

(19)



(11) TR 2019 09028 A2

(12) Patent Başvurusu

(21) Başvuru Numarası

2019/09028

(22) Başvuru Tarihi

2019/06/18

(43) Başvuru Yayın Tarihi

2021/01/21

(51) Buluşun tasnif sınıfı

(30) Rüçhan Bilgileri (32) (33) (31)

(74) Vekil

(71) Başvuru Sahipleri

OĞUZ OKAY

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 34469 Maslak İstanbul TÜRKİYE

ÇİĞDEM BİLİCİ

İ.Tü Kimya Bölümü, Maslak Sarıyer İstanbul TÜRKİYE

(72) Buluşu Yapanlar

OĞUZ OKAY

İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Bölümü, 34469 Maslak İstanbul TÜRKİYE

ÇİĞDEM BİLİCİ

İ.Tü Kimya Bölümü, Maslak Sarıyer İstanbul TÜRKİYE

(54) Buluş Başlığı

KENDİ-KENDİNİ ONARABİLEN VE ŞEKİL HAFIZALI BUTİL KAUÇUK ÜRETİMİ

(57) Özet

Buluş, yaygın olarak kullanılan malzemelerden biri olan butik kauçuğuna kendi-kendini defalarca onarma ve şekil-hafızası yetenekleri kazandırarak yeni nesil butil kauçuk üretimine ilişkindir. Vulkanize butil kauçuk malzemelerin uygulamaya yönelik optimum mekanik özelliklerinde herhangi bir değişime yol açmaksızın defalarca tekrarlanabilir kendi-kendini onarma ve şekil-hafızası fonksiyonları yaratılmıştır. Buluş aynı zamanda harmanlama ve aşılama işlemleri ile mekanik dayanımı yüksek, defalarca kendini onarabilen ve etkin şekil-hafıza fonksiyonu olan butil kauçuğunun üretimine ilişkindir.

TR 2019 09028 A2

ÖZET

KENDİ-KENDİNİ ONARABİLEN VE ŞEKİL-HAFIZALI BUTİL KAÜÇUK ÜRETİMİ

5

Buluş, yaygın olarak kullanılan malzemelerden biri olan butik kauçuğuna kendi-kendini defalarca onarma ve şekil-hafızası yetenekleri kazandırarak yeni nesil butil kauçuk üretimine ilişkindir. Vulkanize butil kauçuk malzemelerin uygulamaya yönelik optimum mekanik özelliklerinde herhangi bir değişime yol açmaksızın defalarca tekrarlanabilir kendi-kendini onarma ve şekil-hafızası fonksiyonları yaratılmıştır. Buluş aynı zamanda harmanlama ve aşılama işlemleri ile mekanik dayanımı yüksek, defalarca kendini onarabilen ve etkin şekil-hafıza fonksiyonu olan butil kauçuğunun üretimine ilişkindir.

15

İSTEMLER

1. Butil kauçuk esaslı elastomer malzemeler olup, özellikleri kendi-kendilerini defalarca onarırlar ve şekil hafızaları vardır.
- 5 2. İstem 1'e uygun elastomer malzemelerin üretilmesi için bir harmanlama işlemi olup, özelliği butil kauçuğun hidrofobik bir monomer ve fotobaşlatıcı ile karıştırılması, bilahare karışımın UV ışığı altında vulkanizasyonudur.
- 10 3. İstem 1'e uygun elastomer malzemelerin üretilmesi için bir aşılama işlemi olup, özelliği akrilat grubu aşılanmış butil kauçuğun hidrofobik bir monomer ve fotobaşlatıcı ile karıştırılması, bilahare karışımın UV ışığı altında vulkanizasyonudur.
- 15 4. İstem 2 veya 3'e uygun bir işlem olup, özelliği hidrofobik monomer olarak aşağıdaki gruptan bir veya birkaçını içermesidir: a) n-oktadesil akrilat, b) n-oktadesil metakrilat, c) dokosil akrilat, d) dokosil metakrilat, e) dodesil akrilat, f) dodesil metakrilat, g) hekzil akrilat, h) hekzil metakrilat, i) desil akrilat, j) desil metakrilat.
- 20 5. İstem 3'e uygun işlem olup, özelliği akrilat grubu aşılanmış butil kauçuğu olarak akrilik asit veya 10-undesenoik asit aşılanmış butil kauçuk olmasıdır.
- 25 6. İstem 2 veya 3'e uygun işlem olup, fotobaşlatıcının 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone olmasıdır.
- 30 7. İstem 2 veya 3'e uygun işlem olup, özelliği hidrofobik monomer konsantrasyonuna oranla UV başlatıcı konsantrasyonunun ağırlıkça % 0,02 ile % 2 aralığında, tercihen % 0,1 ile % 0,6 arasında ve özellikle % 0,2 olmasıdır
- 35 8. İstem 2 veya 3'e uygun bir işlem olup, özelliği butil kauçuk veya akrilat grupları aşılanmış butil kauçuk, hidrofobik monomer ve fotobaşlatıcının 20 ile 110 °C arasında, tercihen 100 °C'de ve özellikle 80 °C'de karıştırılmasıdır.
9. İstem 2 veya 3'e uygun işlem olup, özelliği hidrofobik monomere oranla kauçuk konsantrasyonunun ağırlık yüzdesi cinsinden % 10 ile % 60 arasında, ve özellikle de % 40 olmasıdır.

10. İstem 2 veya 3'e uygun bir işlem olup, özelliği UV ışığı altında 360 nm'de vulkanizasyonun 20 ile 80 °C arasında, tercihen 20 ile 60 °C arasında ve özellikle 25 ile 40 °C arasında olmasıdır.

5

11. İstem 1-10'dan herhangi birine uygun butil kauçuk malzemelerin defalarca kendini onarabilen malzeme olarak kullanılmasıdır.

10

12. İstem 1-11'den herhangi birine uygun butil kauçuk malzemelerin şekil hafızalı malzeme olarak kullanılmasıdır.

15

20

TARİH / İMZA

25

30

TARİFNAME

KENDİ-KENDİNİ ONARABİLEN VE ŞEKİL HAFIZALI BUTİL KAUÇUK ÜRETİMİ

5

Teknik Saha

Buluş; yaygın olarak kullanılan malzemelerden biri olan butik kauçuğa kendi-kendini defalarca onarma ve şekil-hafızası yetenekleri kazandırarak yeni nesil butil kauçuk üretimi ile ilgilidir. Vulkanize butil kauçuk malzemelerin uygulamaya yönelik optimum mekanik özelliklerinde herhangi bir değişime yol açmaksızın defalarca tekrarlanabilir kendi-kendini onarma ve şekil-hafızası fonksiyonları yaratılmaktadır.

Tekniğin Bilinen Durumu

Sentetik bir elastomer olan butil kauçuk, izobutilen ile az miktarda izopren ünitelerinden oluşan rastgele yapıda bir kopolimerdir. Gaz ve su geçirimsizlik, kimyasal kararlılık, üstün viskoelastik ve mekanik özellikler, biyouyumluluk gibi birçok cazip özelliği bünyesinde bulunduran butil kauçuğun ilk büyük ticari kullanım alanı araba lastiklerinde ortaya çıkmış ve büyük bir pazara dönüşmüştür. İç lastik, lastik iç astarı, otomotiv parçaları gibi uygulama alanlarının yanı sıra futbol topları gibi spor malzemeleri, ilaç şişelerinde tıkaç, sızdırmazlık ve yalıtım malzemeleri ve yapıştırıcılar gibi çok geniş uygulama alanları mevcuttur.

