştir. Ayrıca, 1643  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı C=C bağının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. MMT'deki Si-O bağının gerilme titreşimi SBR/MMT ve SBR/MMT-Vinil için 1087  $\text{cm}^{-1}$ 'de, SBR/HNT-Tiyol için ise 1094  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Vulkanize edilmiş örneklerin FT-IR spektrumunda, 1643  $\text{cm}^{-1}$ 'de pik görülmemesi başarılı vulkanizasyon prosesini doğrulamaktadır. Ayrıca, yaşlandırılmış örneklerin spektrumunda 1732  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C=O bağı oksidatif yaşlanmayı doğrulamıştır. SBR'nin omurga zincirlerinde ve vinil pendantlarında meydana gelen termal oksidasyon prosesinden sonra, alkoller, eterler veya esterler gibi oksijen içeren moleküller kolayca oluşmuştur [95].



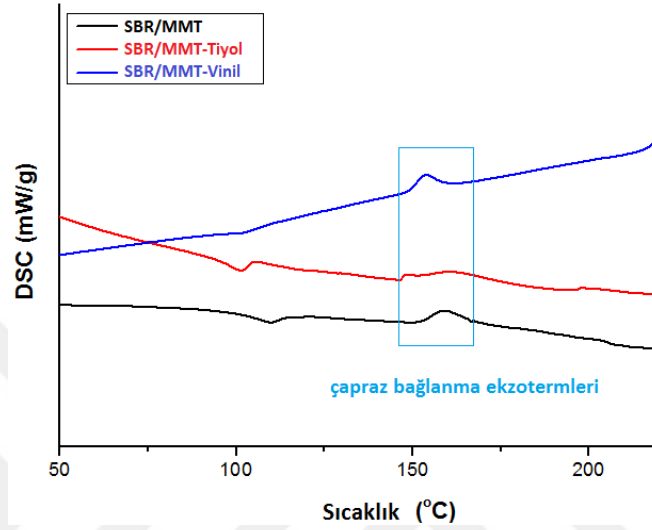
**Şekil 4.29** SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil nanokompozitlerinin çiğ hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FT-IR spektrumları.

#### 4.4.3 DSC Analizi

Saf MMT, MMT-Tiyol ve MMT-Vinil nanodolguları ile hazırlanan SBR hamur karışımlarının DSC termogramları Şekil 4.30'da, çapraz bağlanma entalpileri ise Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Saf MMT ve MMT-Tiyol ile hazırlanan SBR hamurlarında çapraz bağlanma piki  $160^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenirken ve MMT-Vinil ile hazırlanan hamur için bu değer yaklaşık  $155^{\circ}\text{C}$  civarındadır. Vinil MMT'nin SBR hamur karışımına dahil edilmesi ön pişme ve optimum pişme sürelerinin yanında, kauçuk hamurunun vulkanizasyon sıcaklığının da düşmesine neden olmuştur. Çapraz bağlanma entalpileri ise çapraz bağ yoğunluğu ile ilgili çok net bir bilgi vermemekle birlikte reometrik verilerden en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu düşünülen SBR/MMT-Tiyol

nanokompozitinin entalpisi en düşük olarak gözlenmiş ve böylece en az çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu doğrulanmıştır. Saf MMT ve MMT-Vinil ile hazırlanan hamurlarda çapraz bağ entalpisi ile ilgili net bir sonuca ulaşamamanın nedeni ise çapraz bağların yapı içinde homojen dağılmaması ile ilişkilendirilebilir. Fonksiyonlandırma işlemi ile vulkanizasyon mekanizması tamamen değişmiş ve yapıdaki çapraz bağ noktaları düzensiz şekilde dağılmış olabilir.



Şekil 4.30 SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil nanokompozit hamurlarının DSC grafikleri.

Çizelge 4.14 : SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil nanokompozit hamurlarının ısı özellikleri.

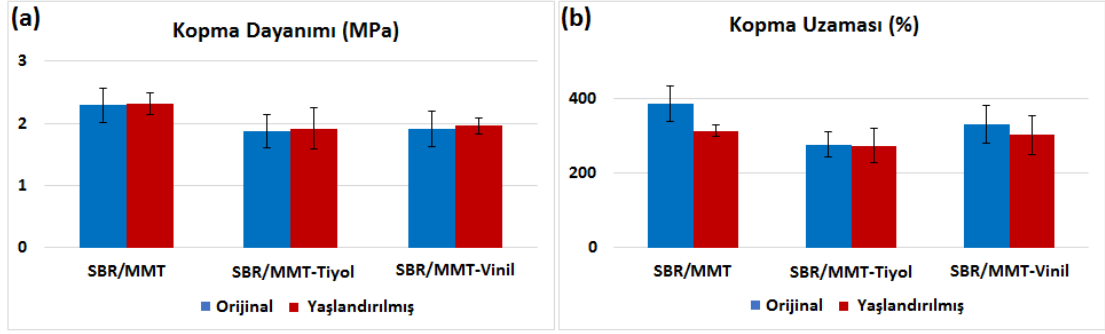
Hamur Kodu	$\Delta H_c$ (J/g)
SBR/MMT	4,05
SBR/MMT-Tiyol	3,66
SBR/MMT-Vinil	5,01

#### 4.4.4 Mekanik Özellikler

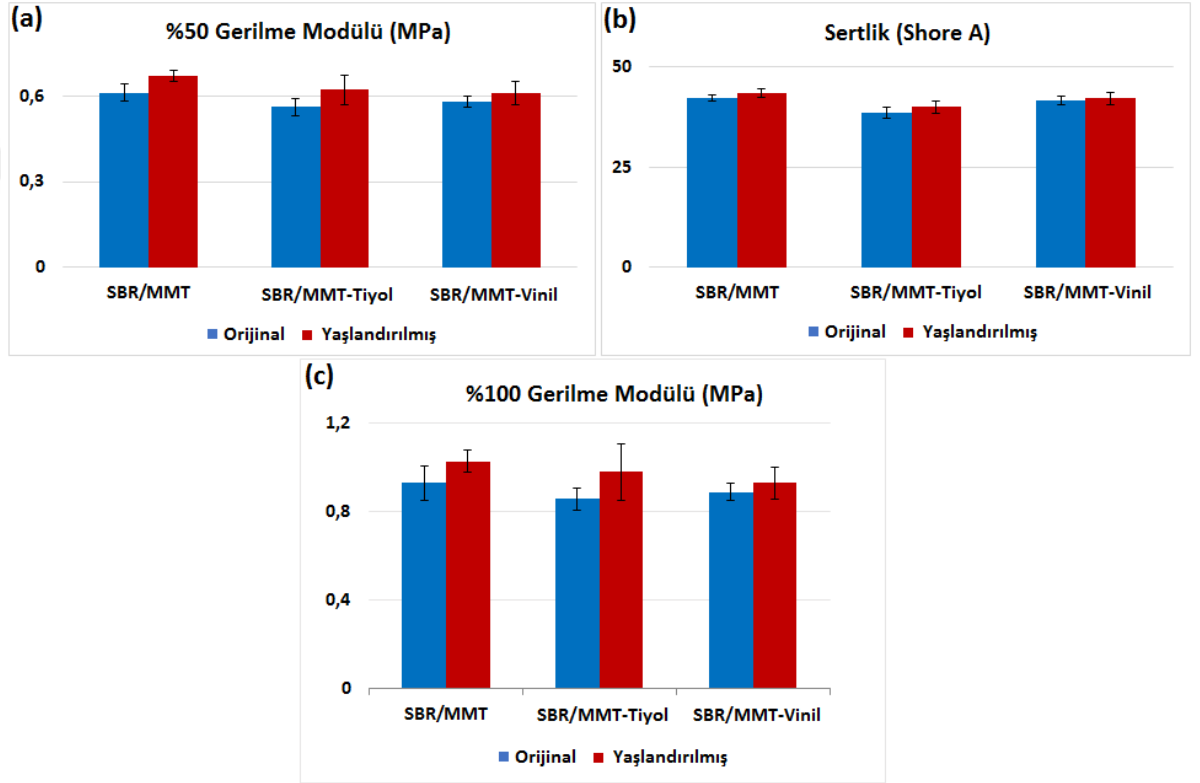
Saf ve fonksiyonlandırılmış MMT içeren SBR vulkanizatlarının mekanik özelliklerini incelemek amacıyla yaşlandırma öncesi ve sonrası çekme ve sertlik ölçümü ile farklı koşullarda kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Oksidatif ısı yaşlandırma, numunelerin 70°C sıcaklıkta 70 saat bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. SBR/MMT, SBR/MMT-Tiyol ve SBR/MMT-Vinil vulkanizatlarının ve yaşlandırılmış nanokompozitlerin mekanik özelliklerine ait sonuçlar Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33 ile Çizelge 4.15'te yer almaktadır. Her bir veri tutarlı 5 sonucun ortalaması olacak şekilde standart sapma değerleri ile verilmiştir.

