J. Innovative Eng. Nat. Sci., c. 3, s. 2, ss. 23-36, 2023.
http://dx.doi.org/10.29228/JIENS.70375

Araştırma Makalesi

Journal of Innovative Engineering and Natural Science
(Yenilikçi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Dergisi)
journal homepage: https://jiens.org

Haloysit içeren stiren-bütadien kauçuk nanokompozitlerinin hazırlanması ve mekanik özelliklerinin incelenmesi

Seda Bekin Açar[a,*], Mehmet Atilla Taşdelen[a,*] ve Bağdagül Karaağaç[b]

[a]*Yalova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Polimer Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yalova, 77200, Türkiye.*
[b]*Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, 41380, Türkiye.*

MAKELE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:
Geliş 31 Mayıs 2023
Düzeltme 14 Haziran 2023
Kabul 20 Haziran 2023

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:
Haloysit
Kauçuk
Nanokompozit
Stiren-bütadien kopolimeri

ÖZET

Bu çalışmada, saf haloysit (HNT) ile tiyol ve vinil gruplarıyla fonksiyonlandırılmış HNT nanodolguları, stiren-bütadien kauçuk (SBR) karışımlarına 3 phr olacak şekilde eklenerek farklı SBR nanokompozitleri hazırlanmış ve bu nanokompozitler reolojik, mekanik ve morfolojik olarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan nanokompozitlerin termal yaşlanma prosesleri ve çapraz bağ yoğunlukları da HNT nanotüpleri varlığında incelenmiştir. SBR nanokompozitleri kükürt ile vulkanize edilmiş ve pişme özellikleri döner kalıp reometresi ile belirlenmiştir. Tiyol ile modifiye edilmiş HNT nanodolgusu ile hazırlanan SBR nanokompozitinin, saf HNT ve vinil modifiyeli HNT içeren nanokompozitlere göre daha fazla çapraz bağ yoğunluğu içerdiği bulunmuştur. Ayrıca, saf ve fonksiyonlandırılmış HNT içeren tüm SBR nanokompozitlerinin, nanodolgu içermeyen kauçuk karışımına kıyasla daha iyi mekanik özellikler gösterdiği belirlenmiştir. Bu sonuç, SBR matrisinde bulunan HNT'nin takviye etkisini göstermiştir. Ayrıca, uygulanan termal yaşlanma sonrası SBR/HNT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları ile mekanik kuvvetleri artmıştır. Bu durum ise ısı etkisiyle ilave çapraz bağ oluşumunu ifade eden post-cure etkisini doğrulamıştır.

2023 JIENS Tüm hakları saklıdır.

Preparation and mechanical characterization of halloysite containing styrene-butadiene rubber nanocomposites

ARTICLE INFO

Article history:
Received 31 May 2023
Received in revised form 14 Jun 2023
Accepted 20 Jun 2023

Available online

Keywords:
Halloysite
Nanocomposite
Rubber
Styrene-butadiene copolymer

ABSTRACT

In this study, different SBR nanocomposites were prepared by adding pure halloysite (HNT) and thiol- and vinyl- modified HNT nanofillers to styrene-butadiene rubber (SBR) compounds at 3 phr. These nanocomposites were characterized in terms of rheological, mechanical, and morphological properties. The aging process and crosslinking density of the prepared nanocomposites were also investigated in the presence of HNT nanotubes. The sulfur curing characteristics of SBR vulcanizates were determined by moving die rheometer. It was found that the SBR nanocomposite including thiol- modified HNT had higher crosslinking density than the other nanocomposites prepared with pure HNT and vinyl- modified HNT. Also, all SBR nanocomposites containing pure and functionalized HNT showed better mechanical properties compared to the reference sample without nanofillers. This result showed the reinforcement effect of HNT in the SBR matrix. In addition, the crosslink density and mechanical strength of SBR/HNT nanocomposites increased with thermal aging process. This confirmed the post-cure effect.

2021 JIENS All rights reserved.

*Sorumlu yazar. Tel.: +90-226-815-5424; e-mail: seda.acar@yalova.edu.tr

I. GİRİŞ

Kauçuk malzemeler gerekli mekanik, termal, optik, elektriksel ve kimyasal özellikleri sağlamak için farklı roller oynayan çeşitli katkı maddeleriyle birlikte iki veya daha fazla elastomer içerebilen birçok bileşen bulunduran karmaşık sistemlerdir. Vulkanize olmuş elastomerler genellikle yüksek mukavemet gerektiren yerlerde kullanılırlar. Bu nedenle, mekanik dayanımlarını arttırmak ve artan yeniliklerle istenen özellikleri sağlamak için kauçuk bileşimine farklı takviye maddelerinin eklenmesi gerekmektedir [1, 2]. Takviye-kauçuk etkileşimi, hazırlanan kauçuk kompozitlerin fiziksel özelliklerinin iyileştirilmesi için önemli bir parametredir. Kullanılan takviyelerin çoğu mikron boyutunda mineraller veya karbonize organik bileşiklerdir. Takviye boyutunu mikrometreden nanometreye indirerek elde edilen, nano boyutlu parçacıklarla güçlendirilmiş nanokompozitler üstün özellikler sergilerler [3]. Son zamanlarda, kauçuk esaslı nanokompozitlerin geliştirilmesi büyük ilgi görmektedir. Katmanlı silikatlar, karbon nanotüpler, metal oksitler ve haloysitler gibi nano boyutlu dolgu maddeleri kullanılarak hazırlanan kauçuk nanokompozitler, esnekliğin önemli bir gereklilik olduğu lastiklerde ve teknik parçalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [4, 5].

HNT, $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ genel formülüne sahip, doğal, nano yapılı ve boru şeklinde bir silika-alümina kildir. Silikon benzeri bir dış yüzeye ve tüpün içinde alüminyum benzeri bir yapıya sahip kaolinit katmanlarından oluşan HNT nanotüpleri, karbon nanotüplere kıyasla kolayca elde edilebilir ve çok daha ekonomiktir [6]. Ayrıca, montmorillonit gibi diğer silikat bazlı kil minerallere benzer kimyasal yapıları nedeniyle, HNT'ler polimer matris ile kimyasal veya fiziksel olarak kolayca birleştirilebilen potansiyel nanodolgu maddeleri haline gelmiştir [7]. Buna ek olarak, haloysitin büyük uzunluk-çap oranı, takviye edici nanodolgu maddesi olarak kullanıldığı polimer ve kauçuk nanokompozitlere ek faydalar sağlar. Polimer/kauçuk matrislere HNT ilavesi, geliştirilmiş mekanik, termal, alev geciktirici ve bariyer özelliklerine sahip nanokompozitlerle sonuçlanır [8, 9]. Bu sayede HNT, farklı termoplastik polimer ve SBR gibi kauçuk matrislerde takviye dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