Butil kauçuk malzemeler, kullanım ömürleri boyunca milyonlarca kez deformasyona maruz kalmaktadır. Dolayısıyla, bu malzemelerin kullanım ömürlerinin uzatılması ya da onlara kendi-kendini onarma yeteneğinin kazandırılması büyük bir öneme haizdir. Kullanım ömürlerini uzatılması konusunda limit değerlere ulaşılması nedeniyle kendi-kendini onarabilen butil kauçuk üretimi tek seçenek olarak son yıllarda ortaya çıkmaktadır. Aslında kendini-onarma davranışı tüm canlılarda gözlenen ve onların yaşam sürelerini uzatan temel bir özelliktir. Örneğin dış etkenler nedeniyle deri yüzeyinde oluşan kanama ya da kemikte oluşan bir kırık çeşitli kendini-onarma mekanizmalarını tetikler ve tam bir iyileşme gerçekleşene kadar onarım süreci devam eder. Kemik ve deri gibi çoğu biyolojik sistemlerin kendini-onarım mekanizmasının kauçuk malzemelerde de oluşturulması konusunda son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmıştır. Diğer yandan butil kauçuk, biyomedikal alanlarda da

yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu alanlarda kullanılan butil kauçuk malzemelerin şekil-hafıza özelliğinin olması yani kalıcı şeklinin yanı sıra dıştan bir uyarı yardımıyla ortaya çıkan ikinci bir “geçici şeklinin” de olması çok önemlidir.

- 5 Günümüzde sentetik malzemelerde kendi-kendini onarma mekanizması dışsal veya içsel olmak üzere iki şekilde yaratılmaktadır. Dışsal kendi-kendini onarma mekanizmasına göre malzemenin kendini onarımını sağlayacak olan iyileştirici ajanlar malzeme içerisinde ayrı bir faz oluşturacak şekilde bulunur. Bu yaklaşımda iyileştirici ajanlar çoğunlukla mikrokapsül, elyaf veya mikrovasküler taşıyıcılar içine hapsedilerek malzeme içine dağıtılır. Malzemenin
- 10 hasar görmesi durumunda hasar olan bölgedeki taşıyıcı sistemlerin, örneğin mikrokapsüllerin kırılmasıyla iyileştirici ajan yapıya dağılır. Yapıdaki katalizör ya da çapraz bağlayıcı ile reaksiyona girerek polimerleşen iyileştirici ajan hasar gören bölgeyi doldurarak tam bir onarım sağlar. 2015 yılına ait CN103265736B patentinde mikrokapsülasyon yöntemiyle kendini onaran kauçuk elde edilmiştir. Ancak bu tip dışsal onarım mekanizmasının
- 15 dezavantajı, kendi-kendini iyileştirmenin sınırlı olmasıdır. Tekrar aynı yerden hasar gören malzemede, o bölgede artık iyileştirici ajan kalmadığı için herhangi bir iyileşme görülmez.

- İçsel kendini onarma mekanizmasında ise, dış etkenler nedeniyle malzemede parçalanmış fiziksel bağların otonom veya dıştan bir uyarı ile tekrar oluşması ile onarım süreci ilerler,
- 20 dolayısıyla bu davranışı gösteren malzemeler supramoleküler bir yapıya sahiptir. Bu amaçla, hidrojen bağları, iyonik etkileşimler ve dinamik kovalent bağlar gibi tersinir, moleküller arası etkileşimlerden yararlanılmaktadır (A. Phadke, C. Zhang, B. Arman, C.-C. Hsu, R.A. Mashelkar, A.K. Lele, M.J. Tauber, G. Arya, S. Varghese. Rapid self-healing hydrogels, PNAS 109, 4383–4388, 2012; E.A. Appel, F. Biedermann, U. Rauwald, S.T. Jones, J.M.
- 25 Zayed, O.A. Scherman. Supramolecular cross-linked networks via host-guest complexation with cucurbit[8]uril. J. Am. Chem. Soc. 132, 14251–14260, 2010; Z. Shafiq, J. Cui, L. Pastor-Perez, V. San Miguel, R.A. Gropeanu, C. Serrano, A. del Campo. Bioinspired underwater bonding and debonding on demand, Angew. Chem. Int. Ed. 124, 4408–4411, 2012; F. Liu, F. Li, G. Deng, Y. Chen, B. Zhang, J. Zhang, C.-Y. Liu. Rheological images of dynamic
- 30 covalent polymer networks and mechanisms behind mechanical and self-healing properties. Macromolecules 45, 1636–1645, 2012). İçsel kendini onarım mekanizması malzemelerde çok etkin bir iyileşme sağlamasına karşın tersinir moleküller arası bağlar nedeniyle bu tip malzemelerin mekanik dayanımları genellikle düşüktür. İçsel mekanizma ile kendini onarabilen kauçuk malzeme ilk olarak 2008 yılında geliştirilmiş olup hidrojen bağları ile

oluşan supramoleküler bir yapıya sahiptir (P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulie-Ziakovic, L. Leibler, L. Self-healing and thermoreversible rubber from supramolecular assembly. *Nature* 451, 977-980, 2008). Yağ asitleri ve üre gibi fazla sayıda hidrojen bağı oluşturabilen küçük moleküllerin fiziksel bir ağyapı oluşturmasıyla elde edilen kauçuğun %600 oranına kadar kopmadan tersinir olarak çekilebildiği ve parçalanması halinde kendini onardığı rapor edilmiştir.

Bu öncü çalışmayı takiben benzer yapı taşlarından oluşan supramoleküler kendini onarabilen kauçuk malzemeler geliştirilmiştir (Y. You, W.Y. Huang, A.Q. Zhang, Y.L. Lin. A facile and controllable synthesis of dual-crosslinked elastomers based on linear bifunctional polydimethylsiloxane oligomers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 54, 3760–3768, 2016; L. Liu, C. Pan, L.Q. Zhang, B. Guo. A novel and noncytotoxic self-healing supramolecular elastomer synthesized with small molecular biological acids. *Macromol. Rapid Commun.* 37, 1603–1610, 2016; A.M. Grande, S.J. Garcia, S. van der Zwaag. On the interfacial healing of a supramolecular elastomer. *Polymer* 56, 435–442, 2015). EP2735587A2 (2014), US8962730B2 (2012), ve CN108017728A (2018) patentlerinde kendini onarabilen kauçuk sentezleri koordinasyon, tiyol-en, ve Diels-Alder reaksiyonları yardımıyla yapılmıştır. Ancak bu yolla kendini onarabilen kauçuk üretimi için çok sayıda ilave kimyasal madde gerekmekte ve elde edilen kauçuk malzemelerin çoğunun mekanik performansları yetersiz kalmaktadır. Kauçuk malzemelerin potansiyel kullanım alanları göz önüne alındığında, çekme sırasında 1 MPa'dan daha düşük bir kuvvet altında parçalanan dolayısıyla mekanik dayanımı düşük kendini onaran kauçukların teknik olarak bir önemi yoktur. Hem kendini onarabilen hem de mekanik dayanımı yüksek kauçuk malzemelerin geliştirilebilmesi için oluşturulacak tersinir bağların dikkatli bir şekilde tasarlanması gerekmektedir. Diğer yandan, diaminler ile akrilik asitten Michael adisyon reaksiyonu ile karboksil ve amino fonksiyonel grupları içeren, kovalent çapraz bağların yanı sıra kooperatif hidrojen bağlarının tersinir çapraz bağ oluşturduğu elastomerler geliştirmiştir (J. Wu, L.-H. Cai, D. A. Weitz. Tough self-healing elastomers by molecular enforced integration of covalent and reversible networks. *Adv. Mater.* 29, 1702616, 2017). Üç basamaklı komplike bir reaksiyon sonucu elde edilen elastomer iyileşme sonrası 4 MPa çekme kuvvetine dayanabilmektedir.