Saf MMT nanodolgusu ile hazırlanan SBR nanokompoziti 2,29 MPa ile en yüksek kopma dayanımına sahiptir. Onu 1,91 MPa ile SBR/MMT-Vinil ve 1,88 MPa ile SBR/MMT-Tiyol izlemektedir. MMT'yi fonksiyonlandırma işlemi mekanik özelliklerde beklenen artışı sağlamamıştır. Bunun nedeni reaksiyon mekanizmasının tamamen değişerek çapraz bağ yoğunluğunun düşmesi ile açıklanabilir. Daha düşük çapraz bağlanma derecesini ifade eden bu durum önceki reometre sonuçlarıyla da doğrulanmıştır (bkz. Çizelge 4.12). Ancak yine de referans numunesine kıyasla daha yüksek mekanik kuvvet elde edilmiştir. Saf MMT kullanılmasıyla kauçuk nanokompozitte modifiye edilmiş MMT ile hazırlanan karışımlara nazaran daha fazla çapraz bağ oluşmuştur. Nanodolgu kullanılmadan hazırlanan referans numunesine ait kopma dayanımının 1,41 MPa olduğu düşünüldüğünde kauçuk karışımına saf MMT girmesi ile %62'lik bir mekanik kuvvet artışı sağlamıştır. Dolayısıyla MMT nanodolgunun kauçuk karışımında iyi bir takviye özelliği sağlayarak mekanik kuvveti arttırdığı söylenebilir. Kopmadaki uzama değerleri ise kopma dayanımına paralel şekilde değişmektedir ve SBR/MMT için en yüksek değerde iken SBR/MMT-Tiyol için en düşüktür. Karışıma saf MMT girmesi SBR vulkanizatının kopmadaki uzama değerini referans örneğine kıyasla %34,4 oranında arttırmıştır. Termal yaşlandırma sonrasında saf ve modifiye edilmiş MMT nanodolguları ile hazırlanan karışımların kopma dayanımlarında artış gözlenmiştir. Bu durum, termal yaşlandırma sırasında ısı etkisi ile yeni çapraz bağların oluşumuna atfedilebilir.

Kauçuk türü ve nanodolgu miktarı değişmediğinden nanokompozitlerin sertlik değerleri başlıca çapraz bağ yoğunluğuna bağlıdır. SBR nanokompozitlerinin Shore A sertlikleri ile %50 ve %100 modülleri kıyaslandığında en yüksek değerler saf MMT'nin karışıma dahil olmasıyla sağlanırken hamur karışımına MMT-Tiyol nanodolgunun katılması en düşük değerlere neden olmuştur (Şekil 4.32). Bu durum, daha önceki sonuçlarda öngörülen çapraz bağ yoğunluğu değişimini doğrulamaktadır. Ayrıca, üç boyutlu polimer ağların rijitliği arttıkça modül değerleri de artmaktadır [99]. Dolayısıyla, termal yaşlandırma sonrasında artan rijitlik nedeniyle nanokompozitlerin modülleri ve Shore A sertlikleri de artmıştır [97, 98, 104, 105].



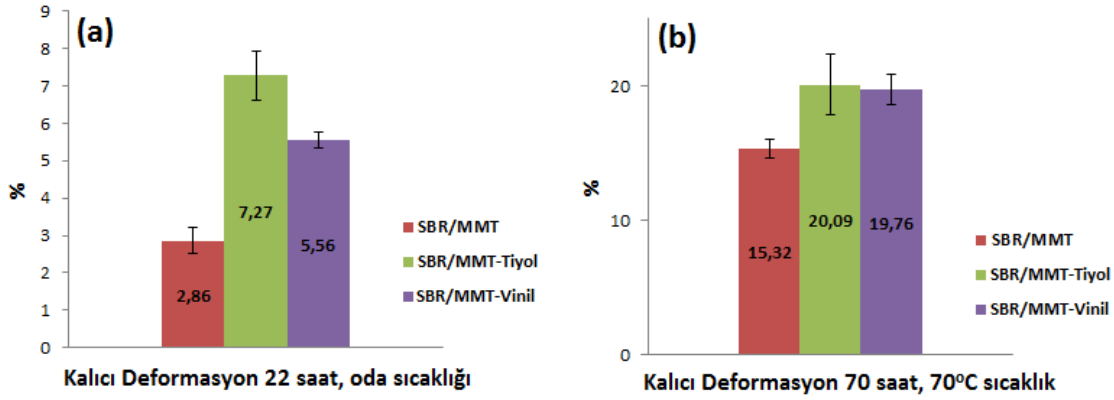
Şekil 4.31 SBR/MMT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları ve (b) kopmadaki uzamaları.



Şekil 4.32 SBR/MMT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri, (c) %100 gerilme modülleri.

Farklı fonksiyonel gruplara sahip MMT nanodolgularının, karışımların kalıcı deformasyonu üzerindeki etkisini belirlemek ve uzun süreli sıkıştırma sonrasında elastik özelliklerini ne yönde koruduklarını gözlemlemek amacıyla kalıcı deformasyon testi ASTM D395 metot B'ye göre [100] oda sıcaklığında 22 saat ve 70°C'de 70 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Buna göre hem standart koşullarda hem de 70°C'de 70 saat süre sonunda reometre verilerine göre en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu öngörülen SBR/MMT nanokompozitinin kalıcı deformasyon değeri en düşük iken SBR/MMT-Tiyol nanokompozitininiki her iki

durumda da en yüksektir (Şekil 4.33 ve Çizelge 4.15). Elastik özelliklerin kaybı ve artan kalıcı deformasyon, MMT-Tiyol içeren kauçuk karışımlarının çapraz bağ yoğunluğundaki azalmayı da doğrulamaktadır.



Şekil 4.33 SBR/MMT nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları.

Çizelge 4.15 : Vulkanizat ve yaşlandırılmış SBR/MMT örneklerinin mekanik özellikleri.

Örnek	Kopma Dayanımı <sup>b</sup> (MPa)	Kopmadaki Uzama <sup>b</sup> (%)	%50 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	%100 Gerilme Modülü <sup>b</sup> (MPa)	Sertlik <sup>c</sup> (Shore A)	Kalıcı Deformasyon <sup>d</sup> (%)
SBR/MMT	2,29 ± 0,28	387 ± 47	0,61 ± 0,03	0,93 ± 0,08	42,2 ± 0,8	2,86 ± 0,35
SBR/MMT (A) <sup>a</sup>	2,32 ± 0,17	314 ± 14	0,67 ± 0,02	1,03 ± 0,05	43,4 ± 1,1	15,32 ± 0,68
SBR/MMT-Tiyol	1,88 ± 0,27	277 ± 34	0,56 ± 0,03	0,86 ± 0,05	38,6 ± 1,5	7,27 ± 0,67
SBR/MMT-Tiyol (A) <sup>a</sup>	1,92 ± 0,33	274 ± 46	0,62 ± 0,05	0,98 ± 0,13	40,0 ± 1,6	20,09 ± 2,25
SBR/ MMT-Vinil	1,91 ± 0,28	331 ± 51	0,58 ± 0,02	0,89 ± 0,04	41,6 ± 1,0	5,56 ± 0,20
SBR/MMT-Vinil (A) <sup>a</sup>	1,96 ± 0,13	302 ± 53	0,61 ± 0,04	0,93 ± 0,07	42,2 ± 1,6	19,76 ± 1,12

<sup>a</sup> (A): Yaşlandırılmış örnekler; <sup>b</sup>ASTM D412, 2016'ya göre; <sup>c</sup>ASTM D2240, 2015'e göre; <sup>d</sup>ASTM D395, 2018'e göre.

