

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DOĞAL KAUÇUK/BÜTADİEN KAUÇUK HARMANLARININ
FONKSİYONEL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE TAKVİYE
EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MERVE ERCAN KALKAN

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

DOĞAL KAUÇUK/BÜTADİEN KAUÇUK HARMANLARININ
FONKSİYONEL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE
TAKVİYE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

MERVE ERCAN KALKAN

Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Şeyda POLAT

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Doç. Dr. Feray BAKAN MISIRLIOĞLU

Jüri Üyesi, Sabancı Üniversitesi

.....

Dr. Öğr. Üyesi Ümit TAYFUN

Jüri Üyesi, Bartın Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 27.06.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum/kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli Üniversitesi BAP Birimi tarafından 2017/121 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Merve ERCAN KALKAN

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin/projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayınlanan **“Lisanüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sisteminde erişime açılır.

- ☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.
- ☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.
- ☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Merve ERCAN KALKAN

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son zamanlarda, endüstrinin yüksek kaliteli performans malzemesi gereksinimlerini karşılamak üzere kauçuklar sıklıkla karışım halinde kullanılmaktadır. Doğal kauçuk/bütadien kauçuk (NR/BR) harmanları da endüstride yaygın olarak kullanılan harmanlardan biridir. NR ve BR'ın birlikte kullanımı başta lastikte sırt ve yanak dahil olmak üzere süspansiyon elemanları gibi çeşitli kauçuk ürünlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Diğer yandan polimer ve kauçuk harmanlarına bazı fonksiyonel katkılar katılması yoluyla mevcut performanslarının iyileştirilebileceği bilinmektedir. Bu katkılardan son zamanlarda en ilgi çekici olanı olan polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) türevleridir. Organik-inorganik hibrit yapısı sayesinde POSS nanoparçacıklarının polimer matris ile bir araya gelmesi sonucu termal direnci, mekanik özellikleri ve alev geciktiriciliği iyileştirebileceğini, bir koajan veya uyumlulaştırıcı olarak hareket edebileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur. Ancak literatürde daha önce NR/BR harmanlarına çeşitli katkıların etkileri incelenmiş olmakla birlikte POSS katkılı NR/BR harmanlarına rastlanmamıştır. POSS türevlerinin çevre dostu, kokusuz ve sağlık açısından risksiz olması da bir diğer avantajıdır. Bu çalışmada NR/BR harmanlarına farklı tür ve oranlarda POSS ilavesi yapılmış ve harmanların reolojik, mekanik, dinamik-mekanik, morfolojik ve ısı özellikleri ile çapraz bağlanma mekanizması ve kürlenme kinetiği araştırılmıştır.

Doktora çalışmam esnasında benden desteğini esirgemeyen, öncelikle danışmanım olmayı kabul ederek beni onurlandıran ve her zaman yol gösterici olan, bilgisini sabırla ve yaşayarak aktaran değerli hocam Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasını, etkinlik katılım ve hizmet alımı bütçe kalemleri ile 2017/121 nolu proje kapsamında destekleyen KOU BAP Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

ğrenme ve çalışma azmini örnek aldığım, benim için bir mentör ve arkadatan daha fazlası olan Dr. Nursel Karakaya'ya desteği için teşekkür ederim. Üzerimde emeği olan tüm hocalarıma ve destekleri için Araştırma Görevlisi arkadaşlarıma da ayrıca teşekkür etmek isterim. Plastik ve Kauçuk Teknolojisi İşleme ve Polimer Karakterizasyonu Laboratuvarlarına emek veren hocalarım Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ, Prof. Dr. Ayşe AYTAÇ, Doç Dr. Baędagül KARAAĞAÇ ve Doç. Dr. Mehmet KODAL'a ve başta Kimya Yk. Müh. Tuba NGL olmak üzere desteklerini esirgemeyen tüm lisansüstü öğrencilere teşekkür ederim.

Tüm doktora süreçleri boyunca manevi desteği ile yanımda olan sevgili aileme ve anlayışı için biricik kızım Mina'ya şükranlarımı sunarım.

Mayıs - 2022

Merve ERCAN KALKAN

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLOLAR DİZİNİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1. Doğal Kauçuk.....	3
2.2. Bütadien Kauçuk	6
2.3. Kauçuk Harmanları	8
2.4. POSS.....	11
2.5. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Kinetiği	14
2.6. Kullanılan DeneySEL Yöntemler ve Cihazların Çalışma Prensipleri	18
2.6.1. Numune Üretiminde Kullanılan Teknikler.....	18
2.6.1.1. Dahili Karıştırıcı	18
2.6.1.2. Hidrolik Pres	20
2.6.2. Karakterizasyon Yöntemleri	21
2.6.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopisi	21
2.6.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	22
2.6.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	23
2.6.2.4. Sertlik Testi.....	25
2.6.2.5. Kalıcı Deformasyon	26
2.6.2.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	27
2.6.2.7. Çekme Testi	27
2.6.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	28
2.6.2.9. Hareketli Kalıp Reometresi (MDR).....	30
2.6.2.10. Temas Açısı	31
2.6.2.11. TSSR ile Çaprazbağ Yoğunluğu Ölçümü	33
3. LİTERATÜR TARAMASI	35
3.1. NR/BR Harmanları.....	35
3.2. POSS/Elastomer Harmanları Üzerine Yapılan Çalışmalar	39
3.3. Kurlenme Kinetiği Çalışmaları.....	40
4. MALZEME VE YÖNTEM	44
4.1. Malzemeler	44
4.2. Yöntem	45
4.2.1. Numunelerin Üretilmesi	45
4.2.1.1. Karıştırma	45
4.2.1.2. Pişirme	47
4.2.2. Karakterizasyon.....	49
4.2.2.1. Döner Kalıp Reometresi	49
4.2.2.2. FTIR.....	49
4.2.2.3. TGA	50

4.2.2.4. DSC.....	50
4.2.2.5. Çekme	50
4.2.2.6. TSSR.....	51
4.2.2.7. Sertlik Testi.....	51
4.2.2.8. Kalıcı Deformasyon	52
4.2.2.9. Temas Açısı Ölçümleri	52
4.2.2.10. DMA	53
4.2.2.11. SEM	53
4.2.2.12. Kür Kinetiği	53
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	58
5.1. Reolojik Özellikler	58
5.2. Yoğunluk Ölçümleri.....	62
5.3. FTIR Analizi.....	63
5.4. SEM Analizi	71
5.5. Sertlik Testi	75
5.6. Kalıcı Deformasyon.....	76
5.7. Çaprazbağ Yoğunluğu	78
5.8. Çekme Testi.....	79
5.9. Dinamik Mekanik Analiz	84
5.10. Termogravimetrik Analiz	88
5.11. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi	94
5.12. Önerilen Reaksiyon Mekanizması.....	96
5.13. Kürlenme Kinetiğinin İncelenmesi.....	98
5.13.1. Birinci Derece Kinetik Model Yaklaşımı.....	99
5.13.2. Isayev ve Deng Modeli.....	102
5.14. Seçimli Lokalizasyon	110
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	113
KAYNAKLAR.....	117
EKLER	126
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	129
ÖZGEÇMİŞ.....	132

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Doğal kauçuğun kimyasal yapısı	3
Şekil 2.2.	<i>Hevea</i> ağacından elde edilen NR lateks	4
Şekil 2.3.	NR'ın şematik olarak verilmiş kükürt vulkanizasyonu	5
Şekil 2.4.	Bütadienin olası yapısal birimleri	6
Şekil 2.5.	Kauçuk karışımı için faz görüntüsü (a) UCST, (b) LCST ve (c) UCST-LCST	9
Şekil 2.6.	Kauçuk karışımlarının sınıflandırılma şeması	10
Şekil 2.7.	Silseskuiookzanların kimyasal yapısı a) kafes olmayan yapı; (i) rastgele (ii) merdiven (iii) kısmi kafes. b) kafes yapılı silseskuiookzanlar; (i) T8, (ii) T10, (iii) T12 yapıları	12
Şekil 2.8.	Çaprazbağlı ağ yapısı oluşumu	14
Şekil 2.9.	Tipik izotermal reometre eğrisi	15
Şekil 2.10.	Dahlili karıştırıcı ve sıklıkla kullanılan rotor tasarımları	19
Şekil 2.11.	Dahili karıştırıcıdaki hamurun temsili görüntüsü	20
Şekil 2.12.	Hidrolik presin çalışma prensibi	20
Şekil 2.13.	FTIR cihazının çalışma prensibi	22
Şekil 2.14.	Bir DSC termogramında meydana gelebilecek termal geçişler	23
Şekil 2.15.	Kauçukların termal analizi	24
Şekil 2.16.	Termogravimetrik analiz cihazının temel bileşenleri	25
Şekil 2.17.	Sertlik skalalarının eşdeğerlikleri	26
Şekil 2.18.	Kalıcı deformasyon testinin temsili gösterimi	26
Şekil 2.19.	Papyon şeklinde çekme numunesi	28
Şekil 2.20.	SEM çalışma prensibi	29
Şekil 2.21.	MDR salınımlı hareket sistemi	30
Şekil 2.22.	MDR kavite tasarımı	31
Şekil 2.23.	Standart bir reometre eğrisi	31
Şekil 2.24.	Bir su damlasının katı bir yüzey ile temas açısı (a) $<90^\circ$ ıslatma ve (b) $\geq 90^\circ$ ıslatmama durumu	32
Şekil 2.25.	Temas açısı ölçme cihazının çalışma prensibi	32
Şekil 2.26.	TSSR metre cihazı	33
Şekil 2.27.	Anizotermal TSSR ölçümleri ile çaprazbağ yoğunluğunun belirlenmesinde izlenen yöntem	34
Şekil 4.1.	Labortuvar ölçekli dahili karıştırıcı	46
Şekil 4.2.	Reometre cihazı	47
Şekil 4.3.	Yoğunluk ölçmede kullanılan cihaz ve tümsek kit	48
Şekil 4.4.	Vulkanizasyonda kullanılan hidrolik pres	48
Şekil 4.5.	Preste kullanılan kalıplar (a) 2mm'lik kalıp, (b) 6 mm'lik kalıp ölçüleri	49
Şekil 4.6.	Papyon şeklinde kesilmiş çekme testi numuneleri	50
Şekil 4.7.	Sertlik ölçüm cihazı	51
Şekil 4.8.	Kalıcı deformasyon analizi için hazırlanan numuneler	52
Şekil 4.9.	Örnek reometre verileri	54
Şekil 4.10.	(a) Reometre eğrisinin uygun resim formatına getirilmesi ve (b) Digit içinde oluşturulan resim dosyasının açılması	54
Şekil 4.11.	Reometre eğrisi üzerinde 0 noktası, apsis ve ordinatların işaretlenmesi	55

Şekil 4.12. Digit programı üzerinde çalışma alanlarının belirlenmesi.....	55
Şekil 4.13. Veri noktalarının işaretlenmesi.....	55
Şekil 4.14. İşaretlenen veri noktalarının görüntülenmesi	56
Şekil 4.15. Tork- zaman verilerinden elde edilen dönüşüm değerleri	56
Şekil 4.16. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması	57
Şekil 5.1. OV-POSS içeren örnekler için elde edilen reometre eğrisi	59
Şekil 5.2. Akrilo-POSS içeren örnekler için elde edilen reometre eğrisi	60
Şekil 5.3. Metakril-POSS içeren örnekler için elde edilen reometre eğrisi	61
Şekil 5.4. OV-POSS FTIR spektrumu	64
Şekil 5.5. Akrilo-POSS FTIR spektrumu	64
Şekil 5.6. Metakril-POSS FTIR spektrumu	65
Şekil 5.7. OV-POSS ilave edilmiş vukanizatlara ilişkin FTIR spektrumları.....	67
Şekil 5.8. Akrilo POSS ilave edilmiş vukanizatlara ilişkin FTIR spektrumları	67
Şekil 5.9. Metakril POSS ilave edilmiş vukanizatlara ilişkin FTIR spektrumları	68
Şekil 5.10. Referans karışımın vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	68
Şekil 5.11. 10 phr OV-POSS içeren örneklerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	70
Şekil 5.12. 10 phr Akrilo-POSS içeren örneklerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	70
Şekil 5.13. 10 phr Metakril-POSS içeren örneklerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları	71
Şekil 5.14. OV-POSS içeren örneklerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları	72
Şekil 5.15. Akrilo-POSS içeren örneklerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları	73
Şekil 5.16. Metakril POSS içeren örneklerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları	74
Şekil 5.17. OV-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının tan delta-sıcaklık eğrisi.....	85
Şekil 5.18. OV-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının depo modülü- sıcaklık eğrisi	85
Şekil 5.19. Akrilo-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının tan delta-sıcaklık eğrisi	86
Şekil 5.20. Akrilo-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının depo modülü-sıcaklık eğrisi	87
Şekil 5.21. Metakril-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının tan delta-sıcaklık eğrisi	87
Şekil 5.22. Metakril-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının depo modülü- sıcaklık eğrisi	88
Şekil 5.23. OV-POSS yüklü örneklerin termal bozunma profili	89
Şekil 5.24. OV-POSS içeren örneklerin DTGA eğrisi	89
Şekil 5.25. Metakril-POSS içeren örneklerin termal bozunma profili.....	90
Şekil 5.26. M-POSS içeren örneklerin DTGA eğrisi.....	90
Şekil 5.27. Akrilo POSS içeren örneklerin termal bozunma profili	91
Şekil 5.28. A-POSS içeren örneklerin DTGA eğrisi	91
Şekil 5.29. Kükürt ve POSS arasında gerçekleşmesi olası reaksiyon mekanizmaları.....	97

Şekil 5.30. NR/BR/POSS/Kükürt sistemi için olası çaprazbağlanma mekanizması	98
Şekil 5.31. Isayev Deng modeli ile α -t verilerinden kinetik parametrelerin elde edilmesi	103
Şekil 5.32. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için izlenen örnek yaklaşım	104
Şekil 5.33. OV-POSS içeren harmanların kürlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi	105
Şekil 5.34. Akrilo-POSS içeren harmanların kürlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi	107
Şekil 5.35. Metakril-POSS içeren harmanların kürlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi	109



TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. Bazı BR türlerinin mikroyapısı.....	7
Tablo 4.1. Deneyisel çalışmada kullanılan POSS türleri ve yapıları	44
Tablo 4.2. Deneyisel çalışmada kullanılan POSS türlerine ilişkin özellikler	45
Tablo 4.3. Hamur hazırlamada kullanılan reçete tasarımı	46
Tablo 5.1. OV-POSS içeren hamurların reolojik özellikleri.....	58
Tablo 5.2. Akrilo-POSS içeren hamurların reolojik özellikleri.....	59
Tablo 5.3. Metakril-POSS içeren hamurların reolojik özellikleri.....	62
Tablo 5.4. POSS yüklü vulkanizatların yoğunluk değerleri	63
Tablo 5.5. Farklı POSS türleri için gözlenen karakteristik pikler.....	66
Tablo 5.6. POSS içerikli NR/BR temelli hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri	75
Tablo 5.7. Yaşlanmadan önce ve sonra kalıcı deformasyon değerleri.....	77
Tablo 5.8. Yaşlanmadan önce ve sonra çaprazbağ yoğunluğu değerleri	78
Tablo 5.9. OV-POSS içerikli örneklerin mekanik özellikleri.....	80
Tablo 5.10. OV-POSS içerikli örneklerin termal yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri	81
Tablo 5.11. Metakril POSS içerikli örneklerin mekanik özellikleri.....	82
Tablo 5.12. M-POSS içerikli örneklerin termal yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri	82
Tablo 5.13. A-POSS içerikli örneklerin mekanik özellikleri	83
Tablo 5.14. A-POSS içerikli örneklerin yaşlanma sonrası mekanik özellikleri.....	84
Tablo 5.15. NR/BR vulkanizatların termal bozunma özellikleri.....	92
Tablo 5.16. OV-POSS yüklü hamurların vulkanizasyon sıcaklığı.....	94
Tablo 5.17. OV POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri	100
Tablo 5.18. Akrilo POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri	101
Tablo 5.19. Metakril POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri	102
Tablo 5.20. OV-POSS içeren örnekler için farklı sıcaklıklarda k ve n değerleri	105
Tablo 5.21. OV-POSS içeren örnekler için R^2 ve aktivasyon enerjisi değerleri	106
Tablo 5.22. Akrilo-POSS içeren örnekler için farklı sıcaklıklarda k ve n değerleri	106
Tablo 5.23. Akrilo POSS içerikli örneklerin R^2 ve aktivasyon enerjisi değerleri	107
Tablo 5.24. Metakril-POSS içeren örnekler için farklı sıcaklıklarda k ve n değerleri	108
Tablo 5.25. Metakril-POSS içerikli örneklerin R^2 ve aktivasyon enerjisi değerleri	109
Tablo 5.26. NR, BR ve POSS türlerinin temas açıları ve yüzey enerjileri.....	111
Tablo 5.27. İkili arayüzey enerjileri.....	111
Tablo 5.28. Farklı POSS türleri ve NR/BR sistemi için hesaplanan ısılatma katsayıları.....	112

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH	: Karışımın entalpi değişimi
ΔS	: Karışımın entropi değişimi
d	: Dispersif bileşen
E _a	: Aktivasyon enerjisi
E	: % uzama
γ	: Yüzey enerjisi
k	: Reaksiyon hız sabiti
k ₀	: Üstel faktör
L	: Gerilmiş uzunluk
l	: Sıvı faz
L ₀	: Orijinal uzunluk
m	: Reaksiyon mertebesini temsil eden bir parametre
M _H	: Maksimum tork
M _L	: Minimum tork
M _t	: t anındaki tork
n	: Reaksiyon mertebesi
p	: Polar bileşen
Q	: Toplam reaksiyon ısısı
Q _t	: Birim hacim başına bir t zamanına kadar üretilen ısı
R	: Gaz sabiti
R	: Termoelektrik diskin direnci
s	: Katı faz
T _{%10}	: Örneğin %10'unun bozunmaya başladığı sıcaklık
T _{%5}	: Örneğin %5'inin bozunmaya başladığı sıcaklık
t ₉₀	: Optimum pişme süresi
T _{max-1}	: Termal bozunma esnasında gözlenen ilk pik
T _{max-2}	: Termal bozunma esnasında gözlenen ikinci pik
ts ₂	: scorch (ön pişme) süresi
W _a	: İslatma katsayısı
α	: Kurlenme derecesi
ΔT	: Numune ve referans arasındaki sıcaklık farkı
θ	: Temas açısı

Kısaltmalar

A-POSS	: Akrilo-POSS
ATR	: Attenuated Total Reflectance (Azaltılmış Toplam Yansıma Tekniği)
BIR	: İzopren-bütadien diblok kopolimeri
BR	: Butadiene Rubber (Bütadien Kauçuk)
CB	: Carbon Black (Karbon Siyahı)
CBS	: n-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfonamid
CNT	: Karbon nanotüp
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)

DMA	: Dinamik Mekanik Analiz
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
DTGA	: Differential Thermogravimetric Analysis (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz)
EPDM	: Etilen propilen dien monomer
FTIR	: Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometersi)
HNBR	: Hidrojene nitril kauçuk
IBR	: 1,4-poliizopren-1,4-polibütadien blok kopolimeri
LCST	: Lower Critical Solvent Temperature (Alt Kritik Çözelti Sıcaklığı)
LIR	: Liquid Isoprene Rubber (Sıvı İzopren Kauçuk)
MDR	: Moving Die Rheometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
M-POSS	: Metakril-POSS
MWCNT	: Multi-Walled Carbon Nanotube (Çok Duvarlı Karbon Nanotüp)
Na-MMT	: Sodyum Montmorillonit
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
ODR	: Osilasyonlu Disk Reometresi
OV-POSS	: Oktavinil-POSS
Phr	: part per hundreds (yüz kısım kauçuk başına)
POSS	: Polihedral oligomerik silseskuioksan
RSS	: Ribbed Smoked Sheets (Oluklu Dumanlanmış Yaprak)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuk)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SMR	: Standard Malaysian Rubber (Standart Malezya Kauçuğu)
STR	: Standard Thailand Rubber (Standart Tayland Kauçuğu)
SVR	: Standard Vietnam Rubber (Standart Vietnam Kauçuğu)
TESPT	: Bis-(3-(triethoksil)-propil)-tetrasülfit
TBIR	: Trans-1,4-poli (bütadien-ko-izopren) kopolimeri
TGA	: Termogravimetrik Analiz
THF	: Tetrahidrofuran
TMQ	: Poli(1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-kuinolin)
TSR	: Technically Specified Rubber (Teknik Olarak Standardize Edilmiş Kauçuk)
TSSR	: Temperature Scanning Stress Relaxation (Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi)
UCST	: Upper Critical Solvent Temperature (Üst Kritik Çözelti Sıcaklığı)
UV	: Ultraviyole
6PPD:	: N(1,3-dimethyl-bütıl)-N'-fenil-p-fenilendiamin

DOĞAL KAÜÇUK/BÜTADİEN KAÜÇUK HARMANLARININ FONKSİYONEL HİBRİT NANOPARÇACIKLAR İLE TAKVİYE EDİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) ilavesinin doğal kauçuk (NR)/bütadien kauçuk (BR) harmanlarına etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Oktavinil-POSS (OV-POSS), Akrilo-POSS ve Metakril-POSS olmak üzere üç farklı POSS türü kullanılmıştır. 1, 3, 5, 7 ve 10 phr POSS yükleme oranının elastomer harmanlarının termal, mekanik, morfolojik, reolojik ve dinamik mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FTIR) ve Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşemesi (TSSR), Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) sonuçları, POSS nanoparçacıklarının vulkanizasyon reaksiyonunda yer alarak kükürt ve/veya elastomerlerle etkileşime girdiğini doğrulamaktadır. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) sonuçları, mekanik özelliklerdeki iyileşmelerin homojen nanoparçacık dağılımı ile ilişkili olduğunu göstermektedir. Diğer yandan yüksek yükleme oranlarındaki POSS katkısı, nanoparçacıkların aglomerasyonuna bağlı olarak mekanik özelliklerde düşüşe neden olmaktadır. Termogravimetrik Analiz (TGA) sonuçları POSS varlığında NR/BR harmanlarının termal dayanımının iyileştiğini göstermektedir. Temas açısı ve dinamik mekanik analiz (DMA) verilerine göre göre OV-POSS nanoparçacıkları seçimli olarak NR/BR ara yüzeyinde lokalize olurken, Akrilo-POSS ve Metakril-POSS'un NR fazı tercih ettiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda DMA sonuçları, OV-POSS varlığında karışamayan NR/BR fazların uyumlulaştırılabilmesi için umut verici olarak değerlendirilmiştir. Isayev ve Deng'in n'inci derece kinetik model yaklaşımı POSS içeren harmanların kurlenme kinetiğini temsil etmede başarılı bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: BR, Elastomer Harmanları, NR, POSS.

REINFORCING NATURAL RUBBER/BUTADIENE RUBBER COMPOUNDS WITH FUNCTIONAL HYBRID NANOPARTICLES AND INVESTIGATION OF COMPOUND PROPERTIES

ABSTRACT

In this study, it was aimed to investigate polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) loading into natural rubber (NR)/butadiene rubber (BR) elastomer blends. Three different POSS types were used: OV-POSS, Acrylo-POSS, and Methacrylic-POSS. The effects of 1, 3, 5, 7, and 10 phr POSS loading levels on elastomer blends' thermal, mechanical, morphological, and dynamic-mechanical properties were investigated. Fourier-Transform Infrared Spectrometer (FTIR), Temperature Scanning Stress Relaxation (TSSR), and Differential Scanning Calorimetry (DSC) result revealed the potential effect of POSS nanoparticles in the vulcanization through reacting with sulfur and/or elastomers. Scanning Electron Microscope (SEM) results supported the improvement of mechanical properties due to homogeneous dispersion. On the other hand, a high amount of POSS incorporation resulted in a decrease in mechanical properties, owing to the agglomeration of nanoparticles. TGA results reveal that the thermal stability of the blends was improved in the presence of POSS. According to contact angle and Dynamic mechanical analysis (DMA) results, it could be concluded that OV-POSS nanoparticles were localized at the interface of the elastomers, whereas Acrylo and Methacryl POSS were localized at the NR phase. OV-POSS also enabled the compatibilization of immiscible NR/BR blends. Isayev and Deng's nth degree approach was found successful in explaining the curing kinetics of POSS-containing blends.

Keywords: BR, Elastomer Blends, NR, POSS.

1.GİRİŞ

Kauçuklar, endüstrinin artan yüksek kaliteli performans malzemesi gereksinimlerini karşılamak üzere sıklıkla birlikte kullanılmaktadır. NR/BR harmanları da yaygın olarak kullanılan harmanlardan biridir. NR, sahip olduğu doğal mukavemeti nedeniyle büyük deformasyonlara dayanma kabiliyeti gösterir. Diğer yandan BR, NR'a kıyasla daha iyi aşınma direnci, esneklik ve çatlakların oluşumuna karşı direnç gösterir. Bu nedenle, NR ve BR'nin birlikte kullanımı başta sırt ve yanak dahil olmak üzere lastik ve süspansiyon elemanlarında ve çeşitli kauçuk ürünlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Diğer yandan kauçuk harmanlarına bazı fonksiyonel katkılar katılması yoluyla mevcut performanslarının iyileştirilebileceği bilinmektedir. Katmanlı silikatlar, karbon nanotüpler (CNT'ler), fullerenerler, silika, metalik nanoparçacıklar ve metal oksitler, matris-dolgu etkileşimini geliştirmek için kullanılan nano dolgu malzemelerindendir. Bu katkılardan son zamanlarda belki de en ilgi çekici olanı polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS) türevleridir.

POSS kimyasal teknolojisi, polimer bilim ve teknolojisi alanındaki son gelişmelerden biri olarak görülmektedir. POSS moleküllerinin silika için olabilecek en küçük boyuta sahip olduğu kabul edilmektedir. Her bir POSS molekülü, POSS monomerinin polimer zincir polimerizasyonu veya aşılmasına uygun kovalent bağlı gruplar içermektedir.

Nano dolgu malzemeleri, geometrilerine göre sıfır boyutlu (0D): polihedral oligomerik silseskuioksan (POSS), bir boyutlu (1D): karbon nanotüpler, iki boyutlu (2D): silika killer, tabakalı çift hidroksitler (layered double hydroxides), üç boyutlu (3D): silika, metal nanoparçacıklar olmak üzere dört şekilde sınıflandırılabilir. Görüldüğü gibi matris içinde nano boyutta dağılabilen POSS molekülleri sıfır boyutlu olarak sınıflandırılmıştır. En büyük avantajları, nanometre düzeyinde dağılabilmeleridir. POSS molekülleri mekanik dayanımı arttırmak için takviye edici dolgu malzemesi olarak, boyalarda ve kaplamalarda aşınma önleyici olarak kullanılabileceği gibi, polimelerde alev geciktirici olarak da kullanılabilmektedir (Ngolemasango ve diğ., 2008; Thomas ve Stephan, 2010; Triphaty ve Sahoo, 2017; Yang ve diğ., 2017; Zhau ve diğ., 2017).

Literatürde POSS'ların polimer matrislere dahil edildiği çok sayıda yayın mevcuttur. Bu çalışmalar, POSS moleküllerinin bir koajan (yardımcı ajan) veya uyumlulaştırıcı olarak

hareket edebileceğini, malzemenin termal direncini, mekanik özelliklerini ve alev geciktiriciliğini iyileştirebileceğini göstermektedir. İlave olarak, başta silikon kauçuk olmak üzere, poliüretan, etilen propilen dien monomer (EPDM), nitril kauçuk, karboksilatlanmış nitril kauçuk, hidrojene nitril kauçuk (HNBR), Stiren Bütadien Kauçuk (SBR) ve floroelastomerler dahil olmak üzere bazı elastomerlere POSS ilavesini araştıran çalışmalar da bulunmaktadır. Ancak doğal kauçuk ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmada ise literatürde ilk kez bir doğal ve sentetik kauçuk içerikli NR/BR harmanına POSS ilavesi yapılmıştır. Fonksiyonel POSS nanoparçacıklarının ve yükleme oranlarının harmanların termal, mekanik, morfolojik, reolojik ve dinamik mekanik özelliklerine etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda literatürde ilk kez POSS nanoparçacıklarının NR/BR fazlarını uyumlaştırmada kullanılabilirliği incelenmiştir. Yine ilk kez NR/BR temelli hamurların vulkanizasyon (kürlenme) kinetiği farklı POSS türleri varlığında incelenmiştir.

Bu tez çalışmasının izleyen bölümünde teorik bilgiler kapsamında, NR, BR, kauçuk harmanları ve POSS'lar hakkında bilgi verilerek, vulkanizasyon ve vulkanizasyon kinetiğine değinilmiştir. Ardından üçüncü bölümde numune üretiminde ve deneysel çalışmalarda kullanılan genel yöntemler ile cihazların çalışma prensibi açıklanmıştır. Dördüncü bölümde, kullanılan malzemeler tanıtılarak özellikleri hakkında bilgi verilmiş ve bu çalışma kapsamında numune hazırlama ve karakterizasyonda izlenen yöntemler paylaşılmıştır. Beşinci bölümde deneysel bulgular tartışılmış ve altıncı bölümde ise sonuçlar paylaşarak gelecekte yapılacak çalışmalara dair öneriler sunulmuştur.

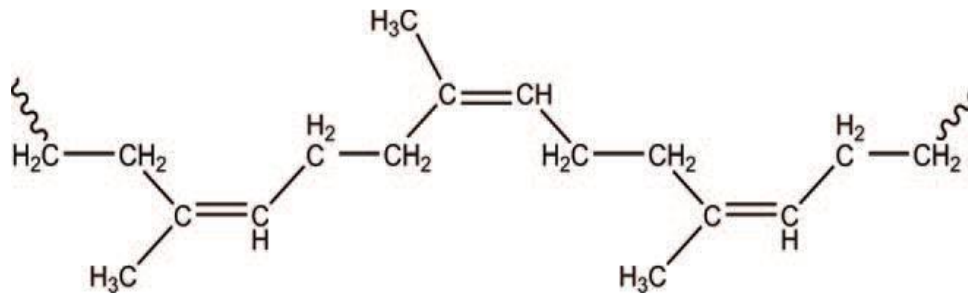
2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Doğal Kauçuk

Doğal kauçuk (NR), bazı kaynaklara göre toprak, hava, su ve petrolden sonra çağımızın dördüncü en önemli doğal kaynağıdır. Bugün doğal kauçuk kökenli en az 40.000 farklı ürün olduğu bilinmektedir. Yeri doldurulamayan doğal kauçuk, askeri, endüstriyel, ulaşım, medikal ve tüketim sektörlerinde kullanılmakta olup, 70 yılı aşkın bir süredir stratejik bir hammadde olarak tanımlanmaktadır. Bugün petrol kökenli birçok sentetik kauçuk uygulamaları doğal kauçuk ile karşılanabilir durumda iken, aksi mümkün değildir. Örneğin, tüm lastikler önemli oranda doğal kauçuk içermekte ve doğal kauçuk içeriği ne kadar fazla ise performans o kadar yüksek olmaktadır. Kamyon lastikleri %90-100, uçak lastikleri %100 ve uçak gemilerinde kullanılan donanma jet lastikleri tek kullanımlık %100 doğal kauçuk lastiklerdir (Mooibroek ve Cornish, 2000; Cornish, 2014).

NR, bitki özlerinden sütsü kolloidal süspansiyon olarak elde edilen bir elastomerdir. Ticari olarak önem taşıyan neredeyse tüm doğal kauçuklar *Hevea brasiliensis* adlı kauçuk ağacından elde edilmektedir. Üretim, ağırlıklı olarak güney doğu Asya'daki plantasyonlarda yapılmakta ve küresel olarak üretilen doğal kauçuğun yaklaşık olarak %90'ı bu bölgeden sağlanmaktadır. Güney Afrika'da %10 ve Güney Amerika'da ise toplam üretimin %1'inden daha az üretim gerçekleştirilmektedir (Cornish, 2014).

Hevea, köken olarak Brezilya'ya özgüdür. Ortalama molekül ağırlığı, 200.000-400.000 g/mol arasındadır ve %97 cis-1,4-poli (izopren) içeriklidir (Thomas ve diğ., 2014; Simpson, 2002). Doğal kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 2.1'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Doğal kauçuğun üretimi, tarımsal işlemlerle (plantation) başlar. Sütü özsuyun akışını sağlamak üzere kauçuk ağacının kabuğuna atılan yarıklardan lateks elde edilir (Şekil 2.2). Ancak lateks su, poliizopren, proteinler ve karbonhidratlar gibi az miktarda diğer bileşenlerden oluşur. Büyük tanklarda toplanan lateks, formik asit ile pıhtılaştırılır. Toplanan pıhtıların fazla suyu alınmak üzere silindirler arasında sıkılır ve kurutulur. Bu şekilde elde edilen kauçukların önemli bir bölümü balyalanarak işletmelere gönderilir. Kauçuk endüstrisinin bazı alanları lateksi doğrudan kullanır. Bu durumda ise lateks konsantre edilir, mekanik stabilizasyon için amonyak ile karıştırılarak sevk edilir.



Şekil 2.2. *Hevea* ağacından elde edilen NR lateks

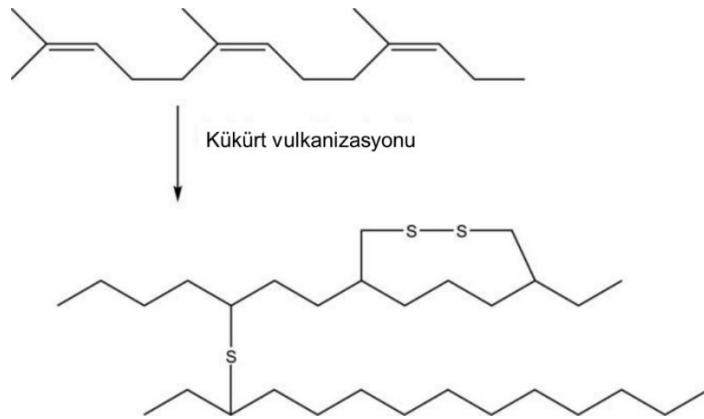
NR'ın kimyasal yapı taşı olan birimi her zaman aynı olmasına rağmen, kirlilik içeriği ve üretim yöntemi nedeniyle piyasada farklı kalite ve özelliklerde kauçuklar mevcuttur. Genel olarak “Oluklu Dumanlanmış Yaprak (Ribbed Smoked Sheets-RSS)” ve “Teknik Olarak Standardize Edilmiş Kauçuk (Technically Specified veya Block Rubber-TSR)” türleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır. TSR kauçuklar; SMR (Standard Malaysian Rubber) Standart Malezya Kauçuğu, SVR (Standard Vietnam Rubber) Standart Vietnam Kauçuğu, STR (Standard Thailand Rubber) Standart Tayland Kauçuğu gibi üretildikleri ülkelerin ismi ile anılmakta olup, kirlilik, kül, uçucu madde, azot içeriği ve viskozite değerleri bu ülkelerce belirlenen standartlardadır (Ciesielski, 1999).

NR ana zincirinde yer alan çift bağlar pendant (asılı) grupların ve/veya kimyasal olarak reaktif yan grupların çaprazbağlanma ve aşılama için bağlanmalarına olanak sağlar. NR, doğası gereği, moleküller arası zayıf Van Der Waals kuvvetleri ve seyrek çaprazbağlanma nedeniyle düşük kopma mukavemeti ve düşük elastisite özelliği gösteren yapışkan ve

yumuşak bir katıdır. Tropikal iklimlerde oda sıcaklığında yumuşar, soğuk havada sertleşir ve gerildiğinde yüksek miktarda kristalize olabilir. Tetrahidrofuran, toluen, kloroform, metil etil keton, aseton, 2-butanon, n-hekzan ve benzen gibi çeşitli organik çözücülerde çözünebilir. NR, güneş ışığı, ozon ve oksijene maruz kaldığında yapısındaki yüksek doymamışlık nedeniyle özellikleri büyük ölçüde geriler. NR'a karbon siyahı (CB), antiozonat ve vaks ilavesi ile UV ve ozon dayanımı iyileştirilir.

NR'ın ilk önemli kimyasal modifikasyonu, birbirinden bağımsız çalışan Charles Goodyear (ABD) ve Thomas Hancock (İngiltere) tarafından geliştirilen vulkanizasyondur. Kükürt, hızlandırıcı, dolgu ve antioksidan ilave edilen NR'ın ısıtılması ile gerçekleşen vulkanizasyon prosesinde NR zincirlerine çaprazbağlar katılır (Şekil 2.3). Vulkanizasyon sonrasında NR, kopma dayanımı ve organik solventlere karşı direnci iyileştirilmiş, daha sert ve yapışkan olmayan bir polimerik malzemeye dönüşür. Vulkanize olmuş NR, elastik ve esnektir. Ancak vulkanizasyon geri döndürülemez (irreversible) bir süreçtir. Kükürt kullanımı en yaygın yöntem olmasına rağmen, kükürt, kükürt donör sistemleri, peroksitler, izosiyanat kürleri ve radyasyon kullanımı ile çapraz bağlanabilir (Thomas ve diğ., 2014; Simpson, 2002).

Modern vulkanizasyon prosesinde NR genellikle ağırlıkça %0,5-1 hızlandırıcı, farklı konsantrasyonlarda CB (lastik üretiminde ağırlıkça %45'e kadar), antioksidan olarak düşük konsantrasyonda aromatik aminler ve fenoller ve ağırlıkça %5-8 kükürt ile harmanlanır. Bu tür NR vulkanizatları, kullanılan dolgu boyutları mikro ölçekte ise NR kompozitleri, dolgu boyutu nano ölçekte ise NR nanokompozitleri olarak adlandırılır (Thomas ve diğ., 2014).



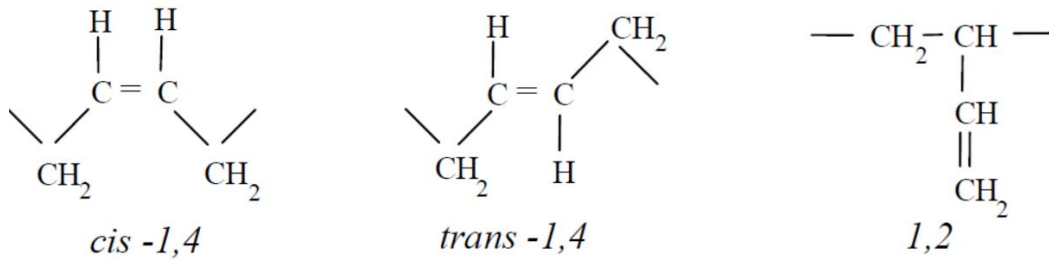
Şekil 2.3. NR'ın şematik olarak verilmiş kükürt vulkanizasyonu

Doğal kauçuğun başta otomotiv sektörü olmak üzere lastikler, şok takozları, contalar, izolatörler ve çeşitli süspansiyon elemanları, köprü mesnetleri, ayakkabı, hortum, konveyör bantlar ve medikal sektörü ile spor malzemeleri olmak üzere çok çeşitli kullanım alanları bulunmaktadır (Peter ve Norman 1999; Simpson, 2002).

2.2. Bütadien Kauçuk

Bütadien kauçuk (BR), genel kullanım amaçlı bir sentetik kauçuktur. Stiren-bütadien kauçuk (SBR)'tan sonra tüketim hacmi açısından ikinci sırada yer almaktadır ve küresel sentetik kauçuk tüketiminin yaklaşık olarak dörtte birini karşılamaktadır.

Bütadienin polimerizasyonu ile üretilir. Bütadien, polimer makromoleküllerinde cis-1,4, trans-1,4 ve 1,2 şeklinde yapısal birimler olarak bulunabilir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Bütadienin olası yapısal birimleri

Polimerik zincirdeki bütadienin yapısal formlarının içeriği, polimerizasyon yöntemine ve kullanılan başlatıcı türüne göre değişmekte ve bu içerik BR'nin temel özelliklerini belirlemektedir. Tablo 2.1'de farklı yöntemlerle elde edilen BR mikroyapıları verilmiştir. 1,2 bütadien asılı vinil grubuna sahiptir, bu nedenle izomerik formlar (sindiyotaktik, izotaktik veya ataktik) oluşturabilir. Yüksek cis-1,4 yapısal birimleri içeren polibütadienler en iyi elastik özelliklere sahiptir. Saf poli-cis-1,4 bütadienin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değeri -100°C'nin altında olmasına rağmen, saf 1,2 polibütadienin T_g değeri -15°C civarındadır. Ticari olarak üretilen polibütadienlerin T_g'si, bu birimlerin makromoleküllerdeki karşılıklı dizilimine bağlıdır ve -100 ile -80 °C arasında değişir.

Global olarak üretilen BR'nin büyük bir kısmı, bütadienin koordinasyon polimerizasyonu ile elde edilir. Polimerizasyon, polar olmayan benzen, toluen veya diğer alifatik hidrokarbon ortamında Ziegler-Natta katalizörleri varlığında, Ti, Co, Ni veya Ne tuzları

ve alkil alüminyum bileşikleri üzerinden gerçekleşir. %90 ile 98 arasında değişen yüksek oranlarda cis-1,4 yapısal birimlerini içerir. Bu polimerizasyon sistemlerinde üretilen BR, yaklaşık 250.000 – 300.000 g/mol moleküler ağırlığa sahiptir. Uzun zincirli ve dallanmış olan bu polimerler nispeten geniş bir moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Li-BR türevleri ile karşılaştırıldığında, işlenmesi daha kolaydır, dolgu maddeleri daha iyi dağıtılır, daha düşük sıcaklıkta, daha yüksek oranda ekstrüde edilebilir ve bileşikler daha yüksek mukavemet ve daha düşük viskoziteye sahiptir.

Aniyonik polimerizasyon sırasında en sık kullanılan başlatıcılar alkil lityum bileşikleridir (Li-BR). Polimerizasyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşirse, lineer (doğrusal) polimerler oluşturulur, artan polimerizasyon sıcaklığıyla da dallanma olasılığı artar. Kullanılan çözücünün polaritesi Li-BR mikroyapısı üzerinde önemli etkiye sahiptir. Polar olmayan çözücülerin varlığında BR, az miktarda 1,2 birim içerir ve örneğin hegzan içinde cis ve trans-1,4 birim içeriği yaklaşık olarak eşittir. Tetrahidrofuran gibi polar çözücülerde üretilen BR, %90 civarında 1,2 birimi içerirken, cis-1,4 birimleri içermez.

Tablo 2.1. Bazı BR türlerinin mikroyapısı

BR türü	Ti-BR	Co-BR	Ni-BR	Li-BR	Alfin-BR	Peroksit-BR
cis-1,4 içeriği, %	93	96	97	35	5	15
trans-1,4 içeriği, %	3	2	2	55	70	70
1,2 içeriği %	6	2	1	10	25	15

BR, polar olmayan ve yüksek oranda doymamış bir kauçuktur. Yapısal birimlerinin düzensiz yerleşimi nedeniyle, BR kauçuklar düşük gerilme mukavemetleri gösterirler ve neredeyse hiç kristalleşmezler. Sıcaklığın etkisiyle kolaylıkla izomerize olabilirler. Düşük mukavemet göstermesinin yanı sıra yüksek aşınma direnci ve düşük sıcaklıklarda iyi elastik özellikler göstermesi BR'nin karakteristik özelliklerindendir. Bu özellikler, diğer kauçuklara yapılan karışımlarda da korunur.

BR, oksijen ve ozon ile NR'den daha yavaş reaksiyona girer. BR, çoğu kez kükürt sistemi ile kürlenir. Kükürt ile NR'dan daha yavaş reaksiyona girerler, bu nedenle kürlenme sırasında kullanılan vulkanizasyon sistemleri normalde daha az kükürt (2 phr'a kadar)

içerir. Hızlandırıcı olarak sülfonamidler veya bunların tiuramlarla kombinasyonlarının kullanılması önerilmektedir. Normalde aşırı vulkanizasyonları (over cure) sırasında geri dönüş (reversiyon) gözlenmez.

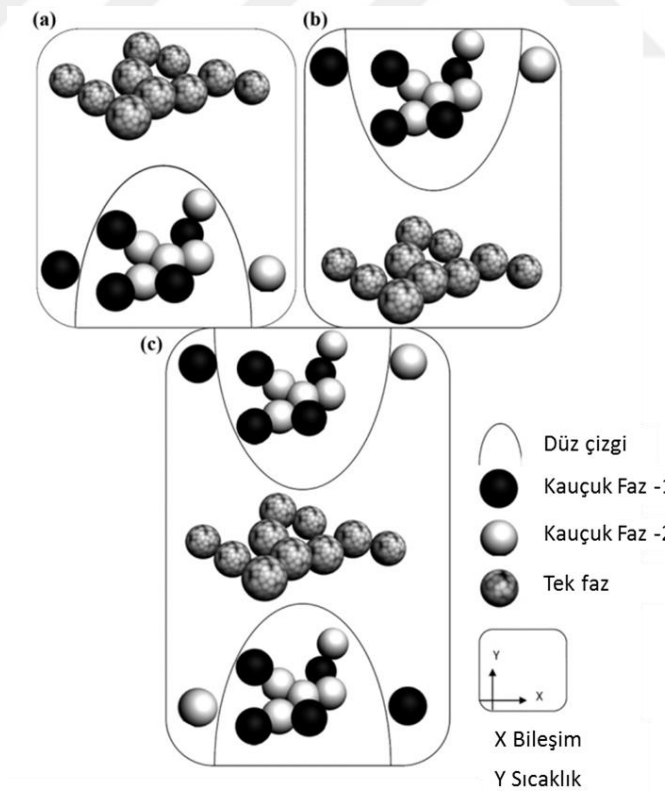
Başlıca bir elastomer olmasına rağmen, diğer kauçuklarla birlikte en çok kullanılan kauçuktur. BR'ın işlenmesi genel olarak zordur bu nedenle NR gibi diğer polar olmayan kauçuklara karıştırılarak kullanılır. Türü, polimer zincirindeki tekrarlayan birimin mimarisine bağlıdır. BR vulkanizatlar, karışım halinde oldukları diğer kauçuklara yüksek rezilyans, düşük iç ısı üretimi ve iyi aşınma direnci özellikleri ile katkı sağlarlar. Rezilyansı mükemmeldir ve silikondan sonra en iyi düşük sıcaklıktaki esnekliğe sahiptir. Yukarıda anılan özellikler ışığında, BR'ın en büyük kullanım alanı lastiklerdir. Lastiğin yuvarlanma direncini azaltırlar. Kış lastiklerinin sürüş özellikleri üzerinde de olumlu etkiye sahip oldukları bilinmektedir. Ayrıca golf toplarının merkezlerinde, aşınma, düşük sıcaklık ve rezilyans özelliklerin iyileştirilmek istenen çeşitli ürünlerde kullanım alanı bulmaktadır. Ayakkabıcılık sektöründe, konveyör bantlarda ve aşınmaya karşı iyi direnç gerektiren diğer teknik ürünlerin üretimi sırasında da kullanılırlar. Li-BR ise termoplastik polimerlerin darbe dayanımını iyileştirmek üzere kullanılır ancak bunun dışında pek uygulama alanı yoktur (Ciesielski, 1999; Valentini ve Lopez-Manchado, 2020; URL-1).

2.3. Kauçuk Harmanları

Genel amaçlı kauçukların performansının ticari olarak temin edilebilen diğer kauçuklar ile bir araya getirilerek arttırılabileceği düşüncesi kauçuk harmanlarının ticari önemini arttırmaktadır. Bu nedenle kauçuklar, bir ürünün optimum performansı için istenen özellikleri elde etmek üzere sıklıkla birlikte kullanılmaktadır. Kauçuk endüstrisinin gelişimi, temelde daha düşük maliyetle daha iyi ürünler üretme arzusuna dayanmaktadır. Kauçuk harmanları lastik endüstrisi, ayakkabı, kayış vb. çeşitli teknolojik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan tipik kauçuklar stiren bütadien kauçuk (SBR), doğal kauçuk (NR) ve bütadien kauçuk (BR)'tur. Kauçuk karışımları, lastik endüstrisinde lastiğin farklı bileşenlerinin geliştirilmesi (sırt, taban, yanak) için genellikle “phr” (yüz birim kauçuk başına) cinsinden ikili veya üçlü karışımlar olarak kullanılır (Ghilarducci ve diğ., 2001, Zhang ve diğ., 2001, Fujimoto ve Yoshimiya, 1968).

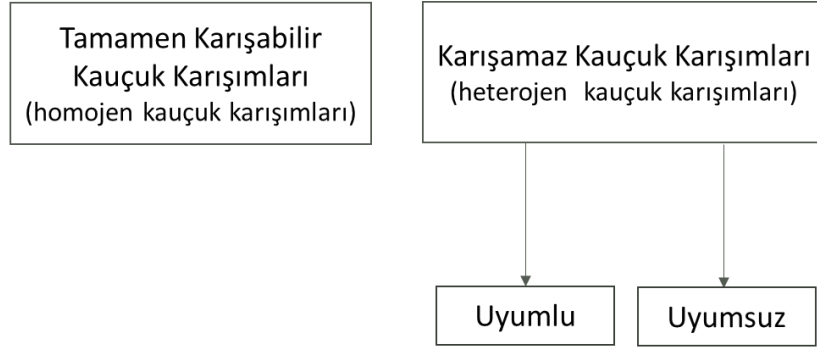
Farklı kauçukları karıştırmak (örneğin polar/polar olmayan, farklı molekül ağırlığında ve farklı viskozitede) ürünün nihai performansını etkileyebilecek çeşitli morfolojiler oluşmasına yol açar. Kauçuk karışımının morfolojisi, kullanılan hazırlama yöntemlerine ve kauçuk karışımında kullanılan katkı maddelerinin türüne bağlıdır ve kauçukların birbiri ile karıştırılma oranından da etkilenir.