Stiren-bütadien kauçuğu (SBR), stiren ve bütadienin kopolimeri olan ve polar olmayan sentetik kauçuk türlerinden biridir [10, 11]. Ayrıca SBR iyi hava ve nem direnci ve yüksek dolgu yükleme kapasitesi gibi değerli özelliklerinden dolayı ağırlıklı olarak lastik endüstrisinde ham madde olarak kullanılmaktadır [11-13]. SBR'nin özelliklerini geliştirmek için küresel karbon siyahı ve silika, yüksek yükleme oranlarıyla geleneksel takviye dolgu maddeleri olarak uzun süredir kullanılmaktadır. Ancak dolgu maddelerinin aşırı yüklenmesi, kauçuk matrislerde topaklaşmaya neden olur ve bu durum kauçuk kompozitlerin yorulma performansı gibi mekanik özelliklerini olumsuz etkiler [14]. Bu nedenle, son yıllarda nano boyutlu dolgular akademik ve endüstriyel alanlarda daha fazla ilgi görmektedir. Nanodolgular yüksek en-boy oranı ve gelişmiş arayüz uyumluluğu sayesinde düşük dolgu konsantrasyonlarında bile kauçuk nanokompozitlerin mekanik özelliklerinde önemli gelişmeler sağlarlar [11].

Bu çalışmada, saf HNT ve modifiye edilmiş HNT nanodolgularının SBR reçetelerinde takviye edici olarak kullanılmasıyla SBR nanokompozitleri ve ayrıca nanodolgu içermeyen referans SBR kompoziti hazırlanmıştır. Homojen bir kauçuk/HNT karışımı elde etmek, HNT ile kauçuk makromoleküllerinin düşük karışabilirliği nedeniyle oldukça zordur ve bu durum HNT nanodolgusunun sağladığı pozitif etkiyi azaltır [15]. Dolayısıyla, hidrofobikliğin ve SBR ile arasındaki etkileşimin artması amacıyla HNT modifiye edilebilir [16]. Bu amaçla öncelikle farklı fonksiyonel gruplar içeren silan bağlama ajanlarıyla HNT modifikasyonu gerçekleştirilmiştir.

HNT-Tiyol (3-merkaptopropil) trimetoksisilan ile modifikasyon sonucu, HNT-Vinil ise viniltrietoksisilan ile modifikasyon sonucu elde edilmiştir. Fonksiyonlandırma işleminin gerçekleştiği FTIR analizi ile doğrulandıktan sonra bu nanodolgular ile saf HNT'nin 3 phr olacak şekilde SBR reçetelerine eklenmesiyle SBR nanokompozitleri elde edilmiştir. Çapraz bağlama maddesi olan kükürt, tüm kompozit reçetelerde 1,5 phr olacak şekilde kullanılmıştır. Hazırlanan nanokompozitler ile referans numunesinin yapısal, reolojik, mekanik ve morfolojik özellikleri ile çapraz bağ yoğunlukları incelenmiştir. Ayrıca, SBR nanokompozitlerinin termal yaşlanma sürecinden sonra özelliklerinde meydana gelen değişim de belirlenmiştir.

II. DENEYSEL METOT

2.1 Malzemeler

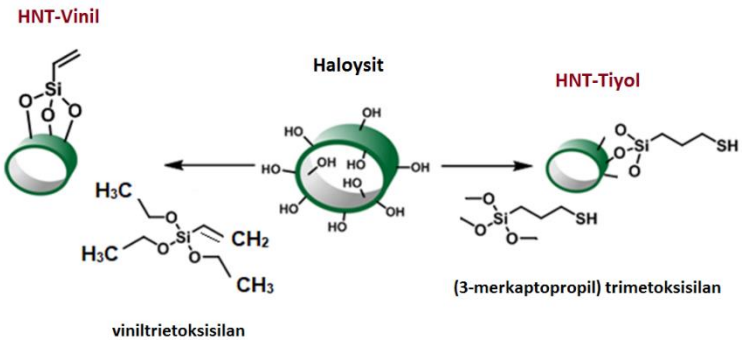
Stiren-bütadien kauçuğu (%27 stiren içeriğine sahip, SBR 1502) Arlanxeo, Almanya firmasından temin edilmiştir. Saf HNT nanodolgusu Sigma Aldrich, tiyol ve vinil modifikasyonu için kullanılan silan bağlama ajanları olan (3-merkaptopropil) trimetoksisilan ve viniltrietoksisilan ise Alfa Aesar firmalarından satın alınmıştır. Çinko oksit (ZnO), stearik asit (SA), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (TMQ), n-izopropil-n'-fenil 1,4-fenilendiamin (IPPD), ozon wax, tetrametiltiyuram disülfür (TMTD), N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid (CBS) ve kükürt (S) Rubber Chem, Türkiye firmasından alınmış ve satın alındığı şekliyle, ayrıca bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

2.2 HNT Modifikasyonu

Saf HNT, SBR matrisi ile arasındaki etkileşimin artması amacıyla tiyol ve vinil grupları ile modifiye edilmiştir. Tiyol modifikasyonu için (3-merkaptopropil) trimetoksisilan kullanılmış ve elde edilen nanodolgu HNT-Tiyol olarak adlandırılmıştır. Vinil fonksiyonlu haloysit sentezi için ise viniltrietoksisilan kullanılmış ve elde edilen nanodolgu HNT-Vinil şeklinde isimlendirilmiştir.

2.2.1. HNT-Tiyol ve HNT-Vinil sentezleri

Modifikasyon için kullanılmadan önce 100 ^{o}C'de 1 gün kurutulan 2 g HNT, ultrasonik banyo ile 50 ml toluende dağıtılmış ve ardından bu çözeltiden 15 dk boyunda azot gazı geçirilerek inert ortam sağlanmıştır. HNT-Tiyol sentezi için 0,021 mol (3-merkaptopropil) trimetoksisilan, HNT-Vinil sentezi için ise 0,021 mol viniltrietoksisilan eklenen bu çözelti tekrar azot gazından geçirilmiştir. Daha sonra manyetik karıştırıcıda 110 ^{o}C'de reflux edilerek 18 saat boyunca karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda önce oda sıcaklığına soğutma, daha sonra filtrasyon ve toluenle yıkama işlemleri yapılmış ve alınan katı faz 60 ^{o}C'deki vakum etüvünde 2 gün kurutularak fonksiyonlandırılmış HNT nanodolguları elde edilmiştir. Modifikasyonun başarılı olup olmadığı FTIR analizi ile doğrulanmıştır.