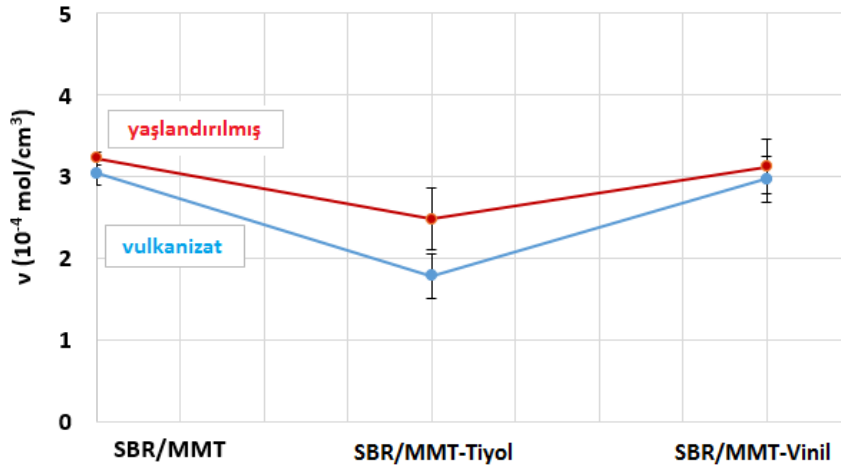


**Şekil 4.34** Mekanik testler için hazırlanmış, saf ve fonksiyonlanmış HNT ve MMT nanodolguları içeren yaşlandırılmamış ve yaşlandırılmış SBR nanokompozitleri.

#### 4.4.5 Çapraz Bağ Yoğunluğu

Kauçuk nanokompozitlerin yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki çapraz bağ yoğunlukları ( $\nu$ ) Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanmış ve Şekil 4.35 ile Tablo 4.16'da üç ölçümün ortalaması olacak şekilde standart sapmalarıyla verilmiştir. Buna göre reometre sonuçları ve mekanik testlerden öngörüldüğü üzere en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan kauçuk nanokompozit SBR/MMT iken, en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan SBR/MMT-Tiyol olarak bulunmuştur. Ayrıca, nanokompozitlerin yaşlandırılmasıyla tüm karışımların çapraz bağ yoğunluklarında artış gözlenmiştir. Bu bulgu karışımlardaki post-cure etkisini doğrulamıştır.

### Çapraz Bağ Yoğunluğu



Şekil 4.35 Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/MMT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.

Çizelge 4.16 : Vulkanize edilmiş ve yaşlandırılmış durumlardaki SBR/MMT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları.

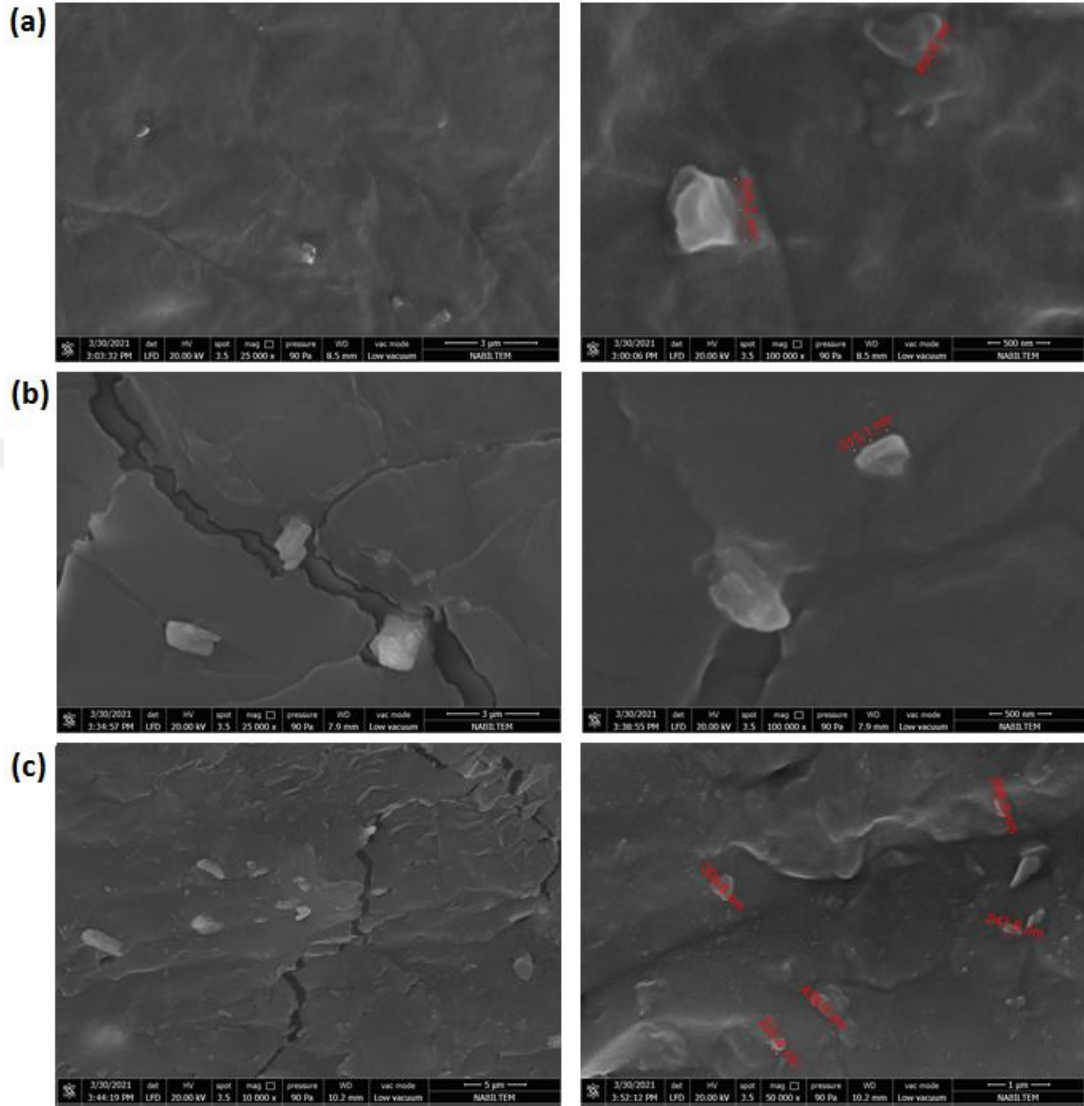
Örnek Adı	CLD değeri (10 <sup>-4</sup> mol/cm <sup>3</sup> )
SBR/MMT	3,043 ± 0,15
SBR/MMT (A)	3,230 ± 0,08
SBR/MMT-Tiyol	1,782 ± 0,28
SBR/MMT-Tiyol (A)	2,479 ± 0,38
SBR/MMT-Vinil	2,971 ± 0,28
SBR/MMT-Vinil (A)	3,125 ± 0,34

<sup>a</sup> (A): Yaşlandırılmış örnekler

#### 4.4.6 SEM Karakterizasyonu

Saf MMT, MMT-Tiyol ve MMT-Vinil nanodolgularını içeren SBR vulkanizatlarının morfolojik görüntüleri, numunelerin çekme testindeki kopma yüzeylerinden alınan SEM analizi ile değerlendirilmiştir. SEM analizinden önce, kopmuş yüzey numunesi altın püskürtmeyle kaplanmıştır. Şekil 4.36'da verilen SEM görüntülerinden nanodolguların kauçuk matris içindeki varlığı doğrulanmıştır. Ayrıca, tabakasal MMT nanokillerinin kısmen eksfoliye (tamamen dağıtılmış) ve interkele (arası açılmış) şekilde kaldığı söylenebilir. Nitekim literatürde de hacimli benzer gruplarına sahip olan SBR'nin killerin galerileri arasındaki boşluğa girecek zincir hareketini kısıtladığı ve killerin arasına kısmen girerek eksfoliye olmasını, galeri

arasına giremeyenlerin ise daha çok interkele şekilde kalmasına neden olduğu bildirilmiştir [73]. Bunun yanında, daha önceki testler göz önüne alındığında, saf MMT'nin görece daha homojen dağılım sağladığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.36 (a) SBR/MMT, (b) SBR/MMT-Tiyol ve (c) SBR/MMT-Vinil vulkanizatlarının düşük ve yüksek boyutlardaki SEM görüntüleri.



## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, öncelikle SBR matrisi için nano boyutlu bir takviye olarak MA-POSS'un etkisi rapor edilmiştir. Kompozitlerin kükürt vulkanizasyonu özellikleri reoloji ve solvent-şişme ölçümleri ile belirlenmiştir. MA-POSS'un pişmeyi geciktirdiği ve kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkili olan pişme genliği değerini düşürdüğü bulunmuştur. Bu sonuçlar, kükürdün erken safhada tükendiği, MA-POSS ile kükürt arasındaki baskın reaksiyonla ilişkilendirilebilir. Mekanik testler, kauçuk karışımına MA-POSS eklenmesi ile kopma dayanımının arttığını göstermiştir. Bu durum, MA-POSS nanopartikülleri ile SBR matrisi arasındaki iyi etkileşime atfedilmiştir. Nanokompozitlerin Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu, MA-POSS nanodolgununun artan miktarı ile azalmıştır. 5 phr MA-POSS ile hazırlanan kauçuk nanokompozitin TEM görüntüleri, SBR matrisinde MA-POSS'un varlığını ve rastgele dağılımını doğrulamıştır. Termal yaşlanmanın ardından, kauçuk kompozitlerin rijitliği artmış, mekanik kuvveti ise azalmıştır. Bunun nedeni ısı etkisi ile gerçekleşen olası zincir kırılmaları olabilir.

Çalışmanın ikinci kısmında SBR karışımlarına takviye olarak 1, 3 ve 5 phr olacak şekilde OIB-POSS nanodolgunu eklenmiş, OIB-POSS varlığının ve değişen miktarının SBR matrisindeki etkisi incelenmiştir. Reolojik verilerden, kauçuk reçetesine OIB-POSS eklenmesinin karışım viskozitesini çok fazla değiştirmedeği ancak CE değerini düşürdüğü belirlenmiştir. OIB-POSS ilavesi ve miktarının artmasının çapraz bağ yoğunluğunu düşürdüğü gözlenirse de kükürt ve OIB-POSS arasında MA-POSS ile olduğu gibi baskın bir reaksiyon olmadığı anlaşılmıştır. DSC analizi ile çapraz bağlanma sıcaklığı ve çapraz bağlanma entalpilerinden çapraz bağ yoğunluğunun değişimi doğrulanmıştır. Kauçuk karışımına 1 phr OIB-POSS katılmasının mekanik kuvveti arttırdığı ancak miktarı arttıkça olası aglomerasyonlar nedeniyle negatif etki yaptığı anlaşılmıştır. Mekanik özelliklerdeki bu artışın, nanodolgunun çapraz bağlanma etkisinden ziyade takviye etkisiyle ilgili olduğu düşünülmektedir. Nanokompozitlerin Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu öngörüldüğü gibi OIB-POSS ilavesiyle azalmıştır. Nanokompozitin TEM görüntüleri, SBR matrisindeki OIB-POSS'un varlığını ve rastgele dağılımını doğrulamıştır. Termal yaşlanma sonrasında SBR/MA-POSS ile benzer şekilde, kauçuk nanokompozitlerin rijitliği artmış, mekanik kuvveti ise azalmıştır.

Çalışmanın son kısmında ise sırasıyla saf ve fonksiyonlandırılmış HNT ve MMT nanodolguları ile sabit phr değerinde (3 phr) farklı SBR karışımları hazırlanmıştır. Modifikasyon işlemi tiyol ve vinil grupları ile yapılmıştır. HNT ile hazırlanan karışımlarda, çapraz bağlanma derecesini ifade eden CE değeri, HNT-Tiyol için en yüksek iken HNT-Vinil için en düşüktür. Ancak optimum pışme süreleri tam tersi bir değişim göstermiş ve bu durum HNT-Tiyol nanodolgunundaki tiyol gruplarında var olan kükürdün daha fazla çapraz bağ oluşumu sağlaması ve reaksiyon mekanizmasını bu yönde değiştirmesi ile ilişkilendirilmiştir. Kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunu karakterize eden diğer önemli bir büyüklük olan CRI ise SBR/HNT-Vinil karışımında çapraz bağlanmanın daha hızlı gerçekleştiğini göstermiştir. Bu bulgu, HNT-Vinil içeren kauçuk karışımındaki düşük çapraz bağ düzeyi ile örtüşmektedir. SBR/HNT-Vinil karışımında, vulkanizasyonun erken aşamasında kükürt tüketilmiş ve bu durum kauçuk nanokompozitin çapraz bağ yoğunluğunu azaltıcı bir etkiye neden olmuştur. DSC analizi ile reometre testinden belirlenen vulkanizasyon sıcaklığı doğrulanmış ancak çapraz bağlanma entalpileri ile ilgili net bir sonuca ulaşamamıştır. Bu durum, çapraz bağlanmanın yapı içinde homojen dağılmaması, fonksiyonlandırma işlemi ile vulkanizasyon mekanizmasının tamamen değişip yapıdaki çapraz bağ noktalarının düzensiz şekilde dağılmış olabileceğiyle ilişkilendirilmiştir. Mekanik testlerden SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin en yüksek kopma dayanımına sahip olduğu, saf HNT ile hazırlanan numuneye kıyasla HNT-Tiyol ile hazırlanan nanokompozitin kopma dayanımının %15’lik bir gelişme gösterdiği görülmüştür. Ancak nanodolgu kullanılmadan hazırlanan referans numunesine kıyasla, kauçuk karışımına saf HNT girmesi bile %61’lik bir mekanik kuvvet artışı sağlamıştır. kopma dayanımındaki bu artış karışıma HNT-Tiyol eklenmesiyle %86’ya kadar çıkmıştır. Dolayısıyla HNT nanodolgusu ile SBR matrisi arasındaki iyi etkileşim ve HNT’nin takviye etkisinin, gelişmiş mekanik kuvvet sağladığı belirlenmiştir. Yapıya HNT-Tiyol girmesi SBR nanokompozitin kopmadaki uzama değerini saf HNT ile hazırlanan numuneye kıyasla %48,7, referans örneğine kıyasla ise %81,3 oranında arttırmıştır. Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanan çapraz bağ yoğunluğu, reometre sonuçları ve mekanik testlerden öngörüldüğü üzere SBR/HNT-Tiyol vulkanizatında en fazla iken, SBR/HNT-Vinil vulkanizatında en düşüktür. Ayrıca, nanokompozitlerin yaşlandırılmasıyla saf HNT ve HNT-Tiyol içeren karışımların kopma dayanımları ve çapraz bağ yoğunlukları artmıştır. Bu durum, “post-cure” etkisini yani ısı etkisi ile ilave çapraz bağlar

oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca, üç boyutlu polimer ağların rijitliği arttıkça modül değerleri de artmaktadır. Dolayısıyla, termal yaşlandırma sonrasında artan rijitlik nedeniyle nanokompozitlerin modülleri ve Shore A sertlikleri de artmıştır. SEM görüntülerinden nanodolgu dağılımıyla ilgili net bir bulguya varılmasa da nanodolgunun kauçuk matris içindeki varlığı kanıtlanmıştır. Ancak daha önceki testler göz önüne alındığında, vinil ile fonksiyonlandırma işleminin homojen dağılmayı engellediği, saf ve tiyol fonksiyonlu nanodolguların görece daha homojen dağılım sağladığı çıkarımı yapılabilir.