Bir karışımın termodinamik olarak karışabilirliği ise sıcaklığa ve kompozisyona bağlıdır. Şekil 2.5'te, farklı kompozisyonlarda ve sıcaklıkta kauçuk karışımları için üçlü faz diyagramı görülmektedir. x ve y eksenleri, sırasıyla kauçuk karışımlarının bileşimini ve sıcaklığını göstermektedir. Şekil 2.5.a'da, karışım katı çizginin altında karışmaz hale gelir (iki fazlı) ve üst kritik çözelti sıcaklığı (Upper Critical Solvent Temperature-UCST) şeklinde tanımlanır. Kauçuk karışımlarında UCST nadiren görülür. Eğer karışım katı çizginin üzerinde karışmaz hale gelirse, bu kauçuk karışımının davranışı Şekil 2.5.b'de gösterildiği gibi alt kritik çözelti sıcaklığı (Lower Critical Solvent Temperature-LCST)'dır. Bazı karışımlarda UCST ve LCST Şekil 2.5.c'de gösterildiği gibi aynı anda meydana gelir.



Şekil 2.5. Kauçuk karışımı için faz görüntüsü (a) UCST, (b) LCST ve (c) UCST-LCST

Kauçuk karışımları, termodinamik olarak Şekil 2.6’da gösterildiği gibi sınıflandırılabilir.



Şekil 2.6. Kauçuk karışımlarının sınıflandırılma şeması

Tamamen karışabilir karışımlar, morfolojinin segmental (bölütsel) düzeyde homojen olduğu karışımlardır. Immiscible (karışamaz) kauçuk karışımları, doğası gereği heterojen yapıdadır ve karıştırma işlemine rağmen iki ayrı bileşen oluştururlar. Karışabilir kauçuk karışımları, kauçukların sahip olduğu yüksek molekül ağırlığı nedeniyle nadir olarak görülür. Karışabilirlik, termodinamik olarak Eşitlik (2.1) ile açıklanabilir:

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (2.1)$$

Burada, ΔG karışımın Gibbs serbest enerjisindeki değişim, ΔH karışımın entalpi değişimi, ΔS karışımın entropi değişimidir. Karışabilir bir kauçuk karışımı için, serbest enerjideki değişim negatif olmalıdır. $T\Delta S$, sistemdeki moleküllerin sayısına bağlıdır ve kauçuklarla ilişkili moleküler ağırlıklar için bu terim küçük ve genel olarak negatif bir değer haline gelir. Bu, iki kauçuğun karıştırılması esnasında hacim kaybına neden olur.

Karışabilir kauçuk karışımları sadece ekzotermik karışma ısı ΔH sayesinde, serbest enerji değişimi negatifse meydana gelebilir. $T\Delta S$ değerinin kauçuksu polimerler için küçük olması iki kauçuğun karışmasını olumsuz etkiler.

Karıştırma işlemi, polimer karışımlarının karışabilirliğini ve morfolojisini etkiler. Karışabilir (miscible) karışımlar termodinamik faktörlerle (karışımın negatif serbest enerjisi) ile karakterize edilirken, uyumlu (compatible) karışımlar iyi (fine) morfoloji ve nihai özelliklerle karakterize edilirler. Başka bir deyişle, karışabilirlik termodinamik ile, uyumluluk homojen morfoloji ve iyi mekanik özelliklerle belirlenir. Bu nedenle karışabilir kauçuk karışımlarının uyumlu olması gerekmez. İlginç bir şekilde, endüstriyel

açından önemli kauçuk/kauçuk karışımlarının çoğu termodinamik açıdan karışamaz ancak teknolojik anlamda uyumludurlar (Vayyaprontavida Kaliyathan ve diğ., 2020). Uyumlu olmayan karışımlarda genellikle arayüzlere bir blok veya aşırı kopolimeri yerleştirmeye çalışılır. Bu, arayüzey gerilimini düşürür, domainlerin birleşmesini geciktirir, yapışmayı ve dağılmayı iyileştirir ve alan boyutunu azaltır. Uyumlu olmayan karışımları uyumlu hale getirmek için endüstriyel uygulamalarda sıklıkla uyumlulaştırıcılar (compatibilizers) kullanılır (Özkoç, 2007).

2.4. POSS

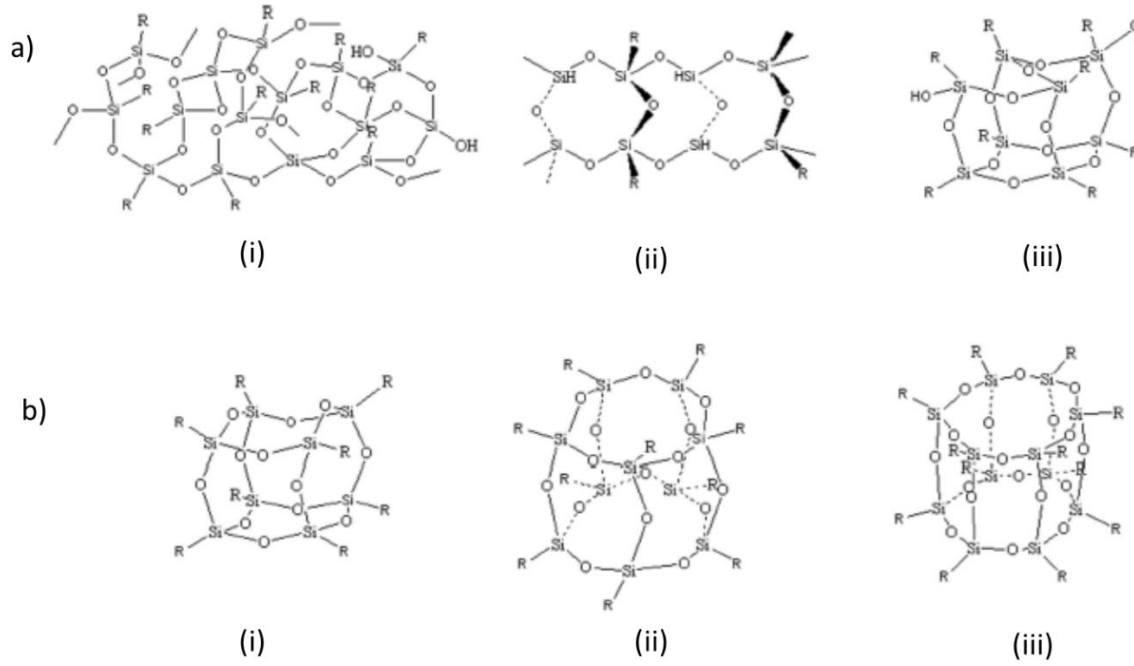
Polihedral Oligomerik Silseskuiokzanlar (POSS), silseskuiokzan moleküllerinin bir türevidir. Silseskuiokzan terimi, kimyasal yapıları $R_nSi_nO_{1,5n}$ kompozisyonunda olan moleküller için kullanılmaktadır. Burada R grubu, polihedral moleküller için uç grup olarak da adlandırılmakta olup, hidrojen, alkil, alkilen, aril arilen gibi çeşitli gruplardan biri olabilmektedir.

Silseskuiokzanların moleküler mimarileri kafes ve kafes olmayan yapı olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Kafes olmayan yapı da kendi içinde rastgele yapı, merdiven yapısı ve kısmi kafes yapısı şeklinde sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.7).

Kafes benzeri yapıda olan silseskuiokzanlar sıklıkla polihedral oligosilseskuiokzan veya polihedral oligomerik silseskuiokzan olarak isimlendirilmekte ve POSS şeklinde kısaltılmaktadır. Oldukça simetrik olan bu moleküller, nanoskopik boyutta olup, çapları uç gruplar dahil yaklaşık 1,5 nm'dir. Bu nedenle silika için olabilecek en küçük boyutta oldukları kabul edilmektedir (Wu ve Mather, 2009).

POSS, inorganik bir kafes ve ona kovalent olarak bağlı ve R ile sembolize edilen bir kabuktan oluşur. Organik grup olan R, H, alkil, aril, vb. gibi inert bir grup olabileceği gibi vinil, hidroksil amino ve diğer reaktif gruplardan olabilir. İnert (etkinlik göstermeyen) gruplar, POSS'un polimer sistemlerindeki çözünürlüğünü iyileştirerek çoğu polimerle uyumlu veya karışabilir hale getirebilir ve POSS'un uyumluluğunu artırabilir; reaktif gruplar ise polimerlerle aşılama, kopolimerizasyon vb. ile reaksiyona girebilir. Ek olarak, POSS molekülünün dış katmanındaki organik gruplar, molekülün sistemde iyi bir dağılıma sahip olmasını sağlar, bu da gerçek bir organik-inorganik hibrit malzeme

oluşturarak malzemelerin performansını önemli ölçüde artırır (Liu ve diğ., 2021). Çevre dostu ve toksik olmayan POSS türevleri, aynı zamanda kokusuz ve renksizdir. NFPA (National Fire Protection Association-ABD Yangından Korunma Kurumu) tehlike derecelendirmesine göre yangın, sağlık ve reaktivite yönünden risksiz olarak sınıflandırılmaktadır (URL-2, 3).



Şekil 2.7. Silseskuiookzanların kimyasal yapısı a) kafes olmayan yapı; (i) rastgele (ii) merdiven (iii) kısmi kafes. b) kafes yapılı silseskuiookzanlar; (i) T8, (ii) T10, (iii) T12 yapıları (Wu ve Mather, 2009)

POSS'lar, diğer çok kullanılan dolgu maddeleri ile kıyaslandığında, hibrit (inorganik-organik) doğası nedeniyle ihtiyaçlara göre modifiye edilebilirler (Lichtenhan ve diğ., 2019). POSS kafesine bağlı fonksiyonel grupların sayısına ve türüne bağlı olarak, silseskuiooksan parçaları, ana zincirin bir yan grubu veya son grup olarak, bir ana zincir parçası olarak veya bir makromoleküler ağ olarak polimer yapısına katılabilir (Lichtenhan ve diğ., 2019).

POSS türevleri, reaktivite yönünden fonksiyonel olmayan, tek fonksiyonlu, çift fonksiyonlu ve çok fonksiyonlu olarak sınıflandırılabilir (Devaraju ve Alagar, 2021). Fonksiyonel olmayan POSS nanoparçacıkları, yalnızca bir nano-dolgu maddesi görevi görür; POSS kafesinin sekiz köşesi metil, etil, propil, izobütil, izopentil, heptafloropentil, hegzil, oktil, izooktil, siklopentil, sikloheksil, trifloropropil, fenil, benzil ve

perflorofenetil gibi reaktif olmayan yan gruplarına sahiptir ve genellikle polimer matrislere fiziksel karıştırma yoluyla dahil edilir. Oktaalkil-POSS (metil, etil, propil, bütıl, i-bütıl, n-pentil, i-pentil, heksil, oktil, i-oktil, siklopentil, sikloheksil, fenil, vb.) işlevsel olmayan POSS türleridir.

Vinil, aminopropil, kloropropil, glisidoksi propil, metakriloksi propil, akriloksi propil ve hidroksi gruplarına sahip monofonksiyonel POSS nanoparçacıkları ise, polimer zincirine polimerlerle reaksiyona girerek yan grup olarak bağlanabileceği gibi, yüksek performanslı hibrit nanomalzeme elde etmek üzere diğer monomerlerle kopolimerize de olabilirler. POSS'taki reaktif grup, POSS'un homojen dağılımını sağlamaya yardımcı olurken, reaktif olmayan gruplar, polimer ve POSS nanoparçacıkları arasındaki arayüzey etkileşimini kontrol etmeye yardımcı olur. Hidro-POSS, amino propil-POSS, metakrilat-POSS, akrilat-POSS, glisidoksi propil-POSS, stiril-POSS, vinil-POSS, norbornil-POSS, benzoksazin-POSS, iyonik sıvı-POSS, vb. tek işlevli POSS türevlerindendir.

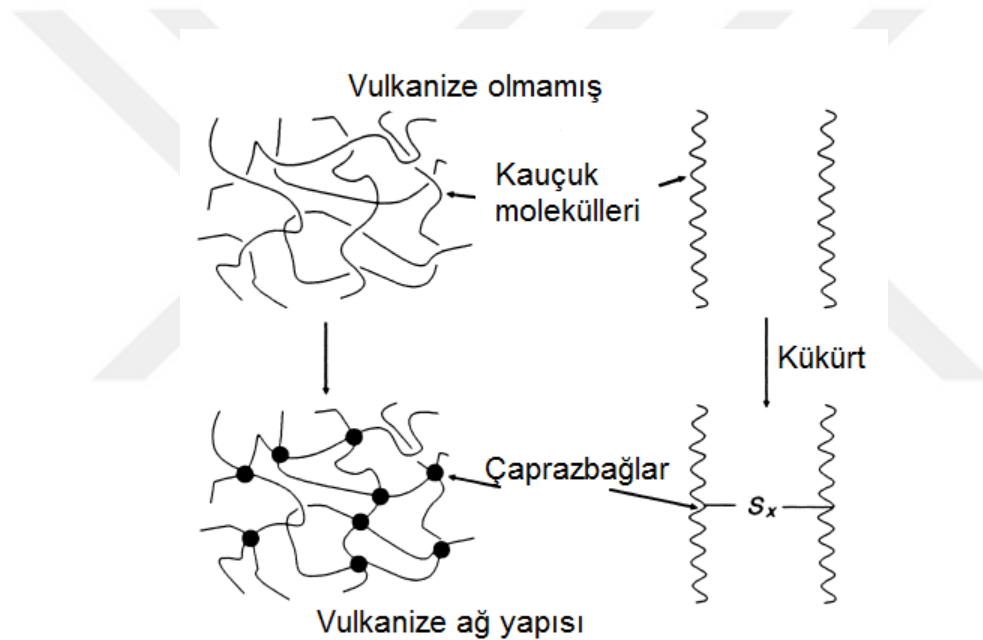
Çift (iki) fonksiyonu POSS'lar polimer matrislerine takviye edildiğinde, polimerik zincirlerin hareketinin yeniden şekillenmesi nedeniyle polimerlerin özelliklerinde önemli gelişmeler gözlenebilir. Son zamanlarda tipik olarak polimer iskeletine dahil edilen ve alev geciktiricilik, neme ve oksijene karşı direnç ve iyi dielektrik özellikler de dahil olmak üzere çok sayıda yeni özellikle öne çıkan silseskioksan türevleridir. Çift fonksiyonlu POSS türleri arasında diamin, dihidroksi, diglisidoksi ve diaminofenolnadik anhidrit sayılabilir.

Çok fonksiyonlu nano yapılara sahip POSS, işlevselleştirme kolaylığı, hibrit doğası ve kolay işlenebilirliği nedeniyle hem endüstriyel hem de akademik araştırmalarda çok yönlü ve hayati nano takviyelerden biri olarak gösterilmiştir. Yüksek termal ve mekanik özellikler, düşük kristalin yapı, hava koşullarına ve oksidasyona karşı geliştirilmiş direnç ve iyi dielektrik özellikler ile elde edilen polimerik malzemelerin hem fiziksel hem de kimyasal özelliklerini geliştirmede iyi bir nano dolgu görevi görebilirler. Bu nedenle, POSS nano-dolgu maddeleri mikroelettronik, optik, enerji ve çevre, akıllı kaplamalar, güneş pilleri, yakıtlar, sensörler (algılayıcılar), katalizörler ve ışık yayan cihazlar gibi çok sayıda organik-inorganik hibrit polimer kompozitlerin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Bu grupta, oktahidro-POSS, oktaamino-POSS, oktaepoksi-POSS,

oktahidroksil-POSS, oktaakrilat-POSS, oktametakrilat-POSS, oktavinil-POSS, vb. dahil olmak üzere çeşitli POSS türevleri yer alır (Devaraju ve Alagar, 2021).

2.5. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Kinetiği

Vulkanizasyon, genellikle kauçuksu veya elastomerik malzemelere uygulanan bir prosestir. Bu malzemeler, mekanik deformasyona maruz kaldıktan sonra orijinal şekillerine geri dönerler. Vulkanizasyon, deforme edici kuvvet ortadan kalktığında geri çekilme kuvvetini arttıran ve kalıcı deformasyonu azaltan bir süreç olarak tanımlanabilir. Böylece vulkanizasyon elastisiteyi arttırırken plastisiteyi azaltır. Genellikle çaprazbağlı bir ağ yapısının oluşması ile gerçekleşir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Çaprazbağlı ağ yapısı oluşumu

Kauçuk elastisitesi teorisine göre deformasyona karşı koyan geri çekilme kuvveti, elastomerin birim hacmi başına düşen ağ sayısı ile orantılıdır. Bir çaprazbağ, kısa bir zincirdeki bir grup kükürt atomu olabileceği gibi, tek bir kükürt atomu, bir karbon karbon bağı, bir polikovalent organik radikal, bir iyonik küme veya polikovalent metal iyonu olabilir. Vulkanizasyon prosesi, genellikle vulkanizasyon ajanları ile karıştırılmış kauçuğun ısıtılarak basınç altında kalıplanması ile gerçekleştirilir (Mark ve diğ, 2005).

Kauçukların vulkanizasyon (kürleme) prosesi, ekzotermik kimyasal bir reaksiyondur. Kürleme derecesini kantitatif olarak zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade

etmek için kinetik modellere ihtiyaç duyulur. K r lenme derecesi α ile gösterilmekte olup, birim hacim başına bir t zamanına kadar üretilen ısınn (Qt) toplam reaskiyon ısısına(Q) oranı olarak Eşitlik (2.2)’deki gibi tanımlanabilir.

$$\alpha = \frac{Q_t}{Q_\infty} \quad (2.2)$$

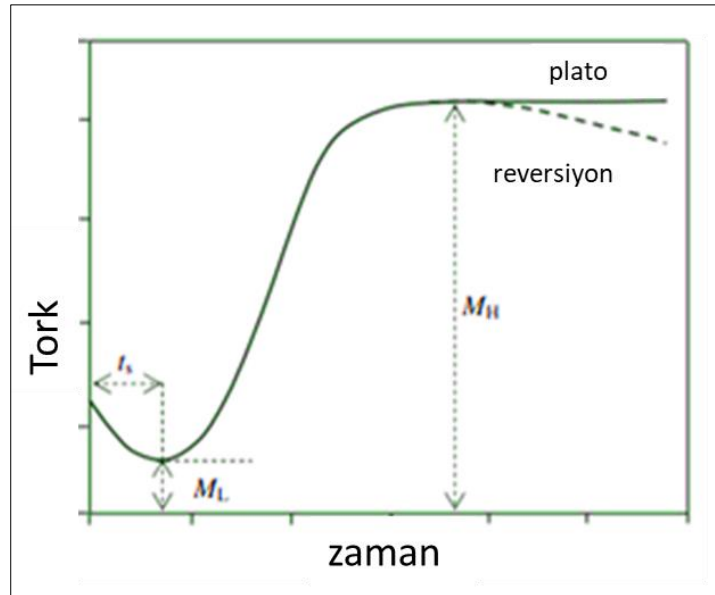
Yukarıdaki denkli in zamana karşı türevi alındığında Eşitlik (2.3) elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_\infty} \left(\frac{dQ_t}{dt} \right) = \frac{\dot{Q}}{Q_\infty} \quad (2.3)$$

Basit bir düzenleme ile birim hacim için üretilen ısı Eşitlik (2.4)  eklinde elde edilebilir.

$$\dot{Q} = Q_\infty \frac{d\alpha}{dt} \quad (2.4)$$

K r lenme kinetiği modellerindeki parametrelerin belirlenmesi için kauçuk çalışmalarında sıklıkla DSC veya reometre kullanılmaktadır. Reometre ile bir MDR (Hareketli Kalıp Reometresi) veya ODR (Salınımlı Disk Reometresi) kullanılarak zamana karşı tork de ereri     l r ( ekil 2.9).



Şekil 2.9. Tipik izotermal reometre eğrisi

Bu durumda k r lenme oranı,

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (2.5)$$

M_L ve M_H sırasıyla minimum ve maksimum torku ifade etmek üzere Eşitlik (2.5) kullanılarak hesaplanabilir.

Diğer yandan DSC kullanılarak reaksiyon hızı, $d\alpha/dt$, toplam vulkanizasyon ısı Q_∞ 'a bağlı olarak doğrudan ölçülebilir. Ancak DSC ölçümleri ile elde edilen Q_∞ 'un ana çaprazbağlanma reaksiyonu ile birlikte yan reaksiyonlara da karşılık geleceği dikkate alınmalıdır. Bu reaksiyonların her birinin basitçe ayırt edilmesi mümkün olmadığından, bu yöntemle elde edilen veriler tam anlamıyla güvenilir olmayacaktır.

Kauçukların kürlenme prosesi temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır. Bunlardan ilki, Şekil 2.9'dan da görülebileceği gibi, kimyasal reaksiyonun henüz gerçekleşmediği ve bu nedenle de torkun nispeten sabit kaldığı 'indüksiyon' adı verilen bir zaman periyodudur. Bundan sonra aşamada kürlenme periyodu başlar ve torkun maksimum bir değere ulaşması ile karakterize edilebilir. Bu aşamanın sonunda tork sabit kalır (veya marching adı verilen bazı durumlarda artmaya devam eder). Son aşama ise kürlenmiş kauçuğun bozunmaya başladığı, polimer yapıdaki bozunma ve çaprazbağların yıkımı nedeniyle mekanik özelliklerin kötüleştiği reversiyon (dönüşüm) periyodudur.

Kür kinetiği modelleri, genel olarak fenomenolojik ve mekanistik olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Fenomenolojik modeller, deneysel olarak elde edilen verilerden eğri uydurma yöntemi ile uygun denklikler kullanarak elde edilirler. Mekanistik modeller ise kürlenme reaksiyonuna katılan kimyasal türlerin dengesini temel alır. Kürlenme reaksiyonunun karmaşık doğası nedeniyle kullanıcılarına hamur formülasyonu ve kür davranışı ilişkisine dair bilgi sağlar. Ancak daha önce de bahsedildiği gibi vulkanizasyon reaksiyonuna katılan çok sayıda girdi olması ve reaksiyonların karmaşık yapısı nedeniyle kürlenme kinetiği çalışmalarında sıklıkla fenomenolojik modeller kullanılmaktadır. Kürlenme kinetiği en basit şekilde 1. Derece kinetik model ile incelenebilir. Birinci dereceden vulkanizasyon kinetiğine göre çapraz bağlanma derecesinin zamanla değişimi Eşitlik (2.6) ile açıklanmaktadır. Bu eşitliğin türevinin alınması ile Eşitlik (2.7) elde edilir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \quad (2.6)$$

$$\ln(\alpha) = k(T)t \quad (2.7)$$

Birinci derece kürlenme kinetiği, reometre verileri kullanılarak Eşitlik (2.8)'deki gibi ifade edilebilir:

$$kt = \ln \left(\frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \right) \quad (2.8)$$

Kimyasal reaksiyonların kinetiği için yaygın olarak kullanılan başka bir fenomenolojik model n-inci derece modelidir ve Eşitlik (2.9)'daki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (2.9)$$

Burada n reaksiyon mertebesini, k ise reaksiyon hız sabitini ifade etmekte olup, sıcaklığa bağlı şekilde Eşitlik (2.10)'daki gibi ifade edilmektedir.

$$k = k_0 e^{(-E/RT)} \quad (2.10)$$

Burada k_0 üstel faktör olarak adlandırılan bir sabit, E aktivasyon enerjisi R ise gaz sabitidir. Birinci derece model parametrelerini tahmin etmede basit bir yöntem olarak görülse de, bu model kürlenme reaksiyonda dönüşümün henüz 0,25'ten daha az olduğu i melenme aşamasını tahmin edemez. n-inci derece bir modelde, maksimum kürlenme hızı reaksiyonun başında meydana gelir. Ancak bu durum kauçuk vulkanizasyonu için doğru değildir. Kürlenme eğrisi maksimum kürlenme oranına kadar açıkça bir büküm noktası gösterir. Bu, maksimum kürlenme oranının sıfırdan büyük bir dönüşümde gerçekleştiği anlamına gelir. Bu olgu, kimyasal reaksiyonlar kapsamında otokatalitik reaksiyon olarak bilinmektedir. Daha karmaşık bir model ise ilk olarak Piloyan ve arkadaşları tarafından önerilmiştir (Eşitlik 2.11). Kamal ve arkadaşları bu modeli yaygın olarak kullanılan termosetlerden doymamış poliester ve epoksi reçinenin çapraz bağlanması için kullanmıştır. Isayev ve arkadaşları ise bu modelin kauçukların kürlenme reaksiyonunda da kullanılabileceğini  ne sürmüştür.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \alpha^m (1-\alpha)^n \quad (2.11)$$

Burada m ve n reaksiyon mertebesini temsil eden iki parametredir. Bu model kauçuk çalışmalarında pek çok araştırmacı tarafından da kullanılmıştır. Ayrıca, Kamal ve ark.

reaksiyon mertebesi için iki parametre kullanma fikrini iki hız sabitinin kullanımına genişleterek aşağıdaki modeli (Eşitlik 2.12) önermiştir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (2.12)$$

Ancak bu modellerin hiçbiri kürlenme derecesi için açık bir form üretmek üzere analitik olarak entegre edilemez. Bu dezavantajın üstesinden gelmek için Isayev ve arkadaşları, ilk olarak Kamal ve arkadaşları tarafından önerilen ve reaksiyon hızı ve kürlenme derecesini içeren modelin sırasıyla Eşitlik (2.13) ve Eşitlik (2.14)'te verildiği gibi kullanılmasını önermiştir (Ghoreishy, 2016).

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k}(t - t_i)^{-1-n}\alpha^2 \quad (2.13)$$

$$\alpha = \frac{k(t-t_i)^n}{1+k(t-t_i)^n} \quad (2.14)$$

Yukarıda anılan model, literatürde sıkça n'inci derece model yaklaşımı olarak ifade edilmektedir. Ancak Eşitlik (2.9) ve Eşitlik (2.13)'ün birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir. Bu nedenle çalışmanın bundan sonraki bölümünde bu model “Isayev ve Deng’in n'inci derece yaklaşımı” veya “Isayev ve Deng modeli” olarak anılacaktır.

2.6. Kullanılan Deneysel Yöntemler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

2.6.1. Numune Üretiminde Kullanılan Teknikler

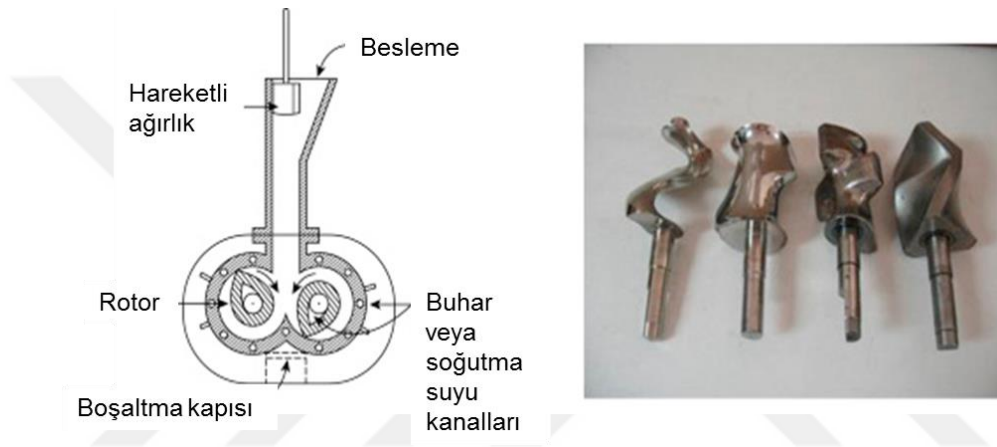
Bu bölümde, hamur hazırlama süreci ve vulkanizasyonda kullanılan cihaz ve yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

2.6.1.1. Dahili Karıştırıcı

Karıştırma işleminin amacı, daha sonraki şekillendirme işlemlerinde kolayca işlenecek, etkili bir şekilde kürlenecek, nihai kullanım için gerekli özellikleri geliştirecek ve bunların hepsini de minimum makine zamanı ve enerji ile sağlayabilecek hamurlar hazırlamaktır. Tüm iç karıştırıcıların ortak özellikleri karıştırılan malzemeye yüksek lokalize bir kesme gerilimi uygulanması (bir kıstırma hareketi) ve düşük kesme hızında karıştırma (homojenleştirme etkisi) yapılabilmesidir. Etkin bir karıştırma, yüksek kayma

gerilmesi ve büyük kayma deformasyonunun kombinasyonu ile sağlanabilmektedir (Cheremisinoff, 2001).

Bir dahili karıştırıcı, genellikle kapalı bir karıştırma haznesinin içindeki iki rotordan oluşmaktadır. En çok kullanılan dahili karıştırıcı tasarımlarından biri 20. yy'ın başlarında geliştirilen Banbury'dir. Bu tasarımda, rotorlar birbirlerine doğru farklı hızlarda dönmektedir. Her rotor, rotor boyunca kabaca spiral şeklinde uzanan bıçaklara sahiptir ve su veya uygun bir maddenin geçişi ile soğutma veya ısıtma yapmaya izin verecek şekilde tasarlanmıştır (Şekil 2.10).

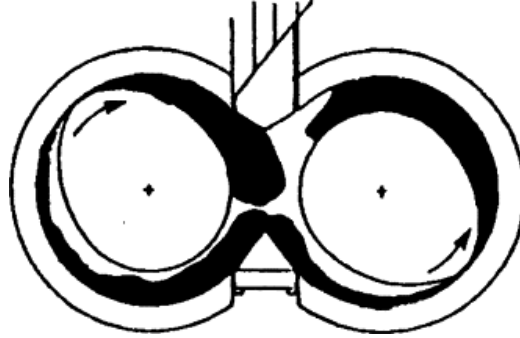


Şekil 2.10. Dahili karıştırıcı ve sıkılıkla kullanılan rotor tasarımları (sağdan sola sigma, banbury, kam ve silindir bıçaklı) (Amos, 2015)

Banbury tipi bir dahili karıştırıcı, birbirine geçmeyen teğet rotora sahiptir. Rotor uçlarının yolları temas etmediği için rotorlar farklı hızlarda dönebilir. Hem dispersif hem de dağıtıcı karıştırma söz konusudur. Dispersif karıştırma, rotor (pervane) uçları ve mikser duvarı arasındaki yüksek kesmeli konik boşluk bölgelerinde gerçekleştirilir. Dağıtıcı karıştırma ise malzemenin bir rotordan diğerine ve karıştırma haznesinin etrafına aktarılmasıyla gerçekleşir. Banbury mikserlerinin çoğunda iki kanatlı rotorlar vardır, ancak daha hızlı karıştırma için dört kanatlı tasarımlar geliştirildiği de bilinmektedir (Drobny, 2016).

Karıştırılacak malzemeler besleme hunisinden karıştırma haznesine beslenir. Malzemeyi karıştırma alanına hapsetmek ve üzerine basınç uygulamak için basınçlı hava ile çalışan hareketli bir ağırlık kullanılır. Karıştırılan malzeme, kaydıraklı tahliye mekanizması ile boşaltılır. Rotorlar arasındaki kayma mekanizmasına bağlı eğer rotorların altından kayarak

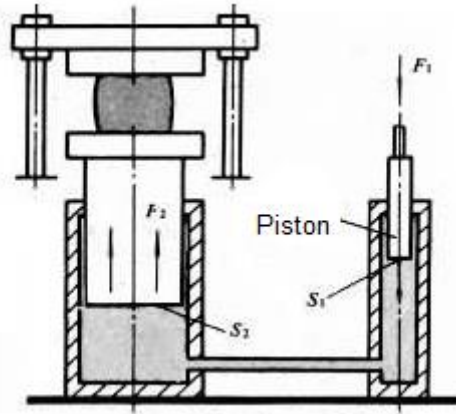
karışımın deşarj olduğu bir açıklık bırakır. Şekil 2.11’de karıştırma esnasında kauçuğun temsili gösterimi verilmiştir (Drobny, 2014; Cheremisinoff, 2001).



Şekil 2.11. Dahili karıştırıcıdaki hamurun temsili görüntüsü (Cheremisinoff, 2001)

2.6.1.2. Hidrolik Pres

Hidrolik presler, enerji transferi için sıvıları çalışma ortamı olarak kullanan ve Pascal prensibine göre çalışan makinelerdir. Bir hidrolik pres genellikle ana gövde, güç sistemi ve hidrolik kontrol sistemi olmak üzere üç temel bölümden oluşur. Hidrolik presler sıvıların statik basıncını metal, plastik ve kauçuk gibi malzemelerin işlenmesi için kullanılırlar. Sıkıştırma kuvveti, hidrolik bir silindir tarafından üretilir. (Şekil 2.12). Sıkıştırılmış bir sıvıya basınç uygulandığında, basınç değişimi tüm sıvı boyunca meydana gelir (URL-4).



Şekil 2.12. Hidrolik presin çalışma prensibi (URL-4)

Bu çalışma kapsamında hidrolik pres arzu edilen sıcaklıkta vulkanizasyonu sağlarken aynı zamanda farklı kalıp ve kalınlıklarda vulkanize olmuş plakalar elde etmek amacıyla da kullanılmıştır.

2.6.2. Karakterizasyon Yöntemleri

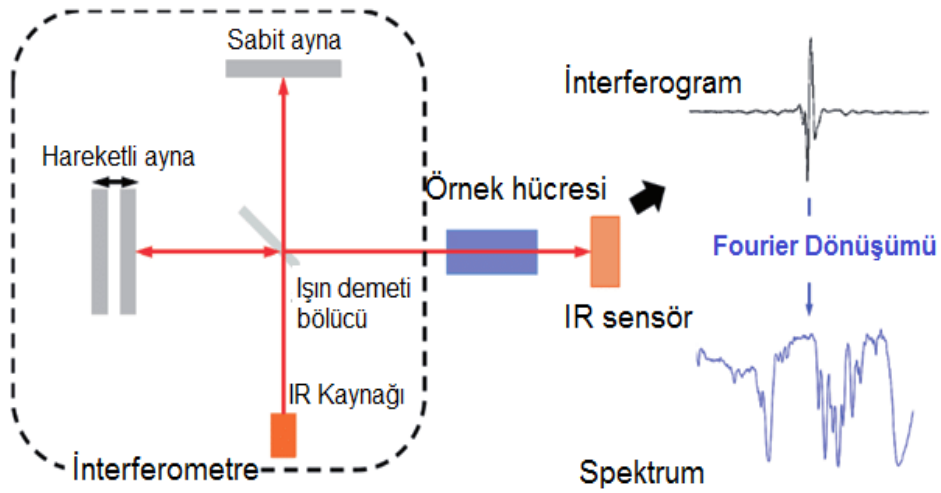
2.6.2.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopisi

Kızıl ötesi bölge, elektromanyetik spektrumda yakın, orta ve uzak kızıl ötesi bölge olarak sınıflandırılmaktadır. 0,8-2,5 μm (12500-4000 cm^{-1}) bölgesi yakın kızıl ötesi, 2,5-25 μm (4000-400 cm^{-1}) orta kızıl ötesi veya kızıl ötesi ve 25-500 μm (400-20 cm^{-1}) bölgesi de uzak kızıl ötesi olarak tanımlanmaktadır (Simith, 2011).

Kızıl ötesi spektrumlar bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verebileceği gibi, iki bileşiğin kompozisyonlarının kıyaslanmasında da kullanılmaktadır. Kızıl ötesi soğurma bantları olarak meydana gelen titreşimler molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir. Dolayısıyla bir molekülde simetri merkezi varsa, bağın titreşimine ait dipol momentinin değışikliğı sıfır olacağından bu merkeze göre simetrik bağlardaki gerilme titreşimleri kızıl ötesi spektrumunda gözlenemez. Kızıl ötesi ışımasının enerjisi, atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak bağların titreşim genliklerini artırır. Moleküller, gerilme ve eğilme titreşimi olmak üzere iki tür titreşim yapmaktadır. Gerilme titreşimi bağ eksenine doğrultusunda ritmik hareketlerle meydana gelmekte olup, eğilme titreşimi ise aynı atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değışmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketinden kaynaklanmaktadır (Erdik, 2008).

Bir kızıl ötesi spektrofotometrenin temel bileşenleri ışıma kaynağı, monokromatör ve dedektördür. Işıma kaynağından çıkan ışınlar aynalar tarafından yansıtılarak ikiye ayrılır. Işın demetlerinden biri örnekten geçirilirken diğeri referans olarak kullanılır. İki ışıma demetinin şiddeti arasındaki fark ölçülür ve bu farkla orantılı olacak genlikte bir sinyal oluşturulur. Şekil 2.13'te FTIR'ın spektrumunun elde edilme süreci özetlenmiştir.

Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi, kızıl ötesi spektroskopilerin özel ve aynı zamanda en çok kullanılan türüdür. Fransız matematikçi Joseph Fourier (1768-1830)'ın teoremine göre, birçok matematiksel fonksiyon sinüs ve kosinüs dalgalarının üst üste bindirilmesi ile ifade edilebilmektedir. FTIR spektroskopisinde, Infrared dedektörünün ölçtüğü titreşim girişimlerinin (interferans) deseni, Fourier dönüşümü yardımıyla bir spektruma dönüştürülür (Simith, 2011).



Şekil 2.13. FTIR cihazının çalışma prensibi

2.6.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

ASTM E 473-21'e göre DSC, kontrollü bir sıcaklık programına maruz kalan bir madde ve referansın ısı akısı arasındaki farkın zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Bu teknikle malzemelerin termal geçişlerdeki entalpi değişimi (ΔH), camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), kristallenme sıcaklığı (T_c), ısıl bozunma sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklığı ölçülebilir.

Çalışma mekanizmalarına göre, ısı akılı (heat-flux DSC) DSC ve güç kompenzasyonlu DSC olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Isı akılı DSC'lerde bir pan içine yerleştirilmiş numune ve boş bir referans pan fırınla çevrili bir termoelektrik disk üzerine yerleştirilir. Fırın doğrusal bir ısıtma hızında ısıtılır ve ısı, termoelektrik diskten numuneye ve referansa aktarılır. Ancak, numunenin ısı kapasitesi (C_p) nedeniyle, örnek ve referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur ve sonuçta ortaya çıkan ısı akısı Ohm kanununun termal eşdeğeri ile belirlenir (Eşitlik 2.15).

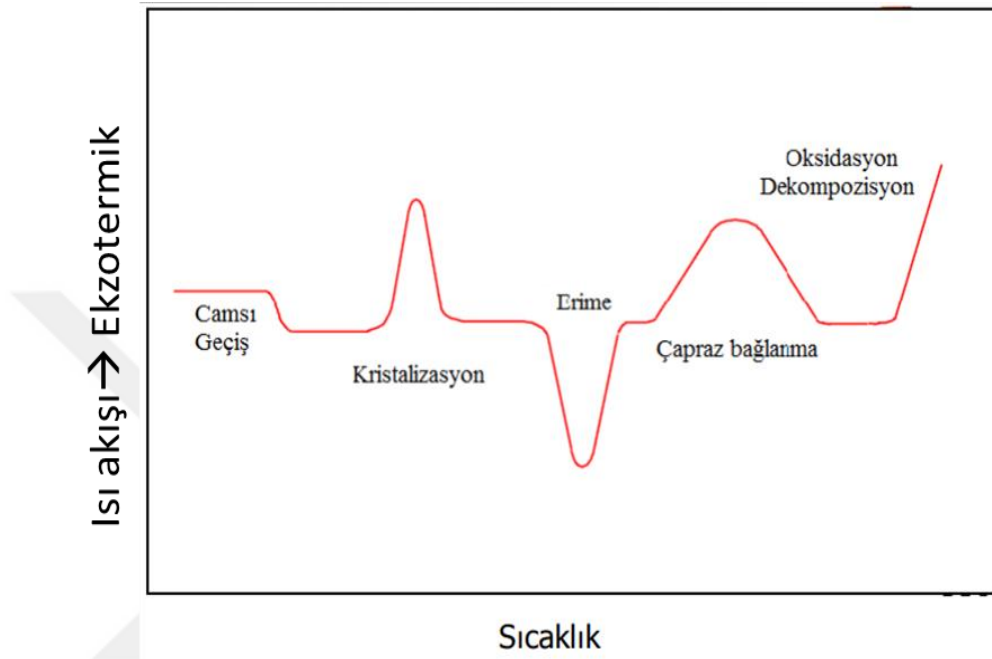
$$q = \frac{\Delta T}{R} \quad (2.15)$$

Burada q “numune ısı akısı”, ΔT “numune ve referans arasındaki sıcaklık farkı” ve R “termoelektrik diskin direnci” dir.

Güç kompenzasyonlu bir DSC'de, numune ve referans ayrı ısıtıcılar tarafından ısıtılan ayrı fırınlara yerleştirilir. Numune ve referans aynı sıcaklıkta tutulur ve bunların aynı

sıcaklıkta kalması için gereken termal güç farkı sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak ölçülür ve çizilir (Gill ve diğ., 2010; Menczel ve Prime, 2009; Groenewoud, 2001).

Bir DSC termogramında meydana gelebilecek olası termal geçişler Şekil 2.14'te özetlenmiştir.



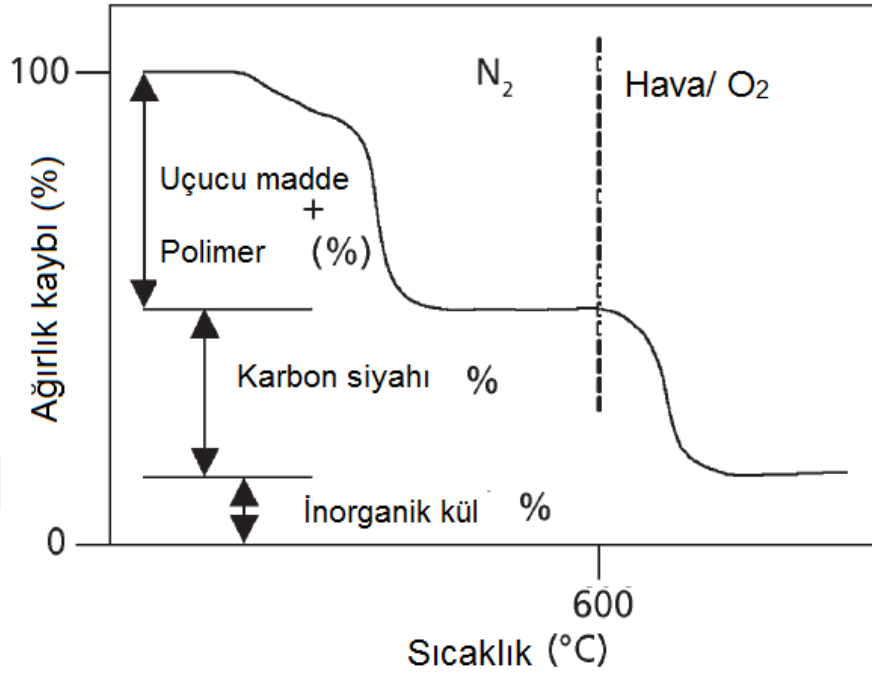
Şekil 2.14. Bir DSC termogramında meydana gelebilecek termal geçişler

2.6.2.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) veya termogravimetri (TG), kontrollü bir atmosfer altında, kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulan bir polimerin kütlesinin zamanın veya sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesidir. Termogravimetri, polimerik sistemlerin uygulama koşulları altında termal stabilitelerini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Termogravimetrik analiz aynı zamanda polimerik mazlemelerin kompozisyonları ile ilgili kantitatif (nicel) bilgiler sağlayabilir. Düşük molekül ağırlıklı bileşenler, polimer ve inorganik katkılardan oluşan çok bileşenli bir malzeme, ısıtılarak bu üç gruba ayrılabilir.

Şekil 2.15'te kauçukların bileşimsel analizinde kullanılan temsili bir TGA termogramı yer almaktadır. Sıcaklık yardımıyla gerçekleşen bu moleküler fraksiyonlamada temel prensip çoğu lineer polimerde karbon-karbon bağlarının kırılması olayının 500-550°C'ye

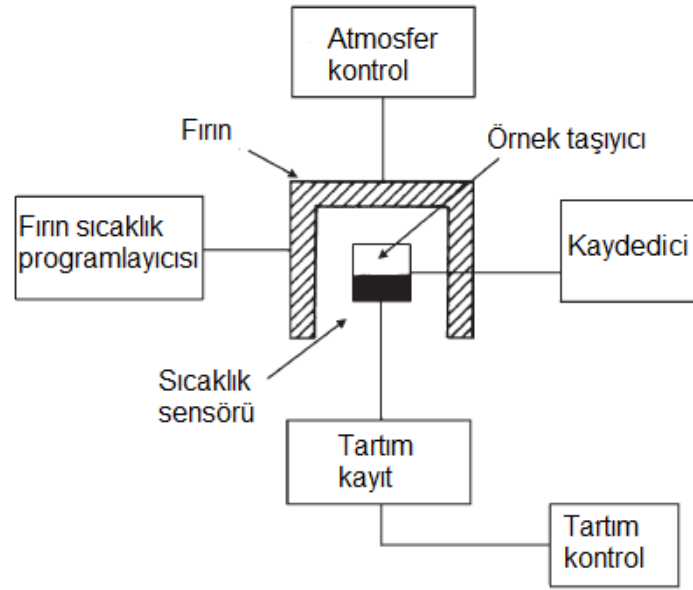
kadar gerçekleşmesidir. İnorganik katkılar ise inert atmosfer altında genelde 900°C veya daha yüksek bir sıcaklığa kadar stabilitelerini korurlar.



Şekil 2.15. Kauçukların termal analizi

Bileşimi bilinmeyen bir polimerin, Azot atmosferi altında yapılan TGA taramasında, 300°C'ye kadar görülen kütle kaybı sıklıkla su, katkı, olası reaksiyon ürünleri gibi düşük moleküler kütleli bileşenler olup, 300°C ile 550°C arasındaki kütle kaybı makromoleküler bozunmaya işaret etmektedir. Arta kalan kısım ise silika, cam yünü gibi diğer inorganik bileşenler ile ilişkilendirilmektedir. Örnekteki karbon siyahı (CB) miktarı ise, sıklıkla gaz değişimi ile belirlenmektedir. CB analizinde tüm polimerik maddelerin hava ya da oksijen değişiminden önce uçucu hale geldiği var sayılır (Menczel ve Prime, 2009; Groenewoud, 2001).

Bir termogravimetri cihazının temel bileşenleri Şekil 2.16'da sunulmuş, olup TGA'nın en önemli elemanı, numune kütlelerinin sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termobalans'tır. Balans yani tartım kontrolü defleksiyon tipi cihazlar, sıfır tip (null type) enstrümanlar ve rezonansın frekansındaki değişimlere duyarlı olan cihazlar kullanılmak suretiyle üç farklı şekilde yapılabilmektedir.



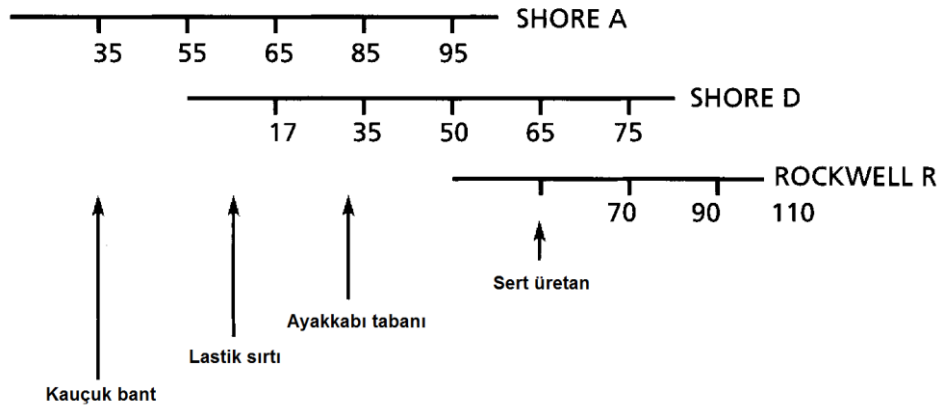
Şekil 2.16. Termogravimetrik analiz cihazının temel bileşenleri

2.6.2.4. Sertlik Testi

Sertlik ölçümleri, katıların test edilmesinde kullanılan hızlı, kolay ve tahribatsız bir yöntemdir. Sertlik, girintiye (intendasyon) karşı gösterilen direnç olarak tanımlanmaktadır. Katı yüzeyine bir yük uygulandığında oluşan girintinin birim yüzeyine düşen yük, sertlik sayısı ile ilişkilendirilir. Ölçümde kullanılan girintinin geometrisi, boyutları ve uygulanan yüke göre farklı sertlik ölçüm yöntemleri (Knoop, Brinell, Rockwell, Barcol) mevcuttur.