Şekil 1. HNT'nin vinil ve tiyol grupları ile fonksiyonlandırılması

2.3 SBR/HNT Nanokompozitlerinin Hazırlanması

Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolguları kullanılarak hazırlanan SBR nanokompozitlerine ait reçete Tablo 1'de verilmiştir. Kauçuk hamur karışımları 50 rpm motor hızına sahip laboratuvar tipi banbury kullanılarak hazırlanmıştır. Hamurları hazırlamak için öncelikle SBR banbury içinde 2 dk boyunca karıştırılmıştır. Bu şekilde mastikasyonu yapılan SBR'nin bulunduğu banbury'ye nanodolgu (saf HNT, HNT-Tiyol veya HNT-Vinil) ilave edilerek 1 dk karıştırılmıştır. Ardından ZnO ve stearik asit eklenerek 0,5 dk daha karıştırıldıktan sonra TMQ, IPPD ve ozon wax ilave edilmiş ve 0,5 dk daha karıştırılmıştır. Son olarak TMTD ve CBS hızlandırıcıları ile pişirici olan kükürt eklenmiş ve 1 dk daha karıştırılmıştır. Banbury içindeki 5 dakikalık karıştırma prosesinden sonra yaklaşık 80 ºC sıcaklıktaki kauçuk hamuru elde edilmiştir. Verilen reçetede nanodolgu kullanılmadan hazırlanan örnek ise referans numunesidir. Hazırlanan nanokompozitler ile referans hamurunun vulkanizasyon işlemi, reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca 160 ºC sıcaklıkta ve 150 bar basınçta çalışan bir hidrolik sıcak pres ile 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki levha kalıplarda yapılmıştır. Vulkanize edilen kauçuk karışımlarının termal yaşlanma prosesleri bir hava sirkülasyonlu etüvde 70 ºC sıcaklıkta 70 saat boyunca bekletilerek yapılmış ve yaşlanma sonrası numunelerin yapısal ve mekanik özellikleri ile çapraz bağ yoğunlukları incelenmiştir.

Tablo 1. Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolguları ile hazırlanan SBR nanokompozit reçeteleri

Malzeme	İçerik (phr)	Malzeme	İçerik (phr)
SBR	100	IPPD	1
Saf HNT HNT-Vinil HNT-Tiyol	3	Ozon wax	1
ZnO	5	TMTD	1
SA	2	CBS	1
TMQ	1	S	1,5

2.4 SBR/HNT Nanokompozitlerinin Karakterizasyonu

Önemli pişme özellikleri ve reolojik parametreler bir döner kalıp reometresi (MDR, Alpha Teknolojileri) ile ASTM D5289 standardına göre belirlenmiştir. Fonksiyonlandırılan HNT nanodolguları ile hazırlanan kauçuk

kompozitlerin yapısal özellikleri Perkin Elmer Spectrum 100 model Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) ile incelenmiş ve ATR ünitesindeki germanyum kristal üzerine yerleştirilmiş numunelerin 650-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumları alınmıştır. SBR/HNT nanokompozitleri ile referans numunesinin mekanik özellikleri, Instron marka 3345 model universal test cihazı kullanılarak ASTM D412 standardına göre ve 500 mm/dk çekme hızı ile belirlenerek kopma dayanımı, kopmadaki uzama ve modül değerleri ölçülmüştür. Kauçuk vulkanizatların sertlik ölçümleri Zwick Roell durometre ile ASTM D2240 standardına uygun olacak şekilde her numune için 5 farklı örnek üzerinden yapılmıştır. Kalıcı deformasyon testi ise ASTM D395 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Referans ve SBR/HNT vulkanizatlarının ve tüm yaşlandırılmış numunelerin çapraz bağ yoğunlukları, toluende şişen örneklerin, denge çözücü-şişme prensibine göre Flory-Rehner eşitliğinin uygulanmasıyla belirlenmiştir [5, 11]. Çapraz bağ yoğunlukları hesaplanırken kauçuk matris ve toluenin yoğunlukları [17], polimerin ve çözücünün hacim fraksiyonları [18] ve polimer-çözücü etkileşim parametresi [18-20] dikkate alınmıştır. HNT içeren SBR nanokompozitlerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, FEI QUANTA FEG 250 SEM-EDX cihazı ile 80000 kat büyütme ve 5 kV hızlanma voltajında gerçekleştirilmiştir. SEM analizinden önce, çekme testinde kopan numune yüzeyleri altın püskürtme ile kaplanmıştır.

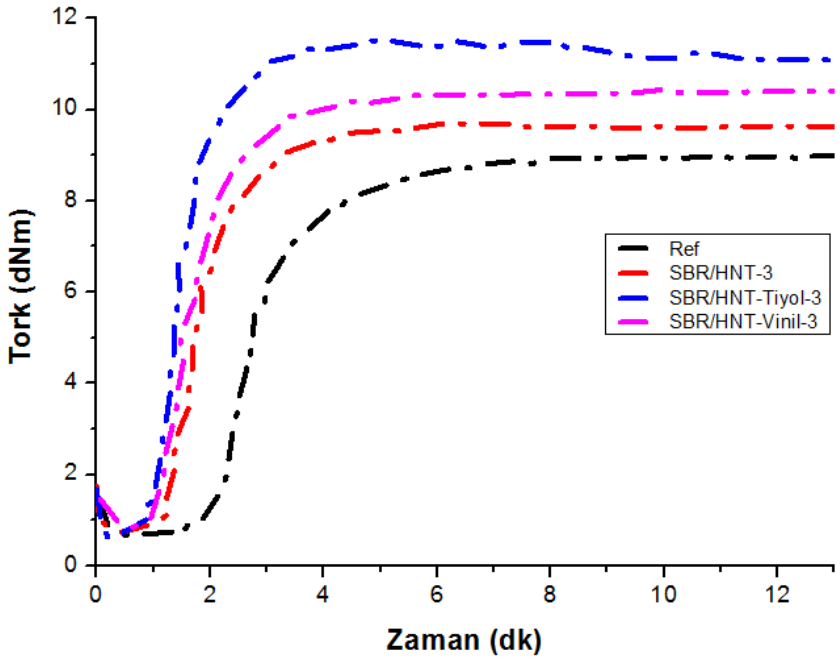
III. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Reolojik Karakterizasyon

Saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil bulunduran SBR nanokompozitleri ile referans numunesinin 160 ^{o}C'de belirlenen reometre eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. Her bir örnek için 3 kez reometre testi yapılmış ve önemli reolojik parametreleri içeren ortalama sonuçlar Tablo 2'de sunulmuştur. Tüm nanokompozitlerin viskozite ile orantılı olan minimum tork (ML) değerleri oldukça benzerdir. Bunun yanında, SBR/HNT-Tiyol örneğinin maksimum tork (MH) ve pişme genliği (CE) değerleri en yüksek iken, SBR/HNT-Vinil örneğinin bu değerleri en düşüktür. Maksimum ve minimum torklar arasındaki farktan hesaplanan CE değeri, karışımın çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilgilidir. Dolayısıyla, HNT-Tiyol ile hazırlanan SBR nanokompozitin en yüksek, HNT-Vinil ile hazırlananın ise en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu öngörülmektedir. Ön pişme süresi (t_{s2}) HNT modifikasyonundan etkilenmemiş ve hazırlanan tüm SBR nanodolguları için benzer sonuçlar alınmıştır. Optimum pişme süresi (t_{90}) ise MH ve CE'deki trendin aksine, SBR/HNT-Tiyol için en düşük, SBR/HNT-Vinil için ise en yüksektir. Çapraz bağ yoğunluğu ile t_{90} değerlerinde gözlenen bu değişiklik, HNT-Tiyol'deki tiyol gruplarında mevcut olan kükürdün vulkanizasyon reaksiyonuna katılarak çapraz bağlanma sağlayacak kükürt miktarını arttırması ve reaksiyon mekanizmasını bu yönde değiştirmesine atfedilebilir. Kauçuk hamurlarının pişmesini karakterize eden ve önemli reolojik parametrelerden bir diğeri olan pişme hız indisi (CRI) ise Denklem 1'e göre hesaplanmaktadır.