Son yıllarda ise ticari olarak ulaşılabilir doğal kauçuk, polibutadien, akrilonitril-butadien, kloropren, stiren-butadien, butil, bromobutil ve polidimetilsiloksan kauçuklarına kendini onarma özelliği katılması konusunda yoğun çalışmalar yapılmaktadır (C.H. Xu, L.M. Cao,

B.F. Lin, X.Q. Liang, Y.K. Chen, Design of self-healing supramolecular rubbers by introducing ionic cross-links into natural rubber via a controlled vulcanization. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8, 17728–17737, 2016; X.Y. Jia, J.F. Mei, J.C. Lai, C.H. Li, X.Z. You. A highly stretchable polymer that can be thermally healed at mild temperature. *Macromol. Rapid Commun.* 37, 952–956, 2016; X. Kuang, G.M. Liu, X. Dong, D.J. Wang, Enhancement of mechanical and self-healing performance in multiwall carbon nanotube/rubber composites via Diels-Alder bonding. *Macromol. Mater. Eng.* 301, 535–541, 2016; A.C. Schüssele, F. Nübling, Y. Thomann, O. Carstensen, G. Bauer, T. Speck, R. Mülhaupt. Self-healing rubbers based on NBR blends with hyperbranched polyethylenimines. *Macromol. Mater. Eng.* 297, 411–419; 2012). Bu amaçla ticari kauçukların vulkanizasyonu fiziksel veya tersinir kovalent çapraz bağlar oluşturularak yapılmakta veya klasik kükürt vulkanizasyonu sırasında kendini onarımı tetikleyecek katkı maddeleri ilave edilmektedir. Xiang ve ark. (*ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 2715–2724, 2016) polibutadien kauçuğunun kükürt ile vulkanizasyonu sırasında kauçuk hamuruna eklenen CuCl_2 veya Cu-2-metakrilat katalizörlerinin etkisini incelemiştir. Bakır katalizörlerin vulkanize kauçukta disülfid metatez reaksiyonunu tetiklediği ve tersinir çapraz bağlar yaratarak kauçuğa kendi-kendini onarma özelliği kattığı gözlenmiştir. İki parçaya kesilen kauçuk örneğinin kesik uçlarının bir araya getirilmesi ve 12 saatlik bir iyileşme süresi sonunda onarılan kauçuk 2-3 MPa çekme kuvvetine dayanabilmekte, ancak kendini onarım etkinliği iyileşme sayısı ile sürekli düşmektedir. Hernandez ve ark. (*ACS Sustainable Chem. Eng.* 4, 5776–5784, 2016), ısı, ışık gibi dış uyarıcılar altında vulkanize kauçuktaki disülfid bağlarının tersinir olarak kırıldığını göz önüne alarak vulkanizasyon şartlarını ayarlamak suretiyle disülfid bağ oranı arttırılmış ve kendini onaran doğal kauçuk geliştirmiştir. Ancak bu yöntem ile kendini-onarma davranışı mekanik dayanımı zayıf olan kısmen vulkanize kauçuk örneklerinde gözlenmiştir.

25

Kauçuk yapısında tersinir çapraz bağ etkisi yapan iyonik kümeler oluşturarak kendini onarabilen kauçuk elde edilebileceği de son yıllarda ortaya konmuştur (H.H. Le, F. Böhme, A. Sallat, S. Wießner, M.A.D. Landwehr, U. Reuter, K.W. Stöckelhuber, G. Heinrich, H.J. Radusch, A. Das, Triggering the self-healing properties of modified bromobutyl rubber by intrinsically electrical heating. *Macromol. Mater. Eng.* 302, 1600385, 2017; H.H. Le, S. Hait, A. Das, S. Wiessner, K.W. Stöckelhuber, F. Böhme, U. Reuter, K. Naskar, G. Heinrich, H.J. Radusch. Self-healing properties of carbon nanotube filled natural rubber/ bromobutyl rubber blends. *Expr. Polym. Lett.* 11, 230–242, 2017.). Yapılan çalışmalarda bromobutil kauçuğu (BIIR) iyonik olarak modifiye edilerek kendini onarma özelliği katılmıştır. Das ve ark. (*ACS*

- Appl. Mater. Interfaces 7, 20623–20630, 2015) yaptıkları çalışmalarda BIIR yapısındaki brom grubunun iyonik imidazolyum bromür grubuna transformasyonu sonucu fiziksel çapraz bağ olarak işlev gören iyonik asosiyasyonlar yaratmıştır. 8 günlük bir iyileşme süresi sonunda onarılan BIIR 5,2 MPa çekme kuvveti ve % 960 gerinime dayanmakta olup iyileşme süresi sıcaklığın arttırılması ile kısaltılabilmektedir. Suckow ve ark. (Macromolecules 51, 468–479, 2018), farklı alkil zincir uzunluğuna sahip imidazollerini kendini onaran BIIR kauçuğu sentezinde kullanmışlardır. Kısa alkil grubu içeren imidazollerin mekanik dayanımı daha yüksek kauçuk oluşturduğu ancak kendini onarma etkinliğinin çok düştüğünü saptamışlardır.
- 10 Hem kendini-onaran hem de şekil-hafıza fonksiyonu olan kauçuk malzeme üzerine sadece bir çalışma yapılmıştır (D. Wang, J. Guo, H. Zhang, B.C. Cheng, H. Shen, N. Zhao, J. Xu, Intelligent rubber with tailored properties for self-healing and shape memory. J. Mater. Chem. A 3, 12864–12872, 2015). Karboksil ve amin fonksiyonel grupları taşıyan polibütadien oligomerlerinin tiyol-en reaksiyonu şartlarında çapraz bağlanmasıyla elde edilen kauçuk çok
- 15 karışık ve ticari önemi olmayan bir strateji ile elde edilmekte olup çıkış maddesi olarak kauçuk kullanılmamaktadır.

Yukarıda özetlenen kendini onarabilen kauçuk üretimini amaçlayan çalışma sonuçlarından başlıca problemlerin kauçukların günler mertebesinde uzun iyileşme süreleri, onarılan

20 kauçuğun düşük mekanik dayanımı, karmaşık ve çok basamaklı sentez yöntemi olduğu görülmektedir.

Başvuru sahiplerinin buluşu, bu problemlerin çözümüne yönelik yeni bir yöntem getirmiş olup aynı zamanda kauçuk malzemeye şekil-hafızası fonksiyonu da kazandırmıştır.

25

Buluşun çözümünü amaçladığı teknik problemler ve amacı

- Geniş bir kullanım alanı olan butil kauçuk malzemelerinde mikroskobik veya makroskopik bir hasar oluşumundan sonra kullanılamamakta ve katı atık oluşturmaktadır. Günümüzde plastik ve kauçuk esaslı katı atıklarının yarattığı çevre kirlenmesi büyük boyutlara ulaşmıştır.
- 30 2010 yılında toplam plastik ve kauçuk atık miktarı 275 milyon ton olup bunun 5-13 milyon tonu denizlere mikroplastik parçacıkları olarak karışarak besin zinciri içinde insanlarda da birikmektedir. Butil kauçuk malzemelerde oluşan mikrokırığın, çatlağın veya iki parçaya ayrılan malzemenin otonom ya da dışarıdan sıcaklık gibi bir uyarı ile defalarca onarılabilmesi

bu probleme bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Bugüne kadar geliştirilen kendini onarım stratejileri çok uzun bir onarım süresine gereksinim duymaktadır ve elde edilen malzemelerin mekanik dayanımları düşük, onarım etkinlikleri yetersiz ve üretimleri esnasında ekonomik olmayan ilave kimyasal maddelere gereksinim duymaktadır.

5

Buluş bu konularda çözüm getirmiştir.

Bu bağlamda, bu buluşun amacı, mekanik dayanımı yüksek, yüksek bir verimle kendini defalarca onarabilen, şekil-hafıza fonksiyonlu butil kauçuğun basit bir yöntemle eldesidir.

10

Şekillerin açıklaması

Şekil 1: : Kendini onaran ve şekil hafızalı kauçuk üretiminde kullanılan butil kauçuğun (IIR), akrilik asit (IIR-g-AAc) ve 10-undesenoik asit aşılammış butil kauçuğun (IIR-g-UA) ve n-oktadesil akrilat (C18A)'nın formülleri.

15

Şekil 2: Orijinal (kesiksiz eğriler) ve onarım sonrası (kesikli eğriler) butil kauçuk örneklerinin gerilim (σ_{nom}) gerinim (ϵ) eğrileri. Örnekler harmanlama (A), 10-undesenoik asit (B) ve akrilik asit (C) ile aşılama yöntemleri ile elde edilmiştir. Örneklerin IIR içerikleri grafiklerde verilmiştir.

20

Şekil 3: (A): Harmanlama yöntemi ile elde edilen butil kauçuk örneklerinin şekil geri-kazanım etkinliğinin R_θ sıcaklığa bağlı değişim grafikleri. (B): Harmanlama (●) ve aşılama yöntemleri (▲) ile elde edilen, % 20 IIR içeren butil kauçuk örneklerinin R_θ - sıcaklık grafikleri.