Stres yüklü metal bir kürenin kauçuk içindeki penetrasyonunu ölçen cihazlar durometre olarak adlandırılmaktadır. ASTM test metodlarına göre, kauçukların sertlik ölçümleri Shore A ya da Shore D birimlerinde ifade edilir. Elastomer ve diğer yumuşak polimerlerin test edilmesinde Shore A skalası kullanılırken, diğer sert polimerlerde (termoplastik ve termosetlerde) Shore D skalası tercih edilmektedir (Şekil 2.17).

Bir durometre okuması, metal kürenin malzeme içindeki maksimum penetrasyona ulaştığı anda maksimum değer alır ve kauçuğun viskoleastik yapısı nedeniyle, sonraki 5-15 saniye içinde azalmaya başlar. Portatif yay-yüklü durometreler yaygın olarak kullanılmasına rağmen operatör hatasına oldukça açıktır. Tezgâh üstü ölü ağırlık (dead weight) yüklü cihazlar ise hatayı minimuma indirmektedir (Ciesielski, 1999; Herrman, 2011; Shaefer, 2002).

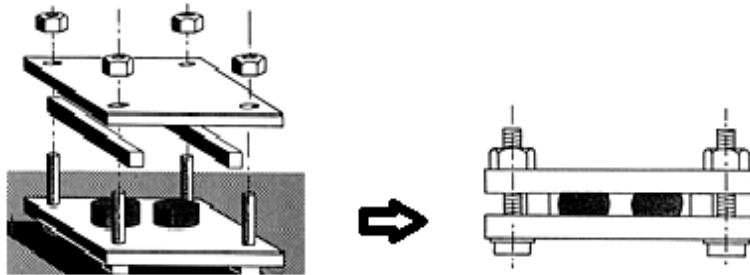


Şekil 2.17. Sertlik skalalarının eşdeğerlikleri (Andrew Ciesielski, 1999)

2.6.2.5. Kalıcı Deformasyon

Kalıcı deformasyon, elastomerler için önemli bir özelliktir. Bir malzemenin belirli bir sıcaklıkta, belirli bir süre boyunca, belirli bir ölçüde sıkıştırılması nedeniyle malzemede meydana gelen kalıcı değişikliğin ölçülmesi olarak tanımlanmaktadır. Kalıcı deformasyon testinde, kullanım amacına uygun bir sıcaklıkta genellikle 22 saat ya da 70 saatlik bir maruziyet uygulanır. Malzeme üzerindeki maruziyet kaldırıldıktan sonra yarım saat boyunca malzemenin toparlanması beklenerek yeni kalınlığı ölçülür. Ölçümlerde sıklıkla ASTM D Metod B baz alınır ve malzeme orjinal kalınlığının %25'ine sıkıştırılır (Ciesielski, 1999).

% kalıcı deformasyon, kalınlıkta meydana gelen azalmanın, orjinal sıkıştırma kalınlığına bölünerek 100 ile çarpılması ile elde edilir. Örneğin kalıcı deformasyonun %40 olması, malzemenin sıkıştırılmadan önceki kalınlığının yalnızca %60'ını geri kazanabildiğini, başka bir deyişle %40 kalıcı kayıp meydana geldiğini belirtmektedir. Şekil 2.18'de kalıcı deformasyon testinin örnek gösterimi yer almaktadır (McKeen, 2015; Shaefer, 2002).



Şekil 2.18. Kalıcı deformasyon testinin temsili gösterimi

2.6.2.6. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), bir malzemenin özelliklerini sıcaklık, zaman, frekans, stres, atmosfer veya bu parametrelerin bir kombinasyonu olarak karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir.

DMA, geometrisi bilinen bir örneğe sinüzoidal deformasyon uygulayarak çalışır. Numune kontrollü bir gerilim ya da gerinime maruz bırakılabilir. Sinüzoidal dalgalar oluşturmak için bir kuvvet motoru kullanılır ve bu dalgalar bir tahrik mili vasıtasıyla numuneye iletilir.

DMA stiffness (sertlik) ve sönümlemeyi (damping) ölçerek modül ve tan delta olarak raporlar. Sönümleme, bir malzemedeki enerjinin döngüsel yük altında dağıtılmasıdır. Tan delta olarak raporlanan bu değer, bir malzemenin enerjiyi adsorplamada ne kadar iyi olduğunu gösterir ve faz açısının tanjantı olarak ölçülür. DMA ile belirlenebilen bir diğer özellik olan camı geçiş ise, logaritmik ölçekte lineer sıcaklık skalasına karşı incelenen depo modülünde ani bir düşüş olarak kendini gösterir. Aynı zamanda tan delta eğrisinde de eş zamanlı bir tepe noktası olarak görünür (URL-5).

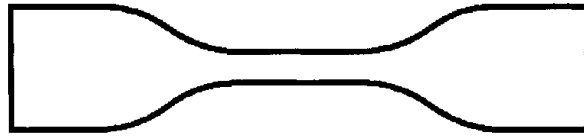
2.6.2.7. Çekme Testi

Bir kauçuk çekildiğinde, basıldığında veya farklı bir şekilde mekanik olarak deforme edildiğinde, gerilim (stres) adı verilen basınç uygulamasının bir sonucu olarak malzemeye gerinim (strain) adı verilen bir deformasyon (şekil değişikliği) uygulanır (Ciesielski, 1999).

Çekme özelliklerinin belirlenmesi, malzemedan test örneği alınmasıyla başlar ve örneğin hazırlanması ve test edilmesi süreçlerini kapsar. ASTM D 412'ye göre örnekler papyon (dambıl), halka veya düzgün kesit alanlı düz parçalar şeklinde olabilir. Test Metodu A, dambıl ve düz kesit şeklindeki numuneler için gerekleri kapsamaktadır. Buna göre, numune boyutları tanımlanmış kalıplar ile düz plakalardan kesilerek çıkartılır ve test cihazının çeneleri arasına yerleştirilir. Bu esnada gerilimin kesit alanı boyunca düzgün dağılması için numunenin simetrik olarak yerleştirilmesine özen gösterilmelidir. Aksi belirtilmedikçe çekme hızı $500\pm 50\text{mm/dk}$ olmalıdır. Kuvvet test için tanımlı uzama

değerlerinde ve kopma anında kaydedilir. Uzama ölçümü tercihen bir ekstansometre veya otografik bir mekanizma kullanılarak yapılabilir (ASTM D 412-16).

Bu testte, çeneler arasına yerleştirilen numune kopana dek çekilir ve bu işlem için gerek duyulan kuvvet kaydedilir. Stres değerleri (kuvvetin gerilmemiş dambılın düz kısmının kesit alanına bölünmesi ile elde edilen) çeşitli seviyelerde kırılma noktasına dek kaydedilir. Meydana gelen uzama, % uzama olarak ölçülür ve Eşitlik (2.16)'daki gibi ifade edilir:



Şekil 2.19. Papyon şekilli çekme testi numunesi

$$E = \frac{L-L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (2.16)$$

Burada

E: % uzama

L: Gerilmiş uzunluk

L_0 : Orijinal uzunluk'tur.

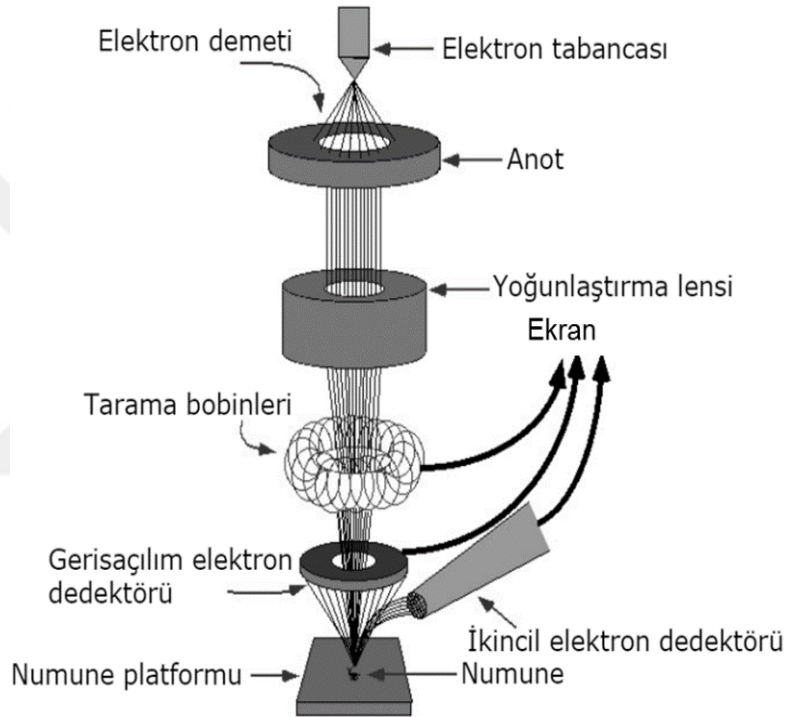
Numune kırılmadan önceki gerilme değerleri, numunenin modülünü verir. Kauçuklarda modül, belirli bir uzamadaki gerilme değeri (stres) anlamına gelir. Modül, yaygın olarak %100, %200, %300 uzamada ölçülür (Ciesielski, 1999). Papyon şeklindeki çekme numunesi kesiti örnek olarak Şekil 2.19'da verilmiştir.

2.6.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), bir parçacığın yüksek kaliteli ve uzamsal çözünürlüğe sahip ayrıntılı bir görsel görüntüsünü elde edebilen önemli bir elektron mikroskopi tekniğidir. SEM, aynı zamanda mikroyapı morfolojisinin incelenmesi ve analizi için kullanılan çok yönlü cihazlardan biridir. Numune, yüksek enerjili elektron

ışınına maruz bırakılarak, malzemenin topografyası, morfolojisi, bileşimi, kimyası, kristalografisi vb. hakkında bilgi edinilir.

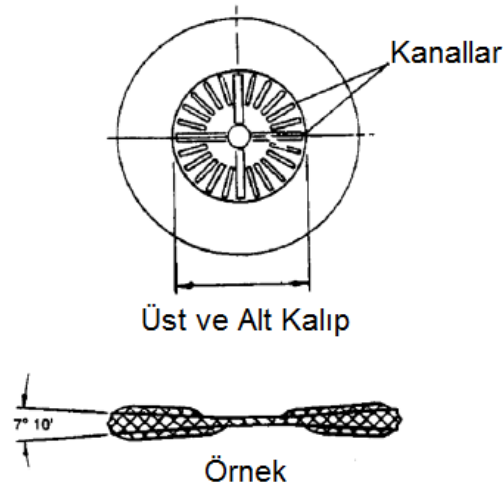
SEM analizi, kaynaktan salınan birincil elektronların numunenin atomik elektronlarına enerji sağlayarak daha sonra ikincil elektronlar (SE) olarak serbest bırakılması ve bu ikincil elektronların her noktadan toplanarak bir görüntü oluşturulması ilkesine dayanır. Bu yöntem, elektronların gaz molekülleri ile etkileşimini önlemek ve yüksek çözünürlük elde edebilmek için, vakum altında çalışmayı gerektirir.



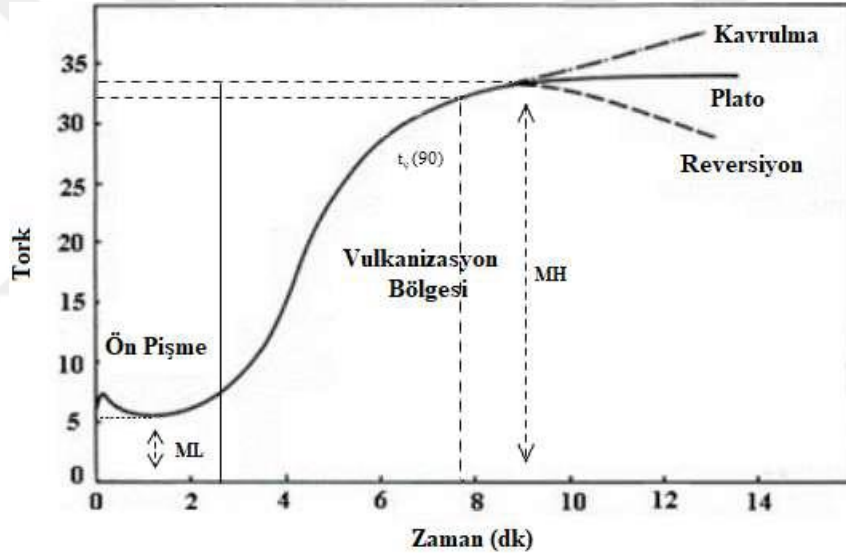
Şekil 2.20. SEM çalışma prensibi

SEM, elektron tabancası, vakum ve kolondan oluşan optik ve elektronik bir sistemdir. Kolon bileşenleri ise kondenser mercek, tarama bobini, objektif mercek, stigmator, örnek tutucu ve dedektördür. Şekil 2.20’de SEM’in çalışma prensibi özetlenmiştir.

Prensip olarak, ilk önce tabanca vakum altında dikey bir yol izleyerek elektron ışını yayar. Elektron ışını, objektif lens ile numune üzerine odaklanır. Ardından, odaklanmış ışın, tarama yüzeyi tarafından kontrol edilen saptırıcı bobinlerin yardımıyla malzemelerin yüzeyi boyunca ızgaralandığı örnek yüzeyinin belirli bir alanını tarar. Büyütme oranı, tarama görüntüsünün boyutunu kontrol eder. Elektron ışını malzemeye çarptığında, bu



Şekil 2.22. MDR kavite tasarımı (Arrillaga ve diğ., 2007)



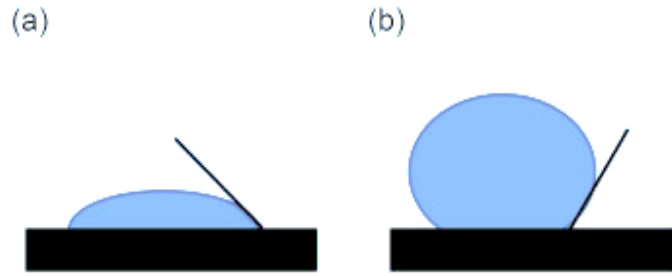
Şekil 2.23. Standart bir reometre eğrisi

Şekil 2.23'te standart bir izotermal pişme (vulkanizasyon) eğrisi verilmiştir. Kurlenme eğrileri, elastomerler için kritik öneme sahiptir. Bu eğriler, minimum ve maksimum tork değerleri M_L ve M_H ile karışımın ön pişme (scorch) süresi ts_2 ve optimum pişme süresi t_{90} gibi önemli pişme karakteristikleri hakkında bilgi verirler.

2.6.2.10. Temas Açısı

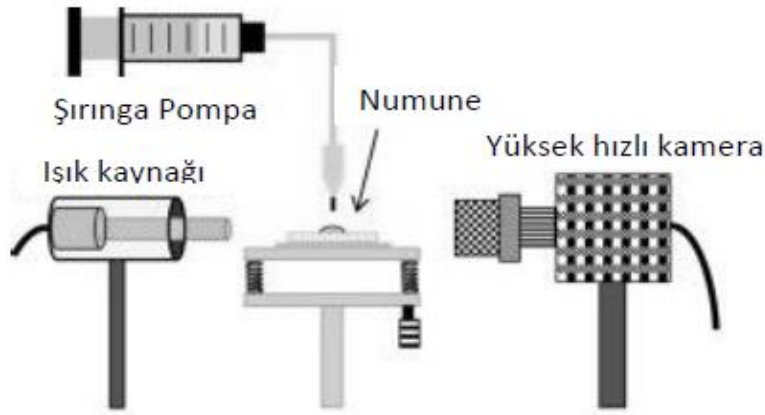
Temas açısı, polimer yüzeyinin ıslanma kabiliyetini belirlemek için önemli bir parametredir. Bir katı ile bir sıvı arasındaki temas açısı, gaz-sıvı-katı arayüzünde sıvının gövdesinde meydana gelmektedir. Temas açısı, Şekil 2.24'te gösterildiği gibi gaz-sıvı

arayüzü boyunca temas noktasından bir teğet çekilerek geometrik olarak belirlenir. Bir sıvı ile bir katı arasındaki temas açısı $<90^\circ$ ise, sıvı yüzeyi ıslatacak ve üzerine yayılacaktır. Temas açısı $\geq 90^\circ$ ise, sıvı yüzeyde bir damlacık olarak kalacaktır. Bir sıvı ile bir katı arasındaki temas açısı, sıvının doğasına ve katının yüzey özelliklerine bağlıdır (Kulkarni ve Shaw, 2016).



Şekil 2.24. Bir su damlasının katı bir yüzey ile temas açısı (a) $<90^\circ$ ıslatma ve (b) $\geq 90^\circ$ ıslatmama durumu

Temas açısı ölçme cihazının temel bileşenleri, damlanın düşeceği hazne, ışık kaynağı, mikro şırınga, bir kamera ve bir bilgisayardır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. Temas açısı ölçme cihazının çalışma prensibi

Bu çalışmada, temas açısı ölçümleri yardımıyla yüzey enerjisi hesaplanmıştır. Yüzey enerjisi hesaplamada Owens Wendt metodu izlenmiştir. Bu metoda göre bir katı veya sıvının yüzey enerjisi, “dispersif” ve “polar” olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır.

Eşitlik (2.17) ve Eşitlik (2.18) kullanılarak katının veya sıvının polar ve dispersif komponentleri hesaplanabilir.

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.17)$$

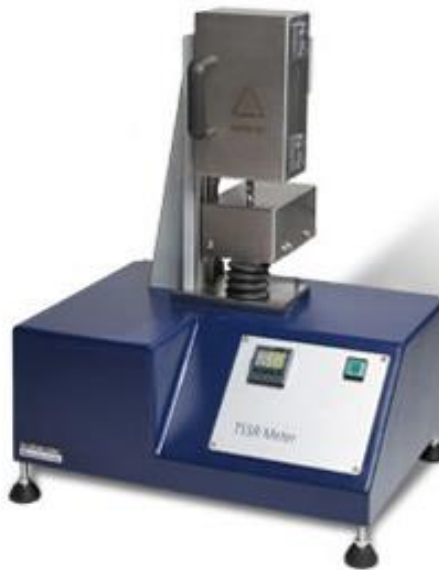
$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (2.18)$$

γ yüzey enerjisi, 's' ve 'l' sırasıyla katı ve sıvı faz, ve θ temas açısını temsil etmektedir. 'd' ve 'p' ise sırasıyla dispersif ve polar bileşenlerdir. Yukarıda yer alan iki bilinmeyenli iki denklemin çözümü için biri polar, diğeri apolar olmak üzere en az iki farklı test sıvısına ihtiyaç vardır (Zenkiewicz, 2007; Xiu ve diğ., 2013).

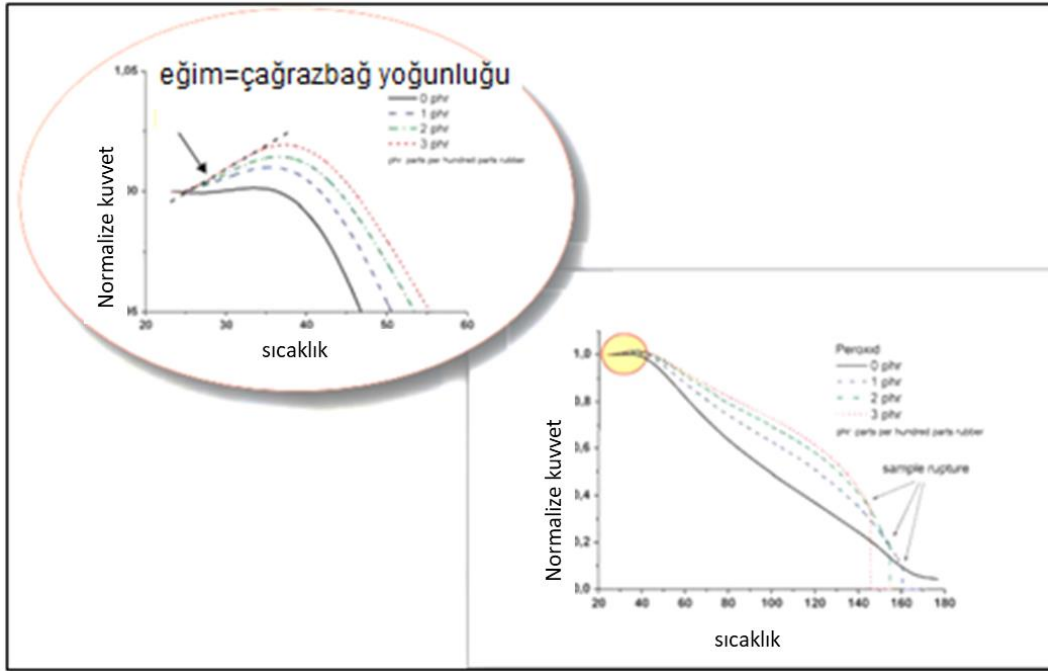
2.6.2.11. TSSR ile Çaprazbağ Yoğunluğu Ölçümü

Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) ölçüm cihazı, elastomerlerin mekanik-thermal özelliklerini karakterize etmede kullanılmaktadır (Şekil 2.26). TSSR metre cihazı, çaprazbağ yoğunluğunun belirlenebilmesi nedeniyle son yıllarda popüler hale gelmiştir.

TSSR metre ile izotermal ve anizotermal koşullarda çalışmak mümkündür. Numunenin elektrikli ısıtıcı test haznesine yerleştirilmesinin ardından bir ilk gerilim (örneğin %50) uygulanır. Test için belirlenecek süre boyunca, sabit bir sıcaklıkta, kısa süreli gevşeme süreçlerini gözlemek mümkündür. Anizotermal aşamada ise, örnek sabit bir ısıtma hızında, istenilen sıcaklığa kadar (maksimum 300°C) ısıtılır. Her iki test yönteminde de, çekme gerilmesi cihaz tarafından zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir. Şekil 2.27'den de görülebileceği gibi, anizotermal ölçümün başında elde edilen kuvvet-sıcaklık eğrisinin eğiminden çaprazbağ yoğunluğu belirlenebilmektedir (URL-6).



Şekil 2.26. TSSR-metre cihazı



Şekil 2.27. Anizotermal TSSR ölçümleri ile çağrazbağ yoğunluğunun belirlenmesinde izlenen yöntem (URL-6)

3. LİTERATÜR TARAMASI

Bu bölümde ilk olarak NR/BR harmanları ile ilgili literatürde yapılan çalışmalara değinilmiş, ardından POSS katkılı elastomer harmanları ile ilgili yapılan çalışmalar derlenmiş ve son olarak kürlenme kinetiği çalışmaları incelenmiştir.

3.1. NR/BR Harmanları

NR, sahip olduğu doğal mukavemeti, büyük deformasyonlara dayanma kabiliyeti gösterir. Diğer yandan BR, NR'a kıyasla daha iyi aşınma direnci, esneklik ve çatlakların başlamasına karşı direnç gösterir. Bu nedenle, NR ve BR'nin birlikte kullanımı başta sırt ve yanak dahil olmak üzere lastik, süspansiyon elemanları ve çeşitli kauçuk ürünlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır (Wang ve diğ., 2015). Bu bölümde, NR/BR karışımlarının çeşitli özellikleri, literatürdeki çalışmalardan derlenmiş ve hazırlanma yöntemleri, uyumluluk, termal yaşlanma ve çeşitli fiziksel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir.

Kauçuk harmanlarının hazırlanmasında, formülasyon içeriğinin harmana ilave sırası, nihai malzemenin davranışı üzerinde etkilidir. Bu sayede, formülasyonu değiştirmeden belirli özelliklerin ayarlanmasına izin verir. Özelliklerdeki bu farklılıklar, esas olarak her bir kauçukta bulunan kürleyici içeriğindeki farklılıklar nedeniyle gelişen farklı morfolojilerden kaynaklanır, bu durum da çapraz bağlanma oranını etkiler. Castro ve ark. (2003), NR/BR harmanlarına ilave edilen reçete girdilerinin ilave sırasının harmanların özellikleri üzerine etkisi incelemiştir. Bu amaçla 50/50 oranında NR/BR içeren harmanlar farklı sıralamada katkı maddelerinin ilavesi ile hazırlanmış ve aynı koşullarda vulkanize edilmiştir. İlk karıştırma metodunda hızlandırıcı hariç tüm katkı maddeleri NR'a ilave edilmiş ve elde edilen harmana BR ilave edilerek homojenizasyon sağlandıktan sonra hızlandırıcı ilavesi yapılmıştır. İkinci metotta ise, hızlandırıcı hariç tüm girdiler BR'a ilave edilmiş, elde edilen harmana daha sonra NR eklenmiş ve homojenizasyon sağlandıktan sonra hızlandırıcı ilave edilmiştir. Üçüncü yöntemde girdiler ilave edilmeden önce NR ve BR birlikte karıştırılmıştır. Son metotta ise katkı maddeleri ikiye bölünerek her bir elastomer ile ön karıştırma yapılmış ve son olarak bir araya getirilmiş ve hızlandırıcı ilavesi yapılmıştır. En iyi mekanik dayanımın birbirine yakın olacak şekilde ikinci ve üçüncü metodla hazırlanan karışımlarda gözlendiği belirtilmiştir. Elde

edilen faz morfolojilerinin de yumuşak bir kırılma mekanizması ile karakterize eden, düşük yüzey pürüzlülüğü ve gerilmelerin varlığı ile mekanik özellikleri destekleyen mikroskopik özellikler gösterdiği vurgulanmıştır. Benzer bir araştırmada da (Castro ark., 2007), NR/BR oranının ve karışım hazırlama yönteminin termal bozunma üzerine etkisini termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Buna göre farklı karıştırma yöntemleri ile hazırlanan NR/BR karışımlarının termal dayanımlarında tespit edilebilir farklılıklar olmadığı görülmüştür.

Chiu ve ark. (2006), NR/BR harmanlarının fiziksel özelliklerini, kurlenme davranışını ve polimerik ağları arasındaki ilişkileri incelemek üzere farklı oranlarında NR/BR içeren harmanlar hazırlamışlardır. Artan NR içeriği ile birlikte NR/BR harmanlarının Mooney viskozitesinin azaldığı, işlenebilirliğinin arttığı belirtilmiştir. NR/BR harmanlarının kurlenme hızının artan vulkanizasyon sıcaklığı ile arttığı belirtilmiştir. NR'ın kurlenme hızının BR'dan yüksek olmasının, artan NR içeriği ile birlikte t_{s2} ve t_{90} sürelerinin kısalmasına neden olduğu ve böylece kurlenme hızını arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır. DMA sonuçlarına göre, NR/BR harmanlarının polimerik ağları arasında etkileşimler bulunduğu belirtilmiştir. BR moleküler zincir hareketlerini karakterize eden (T_{ab}) sıcaklığının, artan NR oranı ile daha düşük bir sıcaklığa kaydığı belirtilmiştir. Diğer yandan NR'a ait karakteristik pik (T_{an}) ise, azalan NR oranı ile daha düşük bir sıcaklık aralığına kaymakta olduğu ve bu durumun NR ve BR moleküler zincirleri arasında meydana gelen çapraz bağların bir sonucu olabileceği ifade edilmiştir. NR ve BR'ın E' değerleri arasındaki büyük fark nedeniyle, BR moleküler zincirlerinin katı NR moleküler ağları arasında daha kolay hareket edebileceği, bu nedenle artan moleküler hareketliliğin BR karakteristik pikinin daha düşük sıcaklığa kaymasına neden olabileceği belirtilmiştir. Karakteristik T_{an} pikinin, azalan NR ve artan BR içeriği ile azalmakta olması da BR'ın moleküler hareketliliği nedeniyle yumuşayan ağ yapısı ile ilişkilendirilmiştir. SEM morfolojileri incelendiğinde, NR yüzeyi bir domain (alan) olarak görünürken, BR'ın eşit olarak dağılmış durumda olduğu belirtilmiştir. İlave olarak, NR'nin kırılma yüzeyinin BR'a göre daha temiz ve pürüzsüz olduğu, NR/BR karışımlarının kırılma yüzeylerinin de artan NR içeriği ile daha temiz ve daha pürüzsüz morfolojiye sahip olma eğiliminde olduğu görülmüştür.

Vayyaprontavida Kaliyathan ve diğ. (2021a), CB ilavesinin NR/BR harmanlarının aromatik çözücülerdeki difüzyon davranışlarına etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla 50phr'a kadar CB içeren karışımlar hazırlanarak vulkanize edilmiş ve toluen, ksilen ve benzen ortamındaki taşınım parametreleri, şişme özellikleri ve çaprazbağ yoğunluğu açısından değerlendirilmiştir. Artan CB miktarının kauçuk/dolgu maddesi etkileşimlerinin bir sonucu olarak zincir esnekliğini azalttığı ve bu durumun çözücünün kauçuk karışımlarında difüzyonunda belirgin bir azalmaya yol açtığı belirtilmiştir. Çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin de hem ayrı ayrı kauçuklarda hem de harmanlarda CB ilavesi ile artmakta olduğu ifade edilmiştir. Vayyaprontavida Kaliyathan ve diğ. (2021b), başka bir çalışmada CB ilavesinin NR/BR karışımlarının kürlenme, morfolojik ve mekanik özelliklerine etkisini incelemiştir. Bu amaçla 70/30 oranında NR/BR içeren karışımlara 10, 20, 30, 40 ve 50 phr CB ilave edilmiştir. CB ilavesinin kürlenme süresini kısalttığı belirtilmiştir. Artan miktarda CB ilavesi halinde (40 ve 50 phr), CB'nin önemli miktarının dağılmış (dispers) faz olan BR fazda konumlanma eğiliminde olduğu ve bu durumun mekanik özellikleri iyileştirdiği belirtilmiştir.

Mekanik gerilim, sıcaklık, nem, radyasyon ve çevre koşulları zamanla malzemelerin performanslarını azaltır. Bu gibi nedenlerle kullanım özelliklerinin değişmesi "yaşlanma" olarak adlandırılır. Malzeme ömrünün değerlendirilmesi karmaşık bir süreçtir. Kauçuk malzemeler dikkate alındığında ise bu süreç daha karmaşık hale gelir. Kauçukların yaşlanma süreci, kimyasal bir değişiktir ve bu değişiklik mekanik özelliklerin fiziksel değişiminde kendini gösterir. NR/BR karışımlarının termal yaşlanma özelliklerinin incelendiği bir çalışmada farklı oranlarda NR ve BR içeren vulkanizatlar 70°C sıcaklıkta ve 1, 3, 5, 7 ve 30 gün boyunca bir etüvde yaşlandırılmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Çekme analizi sonuçları değerlendirildiğinde gerilim gerinim eğrisinin ilk etapta artma eğiliminde olduğu ve ardından azalma eğiliminde olduğu belirtilmiştir. Bu durum, NR/BR karışımlarının yaşlanma sürecinde gerçekleşen çaprazbağlanmanın oldukça karmaşık olduğuna işaret etmektedir. 70°C'de 3 güne kadar, hem çekme mukavemeti hem de çekmede uzama değerlerinin yüksek olduğu kaydedilmiştir. Uzun süreli termal yaşlanmada ise, kauçuk moleküler zincirleri arasındaki çaprazbağların kırılması nedeniyle yaşlanma direncinin azalması ve daha düşük çekme dayanımı ve daha düşük uzama ile sonuçlandığı belirtilmiştir. 30 gün süre ile yapılan termal yaşlanma esnasında NR'da gerçekleşen mukavemet kaybının BR'a kıyasla daha fazla olduğu ve

başka bir deyişle termal yaşlanma sürecinde BR'nin daha az mukavemet kaybına uğradığı vurgulanmıştır (Chiu ve Tsai, 2006).

NR/BR harmanlarının karışabilirliği ile ilgili birçok araştırma 1960'lı yıllarda başlamış, dinamik mekanik analiz (DMA) ve dielektrik gevşeme spektroskopisi (DES) ile NR/BR harmanlarının karışamaz olduğu rapor edilmiştir. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve DMA, polimer karışımlarının karışabilirliğini değerlendirmek için popüler yöntemlerdir, ancak bu yöntemler (camsı geçiş sıcaklığı, özgül ısı, modül, kayıp modülü vb.) harman sisteminin ortalama özelliklerine dair bilgiler vermektedir. Bununla birlikte, teknolojinin gelişmesiyle, NR/BR karışımının ara fazı, sıcaklık modülasyonlu bir diferansiyel tarama kalorimetresi (TM-DSC) ile gözlemlenmiş ve NR/BR, kısmen karışabilir bir sistem olarak kabul edilmiştir. Polimerlerin harmanlanması, özellikle kauçuk endüstrisinde birçok pratik uygulamada yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bununla birlikte, birçok polimer harmanında uyumsuzluk problemi ortaya çıkabilir ve bu durum karıştırma esnasında istenen özelliklerin kaybı ile sonuçlanabilir. Literatürde NR/BR harmanları, düşük kritik çözelti sıcaklığı (LCST) tipi faz diyagramına sahip termodinamik uyumsuzluk sistemi olarak tanımlanmıştır. Kauçuklar arasındaki uyumsuzluk genellikle faz ayrımı ve zayıf arayüzey yapışmasını beraberinde getirebilir (Wang, 2019). Kauçuk karışımlarının fazları arasındaki arayüzey etkileşimini desteklemek için genellikle kopolimer veya reaktif uyumlaştırıcı ilavesi yapılmaktadır. NR/BR karışımlarının uyumluluğuna ilişkin çalışmalar, temel olarak n-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid (CBS) aşılansız EPDM, 1,4-poliizopren-1,4-polibütadien blok kopolimeri (IBR) ve trans-1,4-poli (bütadien-ko-izopren) kopolimeri (TBIR) ve izopren-bütadien (BIR) diblok kopolimeri ilavesini içermektedir. Nanopartiküllerin NR/BR karışımlarına katkısını inceleyen sınırlı sayıda çalışma vardır; ancak doğrudan uyumlaştırmayı hedefleyen herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmalardan birinde modifiye edilmiş ve edilmemiş sodyum montmorillonit (Na-MMT) kil türleri NR/BR karışımına eklenmiştir. Modifiye Na-MMT kullanımı ile kauçuk ve kil karışımının uyumluluğunun arttığı rapor edilmiştir. Başka bir çalışmada, modifiye edilmiş CNT'ler ve sıvı izopren kauçuğun (LIR), CB dolgulu NR/BR karışımına katkısı araştırılmıştır. CNT'lerin LIR ile birlikte kullanıldığında NR/BR karışımı üzerinde uyumlaştırıcı etkiye sahip olduğu bulunmuştur (Sahakaro ve diğ., 2007; Zanzig ve diğ., 1993; Bulaek ve diğ., 1993).

3.2. POSS/Elastomer Harmanları Üzerine Yapılan Çalışmalar

Literatürde POSS'un polimer matrislere dahil edildiği çok sayıda yayın mevcuttur. Bu çalışmalar, POSS moleküllerinin bir koajan veya uyumlulaştırıcı olarak hareket edebileceğini, termal direnci, mekanik özellikleri ve alev geciktiriciliği iyileştirebileceğini göstermektedir. Literatürde, başta silikon kauçuk olmak üzere, poliüretan, etilen propilen dien monomer (EPDM), nitril kauçuk, karboksilatlanmış nitril kauçuk, hidrojene nitril kauçuk (HNBR), SBR ve floroelastomerler dahil olmak üzere bazı elastomerlere POSS ilavesini araştıran çalışmalar bulunmaktadır. Ancak doğal kauçuk ile ilgili sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Chan ve diğ. (2014)'nin doğal kauçuğa yönelik katkı maddelerini inceledikleri bir çalışmada, o güne dek NR/POSS nanokompozitlerinin daha önce çalışılmamış ve araştırmaya değer önemli bir konu olduğunu rapor etmesinin ardından, Zhao ve diğ. (2018) tarafından NR/POSS vulkanizatlarına yönelik ilk çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmada doğal kauçuğa, ağırlıkça %5, 10, 15 ve 20 oranlarında Oktavinil-POSS (OV-POSS) ilave edilmiş ve hazırlama yöntemi olarak açık mil tercih edilmiş ve POSS dışında ilave bir dolgu kullanılmamıştır. Kükürt vulkanizasyonu gerçekleştirilmiştir. Vulkanizatların termal, mekanik ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. OV-POSS/NR vulkanizatlarında OV-POSS'un vinil gruplarının kısmen vulkanize edici ajan olarak hareket ettiğini ve POSS ilavesinin termal stabilitede bir iyileşmeye yol açtığını belirtmişlerdir. Ayrıca yüksek yükleme oranlarında topaklanma görüldüğü ve OV-POSS'un rastgele dağıldığı ifade edilmiştir.

Lakshmipriya ve diğ. (2019) ise NR/POSS vulkanizatlarının taşınım özelliklerini incelemişlerdir. Nanokompozitleri hazırlamak için 0,5, 1, 2 ve 2,5 phr yükleme oranlarında üç farklı POSS dolgu maddesi kullanılmış ve bunların toluen içinde difüzyon davranışı incelenmiştir. Ticari olarak temin edilebilir OP-POSS ve laboratuvar ortamında sentezlenen TESPT ve MWCNT katkılı POSS türevleri kullanılmıştır. Karıştırma yöntemi ile ilgili ilave bilgi verilmemiştir. Vulkanizasyon kükürt ile gerçekleştirilmiştir. POSS ilavesi ile birlikte çapraz bağlama ve iyi dolgu dağıtımı sayesinde NR matristen çözücü difüzyonunun azalmış olduğu; en düşük toluen difüzyonunun TESPT katkılı POSS türevini içeren vulkanizatlarda gerçekleştiği belirtilmiştir. Sonuç olarak, POSS nanokatıkların matrisin çözücü direncini değiştirdiği ifade edilmiştir.

Yazıcı ve diğ. (2020), OV-POSS'un (NR)/tekstil kord kompozitlerinin çapraz bağlanma, kür kinetiği ve yapışma özellikleri üzerindeki etkisi araştırmıştır. POSS ilavesi 1, 3, 6 ve 8 phr olarak çift silindirli milde gerçekleştirilmiştir. Reçeteler ilave olarak 55 phr kadar CB içermektedir ve kür sistemi olarak kükürt kullanılmıştır. Çalışma sonucunda, POSS'un, yapısındaki çoklu vinil grupları sayesinde vulkanizasyon reaksiyonuna doğrudan eşlik edebileceği belirtilmiştir. OV-POSS'un NR matrise dahil edilmesinin kürlenme süresini geciktirdiği ve çapraz bağlanma yoğunluğunu azalttığı gözlenmiştir. OV-POSS'un NR'nin termal kararlılığını iyileştirdiği rapor edilmiştir. Örneklerin yapışma özellikleri H-yapışma testi ile araştırılmış ve temas açısı ölçümleri ile termodinamik yapışma enerjisi belirlenmiştir. NR bileşiğine OV-POSS ilavesinin NR ile aramid ve poliamid 6,6 lifleri arasındaki ara yüzey yapışmasını önemli ölçüde iyileştirdiği ifade edilmiştir. Yazıcı ve diğ. (2021) başka bir çalışmada ise, yine tekstil kordları ve NR arasındaki yapışmayı arttırmak üzere NR matrise çift silindirli milde 1, 3, 6 ve 8 phr oranında Akrilo-POSS ilave etmiş ve vulkanizatların termal, mekanik ve morfolojik özelliklerini incelemişlerdir. Vulkanizasyon kükürt varlığında gerçekleşmiştir. Akrilo-POSS nanoparçacıklarının yükleme oranı ile kompozitlerin kür derecesi ve CLD değerinin arttığı ifade edilmiştir. Akrilo POSS'un reaktif olefinik gruplar aracılığıyla NR'nin çapraz bağlanma mekanizmasına katıldığı ve NR kompozitlerinin çekme mukavemeti ve Shore-A sertliğini önemli ölçüde arttırdığı belirtilmiştir. Ayrıca, NR kompozitlerinin termal stabilitesi ve depolama modülünün Akrilo-POSS varlığında önemli ölçüde arttığı ve A-POSS'un düşük yükleme oranlarında kompozit içinde düzgün bir şekilde dağıldığı ifade edilmiştir. Ayrıca Akrilo-POSS ve tekstil kordları arasında olası birincil ve ikincil etkileşimler bulunduğu da belirtilmiştir.

3.3. Kürlenme Kinetiği Çalışmaları

Bu bölümde, literatürde yer alan NR ve/veya NR/BR içerikli kürlenme kinetiği çalışmalarına değinilmiş ve sınırlı sayıdaki elastomer/POSS içerikli kinetik çalışmalara da atıfta bulunulmuştur.

Chouch ve Chang (1996), NR, BR, SBR ve bunların karışımlarının vulkanizasyon kinetiğini reometre ve DSC kullanılarak incelemişlerdir. Reometre verileri 140, 160 ve 180°C'deki tork-zaman eğrilerinden elde edilirken, DSC verileri 5, 10, 20 ve 40°C/dakika ısıtma hızında azot varlığında kaydedilmiştir. Her iki durumda da

vulkanizasyon reaksiyonunun birinci mertebeden olduğu kabul edilmiştir. Vulkanizasyon hızının kullanılan kauçuğun tekrar eden birimindeki allilik hidrojenlerin sayısına paralel olarak ve sırasıyla SBR, BR, NR şeklinde olduğu ifade edilmiştir. Her bir kauçuk için aktivasyon enerjisi de hesaplanmıştır. NR'ın vulkanizasyonu için gerekli aktivasyon enerjisinin, allilik hidrojen içeriği ile tutarlı olarak, BR ve SBR'a göre daha düşük olduğu, başka bir ifade ile daha kolay reaksiyona girebileceği belirtilmiştir.

Khang ve Ariff (2012), farklı formülasyonlara sahip NR hamurlarının kurlenme kinetiğini 160, 170, 180°C'deki reometre verilerinden hareketle kükürt ve silika kür sistemleri varlığında incelemiştir. Reaksiyon derecesinin, hızlandırıcı miktarı ve silika yüklemesi ile arttığı ve kükürt seviyesi ile azaldığı belirtilmiştir. Hız sabiti, k'nın bu faktörlerden olumsuz etkilenmiş olduğu, diğer yandan aktivasyon enerjisi değerlerinin ise kullanılan kür sistemlerinden bağımsız olduğu kaydedilmiştir.

Babapour (2013), çalışmasında NR/BR içerikli ve CB dolgulu silecek hamurunun vulkanizasyon kinetiğini incelemiştir. Deneysel çalışmalar reometrede gerçekleştirilmiştir. Birinci derece kinetik model ve n'inci derece kinetik model yaklaşımları kullanılmıştır. Artan BR oranı ile birlikte hamurların aktivasyon enerjisinin arttığı belirlenmiştir.

Yeşil (2016), NR ve NR/ epoksida doğal kauçuk (ENR) içerikli hamurların vulkanizasyon kinetiğini karbon elyaf takviyesi varlığında incelemiştir. Kinetik veriler reometre eğrilerinden hareketle elde edilmiştir. Vulkanizasyon, birinci derece reaksiyon yaklaşımı, Piloyan ve Otokatalitik kinetik modeller ile Isayev-Deng modeli üzerinden incelenmiştir. Kinetik modeller kıyaslandığında, birinci derece reaksiyon kabulünün, Piloyan modelinin ve Otokatalitik kinetik modellerin yetersiz kaldığı, Isayev-Deng modelinin ise daha iyi bir başarımlı sağladığı belirtilmiştir. Bu yöntem ile elde edilen verilere göre, artan ENR miktarı ile aktivasyon enerjisinin azalma eğiliminde olduğu belirtilmiştir.

Arrillaga ve diğ. (2007), vulkanizasyon kinetiği çalışmalarında sıklıkla kullanılan DSC ve reometre test yöntemlerinin veri üretme performansını kıyaslamıştır. Bu amaçla NBR ve EPDM kauçuklar kullanılmış olup, reometre verileri ODR ve MDR tipi reometre kullanılarak çeşitlendirilmiştir. Buna göre, yüksek test sıcaklıklarında, MDR tekniği DSC'den daha hızlı kinetik davranış gösterirken, ODR tekniğinin ise diğerlerine kıyasla

daha yavaş olduğu belirtilmiştir. Öte yandan, daha düşük sıcaklıklarda DSC'nin, MDR'den daha hızlı kinetik davranış sergilediği belirtilmiştir. Sözkonusu kinetik davranışların EPDM kauçukta açıkça görülmekte olduğu ancak NBR'de daha az belirgin olduğu, bu nedenle kauçuk formülasyonlarının da vulkanizasyon kinetiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu ifade edilmiştir. Ding ve Leonov (1996), NR hamurlarının kükürt vulkanizasyonunu simüle etmek için DSC ve reometre yardımıyla basitleştirilmiş kinetik bir yaklaşım önermiştir. DSC'den gelen reaksiyon ısısının, reometreden gözlemlenen çapraz bağların oluşumu açısından bir karşılığı olmadığını ve kükürt, SBR, NR gibi çoklu ekzotermik reaksiyonlara sahip sistemler için, reometre tekniğinin DSC'den daha güvenilir olduğunu belirtmişlerdir.

Başka bir çalışmada ise NR/BR harmanlarına ilişkin aktivasyon enerjisi, reçetede bulunan kükürt ve hızlandırıcı miktarı ile hızlandırıcı türü ve kürlenmeden önce benimsenecek karıştırma sıcaklığı arasında bir ilişki kurulmak istenmiştir. Kinetik veriler 150, 160, 170 ve 180°C'deki reometre verilerinden elde edilmiştir. Vulkanizasyon reaksiyonu birinci derece kinetik reaksiyon kabulü ile incelenmiştir. Kükürt miktarı sabit tutulduğunda, artan hızlandırıcı miktarı ile birlikte aktivasyon enerjisinin ayrı ayrı hem NR, hem BR, hem de NR/BR karışımları için azalma eğiliminde olduğu görülmüştür (Milani ve Milani, 2021).

Esposito ve Marzocca (2019), farklı miktarlarda radyasyona maruz kalmış silika dolgulu SBR/NR/BR harmanlarının kürlenme kinetiğini 140, 160 ve 180°C'deki reometre verileri yardımıyla incelemiştir. Isayev-Deng modelinin kürlenme kinetiğini açıklamada tatmin edici sonuçlar verdiği ve radyasyon işlemi sırasında ortaya çıkan muhtemel makro radikaller ve bunların yeniden birleşme kabiliyetlerinin özellikler için belirleyici olduğu kaydedilmiştir. Ayrıca, önceden ışınlanmış hamurların aktivasyon enerjilerinin ışınlanmamış olanlara kıyasla azalmış olduğu belirtilmiştir.

Çalışma grubumuzda gerçekleştirilen bir çalışmada ise (Karaağaç, 2017), silikon kauçuk/POSS kompozitlerinin çaprazbağlanma kinetiğini farklı POSS türleri varlığında incelemiştir. Vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesinde birinci derece kinetik modelin yetersiz olduğu, Isayev ve Deng modelinin ise regresyon katsayıları dikkate alındığında uygulanabilir olduğu belirtilmiştir. Ayrıca POSS'ların silikon kauçuğun peroksitle vulkanizasyonu reaksiyonuna eşlik ederek reaksiyon stokiyometrisini değiştirdiği

vurgulanmıştır. Çalışma grubumuz tarafından gerçekleştirilen başka bir çalışmada (Yazıcı ve diğ., 2020), OV-POSS içerikli NR/teksil kordu kompozitlerinin vulkanizasyon kinetiği incelenmiştir. CB dolgulu ve kükürt içerikli hamurların pişme kinetiğinin Isayev-Deng kinetik modeline uygunluğu değerlendirilmiştir. Veriler 150, 170 ve 190°C'deki reometre eğrilerinden türetilmiştir. Kinetik parametreler (k , n ve E_a) kaydedilmiştir. k değerinin sıcaklık ile artmakta olduğu ve artan POSS oranlarıyla birlikte reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığının azaldığı belirtilmiştir. Reaksiyon mertebesinin ise sıcaklıkla sistematik olarak azalma eğiliminde olduğu görülmüştür. Artan vulkanizasyon sıcaklığının bazı türlerin vulkanizasyonda aktif olmasını engelleyerek ilgili bileşiklerin vulkanizasyonunu etkileyebileceği ve yüksek oranlarda (8phr) OV-POSS ilavesinin reaksiyon mekanizmasını rekabetçi reaksiyonlar lehine değiştirebileceği belirtilmiştir.

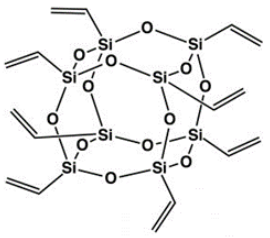
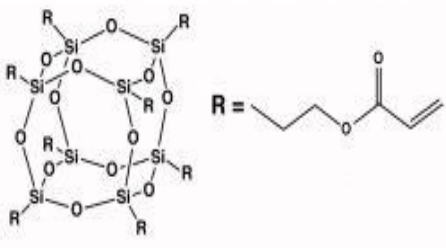
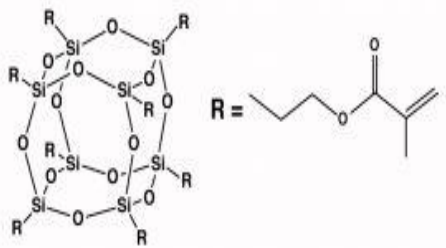
NR/POSS nanokompozitlerinin vulkanizasyon kinetiğini inceleyen başka bir çalışma da Üçtepe ve diğ. (2021) tarafından gerçekleştirilmiştir. CB dolgulu ve kükürt içerikli hamurların vulkanizasyon kinetiği MDR ve DSC yöntemleriyle incelenmiştir. Hamurlar 1, 3, 6 ve 8 phr OV-POSS içermektedir. Reometre verileri 140, 150, 160, 170, 180 ve 190°C'de ve DSC termogramları ise 25-250°C aralığında 10°C/dk ısıtma hızı ile Azot atmosferinde elde edilmiştir. Reometre verilerinin değerlendirilmesinde Isayev Deng modeli kullanılırken, DSC verileri Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Crane Kinetik Modelleri ile incelenmiştir. Reolojik analizlere dayalı olarak OV-POSS varlığında vulkanizasyon stokiyometrisinin değiştiği belirtilmiştir. DSC analizine göre, artan OV-POSS miktarının NR'ın vulkanizasyon başlangıç sıcaklığını önemli ölçüde etkilemediği, buna karşın OV-POSS varlığında vulkanizasyonun tamamlanması için gereken sürenin arttığı bulunmuştur. Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa ve Crane Modelleri için oldukça yakın aktivasyon enerjisi değerleri elde edilmiştir. MDR verileri değerlendirildiğinde, reaksiyon hız sabitinin kürlenme sıcaklığı ile birlikte arttığı, OV-POSS miktarı arttıkça reaksiyon hızının düşme eğilimi gösterdiği ve bu durumun reolojik özellikler ile iyi bir korelasyon (bağıntı) sağladığı belirtilmiştir.