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (1)$$

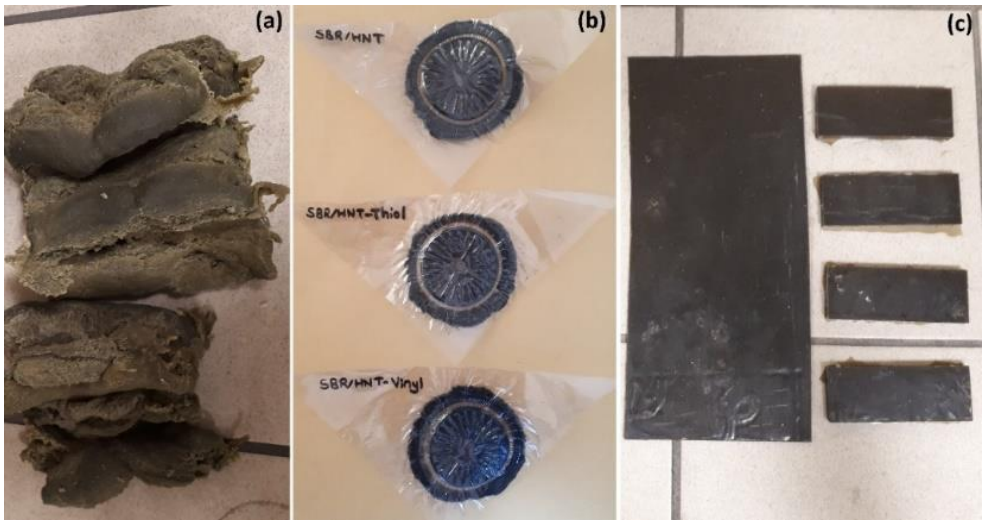
Tablo 2'de verilen CRI değerleri, HNT-Vinil içeren SBR karışımının daha hızlı çapraz bağlandığını ifade etmektedir. Bu karışımda, reçetede bulunan kükürdün vulkanizasyon reaksiyonunun erken aşamasında tükenmesi çapraz bağ yoğunluğunu azaltan bir etkiye neden olmuştur. Bu durum, SBR/HNT-Vinil için öngörülen düşük çapraz bağ yoğunluğunu doğrulamaktadır.



Şekil 2. SBR/HNT nanokompozitlerinin reometre eğrileri

Tablo 2. SBR/HNT nanokompozitlerinin reometre verileri

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



Şekil 3. (a) Banbury'den çıkan SBR/HNT kauçuk hamuru, (b) Reometreden çıkan SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil örnekleri, (c) 2 mm ve 6 mm'lik levhalar şeklinde preste basılarak vulkanize edilen SBR/HNT nanokompozitleri

3.2 FTIR Karakterizasyonu

Öncelikle saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolgularının FTIR karakterizasyonu yapılmış, modifiye edilmiş HNT'lerin FTIR spektrumları saf HNT'ninki ile karşılaştırılarak modifikasyonun başarıyla gerçekleştiği doğrulanmıştır. HNT-Tiyol nanodolgusunun FTIR spektrumunda S-H piki 2550 cm^{-1} ve C-H piki 2920 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilmiştir [21]. HNT-Vinil nanodolgusunda ise 1620 ve 1425 cm^{-1}'de C=C pikleri, 2970 ve 3050 cm^{-1}'de ise C-H pikleri gözlenmiştir [21, 22].

SBR/HNT nanokompozitlerinin FTIR spektrumları Şekil 4'te, referans örneğinin spektrumlarına ait piklerin dalga boyları ise Tablo 3'te verilmiştir [13, 17, 23]. HNT'de bulunan Si-O gruplarına ait bağın gerilme titreşimi HNT-Tiyol içeren kauçuk nanokompozitinde 1094 cm^{-1}'de, saf HNT ve HNT-Vinil içeren nanokompozitlerde ise 1101 cm^{-1}'de görülmüştür. Vulkanizasyondan sonra yapılan FTIR analizinde 1643 cm^{-1}'de pik gözlenmemesi vulkanizasyon prosesinin başarısını doğrulamaktadır. Bunun yanında, yaşlandırılmış SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozitlerinin FTIR spektrumlarında sırasıyla 1725, 1731 ve 1732 cm^{-1} dalga boylarında görülen C=O karbonil pikleri oksidatif yaşlanma prosesini doğrulamıştır. SBR'nin ana zincirinde ve yan gruplarında gerçekleşen termal oksidasyon sonrası alkol, ester ve eter gibi oksijen bulunduran moleküller kolay bir şekilde oluşabilmektedir [24].