25

Şekil 4: (A): Harmanlama (kesiksiz eğriler) ve aşılama yöntemleri ile (kesikli eğriler) elde edilen kendini onarabilen butil kauçukların diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrileri. Butil kauçuk içerikleri grafiklerde verilmiştir. (B, C): Kendini onarabilen butil kauçukların kristalinite dereceleri x_c (B) ve toluen emme kapasitelerinin q_w (C) butil kauçuk miktarı ile değişimi. Kauçuk örnekleri harmanlama (●), AAc aşılama (▲) ve UA aşılama (▼) yöntemleri ile elde edilmiştir.

30

Şekil 5: Harmanlama yöntemi ile elde edilen kendini onarabilen butil kauçuk örneklerin sıcaklığa bağlı olarak elastik (G') ve viskoz modüllerin değişimleri (G'').

Buluşun açıklaması

Mevcut buluş, kendi-kendini defalarca onarabilen ve şekil-hafıza fonksiyonu olan butil kauçuk malzemelerin üretimine ilişkindir

- 5 Başvuru sahipleri butil kauçuğun (IIR) hidrofobik bir monomer varlığında harmanlama ve aşılama yöntemleri ile UV altında vulkanize edilebildiğini, bu şekilde mekanik dayanımı yüksek, kendini defalarca onarabilen, aynı zamanda şekil-hafıza fonksiyonlu kauçuk elde edildiğini bulmuşlardır. Harmanlama yöntemi ile IIR'ın yapısında herhangi bir modifikasyon yapılmadan kendini onarma ve şekil-hafızası özellikleri katılmıştır. Başvuru sahiplerinin geliştirdiği diğer bir yöntem ise aşılama yöntemi olup akrilat grupları aşılınmış IIR'dan çıkılarak kendini onarabilen şekil-hafızalı kauçuk elde etmişlerdir.

- 15 Şekil 1'de başvuru sahiplerinin üretimde kullandıkları IIR, akrilik asit aşılınmış IIR (IIR-g-AAc), undesenoik asit aşılınmış IIR (IIR-g-UA), ve tipik bir hidrofobik monomer olan n-oktadesil akrilatın (C18A) formülleri verilmektedir.

- 20 Başvuru sahipleri harmanlama yöntemine göre, IIR ile C18A gibi uzun yan alkil grubu içeren alkil (met)akrilatı ve UV başlatıcısını karıştırarak homojen bir eriyik hazırlamış, ardından UV ışığı altında vulkanize ederek kendini defalarca onarabilen şekil-hafızalı kauçuk malzemeler elde etmişlerdir. Başvuru sahipleri aşılama yöntemine göre, IIR yerine akrilat grubu aşılınmış IIR kullanarak ve aynı şartlarda kendini defalarca onaran şekil-hafızalı kauçuk malzemeler elde etmişlerdir.

- 25 Harmanlama ve aşılama yöntemleri ile elde edilen kauçuk örneklerinin kendini onarma davranışlarını ortaya koymak için kauçuk örnekleri iki parçaya kesilmiş, kesilen kısımların bir araya getirilmeleri ve ardından 60 °C'de 1 saat tutulmasından sonra kendini onarımın gerçekleştiği görülmüştür. Başvuru sahipleri elde ettikleri şerit şeklindeki kauçuk örneklerinin kendini onarma etkinliklerini belirlemek için önce kauçuk örnekleri ortadan iki parçaya kesmişlerdir. Kesik uçların sıcakta bir arada tutulması ve ardından oda sıcaklığına soğutulması ile onarım gerçekleşmiştir. Kendini onarım etkinliğini belirlemek için orijinal ve onarılmış kauçuk örnekleri mekanik testlere tabi tutulmuştur. Şekil 2A'da harmanlama yöntemi ile elde edilen ve ağırlıkça %20 ile %40 arasında değişen miktarlarda IIR içeren kauçuğun gerilim-gerinim eğrileri görülmektedir. Kesiksiz eğriler orijinal kauçuğa aittir.

Orijinal kauçuk örneğinin iki parçaya kesilmesi ve ardından kesik uçların 60 °C’de bir arada tutularak onarılması sonucu tekrarlanan mekanik test sonucu ise kesikli eğriler ile verilmiştir. Ağırlıkça %40 IIR içeren kauçuk örneği onarım işlemi sonunda kendini tamamen onardığı yani orijinal kauçuk örneğinin Young modül, kopma kuvveti, ve uzama değerlerini gösterdiği ve 2 MPa’ın üzerinde bir kuvvete dayandığı görülüyor. Ardışık 20 kez tekrarlanan kesme-iyileştirme çevrimleri, yani

a) kauçuk örneğini iki parçaya kesme,

b) kesik uçları bir arada tutarak 60 °C’de 1 saat onarma

işlemleri, ardından hem orijinal hem de onarılmış örneklerle uygulanan mekanik testler sonunda tam bir onarım etkinliği saptanmıştır. Şekil 2B ve 2C’de sırasıyla 10-undesenoik asit ve akrilik asit aşılınmış IIR’dan elde edilen kauçuk örneklerinin gerilim-gerinim eğrileri görülmektedir. Tüm onarılmış kauçuk örneklerinin Young modül değerleri orijinal kauçuğun değerlerine eşit olup 13 ile 120 MPa arasındadır. Onarımdan sonra kauçuk malzemeler 7,3 MPa çekme kuvvetine ve %54 gerilime kadar dayanabilmektedir. Ardışık 20 kez tekrarlanan kauçuğu iki parçaya kesme, onarma ve mekanik testler sonunda onarım etkinliğinde hiçbir değişme olmamıştır. Başvuru sahiplerinin çeşitli hidrofobik monomerler ile farklı reaksiyon koşullarında yaptıkları çalışmalar sonucunda literatürde şimdiye kadar yayınlanmamış yeni bir ürün geliştirmişlerdir.

Harmanlama ve aşılama yöntemleriyle elde edilen kauçuk örneklerinin şekil hafıza fonksiyonlarının olduğu, yani farklı geçici şekillerinde bulunan örneklerin 50 °C’ye ısıtıldığında kalıcı şekillerine 10 saniye içerisinde dönebildiği saptanmıştır. Başvuru sahipleri harmanlama ve aşılama yöntemi ile elde ettikleri butil kauçuk örneklerinin şekil-hafıza etkinliklerini sayısallaştırmak amacıyla şekil geri-kazanım etkinliklerini R_0 ölçmüştür.

Harmanlama yöntemi ile elde edilen ve farklı miktarlarda IIR içeren kauçuk örnekleri için ölçüm sonuçları Şekil 3A’da sıcaklığa bağlı olarak verilmiştir. Tüm kauçuk örneklerinin IIR içeriklerinden bağımsız olarak şekil geri-kazanım etkinlikleri 60 °C ve üzerinde % 100’dür. Diğer yandan tüm örneklerin 46 °C’nin altında R_0 değerinin yaklaşık olarak sıfırdır, yani bu sıcaklıklara kadar geçici şekli sabitleme etkinlikleri % 100’dür. Bu durum, kauçuk örneklerinin geçici şekillerinin 46 °’ye kadar değişmeden koruduğunu göstermektedir.

Şekil 3B’de ise harmanlama ve aşılama teknikleri ile elde edilen kauçukların şekil hafıza etkinliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. Grafikte içi dolu yuvarlak ve üçgen semboller sırasıyla harmanlama ve AAC aşılama teknikleri ile elde edilen sonuçları

göstermektedir. Aşılama tekniği ile elde edilen butil kauçuk çok dar bir sıcaklık aralığında (48-50 °C) geçici şeklinden kalıcı şekline geçmekte, yani harmanlama yöntemi ile elde edilen kauçuğa nazaran çok daha etkin bir şekil-hafıza fonksiyonu vardır.

