

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DEĞİŞİK AMİN KATALİZÖRLÜĞÜNDE NANO BOYUTLU
SİLİKA SENTEZİ VE KAUÇUK KARIŞIMLARINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zafer COŞAR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ

Kasım 2014

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

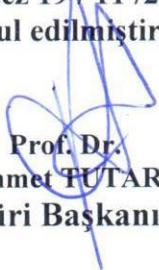
DEĞİŞİK AMİN KATALİZÖRLÜĞÜNDE NANO BOYUTLU
SİLİKA SENTEZİ VE KAUÇUK KARIŞIMLARINA
ETKİSİNİN İNCELENMESİ


YÜKSEK LİSANS TEZİ


Zafer COŞAR

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : FİZİKOKİMYA

Bu tez 19/ 11 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Ahmet TUTAR
Jüri Başkanı


Doç. Dr.
Akın AKINCI
Üye


Yrd. Doç. Dr.
Kemal KARADENİZ
Üye

ÖNSÖZ

Teknolojinin gelişmesi ile günümüz proseslerinin birçoğunda nano boyutta malzemeler kullanılmaya başlanmış olup bu yeni nesil hammaddelerin farklı metotlarla elde edilmesi çalışmalara konu olmuştur. Nano boyutta silika sentezi ve kullanım sahaları ise yine farklı çalışmalara konu olmuştur.

Bu kullanım sahalarının büyük çoğunluğunu kauçuk ve polyester sektörü oluşturmakla birlikte dental uygulamalar da küçük hacimli bir kullanım sahasıdır. Zaman içinde farklı sektörlerde teknolojiler geliştikçe farklı uygulama sahaları ortaya çıkacak ve içinde bulunduğumuz süreçte çok da fazla pazar ihtiyacı olmayan nano silikaların sentezi daha önemli bir hal alacaktır.

Kauçuk hamuru hazırlama ve son testleri DRC Kauçuk Sanayi AŞ'de, nano silikaların yüzey alanı ölçümleri EGE Kimya San ve Tic AŞ'ne ait Kalite Kontrol Laboratuvarlarında, SEM fotoğraflamaları İstanbul Teknik Üniversitesi Malzeme Analiz Laboratuvarında, Tanecik Boyutu Dağılımı testleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi Malzeme Analiz Laboratuvarında yapılmıştır.

1955 yılında temelleri atılan EGE Kimya San Ve Tic A.Ş. yıllar boyunca öncelikli olarak ara mamul şeklinde sanayide kullanımı yaygın olan ürünlerin ithalatının ikamesi üzerine yoğunlaşmıştır. Bu serüvende global büyüklükteki firmalarla birlikte çalışmalar ve ortaklıklar geliştirdi. 2014 yılı itibariyle tüm üretim tesislerini Sakarya'ya taşımış olan firmanın merkez ofis yerleşkesi ise İstanbul'dadır. Firma üretimlerini ISO 9001:2008 ve ISO 14001:2004 kalite ve çevre sertifikaları altında yapmaktadır.

DRC Kauçuk Sanayi A.Ş. ise 1978/1996 yılları arasında Özer Kauçuk ismiyle üretim faaliyetlerinde bulunmuştur. Firma 1996 yılında Bezek ailesi tarafından tamamen

devir alınmış olup bugünkü DRC adını almıştır. Şirket 2003 yılında ISO 9001:2000 kalite sertifikası almıştır. DRC günümüz şartlarında lastik firmalarından sonra Türkiye'nin en büyük ve en donanımlı hamur karışım merkezi konumundadır.

Tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Kemal KARADENİZ'e, çalışma süresince her iki firmada da yardım ve yorumlarını esirgemeyen tüm arkadaşlara ve en nihayetinde tez çalışmasında desteklerini her daim yanımda hissettiğim sevgili eşim Merve Hilal COŞAR'a, annem Fatma COŞAR'a ve babam Zekeriya COŞAR'a da teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2012-50-01-068).

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
NANO BOYUTTA SİLİKA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU.....	3
2.1. Giriş.....	3
2.2. Sentez Metodu.....	3
2.2.1. Sol-Gel oluşturma.....	3
2.2.1.1. Malzemeler için tedarikçiler.....	3
2.2.1.2. Malzemelerin nitelikleri.....	4
2.2.1.3. Sentezin yapılışı.....	4
2.3. Karakterizasyon.....	6
2.3.1. Yüzey alan tayini.....	6
2.3.2. Tanecik yapısının incelenmesi - SEM fotoğraflama.....	6
2.3.3. Tanecik yapısının incelenmesi – Tanecik boyutu dağılımı..	8
2.4. Sonuçların Değerlendirilmesi.....	10

BÖLÜM 3.

NANO BOYUTTA SİLİKALARIN KAUÇUK HAMURLARINDAKİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ.....	11
3.1. Giriş.....	11
3.2. Kauçuk Hamurun Hazırlanması.....	15
3.2.1. Kullanılan malzemeler.....	15
3.2.2. Silanlama.....	16
3.2.3. Hamurun hazırlanması.....	16
3.3. Karakterizasyon.....	18
3.3.1. Ölçüm için numune hazırlanması.....	18
3.3.2. Ölçümler.....	18
3.3.2.1. Mekanik nitelikler.....	18
3.3.2.2. Dispersiyon karakteri.....	20

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	25
KAYNAKLAR.....	26
ÖZGEÇMİŞ.....	29

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

BET	: Brunauer , Emmett ve Teller'in Yüzey Alan ölçüm teorisi
PaSD	: Tanecik Boyutu Dağılımı (Particle Size Distribution)
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscope)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
EtOH	: Etil Alkol
TEOS	: Tetra Etil Orto Silikat
d	: Yoğunluk
CHA	: Siklohegzil Amin
DEA	: Dietil Amin
Phr	: 100 birim kauçuk hamuruna ilave edilen katkı miktarı için kullanılan birim
NR	: Doğal Kauçuk (Naturel Rubber)
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
NBR	: Akrilonitril – Bütadien Kauçuk
CBS	: N-Siklohegzil-2-benzotiazol sülfenamid
MBS	: 2-(Morfolinotiyo)benzotiazol
BR	: Bütadien Kauçuk
EPDM	: Etilen Propilen Diene Monomeri
FEF	: Fast Extruding Furnace – Hızlı püskürtme fırın
TMQ	: 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidrokinolin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Alkol geri kazanımı ve yaş silikanın kurutulması.....	5
Şekil 2.2.	NH3 katalizli parçacıkların SEM görüntüsü.....	7
Şekil 2.3.	DEA katalizli parçacıkların SEM görüntüsü.....	7
Şekil 2.4.	CHA katalizli parçacıkların SEM görüntüsü.....	7
Şekil 2.5.	NH3 katalizli parçacıkların tanecik boyutu dağılımı.....	8
Şekil 2.6.	DEA katalizli parçacıkların tanecik boyutu dağılımı.....	9
Şekil 2.7.	CHA katalizli parçacıkların tanecik boyutu dağılımı.....	9
Şekil 3.1.	Banburi makinası ve şeması.....	13
Şekil 3.2.	Kanatlı rotor.....	13
Şekil 3.3.	Tanjant rotor.....	14
Şekil 3.4.	Çift silindiri mil.....	14
Şekil 3.5.	Si69 moleküler yapısı.....	16
Şekil 3.6.	Grup 1 – Mekanik Özellikler Grafik Gösterim.....	19
Şekil 3.7.	Grup 1 – Mekanik Özellikler Grafik Gösterim.....	20
Şekil 3.8.	Grup 1 1. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	20
Şekil 3.9.	Grup 1 4. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	21
Şekil 3.10.	Grup 1 6. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	21
Şekil 3.11.	Grup 1 8. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	21
Şekil 3.12.	Grup 1 10. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	22
Şekil 3.13.	Grup 1 12. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	22
Şekil 3.14.	Grup2 2. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	22
Şekil 3.15.	Grup 2 3. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	23
Şekil 3.16.	Grup 2 6. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	23
Şekil 3.17.	Grup 2 7. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	23
Şekil 3.18.	Grup 2 10. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	24
Şekil 3.19.	Grup 2 11. Formülasyon SEM fotoğrafı.....	24

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kullanılan malzemelerin listesi.....	3
Tablo 2.2.	Kullanılan kimyasalların özellikleri.....	4
Tablo 2.3.	Malzemelerin moleküler yapıları.....	4
Tablo 2.4.	Nano-partiküllerin yüzey alan değerleri.....	6
Tablo 2.5.	Nano-partiküllerin aglomerasyon oranları.....	10
Tablo 3.1.	Bifonksiyonel organosilan örneği: 3-merkaptopropiltrialkoksil silan.....	15
Tablo 3.2.	Grup 1 karışımlarında kullanılan silika türevleri ve silan miktarları (Phr)	17
Tablo 3.3.	Grup 2 karışımlarında kullanılan silika türevleri ve silan miktarları (Phr)	17
Tablo 3.4.	Grup 1 için karışım formülasyonu.....	17
Tablo 3.5.	Grup 2 için karışım formülasyonu.....	18
Tablo 3.6.	Grup 1 karışım formülasyonları için mekanik özellikler.....	19
Tablo 3.7.	Grup 2 karışım formülasyonları için mekanik özellikler.....	19

ÖZET

Anahtar kelimeler: nano silika, sentez, uygulama, kauçuk

Hızla gelişen günümüz teknolojisi toz olarak kullanılan sanayi hammaddelerinin nano boyutta elde edilmesine yol açmaktadır. Kauçuk uygulamalarında kullanılan hammaddelerden karbon siyahı “Karbon Siyahı” ve kükürt günümüz şartlarında nano boyutta elde edilip kullanılabilir.