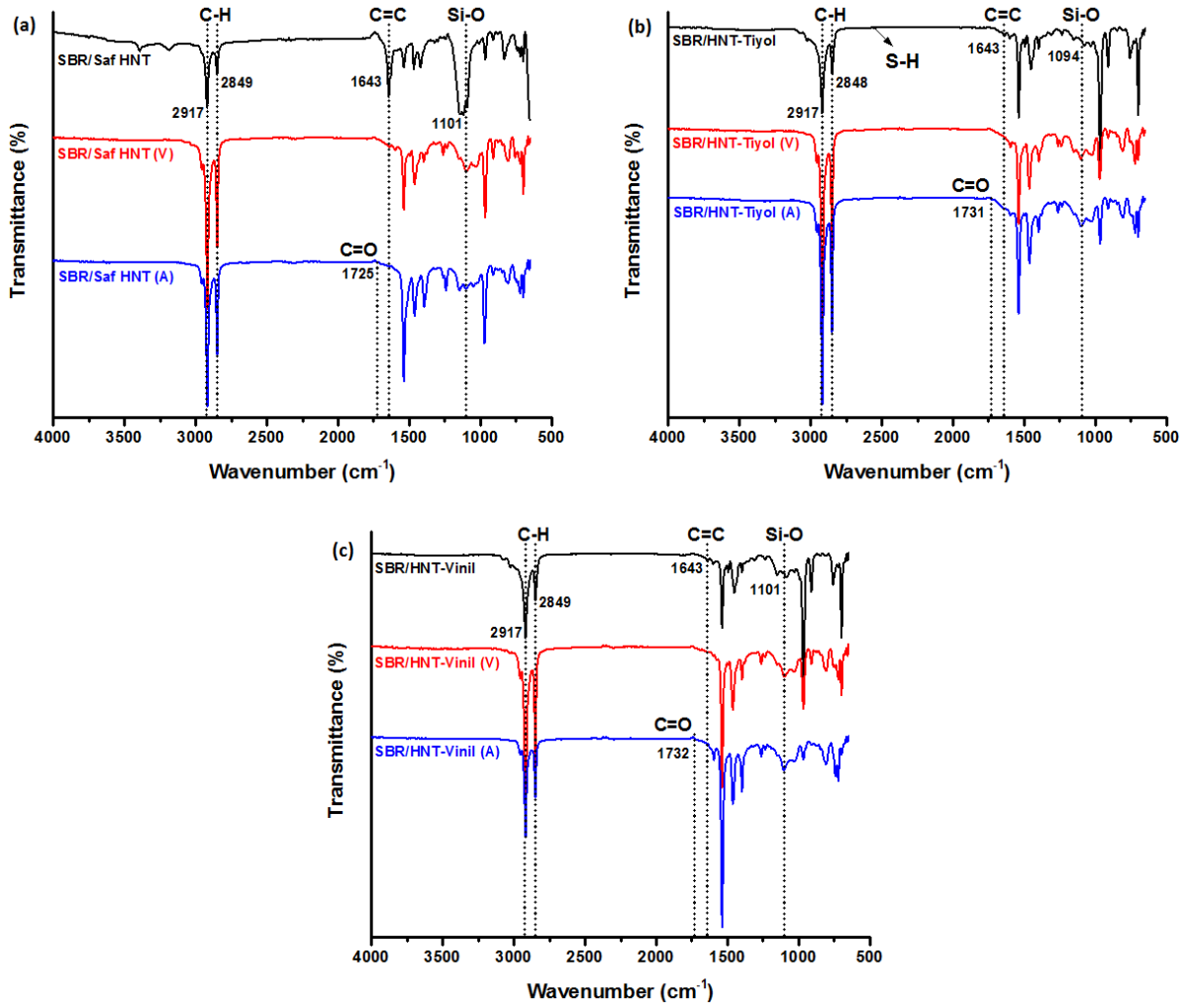
Tablo 3. Referans numunesinin FTIR spektrumuna ait dalga boyları

Referans örneğindeki bağ türü	**Dalga boyu (cm^{-1})**
O-H gerilmesi	3400-3450
C-H gerilmesi	2917 ve 2847
C=O gerilmesi	1719
C=C gerilmesi	1638
C-H bağının asimetrik eğilme titreşimleri	1451
C-H bağının simetrik eğilme titreşimleri	1396
C-O gerilmesi	1075
Bütadienin trans 1,4 –C=C faz dışı deformasyonu	964
SBR'ye ait polistirenin C=C grupları	758
Aromatik =C-H düzlem dışı titreşimleri	694

3.3 Mekanik Karakterizasyon

Hazırlanan kauçuk nanokompozitlerin vulkanizasyon ve yaşlandırma sonrası ayrı ayrı mekanik karakterizasyonları yapılmıştır. Mekanik özellikleri incelemek amacıyla SBR/HNT nanokompozitlerine çekme-kopma, sertlik ve kalıcı deformasyon testleri uygulanmıştır. Bu testlere ait veriler 5 test sonucunun ortalaması alınarak standart sapma değerleri ile Şekil 5, Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiş ve Tablo 4'te özetlenmiştir.

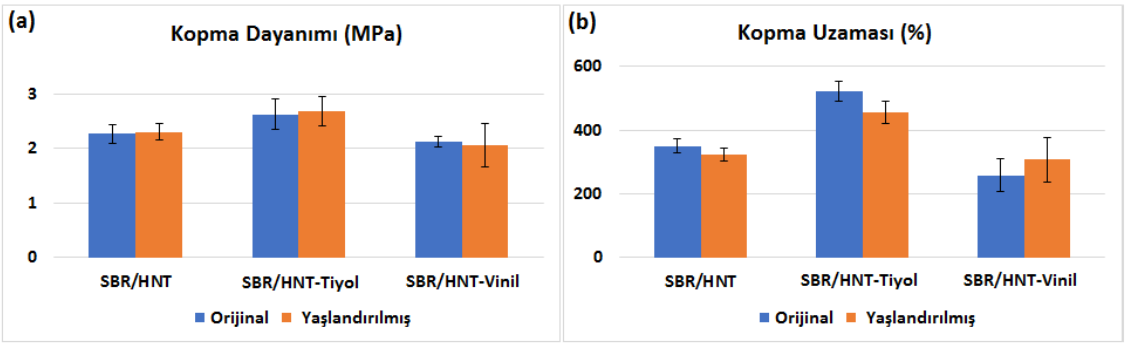
Çekme testi sonucunda en iyi mekanik özellikleri gösteren SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin kopma dayanımı (2,62 MPa), SBR/HNT nanokompozitinin kopma dayanımına (2,27 MPa) kıyasla %15 daha yüksektir. SBR/HNT nanokompozitleri, kopma dayanımı 1,41 MPa olan ve nanodolgu kullanmadan hazırlanan referans numunesiyle kıyaslandığında ise, kauçuk karışımına saf HNT eklenmesiyle mekanik dayanımda %61, HNT-Tiyol eklenmesiyle ise %86'lık bir artış sağlanmıştır. Bu sonuçlara göre HNT nanodolgusunun SBR matrisi ile iyi etkileşim ve kauçuk reçetesi için iyi bir takviye etkisi göstererek gelişmiş mekanik özellikler sağladığı söylenebilir [5, 11]. SBR/HNT-Vinil nanokompozitinde ise düşük çapraz bağ yoğunluğu nedeniyle mekanik özelliklerde beklenen artış görülememiştir. Buna rağmen saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil ile hazırlanan her