- 5 Buluş sahipleri UV ışığı altında vulkanizasyon sonucu elde ettikleri ve üstün özellikler gösteren kauçuğun oluşumunu şu şekilde açıklamaktadır:

Vulkanizasyon karışımında bulunan butil kauçuk, uzun yan alkil zinciri içeren hidrofobik monomer ve UV başlatıcısı arasında reaksiyon sonucu hidrofobik monomer polimerleşmekte ve kauçuk üzerindeki vinil gruplarını da polimer yapısına sokmaktadır. Dolayısıyla vulkanizasyon sonunda uzun alkil yan zincirleri içeren polimer aşılınmış kauçuk oluşmaktadır. Hidrofobik gruplar arasında asosiyasyonlar ve kristalin bölgeler oluştuğu literatürde belirtilmektedir (C. Bilici, V. Can, U. Nöchel, M. Behl, A. Lendlein, O. Okay. Melt-processable shape-memory hydrogels with self-healing ability of high mechanical strength. *Macromolecules* 49, 7442–7449, 2016; C. Bilici, O. Okay. Shape memory hydrogels via micellar copolymerization of acrylic acid and n-octadecyl acrylate in aqueous media. *Macromolecules* 46, 3125-3131, 2013). Örneğin, yüksek oranlarda su içeren önemli bir yumuşak malzeme grubunu oluşturan hidrojenlerin yapısına uzun alkil yan zinciri içeren hidrofobik monomer ünitelerinin sokulması sonucu kristalin bölgeler oluşabilmektedir. Kauçuk yapısında da kristalin bölgelerin oluşması vulkanizasyonu sağlamakta ve kristalin bağların fiziksel çapraz bağ özelliği nedeniyle kendini onarma ve şekil-hafızası özellikleri ortaya çıkmaktadır.

Başvuru sahipleri bu öngörüğü yani kauçukta kristalin bölgeler oluşumunu doğrulamak için kauçuk örnekleri ile diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazında ölçümler yapmışlardır. Şekil 4A'da harmanlama (kesiksiz eğriler) ve aşılama yöntemleri ile (kesikli eğriler) elde edilen ve farklı miktarlarda IIR içeren kauçuk örneklerinin DSC eğrileri verilmiştir. Örnekler 25 °C'den 65 °'ye kadar 5 °C/dak hızla ısıtılmış ve ardından aynı hızla soğutulmuştur. Aşılama ve harmanlama yöntemleri ile elde edilen kauçuk örneklerinin sırasıyla 51 ve 48-50°C'de endotermik erime piki verdiği görülmekte olup vulkanizasyon sırasında kauçuk içerisinde kristalin bölgelerin oluştuğunu doğrulamaktadır. Soğutulma sırasında ise kristalizasyon piki aşılama ve harmanlama yöntemleri sonucu elde edilen kauçuklar için sırasıyla 40 ve 36-38 °C'lerdir. Şekil 4B'de ise DSC erime pikleri altındaki alandan hesaplanan kristalizasyon derecesi x_c değerleri verilmiştir. Kendini onaran şekil hafızalı butil

5 kauçuk örneklerinin %24 ile %38 arasında kristalin bölgeler içerdiği, aşılama yöntemi ile elde edilen kauçuğun kristalinite derecesinin harmanlama yöntemi ile elde edilene kıyasla daha yüksek olduğu görülüyor. Dolayısıyla aşılama yöntemi ile çapraz bağ yoğunluğu daha yüksek kendini onaran kauçuk elde edilebilmektedir. Vulkanize kauçuk örneklerinin iyi solvent emme kapasiteleri onların çapraz bağ yoğunlukları ile ters orantılı olduğu bilinmektedir (P. J. Flory. Principles of polymer chemistry. Ithaca, NY: Cornell University Press. 1953). Şekil 4C’de harmanlama ve aşılama yöntemleri ile elde edilen kauçuk örneklerinin tolüen emme kapasiteleri (q_w) görülüyor. Harmanlama ile elde edilen kauçukların tolüen emme kapasitesi aşılama ile elde edilenlere oranla yaklaşık 8 misli fazla olup bu durum relatif olarak daha düşük çapraz bağ yoğunluğuna dolayısıyla daha düşük bir kristalinite derecesine sahip olduklarını doğrulamaktadır.

Diğer yandan kristalin bölgelerin sıcaklık değişimine bağlı olarak erimesi ve yeniden oluşması kauçuk örneklerinin kendini onarma ve şekil hafızası davranışlarını açıklamaktadır. 15 İki parçaya kesilen kauçuğun kesik uçları bir araya getirildiğinde ve ısıtıldığında uçlardaki kristalin bölgeler erimekte, soğutulmasından sonra ise uçlar arasında kristalin bölgeler tekrar oluşarak uçlar kaynaşmaktadır. Örneğin Şekil 5’de harmanlama yöntemi ile elde edilen kauçuk örneklerinin elastik modül G' ve viskoz modül G'' değerlerinin ısıtma-soğutma çevrimi sırasında sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. 25 °C’de elastik modülü (G') MPa 20 mertebesinde olan kauçuk örnekleri erime sıcaklığı T_m ’nin üstüne ısıtıldığında G' hızla azalarak kPa mertebesine inmekte, tekrar T_m ’nin altına inildiğinde ise başlangıç değere geri dönmektedir. Kauçuk örneklerinde kristalin bölgelerin eriyip ve tekrar oluşumu sıcaklıkla tetiklenen kendini onarma davranışını sağlamaktadır. Kesilmiş kauçuk örneklerinin kesilen uç kısımlarının T_m ’nin üzerinde kısa bir süre tutulması ile kauçuk parçaları tamamen birbirlerine 25 kaynamaktadır.

Başvuru sahipleri harmanlama ve aşılama yöntemleri ile elde ettikleri butil kauçuklarda kendini onarmanın yanı sıra şekil-hafıza özelliğinin de ortaya çıkmasını şu şekilde açıklamışlardır. Şekil-hafızası, sıcaklık gibi bir dış uyaran gelene kadar geçici bir şekle 30 programlanabilme, dış uyaranın etkisi ile kalıcı bir şekle dönebilme yeteneği olup özellikle sensör, harekete geçirici ve minimal invaziv ameliyatlarda implant gibi birçok uygulamalar için önemli bir fonksiyondur. Şekil-hafıza yeteneğinin ortaya çıkması için polimerik malzeme içerisinde en az iki farklı yapıda çapraz-bağ bulunmalıdır. Başvuru sahiplerinin geliştirdiği kauçuklarda hidrofobik grupların %30 civarı kristalin bölgeler, geri kalan kısmı ise hidrofobik

asosiyasyonlar oluşturmaktadır (Şekil 4B). Dolayısıyla kauçuklarda hidrofobik asosiyasyonlar ve kristalin bölgeler olmak üzere iki farklı çapraz-bağ yapısı mevcuttur. Kristalin bölgeler kauçuk malzemenin geçici şeklini sabitlemekte, hidrofobik asosiyasyonlar ise kalıcı şeklini sağlamaktadır.

5

Mevcut buluş kendi-kendini onarabilen ve şekil-hafıza yeteneği olan butil kauçuk malzemelere ilişkindir. Bu malzemeler izobutilen, az miktarda izopren ve hidrofobik monomer ünitelerinden oluşan kopolimerler olup hasar görmeleri halinde defalarca kendilerini onarmaktadır. Bu malzemeler ayrıca sürekli bir şekillerinin yanı sıra geçici bir

10

Mevcut buluş kendini onarabilen ve şekil-hafızalı butil kauçuk malzemelerin üretilmesi için harmanlama yöntemine ilişkindir. Bu işlemde, butil kauçuk, hidrofobik vinil monomer ve UV başlatıcısı karıştırılarak homojen bir eriyik hazırlanır, ardından UV ışığı altında vulkanize

15

Mevcut buluş ayrıca kendini onarabilen ve şekil-hafızalı butil kauçuk malzemelerin üretilmesi için aşılama yöntemine ilişkindir. Bu işlemde, akrilat grupları aşılانmış butil kauçuk, hidrofobik vinil monomer ve UV başlatıcısı karıştırılarak homojen bir eriyik hazırlanır

20

Bu proseslerde aşılama yöntemine göre butil kauçuğa akrilat gruplarının takılmasında akrilik asit ve undesenoik asit en uygun karboksilik asitlerdir.

25

Bu proseslerde, butil kauçuk veya akrilat grupları aşılانmış butil kauçuk ile hidrofobik vinil monomerin karıştırılması 20 ile 110 °C arasında, tercihen 100 °C'nin altında ve özellikle 80 °C'nin altında olmalıdır.