4. MALZEME VE YÖNTEM

4.1. Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan doğal kauçuk SVR 3L kodlu Vietnam kökenli standart kauçuktur. Ağırlıkça maksimum %0,03 kirlilik, %0,80 uçucu madde, %0,50 kül ve %0,60 azot içermektedir. Viskozitesi, Mooney viskozitesi cinsinden 60 ± 5 'tir. Bütadien kauçuk olarak ise, Lanxess firması tarafından üretilen BUNA® CB22 kullanılmıştır. En az %96 cis 1,4 içeriğine sahip olan BR kauçuk, Neodimyum kataliz varlığında elde edilmiş olup, yağ içermemektedir. Uçucu madde içeriği en fazla %0,75 olup, Mooney viskozitesi 63'tür.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan POSS türleri ve yapıları

POSS türü	Yapısı
OV-POSS	
Akrilo-POSS	
Metakril-POSS	

Çalışma esnasında kullanılan farklı POSS türleri ve yapıları Tablo 4.1’de, POSS türlerine ilişkin özellikler ise Tablo 4.2’de verilmiştir (URL-7). POSS türevleri Hybrid Plastics Inc., ABD firmasından temin edilmiştir. Diğer malzemer Tekno Kauçuk firmasından sağlanmış olup, ticari olarak piyasada temin edilebilir niteliktedir.

Tablo 4.2. Deneysel çalışmada kullanılan POSS türlerine ilişkin özellikler

Özellikler	OV-POSS	Akrilo-POSS	Metakril-POSS
Formül	$(CH_2CH)_n(SiO_{1.5})_n$	$(C_6H_9O_2)_n(SiO_{1.5})_n$	$(C_7H_{11}O_2)_n(SiO_{1.5})_n$
Molekül ağırlığı (g/mol)	632.31	1321.75	1433.97
Görünüm	Beyaz, toz	Berrak, renksiz sıvı	Berrak, solgun sarı, viskoz
Viskozite (25°C’de)	-	22 poise	18 poise
Termal Dayanım (%5 ağırlık kaybı)	-	387°C	386°C
Çözünbildiği Çözücüler	THF, chloroform	THF, kloroform, aseton,	THF, kloroform, aseton, asetonitril, etanol
Çözünemediği Çözücüler	Metanol	Su, metanol	Su

4.2. Yöntem

4.2.1. Numunelerin Üretilmesi

4.2.1.1. Karıştırma

Karışımlar, etkin hacmi 300 cm³ olan Brabender marka dahili karıştırıcı ile hazırlanmıştır (Şekil 4.1). Karıştırma esnasında rotorun karıştırma hızı 50 rpm olup, silindir piston basıncı ise 6 bardır. Karıştırma haznesinin olası kirliliklerden arındırılması amacıyla NR/BR kökenli bir temizleme hamuru ile 5 dk boyunca ön karıştırma yapılmıştır.



Şekil 4.1. Labortuvar ölçekli dahili karıştırıcı

Balya formunda temin edilen kauçuklar karıştırma işlemi öncesi kesici aletler ve testere yardımıyla cihaz tarafından parçalanabilecek boyuta (yaklaşık 10x10x10cm) getirilmiştir. Hamur hazırlamada kullanılan reçete tasarımı phr olarak Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Hamur hazırlamada kullanılan reçete tasarımı

Bileşenler	Ref	R1	R2	R3	R4	R5
NR	80	80	80	80	80	80
BR	20	20	20	20	20	20
Stearik asit	2	2	2	2	2	2
ZnO	4	4	4	4	4	4
Vaks	2	2	2	2	2	2
Kükürt (S80)	2	2	2	2	2	2
CBS	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
TMQ	1	1	1	1	1	1
6PPD	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
POSS	-	1	3	5	7	10

Tablo 4.3 baz alınarak karışımda kullanılacak tüm malzemeler hassas terazide tartılmıştır. Uygun boyuta getirilen NR ve BR, karıştırıcının haznesine birlikte beslenmiş ve 2 dakika boyunca mastike edilmiştir. Ardından aktivatör olarak kullanılan Stearik asit ve ZnO eş zamanlı olarak sisteme beslenmiş ve 30 sn karıştırma yapılmıştır. Bu aşamadan sonra, çalışma kapsamında etkileri araştırılmak istenen POSS türleri her bir reçete için farklı oranlarda ilave edilmiş ve 30 sn karıştırma yapılmıştır. Daha sonra koruyucu sistem olarak reçeteye ilave edilen TMQ, 6PPD ve vaks banburiye beslenerek 30 sn daha karıştırma yapılmıştır. Ardından hızlandırıcı (CBS) ve kükürt eş zamanlı olarak ilave edilmiş ve 1 dakika boyunca karıştırma yapılmıştır. Elde edilen hamur, homojenizasyonu sağlamak üzere milden geçirilmiş ve pişirme sürecine kadar buzdolabında muhafaza edilmiştir.

4.2.1.2. Pişirme

Vulkanizasyon işleminin gerçekleştirilebilmesi için uygun vulkanizasyon sıcaklığı ve süresinin bilimesi gerekmektedir. Bu çalışmada, doğal kauçuk için güvenli vukanizasyon sıcaklığı olduğu bilinen 160°C tercih edilmiştir. Pişme için gerekli olan süre, hareketli kalıp reometresi (MDR) yardımıyla belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Reometre cihazı

Vulkanizasyon işlemi hidrolik preste 2mm ve 6mm'lik kalıplar ile gerçekleştirilecektir. Kalıpları doldurması gereken malzeme hacmi sırasıyla 55,2 cm³ ve 16,2 cm³'tür. Bu hacmi karşılayabilecek kütlede hamurların tartılabilmesi için karışımların yoğunluğunun belirlenmesi gerekmektedir. Bu nedenle her bir karışımın yoğunluğu Mettler Toledo marka XS204 model yoğunluk ölçer ile üçer kez önce havada ve ardından saf su içinde ölçülmüş ve ortalama yoğunluk değerleri kaydedilmiştir. Tartımlar esnasında numune yoğunluğunun sudan az olması nedeniyle yoğunluk kitindeki tümsek tartım sepeti (Şekil 4.3) kullanılmıştır.

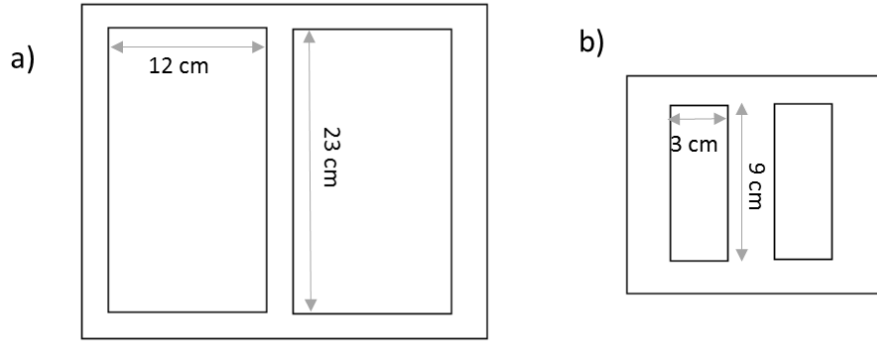


Şekil 4.3. Yoğunluk ölçmede kullanılan cihaz ve tümsek kit (URL-8)



Şekil 4.4. Vulkanizasyonda kullanılan hidrolik pres

Vulkanizasyon işlemi Yücel Makina tarafından imal edilmiş hidrolik preste (Şekil 4.4) 160°C sıcaklık ve 150 bar basınçta gerçekleştirilmiştir. 2mm ve 6mm kalınlığında iki tip kalıp kullanılmıştır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Presto kullanılan kalıplar (a) 2mm'lik kalıp, (b) 6 mm'lik kalıp ölçüleri

Örnek yüzeyinin pürüzsüz olması için kalıplar, teflon kaplı iki plaka arasına yerleştirilmiştir. Pişme süresi olarak ise, her bir hamur için daha önce reometre verilerinden elde edilen değerler dikkate alınmıştır.

4.2.2. Karakterizasyon

4.2.2.1. Döner Kalıp Reometresi

Çalışma kapsamında, hazırlanan hamurların pişme süreleri ve reolojik özelliklerinin belirlenmesi için MDR kullanılmıştır. İlave olarak tez çalışmasının ayrı bir bölümünü oluşturan vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesi için de MDR kullanılmıştır. Yaklaşık 5g hamur tartılarak poliester folyo yardımıyla reometrenin iki kalıbı arasına yerleştirilmiş ve tork-zaman grafiği kaydedilmiştir. Hamurların pişme sürelerinin ve reolojik özelliklerinin belirlenebilmesi için bu işlem 160°C'de, kinetik çalışma verisi elde etmek için ise ilave olarak 170, 180 ve 190°C sıcaklıklarda tekrarlanmıştır.

4.2.2.2. FTIR

Olası yapısal değişiklikleri belirlemek üzere, çalışma kapsamında hazırlanan tüm karışımların vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları kaydedilmiştir. Kullanılan spektrofotometre Perkin Elmer Spectrum 100 model olup, ATR donanımlıdır.

Her bir spektrum, Germanyum kristali kullanılarak, $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında, 16 kez tarama alınarak kaydedilmiştir.

4.2.2.3. TGA

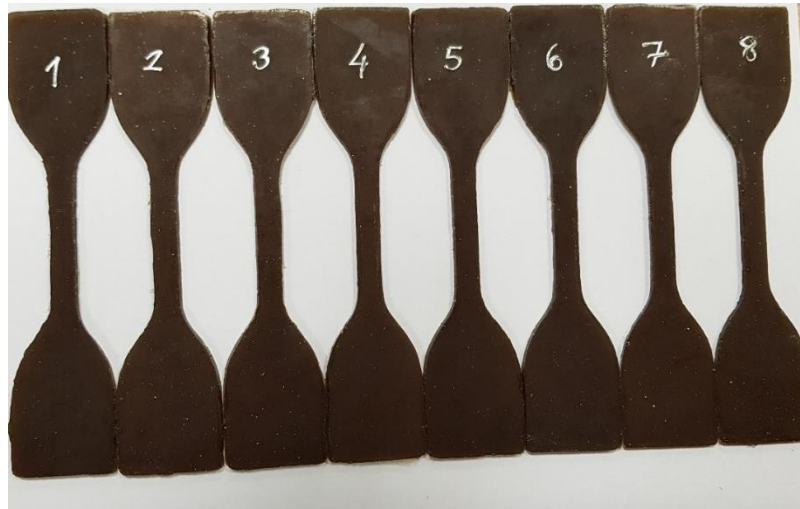
Üretilen vulkanizatların termal bozunma profilleri TGA analizi ile belirlenmiştir. Analizler, Mettler Toledo marka TGA 1 Star System cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Analiz esnasında alümina seramikten imal edilmiş ısıya dayanıklı krozeler kullanılmış olup, $10\pm 2\text{ mg}$ örnek, krozeler yardımıyla cihazın fırın bölümüne yerleştirilmiştir. Azot atmosferinde 25°C 'den 800°C 'ye kadar $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile çalışılmıştır. Her bir örnek için TGA termogramları kaydedilmiş ve ilave olarak DTGA eğrileri oluşturulmuştur.

4.2.2.4. DSC

Vulkanizasyon sıcaklığını belirlemek üzere DSC analizleri yapılmıştır. Analizler, Mettler Toledo DSC Star1 System cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. $10\pm 2\text{mg}$ vulkanize olmamış örnek $100\text{ }\mu\text{l}$ 'lik Al pan içerisine yerleştirilerek pan tabanındaki düz yüzeye yayılmıştır. Test, N_2 atmosferinde, 25°C 'den 250°C 'ye $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.5. Çekme

Çekme numuneleri, 2mm kalınlığındaki kalıpta vulkanize edilen plaklardan papyon şeklindeki metal kalıplar yardımıyla kesilerek Şekil 4.6'daki gibi elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Papyon şeklinde kesilmiş çekme testi numuneleri

Çekme işlemi için ASTM D 412 (Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension) metodu izlenmiştir. Çekme işlemi esnasında kullanılan cihaz Instron marka 3345 model olup, 500 mm/dk çekme hızı uygulanmıştır. Her bir deney seti için çekme işlemi 8 kez tekrarlanmış ve anlamlı bulunan 5 adet veri değerlendirmeye alınmıştır.

4.2.2.6. TSSR

TSSR testi için Brabender marka TSSR metre cihazı kullanılmıştır. Yaklaşık 2mm kalınlığındaki vulkanize olmuş plakalardan kesilen papyon numuneler cihazın elektrikli ısıtıcılı test haznesine yerleştirilerek izotermal ve anizotermal testler uygulanmıştır. İlk aşamada örneğe 2 saat boyunca 30°C sabit sıcaklıkta %50 gerinim uygulanmış ardından 2°C/dk ısıtma hızı ile 200°C'ye kadar ısıtma gerçekleştirilmiştir. Normalize kuvvet-zaman eğrisinin eğimi çaprazbağ yoğunluğu (CLD) değeri olarak mol/m³ cinsinden kaydedilmiştir.

4.2.2.7. Sertlik Testi

Sertlik ölçümleri, Zwick/Roell marka ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7, URL-9). Her bir reçete için 6mm kalınlığındaki plaklardan beşer ölçüm alınarak, Shore A cinsinden ortalama sertlik kaydedilmiştir. Ölçümler ASTM D 2240 standardı baz alınarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7. Sertlik ölçüm cihazı

4.2.2.8. Kalıcı Deformasyon

Kalıcı deformasyon testi için 6mm kalınlığında vulkanize olmuş plakalardan silindirik kesitler alınmıştır. Her bir reçeteden beş örnek alınarak kalıbın orta bölmesine yerleştirilmiş ve kalıp arasındaki engel ölçüsünde %25 sıkıştırma oranına denk gelecek şekilde 4,5 mm'ye Şekil 4.8'de görüldüğü gibi sıkıştırılmıştır.



Şekil 4.8. Kalıcı deformasyon analizi için hazırlanan numuneler

Sıkıştırma işlemi oda sıcaklığında 22 saat ve 70 °C sıcaklıkta 70 saat olmak üzere iki farklı koşulda tekrarlanmıştır. Örneklerin sıkıştırma işleminden önce ve sonraki kalınlıkları kaydedilmiştir.

4.2.2.9. Temas Açısı Ölçümleri

Temas açısı ölçümleri Attension Theta Lite optic temas açısı ölçüm cihazı ile yapılmıştır. NR ve BR, tetrahidrofuran içinde çözeltiden dökme yöntemi ile çözünerek pürüzsüz filmler elde edilmiştir. Toz formundaki OV-POSS, 20 MPa basınçla sıkıştırılarak yüzeyi pürüzsüz pelletler haline getirilmiştir. Viskoz sıvı formunda olan Akrilo ve Metakril POSS'lar ise çözeltiden dökme yöntemi ile toluende çözülerek pürüzsüz filmler elde edilmiştir. Oda sıcaklığında her bir örneğin üzerine yaklaşık 10 µl test sıvısı damlatılmıştır. Her bir örnek için en az 6 ölçüm ve ölçüm esnasında da saniyede 10 görüntüleme yapılmıştır.

Bu çalışmada, test sıvısı olarak literatürde sıkça kullanılan su ve diiodometan (CH_2I_2) kullanılmıştır. Suyun yüzey enerjisi 77,8mN/m olup, polar ve dispersif bileşenleri

sırasıyla 50,7mN/m ve 22,1mN/m'dir. Diiodometanın yüzey enerjisi 50,8mN/m, despersif ve polar bileşenleri 44,1 ve 6,7mN/m'dir (Xiu ve diğ, 2013; Yang ve diğ., 2007).

4.2.2.10. DMA

Dinamik mekanik analiz, Perkin Elmer Pyris Diamond DMA cihazında gerçekleştirilmiş olup, cihaz kısıtlamaları doğrultusunda $2 \times 7 \times 10 \text{ mm}^3$ boyutlarında vulkanize numuneler kullanılmıştır. Analizler gerilme modunda, -120°C ile 50°C arasında, 3°C/dk ısıtma hızı ve 1 Hz frekansta gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.11. SEM

Çekme numunelerinin kırılma yüzeylerinden alınan örnekler, iletken ince bir altın tabaka ile kaplandıktan sonra Quanta 400F Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. POSS'ların kauçuk matris içindeki dağılımını belirlemek ve doğrulamak için Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS) ve Si haritalama analizi gerçekleştirilmiştir.

4.2.2.12. Kür Kinetiği

Çalışmanın bu bölümünde öncelikle kinetik verilerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle her bir hamur için dört farklı sıcaklıkta (160 , 170 , 180 ve 190°C) reometre eğrileri elde edilmiştir.

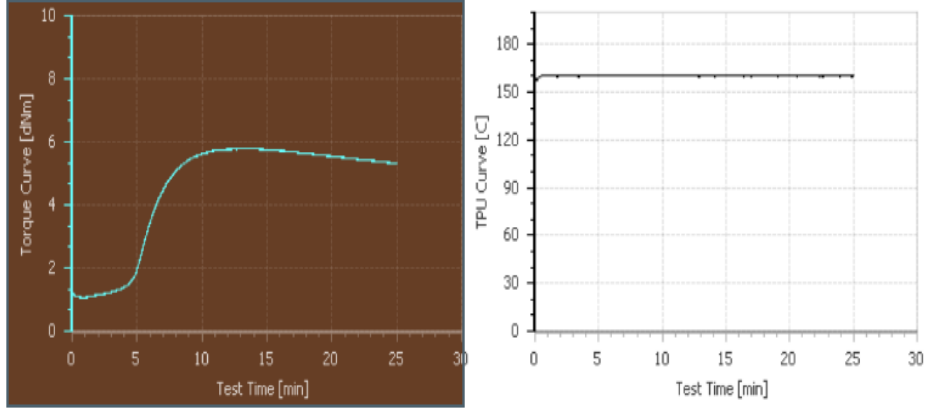
Reometre tarafından üretilen tork-zaman grafikleri üzerindeki x-y verileri Digit programı kullanılarak belirlenmiştir. Reometre eğrileri öncelikle resim formatında kaydedilerek Digit programı içinde yeni bir dosya olarak açılmıştır. Digit ekranı üzerinde sırasıyla grafiğin orjin, apsis ve ordinatları işaretlenmiştir. Digit ekranının sol bölümünde bulunan büyütülmüş grafik üzerindeki noktalar hassas bir şekilde işaretlenerek x-y koordinat verilerinin kaydedilmesi sağlanmıştır (Şekil 4.9-Şekil 4.15).

Tork-zaman verileri ve reometre eğrisinden elde edilen minimum tork değeri (ML) kullanılarak her bir t anına karşılık gelen çaprazbağlanma oranı (α) belirlenmiştir. Zaman ve çaprazbağlanma oranı verileri Origin programındaki çalışma sayfasında sırasıyla x ve y eksenine karşılık gelen değerler olarak tanımlanmış ve x-y nokta çiftlerini temsil eden grafik çizdirilmiştir.

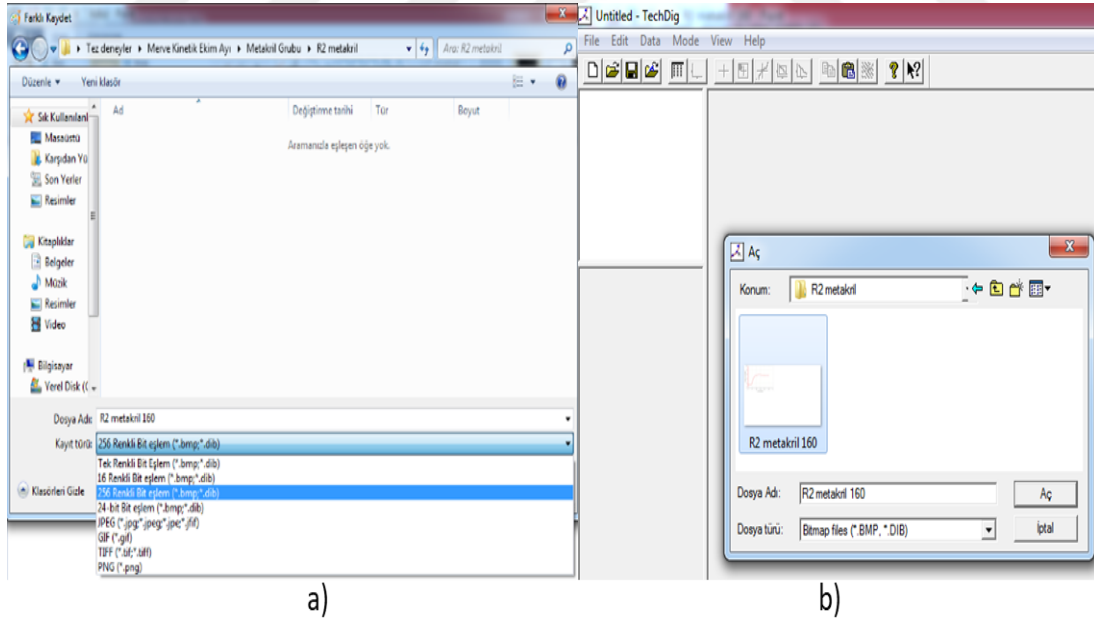
Datapoints

Time@MaxRate	5.31 min	tanD@ML	0.63 []
tanD@MH	0.01 []	S"@ML	0.66 dNm
S"@MH	0.07 dNm	ML	1.06 dNm
MH - ML	4.76 dNm	MH	5.81 dNm
Max Rate	1.64 dNm/min	Final Torque	5.31 dNm
TS1 dNm	5.06 min	T10	4.47 min
T50	5.99 min	T90	8.67 min
TS2:dNm	5.72 min		

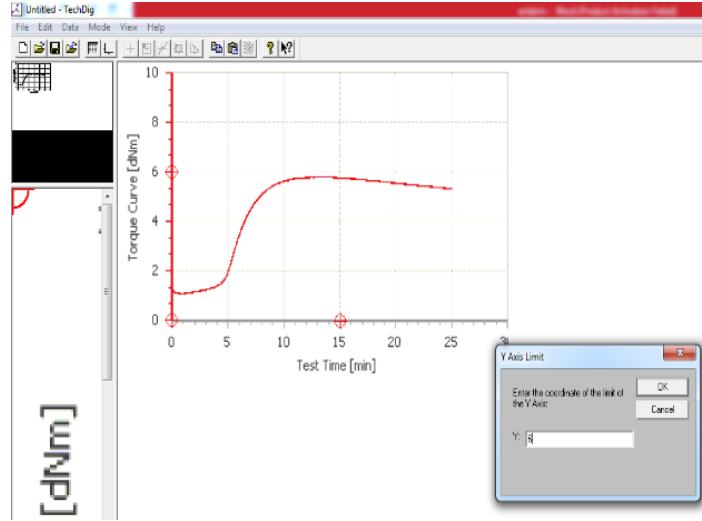
Charts



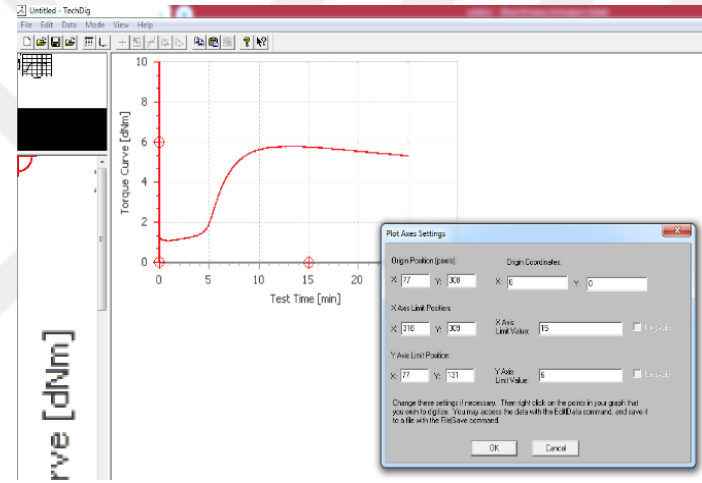
Şekil 4.9. Örnek reometre verileri



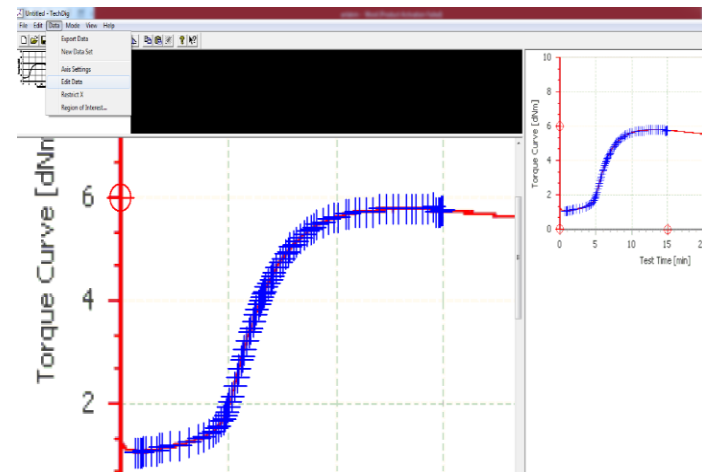
Şekil 4.10 (a) Reometre eğrisinin uygun resim formatına getirilmesi ve (b) Digit içinde oluşturulan resim dosyasının açılması



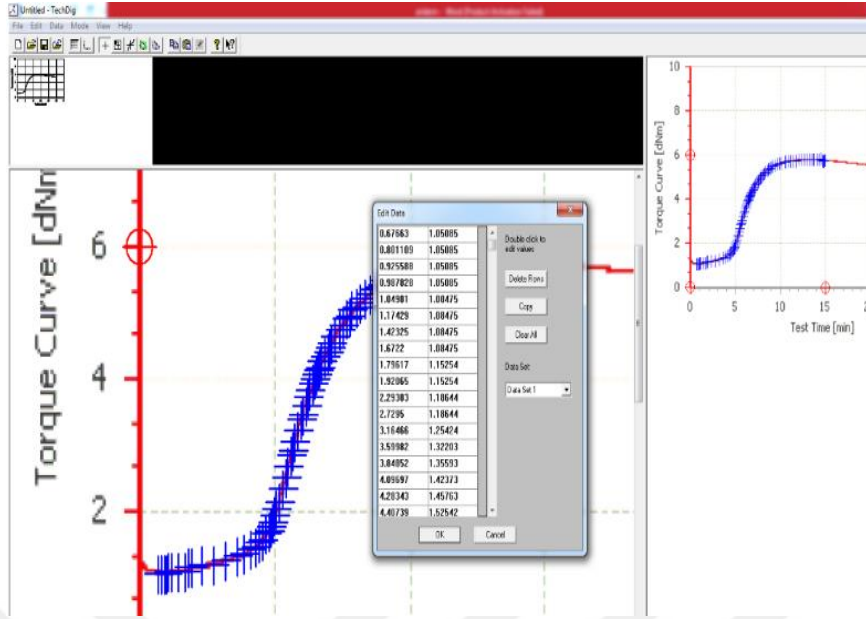
Şekil 4.11. Reometre eğrisi üzerinde 0 noktası, apsisi ve ordinatların işaretlenmesi



Şekil 4.12. Digit programı üzerinde çalışma alanlarının belirlenmesi



Şekil 4.13. Veri noktalarının işaretlenmesi



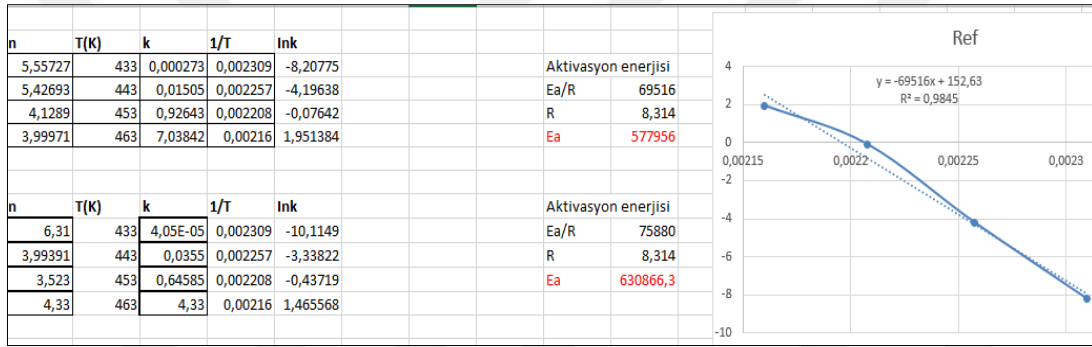
Şekil 4.14. İşaretlenen veri noktalarının görüntülenmesi

	A	B	C	D
1	t	MT	Alfa (α)	
2	0,67663	1,06	0	
3	1,04981	1,08475	0,0052	
4	1,79617	1,15254	0,019441	
5	2,29383	1,18644	0,026563	
6	3,16466	1,25424	0,040807	
7	3,59982	1,32203	0,055048	
8	3,84852	1,35593	0,06217	
9	4,09697	1,42373	0,076414	
10	4,28343	1,45763	0,083536	
11	4,40739	1,52542	0,097777	
12	4,53161	1,55932	0,104899	
13	4,65531	1,66102	0,126265	
14	4,77954	1,69492	0,133387	
15	4,84126	1,76271	0,147628	

Şekil 4.15. Tork- zaman verilerinden elde edilen dönüşüm değerleri

Hem birinci derece kinetik model yaklaşımında, hem de Isayev ve Deng'in n. Derece model yaklaşımında bu aşamada elde edilen α -t verileri kullanılmıştır. Birinci derece kinetik model için α -t verileri Eşitlik (2.6) ve Eşitlik (2.7)'ye göre uyarlanmıştır. Isayev ve Deng'in n.derece kinetik modeli için Eşitlik (2.14) dikkate alınmıştır. Bu amaçla izlenen yöntem şu şekilde özetlenebilir: Origin programı araç çubuğunda yer alan “analiz, eğri uydurma (fitting), doğrusal olmayan eğri uydurma (nonlinear curve fitting)” alt

sekmeleri izlenerek uyumluluğu incelenecek olan modele ait parametreler (k, n, ts) ve Eşitlik (2.14) oluşturulan diyalog ekranında tanımlanmıştır. Yapılacak iterasyonlar için başlangıç değeri olarak ts girilmiş, k ve n sabit tutulmuştur. Bu şekilde ardışık iterasyonlarla elde edilen k ve n değerleri belirlenmiştir. Bu işlem her bir hamur için dört farklı sıcaktaki tork zaman verilerinden hareketle tekrarlanmıştır. Her bir işlemde, k, n ve modeli sağlama oranı (R^2) kaydedilmiştir. Aktivasyon enerjisi (E_a) ise Arrhenius denkleminde hareketle elde edilmiştir. Denklik doğrusallaştırılmak üzere eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınarak $1/T-\ln(k)$ grafikleri çizdirilmiştir. Grafiğin eğimi $-E_a/R$ değerini vermektedir. Buradan R değerinin yerine konması ile her bir hamurun kürlenmesi için gerekli Aktivasyon enerjisi değeri Şekil 4.16'daki gibi hesaplanmıştır.



Şekil 4.16. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Reolojik Özellikler

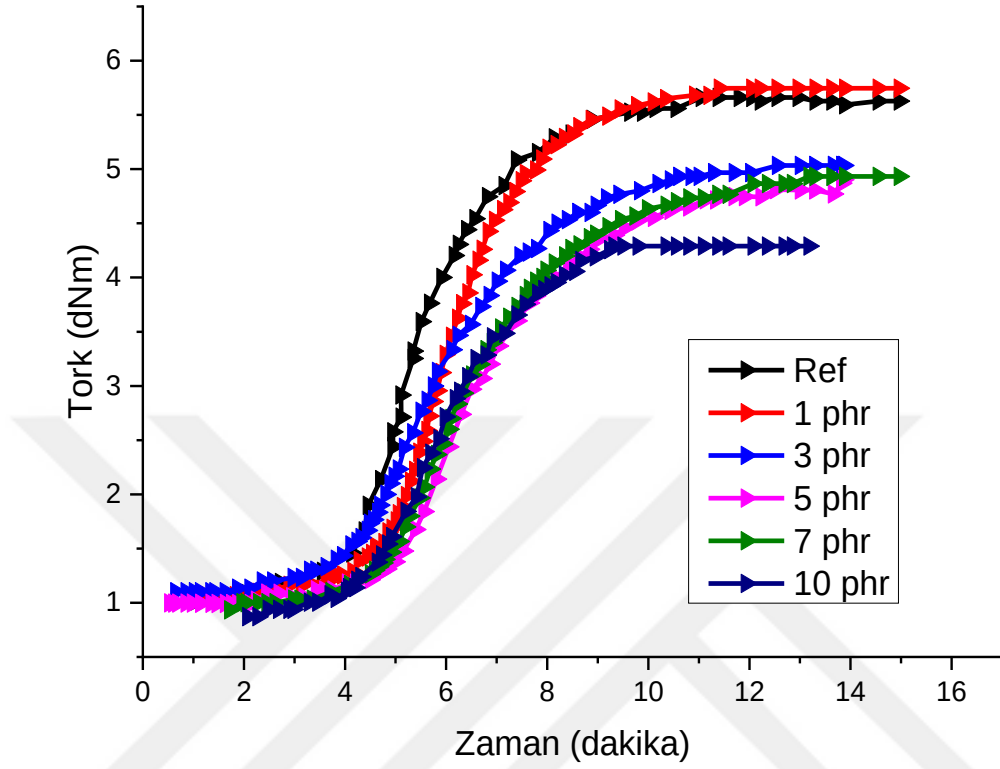
Tüm hamurlar için 160°C’de elde edilen reometre eğrilerini temsil eden önemli reolojik özellikler ML, MH, ts2, t90, MH-ML (pişme genliği) ve Pişme hız indisi (CRI- Cure Rate İndeksi) olarak belirlenmiş ve Tablo 5.1, Tablo 5.2 ve Tablo 5.3’te verilmiştir. Ayrıca tüm hamurlar sisteme eklenen POSS türüne göre gruplandırılarak reometre eğrileri Şekil 5.1, Şekil 5.2 ve Şekil 5.3 ’te sunulmuştur.

Tablo 5.1. OV-POSS içeren hamurların reolojik özellikleri

Hamur kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	ts2 (dk)	t90 (dk)	MH-ML (dNm)	Pişme hız indisi
Referans	0,99±0,02	5,78±0,21	5,15±0,08	7,72±0,22	4,80±0,24	38,97±2,14
1phr-OV	1,02±0,01	5,81±0,10	5,69±0,21	8,29±0,04	4,79±0,09	38,58±3,87
3 phr-OV	1,03±0,01	5,13±0,17	5,83±0,04	8,85±0,02	4,10±0,18	33,12±0,78
5phr-OV	0,97±0,01	4,86±0,06	6,78±0,30	9,95±0,35	3,88±0,07	31,60±0,50
7phr-OV	0,93±0,01	4,76±0,21	6,62±0,44	9,95±0,80	3,83±0,20	30,25±3,28
10phr-OV	0,85±0,01	4,58±0,04	6,22±0,06	9,56±0,40	3,73±0,03	30,09±3,05

Tablo 5.1 incelendiğinde, ML değerinin artan OV-POSS oranı ile birlikte önemli miktarda değişmediği, ancak MH değerinde meydana gelen azalmaya bağlı olarak pişme genliğinde bir düşüş meydana geldiği görülmektedir. MH ve ML arasındaki farkı temsil eden pişme genliği, aynı zamanda çaprazbağ yoğunluğuna da işaret etmektedir. Bu nedenle, artan OV-POSS yüklemesi ile birlikte çaprazbağ yoğunluğunda bir azalma meydana gelmesi öngörülmektedir. Diğer yandan pişme hız indisi verileri incelendiğinde artan OV-POSS ilavesi ile birlikte pişme hız indisinin azalmakta olduğu görülmüştür. Pişme hız indisi, vulkanizasyon hızının bir ölçüsü olup, optimum pişme süresi (t90) ile ön pişme süresi (ts2) arasındaki farka dayanmaktadır. Dolayısıyla artan OV-POSS oranı ile birlikte vulkanizasyon hızının azalmakta olduğu ve t90 değerinden hareketle vulkanizasyonun daha geç gerçekleşmekte olduğu söylenebilir. Referansa kıyasla daha

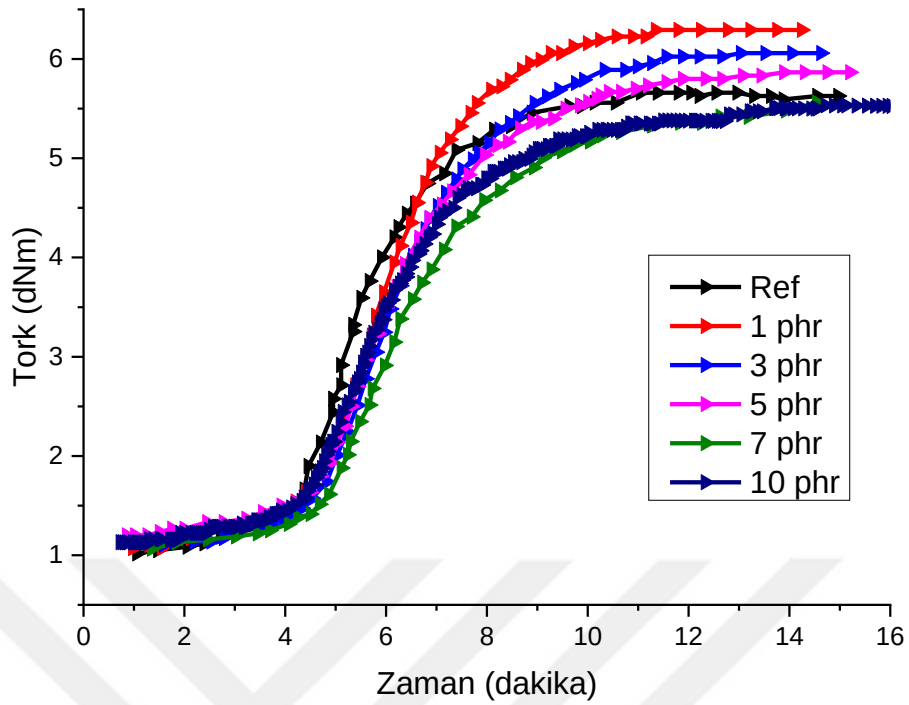
yüksek ts2 değerlerinin elde edilmiş olması da OV-POSS ilavesinin ön pişme (scorch) güvenliğini arttırabileceğini göstermektedir (Darwish ve ark, 2005).



Şekil 5.1. OV-POSS içeren örnekler için elde edilen reometre eğrisi

Tablo 5.2. Akrilo-POSS içeren hamurların reolojik özellikleri

Hamur kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	ts2 (dk)	t90 (dk)	MH-ML (dNm)	Pişme hız indisi
Referans	0,99±0,02	5,78±0,21	5,15±0,08	7,72±0,22	4,80±0,24	38,97±2,14
1phr-A-POSS	1,06±0,01	6,32±0,02	5,56±0,05	8,33±0,10	5,24±0,01	36,04±0,04
3phr-A-POSS	1,08±0,01	5,87±0,30	5,91±0,17	9,01±0,05	4,79±0,30	32,33±1,26
5phr-A-POSS	1,18±0,01	5,88±0,02	5,73±0,04	9,04±0,07	4,69±0,04	30,21±0,26
7phr-A-POSS	1,03±0,01	5,65±0,13	6,02±0,05	9,56±0,06	4,62±0,12	28,26±0,90
10phr-A-POSS	1,08±0,01	5,50±0,18	5,80±0,25	9,62±0,25	4,42±0,17	26,18±0,01

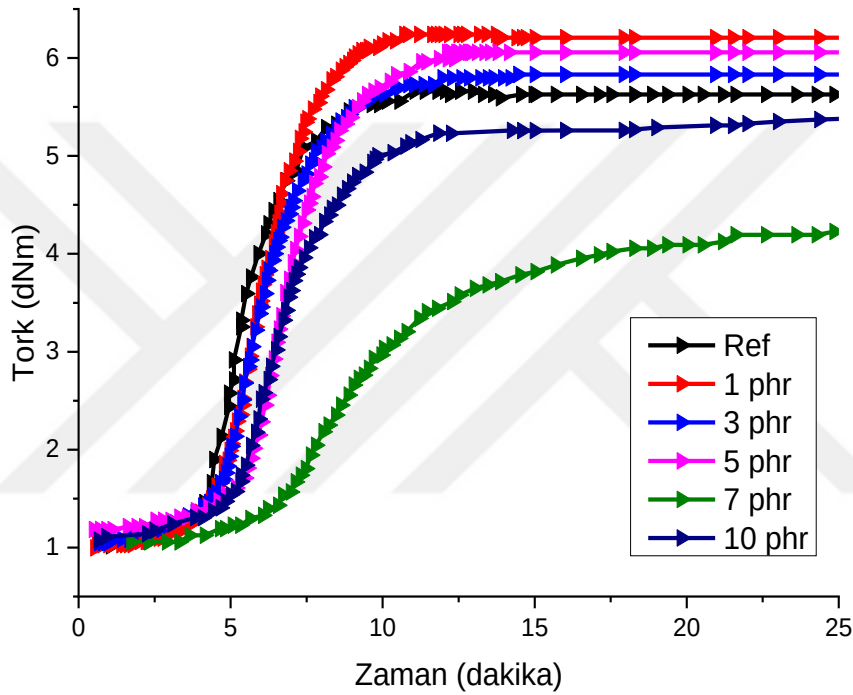


Şekil 5.2. Akrilo-POSS içeren örnekler için elde edilen reometre eğrisi

Tablo 5.2 incelendiğinde, 1 phr A-POSS ilavesi ile pişme genliğinde %9'un üzerinde bir artış meydana geldiği, ancak daha yüksek yükleme oranlarında POSS ilavesi ile hamurların pişme genliğinde ve pişme hız indisinde sistematik bir azalma olduğu görülmektedir. t_{90} değerinde meydana gelen artış ve pişme hız indisinin azalması vulkanizasyonun daha yavaş gerçekleşmekte olduğunun bir göstergesidir. Diğer yandan pişme genliğindeki sistematik düşüş de azalan çaprazbağ yoğunluğuna işaret etmektedir. Tüm hamurlar için elde edilen ts_2 değerinin referansa kıyasla daha yüksek olması, Akrilo-POSS ilavesi ile hamurda ön pişme (scorch) güvenliğinin geliştirilebileceğini düşündürmektedir. Viskoziteyi temsil eden ML değerinde önemli bir farklılık olmaması hamurların işlenebilirliğinde kayda değer bir değişiklik olmadığını göstermektedir.

Tablo 5.3, Metakril-POSS içeren hamurların reolojik özelliklerini özetlemektedir. ML değerinde Metakril-POSS ilavesi ile önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. MH değeri ise POSS ilavesiyle azalan bir trend izlemektedir. Tüm karışımların ts_2 değeri referansa kıyasla daha yüksektir ve diğer POSS türlerinde olduğu gibi bu durumun scorch güvenliğini arttırmaya katkı sağlayabileceği düşünülmektedir. Metakril POSS ilavesi ile artma eğiliminde olan t_{90} değeri, bu POSS türünün de diğerlerinde olduğu gibi vulkanizasyonu geciktirdiğini göstermektedir. 1 phr Metakril-POSS ilavesi, pişme

genliğinde %10'luk bir artışa neden olmuştur. Ancak daha yüksek oranlarda POSS ilavesi hamurların pişme genliğinde ve pişme hız indisinde referansa kıyasla azalmaya neden olmuştur. Özellikle 7 phr Metakril POSS ilavesi ile çaprazbağ yoğunluğunda önemli miktarda düşüş meydana geldiği görülmektedir. 7 phr'ın üzerinde yapılan ilavelerde ise çaprazbağ yoğunluğunun referanstan düşük olmakla birlikte bir miktar artış gösterdiği görülmektedir. Bu durumun vulkanizasyonda aktif rol alan türler arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.3. Metakril-POSS içeren örnekler için elde edilen reometre eğrisi

Reometre verileri değerlendirildiğinde özetle, her üç POSS türünün de pişme hız indisini ve pişme genliğini sistematik olarak azaltması, POSS türlerinin vulkanizasyona dahil olarak vulkanizasyonu geciktirdiği, vulkanizasyon hızını yavaşlattığı ve çaprazbağ yoğunluğunun azalmasına neden olduğunu düşündürmektedir. Etkileşim içinde olması beklenen NR-kükürt, BR-kükürt sistemlerine ilave olarak POSS-kükürt, NR-POSS, BR-POSS sistemlerinin ve/veya bunların tekrarlayan farklı kombinasyonlarının meydana gelebileceği düşünülmektedir. Olası reaksiyon mekanizması reolojik veriler de dikkate alınarak Bölüm 5.12'de detaylı olarak ele alınmıştır.

Tablo 5.3. Metakril-POSS içeren hamurların reolojik özellikleri

Hamur kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	ts2 (dk)	t90 (dk)	MH-ML (dNm)	Pişme hız indisi
Referans	0,99±0,02	5,78±0,21	5,15±0,08	7,72±0,22	4,80±0,24	38,97±2,14
1phr-M-POSS	0,99±0,03	6,04±0,49	5,68±0,26	8,27±0,52	5,28±0,44	38,61±2,46
3phr-M-POSS	1,06±0,01	5,66±0,22	5,80±0,11	8,81±0,19	4,60±0,23	33,29±0,86
5phr-M-POSS	1,14±0,01	5,92±0,22	6,66±0,20	9,51±0,23	4,77±0,22	35,15±0,26
7phr-M-POSS	1,05±0,01	4,03±0,30	11,09±1,32	16,84±0,53	3,00±0,30	17,56±2,42
10phr-M-POSS	1,02±0,01	5,34±0,06	6,50±0,03	9,91±0,15	4,28±0,01	29,39±1,04

5.2. Yoğunluk Ölçümleri

Farklı oranlarda OV-POSS, Akrilo-POSS ve Metakril-POSS içeren her bir vulkanizat için üç kez yoğunluk ölçümü yapılmış ve ortalama yoğunluk değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir.

Tablo 5.4'e göre, artan OV-POSS oranıyla birlikte vulkanizatların yoğunluk değerinin artmakta olduğu görülmüştür. Toz formunda hamura eklenen OV-POSS, beklendiği gibi yoğunluk değerini arttırmıştır.

1 phr'lık Akrilo POSS ve Metakril POSS ilavesi ile referansa kıyasla daha düşük yoğunluklu vulkanizatlar elde edilmiştir. Bu durumun akışkan fazlı olan her iki POSS türü için de seyrelme etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak artan Akrilo ve Metakril POSS miktarı ile yoğunluğun artmakta olduğu görülmüştür.

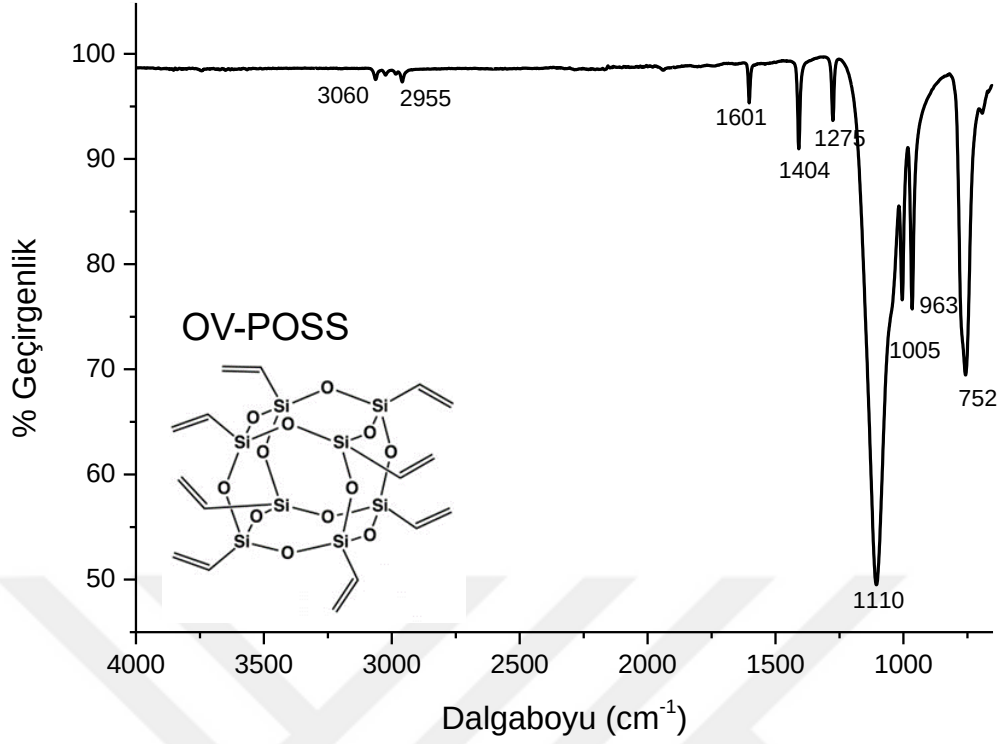
Yoğunluk verileri, uygun miktarda hamurun tartılarak, kalıplara konması için kullanılmıştır. Tüm hamurlar için POSS miktarına paralel olarak artan yoğunluk değerleri, FTIR verileriyle birlikte değerlendirildiğinde aynı zamanda POSS'ların NR/BR matrise başarılı bir şekilde yüklenmiş olduğuna da işaret etmektedir.