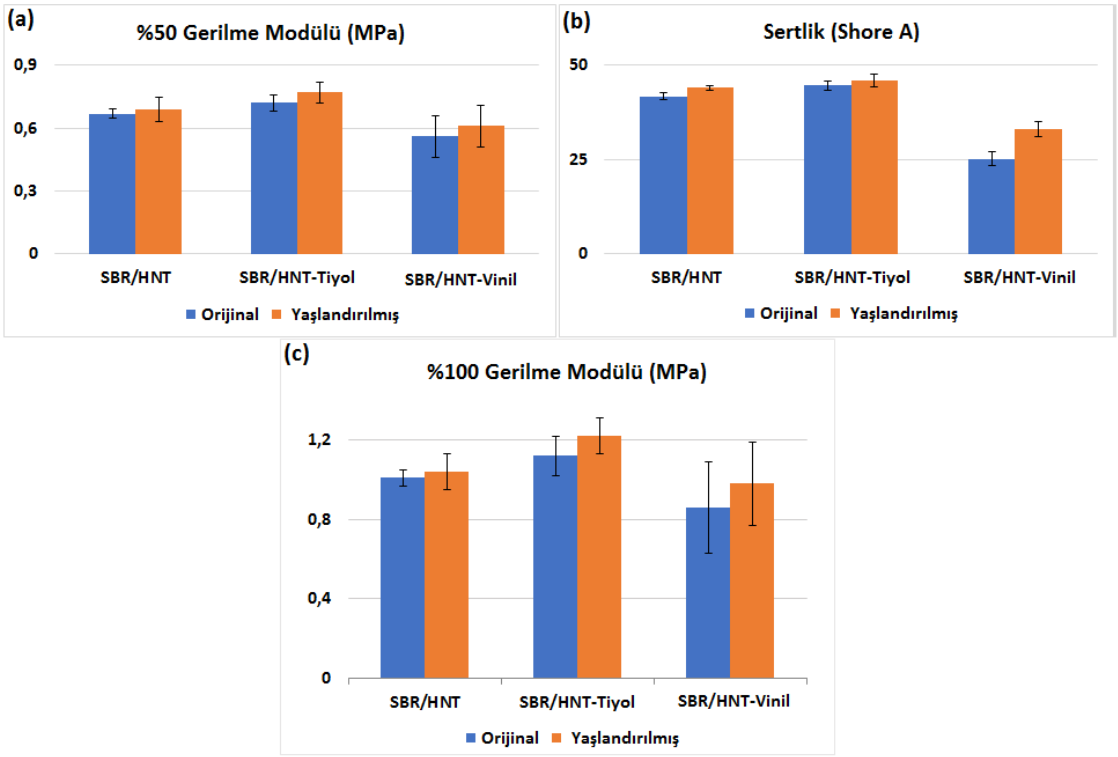
Şekil 4. SBR/HNT, SBR/HNT-Tiyol ve SBR/HNT-Vinil nanokompozitlerinin hamur, vulkanizat (V) ve yaşlandırılmış (A) durumlarındaki FTIR spektrumları

üç nanokompozitin de mekanik özellikleri HNT içermeyen referans numunesinden daha yüksektir. Kopmadaki uzama değerleri de kopma dayanımı ile benzer bir değişim trendi göstererek SBR/HNT-Tiyol için en yüksek iken SBR/HNT-Vinil için en düşüktür. SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin kopmadaki uzaması SBR/HNT'ye göre %48,7, referans numunesine göre ise %81,3 daha yüksektir. Termal yaşlandırma prosesinden sonra saf HNT ve HNT-Tiyol ile hazırlanan SBR nanokompozitlerinin kopma dayanımında artış olduğu görülmüştür. Bu durum ısı etkisi ile ekstra çapraz bağlar oluştuğunu gösteren post-cure etkisinin gerçekleştiğini düşündürmektedir. HNT-Vinil içeren kauçuk nanokompozitlerde ise post-cure etkisi gözlenmemiştir.

Kauçuk türüne, çapraz bağ yoğunluğuna ve dolgu miktarına bağlı olan sertlik değerleri ve çekme testi ile belirlenen modül değerleri, SBR/HNT-Tiyol için en yüksek iken, SBR/HNT-Vinil için en düşüktür. Kauçuk nanokompozit reçetelerine HNT-Vinil eklendiğinde Shore A sertliğinin oldukça fazla düştüğü görülmüştür. Bu sonuç, HNT-Vinil nanodolgusunun reaksiyon mekanizmasını tamamen değiştirdiğini göstermekte ve çapraz bağ yoğunluğunun azaldığını ifade eden reolojik verileri doğrulamaktadır. Ayrıca, polimerlerin modülleri artan rijitlik ile artmaktadır. Termal yaşlandırma işleminden sonra, rijitlik artışına bağlı olarak kauçuk nanokompozitlerinin sertlik ve modül değerleri de artmıştır [25-27].

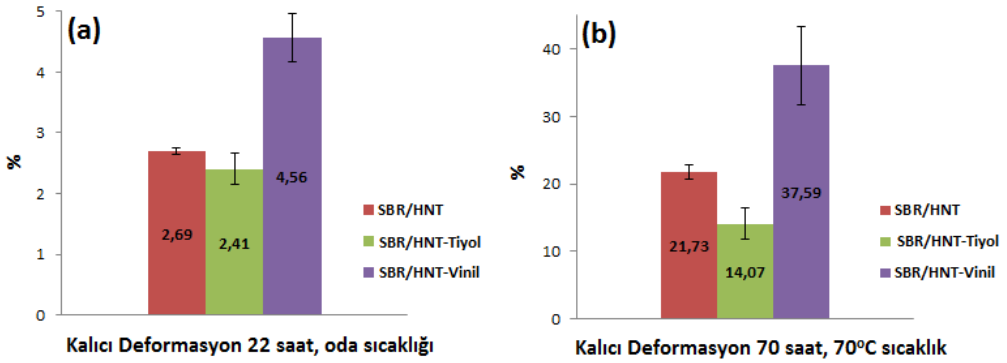


Şekil 5. SBR/HNT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) kopma dayanımları ve (b) kopmadaki uzamaları



Şekil 6. SBR/HNT nanokompozitlerinin vulkanizat ve yaşlandırılmış durumlardaki (a) %50 gerilme modülleri, (b) Shore A sertlikleri ve (c) %100 gerilme modülleri

Saf HNT ile tiyol ve vinil fonksiyonel gruplarına sahip HNT nanodolguları ile hazırlanan SBR nanokompozitlerin kalıcı deformasyon testleri ASTM D395 metot B'ye göre gerçekleştirilmiştir. Bu test, nanodolgunun, kauçuk karışımlarının kalıcı deformasyonu üzerindeki etkisini ve uzun süreli sıkıştırma sonrasında elastik özelliklerdeki değişimi belirlemek için oda sıcaklığında 22 saat ve 70 ºC'de 70 saat olacak şekilde yapılmıştır. Şekil 7'de görüldüğü gibi her iki koşulda gerçekleştirilen test sonrası SBR/HNT-Tiyol en düşük, SBR/HNT-Vinil ise en yüksek kalıcı deformasyon değerlerini sergilemiştir. Yüksek kalıcı deformasyon değerleri ve azalan elastik özellikler, reometre verilerinden de öngörüldüğü üzere SBR/HNT-Vinil nanokompozitinin düşük çapraz bağ yoğunluğunu doğrulamaktadır.