Son olarak MMT ile hazırlanan karışımlarda MMT'yi tiyol ve vinil gruplarıyla fonksiyonlandırma işleminin viskoziteyle orantılı olan ML değerlerini düşürdüğü, bir başka deyişle işlenebilirliği kolaylaştırdığı görülmektedir. Buna karşın MH ve pişme genliği değerleri kıyaslandığında, saf MMT ile hazırlanan hamur en yüksek değerlere sahipken, vinil ve tiyol fonksiyonlu MMT ile hazırlanan hamur karışımlarında bu değerler azalmıştır. Kauçuğun çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkili olan CE değerlerindeki bu değişimin nedeni fonksiyonlandırma işleminin vulkanizasyon mekanizmasını değiştirerek nihai SBR nanokompozitlerinde çapraz bağ yoğunluğunu azaltması olarak yorumlanmıştır. DSC analizi ile, reometre testinden belirlenen vulkanizasyon sıcaklığı doğrulanmış ancak çapraz bağlanma entalpileri ile ilgili net bir sonuca ulaşılamamıştır. Saf MMT nanodolgusu ile hazırlanan SBR nanokompoziti 2,29 MPa ile en yüksek kopma dayanımına sahiptir. Onu 1,91 MPa ile SBR/MMT-Vinil ve 1,88 MPa ile SBR/MMT-Tiyol izlemektedir. MMT'yi fonksiyonlandırma işlemi mekanik özelliklerde beklenen artışı sağlamamıştır. Bunun nedeni reaksiyon mekanizmasının tamamen değişerek çapraz bağ yoğunluğunun düşmesi ile açıklanmış ve bu durum reometre bulgularını da doğrulamıştır. Saf MMT kullanılmasıyla kauçuk nanokompozitte modifiye edilmiş MMT ile hazırlanan karışımlara nazaran daha fazla çapraz bağ oluşmuştur. Nanodolgu kullanılmadan hazırlanan referans numunesine ait kopma dayanımının 1,41 MPa olduğu düşünüldüğünde kauçuk karışımına saf MMT girmesi ile %62'lik bir mekanik kuvvet artışı sağlamıştır. Dolayısıyla MMT nanodolgunun kauçuk karışımında iyi bir takviye özelliği sağlayarak mekanik kuvveti arttırdığı söylenebilir. Çapraz bağ yoğunluğu ölçümlerinin sonucunda, reometre sonuçları ve mekanik testlerden öngörüldüğü üzere en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan kauçuk nanokompozit SBR/MMT iken, en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olan

SBR/MMT-Tiyol olarak bulunmuştur. Ayrıca, nanokompozitlerin yaşlandırılmasıyla tüm karışımların çapraz bağ yoğunluklarında ve mekanik kuvvetlerinde artış gözlenmiştir. Bu bulgu karışımlardaki post-cure etkisini doğrulamıştır. SEM görüntülerinden nanodolguların kauçuk matris içindeki varlığı doğrulanmıştır. Ayrıca, tabakasal MMT nanokillerinin kısmen eksfoliye ve interkele şekilde kaldığı söylenebilir. Nitekim literatürde de hacimli benzen gruplarına sahip olan SBR'nin killerin galerileri arasındaki boşluğa girerek eksfoliye olmasının zor olduğu, büyük SBR zincirlerinin kısıtlı hareketlerinden dolayı killerin eksfoliye olmasını engelleyerek daha çok interkele şekilde kalmasına neden olduğu bildirilmiştir. Bunun yanında, daha önceki testler göz önüne alındığında, saf MMT'nin görece daha homojen dağılım sağladığı sonucuna varılabilir.

HNT ve MMT modifikasyonunda aynı fonksiyonel gruplar kullanılmasına ve aynı miktarlarda nanodolgular ile SBR nanokompozitleri hazırlanmasına rağmen, fonksiyonel gruplar farklı nanodolgular için farklı etkiler göstermiştir. Bu durum, nanodolgu şeklinin de karışımın reaksiyon mekanizmasında ve çapraz bağ oluşumunda büyük önem taşıdığını göstermiştir. Nitekim literatürde eşit miktarda katmanlı MMT ve yüksek en-boy oranına sahip çubuk benzeri HNT ile hazırlanan SBR nanokompozitlerinin, farklı ara yüz mukavemetleri ve mekanik özellikler gösterdiği bildirilmiştir. HNT ve MMT ile ilgili tüm sonuçlar göze alındığında fonksiyondırma işlemi yapılmadan ve bu bağlamda maliyet ve zaman harcanmadan bile saf haldeki nanodolguların SBR reçetesine eklenmesiyle gelişmiş mekanik özellikler sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

**Bu çalışma, finansal destek amacıyla Yalova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu (Proje No.: 2018/DR/0007) tarafından desteklenmiştir.**

## KAYNAKLAR

- [1] J.K. Kim, K. Pal, V. Sridhar, Role of different nanoparticles in elastomeric nanocomposites, V. Mittal (Eds.), in: Recent advances in elastomeric nanocomposites, Springer, Berlin, Heidelberg, 2011, p. 3-55.
- [2] T.R. Vijayaram, A technical review on rubber, International Journal on Design and Manufacturing Technologies 3(2009) 25-37.
- [3] A. Ciesielski, An introduction to rubber technology, First ed, ISmithers Rapra Pub., Shrewsbury, 1999.
- [4] P. Rybiński, G. Janowska, M. Józwiak, A. Pająk, Thermal stability and flammability of butadiene–styrene rubber nanocomposites, Journal of thermal analysis calorimetry, 109 (2012) 561-571.
- [5] N. Yazici, S. Dursun, T. Yarici, B. Kilic, O. Mert, B. Karaağaç, G. Ozkoc, M. Kodal, Effect of octavinyl-polyhedral oligomeric silsesquioxane on the cross-linking, cure kinetics, and adhesion properties of natural rubber/textile cord composites, Industrial Engineering Chemistry Research, 59 (2020) 1888-1901.
- [6] H. Ismail, H.S. Ahmad, Effect of halloysite nanotubes on curing behavior, mechanical, and microstructural properties of acrylonitrile–butadiene rubber nanocomposites, Journal of Elastomers Plastics, 46 (2014) 483-498.
- [7] H. Ismail, S.Z. Salleh, Z. Ahmad, Curing characteristics, mechanical, thermal, and morphological properties of halloysite nanotubes (hnts)-filled natural rubber nanocomposites, Polymer-Plastics Technology Engineering, 50 (2011) 681-688.
- [8] H. Ismail, S.Z. Salleh, Z. Ahmad, The effect of partial replacement of carbon black (cb) with halloysite nanotubes (hnts) on the properties of cb/hnt-filled natural rubber nanocomposites, Journal of Elastomers Plastics, 45 (2013) 445-455.
- [9] M. Du, B. Guo, D. Jia, Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene), European Polymer Journal, 42 (2006) 1362-1369.
- [10] B. Guo, Y. Lei, F. Chen, X. Liu, M. Du, D. Jia, Styrene–butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid, Applied Surface Science, 255 (2008) 2715-2722.
- [11] B. Guo, F. Chen, Y. Lei, X. Liu, J. Wan, D. Jia, Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid, Applied Clay Science, 255 (2009) 7329-7336.
- [12] O.P. Koc, S.B. Acar, T. Uyar, M.A. Tasdelen, In situ preparation of thermoset/clay nanocomposites via thiol-epoxy click chemistry, Polymer Bulletin, 75 (2018) 4901-4911.