Tablo 5.4. POSS yüklü vulkanizatların yoğunluk değerleri

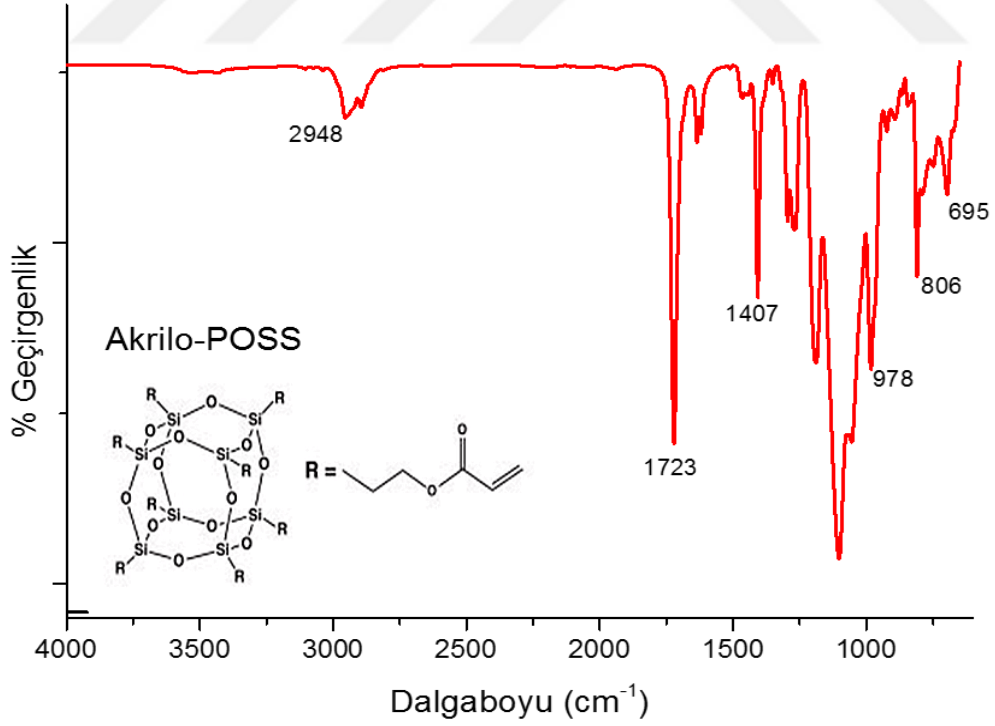
Karışım Kodu	Yoğunluk (g/cm ³)
Referans	0,935
1phr OV-POSS	0,940
3 phr OV-POSS	0,941
5 phr OV-POSS	0,949
7 phr OV-POSS	0,950
10 phrOV-POSS	0,955
1 phr Akrilo-POSS	0,926
3 phr Akrilo-POSS	0,936
5 phr Akrilo-POSS	0,939
7 phr Akrilo-POSS	0,951
10 phr Akrilo-POSS	0,952
R1 Metakril-POSS	0,923
R2 Metakril-POSS	0,937
R3 Metakril-POSS	0,941
R4 Metakril-POSS	0,950
R5 Metakril-POSS	0,953

5.3. FTIR Analizi

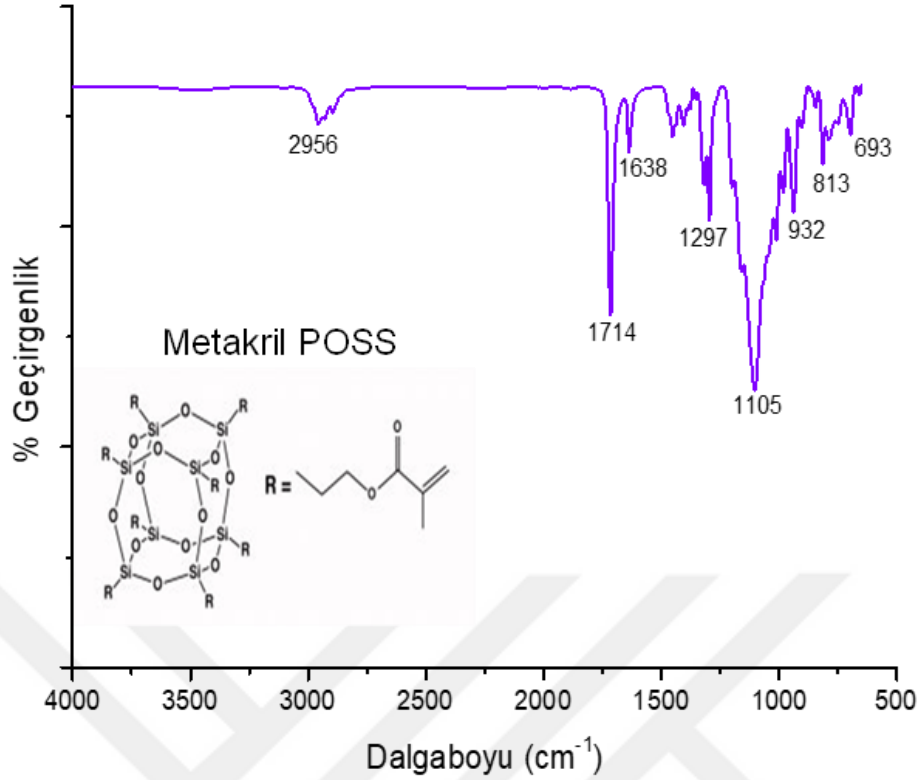
NR/BR temelli hamurlarda POSS ilavesi ile meydana gelebilecek olası yapısal değişiklikler FTIR analizi ile incelenmiştir. Bu amaçla kullanılan POSS türleri, hazırlanan hamurlar, vulkanizatlar ve referans karışım için FTIR spektrumları kaydedilmiştir. Ayrıca POSS ilavesinin vulkanizasyona olan olası etkileri de FTIR bulguları ile değerlendirilmiştir. Kullanılan POSS türlerine ilişkin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmiştir. Her bir POSS türü için spektrumlarda gözlenen pikler ve titreşim türleri ise Tablo 5.5’te açıklanmıştır.



Şekil 5.4. OV-POSS FTIR spektrumu



Şekil 5.5. Akrilo-POSS FTIR spektrum



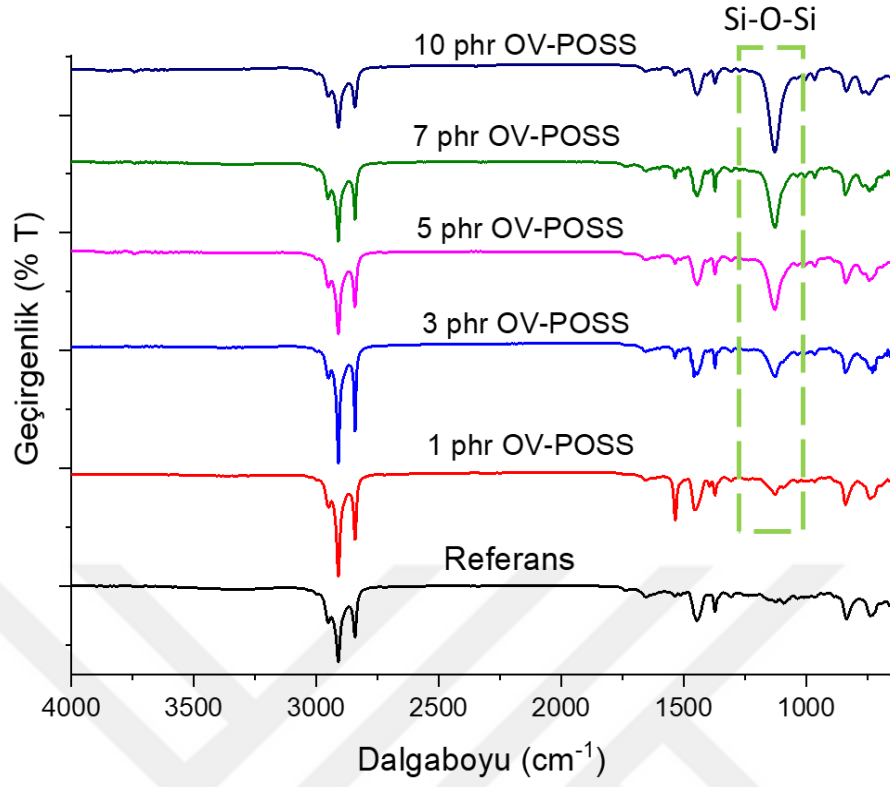
Şekil 5.6. Metakril-POSS FTIR spektrumu

Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6 incelendiğinde, tüm POSS türlerinin Si-O-Si kafes yapısını temsil eden 1100 cm^{-1} civarında karakteristik pikler verdiği görülmektedir. Tablo 5.5'te ise OV-POSS, Metakril-POSS ve Akrilo-POSS spektrumlarında görülen pikler detaylı olarak incelenmiştir.

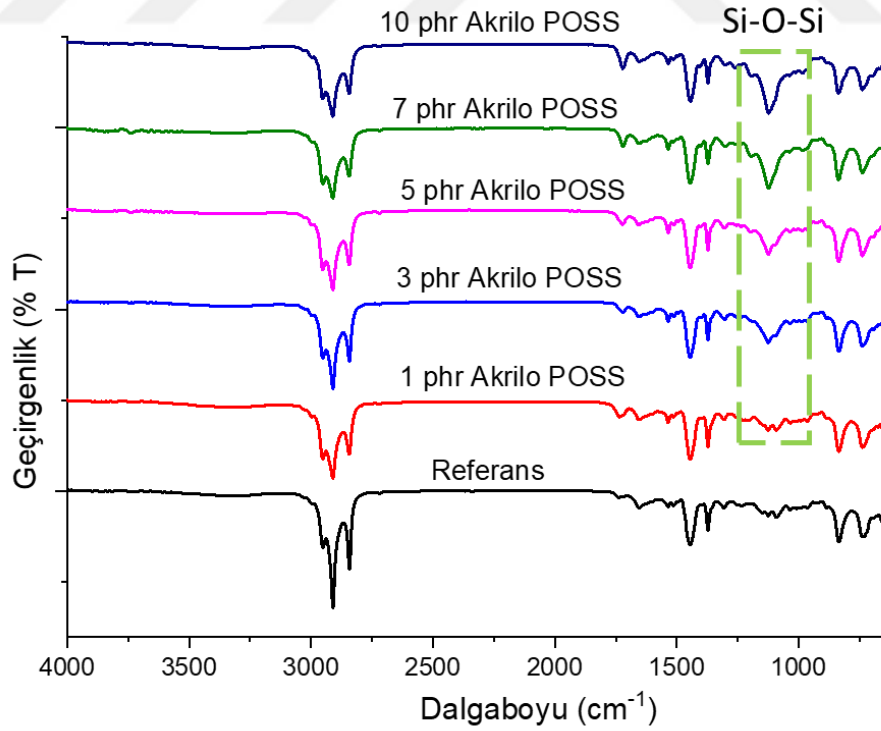
OV-POSS yüklü vulkanizatlara ilişkin FTIR spektrumu Şekil 5.7'de, Akrilo- POSS yüklü vulkanizatlara ilişkin FTIR spektrumu Şekil 5.8'de, Metakril-POSS yüklü vulkanizatlara ilişkin FTIR spektrumu ise Şekil 5.9'da verilmiştir. Buna göre, silseskuioksan kafes yapısını temsil eden 1100 cm^{-1} civarındaki Si-O-Si gerilme titreşimi piklerinin şiddetinin artan POSS miktarı ile birlikte tüm harmanlar için arttığı görülmektedir. Bu durum aynı zamanda POSS türevlerinin matrise başarılı bir şekilde yüklendiğini göstermektedir. İlave olarak, Metakril-POSS yüklü vulkanizatlarda artan POSS miktarı ile birlikte 1720 cm^{-1} civarındaki metakril grubu temsil eden karbonil piklerinin de belirgin hale geldiği Şekil 5.9'da görülmektedir.

Tablo 5.5. Farklı POSS türleri için gözlenen karakteristik pikler

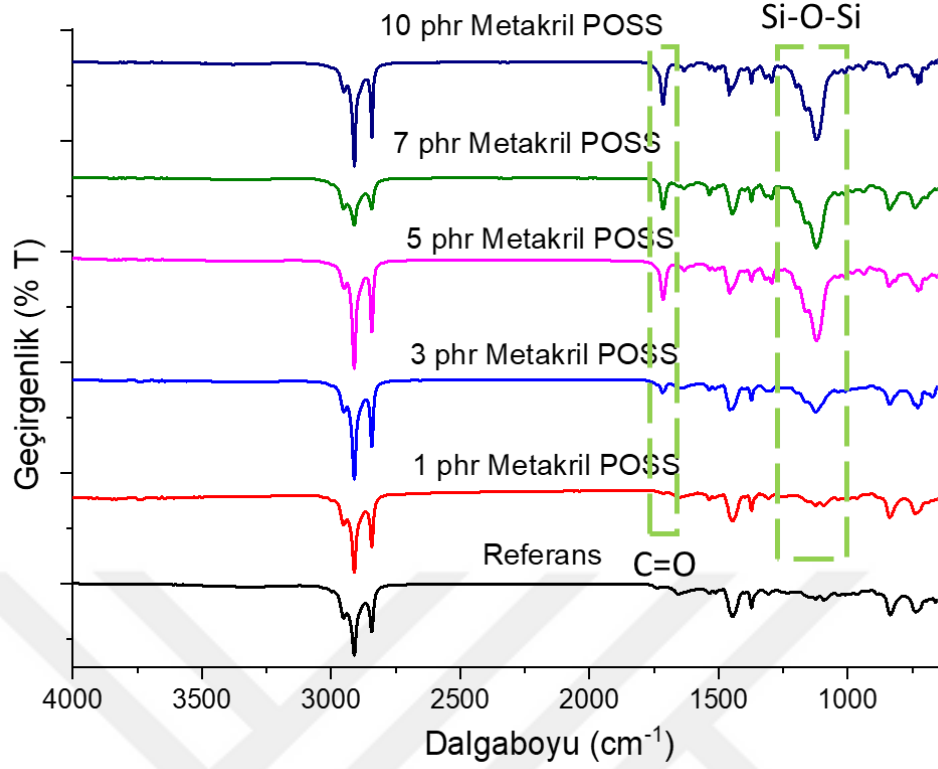
Örnek	Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Titreşim türü	Referans
OV- POSS	1601	CH=CH vinil esneme titreşimi	Penso ve diğ., 2015
	1404	C-H eğilme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	1275	O-H eğilme titreşimi ve Si-C esneme titreşimi,	Tegou ve diğ., 2004
		C-H sallanma titreşimi	Şirin, 2016.
	1110, 1005	Si-O-Si asimetrik esneme titreşimi	Penso ve diğ., 2004
	963	O-H düzlem dışı dönme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	752	Si-C ve Si-O-Si esneme titreşimleri	Kugarajah ve Dharmalingam, 2020
Akrilo- POSS	1723	C=O esneme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	1407	C-H eğilme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	1096	Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimi	Penso ve diğ., 2015
	978	O-H düzlem dışı dönme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	806	Si-O-Si esneme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	695	Si-O-Si esneme titreşimi	Kugarajah ve Dharmalingam, 2020
Metakril- POSS	1714	C=O esneme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	1638	CH=CH vinil esneme titreşimi	Penso ve diğ., 2015
	1297	O-H eğilme titreşimi ve Si-C esneme titreşimi,	Tegou ve diğ., 2004
		CH sallanma titreşimi	Şirin, 2017.
	1105	Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimi	Penso ve diğ. 2015
	932	O-H düzlem dışı dönme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	813	Si-O-Si esneme titreşimi	Tegou ve diğ., 2004
	693	Si-O-Si esneme titreşimi	Kugarajah ve Dharmalingam, 2020



Şekil 5.7. OV-POSS ilave edilmiş vukanizatlara ilişkin FTIR spektrumları

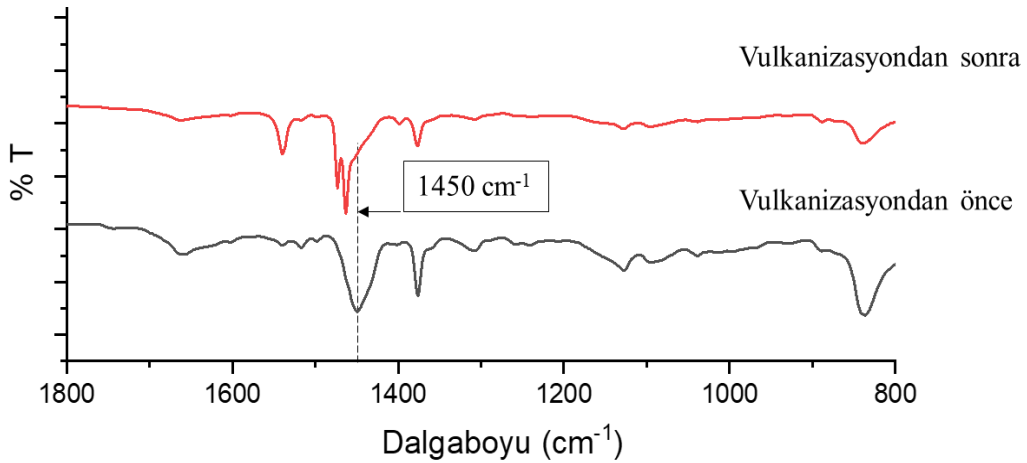


Şekil 5.8. Akrilo POSS ilave edilmiş vukanizatlara ilişkin FTIR spektrumları



Şekil 5.9. Metakril POSS ilave edilmiş vukanizatlara ilişkin FTIR spektrumları

POSS ilavesinin vulkanizasyon sürecine etkisini incelemekten önce, vulkanizasyondaki temel değişiklikleri belirleyebilmek için POSS içermeyen referans karışımın pişme öncesi ve sonrası FTIR spektrumları kaydedilmiştir. Şekil 5.10'dan da görülebileceği gibi 1450 cm^{-1} civarındaki CH eğilme titreşimine ait pik, $1465\text{--}1470$ bölgesine kayarak sırasıyla CH_2 ve CH_3 titreşimleri oluşturmuştur (URL-10).



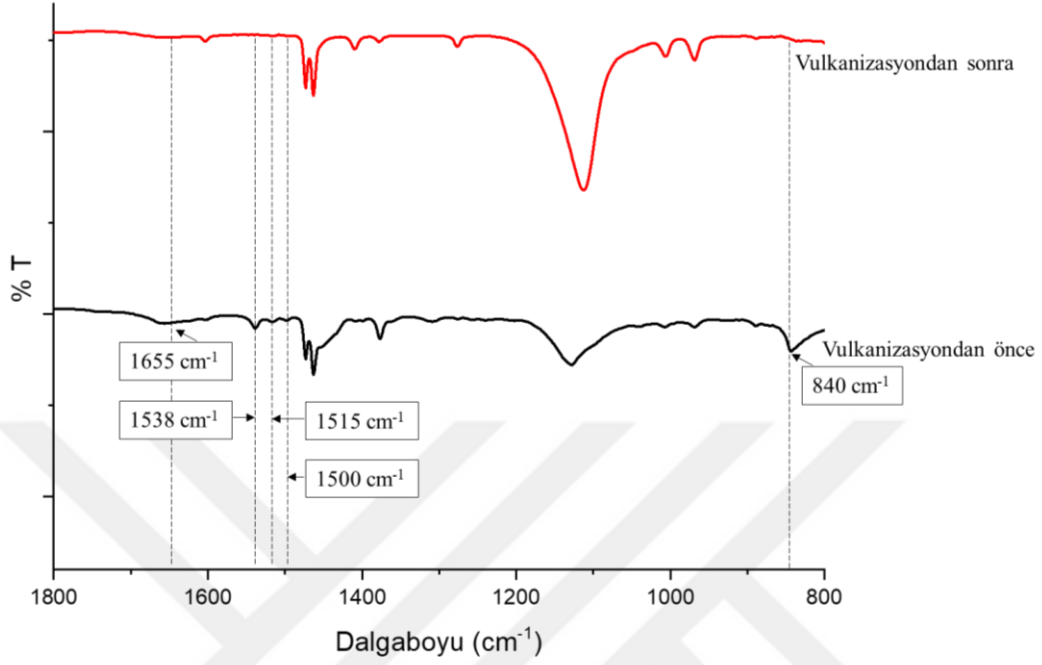
Şekil 5.10. Referans karışımın vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

POSS ilavesinin pişme sürecindeki rolünü gözlemek için 10 phr POSS içeren harmanların vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları kaydedilmiştir.

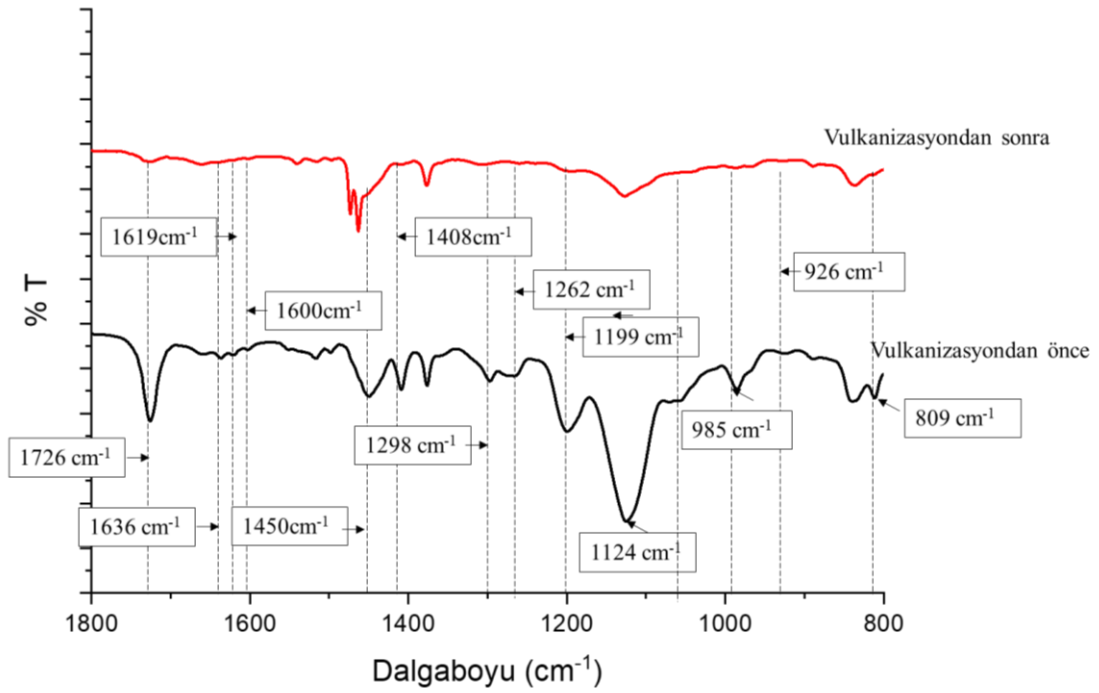
OV-POSS içeren örneğe ilişkin kıyaslama Şekil 5.11’de sunulmuştur. 10 phr OV-POSS içeren vulkanize olmamış örnekte bulunan 1650 cm^{-1} civarındaki C-H ve C=C esneme titreşimine ait olduğu değerlendirilen pik (Chen ve diğ., 2013) vulkanize olmuş örneklerde görülmemektedir. Benzer şekilde C=C esneme titreşimlerine karşılık gelen 1501 , 1515 , 1538 cm^{-1} civarındaki piklerin (Chen ve diğ., 2013) ve 840 cm^{-1} civarındaki C=C eğilme titreşimlerine bağlı piklerin (Chen ve diğ., 2013) de vulkanizasyondan sonra kaybolduğu görülmektedir. Bu nedenle OV-POSS moleküllerinin vinil grubu üzerindeki C=C bağlarının açılarak kükürt ile vulkanizasyon reaksiyonuna katıldığı düşünülmektedir. Olası reaksiyon mekanizasına Bölüm 5.12’de değinilmiştir. Diğer yandan POSS kafes yapısındaki Si-O-Si birimlerini temsil eden 1100 cm^{-1} civarındaki piklerin vulkanize olmamış örnekte 1129 cm^{-1} ’de görülmekte iken vulkanizasyon sonrası 1111 cm^{-1} ’ye kaymış olduğu belirlenmiştir. Moleküller arasındaki etkileşimlerin değişmesi ile spektrumlarda frekans kaymaları ya da farklı bantların ortaya çıkabileceği bilinmektedir. (Turhan, 2008). Buradan hareketle OV-POSS nanoparçacıklarının C=C bağlarının açılması yoluyla vulkanizasyon reaksiyonua katıldığı ve yapıyı değiştirdiği şeklinde yorumlanmaktadır.

Akrilo POSS içeren örnekler için vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları Şekil 5.12’de verilmiştir. Buna göre, vulkanizasyon sonrasında 1720 cm^{-1} civarındaki karbonil yapıya işaret eden pik derinliğinin önemli ölçüde azalmış olduğu, 1636 , 1619 ve 1600 cm^{-1} civarındaki CH=CH esneme titreşimine ait piklerin ise vulkanizasyon sonrası gözlenmediği görülmektedir. 1450 ve 1408 cm^{-1} civarında gözlenen C-H eğilme titreşimine ait pikin yok olması referans örnekte de gözlendiğinden POSS ilavesi ile ilişkilendirilmemiştir. 1298 ve 1262 cm^{-1} civarındaki CH sallanma titreşimine ait piklerin yok olduğu, 985 ve 926 cm^{-1} civarındaki OH düzlem dışı dönme piklerinin de vulkanizasyon sonrası gözlenmediği görülmektedir. İlave olarak, kafes yapıya işaret eden 809 cm^{-1} civarındaki Si-O-Si esneme titreşiminin de vulkanizasyon sonrasında muhtemel bir pik kayması veya baskılanma nedeniyle gözlenmediği düşünülmektedir. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası değişiklikler değerlendirildiğinde, Akrilo POSS’un C=C

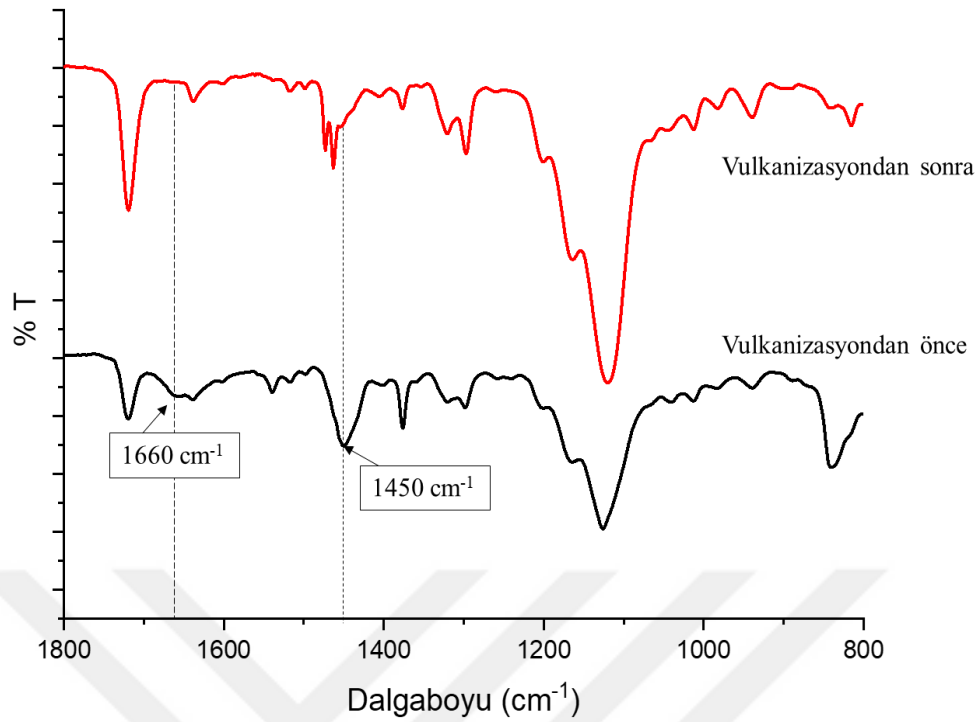
ve/veya C-H bağlarında meydana gelen deformasyonlar nedeniyle vulkanizasyon mekanizmasına dahil olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.11. 10 phr OV-POSS içeren örneklerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 5.12. 10 phr Akrilo-POSS içeren örneklerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

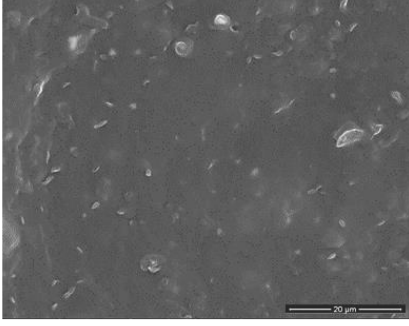
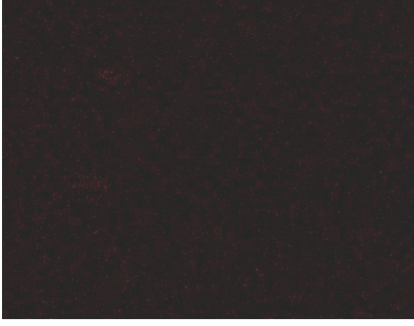
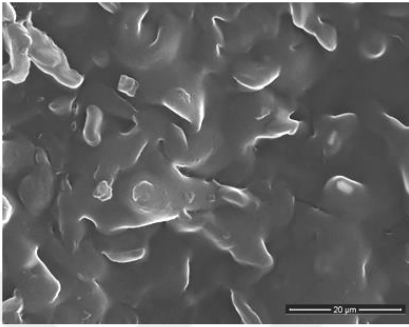
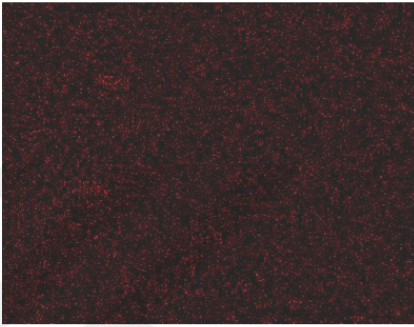
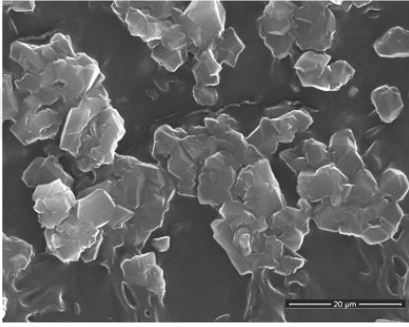
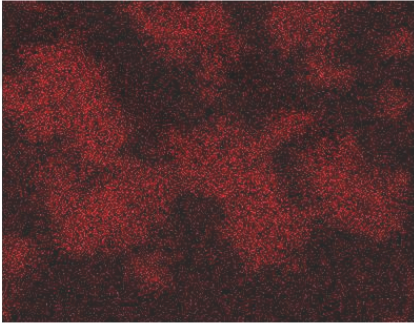


Şekil 5.13. 10 phr Metakril-POSS içeren örneklerin vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Metakril-POSS içeren örnekler için vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları Şekil 5.13'te verilmiştir. Vulkanizasyondan sonra 1700 cm^{-1} civarındaki karbonil grubuna ait pik derinliğinin değişmiş olduğu, 1660 cm^{-1} civarındaki C=C bağlarına işaret eden pikin ise yok olduğu görülmektedir. 1450 cm^{-1} civarında gözlenen C-H eğilme titreşimine ait pikin yok olması referans örnekte de gözlemlendiğinden POSS ilavesi ile ilişkilendirilmemiştir. Bu veriler, Metakril POSS'un C=C bağlarının açılması yolu ile reaksiyon mekanizmasına eşlik ettiğini düşündürmektedir.

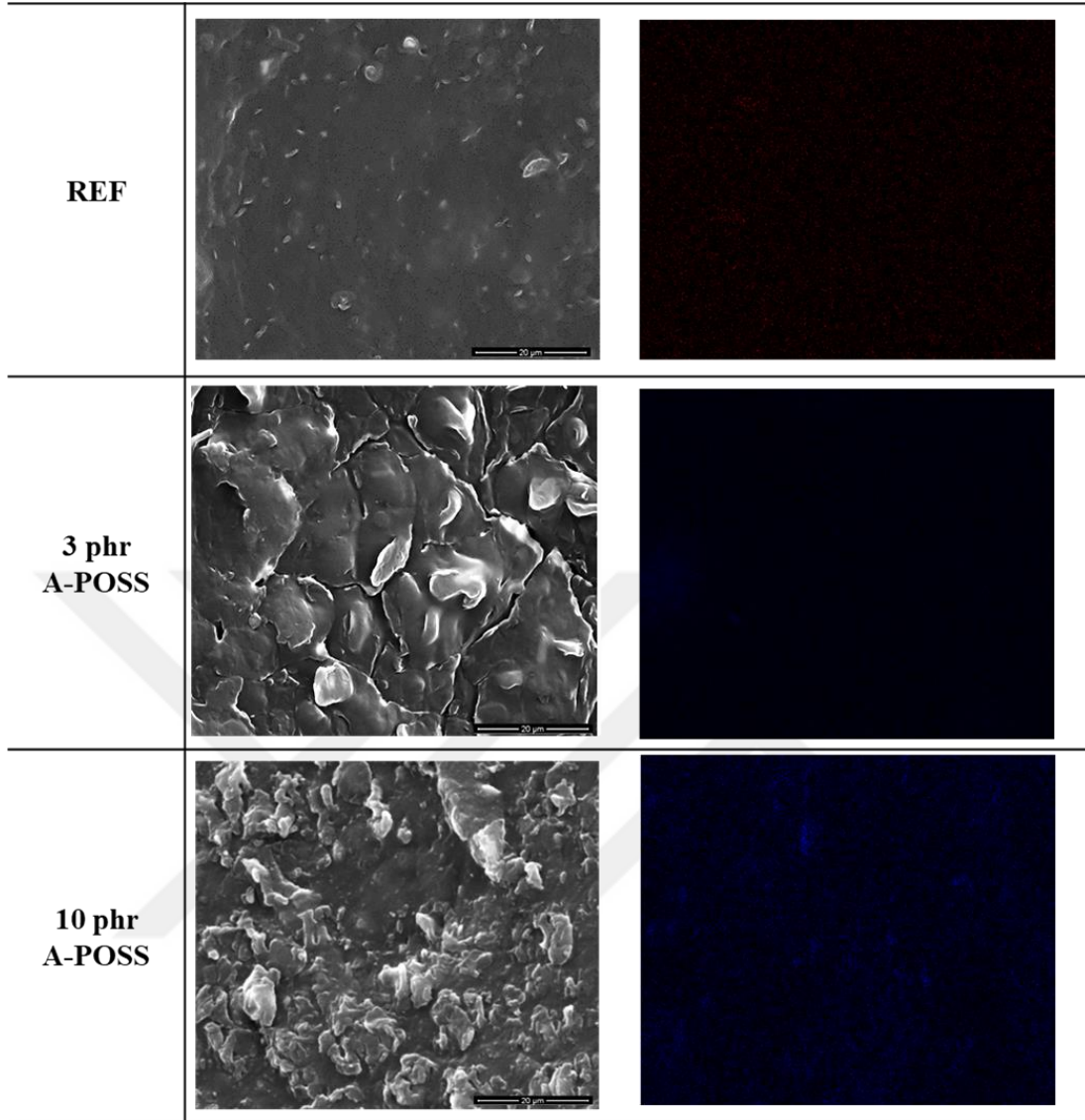
5.4. SEM Analizi

POSS-NR/BR kompozitlerinin kırılma yüzey morfolojileri SEM kullanılarak incelenmiştir. NR ve BR benzer kimyasal bileşime sahip olduklarından, SEM analizi ile bu fazları doğrudan ayırt etmek mümkün değildir. Bu nedenle matristeki POSS dağılımı ilave olarak EDS Si haritalama ile görüntülenmek istenmiştir. Şekil 5.14'te OV-POSS yüklü vulkanizatların kırılma yüzeylerinden alınan kesitlere ait SEM görüntüleri ile bu görüntülere ait EDS Si haritalaması yer almaktadır.

REF		
3 phr OV-POSS		
10 phr OV-POSS		

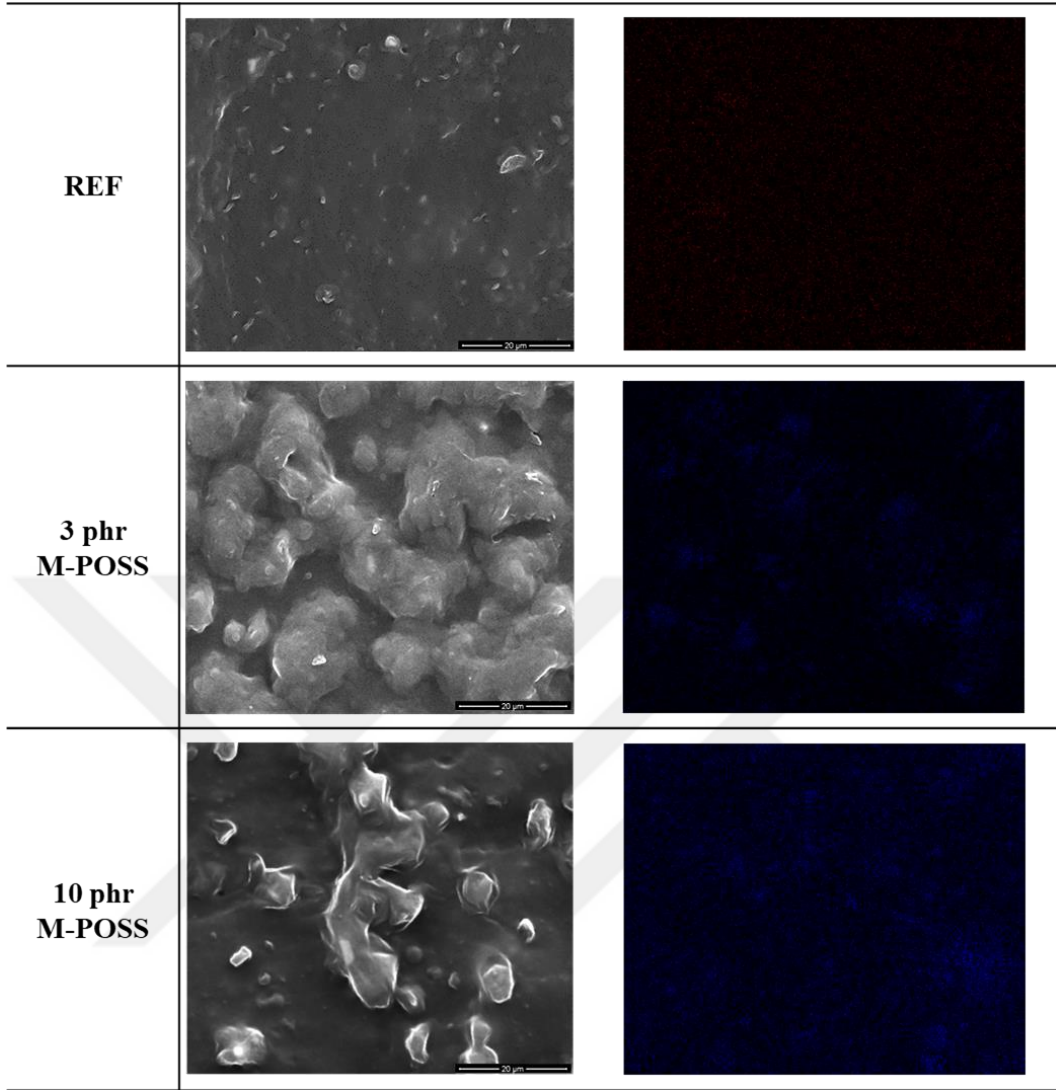
Şekil 5.14. OV-POSS içeren örneklerin SEM ve EDS-Si haritalama görüntüleri

Şekil 5.14 incelendiğinde, referans SEM görüntülerinde beklendiği gibi herhangi bir faz ayrımı ve morfolojik bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durum NR ve BR'ın viskozitelerinin birbirine yakın olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, referansın pürüzsüz bir kırılma yüzeyine sahip olduğu görülmektedir. 3 phr OV-POSS yüklü vulkanizat ise daha pürüzlü bir kırılma yüzeyine sahiptir. Bu durum, matrisin yırtılması için daha fazla enerji gerektiğini göstermektedir. EDS Si haritalama görüntülerinde, 3 phr OV-POSS içeren örnekte POSS nanoparçacıklarının homojen olarak dağıldığı ve matrise derinlemesine yerleştiği gözlenmektedir. 10 phr OV-POSS ilavesi ise matriste aglomerasyona neden olmuştur. Aglomerasyonun POSS kaynaklı olduğu da Si haritalama sonuçları ile doğrulanmıştır.



Şekil 5.15. Akrilo-POSS içeren örneklerin SEM ve EDS Si haritalama görüntüleri

Akrilo-POSS içeren örneklerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları Şekil 5.15'te verilmiştir. Buna göre 3 ve 10 phr Akrilo-POSS içeren vulkanizatların kırılma yüzeyi referansa kıyasla daha pürüzlü bir yapıya sahiptir, bu da POSS ilavesi ile matrisin yırtılması için gereken enerjinin arttığını göstermektedir. Bu durumun matris ve POSS arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. 3 phr Akrilo-POSS içeren örneklerde POSS'un matriste homojen bir şekilde dağıldığı ve 10 phr Akrilo-POSS ilavesinin dahi aglomerasyona neden olmadığı ve POSS'ların matrise derinlemesine yerleştiği görülmektedir.



Şekil 5.16. Metakril-POSS içeren örneklerin SEM ve EDS Si haritalama görüntüleri

Metakril-POSS içeren örneklerin SEM görüntüleri ve EDS spektrumları Şekil 5.16’da verilmiştir. Metakril-POSS ilavesiyle referansta görülen yumuşak ve pürüzsüz yüzey morfolojisinin yerini engebeli ve yer yer boşluklu bir yapının alması, matris ve POSS nanoparçacıkları arasındaki etkileşime işaret etmektedir. 3 ve 10 phr Metakril-POSS’un matriste nispeten homojen dağıldığı ve önemli bir topaklanmaya neden olmadığı görülmektedir.

SEM bulguları değerlendirildiğinde, 3 phr POSS yüklemesi ile matriste homojen bir dağılım sağlandığı ve dolgu matris etkileşiminin arttığı görülmektedir. Diğer yandan 10 phr OV-POSS yüklemesi aglomerasyona neden olurken, aynı oranda yükleme ile A-POSS ve M-POSS için nispeten daha homojen bir dağılım elde edilmiştir.

5.5. Sertlik Testi

Vulkanizatların sertliği kaçukların türü ve reçetede bulunma oranından etkilenebileceği gibi kullanılan dolgunun türü ve miktarından, ortam koşullarından ve ayrıca çaprazbağlanma oranından da etkilenmektedir (Liu ve diğ., 2015). Bu çalışmada NR/BR temelli hamurların kauçuk oranı sabit olduğundan doğrudan POSS türü ve miktarı ile sertlik ilişkisi incelenmiştir. Vulkanize olmuş örneklerin sertlik değerleri termal yaşlanma öncesi ve sonrası olmak üzere shore A sertliği cinsinden Tablo 5.6’da verilmiştir.

Tablo 5.6. POSS içerikli NR/BR temelli hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri

Numune kodu	Yaşlanmadan Önce Sertlik (Shore A)	Yaşlanmadan Sonra Sertlik (Shore A)
Referans	33,2±0,74	37,8±0,74
1 phr-OV-POSS	33,0±1,26	38,16±1,34
3 phr-OV-POSS	32,25±0,74	37,2±0,98
5 phr-OV-POSS	31,5±1,48	37,6±0,49
7 phr-OV-POSS	31,25±0,43	36,5±0,87
10 phr-OV-POSS	29,75±0,87	35,4±0,83
1 phr-A-POSS	37,4±0,49	39,4±1,11
3 phr-A-POSS	37,0±0,81	40,8±0,70
5 phr-A-POSS	37,0±0,71	40,2±1,50
7 phr-A-POSS	36,0±0,74	38,2±1,08
10 phr-A-POSS	34,5±0,50	36,67±1,2
1 phr-MPOSS	34,0±0,74	38,6±1,02
3 phr-M-POSS	32,25±0,63	37,6±0,49
5 phr-M-POSS	33,0±0,74	36,6±1,02
7 phr-M-POSS	30,75±0,63	34,6±1,36
10 phr-M-POSS	32,75±0,83	37,8±0,75

Tablo 5.6 incelendiğinde, her üç POSS türü için de POSS ilavesi ile sertliğin sistematik olarak azalmakta olduğu, bu verilerin hem doğrudan çaprazbağ yoğunluğu değerleri ile hem de bu değerleri temsil eden pişme genliği verileri ile örtüşmekte olduğu görülmüştür. Bu durumun kükürt ve POSS arasındaki etkileşim nedeniyle azalan kükürt miktarından kaynaklandığı ve POSS ilavesinin, reaksiyon mekanizmasını değiştirdiği düşünülmektedir. En yüksek sertlik değerleri Akrilo-POSS içeren örnek grubunda görülmekle birlikte, sertlik değerleri artan POSS miktarı ile azalma eğilimindedir. POSS yüklemesinin nispeten yüksek olduğunda vulkanizatların sertliğinin olası agregalar arasındaki vezikül benzeri boşluklar nedeniyle azalma eğiliminde olabileceği (Zhao ve diğ., 2018; Liu ve diğ., 2015; Kosmalska ve diğ., 2012) bilinmektedir. Artan POSS miktarı ile birlikte sertlik değerlerinin azalması da yukarıdaki bilgiyi doğrular niteliktedir.

POSS katkılı vulkanizatların tamamı için, yaşlandırma sonrası sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. OV-POSS içeren örnek grubu incelendiğinde, 1 phr POSS ilavesinin yaşlandırılmış örneklerde referansa kıyasla yaklaşık %1'lik bir sertlik artışına neden olduğu, ancak artan POSS oranları ile yaşlandırma öncesi örneklerde olduğu gibi azalma eğilimi izlediği görülmüştür. Termal yaşlandırma sıcaklığı ve süresinin artması ile sertlik ve modül değerlerinin artması beklenen bir durumdur (Ali ve Pajarito, 2018; Pascault ve diğ., 2002). İlave olarak, yaşlandırma öncesi sonuçlara paralel olarak, artan POSS miktarı ile birlikte sertlik değerlerinin de azalma eğiliminde olduğu görülmektedir.

Sertlik, kauçuk harmanlarını karakterize etmek için en çok kullanılan tekniklerden biri olmasına rağmen, yaşlandırılmamış ve termal olarak yaşlandırılmış numuneler arasında her zaman istatistiksel olarak anlamlı farklılıklar gözlenemeyebileceği ve bu nedenle ilave mekanik analizlere gerek duyulduğu bilinmektedir (Guzmán-Sánchez ve diğ., 2021).

5.6. Kalıcı Deformasyon

Bu bölümde POSS yükleme oranının ve türünün kalıcı deformasyon davranışına etkisi incelenmiştir. Kalıcı deformasyon, çaprazbağlar tarafından engellenen bir özelliktir (Cengiz, 2019). Başka bir ifadeyle, çaprazbağ yoğunluğu ne kadar yüksekse, kalıcı deformasyonun o kadar düşük olması beklenmektedir. Tablo 5.7'de POSS türü ve miktarının kalıcı deformasyon davranışına etkisi verilmiştir.

POSS miktarı ile birlikte artan kalıcı deformasyon, nanokompozitlerin çapraz bağ yoğunluğundaki azalmayı kanıtlar niteliktedir. Artan kalıcı deformasyon aynı zamanda elastik özelliklerin kaybına işaret etmektedir. Yaşlanma sonrası POSS türlerinden bağımsız olarak kalıcı deformasyonun artmış olduğu ve elastik özelliklerin azaldığı görülmüştür. Bu durumun termal yaşlanma esnasında meydana gelen zincir kesilmesi nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir.