Yapılacak olan çalışmada nano boyutta silika şimdiye kadar kullanılmamış olan halkalı yapıda bir amin türevi ile elde edilecek ve kauçuk hamurunda konvansiyonel silika yerine kullanılarak performans farklılıkları gözlemlenecektir. Elde edilen veriler ışığında silika sentez yönteminin hedeflenen kullanım sahasına uygun olup olmadığı değerlendirilecektir.

SYNTHESIS OF NANO SILICA BY DIFFERENT AMINE CATALYSIS AND INVESTIGATION OF EFFECT IN RUBBER COMPOUNDS

SUMMARY

Keywords: nano-silica, synthesis, application, rubber

Rapidly improved technology of our days has given rise to produce nano-sized raw-materials which is used as powder. Carbon black and sulphur, that is used as raw material in the rubber application, has already been able to produce in nano-size.

In this study nano-sized silica will be produced by using an amine derivative and will be evaluated by performance by using in rubber mixture as replacement of conventional silica. In this context it is going to be evaluated that if the produced raw material is applicable for the target application area.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Silika; kauçuk proseslerinde uzun zamandır SBR ve BR kauçuklarının takviye edilmesinde kullanılmaktadır. Ancak kullanılan silika türevleri 50 ile 250 m²/gr BET yüzey alanına sahipken tanecik boyutlarında 10 mikron ile 30 mikron arasında tanecik boyutu dağılımlarına sahiptir. Bu tür silikaların üretiminde silisik asitin tuzlarından bir asit ile çöktürme metodu kullanılmakta çöktürme sonunda yeni oluşan yan ürün tuzlardan yıkama ile arındırılmakta ve yarı mamul farklı kurutma metotları ile belirli nem oranının altına indirilerek toz veya granül halinde piyasaya sunulmaktadır [1].

Bu tür çöktürülmüş silikalar arasında yüksek yüzey alanına sahip olanlar yüksek miktarda takviye gerektiren otomobil ve kamyon lastiklerinde kullanılırken daha düşük yüzey alanlı olanlar esneklik gerektiren mühendislik kauçuklarında ve ayakkabı tabanlarında kullanılmaktadır [2,3,4,5,6].

Çöktürülmüş silikaların prosesi gereği tanecik boyutlarında mikron altı – nano boyutlarına ulaşamamakta ancak farklı öğütme metotları ile ancak 3 – 5 mikron aralığına inilebilmektedir. Silika üretiminde nano boyutlara ulaşılması ise ancak bir sol-jel prosesi ile mümkün olmaktadır.

Bir sol – jel prosesinde ise yan tuzların oluşması arzu edilen bir durum olmadığından SiO₂ kaynağı olarak bir alkoksit olarak sınıflandırılabilir olan Orto-silisik asitin etil veya metil esteri kullanılmakta ve su ile bazik hidrolizi sonucunda sol – jel elde edilmektedir [7,8].

Hidroliz sonunda açığa çıkan alkol grupları düşük kaynama noktası sebebiyle kolaylıkla ortamdan uzaklaştırılmakta yıkama gerektirmemektedir.

İçinde bulunduğumuz süreç içerisinde kısıtlı kullanım alanına sahip olsa ve her ne kadar konvansiyonel silika türevlerine göre maliyeti yüksek de olsa nano boyutta silika talebi arttığında, daha fazla üretici sol – jel prosesi ile SiO₂ sentezini ticari olarak gerçekleştirecek ve dolayısıyla bu durum daha düşük maliyetler ortaya çıkaracaktır.

Silikaların ana kullanım alanı olan kauçuk hamuru teknolojisinin tarihi ise 1884 yılına, Amerikalı mucit Charles Goodyear'ın çalışmalarına dayanır. O tarihe kadar hava ile şişirilebilen lastikler henüz üretilmemektedir. Charles Goodyear'ın kauçuk vulkanizasyonunu icadından sonra hızla gelişen teknoloji günümüze ulaştı. Silika – Kauçuk ikilisi diğer katkı maddeleri ile birlikte araç lastikleri başta olmak üzere ayakkabı tabanından, esnek kauçuktan imal edilen yağmurluklara beyaz eşyaların kapak contalarından elektriksel yalıtkanlık gerektiren her alana kadar geniş bir kullanıma alanına sahiptir [9,10,11,12,13,14]. Doğal kauçuk hammaddesi amazon bölgesi yerli dilinde ağlayan ağaç anlamına caa-o-cu ağaçlarından elde edilirken kullanımın hızla artması sonucunda sentetik olarak da sentezlenmeye başlandı. Butadien (BR), Stiren-Butadien (SBR), Nitril- Butadien (NBR), İzobutilen-İzopropilen (IBR), İzobutilen-İzopren(IIR) başta olmak üzere onlarca çeşidi olan sentetik kauçuklar ise petrolün damıtılması aşamasında ortaya çıkan yan ürünlerden elde edilir.

Bu tez çalışmasında ise nano boyutlu silikaların sentezinde bazik ortamı sağlamak için kullanılan amin türevlerinin son kauçuk hamurundaki fiziksel özellikler üzerine etkisi incelenecektir. Siklohegzil aminin tercih edilme sebebi daha önce bu sentezde denenmemiş siklik yapıda bir amin olmasıdır.

BÖLÜM 2. NANO BOYUTTA SİLİKA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

2.1. Giriş

Nano boyutta silika sentezleri için her ne kadar farklı metotlar geliştirilmeye çalışılsa da en kullanılabilir yöntem olarak etil silikatın bazik hidrolizi öne çıkmaktadır. Benzer bir kimyasal olan metil silikat da bu amaçla kullanılabilir olması insan sağlığına zararlı olduğu bilinen metanol grupları ile çalışmak tercih edilmemektedir.

2.2. Sentez Metodu

2.2.1. Sol-Gel oluşturma

2.2.1.1. Malzemeler için tedarikçiler

Silika kaynağı olarak kullanılan Tetraetil orto silikat (Wacker) %40 silisyum içermektedir. Katalizör olarak kullanılan amin bileşikleri, Dietilamin % 99,9 BASF'tan, Sikloheksilamin ve Amonyak % 100 olarak Merck'ten sipariş edilmiştir. Reaksiyonlar sırasında kullanılan Etanol Merck % 99,5 özelliklerindedir

Tablo 2.1. Kullanılan malzemelerin tedarikçileri

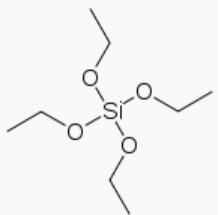
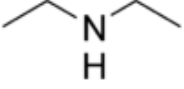
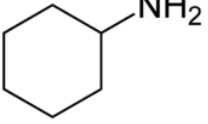
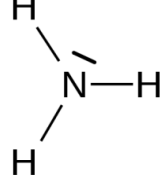
Malzeme Adı	Tedarikçi
Tetraetil orto silikat (TEOS)	Wacker
Dietil Amin (DEA)	BASF
Siklohegzil Amin (CHA)	Merck
Amonyak	Merck

2.2.1.2. Malzemelerin nitelikleri

Tablo 2.2. Kullanılan kimyasalların özellikleri

Malzeme Adı	Molekül Ağırlığı (gr/ mol)	Safılık (%)	Baziklik (pKb)
TEOS	208,33	40	-
Dietil Amin	73,14	100	2,91
Siklohegzil Amin	99,17	100	3,34
Amonyak	17,3	34	4,75

Tablo 2.3. Malzemelerin moleküler yapıları

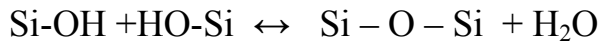
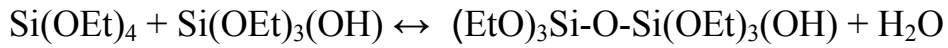
TEOS	DEA	CHA	NH ₃
			