Şekil 7. SBR/HNT nanokompozitlerinin (a) oda sıcaklığında 22 saat, (b) 70°C sıcaklıkta 70 saat yapılan kalıcı deformasyon testi sonuçları

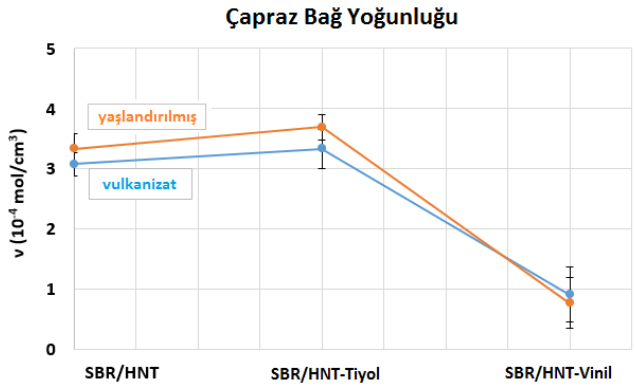
Tablo 4. Vulkanizasyon ve yaşlandırma sonrası SBR/HNT nanokompozitlerinin mekanik özellikleri

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

[a] (A): Yaşlandırılmış örnekler; [b]ASTM D412'ye göre; [c]ASTM D2240'a göre; [d]ASTM D395'e göre.

3.4 Çapraz Bağ Yoğunluğu (CLD)

SBR/HNT nanokompozitlerinin vulkanizasyon ve yaşlandırma sonrası çapraz bağ yoğunlukları, Flory-Rehner yaklaşımı uygulanarak ve her numune için 3 kez tekrarlanarak hesaplanmış, ortalama sonuçlar standart sapma değerleriyle Şekil 8 ve Tablo 5'te verilmiştir. Buna göre, tiyol fonksiyonlu HNT ile hazırlanan SBR nanokompoziti en yüksek çapraz bağ yoğunluğuna sahip iken, vinil fonksiyonlu HNT ile hazırlanan nanokompozitin en düşük çapraz bağ yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç, reometre ve mekanik karakterizasyon verileriyle tutarlılık sergilemektedir. Ayrıca, yaşlandırma sonrasında SBR/HNT ve SBR/HNT-Tiyol örneklerinin çapraz bağ yoğunlukları artmış, SBR/HNT-Vinil örneğininki ise azalmıştır. Bu sonuç ise, SBR/HNT-Vinil vulkanizatlarında post-cure etkisi olmadığını ancak diğer iki nanokompozitte bu etkinin gerçekleştiğini kanıtlamıştır.



Şekil 8. Vulkanizasyon ve yaşlandırma sonrası SBR/HNT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları

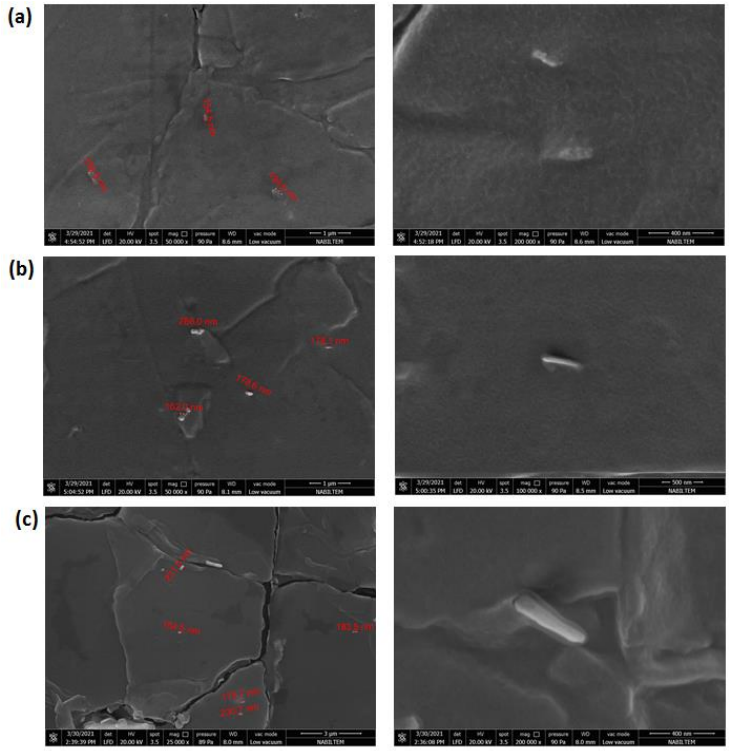
Tablo 5. Vulkanizasyon ve yaşlandırma sonrasında SBR/HNT nanokompozitlerinin çapraz bağ yoğunlukları

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

[a] (A): Yaşlandırılmış örnekler

3.5 Morfolojik Karakterizasyon

SBR/HNT nanokompozitlerinin morfolojik karakterizasyonu, örneklerin çekme testinden sonraki kopma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri ile yapılmıştır. Şekil 9'da verilen SEM analizi sonucunda nanodolgu dağılımı net şekilde gözlenemese de boyutları 154,5-337 nm arasında değişen HNT nanotüplerinin SBR matrisindeki varlığı kanıtlanmıştır. Ancak daha önceki karakterizasyon yöntemleri ile birlikte analiz edildiğinde, saf ve tiyol ile fonksiyonlandırılmış HNT nanodolgularının vinil fonksiyonlu HNT'ye göre nispeten daha homojen dağıldığı sonucuna varılabilir.



Şekil 9. (a) SBR/HNT, (b) SBR/HNT-Tiyol ve (c) SBR/HNT-Vinil nanokompozitlerinin düşük ve yüksek boyutlardaki SEM görüntüleri

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmada, SBR matrisi için nano boyutlu bir takviye dolgusu olarak HNT kullanılmıştır. SBR ile nanodolgu etkileşimini arttırmak amacıyla HNT, tiyol ve vinil gruplarıyla modifiye edilmiş ve saf HNT, HNT-Tiyol ve HNT-Vinil nanodolgularının SBR karışımlarındaki etkisi incelenmiştir. Nanokompozitlerin kükürt vulkanizasyonu karakteristikleri reometre ve çözücü-şişme ölçümleri ile belirlenmiştir. Çapraz bağlanma