30

Bu proseslerde kullanılacak hidrofobik vinil monomerin butil kauçuğu ve akrilat grupları aşılانmış butil kauçuğu çözebilmesi, aynı zamanda da proses şartlarında sıvı halde olması gerektiği bulunmuştur. Erime sıcaklığı 100°C ve altında olan, kristalin bölgeler oluşturabilen n-oktadesil akrilat, n-oktadesil metakrilat, docosil akrilat, docosil metakrilat, bu

monomerlerin dodesil akrilat, dodesil metakrilat, hekzil akrilat, hekzil metakrilat, desil akrilat, desil metakrilat ile karışımları en uygun hidrofobik monomerlerdir.

Bu proseslerde kullanılacak başlatıcısının butil kauçuk veya akrilat grupları aşılansmış butil kauçuk ile hidrofobik vinil monomer karışımında çözünmesi gerektiği bulunmuştur. Dolayısıyla tolüen, benzen ve etanolde gibi organik çözücülerde çözünen 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone (Irgacure 2959) amaca yönelik en uygun fotobaşlatıcıdır.

- 10 Bu proseslerde, hidrofobik monomere oranla kauçuk konsantrasyonunun ağırlık yüzdesi cinsinden % 10 ile % 60 arasında, ve özellikle de % 40 olarak alınır. Hidrofobik monomer konsantrasyonuna oranla UV başlatıcı konsantrasyonu ise ağırlık yüzdesi cinsinden % 0,02 ile % 2 aralığında, tercihen % 0,1 ile % 0,6 arasında ve özellikle % 0,2 olmalıdır.
- 15 Bu proseslerde, butil kauçuk veya akrilat grupları aşılansmış butil kauçuk, hidrofobik vinil monomeri ve fotobaşlatıcıdan oluşan homojen eriyiğin UV polimerizasyonu 360 nm'de 20 ile 80 °C arasında, tercihen 20 ile 60 °C arasında ve özellikle 25 ile 40 °C arasında olmalıdır.

- 20 Mevcut buluş butil kauçuk malzemelerin sıcaklıkla tetiklenen kendi-kendilerini defalarca onarmalarını ve şekil-hafızası fonksiyonlarını sağlamaktadır. Buluşa göre elde edilen butil kauçuk malzemelerin iki parçaya kesilmesi, ardından kesik uçların bir araya getirilerek 40 ile 80 °C arasında tutulması ile kendini onarmaktadır. Harmanlama yöntemi ile elde edilen ve ağırlıkca % 40 butil kauçuk içeren malzeme ısıtma işlemi sonunda kendini tamamen onarmakta, yani orijinal kauçuğun Young modül, kopma kuvveti, ve uzama değerlerini göstermekte, 2 MPa'ın üzerinde bir kuvvete dayanmaktadır. Akrilik asit aşılansmış butil kauçuk ile aşılama yöntemine göre elde edilen ve %40 butil kauçuk içeren malzeme iki parçaya kesildikten sonra onarıldığında ise Young modülü 45 ± 9 MPa olup bu değer orijinal kauçuğun Young modülüne eşittir. Gerek harmanla ve gerekse aşılama yöntemi ile elde edilen butil kauçuk malzemeler kendini onarım etkinliklerinden bir kayıp olmaksızın en az 20
- 30 kez onarılabilir. Harmanla ve aşılama yöntemi ile elde edilen butil kauçuk malzemeler, kalıcı şekillerinin yanı sıra programlanabilen geçici bir şekilleri daha vardır. Kauçuk malzemeler geçici şekillerinden kalıcı şekillerine 50 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda 10 s içerisinde dönebilmektedir.

Butil kauçuk içerisinde hidroforik alkil grupları yardımıyla kristalin bölgeler oluşturarak kendini onarma ve şekil hafıza fonksiyonlarının yaratılması daha önce hiç yapılmamıştır.

5 Buluş sahipleri, butil kauçuk veya akrilat aşılammış butil kauçuk ile hidroforik monomer ve fotobaşlatıcı karışımını UV altında polimerleştirerek kauçuk malzemeler elde etmişler ve malzemelerin kendilerini onarımında ve farklı şekiller alabilmesinde kullanmışlardır.

10 Mevcut buluş aşağıda verilen örneklerde daha ayrıntılı olarak açıklanmakla beraber, verilen bu örnekler buluşu sınırlandırmamakta, sadece temsili olarak bazı butil kauçuk üretim şartlarını ve özelliklerini göstermektedir.

Örnekler

15 Kendini onaran ve şekil-hafızalı kauçukların çıkış maddesi olarak kullanılan butil kauçuğu (IIR) SIBUR Togliatti LCC firmasından alınmış olup molce % 1,5 izopren üniteleri içermektedir. İçerdiği safsızlıkları uzaklaştırmak için IIR önce toluende çözülür, ardından metanolden çöktürölüp oda sıcaklığında ve vakum altında sabit tartıma gelene kadar kurutulur. Diğer çıkış maddesi olan akrilat aşılammış butil kauçuğu ise J. Polym. Sci. Chem. Ed. 2015, 53, 123-132 ve J. Polym. Sci. Chem. Ed. 2010, 48, 4691-4696'da belirtilen şekilde elde edilmiştir. Akrilat aşılammış butil kauçuk eldesinde kullanılan akrilik asit ve undesenoik asit ile buluşta kullanılan hidroforik monomerler, fotobaşlatıcı ve çözücüler Aldrich Co. Firmasından temin edilmiştir.

25 Kendini onaran ve şekil-hafızalı kauçukların erime ve kristalizasyon sıcaklıklarının, kristalizasyon derecelerinin belirlenmesi için diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ölçümleri Perkin Elmer Diamond DSC cihazında azot atmosferi altında yapılmış olup kapalı alüminyum kapcıklarda kauçuk örnekleri 5 °C.dak⁻¹ ısıtma ve soğutma hızında 25 ile 65 °C arasında taranmıştır. DSC eğrilerindeki erime pikleri altındaki alandan kauçuktaki hidroforik ünite başına erime entalpisi ΔH_m hesaplanmıştır. Kauçukların kristalinite derecesi,

30 $\% \text{ Kristalinite} = 10^2 (\Delta H_m / \Delta H_{mo})$ (1)

bağıntısından hesaplanmış olup denklemde ΔH_{mo} bir mol kristalin alkil ünitesi için erime entalpisidir (71,2 kJ.mol⁻¹). Kauçuk malzemelerin viskoelastik özellikleri reometre cihazında

(Gemini 150 Rheometer system, Bohlin Instruments) incelenmiş olup çapı 20 mm olan plaka-plaka geometrisine sahip ölçüm sistemi kullanılmıştır. Cihazda sıcaklık kontrolü Peltier cihazı ile yapılmıştır. $6,3 \text{ rad.s}^{-1}$ açısal frekansında (ω) ve 0,001 deformasyon genliğinde (%) çalışılmıştır. Kauçuk örneklerinin dinamik modüllerinin sıcaklığa bağlı değişimleri şu şekilde belirlenmiştir: Örnekler önce reometre cihazının plakaları arasında $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika tutularak kristalin bölgelerin erimesi sağlanmış, ardından $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulmuş, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 10 dakika tutulduktan sonra tekrar $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ısıtılmıştır. Isıtma/soğutma basamakları sabit $1^{\circ}\text{C.dak}^{-1}$ hızında yapılmıştır. Örneklerin dinamik modüllerinin frekansa bağlı değişimi $\gamma_0 = 0,001$ şartında izlenmiştir.

10

Kauçuk örneklerinin mekanik özelliklerini belirlemek için tek eksenli çekme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla Zwick-Roell Z 0.05 mekanik test cihazı kullanılmıştır. Ölçümler 500 N'luk yük hücresiyle $23 \pm 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve $0,083 \text{ s}^{-1}$ test hızında gerçekleştirilmiştir. Çekme gerilimi, nominal gerilim σ_{nom} olarak hesaplanmış olup birim deforme olmamış örnek yüzeyine etki eden kuvveti ifade etmektedir. Gerinim ise deformasyon oranı λ (deforme uzunluk / başlangıç uzunluk) ve örneğin başlangıç uzunluğuna oranla uzunluğundaki değişim olan ε cinsinden verilmiştir ($\varepsilon = \lambda - 1$). Young modul E ise gerilim-gerinim eğrilerinin %0,5 ile %1,5 deformasyon aralığındaki eğimden hesaplanmıştır.