2.2.1.3. Sentezin yapılışı

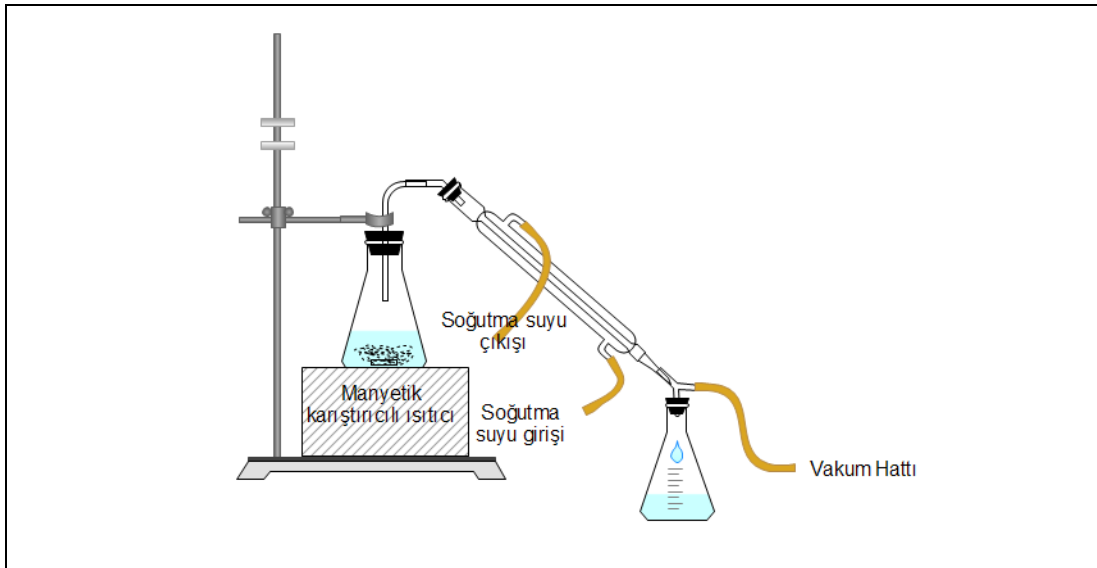
Hali hazırda etanol içinde çözülmüş durumda bulunan ve homojen sıvı halindeki 1 mol tetraetil orto silikat (TES 40 WN – WACKER) uygun büyüklükte seçilen bir beherde, 8 mol etil alkol (Merck) içinde çözülür. Bu çözelti 30 dakika boyunca sulu ultrasonik banyoda tutulur. Bu işlemdeki temel amaç TEOS moleküllerinin çözelti içinde homojen dispersiyonunu sağlamaktır. Sonrasında kullanılan etil silikat hacminin 1/5'i kadar destile su bu çözeltiye 5 dakikalık bir süreç içinde sabit bir besleme hızı ile beslenir. İlk sulu hidroliz karışımı hazırlandıktan sonra 1,5 saat süre ile tekrar ultrasonik banyoda tutularak hidrolizin bazik katalizlenmesi aşamasına hazırlanır. Bu süreç içinde NH₃/TEOS = 1/2,5 hacimsel oranında hazırlanan % 25'lik amonyak çözeltisi ultrasonik maruziyet sonlandırıldığında çözeltiye 100µl/dakika besleme hızı ile ilave edilir. İlave işlemine jel oluşumuna kadar devam edilir. Jel oluşumundan sonra olası topaklanma aglomerasyonu bertaraf etmek için sol-gel tekrar 1 saatliğine ultrasonik karıştırmaya tabii tutulur. Ultrasonik banyodan çıkarılan sol-gel uygun büyüklükteki bir şilifli erlene alınır ve bir manyetik

karıştırıcı bir ısıtıcı üzerinde 450 – 500 mmHg vakum altında destile edilir. Destilasyonda sistemdeki su ve etil alkol uzaklaştırılmış olmakla birlikte etil alkolün büyük bir kısmı da geri kazanılmış olur (Şekil 1).

Nano boyutlu silika sentezinin reaksiyon kinetiği aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.



Destilasyon sonunda elde edilen kuru toz silika 2-3 °C/dakika hız ile ısınan bir kalsinasyon fırınında 600°C sıcaklığa ulaştıktan sonra 2 saat kalsine edilir. Elde edilen nano boyutlu silikaya temel analizler olan pH, nem, Yüzey Alan (BET) ölçümü ve tanecik boyutu büyüklüğü için elektron mikroskobu fotoğraflaması (SEM) yapılır. Ayrıca tanecik boyutu dağılımının incelenmesi için Zetasizer nano tanecik ölçüm cihazı da kullanılabilir.



Şekil 2.1. Alkol geri kazanımı ve yaş silikanın kurutulması

Bu işlem eş miktarlarda siklohegzil amin ile tekrarlanır. Siklohegzil amin kimyasal tedarikçilerinden MERCK kalite olarak tedarik edilebilir.

Kalsinasyon fırınında silikanın içinde kalan etil alkol yüksek sıcaklıkta parlayabileceğinden, vakumlu kurutma sonunda elde edilen miktar ürün 85 °C'lik bir etüve ön kurutmaya tabii tutulabilir [15,16,17,18,19,20].

2.3. Karakterizasyon

2.3.1. Yüzey alan tayini

Taneciklerin yüzeylerinde absorblanabilen gaz moleküllerin sayımına dayalı olan BET (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller – 1938) teorisi ile çalışılan Tristar 3000 cihazı ile ölçülmüştür. Numuneler ölçüm öncesinde 10^{-4} Pa vakum basıncı altında 250 °C'de degaze edilmiştir.

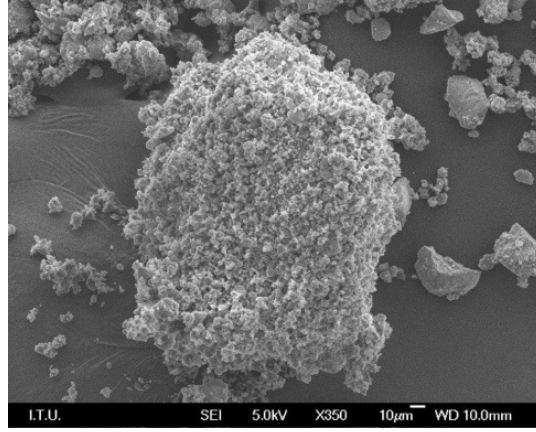
Yüzeylerin ve taneciklerin oluşum şekilleri, yapıları elde edilme metotları ve reaksiyon şartları yüzey alanları üzerinde belirleyici olabilir.

Tablo 2.4. Nano-partiküllerin yüzey alan değerleri

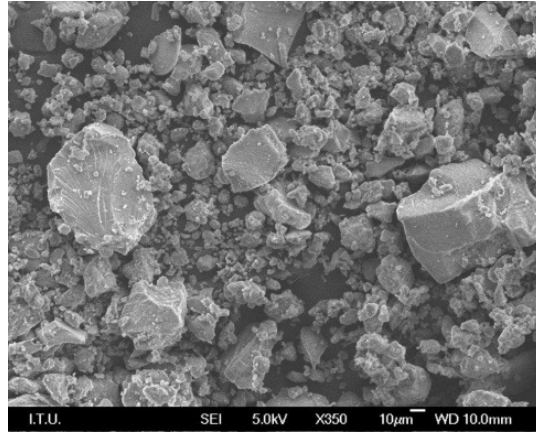
	BET Yüzey Alanı (m²/gr)
NH ₃ Katalizli	272
DEA Katalizli	279
CHA Katalizli	291,5

2.3.2. Tanecik yapısı incelenmesi - SEM fotoğraflama

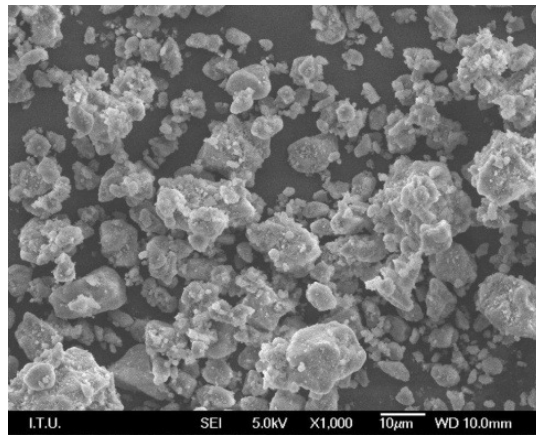
SEM nano malzeme tanecik yapısı tespiti, ikincil elektronlar(SE) ve geri yansıyan elektron (BSE) mikrografları JEOL-FEG-SEM 3811 °C cihazıyla 15 kV hızlandırma voltajı altında hazırlandı. Numuneler yüzeylerinin iletkenlik kazanması için analiz öncesinde platin ile kaplandı aynı zamanda SEM cihazına bağlı olan Oxford Inca X-Slight cihazı ile Enerji Dispersiyon Spektrometresi (EDS) metodu kullanılarak numunelerin yarı kantitatif analizleri de yapıldı.



Şekil 2.2. NH₃ Katalizli parçacıklar



Şekil 2.3. DEA Katalizli parçacıklar



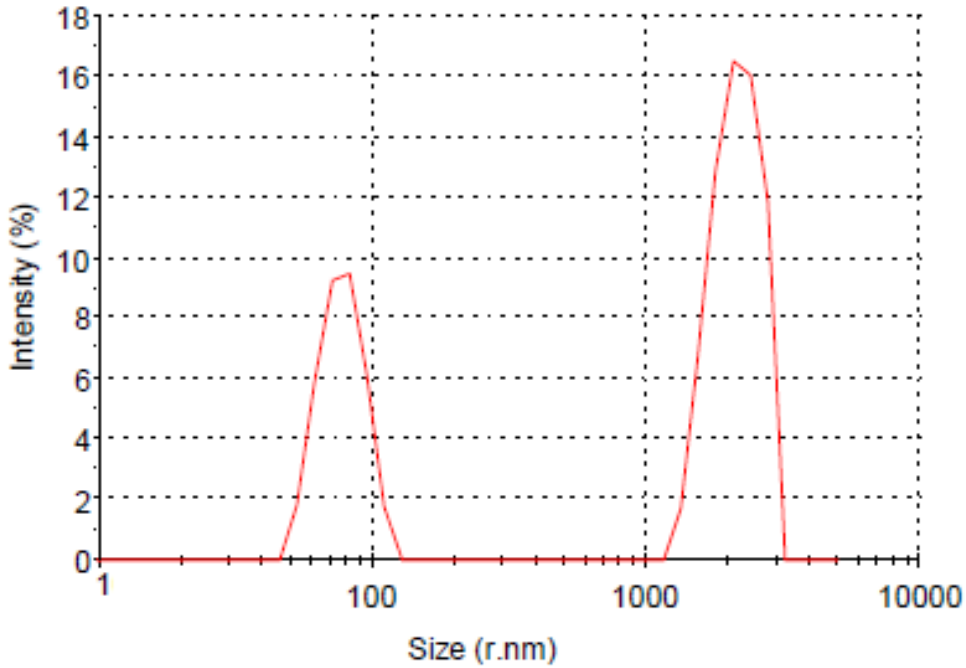
Şekil 2.4. CHA katalizli parçacıklar

SEM fotoğraflarında elde edilen görüntüler parçacıklarda ciddi aglomerasyona işaret etmektedir. Bu veriler ışığında sentezleme aşamasında ultrasonik etki altında daha uzun sürelerle çıkarılması halinde daha homojen nitelikte parçacıklar elde edilmesi söz konusu olacaktır.