Tablo 5.7. Yaşlanmadan önce ve sonra kalıcı deformasyon değerleri

Numune kodu	Kalıcı Deformasyon	Yaşlanmadan Sonra Kalıcı Deformasyon
Referans	$5,7 \pm 0,5$	$23,7 \pm 2,4$
1 phr-OV-POSS	$5,2 \pm 1,0$	$21,6 \pm 1,8$
3 phr-OV-POSS	$6,4 \pm 0,8$	$26,4 \pm 1,2$
5 phr-OV-POSS	$6,7 \pm 0,8$	$29,6 \pm 1,6$
7 phr-OV-POSS	$7,8 \pm 0,6$	$31,2 \pm 1,3$
10 phr-OV-POSS	$8,6 \pm 1,2$	$39,5 \pm 2,4$
1 phr-A-POSS	$6,4 \pm 1,0$	$26,5 \pm 0,9$
3 phr-A-POSS	$7,2 \pm 0,8$	$28,1 \pm 0,8$
5 phr-A-POSS	$9,1 \pm 0,8$	$40,0 \pm 1,6$
7 phr-A-POSS	$10,2 \pm 0,6$	$42,5 \pm 1,8$
10 phr-A-POSS	$11,5 \pm 0,8$	$46,8 \pm 2,3$
1 phr-MPOSS	$6,2 \pm 1,0$	$24,9 \pm 0,8$
3 phr-M-POSS	$7,1 \pm 0,8$	$29,2 \pm 1,2$
5 phr-M-POSS	$8,6 \pm 1,0$	$34,7 \pm 0,9$
7 phr-M-POSS	$9,2 \pm 0,2$	$41,8 \pm 1,6$
10 phr-M-POSS	$10,4 \pm 1,2$	$44,5 \pm 2,4$

5.7. Çaprazbağ Yoğunluğu

Farklı oranlarda POSS türevleri içeren vulkanizatların çaprazbağ yoğunluğu (crosslink density-CLD) değerleri TSSR metre cihazı yardımıyla normalize kuvvet-sıcaklık eğrisinin eğiminden elde edilmiş olup, mol/m³ cinsinden Tablo 5.8’de sunulmuştur.

Tüm nanokompozitlerde, artan POSS yükleme miktarı ile kompozitlerin çapraz bağ yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, reolojik verileri doğrulamaktadır. Diğer yandan, numunelerin yaşlandırılması da çapraz bağ yoğunluğunu önemli ölçüde azaltmıştır.

Tablo 5.8. Yaşlanmadan önce ve sonra çaprazbağ yoğunluğu değerleri

Örnek adı	Yaşlandırmadan önce CLD değeri (mol/m ³)	Yaşlanmadan sonra CLD değeri (mol/m ³)
Referans	61,55	56,48
1-phr OV-POSS	67,97	62,43
3-phr OV-POSS	51,11	49,28
5-phr OV-POSS	40,66	36,76
7-phr OV-POSS	37,47	34,22
10-phr OV-POSS	29,53	24,70
1-phr-A-POSS	65,67	60,12
3-phr-A-POSS	61,38	54,18
5-phr-A-POSS	55,96	49,26
7-phr-A-POSS	50,42	46,86
10-phr-A-POSS	46,19	41,16
1-phr-M-POSS	62,27	60,11
3- phr-M-POSS	59,31	56,17
5- phr-M-POSS	54,68	50,69
7- phr-M-POSS	51,50	48,00
10-phr-M-POSS	48,34	43,59

Her üç POSS türünün de ilavesi CLD değerlerinde sistematik olarak azalmaya neden olmuştur. Bu durum POSS ve kükürt arasındaki etkileşime dayalı olarak matristeki azalan kükürt içeriğine bağlanabilir. Bu bakımdan ele alındığında sonuçlar literatür ile (Anyszka ve diğ., 2019) uyumludur. 10 phr OV-POSS yüklemesinde CLD değerinde önemli bir düşüş gözlenmiştir. Bu durumun, yüksek oranda OV-POSS yüklemesi nedeniyle meydana gelen aglomerasyondan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Termal yaşlanmaya maruz bırakılan örneklerin çaprazbağ yoğunluğunun POSS türünden bağımsız olarak azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Termal yaşlanmanın, örnekler üzerinde çapraz bağ oluşumu ve zincir kesilmesi olmak üzere iki rakip reaksiyona neden olduğu bilinmektedir (Vinod ve diğ., 2002) Yaşlanma sonrası çaprazbağ yoğunluğundaki azalmanın, temel olarak yaşlanma esnasında zincir kesilmesinin çaprazbağ oluşumuna kıyasla daha baskın olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.8. Çekme Testi

Literatürde partikül içerikli kompozitlerin mekanik dayanımı, partikül boyutu, partikül ve matrisin arayüzey etkileşimi ve partikül yüklemesinin ortak etkisi ile açıklanmaktadır. (Fu ve diğ., 2008). POSS türü ve miktarının harmanların mekanik özelliklerine etkisi çekme testi ile belirlenmiştir.

Termal yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma dayanımı, çekmede uzama ve %100 ve %300 uzama için gerilme modülü değerleri OV-POSS içeren harmanlar için Tablo 5.9'da, Akrilo-POSS içeren harmanlar için Tablo 5.11'de ve Metakril-POSS içeren harmanlar için Tablo 5.13'te sunulmuştur.

OV-POSS içeren örnek grubu incelendiğinde, 3 phr'a kadar POSS ilavesinin örneklerin kopma dayanımını iyileştirdiği görülmektedir. Bu durumun POSS'un matristeki homojen dağılımı ve matris nanodolgu arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Daha yüksek yükleme oranlarında ise kopma dayanımının azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bu durumun yüksek yükleme oranlarında OV-POSS'un matris içinde aglomere olarak, heterojen bir dağılım sergilemesinden kaynaklanmaktadır ve SEM sonuçları ile de desteklenmektedir. POSS'ların aglomerasyonu, matris-nanodolgu arasındaki stres transferini engelleyerek, mekanik özellikleri olumsuz etkilemektedir.

Artan POSS yükleme oranlarıyla kopma dayanımı düşerken, kopmada uzama değerlerinin artması çaprazbağ yoğunluğundaki düşüş ile ilişkilendirilmiştir. Çaprazbağ yoğunluğunun zincir hareketlerini kısıtladığı bilindiğinden (Zhao ve diğ., 2011), kısıtlamanın nispeten azalması kopmada uzama değerlerinin artmasına neden olmuştur. İlave olarak, bu durum POSS nanoparçacıklarının plastikleştirici etkisinden de kaynaklanabilir. %100 ve 300 uzamadaki gerilme modülleri tüm yükleme oranlarında referansın altında kalmıştır. Ayrıca artan POSS ilavesi ile de azalma eğilimindedir. Bu durum, azalan çaprazbağ yoğunluğu ile birlikte farklı moleküler zincirler arasında artan kayma seviyesinden kaynaklanmakta (Vu ve diğ, 2015) ve %100 ve %300 modülde bir azalmaya ve kopma uzamasında ise bir artışa neden olmaktadır.

Tablo 5.9. OV-POSS içerikli örneklerin mekanik özellikleri

Örnek	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Gerilme Modülü %100 (MPa)	Gerilme Modülü %300 (MPa)
Referans	8,18±0,40	1071,06±22	0,39±0,02	0,92±0,04
1 phr OV-POSS	8,26±0,86	1104,32±45	0,32±0,02	0,78±0,04
3 phr OV-POSS	9,69±1,07	1136,65±47	0,32±0,01	0,74±0,01
5 phr OV-POSS	7,64±1,09	1225,16±23	0,32±0,01	0,72±0,01
7 phr OV-POSS	6,30±0,67	1295,27±30	0,29±0,01	0,66±0,01
10 phr OV-POSS	6,07±0,37	1328,65±24	0,30±0,01	0,65±0,02

OV-POSS içeren örneklerin termal yaşlandırma sonrası kopma dayanımı, kopmada uzama ve %100 ve %300 uzama için modül değerleri Tablo 5.10'da verilmiştir. Buna göre, yaşlandırma sonrası kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin artan POSS miktarı ile azalma eğiliminde olduğu, modül değerlerinin artan rijitlik nedeniyle yaşlanma sonrası artma eğiliminde olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, 5 phr'a kadar OV-POSS yükleme, referansa kıyasla daha yüksek kopma dayanımı sağlamıştır. Buradan hareketle OV-POSS'un düşük yükleme oranlarında fiziksel bir bariyer gibi davranarak termal dayanımı arttırdığı söylenebilir.

Tablo 5.10. OV-POSS içerikli örneklerin termal yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri

Örnek	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Gerilme Modülü %100 (MPa)	Gerilme Modülü %300 (MPa)
Referans	6,69±1,26	1054,46±24	0,39±0,02	0,94±0,11
1 phr OV-POSS	6,82±0,67	1018,24±29	0,39±0,02	0,87±0,11
3 phr OV-POSS	7,02±0,42	978,78±37	0,37±0,02	0,86±0,05
5 phr OV-POSS	6,46±1,04	955,80±58	0,36±0,02	0,86 ±0,07
7 phr OV-POSS	6,41±0,74	984,90±49	0,35±0,03	0,79±0,05
10 phr OV-POSS	6,14±0,89	968,03±29	0,33±0,02	0,72±0,05

Metakril POSS içeren örnek grubunun çekme test sonuçları incelendiğinde (Tablo 5.11), kopmada uzama değerlerinin çaprazbağ yoğunluğunun azalması nedeniyle hareket kabiliyeti kazanan zincirlerin etkisiyle artmakta olduğu düşünülmektedir. Diğer yandan kopma dayanımı ise çaprazbağ yoğunluğundaki azalma dikkate alındığında beklenmedik bir şekilde POSS ilavesiyle artma eğilimi göstermektedir. Kopma dayanımının dolgu türü, boyutu, dolgu yükleme oranı ve matris ile dolgu arasındaki etkileşim ile ilişkili olduğu literatürden bilinmektedir (Fu ve diğ., 2008). Bu nedenle artan kopma dayanımının, matriste homojen dağılan nanodolgu ve matris arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. SEM sonuçları da bu dağılımı doğrular niteliktedir. %100 ve 300 uzamadaki modül değerlerinin referansa kıyasla daha düşüktür ve artan dolgu miktarı ile azalma eğilimi göstermektedir. Bu durum, azalan çaprazbağ yoğunluğu ile birlikte farklı moleküler zincirler arasında artan kayma seviyesinden kaynaklanmaktadır (Vu ve diğ., 2015).

Tablo 5.12’de Metakril-POSS yüklü örneklerin yaşlanma sonrası kopma dayanımı, kopmada uzama ve %100 ve %300 uzamadaki gerilme modülü değerleri verilmiştir. Örneklerin kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde düşüş gözlenirken, modül değerlerinin termal yaşlanma sonrası artan rijitlik ile arttığı görülmüştür.

Tablo 5.11. Metakril-POSS içelikli örneklerin mekanik özellikleri

Örnek	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Gerilme Modülü %100 (MPa)	Gerilme Modülü %300 (MPa)
Referans	8,18±0,40	1071±22	0,39±0,02	0,92±0,04
1 phr M-POSS	9,33±1,74	1029±82	0,37±0,03	0,84±0,03
3 phr M-POSS	10,18±1,11	1086±51	0,37±0,01	0,80±0,01
5 phr M-POSS	11,25±1,25	1094±84	0,35±0,02	0,76±0,01
7 phr M-POSS	11,31±0,75	1101±62	0,33±0,01	0,67±0,03
10 phr M-POSS	11,83±0,50	1132±33	0,31±0,04	0,65±0,04

Tablo 5.12. M-POSS içelikli örneklerin termal yaşlandırma sonrası mekanik özellikleri

Örnek	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Gerilme Modülü %100 (MPa)	Gerilme Modülü %300 (MPa)
Referans	6,69±1,26	1054,46±24	0,39±0,02	0,94±0,11
1 phr M-POSS	6,79±2,24	968,26±48	0,38±0,01	0,89±0,06
3 phr M-POSS	7,22±0,55	995,41±62	0,38±0,04	0,81±0,10
5 phr M-POSS	7,45±0,22	992,24±59	0,36±0,03	0,79±0,05
7 phr M-POSS	7,68±1,20	1055,26±78	0,34±0,04	0,75±0,05
10 phr M-POSS	7,81±0,74	1089,22±54	0,32±0,01	0,72±0,02

Akrilo-POSS içelikli örneklerin kopma dayanımı, kopmada uzama ve modül değeri Tablo 5.13'te verilmiştir. Tablo 5.13 incelendiğinde 3 phr'dan itibaren A-POSS ilavesinin, tüm yükleme oranlarında referansa göre kopma dayanımı arttırdığını görülmektedir. 5 phr'dan daha yüksek yükleme oranlarında da referans değeri üzerinde olmakla birlikte kopma dayanımında bir azalma meydana gelmiştir. Çağrazbağ yoğunluğundaki azalışa rağmen, 3 phr akrilo POSS ilavesi ile kopma dayanımında gerçekleşen artışın, matris dolgu arasındaki etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Daha yüksek yükleme oranlarında ise bu etkileşimin azaldığı ve kopma dayanımının bu nedenle nispeten azalan bir trend izlediği düşünülmektedir. Kopmada uzama değerlerinin tamamının ise referansın altında kaldığı ve artan POSS yükleme oranı ile azaldığı görülmektedir. Bu durum elastik olarak aktif olan zincirlerin uzunluğunun azalmış olduğunu ve A-POSS'ların reaksiyona dahil olarak zincir uzunluğu dağılımını değiştirdiğinin bir göstergesidir. Modül değerleri ise beklendiği gibi artan POSS oranı ile birlikte azalma eğilimindedir.

Akrilo-POSS içeren örneklerin yaşlanma sonrası özellikleri ise Tablo 5.14'te sunulmuştur. Buna göre kopma dayanımı ve kopmada uzama değerlerinin yaşlanma sonrası azaldığı, modül değerlerinin ise arttığı görülmektedir. Kopma dayanımının azalması azalan dolgu matris etkileşimi ve çaprazbağ yoğunluğuna atfedilmiştir. Kopmada uzama değerinin elastik olarak aktif olan zincirlerin uzunluğu ile ilişkili olduğu literatürden bilinmektedir (Graslanda ve diğ., 2019). Yaşlanma sonrası kopmada uzama değerlerinin azalmış olması, elastik olarak aktif zincir uzunluklarının değişmesinden kaynaklanmaktadır. Kükürt bağları özellikle de polisüfitler ısının etkisi ile ayrışır ve bu da çaprazbağ yoğunluğunda düşmeyen neden olur (Choi, 2000). Bu durumun termal yaşlanma sonucunda zincir kesilmesi reaksiyonunun baskın olarak gerçekleşmesi nedeniyle meydana geldiği düşündürmektedir.

Tablo 5.13. A-POSS içerikli örneklerin mekanik özellikleri

Örnek	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Gerilme Modülü %100 (MPa)	Gerilme Modülü %300 (MPa)
Referans	8,18±0,40	1071,06±22	0,39±0,02	0,92±0,04
1 phr A-POSS	8,11±0,25	963,13±40	0,38±0,01	0,90±0,06
3 phr A-POSS	13,18±0,44	971,99±36	0,37±0,03	0,88±0,03
5 phr A-POSS	10,53±0,35	958,19±40	0,37±0,01	0,86±0,02
7 phr A-POSS	9,69±0,52	956,65±35	0,35±0,02	0,82±0,05
10 phr A-POSS	9,79±0,43	948,58±28	0,33±0,02	0,79±0,04

Tablo 5.14. A-POSS içerikli örneklerin yaşlanma sonrası mekanik özellikleri

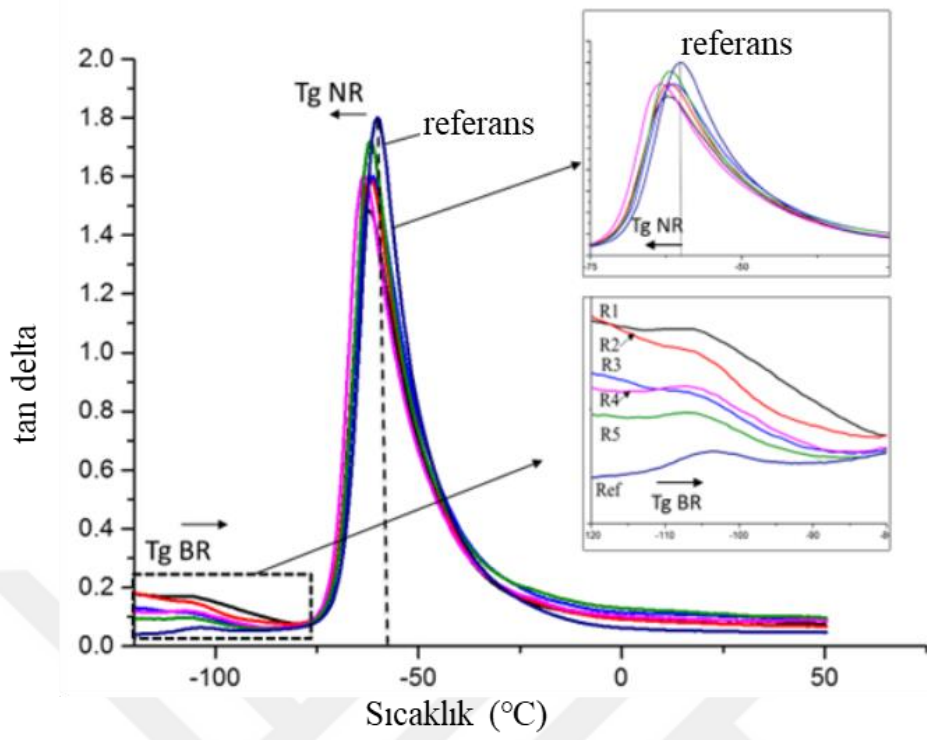
Örnek	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	Gerilme Modülü %100 (MPa)	Gerilme Modülü %300 (MPa)
Referans	6,69±1,26	1054,46±24	0,39±0,02	0,94±0,11
1 phr A-POSS	6,43±0,50	950,42±32	0,39±0,02	0,93±0,08
3 phr A-POSS	8,88±1,22	963,54±39	0,38±0,01	0,91±0,10
5 phr A-POSS	7,57±0,80	959±32,16	0,37±0,02	0,88±0,06
7 phr A-POSS	6,69±0,40	938±43,39	0,36±0,02	0,85±0,08
10 phr A-POSS	6,64±1,22	899±52,61	0,35±0,04	0,82±0,05

5.9. Dinamik Mekanik Analiz

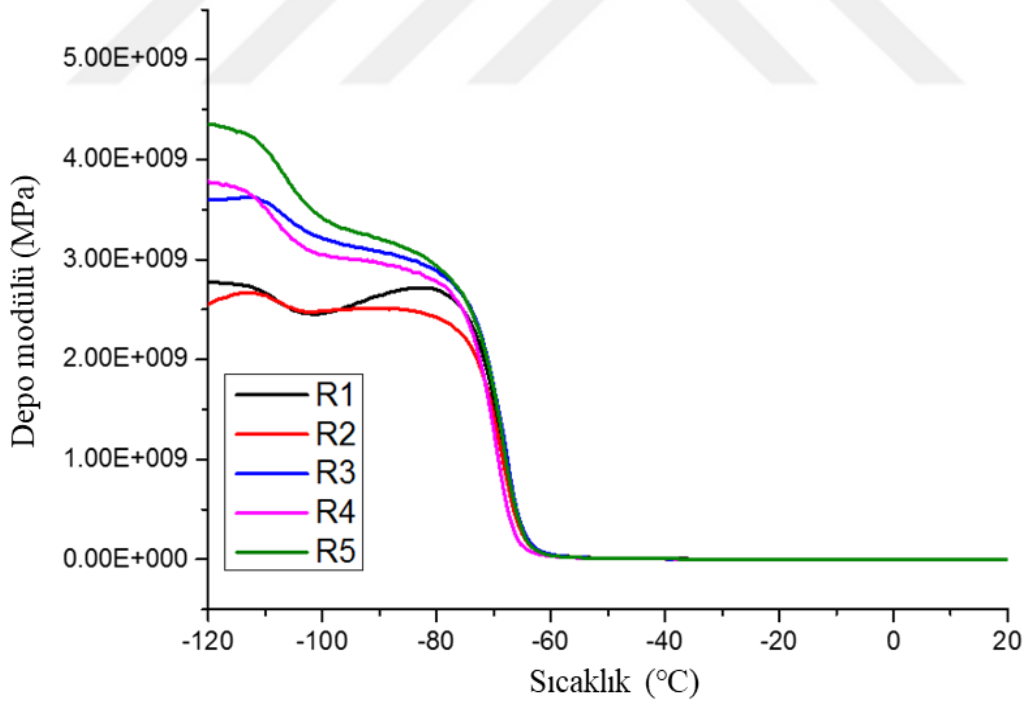
POSS dolgulu NR/BR harmanlarının dinamik mekanik özellikleri DMA analizi ile incelenmiştir.

OV-POSS'a ilişkin tan-delta ve depo modülü bulguları, Şekil 5.17 ve Şekil 5.18'de özetlenmiştir. Şekil 5.17'den de görülebileceği gibi, POSS ilavesi referans harmana kıyasla NR'ın Tg değerinde azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, BR'ın Tg'sinde de hafif bir artış gözlenmiştir. Başka bir deyişle fazların Tg değerlerinde birbirlerine doğru bir kayma meydana gelmiştir. Bu durumun elastomerler, kükürt ve POSS arasındaki etkileşim nedeniyle yerinde oluşan kopolimer ağlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Arayüzdeki yerinde oluşan kopolimerler, Tg değerlerinde bir kaymaya yol açmıştır. Sonuç olarak, bu umut verici bulgu, doğası gereği karışamayan NR ve BR fazlarının uyumluluğunun, OV-POSS varlığında arttırılabileceğini düşündürmektedir.

OV-POSS yükleme seviyelerindeki artışla depo modülünün arttığı Şekil 5.18'de görülmektedir. Bu nedenle, OV-POSS'un eklenmesiyle NR'dan BR'a stres transferinin iyileştiği ve dolayısıyla sönüm etkisinin arttığı sonucuna varılabilir. Ayrıca çaprazbağ yoğunluğundaki azalmanın elastik modülde bir artışa neden olduğu sonucuna varılabilir.



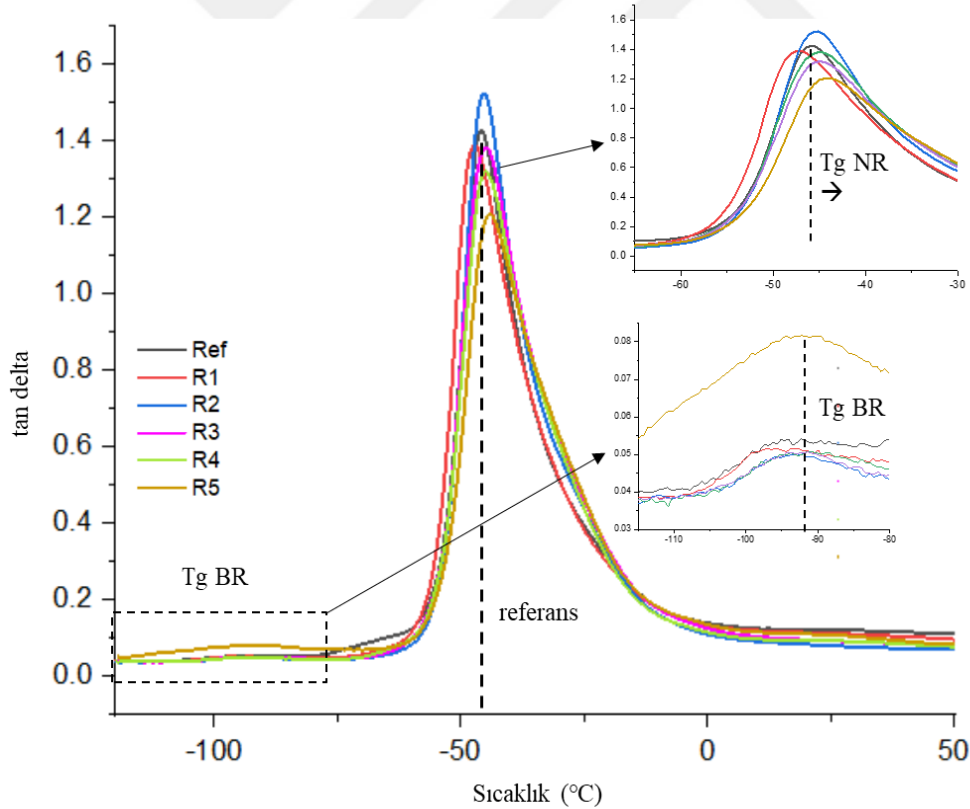
Şekil 5.17. OV-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının tan delta-sıcaklık eğrisi



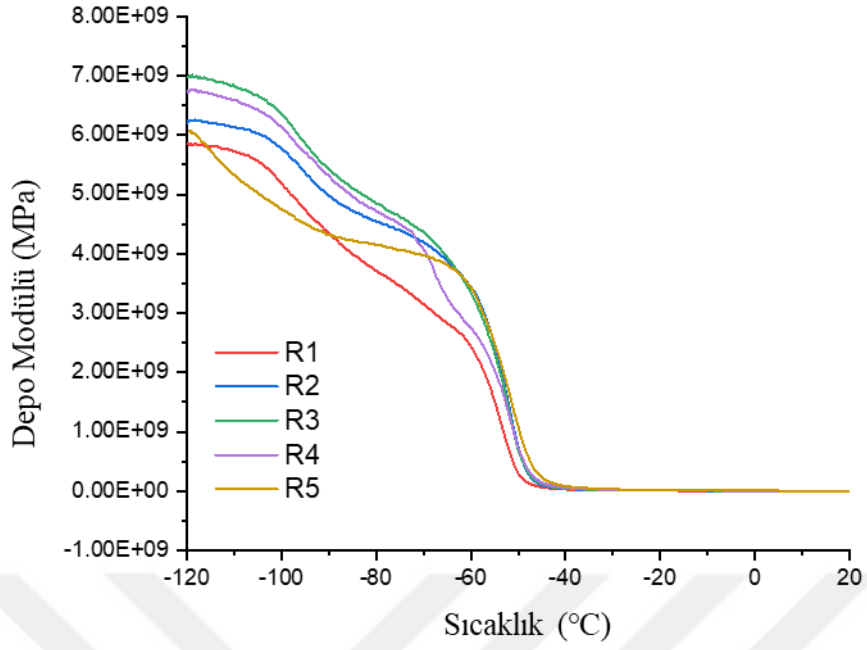
Şekil 5.18. OV-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının depo modülü-sıcaklık eğrisi

Akrilo POSS dolgulu harmanlara ilişkin tan delta-sıcaklık eğrisi Şekil 5.19’da sunulmuştur. Daha önce OV-POSS grubu örneklerde fazların Tg değerlerinin birbirine

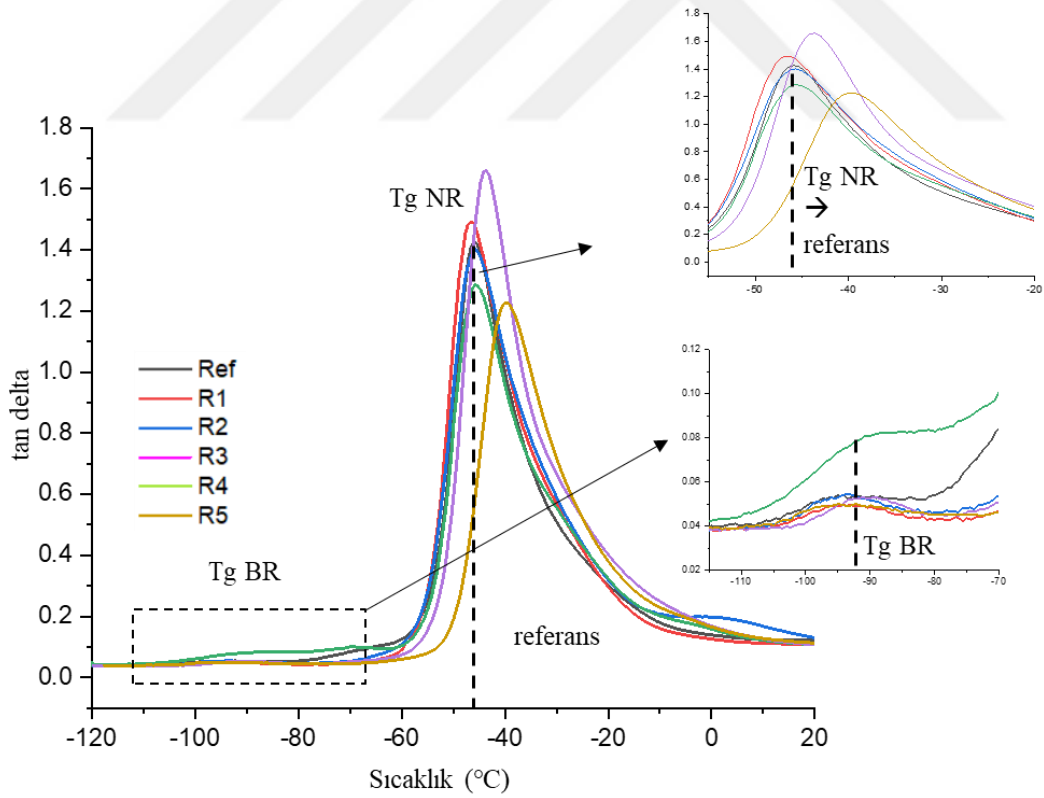
doğru kayma eğilimde olduğu görülmüştü. Ancak Akrilo grubu örneklerde BR'a ait Tg değerinin görüldüğü bölgede önemli bir değişiklik olmazken, NR'a ait pik bölgesinde BR'dan uzaklaşacak şekilde zıt yönlü bir kayma meydana geldiği görülmüştür. Bu bakımdan OV-POSS'un aksine Akrilo POSS'un potansiyel bir uyumlaştırıcı olarak kullanılamayacağı düşünülmektedir. Akrilo-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının depo modülü ise Şekil 5.20'de sunulmuştur. 10 phr'a kadar Akrilo POSS yüklemesi ile depo modülü artmıştır. Depo modülü, elastisitesinin bir ölçüsü olup, kabaca malzemenin enerji depolayabilme yeteneği olarak da tanımlanabilir. Dolayısıyla, malzemenin elastik karakterinin POSS varlığında iyileştiği söylenebilir. Bu durum aynı zamanda azalan çapırağ yoğunluğu nedeniyle artan zincir hareketlerine atfedilebilir. 10 phr gibi yüksek bir yükleme oranında depo modülünde meydana gelen azalmanın ise zincir hareketlerinin kısıtlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 5.19. Akrilo-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının tan delta-sıcaklık eğrisi

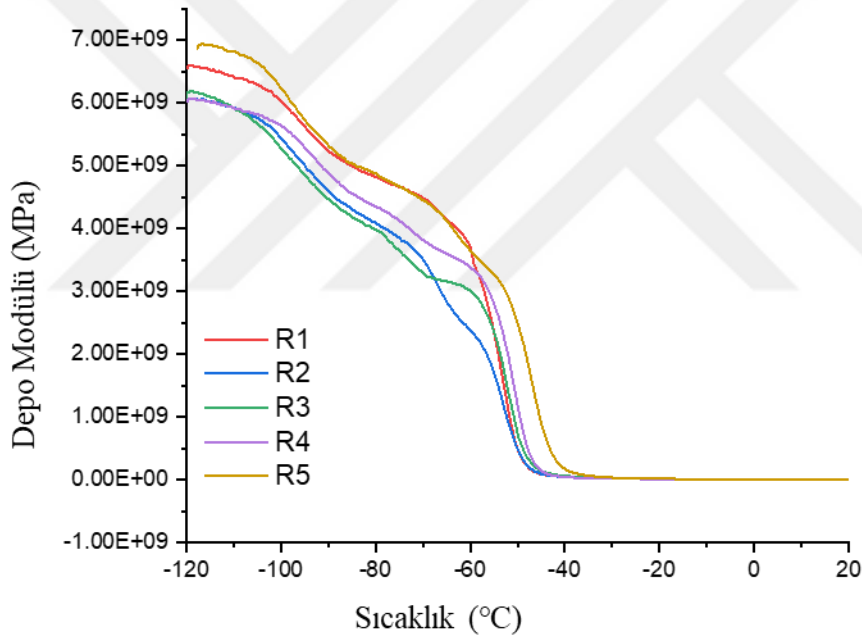


Şekil 5.20. Akrilo-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının depo modülü-sıcaklık eğrisi



Şekil 5.21. Metakril-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının tan delta-sıcaklık eğrisi

Metakril-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının tan delta-sıcaklık eğrisi Şekil 5.21’te sunulmuştur. NR ve BR’a ait Tg değerleri termogramda açıkça ayırd edilebilmektedir. POSS ilavesiyle BR’ın Tg bölgesinde önemli bir değişiklik olmazken, NR bölgesindeki Tg değerlerinde BR fazdan uzaklaşacak şekilde bir kayma meydana gelmiştir. Bu bakımdan Akrilo-POSS gibi, Metakril POSS’un da çalışılan yükleme oranlarında potansiyel bir uyumlaştırıcı olamayacağı söylenebilir. Depo modülü değerleri ise Şekil 5.22’de incelenmiştir. Depo modülü değerlerinde 10 phr’a kadar bir azalma ve 10 phr Metakril POSS yüklemesi ile bir artış meydana gelmiştir. Her ne kadar çaprazbağ yoğunluğunun POSS ilavesi ile azalmakta olduğu bilinse de, POSS-matris arasındaki güçlü etkileşimin buna neden olduğu düşünülmektedir. Sonuçlar, Metakril-POSS harmanlarının mekanik özelliklerini de doğrular niteliktedir.

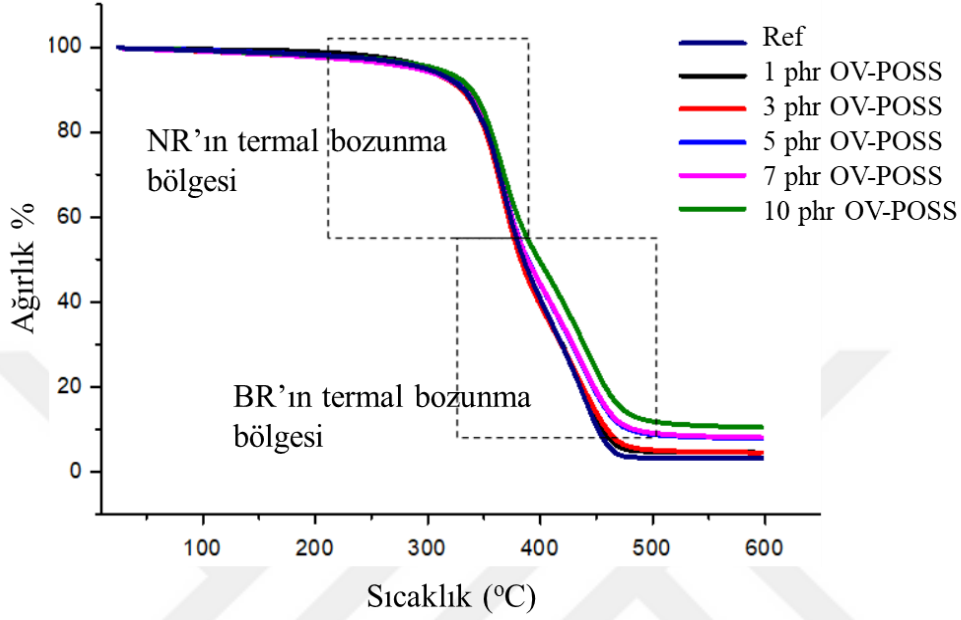


Şekil 5.22. Metakril-POSS dolgulu NR/BR harmanlarının depo modülü-sıcaklık eğrisi

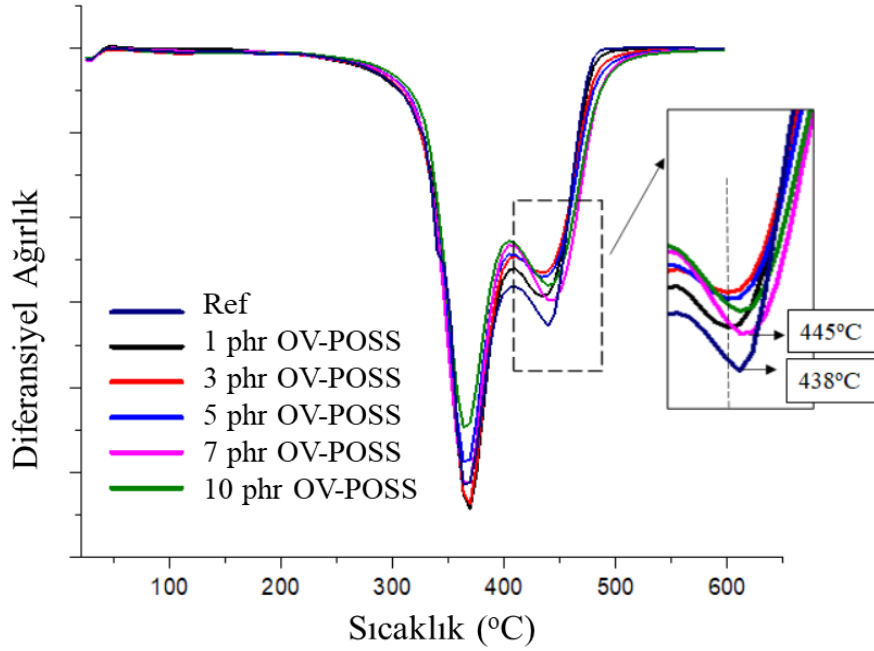
5.10. Termogravimetrik Analiz

Vulkanizatlara ilişkin termal bozunma profilleri TGA analizi ile incelenmiştir. OV-POSS’a ilişkin TGA ve DTGA termogramları Şekil 5.23 ve 5.24’te, Akrilo-POSS’a ilişkin TGA ve DTGA termogramları Şekil 5.25 ve 5.26’da ve Metakril POSS’a ilişkin TGA ve DTGA termogramları Şekil 5.27 ve 5.28’de sunulmuştur. Tablo 5.15’te ise bu verilerin detaylı analizi yer almaktadır. Burada NR’a ait bozunmanın gerçekleştiği pik

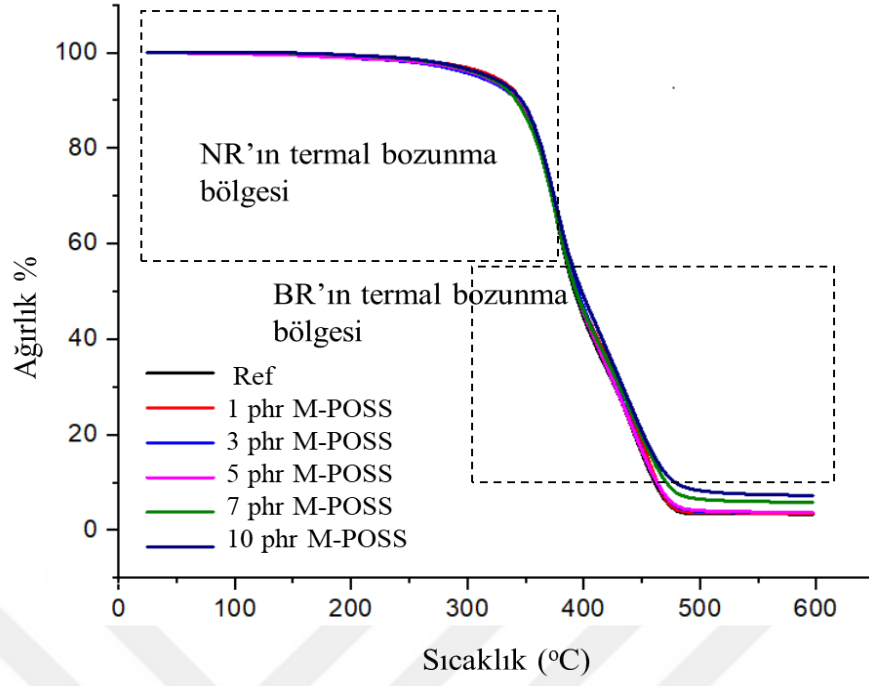
$T_{\max-1}$, BR'a ait bozunmanın gerçekleştiği pik ise $T_{\max-2}$ olarak belirtilmiştir. Ayrıca örneklerde %5 ve %10 ağırlık kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar da sırasıyla $T_{\%5}$ ve $T_{\%10}$ olarak kaydedilmiştir.



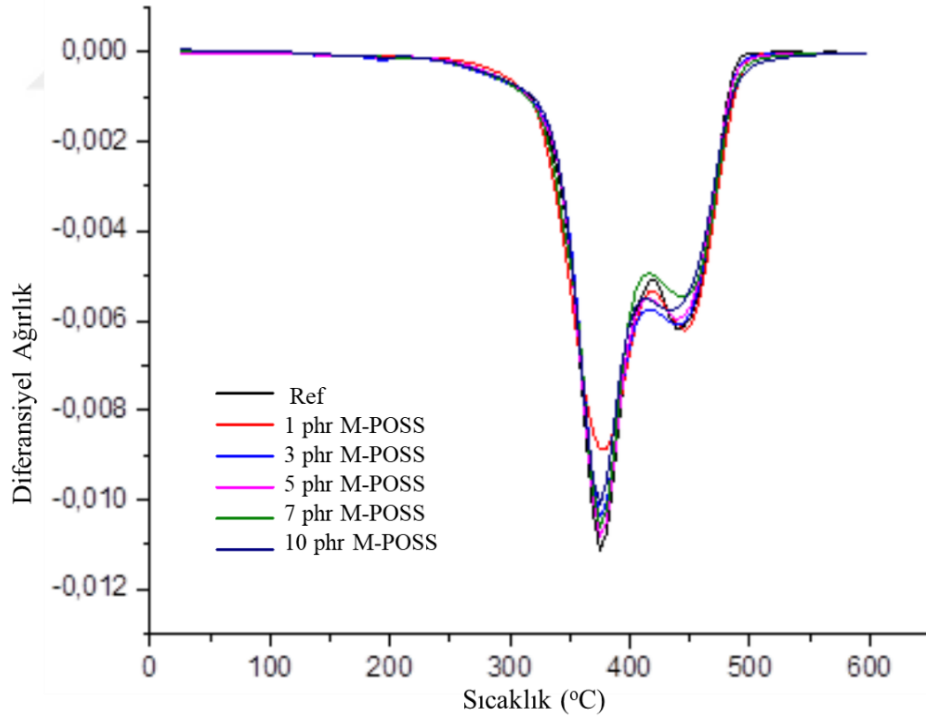
Şekil 5.23. OV-POSS yüklü örneklerin termal bozunma profili



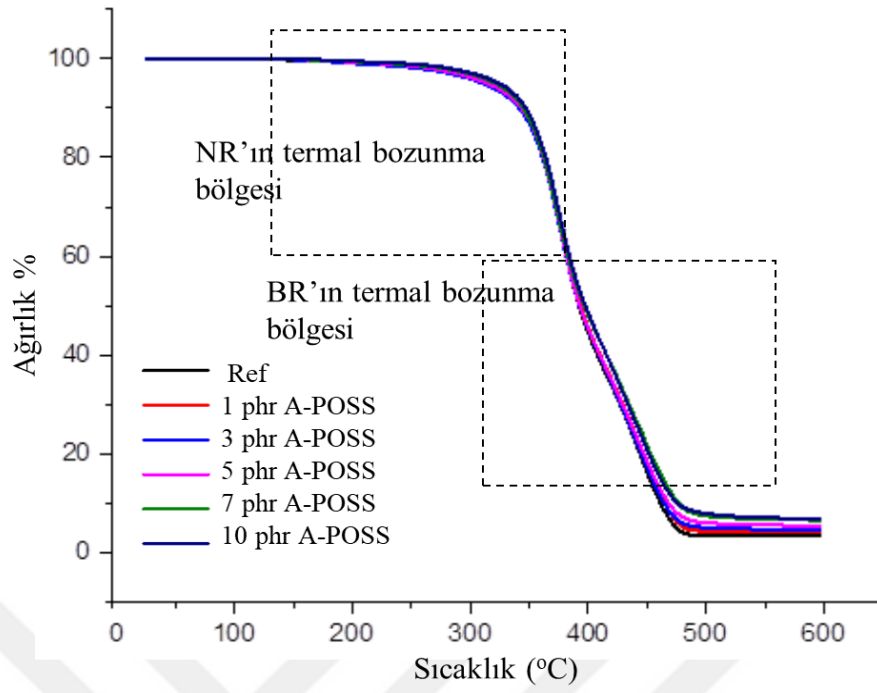
Şekil 5.24. OV-POSS içeren örneklerin DTGA eğrisi



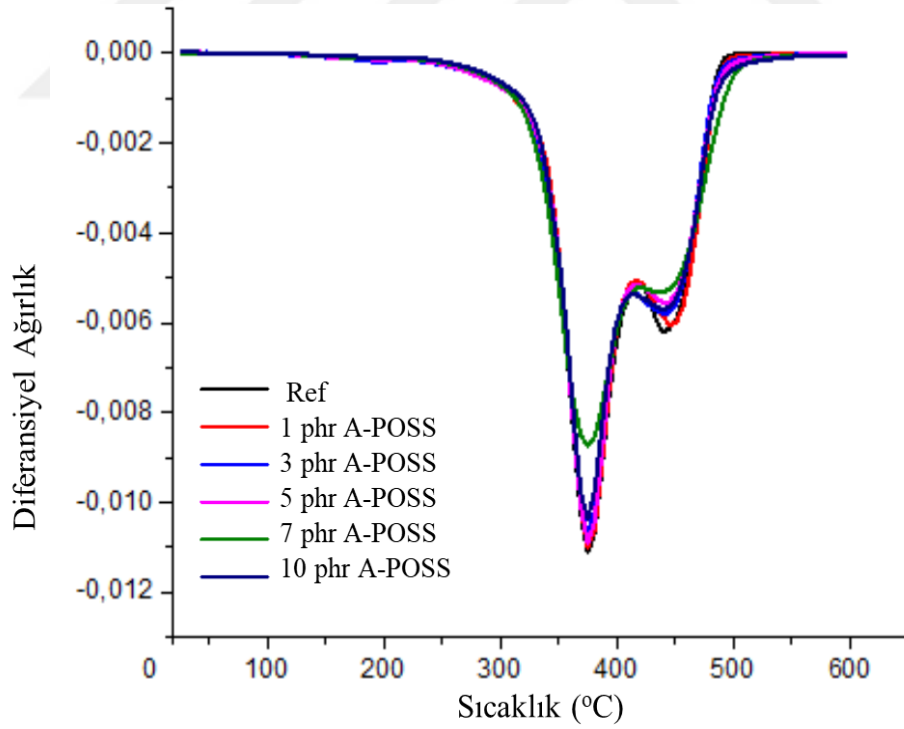
Şekil 5.25. Metakril POSS içeren örneklerin termal bozunma profili



Şekil 5.26. M-POSS içeren örneklerin DTGA eğrisi



Şekil 5.27. Akrilo POSS içeren örneklerin termal bozunma profili



Şekil 5.28. A-POSS içeren örneklerin DTGA eğrisi

Tablo 5.15. NR/BR vulkanizatların termal bozunma özellikleri

Örnek	T%5 (°C)	T%10 (°C)	T _{max-1} (°C)	T _{max-2} (°C)	Kül %
Referans	297	332	366	438	3.21
1 phr OV-POSS	302	333	367	434	3.52
3 phr OV-POSS	300	329	367	435	5.71
5 phr OV-POSS	300	333	367	438	7.82
7 phr OV-POSS	302	333	366	445	9.24
10 phr OV-POSS	305	338	366	444	10.43
1 phr M-POSS	322	345	378	445	4,27
3 phr M-POSS	310	341	375	439	4,79
5 phr M-POSS	316	342	375	439	5,22
7 phr M-POSS	316	347	375	445	5,31
10 phr M-POSS	322	346	375	437	7,03
1 phr A-POSS	330	348	372	442	4,00
3 phr A-POSS	332	348	374	443	4,58
5 phr A-POSS	323	346	373	438	5,41
7 phr A-POSS	326	347	373	439	6,57
10 phr A-POSS	327	348	374	440	7,02

NR/BR temelli referans ve POSS içerikli tüm vulkanizatlar beklendiği gibi NR ve BR'a ait termal bozunma piklerinin açıkça ayırd edilebileceği iki aşamalı bir bozunma profili sergilemiştir. Bu nedenle POSS'un NR ve BR'ın termal bozunma mekanizmasını doğrudan değiştirmedeği söylenebilir. Diğer yandan termal bozunma sonrası tüm örneklerdeki kül miktarının, beklendiği gibi, örneklerdeki POSS oranıyla birlikte artmakta olduğu görülmüştür. Bu durum her üç POSS türünün de termal dayanımının kauçuklara kıyasla oldukça yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

OV-POSS içeren örnek grubu incelendiğinde, Tablo 5.15'ten de görülebileceği üzere 10 phr yüklemeye kadar T%5 ve T%10 değerlerinde önemli bir değişiklik yoktur. Ancak 10 phr yüklemeye için T5% sıcaklığının 8°C, T%10 sıcaklığının ise 6°C artış gösterdiği görülmektedir. POSS içeriğinin artmasıyla % kül değerlerinde beklendiği gibi bir artış olduğu görülmektedir. 5 phr'a kadar OV-POSS ilavesi harmanların termal dayanımını önemli ölçüde değişmemektedir. Bu, matriste nispeten az miktarda OV-POSS

bulunmasından kaynaklanabilir. Spesifik olarak, NR'nin ayrışmasına karşılık gelen T_{max-1}'in OV-POSS ilavesinden belirgin olarak etkilenmediği görülmüştür. Öte yandan, Şekil 5.23'teki DTGA eğrisinin ve Tablo 5.15'teki T_{max-2}'den görülebileceği üzere, BR fazı temsil eden termal bozunma sıcaklığı, 5 phr ve 7 phr POSS ilavesi ile referans harmana göre sırasıyla 7°C ve 6°C artmıştır.