15

20

Kauçuk örneklerinin vulkanizasyon derecelerinin yani çapraz bağ yoğunluklarının belirlenmesi için tolüen emme kapasiteleri q_w ölçülmüştür. Bu amaçla $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de fazla miktarda tolüen içeren beherlere kauçuk örnekleri konulur ve bir hafta boyunca tolüen her gün değiştirilir. Örnekler tolüen ile dengeye geldikten sonra tolüen emme kapasitesi q_w aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanır:

25

$$q_w = (m/m_{\text{kuru}}) \quad (2)$$

Denklemden m ve m_{kuru} , sırasıyla, örneklerin tolüende denge anındaki ve kuru durumdaki ağırlıklarını göstermektedir.

30

Kauçukların kendini onarma etkinliklerini belirlemek için silindirik kauçuk örnekleri ortalarından iki parçaya kesilmiştir. Kesilen iki parça, hemen hemen aynı çapta bir şırınga içinde piston yardımıyla sıkıştırılarak kesik uçların teması sağlanmıştır. Daha sonra kauçuk

örnekleri 30 - 100 °C’de 1-24 saat tutularak kendilerini onarmaları sağlanmıştır. Kendini onarım etkinliği, orijinal ve onarılmış kauçuk örneklerine tek-eksenli çekme testleri uygulanarak belirlenmiştir.

- 5 Kauçukların şekil-hafıza etkinliğini belirlemek için bükme testleri uygulanmıştır. Bu amaçla, 3 mm çapında ve 5 cm uzunluğunda silindirik kauçuk örneği 70°C bükülerek tamamen ikiye katlanmış ve ardından soğutularak yaratılan deformasyon sabitlenmiştir. Bu yolla, örnekte 180°’lik bir bükülme açısı θ_T oluşturulmuştur. Daha sonra deforme kauçuk örneği 20 °C’de su banyosu içine konulmuş ve banyo sıcaklığı 1–3°C basamaklarla 80°C’ye kadar
- 10 çıkarılmıştır. Her bir T sıcaklığında örnekteki bükülme açısı θ_T ’nın ölçülmesinde mikroskop (XSZ single Zoom microscope), CDD dijital kamera (TK 1381 EG) ve Image-Pro Plus veri analiz programı içeren PC’den oluşan bir görüntü analiz sistemi kullanılmıştır. Kauçuk örneklerinin şekil geri-kazanım etkinlikleri $R_\theta = 1 - \theta_T / 180$ eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

15

ÖRNEK 1

- 2,0 g butil kauçuğu (IIR-1675, SIBUR Togliatti LCC) ve 3,0 g n-oktadesil akrilat (Sigma-Aldrich) karışımı 4 mm iç çapında ve 5 cm uzunluğunda bir cam tüpe alınarak bir gün 100 °C sıcaklıkta etüvde tutularak ağırlıkça %40 IIR içeren homojen ve viskoz bir çözelti haline
- 20 gelmesi sağlanır. Ardından 6 mg Irgacure 2965 (Sigma-Aldrich) eklenerek karıştırma altında oda sıcaklığına soğuması beklenir. Homojen çözelti PVC plakalar arasına aktararak UV reaktöründe 360 nm’de 24 saat süreyle tutulur. Bu şekilde elde edilen kauçuk örneğinin gerilim-gerinim eğrisi Şekil 2A’da “%40” olarak işaretlenmiş olan kesiksiz eğri ile verilmiştir. Kauçuk örneğinin iki parçaya kesilmesi ardından 60 °C’de onarılmasından sonra
- 25 elde edilen gerinim-gerinim eğrisi ise aynı şekilde kesikli eğri ile verilmiştir. Eğrilerin başlangıç eğimi, yani örneklerin Young modülü (E) 7 ± 1 MPa olup orijinal ve onarılmış örnekler için değişmemekte, yani %100 verimle onarım gerçekleşmiştir. Diğer yandan gerek onarılmış kauçuk örneği ve gerekse orijinal örnek %870 deformasyon oranına (ϵ_f) ve 2,4 MPa gerinime (σ_f) dayanabilmekte olup bu mekanik parametreler de %100 verimle
- 30 onarılabilir.

ÖRNEK 2-3

2,0 g butil kauçuğu (IIR-1675, SIBUR Togliatti LCC) ve 4,67 ila 8,0 g n-oktadesil akrilat (Sigma-Aldrich) karışımı Örnek-1’de tanımlanan cam tüpe alınarak bir gün 100 °C sıcaklıkta etüvde tutularak ağırlıkça %20 ila %30 IIR içeren homojen ve viskoz bir çözelti haline gelmesi sağlanır. Ardından n-oktadesil akrilat’ın ağırlıkça % 0,2’si kadar Irgacure 2965 (Sigma-Aldrich) eklenerek karıştırma altında oda sıcaklığına soğuması beklenir. Homojen çözelti PVC plakalar arasına aktarılarak UV reaktöründe 360 nm’de 24 saat süreyle tutulur. Bu şekilde elde edilen kauçuk örneklerinin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 2A’da “%20” ve “%30” ile işaretli kesiksiz eğriler ile verilmiştir. Kauçuk örneklerinin iki parçaya kesilmesi ardından 60 °C’de onarılmasından sonra elde edilen gerinim-gerinim eğrileri de Şekil 2A’da kesikli eğriler ile verilmiştir. Örnek 1-3’e göre elde edilen kauçuk örneklerinin onarım öncesi ve sonrası mekanik özellikleri ile kendini onarma etkinlikleri Tablo 1’de verilmiştir. 7 ile 33 MPa arasında değişen Young modüle (E) sahip orijinal kauçuk örneklerinin tümü onarım sonrası başlangıçtaki modül değerlerini geri kazanmaktadır, yani %100 verimle onarım gerçekleşmiştir. Diğer yandan onarılmış kauçuk örnekleri 3,0 MPa gerilime kadar dayanabilmektedir. Örnek 2 ve 3’e göre elde edilen kauçuk örneklerinin kopma gerinimi sırasıyla % 76-89 ila 62-89 verimle onarılabilmiştir. Örnek 1-3’e göre elde edilen kauçuk örneklerinde 20 kez ardışık olarak tekrarlanan hasar oluşturma ve onarma işlemleri sonucunda Tablo 1’de verilen mekanik parametrelerde bir değişim olmamıştır.

20

TABLO-1

Örnek	% IIR	Young modül / MPa			Kopma gerilimi / MPa			% Kopma gerinimi		
		Orijinal	Onarılmış	% Verim	Orijinal	Onarılmış	% Verim	Orijinal	Onarılmış	% Verim
1	40	7±1	7±1	100	2,4±0,1	2,4±0,2	100	876±37	870±10	100
2	30	10±1	10±1	100	2.7±0,2	2,8±0,3	89	487±21	435±20	89
3	20	33±6	33±6	100	2.9±0,2	3,0±0,3	76	205±12	127±15	62

ÖRNEK 4-6

25 2,0 g undesenoik asit aşılınmış butil kauçuğu (IIR-g-UA) ve 3,0 ila 8,0 g n-oktadesil akrilat (Sigma-Aldrich) karışımı Örnek-1’de tanımlanan cam tüpe alınarak bir gün 100 °C sıcaklıkta etüvde tutularak ağırlıkça %20 ila %40 IIR içeren homojen ve viskoz bir çözelti haline

gelmesi sağlanır. Ardından n-oktadesil akrilat'ın ağırlıkça % 0,2'si kadar Irgacure 2965 (Sigma-Aldrich) eklenerek karıştırma altında oda sıcaklığına soğuması beklenir. Homojen çözelti PVC plakalar arasına aktarılarak UV reaktöründe 360 nm'de 24 saat süreyle tutulur. Bu şekilde elde edilen kauçuk örneklerinin gerilim-gerinim eğrileri Şekil 2B'de kesiksiz eğriler ile verilmiştir. Kauçuk örneklerinin iki parçaya kesilmesi ardından 60 °C'de onarılmasından sonra elde edilen gerinim-gerinim eğrileri ise aynı şekilde kesikli eğriler ile verilmiştir. Örnek 4-6'ya göre elde edilen kauçuk örneklerinin onarım öncesi ve sonrası mekanik özellikleri ile kendini onarma etkinlikleri Tablo 2'de verilmiştir. 14 ile 41 MPa arasında değişen Young modüle (E) sahip orijinal kauçuk örneklerinin tümü onarım sonrası başlangıçtaki modül değerlerini geri kazanmaktadır, yani %100 verimle onarım gerçekleşmiştir. Diğer yandan onarılmış kauçuk örnekleri 4,1±0,1 MPa gerilime kadar dayanabilmektedir. Örnek 4-6'ya göre elde edilen kauçuk örneklerinin kopma gerinimi % 12-25 verimle onarılabilmiştir. Örnek 4-6'ya göre elde edilen kauçuk örneklerinde 20 kez ardışık olarak tekrarlanan hasar oluşturma ve onarma işlemleri sonucunda Tablo 2'de verilen mekanik parametrelerde bir değişim olmamıştır.