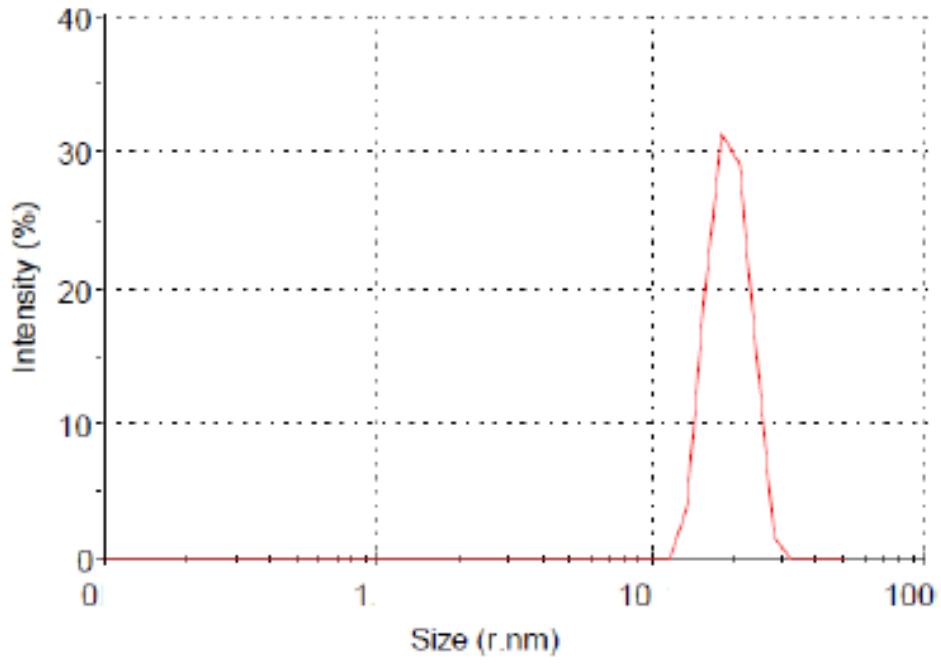
2.3.3 Tanecik yapısı incelenmesi - Tanecik boyutu dağılımı

Elde edilen SEM fotoğrafları parçacıklar arasında ciddi aglomerasyon oluşumuna işaret ettiğinden numuneler için ölçüm öncesinde hazırlanan süspansyonlar ultrasonik su banyosunda birer saat süreyle dinlendirilmişlerdir.

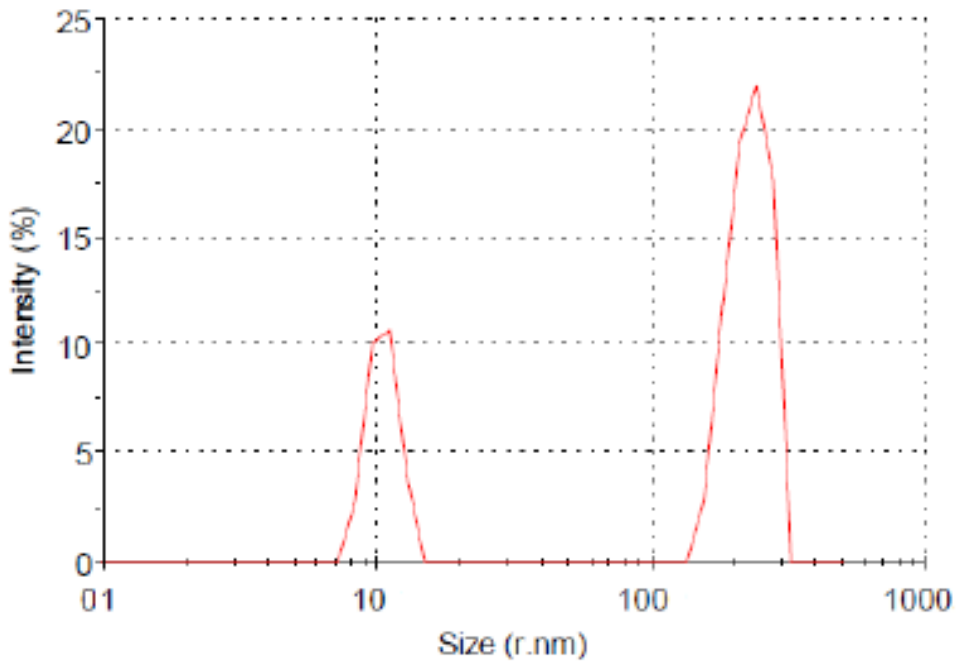
Ölçüm için Malvern Instruments Ltd (UK) firmasının ZetaSizer Nano ZS kodlu cihazı kullanıldı. 0,3 nm – 10,0 μm ölçüm aralığında +/- 2% daha iyi bir hassasiyete sahip olan Dinamik Işık Kırma Metodu kullanıldı.



Şekil 2.5. NH_3 Katalizli parçacıklarına tanecik boyutu dağılımları



Şekil 2.6. DEA Katalizli parçacıkların tanecik boyutu dağılımı



Şekil 2.7. CHA Katalizli parçacıkların tanecik boyutu dağılımı

Tanecik boyutu dağılımlarında da gözleneceği gibi CHA ve NH₃ katalizli sentezlerle elde edilen numunelerde ikincil bir pik bulunmaktadır. Bu pikler SEM fotoğraflarında da ortaya çıkan aglomerasyona (kümelenmeye) uğramış parçacıkların boyutlarını göstermektedir.

Tablo 2.5’de ise tanecik boyutları ve aglomer büyüklükleri ve oranları bulunmaktadır.

Tablo 2.5. Nano-partiküllerin aglomerasyon oranları

	Nano büyüklükler	Aglomersayon büyüklükler	Aglomersayon Oranı
	nm	nm	%
NH₃ Katalizli	77,72	2151	65,7
DEA Katalizli	19,15	-	-
CHA Katalizli	10,41	227,9	72,8

2.4. Sonuçların Değerlendirilmesi

Yapılan sentezler ve elde edilen sonuçlar nano boyutlu silikaların, silisyum kaynağı olarak bir alkoksit olan etil silikatın bazik hidrolizi ile sentezlenebildiğini göstermiştir. Oluşan parçacıkların büyüklüklerinin katalizörün baziklik değerleri ile doğrusal sonuçlar gösterdiği ortaya çıkmıştır. Aynı sentez metodu ile elde edilen parçacıkların en büyükleri NH₃ katalizörü ile elde edilmiş olup yine en büyük aglomerasyonun NH₃ katalizöründe gözlemlendiği ortaya çıkmıştır. Baziklik değeri ortada olan CHA katalizörü ile yapılan sentezde ise daha küçük parçacıklar gözlenmiş, aglomer büyüklükleri NH₃’a göre daha küçük olmuştur. Bazikliği en düşük katalizör olan DEA ile yapılan sentezde ise aglomer gözlenmemiş olup 19 nm büyüklüğünde parçacıklar oluşmuştur.

Ancak CHA sentezinde aglomerlerin oluşumunun engellenmesi durumunda daha küçük boyutlu parçacıkların sentezlenmesi söz konusu olabilir [10].

BÖLÜM 3. NANO BOYUTTA SİLİKALARIN KAUÇUK HAMURLARINDAKİ PERFORMANSLARININ İNCELENMESİ

3.1. Giriş

Ham kauçuğun literatürde ilk kez izlenmesi 1492 yılında İspanyol ve Portekizli denizcilerin Amerika kıtasını keşfine dayanır. O dönemde kauçuk ağacının öz suyunun kurutulması ile elde edilen elastik maddeden top yapıldığı gözlenmiş ancak o dönemin ana araştırma konusu altın olduğundan bu elastik topa ilgi duyulmaz. Ancak 1700'lü yıllarda doğal kauçuk araştırılmaya başlanır. 1800'lü yıllarında başında ise sıcakta yapışkan ve gevşek soğukta ise kırılğan olan kauçuk hamurunu güçlendirme çalışmaları izlenir. En nihayetinde 1839 yılında Charles Goodyear'ın kükürt ile vulkanizasyonu keşfinden sonra bugün bilinen kauçuk hamurlarının formülasyonlarına ulaşılmaya başlandı.