M-POSS ilavesi ile referansa kıyasla tüm örneklerin %5 ve %10'unun bozunduğu sıcaklıklara denk gelen T%5 ve T%10 değerlerinde artış gözlenmiştir. 1 phr M-POSS ilavesi, NR fazın termal dayanımını temsil eden T_{max-1} sıcaklığını 12°C, BR fazın termal dayanımını temsil eden T_{max-2} sıcaklığını ise 7°C kadar iyileştirmiştir. Tüm oranlarda M-POSS ilavesi ile harmanların termal dayanımının iyileştiği söylenebilir.

A-POSS içeren örnek grubu, T%5 ve T%10 bozunma sıcaklıkları açısından değerlendirildiğinde, tüm POSS türleri içinde harmanların termal dayanımının referansa kıyasla en çok arttığı gruptur. 3 phr A-POSS ilavesi ile T_{max-1}, 8°C ve T_{max-2}, 5°C kadar iyileşmiştir. A-POSS ilavesi tüm oranlarda harmanların termal dayanımını iyileştirmiştir.

Akrilo-POSS ve Metakril-POSS ilavesi ile hem NR hem de BR'ın termal dayanımı OV-POSS'a kıyasla daha çok artmıştır. Aynı bir kıyaslama yapıldığında ise NR fazın termal dayanımının Akrilo ve Metakril POSS varlığında BR'a kıyasla daha fazla iyileştirildiği görülmüştür. Buradan hareketle Akrilo ve Metakril POSS'un seçimli olarak fazlardan NR'ı tercih etmiş olabileceğini düşündürmektedir. Bölüm 5.14'te seçimli lokalizasyon çalışmalarının sonuçları sunulmuş olup, bu yaklaşımı destekler niteliktedir. Ayrıca POSS türleri termal dayanımı iyileştirme yönünden kıyaslanacak olursa en büyük iyileştirmenin A-POSS varlığında meydana geldiği ve onu sırasıyla M-POSS ve OV-POSS'un izlediği söylenebilir.

Artan termal dayanımın, POSS ve elastomer matrisin etkileşimi ile oluşan boyutsal olarak daha kararlı bir yapıdan kaynaklandığı öngörülmektedir (Pistor ve diğ., 2013). Ayrıca POSS nanoparçacıklarının termal bozunma esnasında malzemeyi fiziksel bir bariyer olarak koruyan ve matrise ısı akışını sınırlayan Si-O-Si tabanlı seramik bir yapıya dönüşerek termal dayanımı iyileştirdiği düşünülmektedir (Fina ve diğ., 2006).

5.11. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analizi

POSS ilavesinin hamurların vulkanizasyon davranışına etkisi DSC analizi ile termal olarak incelenmiştir. Vulkanizasyonun başlama, bitiş ve tepe noktası (pik) sıcaklıkları farklı miktarlarda ve türlerde POSS içeren her bir hamur için kaydedilmiş ve Tablo 5.16’da sunulmuştur.

Tablo 5.16. OV-POSS yüklü hamurların vulkanizasyon sıcaklığı

POSS türü	Örnek	Vulkanizasyon Başlangıç (°C)	Vulkanizasyon Tepe (Pik) (°C)	Vulkanizasyon Bitiş(°C)
OV-POSS	Referans	183	191	203
	1phr	184	193	208
	3 phr	184	193	208
	5 phr	189	201	221
	7 phr	188	197	211
	10 phr	188	195	206
Akrilo-POSS	Referans	183	191	203
	1phr	189	197	206
	3 phr	187	198	211
	5 phr	186	196	221
	7 phr	190	200	214
	10 phr	183	194	218
Metakril -POSS	Referans	183	191	203
	1phr	184	191	210
	3 phr	186	194	206
	5 phr	190	201	211
	7 phr	189	199	206
	10 phr	185	193	206

Bu göre, OV-POSS ilave edilen örnek grubu incelendiğinde, tüm örnekler için vulkanizasyonun başladığı, sonlandığı ve pik olarak görüldüğü tüm sıcaklıklar artmış, başka bir ifade ile vulkanizasyon gecikmiştir. En önemli artış 5 ve 7 phr OV-POSS ilavesi ile sağlanmıştır. 10 phr OV-POSS yüklemesi ise, referansa kıyasla daha yüksek olmakla birlikte vulkanizasyon sıcaklığını önemli ölçüde değişmemektedir.

Akrilo-POSS içeren örnek grubu incelendiğinde, POSS ilavesinin tüm örneklerde vulkanizasyon başlama, bitiş ve pik sıcaklıklarının ötelenmesine neden olduğu görülmektedir. En belirgin artışlar 5 ve 7 phr POSS ilavesi ile gerçekleşmiştir. Vulkanizasyon başlama ve tepe noktası (pik) sıcaklığı açısından en yüksek artış 7 phr akrilo POSS ilavesi ile gerçekleşirken, vulkanizasyonun tamamlanma sıcaklığının ise referansa göre en fazla 5 phr POSS içeren harmanda arttığı görülmüştür. Daha fazla miktarda POSS ilavesi ise (10 phr), vulkanizasyon başlangıç ve pik sıcaklıklarında önemli bir değişikliğe neden olmazken, vulkanizasyonun tamamlanmasını geciktirmiştir.

Metakril POSS içeren örneklerde de diğer POSS türleri ile benzer şekilde vulkanizasyonu temsil eden her üç sıcaklıkta bir miktar ileri yönlü kayma gerçekleştiği görülmüştür. Vulkanizasyonun başlama ve pik sıcaklıkları en çok 5 ve 7 phr POSS ilavesi ile artmış, özellikle pik sıcaklıklarında sırasıyla 10 ve 8°C kadar kayma görülmüştür. 10 phr POSS ilavesi halinde vulkanizasyon referansın üzerinde bir sıcaklıkta gerçekleşmekle birlikte, 7 phr'a kıyasla önemli bir değişikliğe neden olmamıştır.

DSC analizindeki numune miktarı, harman özelliklerini temsil etmek için çok küçük olmakla birlikte, bu veriler tüm POSS türlerinin kauçuk işlemede kavrulmayı önlemek için geciktirici bir ajan olarak da kullanılabileceğini düşündürmektedir. Bu gecikme, TSSR sonuçlarında bahsedilen seçici POSS kükürt etkileşiminin bir sonucu olarak sistemdeki kükürtün harcanması ile açıklanabilir. Anyszka ve diğ. (2019), FTIR ve DSC kullanılarak POSS kükürt etkileşimini tanımlamışlardır. C=C bağı üzerindeki reaktif grupların, kimyasal afinite açısından kauçuk üzerindeki alilik gruplara göre daha aktif olmasının bu etkileşime neden olduğu düşünülmektedir.

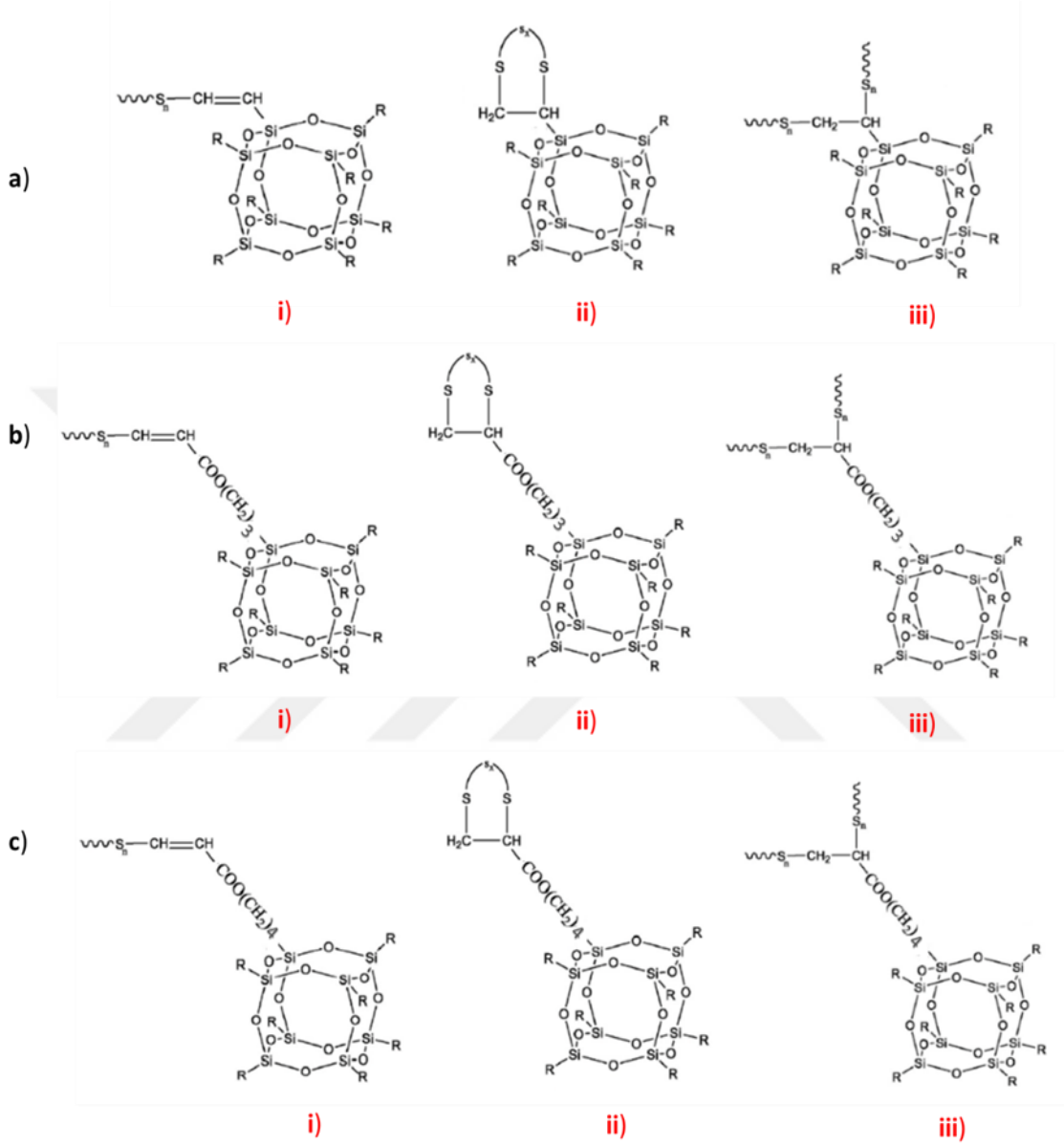
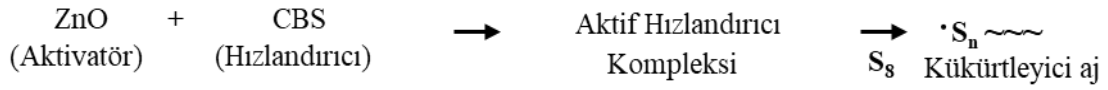
5.12. Önerilen Reaksiyon Mekanizması

Bu bölümde, NR/BR temelli hamurların olası reaksiyon mekanizması POSS varlığında incelenmiştir. NR ve BR elastomerleri kükürtlü bir kür sisteminde, sülfonamid türü bir hızlandırıcı (CBS) kullanılarak, ZnO ve stearik asit varlığında vulkanize edilmiştir. Bu sisteme farklı oranlarda OV-POSS, M-POSS ve A-POSS ilavesi yapılmıştır. Bu tarz sistemlerde NR ve BR gibi elastomerlerin vulkanizasyonunun öncelikle radikalik olarak başladığı ancak kürlenmenin sonraki aşamalarında polar mekanizma ile gerçekleştiği bilinmektedir (Ghosh ve diğ., 2003).

Olası reaksiyon öncelikle aktif kükürtleyici ajanların üretilmesi ve daha sonra bu aktifleştirilmiş kükürtleyici türlerin NR, BR veya POSS'ların doymamış çift bağları arasında meydana gelen çapraz bağlama reaksiyonu şeklinde gerçekleşmektedir.

İlk olarak hızlandırıcı ve aktivatörün reaksiyonu yoluyla aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluşur. Bu yapı, moleküler kükürt (S₈) ile reaksiyona girerek kükürtleyici türlerin ($\cdot S_n$) oluşmasına olanak sağlar. Aktive edilmiş kükürtleyici türler, POSS zinciri üzerindeki doymamış kısımlarla reaksiyona girerek çaprazbağ öncülleri (crosslink precursors) oluşturur. Oluşan bu öncül yapılar, POSS zincirine bağlı polisülfidik asılı gruplardır. Bu çapraz bağ öncülleri daha sonra POSS zinciri üzerindeki doymamış ek bölgelerle reaksiyona girerek polisülfidik çapraz bağları oluşturur. Polisülfidik çapraz bağlar, zamanla desülfüre olabiller veya halkalı yapıya dönüşebilir veya ana zincirde diğer değişikliklere neden olabilir. POSS ile kükürt arasındaki çaprazbağ oluşumuna benzer şekilde elastomerler ile kükürt, elastomerler ile POSS arasında da bir etkileşim olması olasıdır.

Yukarıda anılan çaprazbağlanma reaksiyonunun gerçekleşmesi olası üç mekanizma Şekil 5.20'da özetlenmiştir. Bunlar; i) $H\cdot$ 'in çift bağ oluşturacak şekilde ayrılması, ii) kükürtleyici radikallerin CH^* radikaline saldırması ve komşu kükürt atomları ile polisülfidik halkası oluşturmaları, iii) POSS zinciri üzerinde daha fazla kükürtleyici türün reaksiyonu şeklinde özetlenebilir.

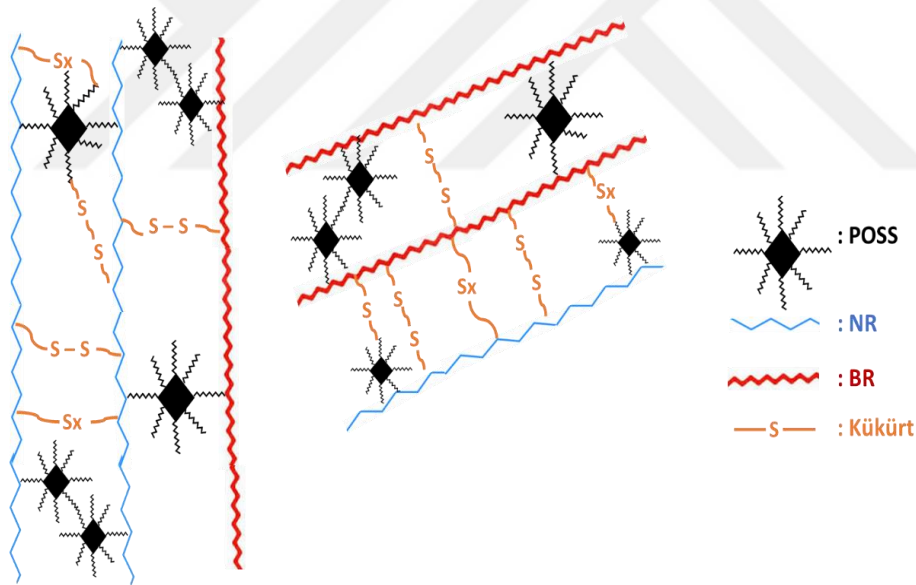


Şekil 5.29. Kükürt ve POSS arasında gerçekleşmesi olası reaksiyon mekanizmaları a) OV-POSS b) A-POSS ve c) M-POSS

Yukarıda bahsedilen üç farklı öncülün vulkanizasyon reaksiyonunda yer aldığı varsayılmaktadır. POSS'ların doymamış bölgeleri ile aktive edilmiş kükürtleyici türler arasındaki reaksiyonlar, POSS türlerinin NR/BR matrisine dahil edilmesini sağlamıştır. POSS ve kükürt arasındaki çapraz bağa benzer şekilde, elastomerler ve kükürt arasında ve ayrıca elastomerler ve POSS arasında olası bir etkileşim vardır. POSS öncülleri, alilik

grupları üzerinden NR ve/veya BR ile bir çapraz bağ oluşturabilir, bu da NR-POSS-NR, NR-POSS-BR veya BR-POSS-BR çapraz bağlarının oluşmasına neden olabilir. NR/BR/kükürt kürleme sisteminin POSS varlığındaki olası ve geliştirilmiş çapraz bağlanma mekanizması da Şekil 5.30'da gösterilmektedir.

Bölüm 5.3'te sunulan FTIR bulguları, POSS moleküllerinin C=C bağlarının aktive edilerek kükürt ile reaksiyona girdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, TSSR sonuçları, POSS yüklemesindeki artışla birlikte CLD değerlerinde bir düşüşe işaret etmektedir. Bu veriler, DSC ve FTIR analizi ile de gösterilen POSS ve kükürt arasındaki etkileşime dayalı olarak matristeki azaltılmış kükürt içeriğine atfedilmektedir. DSC sonuçları, vulkanizasyonun daha yüksek sıcaklıklara kaydığını göstermektedir. Bu karakterizasyon sonuçlarının derlenmesi, bu sistemde POSS ve kükürt arasında uygun bir etkileşim olduğunu göstermektedir. Bu durum, POSS'un reaktif gruplarının, kimyasal afinite açısından kauçuk üzerindeki allilik gruplardan daha aktif olmasına atfedilebilir.



Şekil 5.30. NR/BR/POSS/Kükürt sistemi için olası çaprazbağlanma mekanizması

5.13. Kürleme Kinetiğinin İncelenmesi

NR/BR/POSS nanokompozitlerinin kürleme kinetiği birinci derece kinetik model ve Isayev-Deng Modeli'ne göre incelenmiş olup, reaksiyon mertebesi ve kürleme reaksiyonunun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi izleyen bölümlerde hesaplanmıştır.

5.13.1. Birinci Derece Kinetik Model Yaklaşımı

NR/BR ve POSS içerikli hamurların vulkanizasyon kinetiğinin birinci derece modele göre incelenmesi amacıyla, öncelikle her bir hamur için 160, 170, 180 ve 190 °C olmak üzere dört farklı sıcaklıkta $\ln(\alpha)$ -t grafikleri çizilmiş ve elde edilen doğru denkleminin eğiminden “k” değerleri belirli bir korelasyon katsayısı hassasiyeti ile (R^2) belirlenmiştir. Daha sonra aynı hamur için dört farklı sıcaklıkta elde edilen k değerlerinden yola çıkarak çizdirilen $\ln(k)-1/T$ grafiği için yine belirli bir hassasiyette (R^2) doğru denklemi elde edilmiş ve doğrunun eğiminden her hamur için tek bir Aktivasyon enerjisi değeri belirlenmiştir. Bu işlem referans dahil her bir hamur için tekrarlanmıştır.

OV-POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri ve bu değerlerin hesaplanması esnasında elde edilen R^2 değerleri Tablo 5.17’de verilmiştir. Buna göre, farklı oranlarda OV POSS içeren tüm karışımlar için, k değerinin vulkanizasyon sıcaklığı ile birlikte arttığı görülmektedir. Tablo 5.17 incelendiğinde, aktivasyon enerjileri için elde edilen doğru denklemlerinin R^2 değerlerinin 0,74 ile 0,99 arasında değişkenlik gösterdiği görülmektedir. OV-POSS ilave edilen tüm hamurların referans hamura oranla daha az aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğu görülmektedir. Ancak, bu değerlerin hesaplanmasında kullanılan k değerlerinin elde edildiği denklemlerin (0,54-0,85 arasında değişen R^2 değerleri nedeniyle) doğrusallıktan uzak olduğu görülmektedir.

Birinci derece kinetik modele göre elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bu modelin OV-POSS ilave edilen hamurların vulkanizasyon kinetiğini açıklamada yetersiz kalacağı düşünülmektedir. Literatürde kükürt varlığında NR/BR vulkanizasyon sistemlerinin birinci derece kinetik modellerle incelendiği görülmektedir. Buna rağmen, NR, BR, kükürt ve POSS içeren karmaşık bir kurlenme sistemi için birinci derece kinetik modelin yetersiz kalması beklenen bir durumdur.

Akrilo-POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri Tablo 5.18’te verilmiştir.

Tablo 5.17. OV POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri

	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	
Reçete	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	Ea (KJ/mol) (R ²)
Referans	0,2735 (0,58)	0,7762 (0,75)	1,528 (0,69)	2,4151 (0,68)	120,60 (0,97)
1 phr-OV-POSS	0,5319 (0,82)	0,5789 (0,69)	0,7548 (0,75)	3,32 (0,54)	94,92 (0,74)
3 phr-OV-POSS	0,406 (0,83)	0,8161 (0,78)	1,0402 (0,64)	2,5789 (0,72)	96,30 (0,95)
5 phr-OV-POSS	0,4271 (0,85)	0,4707 (0,61)	1,1956 (0,80)	2,3367 (0,79)	100,05 (0,92)
7 phr-OV-POSS	0,4284 (0,72)	0,7217 (0,70)	0,9761 (0,70)	2,6587 (0,61)	95,93 (0,94)
10 phr-OV-POSS	0,4452 (0,76)	0,6463 (0,79)	1,1269 (0,75)	1,7904 (0,63)	78,76 (0,99)

Tablo 5.18 incelendiğinde, beklendiği gibi k değerinin sıcaklıkla birlikte artma eğiliminde olduğu görülmüştür. Ancak k değerlerinin elde edildiği denklemlerin R² değerlerinin 0,46 ile 0,80 arasında değişkenlik göstermesi doğrusal eğri uydurma işleminin başarımının düşük olduğunu göstermektedir. Birinci derece kinetik modele göre hesaplanan aktivasyon enerjilerinin ise 1, 3, 5 ve 7 phr Akrilo POSS ilavesi halinde referansa kıyasla daha az aktivasyon enerjisi gerektirdiği ancak artan Akrilo-POSS oranı ile birlikte anlamlı bir değişiklik göstermediği görülmüştür. 10 phr POSS ilavesi ile referansa yakın bir aktivasyon enerjisi gereksinimi olduğu görülmüştür. Ancak daha önce de değinildiği gibi, birinci derece kinetik model yaklaşımının Akrilo-POSS katkılı harmanları temsil etmek için yeterli olmadığı görülmektedir.

Tablo 5.18. Akrilo-POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri

	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	
Reçete	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	Ea (KJ/mol) (R ²)
Referans	0,2735 (0,58)	0,7762 (0,75)	1,528 (0,69)	2,4151 (0,68)	120,60 (0,97)
1 phr -A-POSS	0,4564 (0,80)	1,0224 (0,72)	1,868 (0,77)	3,1965 (0,70)	107,54 (0,99)
3 phr -A-POSS	0,3633 (0,69)	0,6028 (0,61)	1,1915 (0,71)	2,653 (0,70)	110,52 (0,98)
5 phr -A-POSS	0,4265 (0,74)	0,7029 (0,75)	1,1202 (0,67)	3,0914 (0,80)	106,40 (0,95)
7 phr -A-POSS	0,3498 (0,70)	0,5719 (0,60)	1,808 (0,64)	1,9196 (0,60)	106,40 (0,95)
10 phr-A-POSS	0,3622 (0,77)	0,2079 (0,46)	1,0297 (0,60)	2,5098 (0,67)	122,33 (0,73)

Metakril POSS içeren hamurlar için, birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri Tablo 5.19’da sunulmuştur. Tablo 5.19 incelendiğinde, daha önceki sonuçlarda da ifade edildiği gibi, k değerinin sıcaklık ile birlikte artma eğiliminde olduğu görülmüştür. Birinci derece kür kinetiği kabulünün, sadece 1 phr Metakril POSS ilavesi halinde, dört farklı sıcaklık için elde edilen k değerlerinin 0,73-0,83 arasında değişen R² değerleri nedeniyle diğerlerine kıyasla kabul görebileceği düşünülmektedir. Ancak diğer oranlarda Metakril POSS ilavesi ile gerçekleşen kurlenme reaksiyonlarının birinci derece kinetik model ile ifade edilmeye yetersiz olduğu söylenebilir. Bu verilerle hesaplanan aktivasyon enerjisinin ise, başlangıçta POSS oranı ile azaldığı, ancak daha yüksek yükleme oranları için POSS yükleme oranı ile sistematik bir artma ya da azalma eğiliminde olmadığı görülmüştür.

Tablo 5.19. Metakril-POSS içeren hamurlar için birinci derece kinetik modele göre hesaplanan k ve Ea değerleri

	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	
Reçete	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	k (1/dk) (R ²)	Ea (KJ/mol) (R ²)
Referans	0,2735 (0,58)	0,7762 (0,75)	1,528 (0,69)	2,4151 (0,68)	120,60 (0,97)
1 phr-M-POSS	0,4159 (0,80)	0,91 (0,75)	1,0632 (0,73)	2,6642 (0,83)	95,33 (0,94)
3 phr-M-POSS	0,2777 (0,62)	0,6153 (0,65)	1,3943 (0,76)	3,2063 (0,79)	135,89 (0,99)
5 phr-M-POSS	0,4656 (0,87)	0,6795 (0,72)	1,2899 (0,67)	3,4998 (0,74)	111,05 (0,95)
7 phr-M-POSS	0,1877 (0,59)	0,3625 (0,60)	0,3345 (0,53)	1,6677 (0,70)	107,15 (0,79)
10 phr-M-POSS	0,2197 (0,59)	0,7828 (0,82)	1,4781 (0,82)	1,9018 (0,74)	119,23 (0,92)

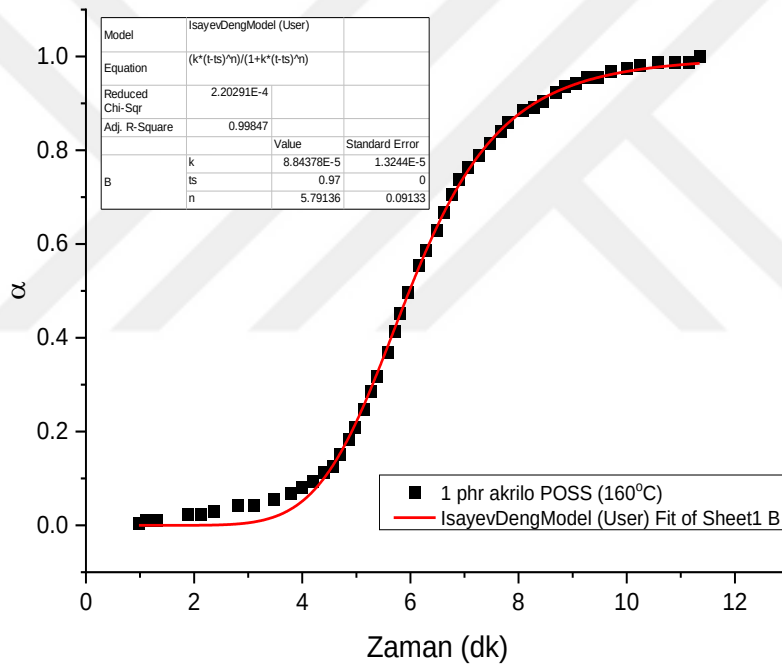
Özetle, literatürde NR/BR harmanları için kükürt varlığında gerçekleşen vulkanizasyon reaksiyonunun mertebesinin 1. derece olduğu kabulü ile yapılmış çalışmalar bulunmasına rağmen (Cough ve Chang, 1996; Babapour, 2013), bu yaklaşımın POSS varlığında gerçekleşen reaksiyon mekanizmasını açıklamakta yetersiz kaldığı görülmüştür.

5.13.2. Isayev ve Deng Modeli

Isayev ve Deng modelinin uygulanabilmesi için Origin programı araç çubuğunda yer alan analiz, eğri uydurma, doğrusal olmayan eğri uydurma alt sekmeleri izlenerek uyumluluğu incelenecek olan modele ait parametreler (k, n, ts) ve Eşitlik (2.14) oluşturulan diyalog ekranında tanımlanmıştır. Yapılacak iterasyonlar için başlangıç değeri olarak t₀ girilmiş, k ve n sabit tutulmuştur. Bu şekilde ardışık iterasyonlarla elde edilen k ve n değerleri

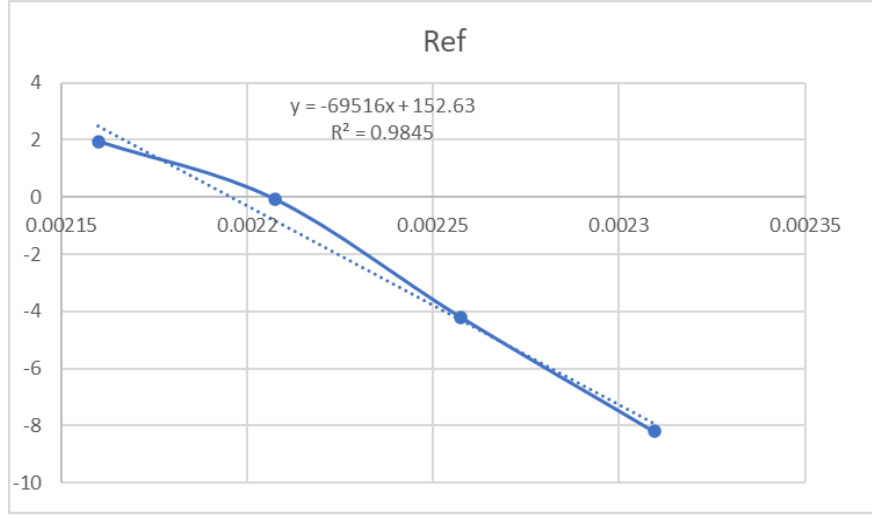
belirlenmiştir. Bu işlem, her bir hamur için dört farklı sıcaklıktaki tork zaman verilerinden hareketle tekrarlanmıştır. Her bir aşamada k, n ve modeli sağlama oranı (R^2) kaydedilmiştir.

Şekil 5.31’de Isayev Deng modeli için doğrusal olmayan eğri uydurma yöntemi ile elde edilen kinetik parametrelere bir örnek verilmiştir. Aktivasyon enerjisi (E_a) ise Arrhenius denkleminden hareketle elde edilmiştir. Denklik doğrusallaştırılmak üzere eşitliğin her iki tarafının doğal logaritması alınarak $\ln(k)-1/T$ grafikleri çizdirilmiştir. Grafiğin eğimi $-E_a/R$ değerini vermektedir. Buradan R değerinin yerine konması ile her bir harmanın kürlenmesi için gerekli Aktivasyon enerjisi değeri hesaplanmıştır (Şekil 5.32).



Şekil 5.31. Isayev Deng modeli ile α -t verilerinden kinetik parametrelerin elde edilmesi

Tablo 5.20, OV-POSS içeren örnekler için 160, 170, 180 ve 190°C sıcaklıklarda elde edilen k ve n değerlerini özetlemektedir. k değerlerinin beklendiği gibi sıcaklık ile arttığı görülmüştür. Sabit bir sıcaklıkta ise, OV-POSS yüklemesi ile k değerlerinin değiştiği görülmüştür, ancak artan yükleme oranı ile k değeri arasında sistematik bir ilişki kurulamamıştır. 160°C sabit sıcaklıktaki n değerlerinin ise artan POSS miktarıyla azalma eğiliminde olduğu görülmüştür.



n	T(K)	k	1/T	lnk	
5.55727	433	0.000273	0.002309	-8.20775	Aktivasyon enerjisi
5.42693	443	0.01505	0.002257	-4.19638	Ea/R 69516
4.1289	453	0.92643	0.002208	-0.07642	R 8.314
3.99971	463	7.03842	0.00216	1.951384	Ea 577956

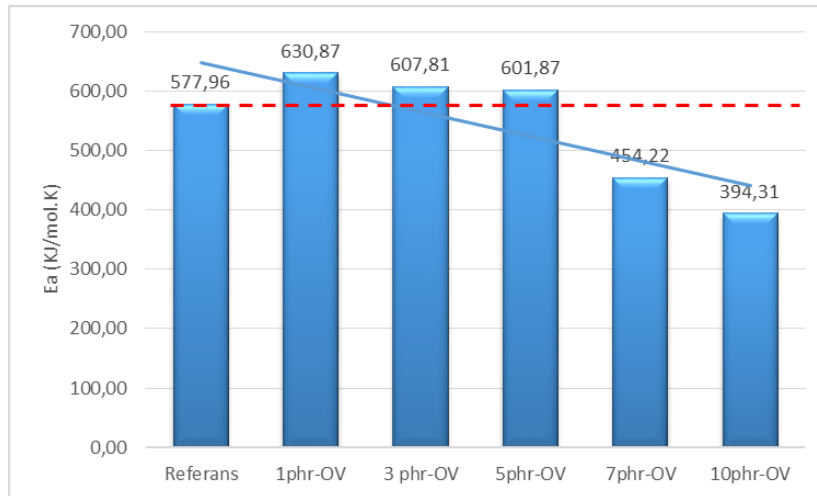
Şekil 5.32. Aktivasyon enerjisinin hesaplanması için izlenen örnek yaklaşım

Önceki bölümde, birinci derece kinetik modelin kürlenme davranışını modellemede yetersiz olduğu belirtilmişti. Burada reaksiyona mertebesini ya da başka bir ifade ile reaksiyona katılan türleri temsil eden n değerinin tüm yükleme oranlarında 1'den farklı değerler aldığı görülmektedir. NR, BR ve kükürt içerikli referans harmanın reaksiyon mertebesinin 4 ve üzeri olduğu görülmektedir. 180 ve 190°C'de kürlenene örneklerin n değerleri diğer sıcaklıklara kıyasla daha düşük değerler almıştır. Referans dahil tüm örneklerde gözlenen bu durum, sadece POSS ilavesinin değil sıcaklığın da vulkanizasyon mekanizmasını değiştirdiğinin bir göstergesidir. Bu durumun yüksek sıcaklıklarda vulkanizasyonda aktif rol oynayan türlerden bazılarının tükenmesi ve/veya hızlı gerçekleşen yarışmalı reaksiyona dahil olamaması nedeniyle gerçekleştiği düşünülmektedir. Güvenli kürlenme sıcaklığı olarak tercih edilen 160°C'deki n verileri incelendiğinde, en yüksek n değeri 6,31 olarak 1 phr OV-POSS yüklemesi ile gerçekleşmiştir. Artan POSS miktarı ile birlikte n değerleri azalan bir trend izlemiştir. En düşük değer 3,93 olarak 10 phr POSS ilavesiyle kaydedilmiştir. Bu durum POSS ve diğer aktif türler arasındaki etkileşim ve çaprazbağ yoğunluğundaki azalma ile ilişkilendirilmiştir.

Tablo 5.20. OV-POSS içeren örnekler için farklı sıcaklıklarda k ve n değerleri

	160°C		170 °C		180°C		190°C	
Örnek	k	n	k	n	k	n	k	n
Referans	0,000273	5,56	0,01505	5,43	0,92643	4,13	7,04	4,00
1 phr-OV-POSS	0,000041	6,31	0,03550	3,99	0,64585	3,52	4,33	3,99
3 phr-OV-POSS	0,000269	5,01	0,01143	4,71	0,99879	2,95	11,36	3,73
5 phr-OV-POSS	0,000032	5,71	0,02737	4,34	0,20682	4,02	2,62	3,49
7 phr-OV-POSS	0,000840	4,59	0,03242	3,76	0,38326	3,38	3,19	3,35
10 phr-OV-POSS	0,004350	3,93	0,01803	3,78	0,78333	3,54	3,30	3,11

Tablo 5.21 ise, her bir sıcaklıktaki deneysel sonuçların (k, n) Isayev Deng modeline uygunluğunu temsil eden R^2 değerleri ile Tablo 5.20’den elde edilen k değeri yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerini göstermektedir. Buna göre, tüm oranlarda OV-POSS içeren örneklerin kinetik özelliklerinin, Isayev Deng modeli ile başarılı bir şekilde temsil edilebileceği 0,98 ve 0,99 aralığındaki R^2 değerlerinden görülmektedir. Artan OV-POSS yükleme oranı ile birlikte aktivasyon enerjisinin düşme eğilimi gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.33). OV-POSS yüklemesinin çaprazbağlanma reaksiyonunu geciktirdiği, yavaşlattığı ve çaprazbağlanma oranını düşürmüş olduğu daha önce sırasıyla DSC, reometre ve TSSR sonuçları ile birlikte tartışılmıştı. Bu bakımdan aktivasyon enerjisi değerlerinin deneysel sonuçlarla uyum içinde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.33. OV-POSS içeren harmanların kürlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi

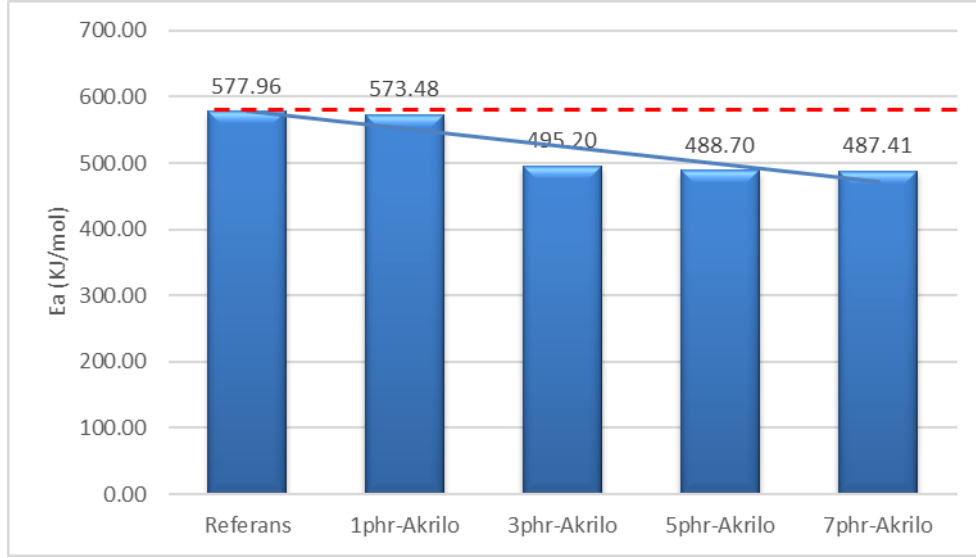
Tablo 5.21. OV-POSS içeren örnekler için R^2 ve aktivasyon enerjisi değerleri

Örnek	Aktivasyon Enerjisi					
	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C		
	R^2	R^2	R^2	R^2	Ea (KJ/mol)	Ea için R^2 değerleri
Referans	0,9970	0,9957	0,9912	0,9874	577,95	0,984
1 phr OV-POSS	0,9983	0,9972	0,9906	0,9840	630,86	0,928
3 phr OV-POSS	0,9982	0,9973	0,9914	0,9909	607,81	0,990
5 phr OV-POSS	0,9981	0,9984	0,9944	0,9880	601,86	0,927
7 phr OV-POSS	0,9990	0,9985	0,9962	0,9932	454,21	0,988
10 phr OV-POSS	0,9984	0,9990	0,9942	0,9945	394,30	0,961

Tablo 5.22. Akrilo-POSS içeren örnekler için farklı sıcaklıklarda k ve n değerleri

Örnek	160 °C		170 °C		180 °C		190 °C	
	k	n	k	n	k	n	k	n
Referans	0,000273	5,56	0,01505	5,43	0,92643	4,13	7,03842	4,00
1 phr A-POSS	0,000088	5,79	0,04473	5,34	0,16827	5,11	2,9803	5,23
3 phr A-POSS	0,000728	4,72	0,07835	3,68	0,13818	3,07	5,33704	3,44
5 phr A-POSS	0,000344	4,99	0,19003	3,25	0,63584	3,64	3,78144	3,91
7 phr A-POSS	0,000535	4,67	0,17611	3,19	0,59959	3,87	5,7862	3,41
10 phr A-POSS	0,000265	4,98	0,01066	4,85	0,51315	3,53	2,70714	3,87

Akrilo-POSS içeren örnekler için farklı sıcaklıklarda k ve n değerleri Tablo 5.22’de sunulmuştur. Buna göre k değerleri beklendiği gibi sıcaklıkla artmıştır. Ancak sabit bir sıcaklık değeri için k değeri ile POSS yüklemesi arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. Reaksiyon metrebesinin Akrilo-POSS içeren tüm örneklerde 1’den farklı olduğu görülmektedir. En yüksek n değeri 160°C’de ve 1 phr POSS içeren örneğin vulkanizasyonu esnasında 5,79 olarak kaydedilmiştir. n değeri, hem POSS yükleme oranı hem de sıcaklığa birlikte değişmektedir. Ancak bu değişkenler arasında doğrudan anlamlı bir ilişki kurulamamıştır.



Şekil 5.34. Akrilo-POSS içeren harmanların kürlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi

Tablo 5.23. Akrilo POSS içerikli örneklerin R^2 ve aktivasyon enerjisi değerleri

	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	Aktivasyon Enerjisi	
Örnek	R^2	R^2	R^2	R^2	Ea (KJ/mol)	Ea için R^2 değerleri
Referans	0,9970	0,9957	0,9912	0,987	577,95	0,9845
1 phr A POSS	0,9987	0,9919	0,9948	0,992	573,48	0,9368
3 phr A-POSS	0,9991	0,9978	0,9899	0,991	495,19	0,9495
5 phr A-POSS	0,9984	0,9947	0,9946	0,987	488,69	0,8745
7 phr A-POSS	0,9979	0,9970	0,9930	0,991	487,40	0,9097
10 phr A-POSS	0,9981	0,9969	0,9962	0,997	527,47	0,9794

Tablo 5.23'te Akrilo-POSS içeren örneklerin Isayev Deng model başarımına ilişkin R^2 değerleri ve her bir harman için hesaplanan aktivasyon enerjisi özetlenmiştir. Buna göre 160 ve 170°C de elde edilen verilerin başarımının 0,99 ve üzerinde olduğu, 180 ve 190°C'de elde edilen verilerde ise 0,98 ve üzerinde olduğu görülmektedir. Bu bakımdan Akrilo POSS yüklü NR/BR harmanların kürlenme kinetiğinin Isayev Deng modeli ile uyumlu sonuçlar verdiği söylenebilir. Aktivasyon enerjileri incelendiğinde, 1, 3, 5 ve 7 phr Akrilo-POSS ilavesi ile aktivasyon enerjisinin sistematik olarak düştüğü görülmektedir (Şekil 5.34). Bu durum reolojik verilerle de örtüşmektedir. Ancak 10 phr

yükleme oranında referansın altında kalmakla birlikte, aktivasyon enerjisinin bir miktar arttığı görülmektedir. Yüksek yükleme oranlarında Akrilo-POSS'un tükenmeyerek farklı türlerle etkileşime girmiş olabileceği düşünülmektedir. Bu durum, 10 phr POSS yüklemesinde, n değerinde görülen artışı da açıklamaktadır.

Metakril POSS içeren örneklerle ilişkin kinetik parametreler k ve n, Tablo 5.24'te sunulmuştur. k değeri, beklendiği gibi sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Ancak POSS yüklemesi ile reaksiyon hız sabiti k arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır. Reaksiyon mertebesinin beklendiği gibi 1'den farklı olduğu görülmüştür. Referansa kıyasla en yüksek n değerleri sırasıyla 5 phr (R3), 10 phr (R5) ve 3 phr (R2) POSS ilavesi ile gerçekleşmiştir. Buradan da görüleceği üzere herhangi bir sabit sıcaklıkta POSS yüklemesi ile n değerleri arasında anlamlı bir ilişki kurulamamıştır.

Tablo 5.24. Metakril-POSS içeren örnekler için farklı sıcaklıklarda k ve n değerleri

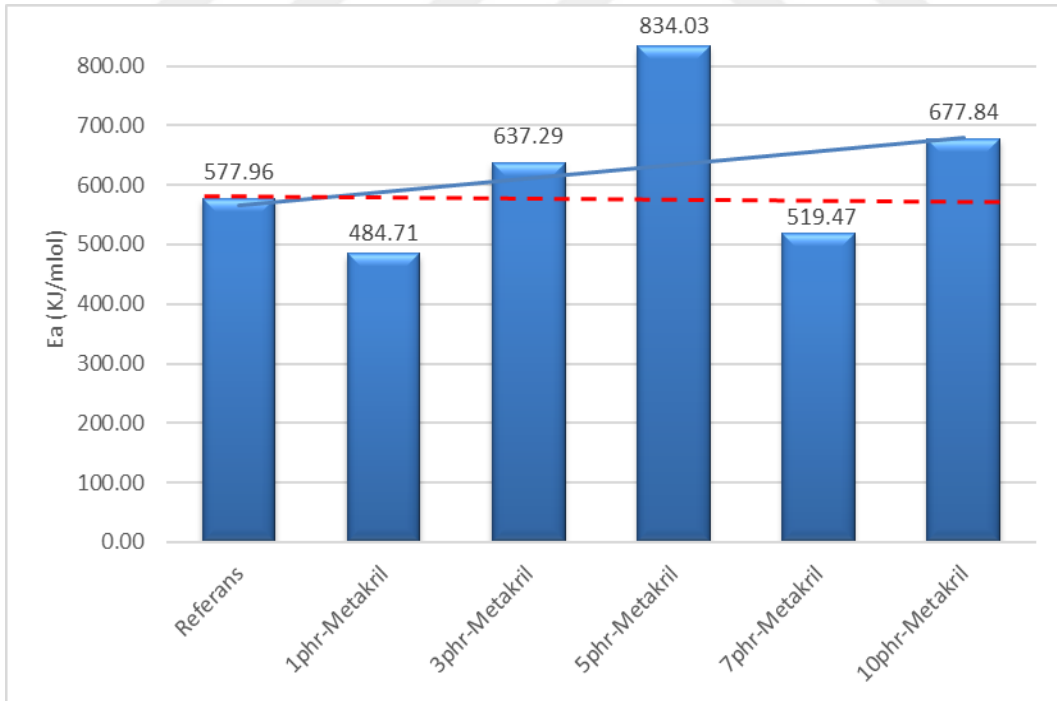
	160°C		170 °C		180°C		190°C	
Örnek	k	n	k	n	k	n	k	n
Referans	0,000273	5,56	0,01505	5,43	0,92643	4,13	7,0384	4,00
1 phr M-POSS	0,000462	4,40	0,01835	4,34	0,62436	3,02	2,2377	3,87
3 phr M-POSS	0,0000416	5,99	0,08758	3,42	0,85528	3,06	6,1452	4,01
5 phr M-POSS	0,0000015	7,22	0,01375	4,92	0,50845	3,97	7,2262	3,79
7 phr M-POSS	0,000482	3,78	0,0169	4,05	0,44628	2,59	5,1906	2,47
10 phr M-POSS	0,0000095	6,29	0,02298	4,25	0,69869	3,54	2,1431	3,68

Tablo 5.25'te Metakril-POSS içeren örneklerin Isayev Deng model başarımına ilişkin R^2 değerleri ve her bir harman için hesaplanan aktivasyon enerjisi özetlenmiştir. Buna göre 160 ve 170°C de elde edilen verilerin başarımının 0,99 ve üzerinde olduğundan, 180 ve 190°C'de elde edilen verilerde ise 0,98 ve üzerinde olduğundan Metakril-POSS yüklü NR/BR harmanların kürlenme kinetiğinin Isayev Deng modeli ile başarılı bir şekilde incelenebileceği söylenebilir. 3, 5 ve 10 phr yükleme oranlarında referansla kıyasla daha fazla aktivasyon enerjisine gereksinim duyulmuştur. 1 ve 7 phr POSS ilavesinde ise referansa kıyasla daha düşük aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır (Şekil 5.35). Bu nedenle

POSS yükleme oranı ve aktivasyon enerjisi arasında doğrudan anlamlı bir ilişki kurulamamakla birlikte POSS yüklemesiyle aktivasyon enerjisinin değişme eğiliminde olduğu söylenebilir.

Tablo 5.25. Metakril-POSS içerikli örneklerin R^2 ve aktivasyon enerjisi değerleri

Örnek	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	Aktivasyon Enerjisi	
	R^2	R^2	R^2	R^2	Ea (KJ/mol)	Ea için R^2 değerleri
Referans	0,9970	0,9957	0,9912	0,9874	577,95	0,9845
1 phr M POSS	0,9986	0,9956	0,9911	0,9953	484,71	0,9686
3 phr M-POSS	0,9983	0,9960	0,9904	0,9897	637,29	0,8968
5 phr M-POSS	0,9977	0,9962	0,9937	0,9928	834,02	0,9254
7 phr M-POSS	0,9972	0,9970	0,9926	0,9907	519,46	0,9962
10 phr M-POSS	0,9971	0,9930	0,9861	0,9927	677,84	0,8907



Şekil 5.35. Metakril-POSS içeren harmanların kürlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisi

5.14. Seçimli Lokalizasyon

Nanoparçacıkların polimer karışımlarında seçimli lokalizasyonu, başka bir deyişle termodinamik olarak hangi fazı tercih edeceği ıslatma katsayısı ω_a kullanılarak Eşitlik (5.1) ile tahmin edilebilir.

$$\omega_a = \frac{\gamma_{(NR-POSS)} - \gamma_{(BR-POSS)}}{\gamma_{(NR-BR)}} \quad (5.1)$$

Burada $\gamma_{NR-POSS}$ ve $\gamma_{BR-POSS}$, polimer ile POSS arasındaki arayüzey enerjisidir, γ_{NR-BR} ise polimerler arasındaki arayüzey enerjisidir.