- [13] S. Çavdar, Effect of different compositions rheological and mechanical properties of epdm rubber, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [14] Bouncing back, or elastic demand: The historical parallels between rubber and renewable energy. Available from: <http://ecooptimism.com/?p=100>, 2021.
- [15] R.B. Simpson, Rubber basics, First ed, iSmithers Rapra Publishing, Shrewsbury, 2002.
- [16] S. Thomas, H.J. Maria, Progress in rubber nanocomposites, First ed, Woodhead Publishing, Amsterdam, 2016.
- [17] F. Hacıoğlu, Degradation of epdm via gamma irradiation and possible use of epdm in radioactive waste management, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [18] Y. Zhou, R. Liu, F. Hou, X. Zhang, W. Xue, Morphology of electrical trees in silicon rubber, Journal of Electrostatics, 71 (2013) 440-448.
- [19] S.K. De, J.R. White, Rubber technologist's handbook, First ed, iSmithers Rapra Publishing Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, U.K., 2001.
- [20] X. Zhou, G. Wang, M. Wang, Y. Zhang, W. Yin, Q. He, A simple preparation method for superhydrophobic surface on silicon rubber and its properties, Progress in Organic Coatings, 143 (2020) 105612.
- [21] M. Cheng, W. Chen, Experimental investigation of the stress–stretch behavior of epdm rubber with loading rate effects, International Journal of Solids Structures, 40 (2003) 4749-4768.
- [22] J. Mark, B. Erman, Science and technology of rubber, Third edition ed, Academic Press, Oxford, 2005.
- [23] J.E. Mark, B. Erman, M. Roland, The science and technology of rubber, Fourth edition ed, Elsevier Academic press, Amsterdam, 2013.
- [24] F. Barlow, Elastomers: Polybutadiene and chloroprene, rubber compounding principles, materials and techniques, Second Edition ed, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [25] D.C. Blackley, Polymer latices: Science and technology volume 3: Applications of latices, Second edition ed, Springer Netherlands, Dordrecht, 1997.
- [26] M. Morton, Rubber technology, Third edition ed, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht ; Boston, 1999.
- [27] P.A. Ciullo, N. Hewitt, The rubber formulary, First ed, Noyes Publications, Norwich, N.Y., 1999.
- [28] A. Whelan, Polymer technology dictionary, First ed, Springer Science & Business Media, Cham, 2012.
- [29] I. Davletbaeva, D. Beskrovniy, O. Gumerova, Chemistry, technology and properties of synthetic rubber, First ed, KNRTU Publishing, Kazan, 2013.
- [30] H. Ismail, P. Pasbakhsh, M. Ahmad Fauzi, A. Abu Bakar, The effect of halloysite nanotubes as a novel nanofiller on curing behaviour, mechanical and microstructural properties of ethylene propylene diene monomer (epdm) nanocomposites, Polymer-Plastics Technology Engineering, 48 (2009) 313-323.

- [31] N. Torbati-Fard, S.M. Hosseini, M. Razzaghi-Kashani, Effect of the silica-rubber interface on the mechanical, viscoelastic, and tribological behaviors of filled styrene-butadiene rubber vulcanizates, *Polymer Journal*, 52 (2020) 1223-1234.
- [32] H. Hassan, E. Ateia, N. Darwish, S. Halim, A. Abd El-Aziz, Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber, *Materials Design*, 34 (2012) 533-540.
- [33] J.-B. Donnet, E. Custodero, Reinforcement of elastomers by particulate fillers, J.E. Mark, B. Erman, and F.R. Eirich (Eds.), in: *Science and technology of rubber*, Elsevier, Waltham, MA, 2005, p. 367-400.
- [34] Q. Pan, B. Wang, Z. Chen, J. Zhao, Reinforcement and antioxidation effects of antioxidant functionalized silica in styrene-butadiene rubber, *Materials Design*, 50 (2013) 558-565.
- [35] L. Zhang, H. Li, X. Lai, X. Liao, J. Wang, X. Su, H. Liu, W. Wu, X. Zeng, Functionalized graphene as an effective antioxidant in natural rubber, *Composites Part A: Applied Science Manufacturing*, 107 (2018) 47-54.
- [36] F. Cataldo, A study on the reaction between n-substituted p-phenylenediamines and ozone: Experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity, *European polymer journal*, 38 (2002) 885-893.
- [37] K. Sahakaro, A. Beraheng, Epoxidized natural oils as the alternative safe process oils in rubber compounds, *Rubber chemistry technology*, 84 (2011) 200-214.
- [38] J.M. Funt, *Mixing of rubber*, First ed, Smithers Rapra Technology, Shrewsbury, 2009.
- [39] N.P. Cheremisinoff, *Polymer mixing and extrusion technology*, First ed, Marcel Dekker Inc., New York, 2017.
- [40] M.P. Groover, *Fundamentals of modern manufacturing: Materials, processes, and systems*, Seventh edition ed, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ 2020.
- [41] H. Sirin, M. Kodal, B. Karaagac, G. Ozkoc, Effects of octamaleamic acid-poss used as the adhesion enhancer on the properties of silicone rubber/silica nanocomposites, *Composites Part B: Engineering*, 98 (2016) 370-381.
- [42] S.B. Acar, M.A. Tasdelen, B. Karaagac, Methacrylate-functionalized poss influence on cross-linking and mechanical properties of styrene-butadiene rubber, *Iranian Polymer Journal*, (2021) 1-9.
- [43] S.B. Acar, M. Ozcelik, T. Uyar, M.A. Tasdelen, Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid networks obtained via thiol-epoxy click chemistry, *Iranian Polymer Journal*, 26 (2017) 405-411.
- [44] M. D'Arienzo, M. Redaelli, E. Callone, L. Conzatti, B. Di Credico, S. Dire, L. Giannini, S. Polizzi, I. Schizzi, R. Scotti, Hybrid sio<sub>2</sub>@ poss nanofiller: A promising reinforcing system for rubber nanocomposites, *Materials Chemistry Frontiers*, 1 (2017) 1441-1452.
- [45] M. Redaelli, M. D'Arienzo, J. Brus, B. Di Credico, M. Geppi, L. Giannini, L. Matejka, F. Martini, F. Panattoni, M. Spirkova, On the key role of sio<sub>2</sub>@

- poss hybrid filler in tailoring networking and interfaces in rubber nanocomposites, *Polymer Testing* 65 (2018) 429-439.
- [46] H. Ismail, S. Salleh, Z. Ahmad, Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods, *Materials Design*, 50 (2013) 790-797.
- [47] Z.-x. Jia, Y.-f. Luo, S.-y. Yang, B.-c. Guo, M.-l. Du, D.-m. Jia, Morphology, interfacial interaction and properties of styrene-butadiene rubber/modified halloysite nanotube nanocomposites, *Chinese Journal of Polymer Science*, 27 (2009) 857-864.
- [48] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, M.E. Green, J.M. Hook, S.J. Antill, C.J. Kepert, Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 15742-15751.
- [49] S. Barrientos-Ramírez, G.M. de Oca-Ramirez, E. Ramos-Fernández, A. Sepúlveda-Escribano, M. Pastor-Blas, A. González-Montiel, Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate, *Applied Catalysis A: General*, 406 (2011) 22-33.
- [50] Q. Wang, J. Zhang, A. Wang, Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin, *Applied surface science*, 287 (2013) 54-61.
- [51] M. Du, B. Guo, Y. Lei, M. Liu, D. Jia, Carboxylated butadiene–styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance, *Polymer*, 49 (2008) 4871-4876.
- [52] Y. Liu, M. Liu, Conductive carboxylated styrene butadiene rubber composites by incorporation of polypyrrole-wrapped halloysite nanotubes, *Composites Science Technology*, 143 (2017) 56-66.
- [53] J. Lin, Y. Luo, B. Zhong, D. Hu, Z. Jia, D. Jia, Enhanced interfacial interaction and antioxidative behavior of novel halloysite nanotubes/silica hybrid supported antioxidant in styrene-butadiene rubber, *Applied Surface Science*, 441 (2018) 798-806.
- [54] J. Lin, B. Zhong, Y. Luo, Z. Jia, D. Hu, T. Xu, D. Jia, Enhancing interfacial and mechanical strength of styrene-butadiene rubber composites via in situ fabricated halloysite nanotubes/silica nano hybrid, *Polymer Composites*, 40 (2019) 677-684.
- [55] U. Thepsuwan, P. Sae-oui, C. Sirisinha, P. Thaptong, Influence of halloysite nanotube on properties of tire tread compounds filled with silica and carbon black hybrid filler, *Journal of Applied Polymer Science* 136 (2019) 46987.
- [56] Z. Jia, T. Xu, S. Yang, Y. Luo, D. Jia, Interfacial mechano-chemical grafting in styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes composites, *Polymer Testing*, 54 (2016) 29-39.
- [57] V. Raman, S. Rooj, A. Das, K. Stöckelhuber, F. Simon, G. Nando, G. Heinrich, Reinforcement of solution styrene butadiene rubber by silane functionalized halloysite nanotubes, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 50 (2013) 1091-1106.