Bir kauçuk formülünde en az 10 kadar kimyasal bulunur. Kullanılan kimyasalların çeşitliliği son hamurdan beklenen performans parametrelerine göre değişkenlik gösterir. Kauçuk formülleri 100 birim kauçuk karışımına ilave edilen kimyasalların birim ağırlığı (Phr) ile hazırlanır. Temel bir formülde kauçuk karışımında dolgular (silika, kaolen...) , hızlandırıcılar (stearik asit, çinko oksit...) , vulkanizasyon ajanı (kükürt) , takviye ediciler (karbon siyahı) , antioksidantlar ve proses kolaylaştırıcı katkı maddeleri bulunur.

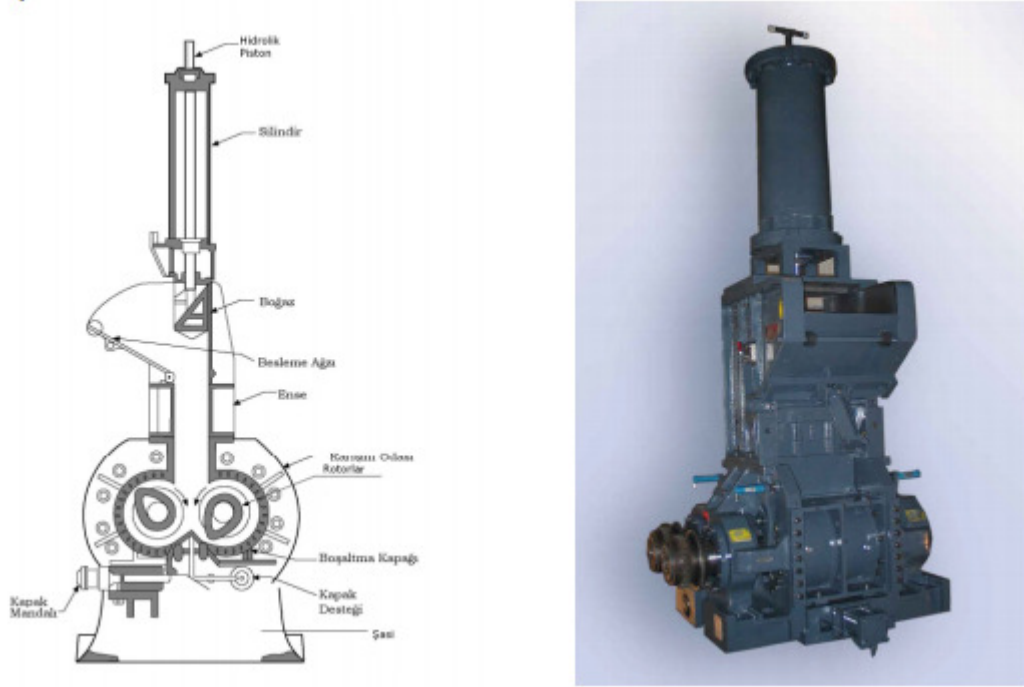
Formülde bulunan maddeler ise Fernley H. Banbury tarafından dizayn tarihi 1916 olarak kayıtlara geçen Banbury adlı karıştırıcılarda karıştırılır.

Doğal kauçuk, düzgün iç kristal yapısı bir dolgu olmadan bile yüksek kopma dirençli bir yapı sergileyebilir. Yine de en çok kullanılan SBR, BR, EPDM kauçukları hedef

kopma direncine ulaşmak için bir takviye dolguya ihtiyaç duyarlar. Kopma direncinden başka elastik modül, kopma uzaması, sertlik, esneklik, sürtünme direnci gibi parametrelerde takviye edici dolgu karakterine ve yükleme miktarına bağlı olarak değişiklik gösterir. Kopma anındaki enerji maksimum dolgu yüklemesi ile ulaşılan takviye ediciliğin rakamsal bir ölçütüdür. Kauçuk hamurunun şişmeye karşı direnci kauçuk-dolgu etkileşiminin bir ölçüsü iken daha iyi kauçuk-dolgu etkileşimi daha az dolgu-dolgu etkileşimi ile sonuçlanır. Dolgu-dolgu ve kaçuk-dolgu etkileşimleri elastikiyet ve dinamik mekanik testler ile belirlenebilir. Daha önce de belirtildiği gibi dolgunun dispersiyon karakteri mikroskobik teknikler kullanılarak izlenebilir. Dolgu olarak silika ve silikatlar benzer tanecik boyutlarındaki diğer kauçuk dolgularına göre hamurda daha yüksek viskoziteye sebep olurlar. Ortalama tanecik boyutları büyütüldüğünde ise dolgular arasındaki farklılıktan bahsedilemez. 20 nm tanecik boyutu dağılımı gösteren silika benzer tanecik boyutundaki karbon siyahı ile karşılaştırıldığında belirgin bir şekilde yüksek viskoziteye sebebiyet verirken ortalama 40 nm tanecik boyutundaki silika aynı boyutlardaki karbon siyahı ile benzer viskozite üretir. Çinko oksit ve glikoller gibi aktivatörler silika dolgulu hamurlarda belirgin bir viskozite iyileşmesi sağlarlar.

Silikanın takviye ediciliği doğrudan morfolojisi ile ilgilidir. Silika morfolojisi birincil parçacıklar, agrageler ve aglomerler üç karakteristik yapıya bölünerek incelenebilir. Birincil parçacıklar 5-100 nm arasında boyutlara sahiptir. Fiziksel-kimyasal etkileşimlere çoklu birincil parçacıkların bir arada kalmasıyla agrageler oluşur ve boyutları 100-500 nm'dir. Agrage miktarları parçacıkların spesifik yüzey alanları, birincil parçacıkların sayısı ve agrageler içindeki geometrik yaklaşımları ile belirlenebilir. Bu agrageler ise kondense olarak aglomerleri oluştururlar. Aglomerlerin boyutları ise tipik olarak 1 ile 40 µm arasında değişkenlik gösterir. Kauçuk karışımı esnasında aglomerler aşağı yukarı agrage boyutlarına ve hatta birincil parçacıkların boyutlarına kadar parçalanırlar. Silika agrageleri bu açıdan karbon siyahına benzerlik gösterir ancak daha yüksek bir yapıya sahiptirler ve bu yüksek yapı karbon siyahına göre daha büyük bir takviye gücü üretmesini sağlar. Silikalar yüzey enerjisinin yüksek olmasından dolayı aglomer oluşturmaya karşı güçlü eğilimleri vardır. Bu aglomerlerin kauçuk hamurundan dispersiyonununun

sağlanması kolay değildir ve hamur karışımının sonrasında tekrar aglomere olurlar [9,10,21,22,23,24,25].

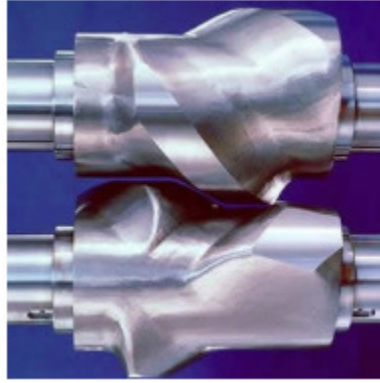


Şekil 3.1. Banbury karıştırıcısı ve şeması

Bir banbury karıştırıcının rotorları da kullanım şartlarına göre seçilebilir.



Şekil 3.2. Kanatlı rotor



Şekil 3.3. Tanjant rotor

Banburi karıştırıcıdan boşaltıldıktan sonra ikinci etap karıştırma işlemi ise çift silindirik milde yapılır. Bu karıştırma sonunda banburi sonrası şekilsel olarak dağınık olan kauçuk hamuru üniform ve düzgün yüzeyli hale gelir.



Şekil 3.4. Çift silindirik mil

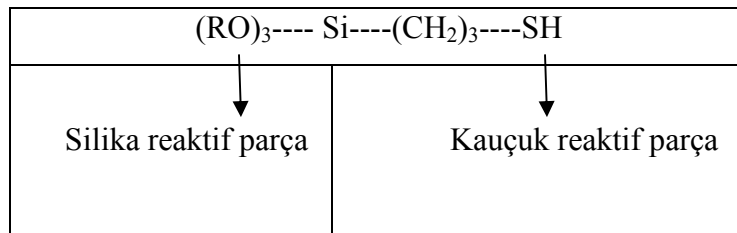
Kauçuk hamuru hazırlamanın öncesinde veya proses esnasında silika gruplarının kauçuk hamuru ile bağlanmasını kolaylaştıracak ve dispersiyon karakterini iyileştirecek olan silanlama işlemi yapılabilir. Silanlama işlemi için Bis[3-(trioksilyl)propyl]tetrasülfid (Si 69) kullanılabilir.

Hamur karıştırma aşamasında zorluklardan ayrı olarak silika parçacıkları asidik yüzeyli silanol grupları sebebiyle asidik bir karakter sergilerler. Bu da aslında alkaline bir ortam gerektiren kükürt kürleşmesini deaktif eder. Bu kürleşme

gecikmesi etkisi, karıştırma zorluğu, hidrofilik silikanın dispersiyon karakteri genellikle bir silan bağlanma ajanı ile düzeltilir.