derecesini ifade eden CE değeri, SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinde en yüksek iken SBR/HNT-Vinil'de en düşüktür. Bu durum HNT-Tiyol nanodolgusundaki tiyol gruplarında bulunan kükürdün reaksiyon mekanizmasını değiştirerek çapraz bağ oluşumuna katkı sağlaması ve bunun neticesinde çapraz bağ yoğunluğunu arttırması olarak yorumlanabilir. Mekanik karakterizasyon sonucunda SBR/HNT-Tiyol nanokompozitinin kopma dayanımının SBR/HNT nanokompozitine kıyasla %15, referans örneğine kıyasla ise %86 daha yüksek olduğu hesaplanmıştır. Dolayısıyla, HNT-Tiyol nanodolgusu ile SBR matrisi arasında iyi bir etkileşim olduğu ve HNT'nin iyi bir takviye etkisi göstererek gelişmiş mekanik özellikler sağladığı belirlenmiştir. Benzer şekilde SBR reçetesine HNT-Tiyol eklenmesiyle kopmadaki uzama değeri SBR/HNT'ye kıyasla %48,7, referans numunesine kıyasla ise %81,3 oranında artmıştır. Reolojik ve mekanik karakterizasyon sonuçlarından öngörüldüğü üzere Flory-Rehner yaklaşımı ile hesaplanan CLD değerleri SBR/HNT-Tiyol için en yüksek SBR/HNT-Vinil için ise en düşüktür. Ayrıca, termal yaşlandırma prosesinden sonra SBR/HNT ve SBR/HNT-Tiyol nanokompozitlerinin kopma dayanımları ve CLD değerleri artmıştır. Bu durum, bu nanokompozitlerdeki post-cure etkisini doğrulamaktadır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma 2018/DR/0007 numaralı Yalova Üniversitesi BAPKO Lisansüstü Tez projesi kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] De Matos CF, Zarbin AJ, Galembeck F (2019) Nanostructures and compatibility in rubber nanocomposites containing carbon nanofillers. In: Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites. Elsevier, pp 1-26.
[2] Leblanc JL (2002) Rubber–filler interactions and rheological properties in filled compounds. Progress in Polymer Science 27(4):627-687.
[3] Lu YL, Zhang LQ (2010) Physical properties of rubber-based nanocomposites. In: Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites. Woodhead, pp 787-831.
[4] Di Gianni A, Colucci G, Priola A, Conzatti L, Alessi M, Stagnaro P (2009) Exfoliated/intercalated rubber/organo-montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. Macromolecular Materials and Engineering 294(10):705-710.
[5] Acar SB, Tasdelen MA, Karaagac B (2023) The effect of POSS nanoparticles on crosslinking of styrene-butadiene rubber nanocomposites. Turkish Journal of Chemistry 47(2):417-425.
[6] Murphy Z, Kent M, Freeman C, Landge S, Koricho E (2020) Halloysite nanotubes functionalized with epoxy and thiol organosilane groups to improve fracture toughness in nanocomposites. SN Applied Sciences 2(12):2130.
[7] Liu M, Jia Z, Jia D, Zhou C (2014) Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite. Progress in Polymer Science 39(8):1498-1525.
[8] Zhang Y, Tang A, Yang H, Ouyang J (2016) Applications and interfaces of halloysite nanocomposites. Applied Clay Science 119:8-17.
[9] Acar SB, Ciftci M, Bouharras FE, Raihane M, Tasdelen MA (2021) In-situ preparation of halloysite nanotube-epoxy thermoset nanocomposites via light-induced cationic polymerization. European Polymer Journal 158:110682.
[10] Bülbül Ş, Ergün ME (2022) Effect of mica powder-filled styrene-butadiene rubber compounds on crosslink density and mechanical properties. Thermal Science 26:3019-3028.
[11] Acar SB, Tasdelen MA, Karaagac B (2021) Methacrylate-functionalized POSS influence on cross-linking and mechanical properties of styrene-butadiene rubber. Iranian Polymer Journal 30(7):697-705.
[12] Yang JK, Park W, Ryu C, Kim SJ, Kim DI, Seo G,Chung CB (2020) Estimation of silica flocculation in SBR/BR compounds reinforced with different silica contents from their rheocurves. Journal of Applied Polymer Science 137(15):48559.

[13] Khalifeh S, Tavakoli M (2019) Styrene butadiene rubber/epoxidized natural rubber/carbon filler nanocomposites: microstructural development and cure characterization. Iranian Polymer Journal 28(12):1023-1033.
[14] Xu Z, Jerrams S, Guo H, Zhou Y, Jiang L, Gao Y, Wen S (2020) Influence of graphene oxide and carbon nanotubes on the fatigue properties of silica/styrene-butadiene rubber composites under uniaxial and multiaxial cyclic loading. International Journal of Fatigue 131:105388.
[15] Jia ZX, Luo YF, Yang SY, Guo BC, Du Ml, Jia DM (2009) Morphology, interfacial interaction and properties of styrene-butadiene rubber/modified halloysite nanotube nanocomposites. Chinese Journal of Polymer Science 27(06):857-864.
[16] Rybiński P, Janowska G, Plis A (2013) Thermal properties and flammability of ethylene-vinyl acetate rubbers (EVM) and their cross-linked blends with nitrile rubber (NBR). Thermochimica Acta 568:104-114.
[17] Barghamadi M, Ghoreishy MHR, Karrabi M, Mohammadian-Gezaz S (2021) Modeling of nonlinear hyper-viscoelastic and stress softening behaviors of acrylonitrile butadiene rubber/polyvinyl chloride nanocomposites reinforced by nanoclay and graphene. Polymer Composites 42(2):583-596.
[18] Abd-El-Messieh S, Abd-El-Nour K (2003) Effect of curing time and sulfur content on the dielectric relaxation of styrene butadiene rubber. Journal of Applied Polymer Science 88(7):1613-1621.
[19] Khan M, Mishra S, Ratna D, Sonawane S, Shimpi NG (2020) Investigation of thermal and mechanical properties of styrene–butadiene rubber nanocomposites filled with SiO2–polystyrene core–shell nanoparticles. Journal of Composite Materials 54(14):1785-1795.
[20] Harandi MH, Alimoradi F, Rowshan G, Faghihi M, Keivani M, Abadyan M (2017) Morphological and mechanical properties of styrene butadiene rubber/nano copper nanocomposites. Results in Physics 7:338-344.
[21] Albdiry M, Yousif B (2013) Morphological structures and tribological performance of unsaturated polyester based untreated/silane-treated halloysite nanotubes. Materials & Design 48:68-76.
[22] Peixoto AF, Fernandes AC, Pereira C, Pires J, Freire C (2016) Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes. Microporous and Mesoporous Materials 219:145-154.
[23] Raef M, Razzaghi-Kashani M (2019) The role of interface in gas barrier properties of styrene butadiene rubber-reduced graphene oxide composites. Polymer 182:121816.
[24] He S, Bai F, Liu S, Ma H, Hu J, Chen L, Du X (2017) Aging properties of styrene-butadiene rubber nanocomposites filled with carbon black and rectorite. Polymer Testing 64:92-100.
[25] Barghamadi M, Karrabi M, Ghoreishy MHR, Mohammadian-Gezaz S (2019) Effects of two types of nanoparticles on the cure, rheological, and mechanical properties of rubber nanocomposites based on the NBR/PVC blends. Journal of Applied Polymer Science 136(25):47550.
[26] Choi SS (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(11):1378-1384.
[27] Choi SS (2001) Influence of internal strain on change of crosslink density of natural rubber vulcanizates by thermal ageing. Polymer International 50(1):107-112.