- [58] J. Zhixin, L. Yuanfang, Y. Shuyan, D. Mingliang, G. Baochun, J. Demin, Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes composites modified by epoxidized natural rubber, *Journal of nanoscience nanotechnology*, 11 (2011) 10958-10962.
- [59] B. Zhong, Z. Jia, D. Hu, Y. Luo, B. Guo, D. Jia, Surface modification of halloysite nanotubes by vulcanization accelerator and properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites with modified halloysite nanotubes, *Applied Surface Science*, 366 (2016) 193-201.
- [60] T. Mohan, J. Kuriakose, K. Kanny, Effect of nanoclay reinforcement on structure, thermal and mechanical properties of natural rubber–styrene butadiene rubber (nr–sbr), *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 17 (2011) 264-270.
- [61] S.S. Ray, M. Okamoto, Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Progress in polymer science*, 28 (2003) 1539-1641.
- [62] F.F. Fang, M.S. Cho, H.J. Choi, S.S. Yoon, W.-S. Ahn, Electrorheological characteristics of conducting polypyrrole/swollen mcm-41 nanocomposite, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 14 (2008) 18-21.
- [63] S.-K. Yoon, B.-S. Byun, S. Lee, S.-H. Choi, Radiolytic synthesis of poly (styrene-co-divinylbenzene)–clay nanocomposite, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 14 (2008) 417-422.
- [64] C.K. Hong, H. Jin, S. Park, S. Kaang, Variation of thermal stress and dimension of rubber solids upon heating, *Journal of Industrial Engineering Chemistry*, 15 (2009) 483-487.
- [65] J. Wootthikanokkhan, P. Tunjongnawin, Investigation of the effect of mixing schemes on cross-link distribution and tensile properties of natural–acrylic rubber blends, *Polymer testing*, 22 (2003) 305-312.
- [66] Y.-L. Lu, Z. Li, Z.-Z. Yu, M. Tian, L.-Q. Zhang, Y.-W. Mai, Microstructure and properties of highly filled rubber/clay nanocomposites prepared by melt blending, *Composites Science Technology*, 67 (2007) 2903-2913.
- [67] Z. Gu, G. Song, W. Liu, P. Li, L. Gao, H. Li, X. Hu, Preparation and properties of styrene butadiene rubber/natural rubber/organo-bentonite nanocomposites prepared from latex dispersions, *Applied Clay Science*, 46 (2009) 241-244.
- [68] M.N. Qureshi, H. Qammar, Mill processing and properties of rubber–clay nanocomposites, *Materials Science Engineering: C*, 30 (2010) 590-596.
- [69] J. Sharif, W.M.Z.W. Yunus, K.Z.H.M. Dahlan, M.H. Ahmad, Preparation and properties of radiation crosslinked natural rubber/clay nanocomposites, *Polymer Testing*, 24 (2005) 211-217.
- [70] T. Pojanavaraphan, R. Magaraphan, Prevulcanized natural rubber latex/clay aerogel nanocomposites, *European Polymer Journal*, 44 (2008) 1968-1977.
- [71] Q.-X. Jia, Y.-P. Wu, Y.-Q. Wang, M. Lu, L.-Q. Zhang, Enhanced interfacial interaction of rubber/clay nanocomposites by a novel two-step method, *Composites Science Technology*, 68 (2008) 1050-1056.

- [72] L. Wang, L. Hu, S. Gao, D. Zhao, L. Zhang, W. Wang, Bio-inspired polydopamine-coated clay and its thermo-oxidative stabilization mechanism for styrene butadiene rubber, *RSC Advances*, 5 (2015) 9314-9324.
- [73] H.A. Youssef, Y.K. Abdel-Monem, W.W. Diab, Effect of gamma irradiation on the properties of natural rubber latex and styrene-butadiene rubber latex nanocomposites, *Polymer Composites*, 38 (2017) E189-E198.
- [74] E. Elshereafy, M. El-Zayat, N.A. Shaltout, M.M. Abou Zeid, A. El-Miligy, Effect of gamma radiation on the properties of ethylene propylene diene monomer/styrene butadiene rubber/waste polyethylene/clay nanocomposites, *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*, 307 (2016) 1325-1333.
- [75] W.S. Kim, H.J. Paik, J.W. Bae, W. Kim, Effect of polyethylene glycol on the properties of styrene-butadiene rubber/organoclay nanocomposites filled with silica and carbon black, *Journal of Applied Polymer Science*, 122 (2011) 1766-1777.
- [76] Y.Q. Wang, Y.P. Wu, H.F. Zhang, L.Q. Zhang, B. Wang, Z.F. Wang, Free volume of montmorillonite/styrene-butadiene rubber nanocomposites estimated by positron annihilation lifetime spectroscopy, *Macromolecular rapid communications*, 25 (2004) 1973-1978.
- [77] Y. Quan, Y. Wang, Y. Wu, M. Lu, C. Zha, X. Wu, L. Zhang, Network transformations of highly dispersed mmt/sbr nanocomposites during processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (2013) 113-119.
- [78] H.A. Essawy, M.E. Tawfik, S.H. El-Sabbagh, Rubber nanocomposites based on compatibilized nbr/sbr blends using a series of amphiphilic montmorillonites, *Journal of Elastomers Plastics*, 46 (2014) 113-131.
- [79] W.-S. Kim, D.-H. Lee, I.-J. Kim, M.-J. Son, W. Kim, S.-G. Cho, Sbr/organoclay nanocomposites for the application on tire tread compounds, *Macromolecular research*, 17 (2009) 776-784.
- [80] H. Zhang, Y. Wang, Y. Wu, L. Zhang, J. Yang, Study on flammability of montmorillonite/styrene-butadiene rubber (sbr) nanocomposites, *Journal of applied polymer science*, 97 (2005) 844-849.
- [81] S. Lee, O. Kwon, Y. Kang, S. Song, Styrene butadiene rubber/clay nanocomposites for tire tread application, *Plastics, Rubber Composites*, 45 (2016) 382-388.
- [82] W. Kim, B.-S. Kang, S.-G. Cho, C.-S. Ha, J.-W. Bae, Styrene butadiene rubber-clay nanocomposites using a latex method: Morphology and mechanical properties, *Composite Interfaces*, 14 (2007) 409-425.
- [83] P. Meneghetti, S. Shaikh, S. Qutubuddin, S. Nazarenko, Synthesis and characterization of styrene-butadiene rubber-clay nanocomposites with enhanced mechanical and gas barrier properties, *Rubber chemistry technology*, 81 (2008) 821-841.
- [84] B. Zhong, Z. Jia, Y. Luo, D. Jia, F. Liu, Understanding the effect of filler shape induced immobilized rubber on the interfacial and mechanical strength of rubber composites, *Polymer Testing*, 58 (2017) 31-39.