Daha iyi dispersiyon ve polimer bağlanmaları sebebiyle dolgunun ikincil yapılanması (re-aglomerasyon) engellenmiş olur. Bifonksiyonel bir organosilan bağlanma ajanı genellikle iki fonksiyonel grup ile tanımlanır. Fonksiyonel gruplardan biri hidrofilik silika yüzeyine bağlanırken diğer fonksiyonel grup hidrofobik polimer matriksine bağlanır. Organosilanlar aracılığıyla oluşan bu dolgu-kauçuk bağlanmalarının kauçuk hamurunun nitelikleri üzerinde belirgin bir etkisi vardır. Silikanın yüzey enerjisini düşürülmesi ile dolgu yüzeyinde hidrokarbon kauçuğun adsorbsiyonu arttırılmış olur ve dolayısıyla silika-silika etkileşimleri elimine edilmiş olur. Bağlanma ajanları silika taneciklerine karışım öncesi ilave ile veya kauçuk hamuru karışımı esnasında karışıma ilavesiyle yüzey modifiye edici olarak kullanılır.

Tablo 3.1. Bifonksiyonel organosilan örneği: 3-merkaptopropiltrialkoksil silan



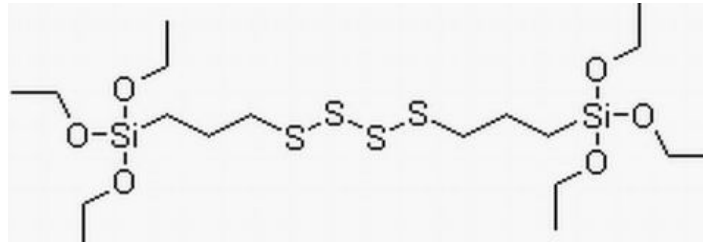
3.2. Kauçuk Hamurunun Hazırlanması

3.2.1. Kullanılan malzemeler

Kauçuk hamurunda kullanılacak baz doğal kauçuk (SMR-20) GY Singapur'dan, akrilonitril-bütadien kauçuğu (NBR) ACN %33 Polimeri Europe'dan, Stiren-Bütadien Kauçuğu (SBR) Tigliatti'den tedarik edildi. FEF N550 kodlu karbon siyahı Alexandria'dan, çinko oksit Metal Oksit'ten , Ultrasil VN3 kodlu silika ve Bis[3-(trioksilyl)propyl]tetrasülfid (Si 69) kodlu silan EVONIK'ten tedarik edildi. Çözünür kükürt, hızlandırıcılar, N-siklohegzil-2-benzotiazol sülfenamid (CBS ve MBS), antioksidan ve polimerize 1,2-dihidro-2,2,4 trimetil kuinolin (TMQ) Flexsys firmasında tedarik edildi. Parafinik yağ ise Petroyağ'dan satın alındı.

3.2.2. Silanlama

Kullanılacak olan silikanın eş ağırlığı kadar Si 69 literatürde belirtildiği gibi bir blenderda 1000 rpm hızda 30 dakika boyunca karıştırma yapıldı. Yüzey modifikasyonu tamamlanan karışım 150 °C'lik vakumlu fırında 30 dakika boyunca fırımlandı [21,22,23,24].



Şekil 3.5. Si69 moleküler yapısı

3.2.3. Hamurun hazırlanması

Çöktürülmüş silika, nano silika, silan modifikasyonlu nano silika gruplarından NBR (ACN %33) / SBR karışımı ve NR (SMR) kauçuğu kullanılarak toplamda 12'şer adet kauçuk hamuru hazırlandı. Karışım oranları sırasıyla Tablo 3.2 ve Tablo 3.3'de belirtilmiştir. Her bir kauçuk hamuru için kullanılan formüller ise Tablo 3.4 ve Tablo 3.5'de verilmiştir.

Hamur hazırlama işlemi 2 etaplı olarak yapıldı ve 260 cm³ kapasiteli laboratuvar banburi karıştırıcısı (Midgate, David Bridge) ve laboratuvar silindiri kullanıldı.

Ana karıştırma sıcaklık kontrol ünitesi 90 °C'ye ayarlanarak 40 d/d rotor hızı ve 3,5 kg/cm³ piston basıncı ile yapıldı. Karıştırıcı haznesine öncelikle kauçuk, kimyasallar ve dolgular beslendi. Karbon siyahı ve yağ ise 15 saniye sonrasında karıştırıcı haznesine beslendi.

Karıştırıcı boşaltma anında sıcaklık 105-115 °C'ye ulaştı. Hazırlanan baz karışımlar laboratuvar tipi çift silindirli milden geçirilerek düzleştirildikten sonra 4 saat

dinlendirildi. Kükürt ve hızlandırıcılar 4 saat sonunda baz karışıma eklendi ve son karıştırma yine çift silindirli milde yapıldı.

Tablo 3.2. Grup 1 karışımlarında kullanılan silika türleri ve silan miktarları (Phr)

Formülasyon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ultrasil VN 3	2	4	6	7	0	0	0	0	0	0	0	0
Nano silika	0	0	0	0	2	4	6	7	0	0	0	0
Silanlanmış Nano silika	0	0	0	0	0	0	0	0	2	4	6	7
Silan 69	0,6	1,2	1,8	2,1	0,6	1,2	1,8	2,1	0	0	0	0

Tablo 3.3. Grup 2 karışımlarında kullanılan silika türleri ve silan miktarları (Phr)

Formülasyon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Ultrasil VN 3	4	8	12	15	0	0	0	0	0	0	0	0
Nano silika	0	0	0	0	4	8	10	12	0	0	0	0
Silanlanmış Nano silika	0	0	0	0	0	0	0	0	4	8	10	12
Silan 69	0,6	1,2	1,8	2,1	0,6	1,2	1,8	2,1	0	0	0	0

Tablo 3.4. Grup 1 için karışım formülasyonu

Malzeme Adı	Phr oranı
SBR 1502	50
NBR 3350	50
FEF N 550	60
Kaolen	50
Nano Silika	Tablo 3.2'ye göre
Silanlanmış Nano Silika	Tablo 3.2'ye göre
Silan 69	Tablo 3.2'ye göre
Parafinik Yağ	20
Stearik Asit	2
TMQ	2
ZnO	5
Kükürt	2,5
CBS	0,5
MBS	1,2

Tablo 3.5. Grup 2 için karışım formülasyonu

Malzeme Adı	Phr oranı
NR	50
FEF N 550	60
Nano Silika	Tablo 3.3'e göre
Silanlanmış Nano Silika	Tablo 3.3'e göre
Silan 69	Tablo 3.3'e göre
Parafinik Yağ	20
Stearik Asit	2
TMQ	2
ZnO	5
Kükürt	2,5
CBS	0,5
MBS	1,2

3.3. Karakterizasyon

3.3.1. Ölçüm için numune hazırlanması

Ham kauçuk hamuru fiziksel testlere numune hazırlamak için buharla ısıtılan preste kalıplanarak 150 °C'de 18 dakika boyunca kürleştirildi. Dambıl şekilli örnekler kalıplanmış plakadan kesilerek çıkarıldı.

3.3.2. Ölçümler

3.3.2.1. Mekanik nitelikler

Uzama nitelikleri ASTM D 412 -51 (2006)'ya göre Alpha Tensometer 200 ile 500 mm/saniye çene hızında ölçüldü. Shore sertlikleri ise ASTM D2240 (2005)'a göre Shore A Durometer cihazı ile ölçüldü.

Kopma direnci, modül ve kopma uzaması Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'de verilmiştir.

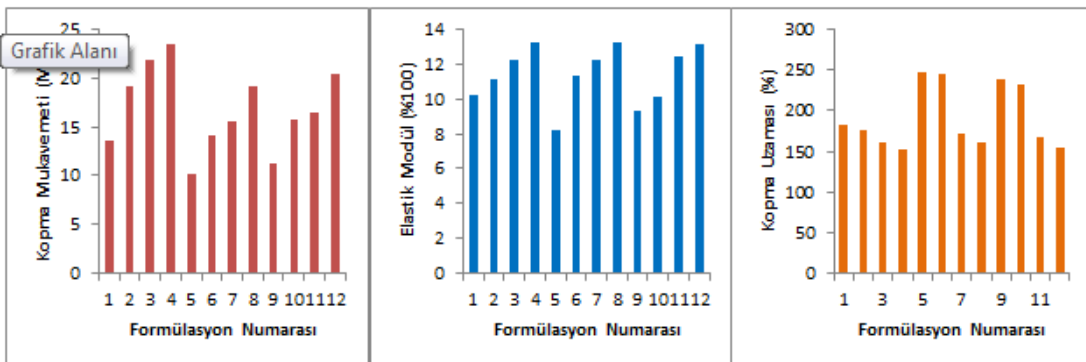
Tablo 3.6. Grup 1 karışım formülasyonları için mekanik özellikler

Formülasyon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kopma Mukavemeti (MPa)	13,6	19,2	21,9	23,5	10,1	14,1	15,5	19,1	11,2	15,7	16,4	20,5
Elastik Modül (%100)	10,2	11,1	12,2	13,3	8,2	11,3	12,2	13,3	9,3	10,1	12,4	13,2
Kopma Uzaması (%)	183	176	162	152	248	245	171	162	239	233	168	155