POSS nanoparçacıklarının seçimli lokalizasyonu, ω_a değerine göre şu şekilde yorumlanabilir: $\omega_a > 1$ ise, POSS parçacıkları BR içinde dağılır; eğer $\omega_a < -1$ ise POSS parçacıkları ana faz olan NR içinde dağılır. $-1 < \omega_a < 1$ olması durumunda, POSS parçacıkları fazların ara yüzeyinde başka bir deyişle NR ve BR ara yüzeyinde bulunur. Burada bahsi geçen ikili etkileşimler, Eşitlik (5.2)'de tanımlandığı gibi geometrik ortalama yöntemiyle hesaplanabilir.

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}) \quad (5.2)$$

Bu çalışmada NR, BR ve POSS'un yüzey enerjisi, su ve diiodometan varlığında Eşitlik (2.17) ve Eşitlik (2.18) kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 5.26, her bir numunenin temas açısını ve yüzey enerjisini özetlemektedir. POSS/polimer ve polimer/polimer sistemlerinin arayüzey enerjileri Tablo 5.27'de ve ıslatma katsayıları Tablo 5.28'de verilmiştir.

Bu sonuca göre, OV-POSS parçacıklarının NR ve BR ara yüzeyinde lokalize olacağı, başka bir deyişle kendisini spesifik olarak fazlardan birinde konumlandırma eğiliminde olmadığı tahmin edilmektedir. Diğer yandan Akrilo ve Metakril POSS'ların ise seçimli olarak NR fazı tercih edeceği öngörülmektedir.

Nanodolgunun seçimli lokalizasyonu, karışımdaki bileşenlerin türüne, viskozitelerine, karışımda bulunma oranına, karıştırma prosedürü ve koşulları ile kullanılan proses ekipmanına da bağlıdır (Tüccar Kılıç, 2019). Bu nedenle temas açısı yöntemiyle elde edilen veriler seçimli lokalizasyon için bir öngörü sağlamakla birlikte tek başına yeterli

olmayabilir. Bununla birlikte, elde edilen sonuçlar DMA analizlerini destekler niteliktedir. Tan delta-sıcaklık eğrilerinden elde edilen Tg değerleri, fazların birbirine yaklaştığı OV-POSS katkılı örnekler için ara yüzeyde lokalize olmayı doğruladığı gibi, NR'a ait Tg değerinin zıt yönde ötelendiği Akrilo ve Metakril POSS grubu örnekler için de bu POSS türlerinin ara yüzeyden ziyade NR fazda bulunabileceğini doğrular niteliktedir.

Tablo 5.26. NR, BR ve POSS türlerinin temas açıları ve yüzey enerjileri

Örnek	Temas Açısı (°)		Yüzey Enerjisi (mN/m)		
	H ₂ O	CH ₂ I ₂	γ_{toplam}	γ^d	γ^p
NR	78,78	39,65	45,41	33,46	11,95
BR	100,66	52,78	38,95	37,04	1,94
OV-POSS	93,04	45,64	41,63	37,52	4,11
Akrilo-POSS	59,3	42,7	48,4	21,20	27,16
Metakril-POSS	48,62	10,13	59,59	29,55	30,04

Tablo 5.27. İkili arayüzey enerjileri

İkili bileşenler	Yüzey Enerjisi (mN/m)
$\gamma_{\text{NR-BR}}$	4,34
$\gamma_{\text{NR-OV-POSS}}$	2,16
$\gamma_{\text{BR-OV-POSS}}$	0,38
$\gamma_{\text{NR-Akrilo POSS}}$	4,22
$\gamma_{\text{BR-Akrilo POSS}}$	10,16
$\gamma_{\text{NR-Metakril POSS}}$	4,16
$\gamma_{\text{BR-Metakril POSS}}$	16,76

Tablo 5.28. Farklı POSS türleri ve NR/BR sistemi için hesaplanan ıslatma katsayıları

POSS türü	ω_a (Islatma katsayısı)	Seçimli lokalizasyon
OV-POSS	0,41 ($-1 < \omega_a < 1$)	NR/BR arayüzü
Akrilo-POSS	-1,37 ($\omega_a < -1$)	NR
Metakril-POSS	-2,90 ($\omega_a < 1$)	NR

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Endüstrinin yüksek kaliteli performans malzemesi gereksinimlerini karşılamak üzere kauçuklar sıklıkla birlikte kullanılmaktadır. NR/BR harmanları da endüstride yaygın olarak kullanılan harmanlardan biridir. NR ve BR'ın birlikte kullanımı başta sırt ve yanak dahil olmak üzere lastik ve süspansiyon elemanları olmak üzere çeşitli kauçuk ürünlerde geniş uygulama alanı bulmaktadır. Diğer yandan kauçuk harmanlarına bazı fonksiyonel katkılar katılması yoluyla mevcut performanslarının iyileştirilebileceği bilinmektedir. Bu katkılardan son zamanlarda belki de en popüler olanı POSS türevleridir. Organik-inorganik hibrit yapısı sayesinde POSS moleküllerinin polimer matris içinde bir koajan veya uyumlaştırıcı olarak hareket edebileceğini, termal direnci, mekanik özellikleri ve alev geciktiriciliği iyileştirebileceğini gösteren çalışmalar mevcuttur. Literatürde daha önce NR/BR harmanlarına çeşitli katkıların etkileri incelenmiş olmakla birlikte POSS katkılı NR/BR harmanlarına rastlanmamıştır. POSS türevlerinin çevre dostu, kokusuz ve sağlık açısından risksiz olması da bir diğer avantajıdır. Bu çalışmada NR/BR harmanlarına OV-POSS, Akrilo-POSS ve Metakril-POSS olmak üzere 3 farklı türde ve 1, 3, 5, 7 ve 10 phr oranlarda POSS ilavesi yapılmış ve harmanların reolojik, mekanik, dinamik-mekanik, morfolojik ve ısı özellikleri ile çapraz bağlanma mekanizması ve kürlenme kinetiği araştırılmıştır.

Bu çalışmada, literatürde ilk kez bir doğal ve sentetik kauçuk içerikli NR/BR harmanına POSS ilavesi yapılmıştır. Fonksiyonel POSS nanoparçacıklarının ve yükleme oranlarının termal, mekanik, morfolojik, reolojik ve dinamik mekanik özelliklere etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda literatürde ilk kez POSS nanoparçacıklarının NR/BR fazları uyumlaştırmada kullanılabilirliği incelenmiştir. Yine ilk kez NR/BR temelli hamurların vulkanizasyon (kürlenme) kinetiği farklı POSS türleri varlığında incelenmiştir.

Bu çalışma kapsamında öne çıkan sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Reometre verileri incelendiğinde, POSS'ların vulkanizasyonu geciktirdiği ve vulkanizasyon hızını yavaşlattığı, ayrıca pişme genliği verilerinden hareketle artan yükleme oranı ile çaprazbağ yoğunluğunu azalttığı görülmüştür. Bu durumun POSS'ların vulkanizasyon reaksiyonunda aktif rol oynayarak reaksiyon mekanizmasını değiştirdiği ve vulkanizasyonda aktif türler ile etkileşimi sonucunda

harcandığının bir göstergesidir. Ayrıca vulkanizasyonun gecikmesi, POSS'ların scorch (ön pişme) önleyici olarak kullanılabileceğini de göstermektedir.

- Hem yoğunluk ölçümleri hem de FTIR spektrumlarında Si-O-Si yapısını temsil eden 1100 cm^{-1} civarındaki pik derinliğinin POSS yükleme oranı ile artması, karıştırma esnasında POSS'ların NR/BR matrise başarılı bir şekilde dahil edildiğini göstermektedir.
- FTIR verileri incelendiğinde, vulkanizasyon öncesi ve sonrasında POSS içeren örneklerle ait FTIR spektrumlarında farklılıklar tespit edilmiştir. POSS grupları üzerindeki C=C bağlarının vulkanizasyondan sonra kaybolması, bu bağların açılarak vulkanizasyon reaksiyonuna dahil olduğunun bir göstergesidir.
- Çekme numunelerinin kırılma yüzeylerinden elde edilen örneklerle ait SEM görüntüleri incelendiğinde, 3 phr OV-POSS içeren örneklerin 10 phr OV-POSS içerenlere kıyasla daha homojen dağıldığı belirlenmiştir. Si haritalama ile de aglomerasyon bölgelerindeki topakların POSS kaynaklı olduğu kanıtlanmıştır. Akrilo ve Metakril-POSS katkılı örneklerde ise 10 phr yükleme oranlarında OV-POSS'a kıyasla daha homojen bir dağılım elde edilmiştir.
- Vulkanize olmuş örneklerin sertlik değerlerinin POSS ilavesi ile azalmakta olduğu görülmüştür. Bu durum pişme genliği verileri ile de örtüşmekte ve çaprazbağ yoğunluğundaki azalmaya işaret etmektedir. Diğer yandan yaşlanma sonrası POSS ilavesinden bağımsız olarak referans dahil tüm örneklerin sertliği artan rijitlik nedeniyle artmıştır.
- Kalıcı deformasyon, artan POSS miktarı ile birlikte artmaktadır. Artan kalıcı deformasyon aynı zamanda elastik özelliklerin kaybına işaret etmektedir. Bu durum nanokompozitlerin çapraz bağ yoğunluğundaki azalmayı kanıtlar niteliktedir. Yaşlanma sonrası POSS türlerinden bağımsız olarak kalıcı deformasyonun artmış olduğu ve elastik özelliklerin azaldığı görülmüştür.
- Çaprazbağ yoğunluğu (CLD) değerleri TSSR metre cihazı yardımıyla normalize kuvvet-zaman eğrisinin eğiminden elde edilmiştir. Her üç POSS türünün artan oranlarda ilavesi ile çaprazbağ yoğunluğunun düştüğü belirlenmiştir. Bu durum reolojik veriler ile uyum içindedir. Yaşlanma sonrası çaprazbağ yoğunluğunun düştüğü gözlenmiştir. Bu durum yaşlanma esnasında gerçekleşen zincir kesilmesimin, çapraz bağ oluşumuna kıyasla daha baskın olmasından kaynaklanmaktadır.

- Çekme dayanımı, 1 ve 3 phr OV-POSS ilavesiyle artmış ancak daha yüksek yükleme oranlarında aglomerasyon nedeniyle azalmıştır. OV-POSS grubu örneklerin kopmada uzama değerleri, artan POSS miktarı ile artmıştır. Metakril POSS içeren örnek grubu incelendiğinde, artan POSS miktarı ile kopma dayanımının arttığı görülmüştür. Bu durum POSS'ların matriste homojen dağılımı ve matris-dolgu arasındaki iyi etkileşimine atfedilmiştir. Diğer yandan kopmada uzama değerleri de artan POSS miktarı artmıştır. Akrilo POSS içeren tüm örneklerde, POSS ilavesi ile kopma dayanımı referansın üzerinde olmakla birlikte, en iyi kopma dayanımı 3 phr A-POSS ilavesi ile gerçekleşmiştir. Kopmada uzama değerleri artan POSS miktarı ile azalmıştır. Modül değerleri tüm POSS türleri için POSS ilavesiyle azalırken, beklendiği gibi termal yaşlandırma sonrası artan rijitlik nedeniyle artmıştır.
- DMA sonuçları, OV-POSS'un NR/BR harmanlarının uyumlaştırmada kullanılabilirliği açısından umut verici niteliktedir. Ancak A-POSS ve M-POSS ilavesi ile NR ve BR fazların Tg değerlerinde sistematik olarak bir etkileşim tespit edilememiştir.
- TGA termogramları, NR ve BR'nin bozunmasının açıkça ayırt edilebildiği iki aşamalı bir bozunma profili sergilemektedir. OV-POSS ilavesi NR'nin bozunma pik sıcaklığı üzerinde önemli değişikliğe neden olmazken, BR'nin termal bozunma özelliğini iyileştirmiştir. Akrilo ve Metakril POSS ilavesi ise hem NR hemde BR'nin termal dayanımını iyileştirmiştir.
- DSC analizleri, POSS'ların yapıya dahil olarak vulkanizasyonu geciktirdiğini göstermektedir. Vulkanizasyon sıcaklığındaki artışlar her üç POSS türü için de 5 ve 7 phr POSS ilavesi ile gerçekleşmiştir.
- Olası reaksiyon mekanizması, ilk olarak aktif kükürtleyici ajanların üretilmesi ve daha sonra bu aktive edilmiş kükürtleyici türlerin NR, BR veya POSS'ların doymamış çift bağları arasında meydana gelen çapraz bağlama reaksiyonu şeklinde gerçekleşmektedir.
- Temas açısından hareketle hesaplanan ıslatma katsayıları, POSS nanoparçacıklarından OV-POSS'un seçimli olarak NR/BR arayüzeyinde lokalize olurken, Metakril ve Akrilo POSS'un NR fazı tercih ettiğini göstermektedir. DMA analiz bulguları da bu sonuçları destekler niteliktedir.

- POSS nanoparçacıkları NR/BR harmanlarının vulkanizasyon kinetiğini değiştirmektedir. Birinci derece model yaklaşımı bu değişimi açıklamakta yetersiz kalırken, Isayev-Deng'in n. derece model yaklaşımı ise yüksek başarımlı (R^2) ile POSS nanokatlı NR/BR harmanları temsil etmede kullanılabilir niteliktedir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen bilgi ve birikimle, çalışmanın devamı niteliğinde ileriye dönük yapılabilecek çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

- ✓ Mevcut çalışma kapsamında hazırlanan NR/BR harmanları CB veya farklı dolgular içermemektedir. Sonraki çalışmalarda POSS/CB veya farklı dolguların sinerjetik etkisi incelenebilir.
- ✓ Mevcut çalışma kapsamında sabit tutulan NR/BR oranı değişken hale getirilerek POSS ilavesinin NR/BR oranı üzerinde etkisi incelenebilir.
- ✓ NR/BR harmanlarında uyumlaştırıcı olarak çalışabilecek, mekanik ve termal dayanımı iyileştirebilecek farklı POSS türleri denenebilir.
- ✓ Çalışma kapsamında kullanılan her üç POSS türünün de kükürt ile etkileşime girerek tükendiği ve çaprazbağ yoğunluğunun azaldığı belirlenmiştir. Çaprazbağ yoğunluğunu arttırmak üzere farklı miktarlarda kükürt, POSS ve hızlandırıcı içeren reçete tasarımları yapılabilir.

KAYNAKLAR

- Akhtar, K., Khan, S.A., Khan, S.B., Asiri, A.M. (2018). Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. Sharma, K.S. (Ed.), *Handbook of Materials Characterization* (1st ed.) (113-145). Cham: Springer.
- Ali, M.R.R., Pajarito, B.B. (2018). Effect of Thermal Aging on Hardness and Tensile Fracture of Natural Rubber Composites Based on Silica and Modified/Raw Bentonite Filler System. *Solid State Science and Technology*, 26(1), 1-7.
- Amos, S.E. (2015). Hollow Glass Microspheres in Rubbers and Elastomers. Amos, S.E., Yalçın, B. (Ed.), *Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds* (1st ed.) (107-122). Oxford: William Andrew.
- Anyszka, R., Kozanecki, M., Czaderna, A. (2019). Inverse Vulcanization Of Sulfur with Vinylic POSS. *J Sulfur Chem.* 5993, 1-11.
- Arrillaga, A., Zaldua A.M., Atxurra, R.M., Farid, A.S. (2007). Techniques Used for Determining Cure Kinetics of Rubber Compounds. *European Polymer Journal*, 43(11), 4783-4799.
- ASTM International. (2021). *Standard Terminology Relating to Thermal Analysis and Rheology* (ASTM E473-21). West Conshohocken.
- ASTM International. (2021). *Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension* (ASTM D412-16). West Conshohocken.
- Babapour, A. (2013). Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 346083.
- Bualek, S., Ikeda, Y., Kohjiya, S. (1993). Natural Rubber and Butadiene Rubber Blend Using Diblock Copolymer of Isoprene–Butadiene as Compatibilizer. *J Appl Polym Sci.*, 49, 807-814.
- Castro, D.F., Nunes, R.C.R., Visconte, L.L.Y., Silva, G.M. (2007). Influence of Preparation Mode on Thermal Degradation of NR/BR Blends. *International Journal of Polymeric Materials*, 56(12), 1127-1134.
- Castro, D.F., Martins, A.F., Suarez, J.C.M., Nunes, R.C.R., Visconte, L.L.Y. (2003). Influence of Additives Incorporation Sequence on NR/BR Blend Properties, *KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 56, 49-54.
- Cengiz, S.C. (2019). EPDM Elastomerlerinin Gerilme Durulma Davranışlarını Kontrol Eden Parametrelerin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 593334.

- Chan, C.H., Joy, J., Maria, H.J., Thomas, S. (2014). Natural Rubber-Based Composites and Nanocomposites: State of the Art, New Challenges and Opportunities. Thomas, S., Chan, C.H., Pothan, L., Joy, J., Maria, H. (Ed.), *Natural Rubber Materials* (1st ed.) (1-33). London: RSC Publishing.
- Chen, D., Shao, H., Yao, W., Huang, B. (2013). Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Polyisoprene of a Different Microstructure. *International Journal of Polymer Science*, 937284.
- Cheremisinoff, N.P. (2001). *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms*, (1st ed.). Woburn: Butterworth-Heinemann.
- Chiu, H., Tsai, P.A. (2006). Aging and Mechanical Properties of NR/BR Blends. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 15(1), 88-94.
- Chiu, H.T., Li, W.C., Tsai, P.A. (2006). A Study of Rheological Behavior and Compatibility of NR/BR Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45(7), 845-855.
- Choi, S.S. (2000). 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, 1378-1384.
- Chouch, S.H., Chang, D.G. (1996). Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 449-454.
- Ciesielski, A. (1999). *An Introduction to Rubber Tecnology* (1st ed.). Southampton: Rapra Technology Limited.
- Cornish, K. (2014). Biosynthesis of Natural Rubber (NR) in Different Rubber-Producing Species. Kohjiya S., Ikeda Y. (Ed.), *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber* (1st ed.) (1-25). Amsterdam: Woodhead Publishing.
- Darwish, N.A., Shehata, A.B., El-Megeed, A.A.A., Halim, S.F., Mounir, A. (2005). Compatibilization of SBR/NBR Blends Using Poly Acrylonitrile as Compatibilizer. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44(7), 1297-1306.
- Devaraju, S., Alagar, M. (2021). POSS Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Properties. Thomas S., Somasekharan L. (Ed.), *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymer Nanocomposites From Synthesis to Applications* (1st ed.) (1-22). Amsterdam: Elsevier.
- Ding, R., Leonov, A.I. (1996). A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of A Natural Rubber Compound. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(3), 455-463.
- Drobny, J.G. (2014). *Handbook of Thermoplastic Elastomers* (2nd ed.). Oxford: William Andrew.

- Drobny, J.G. (2016). *Fluoroelastomers Handbook* (2nd ed.). Oxford: William Andrew.
- Erdik, E. (2008). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* (5. Baskı). Ankara: Gazi Kitabevi.
- Espósito, L.H., Marzocca, A.J. (2019). Effect of Electron Beam Irradiation on Aging Time, Thermal Vulcanization Kinetic and Mechanical Properties of SSBR/NR/BR Compounds Filled with Silica. *Radiation Physics and Chemistry*, 108651.
- Fina, A., Tabuani, D., Carniato, F., Frache, A., Boccaleri, E., Camino, G. (2006). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Thermal Degradation. *Thermochim Acta*, 440, 36-42.
- Fu, S.Y., Feng, X.Q., Lauke, B., Mai, Y.W. (2008). Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Compos Part B Eng*, 39, 933-961.
- Fujimoto, K., Yoshimiya, N. (1968). Blends of 1,4 PBD with NR or SBR. *Rubber Chem Technol*, 41, 669-677.
- Ghilarducci, A., Cervený, S., Salva, H. (2001). Influence of The Blend Composition in The Internal Friction of NR/ SBR Compounds. *KGK-Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 54(7), 382-386.
- Ghoreishy, M.H.R. (2016). A State-of-The-Art Review on The Mathematical Modeling and Computer Simulation of Rubber Vulcanization Process, *Iran Polym J*, 25(1), 89-109.
- Ghosh, P., Katare, S., Patkar, P., Caruthers, J.M., Venkatasubramanian, V., Walker, K.A. (2003). Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanisms to a Rational Kinetic Model. *Rubber Chemistry and Technology*, 76(3), 592-693.
- Gill, P., Moghadam, T.T., Ranjbar, B. (2010). Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience. *Journal of Biomolecular Techniques*, 21(4), 167-193.
- Graslanda, F., Chazeaua, L., Chenala, J.M., Caillardb, J., Schachb, Y. (2019). About the elongation at break of unfilled natural rubber elastomers, *Polymer*, 169, 195-206.
- Groenewoud, W.M. (2001). *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis* (1st Ed.). Amsterdam: Elsevier.
- Gu, B., Burgess, D.J. (2014). Polymeric Materials in Drug Delivery. Kumbar, S.G., Laurencin, C.T., Deng, M. (Ed.) *Natural and Synthetic Biomedical Polymers* (1st ed.) (333-349). Amsterdam: Elsevier.

- Guzmán-Sánchez, M.A., Giraldo-Vásquez, D.H., Moreno-Sánchez, R. (2021). The Effect of Thermal Ageing on the Mechanical Properties of Natural Rubber-based Compounds Used for Rubber Bearings, *J. Eng. Technol. Sci.*, 53(3), 210310.
- Herrman, K. (2011). *Hardness Testing: Principles and Applications* (1st ed.). Ohio: ASM International.
- Inan, T.Y. (2017). Thermoplastic-Based Nanoblends. Visakh P.M., Markovic G., Pasquini D. (Ed.), *Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends* (1st ed.) (17-56). Cambridge: Woodhead Publishing.
- Karaağaç, İ. (2017). Silikon Kauçuk/POSS Nanokompozitlerinin Çapraz Bağlanma Kinetiğinin Çeşitli Modellerle İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 455554.
- Khang, T.H., Ariff, Z.M. (2011). Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds Having Different Formulation Variables. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109(3), 1545-1553.
- Kosmalska, A., Strąkowska, A., Zaborski, M. (2012). Properties of POSS/HNBR Elastomer Nanocomposites. *Materials Science Forum*, 714, 175-181.
- Kugarajah, V., Dharmalingam, S. (2020). Sulphonated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane/Sulphonated Poly Ether Ether Ketone nanocomposite membranes for Microbial Fuel Cell: Insights to the miniatures involved. *Chemosphere*, 260, 127593.
- Kulkarni, V.S., Shaw C. (2016). Surfactants, Lipids, and Surface Chemistry. Kulkarni, V.S., Shaw C. (Ed.) *Essential Chemistry for Formulators of Semisolid and Liquid Dosages* (1st ed.) (5-19). Cambridge: Academic Press.
- Kvick, Å. (1999). Materials Science Applications of X-Ray Diffraction. Lindon J., Tranter G.E., Koppelaar D. (Ed.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (3rd ed.) (1470-1478). London: Academic Press.
- Lakshmipriya, S., Kumar, S.A., Nandakumar, K., Thomas, S. (2019). Influence of POSS Fillers on The Transport Properties of Natural Rubber Nanocomposites. *Polymer Composites*, 40, 3020-3031.
- Lichtenhan, J.D., Pielichowski, K., Blanco, I. (2019). POSS-Based Polymers. *Polymers*, 11(10), 1727.
- Liu, Q., Shao, L., Fan, H., Long, Y., Zhao, N., Yang, S., Xu, J. (2015). Characterization of Maxillofacial Silicone Elastomer Reinforced with Different Hollow Microspheres. *Journal of Materials Science*, 50(11), 3976–3983.

- Liu, S., Guo, R., Li, C., Lu, C., Yang, G., Wang, F., Gao, M. (2021). POSS Hybrid Hydrogels: A Brief Review of Synthesis, Properties and Applications. *European Polymer Journal*, 143, 110180.
- Mark, J.E., Erman, B., Eirich, F.R. (2005). *Science and Technology of Rubber* (3rd ed.) Amsterdam: Elsevier.
- McKeen, L.E. (2015). *The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers* (3rd ed.). Amsterdam: William Andrew.
- Menczel, J.D., Prime, R.B. (2009). *Thermal Analysis of Polymers Fundamentals and Applications* (1st ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Milani, G., Milani, F. (2021). Relation Between Activation Energy and Induction in Rubber Sulfur Vulcanization: An Experimental Study. *J Appl Polym Sci.*, 138(12), 50073.
- Mooibroek, H., Cornish, K. (2000). Alternative Sources of Natural Rubber, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 53, 355-365.
- Mostafa, A., Abouel-Kasem, A., Bayoumi, M.R., El-Sebaie, M.G. (2009). The Influence of CB Loading on Thermal Aging Resistance of SBR And NBR Rubber Compounds Under Different Aging Temperature. *Materials & Design*, 30(3), 791-795.
- Ngolemasango, F.E., Bennett, M., Clarke, J. (2008). Degradation and Life Prediction of A Natural Rubber Engine Mount Compound. *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 348-355.
- Özkoç, G. (2007). ABS/Polyamide-6 Blends, Their Short Glass Fiber Composites and Organoclay Based Nanocomposites: Processing and Characterization. Doktora Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 199233.
- Pascault, J.P., Sautereau, H., Verdu, J., Williams, R.J.J. (2002). *Thermosetting Polymers* (1st ed.). Marcel Dekker: New York.
- Penso, I., Cechinatto, E.A., Machado, G., Luvison, C., Wanke, C.H., Bianchi, O., Soares, M.R.F. (2015). Preparation and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Using Domestic Microwave Oven. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 428, 82-89.
- Peter, A.C., Norman, H. (1999). *The Rubber Formulary* (1st ed.). New York: Noyes Publishers.
- Pistor, V., Soares, B.G., Mauler, R.S. (2013). Influence of the polyhedral oligomeric Silsesquioxane n-Phenylaminopropyl-POSS in the thermal stability and the glass transition temperature of epoxy resin. *Polim: Cienc Tecnol*, 23, 331-338.

- Sahakaro, K., Naskar, N., Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M. (2007). Blending of NR/BR/EPDM by Reactive Processing for Tire Sidewall Applications. I. Preparation, Cure Characteristics and Mechanical Properties. *J Appl Polym Sci*, 103, 2538-2546.
- Shaefer, R.J. (2002). Mechanical Properties of Rubber. Harris C.M, Piersol, A.G. (Ed.) *Harris' Shock and Vibration Handbook* (5th ed.) (33.1-18). New York: McGraw-Hill.
- Simith, B.C. (2011). *Fundamentals of Fourier Infrared Spectroscopy* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Simpson, R.B. (2002). *Rubber Basics* (1st ed.). Shawbury: Rapra Technology Limited.
- Şirin, H. (2016). Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar ile Geliştirilmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 438577.
- Tegou, E., Bellas, V., Gogolides, E., Argitis, P., Eon, D., Cartry, G., Cardinaud, C. (2004). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Based Resists: Material Design Challenges and Lithographic Evaluation at 157 nm. *Chemistry of Materials*, 16(13), 2567-2577.
- Thomas, S., Maria, H., Joy, J., Chan, C.H., Pothan, L.A. (2014). *Natural Rubber Materials Volume 2: Composites and Nanocomposites* (1st ed.). Cambridge: RSC Publishing.
- Thomas, S., Stephen, R. (2010). Rubber/Clay Nanocomposites: Preparation, Properties and Application. Thomas, S., Stephen, R. (Ed.), *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications* (1st ed.) (1-20). Singapore: Wiley.
- Tripathy, D.B., Sahoo, B.P. (2017). *Properties and Applications of Polymer Nanocomposites-Clay and Carbon-Based Polymer Nanocomposites* (1st. ed.). Heidelberg: Springer.
- Tüccar Kılıç, N. (2019). Epoksi-POSS Nanoparçacıklarının Poli(Laktik Asit) Temelli Polimer Karışımlarında Uyumlaştırıcı Olarak Kullanılabilir Potansiyelinin Araştırılması. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 544771.
- Turhan, O. (2008). Bazı Organik Reaksiyonların ve Metal Ligant Etkileşmelerinin FTIR ile Eşzamanlı İncelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 237534.
- Üçtepe, E., Yazıcı, N., Kodal, M., Karaağaç, B., Özkoç, G. (2021). Effects of OV-POSS nanoparticles on the vulcanization kinetics of natural rubber compounds. *Materiali in Tehnologije*, 55(6), 825-831.

- URL-1:https://laroverket.com/wp-content/uploads/2015/03/rubber_chemistry.pdf, (Ziyaret Tarihi 10 Eylül 2021).
- URL-2:https://hybridplastics.com/wp-content/uploads/2016/12/SDS-AM0270_US_EN.pdf, (Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2021).
- URL-3:<https://phantomplastics.com/wp-content/uploads/2013/08/POSS-Handbook.pdf>, (Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2021).
- URL-4:<https://www.machinemfg.com/hydraulic-press-machine/>, (Ziyaret Tarihi: 10 Eylül 2020).
- URL-5:https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/4474546GDE_IntroductionToDMA.pdf, (Ziyaret Tarihi 26 Eylül 2020).
- URL-6:<https://pdf.directindustry.com/pdf/brabender-gmbh-co-kg/tssr-meter-anisothermal-stress-relaxation-test-characterizing-tpe-elastomers-polymers/50061622004.html>, (Ziyaret Tarihi 15.11.2021).
- URL-7: Products - Hybrid (hybridplastics.com), (Ziyaret Tarihi 26 Ekim 2021).
- URL-8:https://www.mt.com/tr/tr/home/applications/Laboratory_weighing/density-measurement.html (Ziyaret Tarihi: 10 Aralık 2021)
- URL-9:<https://www.zwickroell.com/tr-tr/shore-irhd-sertlik-test-cihaz%C4%B1/shore-analog-digital>, (Ziyaret Tarihi: 15 Ekim 2021).
- URL-10:<https://www2.lbl.gov/mmartin/bl1.4/IRbands.html>, (Ziyaret Tarihi: 25 Kasım 2021)
- Valentini, L., Lopez-Manchado, M.A. (2020). Classification of Rubbers and Components for Harsh Environmental Systems. Valentini L., Lopez-Manchado M. A. (Ed.), *High-Performance Elastomeric Materials Reinforced by Nano-Carbons*, (1st ed.) (1-13). Amsterdam: Elsevier.
- Vayyaprontavida Kaliyathan, A., Rane, A.V., Huskic, M., Kanny, K., Kunaver, M., Kalarikkal, N., Thomas, S. (2021b). The effect of Adding Carbon Black to Natural Rubber/ Butadiene Rubber Blends on Curing, Morphological, and Mechanical Characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* e51967.
- Vayyaprontavida Kaliyathan, A., Rane, A.V., Jackson, S., Thomas, S. (2021a). Analysis of Diffusion Characteristics for Aromatic Solvents Through Carbon Black Filled Natural Rubber/Butadiene Rubber Blends, *Polymer Composites*, 42, 375–396.
- Vayyaprontavida Kaliyathan, A., Varghese, K., Nair, A.S., Thomas, S. (2020). Rubber–rubber blends: A critical review. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 36(3), 196-242.

- Vinod, V.S., Varghese, S., Kuriakose, B. (2002). Degradation Behaviour of Natural Rubber Aluminium Powder Composites: Effect Of Heat, Ozone And High Energy Radiation. *Polymer Degradation and Stability*, 75(3), 405-412.
- Vu, C., M., Vu, H., T. & Choi, H., J. (2015). Fabrication of Natural Rubber/Epoxidized Natural Rubber/Nanosilica Nanocomposites and Their Physical Characteristics. *Macromol. Res.* 23, 284-290.
- Wang P., Su, Z., Lai, L., Jiang, H., Wang, J. (2015). Engine Isolate Mount Elastomers, *Atlantis Press ICSMME*, 5-8.
- Wang, H., Zhang, X., Nie, H., Wang, R., He, A. (2019). Multi-Block Copolymer as Reactive Multifunctional Compatibilizer for NR/BR Blends With Desired Network Structures And Dynamical Properties: Compatibility, Covulcanization and Filler Dispersion. *Compos Part A Appl Sci Manuf*, 116, 197-205.
- Wu, J., Mather, P.T. (2009). POSS polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, *Polymer Reviews*, 49, 25–63.
- Xiu, H., Bai, H.W., Huang, C.M., Xu, C.L., Li, X.Y., Fu, Q. (2013). Selective Localization of Titanium Dioxide Nanoparticles at The Interface And Its Effect on The Impact Toughness of Poly(L-Lactide)/Poly(Ether)Urethane Blends. *Express Polym Lett*, 7, 261-271.
- Xue, Y., Liu, Y., Lu, F., Qu, J., Chen, H., & Dai, L. (2012). Functionalization of Graphene Oxide with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) for Multifunctional Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(12), 1607-1612.
- Yang, H., Zhang, X., Qu, C., Li, B., Zhang, L., Zhang, Q. (2007). Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-SiO₂ particles. *Polymer*, 48, 860-869.
- Yang, S. (2017). Improvement in Mechanical Properties of NBR/LiClO₄/POSS Nanocomposites by Constructing A Novel Network Structure. *Composites Science and Technology*, 138, 161-168.
- Yazıcı, N., Dursun, S., Yarıcı, T., Kılıç, B., Arıcan, M.O., Mert, O., Karaağaç, B., Özkoç, G., Kodal, M. (2021). The Outstanding Interfacial Adhesion Between Acrylo-POSS/Natural Rubber Composites and Polyamide-Based Cords: An Environmentally Friendly Alternative to Resorcinol-Formaldehyde Latex Coating. *Polymer*, 228, 123880.
- Yazıcı, N., Dursun, S., Yarıcı, T., Kılıç, B., Mert, O., Karaağaç, B., Özkoç, G., Kodal, M. (2020). 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(5), 1888-1901.

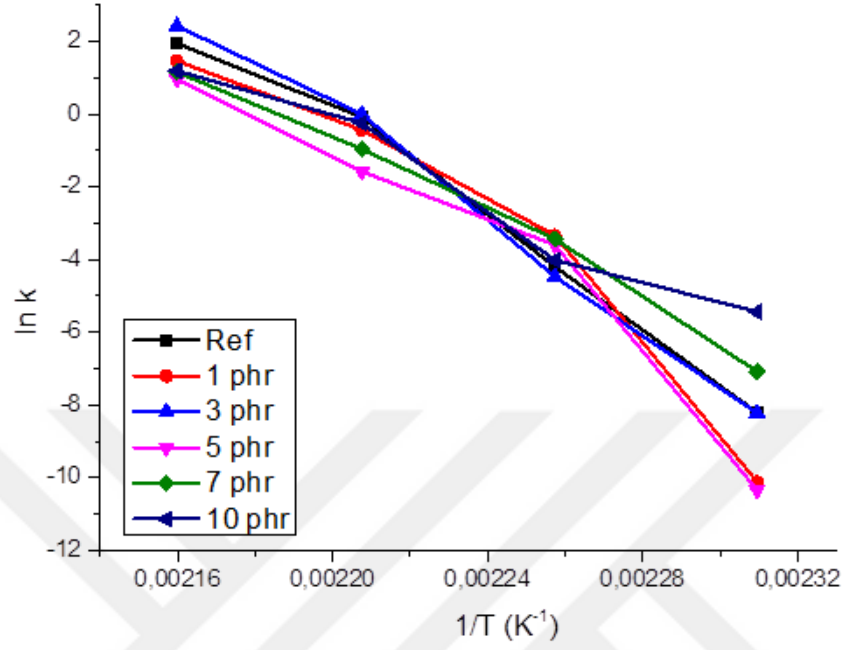
- Yeşil, B. (2016). Karbon Elyaf Takviyeli NR ve NR/ENR Esaslı Kauçuk Hamurlarının Özellikleri ve Vulkanizasyon Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 436191.
- Zanzig, D.J., Magnus, F.L., Hsu, W.L., Halasa, A.F., Testa, M.E. (1993). IBR block copolymers as compatibilizers in NR BR blends. *Rubber Chem Technol.*, 66, 538-549.
- Zenkiewicz, M. (2007). Methods for The Calculation of Surface Free Energy of Solids. *J Achiev Mater Manuf Eng*, 24(1),137-145.
- Zhang, Y., Ge, S., Tang, B. (2001). Effect of Carbon Black and Silica Fillers in Elastomer Blends. *Macromolecules*, 34, 7056-7065.
- Zhao, F., Bi, W., Zhao, S. (2011) Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates. *J Macromol Sci Part B Phys*, 50, 1460-1469.
- Zhao, L., Li, J., Li, Z., Zhang, Y., Liao, S., Yu, R., Hui, D. (2017). Morphology and Thermomechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates Containing Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, *Composites Part B*, 139, 40-46.
- Zhou, H., Yea, Q., Xu, J. (2017). Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Hybrid Materials and Their Applications. *Mater. Chem. Front.*,1, 212-230.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z.L., Joy, D. (2007). Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM). Zhou W., Wang Z.L. (Ed.) *Scanning Microscopy for Nanotechnology* (1st ed.) (1-40). New York: Springer.



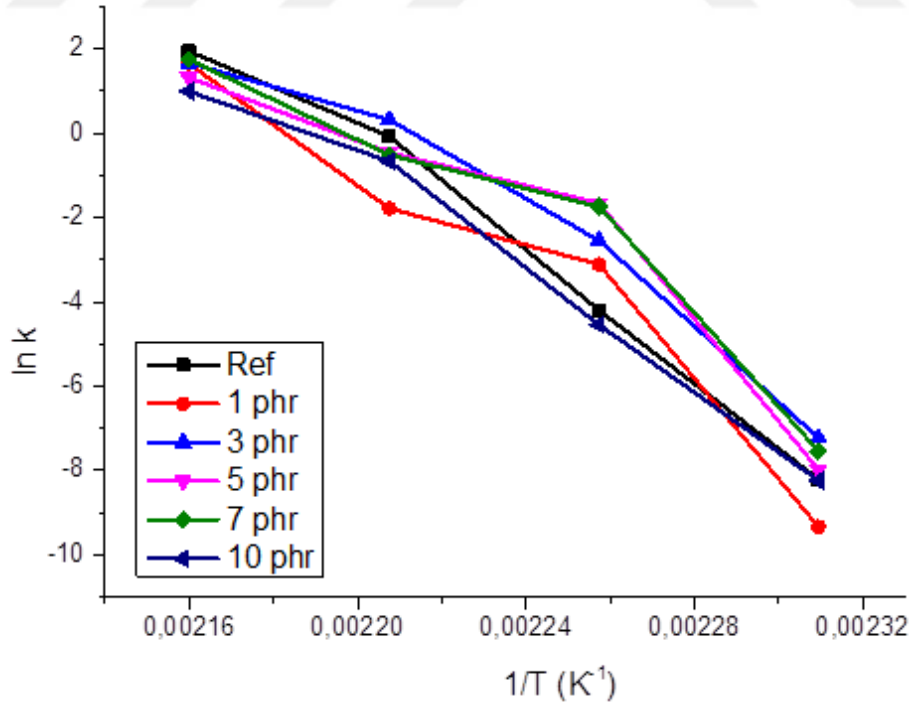
EKLER

Ek-A

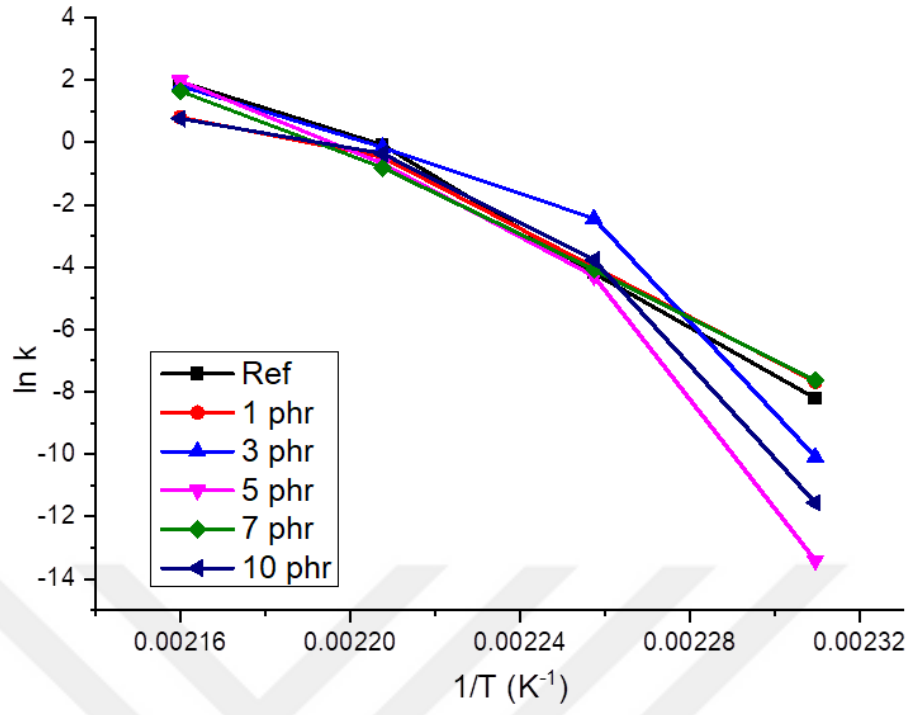
Isayev Deng Modeli Aktivasyon Enerjisinin Hesaplanması



Şekil A.1. OV-POSS içeren harmanlar için $\ln k$ - $1/T$ ilişkisi



Şekil A.2. Akrilo-POSS içeren karışımlar için $\ln k$ - $1/T$ ilişkisi



Şekil A.3. Metakril-POSS içeren karışımlar için $\ln k$ - $1/T$ ilişkisi

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- Ercan Kalkan, M., Çelik, D.** (2017). Bir İşletmede Güvenlik Kültürünün İndeks Tabanlı Ölçülmesi, *2. Uluslararası İş Güvenliği ve Çalışan Sağlığı Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 08-09 Kasım 2017.
- Ercan Kalkan, M., Çelik, D., Oktor, K.** (2016). Estimation of Blast for VCE A Case Study, *ITWCCST 2016*, Üsküp, Makedonya, 26-30 Ekim 2016.
- Ercan Kalkan M., Çeribaşı, C., Küçük, S., Deniz V.** (2015). The Story of Journey to PSM Turkey Case, *ECCE 10- European Process Safety Workshop*, Nice, Fransa, 27 Eylül-01 Ekim 2015.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2015). A Novel Method for Estimating Risks for Habitats During Hazmat Transportation, *ECCE 10- European Process Safety Workshop*, Nice, Fransa, 27 Eylül-01 Ekim 2015.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2015). Bitkisel Atık Yağların Yönetiminde Alternatifler: Biyodizel Tek Seçenek Mi?, *Yabited 2. Bitkisel Yağ Kongresi*, Tekirdağ, Türkiye, 07-09 Mayıs 2015.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2015). Bitkisel Yağ Endüstrisinde İş Sağlığı Ve Güvenliği, *Yabited 2. Bitkisel Yağ Kongresi*, Tekirdağ, Türkiye, 07-09 Mayıs 2015.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2016). Current Practices in the Assessment of Domino Accident Scenarios, *VIII. International Conference on Occupational Safety and Health*, İstanbul, Türkiye, 8-11 Mayıs 2016.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2016). Dow Chemical Exposure Index Methodology Kimyasal Maruziyet Belirlemede Bir Yöntem Dow İndeksi, *1. Uluslararası İş Güvenliğine Çalışan Sağlığı Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 06-07 Mayıs 2016.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2015). Laboratory Safety Where And How To Start, *International Multidisciplinary Symposium On Drug Research & Development*, Eskişehir, Türkiye, 15-17 Ekim 2015.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2015). Olay Ağacı Analizi: Olay Ağacı Analizinde Tepe Olaylar Nasıl Belirlenir?, *II. Uluslararası Proses Güvenliği Sempozyumu ve Sergisi*, İstanbul, Türkiye, 22-24 Ekim 2015.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2015). Tehlikeli Kimyasalların Yönetiminde İnsan Faktörü Bir Alan Çalışması, *III. Tehlikeli Kimyasalların Yönetimi Sempozyumu ve Sergisi*, Ankara, Türkiye, 21-22 Mayıs 2015.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V.** (2015). Tekstil ve Hazır Giyim Endüstrisinde Temiz Üretim Mümkün mü?, *15. Tekstil Teknolojisi ve Kimyasındaki Son Gelişmeler Sempozyumu*, Bursa, Türkiye, 14-16 Mayıs 2015.

- Ercan Kalkan, M., Deniz, V. (2015).** Türkiye de İSG Yüksek Lisans Eğitiminin Mevcut Durumu. *TTB Mesleki Sağlık ve Güvenlik Dergisi*, 15 (54), 95-100.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V. (2016).** PSM Education and Training: Turkey Case. *Chemical Engineering Transactions*, 48, 787-792.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V. (2016).** PSM Education and Training: Turkey Case, *15th International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion*, Freiburg, Almanya, 05-08 Haziran 2016.
- Ercan Kalkan, M., Deniz, V. (2013).** Risk Kavramı Üzerine. *TTB Mesleki Sağlık ve Güvenlik Dergisi*, 13 (48), 43-48.
- Ercan Kalkan, M., Deniz V., Küçük S. (2012).** Sınırlanmış Alanlarda Çalışma İçin Hataya İzin Vermeyen Bir Yöntem. *Yangın ve Güvenlik*, 155, 76-80.
- Ercan Kalkan, M., Karakaya, N., Kodal, M., Özkoç, G. (2019).** Investigation of Mechanical, Dynamic Mechanical and Morphological Properties of NR/BR/POSS Vulcanizates, *Europe-Africa PPS 2019 Regional Conference*, Pretoria, Güney Afrika, 18-21 Kasım 2019.
- Ercan Kalkan, M., Karakaya, N., Özkoç, G. (2018).** Comparison of Different TGA Methods on The Compositional Analysis of Rubber Vulcanizates, *Rubber Con 2018*, İstanbul, Türkiye, 10-11 Mayıs 2018.
- Ercan Kalkan, M., Karakaya, N., Özkoç, G. (2020).** POSS Nanoparticles As A Potential Compatibilizer For Natural Rubber/Butadiene Rubber Blends. *Polymers for Advanced Technologies*, 31, 2290-2300.
- Ercan Kalkan, M., Karakaya, N., Özkoç, G. (2019).** Reverse Engineering Methods: “A Focus to the Compositional Analysis of Rubbers in Automotive, *Europe-Africa PPS 2019 Regional Conference*, Pretoria, Güney Afrika, 18-21 Kasım 2019.
- Ercan Kalkan, M., Karakaya, N., Özkoç, G. (2019).** The effects of different POSS types on the properties of NR/BR elastomer blends, *35th International Conference of The Polymer Processing Society*, İzmir, Türkiye, 26-30 Mayıs 2019.
- Ercan Kalkan M., Kutluk T., Kapucu N., Deniz V. (2015).** Biyodizel Ne Kadar Yeşil?, *Yabited 2. Bitkisel Yağ Kongresi*, Tekirdağ, Türkiye, 07-09 Mayıs 2015.
- Ercan Kalkan, M., Oktor, K., Özdemir, N.C. (2017).** Büyük Endüstriyel Kazaların Olası Etkilerinin Probit Modellerle İncelenmesi, *2. Uluslararası İş Güvenliği ve Çalışan Sağlığı Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 08-09 Kasım 2017.
- Ercan Kalkan, M., Oktor, K., Özdemir, N.C. (2017).** Yangın ve Patlama Potansiyeli Olan Tehlikeli Ekipmanların Belirlenmesi: Dow İndeksi. *Uluslararası Yakıtlar, Yanma ve Yangın Dergisi*, 5, 1-7.

- Ercan Kalkan, M.,** Oktor, K., Özdemir, N.C. (2017). Yangın ve Patlama Potansiyeli Olan Tehlikeli Ekipmanların Belirlenmesi: Dow İndeksi, *FCE 2017*, Kapadokya, Türkiye, 18-21 Mayıs 2017.
- Ercan Kalkan, M.,** Özkoç, G. (2018). Effects of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) on The Mechanical and Thermal Properties of NR/BR Blends, *Rubber Con 2018*, İstanbul, Türkiye, 10-11 Mayıs 2018.
- Ercan Kalkan, M.,** Özkoç, G. (2018). NR/BR Karışımlarında Polimer Oranının Nitel ve Nicel Olarak Tayini, *VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 09-12 Eylül 2018.
- Ercan, M.,** Deniz, V. (2010). Atık Lastik ve Plastik İçerikli Termoplastik Elastomerler. *Kauçuk Dergisi*, 40, 22-26.
- Ercan, M.,** Deniz, V. (2013). Laboratuvar Kazaları. *Önlem Dergisi*, 29, 46-52.
- Ercan, M.,** Deniz, V. (2011). Malzeme Güvenlik Bilgi Formları Ne Kadar Güvenilir ve Etkin?. *Kauçuk Dergisi*, 42, 24-26.
- İncirkuş, Ü., **Ercan Kalkan, M.,** Oktor, K. (2018). Bir Biyodizel Firmasında Güvenlik Kültürünün İndeks Tabanlı Ölçümü, *IMASCON-Uluslararası Marmara Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 23-25 Kasım 2018.
- Karaağaç, B., **Ercan Kalkan, M.,** Deniz, V. (2017). End of Life Tyre Management: Turkey Case. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 19, 577-584.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Tekirdağ'da tamamladı. 2005 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 2009 yılında mezun oldu. 2009-2012 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2009 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