- [85] M.D. Stelescu, E. Manaila, G. Craciun, Vulcanization of ethylene-propylene-terpolymer-based rubber mixtures by radiation processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 128 (2013) 2325-2336.
- [86] S. Abd-El-Messieh, K. Abd-El-Nour, Effect of curing time and sulfur content on the dielectric relaxation of styrene butadiene rubber, *Journal of applied polymer science*, 88 (2003) 1613-1621.
- [87] M.H. Harandi, F. Alimoradi, G. Rowshan, M. Faghihi, M. Keivani, M. Abadyan, Morphological and mechanical properties of styrene butadiene rubber/nano copper nanocomposites, *Results in physics*, 7 (2017) 338-344.
- [88] M. Khan, S. Mishra, D. Ratna, S. Sonawane, N.G. Shimpi, Investigation of thermal and mechanical properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with sio<sub>2</sub>-polystyrene core-shell nanoparticles, *Journal of Composite Materials*, 54 (2020) 1785-1795.
- [89] K.H. Rahiman, G. Unnikrishnan, A. Sujith, C. Radhakrishnan, Cure characteristics and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/acrylonitrile butadiene rubber, *Materials Letters*, 59 (2005) 633-639.
- [90] P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J.M. Caruthers, V. Venkatasubramanian, K.A. Walker, Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: From reaction mechanisms to a rational kinetic model, *Rubber Chemistry technology*, 76 (2003) 592-693.
- [91] S. Khalifeh, M. Tavakoli, Styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber/carbon filler nanocomposites: Microstructural development and cure characterization, *Iranian Polymer Journal*, 28 (2019) 1023-1033.
- [92] M. Raef, M. Razzaghi-Kashani, The role of interface in gas barrier properties of styrene butadiene rubber-reduced graphene oxide composites, *Polymer*, 182 (2019) 121816.
- [93] P. Rybiński, B. Syrek, D. Bradło, W. Żukowski, Effect of poss particles and synergism action of poss and poly-(melamine phosphate) on the thermal properties and flame retardance of silicone rubber composites, *Materials*, 11 (2018) 1298.
- [94] L. Zhao, J. Li, Z. Li, Y. Zhang, S. Liao, R. Yu, D. Hui, Morphology and thermomechanical properties of natural rubber vulcanizates containing octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Composites Part B: Engineering*, 139 (2018) 40-46.
- [95] S. He, F. Bai, S. Liu, H. Ma, J. Hu, L. Chen, J. Lin, G. Wei, X. Du, Aging properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with carbon black and rectorite, *Polymer Testing*, 64 (2017) 92-100.
- [96] F. Clément, L. Bokobza, L. Monnerie, Investigation of the payne effect and its temperature dependence on silica-filled polydimethylsiloxane networks. Part i: Experimental results, *Rubber chemistry technology*, 78 (2005) 211-231.
- [97] M. Barghamadi, M. Karrabi, M.H.R. Ghoreishy, S. Mohammadian-Gezaz, Effects of two types of nanoparticles on the cure, rheological, and mechanical properties of rubber nanocomposites based on the nbr/pvc blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (2019) 47550.

- [98] S.S. Choi, Influence of rubber composition on change of crosslink density of rubber vulcanizates with ev cure system by thermal aging, *Journal of applied polymer science*, 75 (2000) 1378-1384.
- [99] G. Pan, J.E. Mark, D.W. Schaefer, Synthesis and characterization of fillers of controlled structure based on polyhedral oligomeric silsesquioxane cages and their use in reinforcing siloxane elastomers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41 (2003) 3314-3323.
- [100] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M. Bayoumi, M.J.M. El-Sebaie, Design, Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of sbr and nbr rubber compounds, *Materials Design*, 30 (2009) 1561-1568.
- [101] M. Lipińska, M. Imiela, Morphology, rheology and curing of (ethylene-propylene elastomer/hydrogenate acrylonitrile-butadiene rubber) blends reinforced by poss and organoclay, *Polymer Testing*, 75 (2019) 26-37.
- [102] S. Yang, H. Fan, Y. Jiao, Z. Cai, P. Zhang, Y. Li, Improvement in mechanical properties of nbr/liclo4/poss nanocomposites by constructing a novel network structure, *Composites Science Technology*, 138 (2017) 161-168.
- [103] V. Joshi, M. Srividhya, M. Dubey, A. Ghosh, A. Saxena, Effect of functionalization on dispersion of poss-silicone rubber nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 130 (2013) 92-99.
- [104] S.S. Choi, Influence of internal strain on change of crosslink density of natural rubber vulcanizates by thermal ageing, *Polymer international*, 50 (2001) 107-112.
- [105] M. Barghamadi, M.H.R. Ghoreishy, M. Karrabi, S. Mohammadian-Gezaz, Modeling of nonlinear hyper-viscoelastic and stress softening behaviors of acrylonitrile butadiene rubber/polyvinyl chloride nanocomposites reinforced by nanoclay and graphene, *Polymer Composites* 42 (2021) 583-596.
- [106] M. Albdiry, B. Yousif, Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes, *Materials Design*, 48 (2013) 68-76.
- [107] A.F. Peixoto, A.C. Fernandes, C. Pereira, J. Pires, C. Freire, Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes, *Microporous Mesoporous Materials*, 219 (2016) 145-154.
- [108] M.T. Caccamo, G. Mavilia, L. Mavilia, D. Lombardo, S. Magazù, Self-assembly processes in hydrated montmorillonite by ftir investigations, *Materials*, 13 (2020) 1100.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad Soyad:** Seda BEKİN AÇAR

**Lisans:** İstanbul Üniversitesi/Kimya Mühendisliği Bölümü

**Yüksek Lisans:** İstanbul Üni./Kimya Müh. Böl./Kimyasal Teknolojiler ABD.

**Mesleki Deneyim:** Yalova Üni., Polimer Malzeme Müh. Böl., Araş. Gör. (2014-...)

### Yayın ve Patent Listesi:

#### **Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler :**

- [1] Turp, O., S. B. Acar, K. Ozdemir, F. E. Bouharras, M. Raihane and M. A. Tasdelen (2020). "Halloysite Containing Thermoset Nanocomposites via Free Radical Photocrosslinking Polymerization." *Macromolecular Chemistry and Physics* 221(21): 2000197.
- [2] Koc, O. P., S. B. Acar, T. Uyar and M. A. Tasdelen (2018). "In situ preparation of thermoset/clay nanocomposites via thiol-epoxy click chemistry." *Polymer Bulletin* 75(11): 4901-4911.
- [3] Acar, S. B., M. Ozcelik, T. Uyar and M. A. Tasdelen (2017). "Polyhedral oligomeric silsesquioxane-based hybrid networks obtained via thiol-epoxy click chemistry." *Iranian Polymer Journal* 26(6): 405-411.
- [4] Bekin, S., S. Sarmad, K. Gürkan, G. Keçeli and G. Gürdağ (2014). "Synthesis, characterization and bending behavior of electroresponsive sodium alginate/poly (acrylic acid) interpenetrating network films under an electric field stimulus." *Sensors and Actuators B: Chemical* 202: 878-892.
- [5] Bekin, S., S. Sarmad, K. Gürkan, G. Yenici, G. Keçeli and G. Gürdağ (2014). "Dielectric, thermal, and swelling properties of calcium ion-crosslinked sodium alginate film." *Polymer Engineering & Science* 54(6): 1372-1382.

### **Kitap bölümü :**

- [1] Acar, S. B., R. Ozdogan and M. A. Tasdelen (2021). POSS-based hybrid nanocomposites. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites, Elsevier: 205-216.

### **Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :**

- [1] Bekin Acar Seda, Özçelik Mustafa, Uyar Tamer, Taşdelen Mehmet Atilla, Preparation of POSS-Based Hybrid Networks via Thiol-Epoxy Click Chemistry, The International Joint Science Congress of Materials and Polymers, 25.08.2017-28.08.2017, Ohrid, Macedonia.
- [2] Seda Bekin Acar, Shokat Sarmad, Gülten Gürdağ, Synthesis and characterization of sodium alginate poly(acrylic acid) interpenetrating network films and calcium-ion crosslinked sodium alginate films, 46th IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS, 17.07.2016-21.07.2016, Istanbul, Turkey.
- [3] Gülten Gürdağ, Seda Bekin, Shokat Sarmad, Koray Gürkan, Gönül Keçeli, Electroresponsive Behavior and Dielectric Characterization of Sodium Alginate/Poly(Acrylic Acid) Semi-IPN Gel Films, İzmir Institute of Technology, Advanced Materials World Congress, September 16-19 2013, Izmir, Turkey.

### **Diğer yayınlar :**

- [1] Serhat Oran, Seda Bekin Acar, Gürkan Karayaka, İsmail Uysal, Mehmet Atilla Taşdelen, Elyaf Takviyeli Polimer Kompozitlerin Betonarmede Kiriş Olarak Kullanılması, Putech Composites, Haziran 2017.

### **TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR**

- [1] Acar, S. B., M. A. Tasdelen and B. Karaagac (2021). "Methacrylate-functionalized POSS influence on cross-linking and mechanical properties of styrene-butadiene rubber." Iranian Polymer Journal: 1-9.