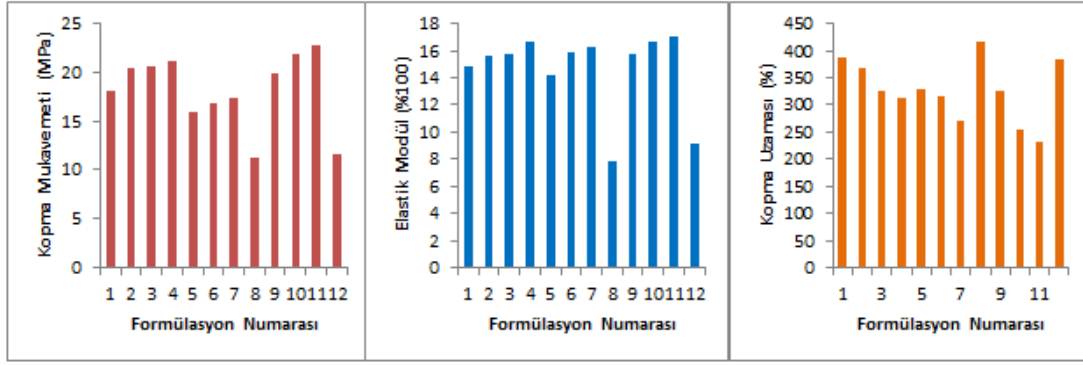
Tablo 3.7. Grup 2 karışım formülasyonları için mekanik özellikler

Formülasyon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Kopma Mukavemeti (MPa)	18,1	20,5	20,6	21,1	15,9	16,8	17,3	11,3	19,9	21,9	22,7	11,7
Elastik Modül (%100)	14,8	15,6	15,8	16,6	14,2	15,9	16,2	7,9	15,7	16,7	17,1	9,2
Kopma Uzaması (%)	387	367	325	312	329	316	269	415	325	253	233	385

Yukarıda verilen Tablo 3.6 ve Tablo 3.7'deki değerlere göre aşağıdaki sonuçlara ulaşılabılır. Hamurların ilk kopma direnci testleri çöktürülmüş silika ile yapıldı ve VN3 en yüksek kopma direnci ve modül değerlerini verdi. İkinci en yüksek kopma değerlerini ise silanlanmış nano silika sağladı. NR ile hazırlanan karışım hamurları ise daha yüksek kopma değerleri gösterdi.



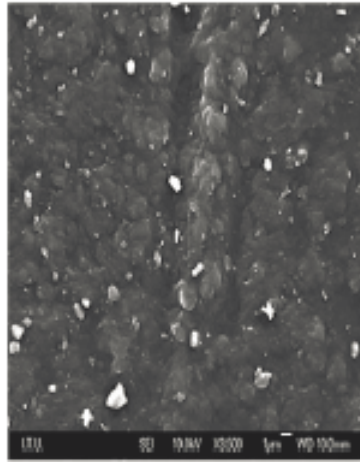
Şekil 3.6. Grup 1 – Mekanik özellikler grafik gösterim



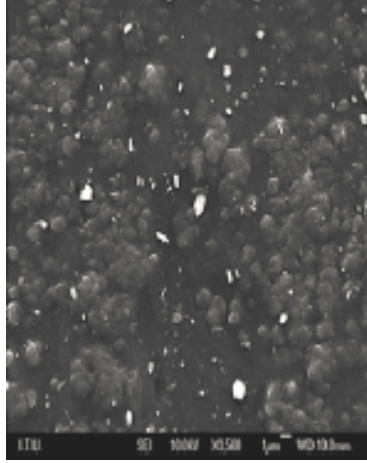
Şekil 3.7. Grup 2– Mekanik özellikler grafik gösterim

3.3.2.2 Dispersiyon karakteri

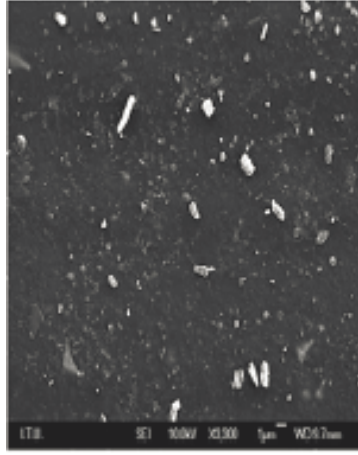
Silika gruplarının kauçuk hamuru içinde dispersiyonun incelenmesi SEM fotomikrograf görüntüleri ile yapıldı. SEM fotomikrograf büyütme oranı 3500 kat olarak kullanıldı.



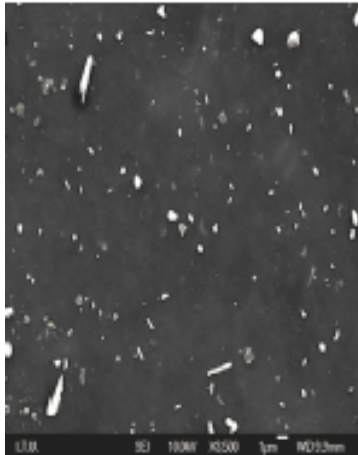
Şekil 3.8. Grup 1- 1 formülasyon SEM fotoğrafı



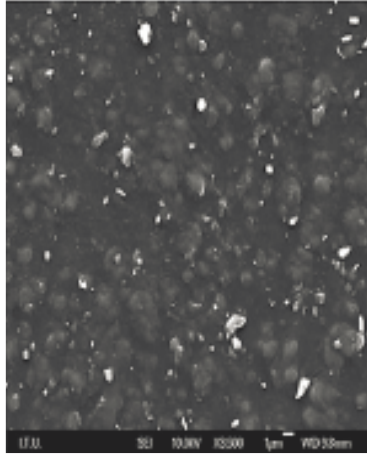
Şekil 3.9. Grup 1 – 4 formülasyon SEM fotoğrafı



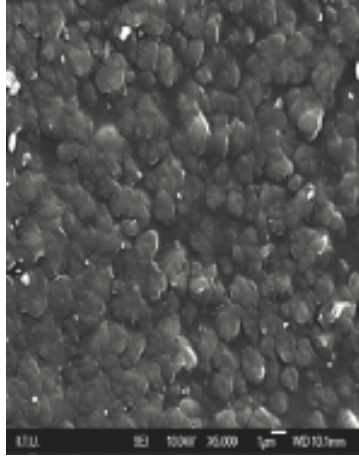
Şekil 3.10. Grup 1 – 6 formülasyon SEM fotoğrafı



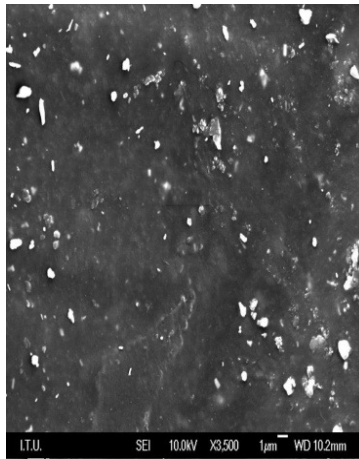
Şekil 3.11. Grup 1– 8 formülasyon SEM fotoğrafı



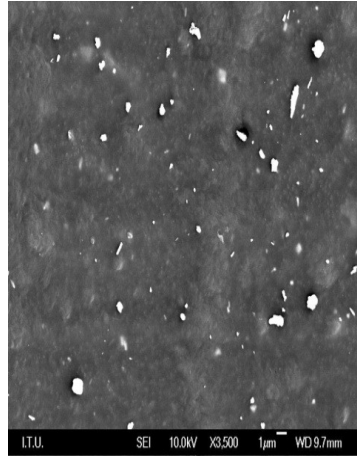
Şekil 3.12. Grup 1 – 10 formülasyon SEM fotoğrafı



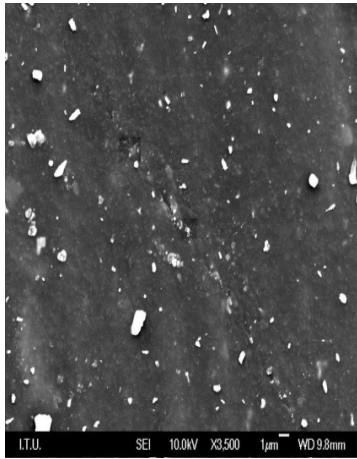
Şekil 3.13. Grup 1 – 12 formülasyon SEM fotoğrafı



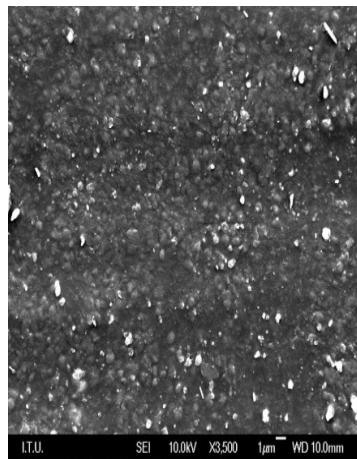
Şekil 3.14. Grup 2 – 2 formülasyon SEM fotoğrafı



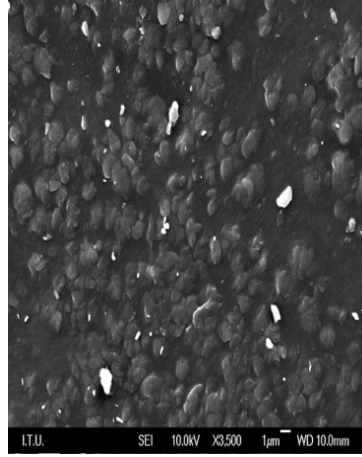
Şekil 3.15. Grup 2 – 3 Formülasyon SEM fotoğrafı



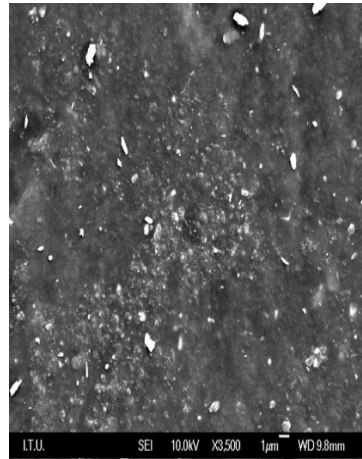
Şekil 3.16. Grup 2 – 6 Formülasyon SEM fotoğrafı



Şekil 3.17. Grup 2 – 7 formülasyon SEM fotoğrafı



Şekil 3.18. Grup 2 – 10 formülasyon SEM fotoğrafı



Şekil 3.19. Grup 2 – 11 Formülasyon SEM fotoğrafı

SEM fotomikrografları göstermektedir ki; CHA ile hazırlanmış olan nano silikalar 1. Grup formülasyonlarında 7 Phr kadar kauçuk matrisine homojen olarak yedirilebilmektedir. NR ile hazırlanmış olan 2.Grup formülasyonlarında ise bu oran 10 Phr'a kadar çıkabilmekte ve homojen dağılım korunabilmektedir. Ayrıca SEM fotomikrograflarından kauçuk matrisi içinde nano silika parçacıklarının aglomere olarak yapıda homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir.

Silanlanmış nano silika ile hazırlanan 1.Grupa ait, 10. ve 12. formülasyonları ile 2. gruba ait silanlanmış ve silanlanmamış nano silikalar ile hazırlanan 7. ve 11. formülasyonları en başarılı dispersiyon karakterlerini göstermiştir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

Nano silika parçacıkları bazik katalizör olarak CHA ile sentezlendi. Karşılaştırma için aynı zamanda NH₃ ve DEA ile de sentezler yapıldı. Tanecik boyutu dağılımlarına bakıldığında nispeten daha güçlü bir baz olan DEA ile sentezlenen malzemeye göre CHA ile sentezlenen malzeme daha fazla aglomerasyon göstermiştir. Bu çalışma göstermiştir ki daha önce nano silika sentezinde katalizör olarak kullanılmamış olan CHA ile de nano silika sentezi yapılabilir. NR ve SBR/NBR baz kauçukları ile hazırlanmış olan hamurların SEM fotomikrograflarından anlaşılan dispersiyon fotoğrafları ve kopma testleri, bu metot ile sentezlenen nano silikaların takviye edici dolgu olarak kauçuk hamurunda 7-10 Phr'a kadar kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca nano silika parçacıklarının "Si 69" ile yüzey modifikasyonunun da kopma karakterinde iyileştirme ile sonuçlandığı bilgisi de bu çalışmanın bir çıktısıdır.

KAYNAKLAR

- [1] FERCH,H., TOUSSAINT,HE., Synthetic amorphous silicas in fine powder form: Definitions, properties and manufacturing processes, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 49, 9, p 589, 1996
- [2] CRUSE, RW., HOFSTETER, MH, PANZER, LM., PICKWELL, RJ., Effects of polysulfidic silane sulfur on rolling resistance, *Rubber and Plastic news*, Witco, Apr., 1997
- [3] RAULINE R., U.S. Patent, 5,227,425, 1993
- [4] STONE, CR., MENTING, KH., HENSEL, DM., Improving the silica “Green Tyre” tread compound, Schill & Seilacher, ACS Rubber Division Meeting, Cincinnati, OH, Oct. , 2000
- [5] ISMAIL, H., FREAKLEY, PK., *Polymer Plast. Technol. Eng.*,36, 873 1997
- [6] STONE, CR., HENSEL, M. ,MENTING, KH., *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 51, 9, p 568, 1998
- [7] VIDAL, A. , HAIDAR, B., Filled elastomers: characteristics and properties of interfaces and interphases, and their role in reinforcement processes. *Soft Mater* 5:155–67, 2007
- [8] DEMIR, MM., MENCELOGLU, YZ., ERMAN, B., Aggregation of fillers blended into random elastomeric networks: theory and comparison with experiments. *Macromol Chem Phys.* 207:1515–24, 2006
- [9] HUI, S., CHAKI, TK. , CHATTOPADHYAY, S., Effect of silica-based nano fillers on the properties of a low-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer based thermoplastic elastomer. *Appl Polym Sci* 110:825–36, 2008
- [10] TAI, Y., QIAN, J., ZHANG, Y., HUANG, J., Study of surface modification of nano-SiO₂ with macromolecular coupling agent (LMPB-g-MAH). *Chem Eng J* 141:354–61, 2008

- [11] PARK, S.J., JIN, S.Y., KAANG, S., Influence of thermal treatment of nano-scaled silica on interfacial adhesion properties of the silica/rubber compounding, *Materials Science & Engineering*, A 398, 137-141, 2005
- [12] SUN, Y., ZHANG, Z., WONG, C.P., Study on mono-disperse nanosize silica by surface modification for underfill applications. *J Colloid Interf Sci* 292:436–444, 2005
- [13] NOZAWA, K., GAIHANOU, H., RAISON, L., PANIZZA, P., USKIHI, H., SELIER, E., DELVILLE, J.P., DELVILLE, M.H., Smart control of monodisperse silica particles: effect of reactant addition rate on growth process. *Langmuir* 21:1516–1523, 2005
- [14] WONGCHAREE, K., BRUNGS, M., CHAPLIN, R., HONG, Y.J., PILLAR, R., SIZGEK, E., Sol-gel processing by aging and pore creator addition for porous silica antireflective coatings. *Sol-Gel Sci Technology* 25:215–221, 2002
- [15] KESMEZ, O., KIRAZ, N., BURUNKAYA, E., ÇAMURLU, H., ASILTURK, M., ARPAC, E., Effect of amine catalysts on preparation of nanometric SiO₂ particles and antireflective films via sol-gel method, *Sol-Gel Sci Technol*, 56:167–176, 2010
- [16] DORCHEH, A.S., ABBASI, M.H., Silica aerogel; synthesis, properties and characterization, *Journal of Materials Processing Tehnology*, 199, 10-26, 2008
- [17] YONGCHUN, C., SHUXUE, Z., GUADONG, C., LIMIN, W., Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins, *Progress in Organic Coatings*, 54, 120–126, 2005
- [18] ARAI, Y., SEGAWA, H., YOSHIDA, K., Synthesis of Nano Silica Particles for Polishing Prepared by Sol-Gel Method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 32, 79-83, 2004
- [19] VINCENT, A., BABU, S., BRINLEY, E., KARAKOTI, A., DESHPANDE, S., SEAL, S., Role of catalyst on refractive index tunability of porous silica antireflective coatings by sol-gel technique. *Journal of Phys Chem*, C111:8291–8298, 2007
- [20] IKEDA, Y., POOMRADUP, S., MORITA, Y., KOHJIYA, S., Preparation of high performance nanocomposite elastomer: effect of reaction condotions on in situ silica generation of high content in natural rubber, *Journal of Sol-Gel Sci Technol*, 45: 299-306, 2008

- [21] KIM, KJ., WHITE, JL., Test and Different Aliphatic Silane Treated Silica Compounds Effect on Silica Agglomerate Dispersion and on Processibility During Mixing in EPDM, Journal of Indian Chemistry. 7: 50-57, 2001
- [22] NOVAK, BM., Hybrid Nanocomposite Materials, Advanced Materials 5(6): 422,1993.
- [23] MCNEISH, A., BYERS, JT., Low Rolling resistance Tread Compounds, Some compounding solutions, Degussa Corporation, ACS Rubber Division meeting, 1997
- [24] BRINKE AT., Silica Reinforced Tyre Rubbers, Enschede, 2002.
- [25] VARKEY, JK., Epoxidised natural rubber as a reinforcement modifier for silica filled natural rubber and Acrylonitrile Butadiene rubber, Mahatma Gandhi University, Department of Polymer Chemistry, Chapter 7, 2013

ÖZGEÇMİŞ

Zafer Coşar, 21.08.1982 de Düzce'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Adapazarı'nda tamamladı. 2000 yılında Ali Dilmen Lisesi Yabancı Dil Ağırlık Bölüm'den mezun oldu. Aynı yıl başladığı Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünü 2004 yılında bitirdi. 2004 yılında lisans eğitimi tamamladıktan sonra sanayi ara maddeleri üretiminde sektörün öncü firmalarından olan EGE Kimya San ve Tic AŞ'de Kalite Kontrol Sorumlusu olarak 1,5 yıl görev yaptıktan sonra iş hayatına askerlik sebebiyle ara veren Zafer Coşar askerlik görevini tamamladıktan sonra aynı firmada Ar-Ge Teknik Servis Asistanı olarak tekrar işe başladı. 2006-2010 yılları arasında bu pozisyonda çalıştı. 2010 yılındaki şirket içi yeniden yapılanma sonunda Ürün Geliştirme ve Ar-Ge Yöneticiliği pozisyonuna getirildi. 2013 yılı başında ise aynı şirketin EVONIK Industries AG ile ortak iştiraki olan çöktürülmüş silika üretimi yapan EGESİL Kimya San ve Tic AŞ'de Üretim Müdürlüğü pozisyonuna getirildi ve halen bu görevine devam etmektedir.