TABLO-2

Örnek	% IIR	Young modül / MPa			Kopma gerilimi / MPa			% Kopma gerinimi		
		Orijinal	Onarılmış	% Verim	Orijinal	Onarılmış	% Verim	Orijinal	Onarılmış	% Verim
4	40	13,8±0,5	13±1	100	5,8±0,1	2,0±0,1	34	218±27	54±4	25
5	30	27±1	25±3	100	8,1±0,2	3,4±0,4	42	183±11	22±2	12
6	20	41±4	41±6	100	6.7±0,2	4,1±0,2	61	68±9	17±2	25

ÖRNEK 7-9

20

2,0 g akrilik asit aşılınmış butil kauçuğu (IIR-g-AAc) ve 3,0 ila 8,0 g n-oktadesil akrilat (Sigma-Aldrich) karışımı Örnek-1'de tanımlanan cam tüpe alınarak bir gün 100 °C sıcaklıkta etüvde tutularak ağırlıkça %20 ila %40 IIR içeren homojen ve viskoz bir çözelti haline gelmesi sağlanır. Ardından n-oktadesil akrilat'ın ağırlıkça % 0,2'si kadar Irgacure 2965 (Sigma-Aldrich) eklenerek karıştırma altında oda sıcaklığına soğuması beklenir. Homojen çözelti PVC plakalar arasına aktarılarak UV reaktöründe 360 nm'de 24 saat süreyle tutulur. Bu şekilde elde edilen ve ağırlıkça % 20 ila 40 IIR-g-AAc içeren kauçuk örneklerinin gerilim-

25

gerinim eğrileri Şekil 2C’de kesiksiz eğriler ile verilmiştir. Kauçuk örneklerinin iki parçaya kesilmesi ardından 60 °C’de onarılmasından sonra elde edilen gerinim-gerinim eğrileri ise aynı şekilde kesikli eğriler ile verilmiştir. Örnek 7-9’a göre elde edilen kauçuk örneklerinin onarım öncesi ve sonrası mekanik özellikleri ile kendini onarma etkinlikleri Tablo 3’de verilmiştir 48 ila 124 MPa arasında değişen Young modüle (E) sahip orijinal kauçuk örneklerinin tümü onarım sonrası başlangıçtaki modül değerlerini geri kazanmaktadır, yani %100 verimle onarım gerçekleşmiştir. Diğer yandan onarılmış kauçuk örnekleri 7,3 MPa gerilime kadar dayanabilmektedir. Örnek 7-9’a göre elde edilen kauçuk örneklerinin kopma gerinimi % 10-22 verimle onarılabilmiştir. Örnek 7-9’a göre elde edilen kauçuk örneklerinde 20 kez ardışık olarak tekrarlanan hasar oluşturma ve onarma işlemleri sonucunda Tablo 3’de verilen mekanik parametrelerde bir değişim olmamıştır.

TABLO-3

Örnek	% IIR	Young modül / MPa			Kopma gerilimi / MPa			% Kopma gerinimi		
		Orijinal	Onarılmış	% Verim	Orijinal	Onarılmış	% Verim	Orijinal	Onarılmış	% Verim
7	40	48±3	45±9	100	5,9±0,2	3,6±0,5	61	105±7	10±4	10
8	30	83±4	81±8	100	8,4±0,3	5,7±0,8	68	74±16	9±1	12
9	20	124±6	120±17	100	12,4±0,5	7,3±0,6	59	23±2	7±0,5	22

15

ÖRNEK 10-12

Örnek 1-3’e göre harmanlama yöntemi ile elde edilen 3 mm çapında ve 5 cm uzunluğunda silindirik kauçuk örnekleri 70°C’de bükülerek tamamen ikiye katlanmış ve ardından soğutularak yaratılan deformasyon sabitlenmiştir. Bu yolla, örnekte 180°’lik bir bükülme açısı θ_T oluşturulmuştur. Daha sonra deforme kauçuk örneği 20 °C’de su banyosu içine konulmuş ve banyo sıcaklığı 1–3°C basamaklarla 80°C’ye kadar çıkarılmıştır. Her bir T sıcaklığında örnekteki bükülme açısı θ_T görüntü analiz sistemi ile kaydedilmiştir. Kauçuk örneklerinin $R_\theta = 1 - \theta_T / 180$ eşitliği yardımıyla hesaplanana şekil geri-kazanım etkinlikleri Şekil 3A’da verilmiştir. Tablo-4’de ise 44 ve 65 °C’lerde ölçülen şekil geri kazanım etkinlik yüzdeleri (% R_θ) görülüyor. Örnek 1-3’e göre elde edilen tüm kauçuk örneklerinin R_θ değerleri 44 °C’de % 3’ün altındadır. Diğer bir ifade ile % 97’nin üzerinde bir etkinlik ile geçici şekillerini

25

koruyabilmektedir. 65 °C’de ise R % 93-100’ çıkmakta olup bu sıcaklıkta geçici şekillerinden kalıcı yani sürekli şekillerine dönebilmektedir.

TABLO-4

Örnek	% IIR	Şekil geri kazanma etkinliği (% R _θ)	
		44 °C’de	65 °C’de
1	40	2,3	93
2	30	1,2	95
3	20	1,3	100

5

ÖRNEK 13-14

Örnek 3 ve 9’e göre sırasıyla harmanlama ve aşılama yöntemi ile elde edilen ve % 20 IIR içeren kauçuk örnekleri Örnek 10-12’de tanımlanan şekil geri-kazanım etkinlikleri ölçülmüştür. Ölçüm sonuçları Şekil 3B’da verilmiş olup Tablo-5’de 47 ve 50,7 °C’lerde ölçülen şekil geri kazanım etkinlik yüzdeleri (% R_θ) görülüyor. Örnek 3’e göre harmanlama yöntemi ile elde edilen kauçuk örneğinin 47 °C’den 50,7 °C’ye ısıtılması ile R_θ değeri % 1,3’ten %51’e çıkmaktadır. Diğer bir ifade ile 50,7 °C’de örnekler % 49 oranında geçici şekillerinden sürekli şekline dönmektedir. Buna karşılık Örnek-9’a göre aşılama yöntemi ile elde edilen kauçuk örneği çok dar bir sıcaklık aralığında şekil değiştirerek 50,7 °C’de %100 oranında kalıcı şekline dönmüştür. Örnek 1-9’a göre elde edilen kauçuk örnekleri ile yapılan şekil-hafıza testleri ve şekil geri kazanma etkinlik ölçümleri sonucunda aşılama yöntemi ile elde edilen kauçuk örneklerinin harmanlama yöntemine oranla daha dar bir sıcaklık aralığında geçici şekillerinden kalıcı şekillerine geçtikleri saptanmıştır.

20

TABLO-5

Örnek	% IIR	Şekil geri kazanma etkinliği (% R _θ)	
		47 °C’de	50,7 °C’de
3	20	1,3	51
9	20	3,0	100

Buluşun sanayiye uygulanma biçimi

Mevcut buluş ile üretilecek butil kauçuğundan imal edilen iç lastik, lastik iç astarı ve otomotiv parçalarının yanı sıra futbol topları gibi spor malzemeleri, ilaç şişelerinde tıkaçlar, sızdırmazlık ve yalıtım malzemeleri ve yapıştırıcıların kendi-kendilerini onarma özellikleri
5 olacağından kullanım ömürleri uzayacaktır. Delinen bir lastiğin, futbol topunun, sızdırmazlık veya yalıtım malzemesinin veya tıkaçın hasarlı bölgesinin ısıtılması ile tekrar kullanılabilir duruma gelecektir.

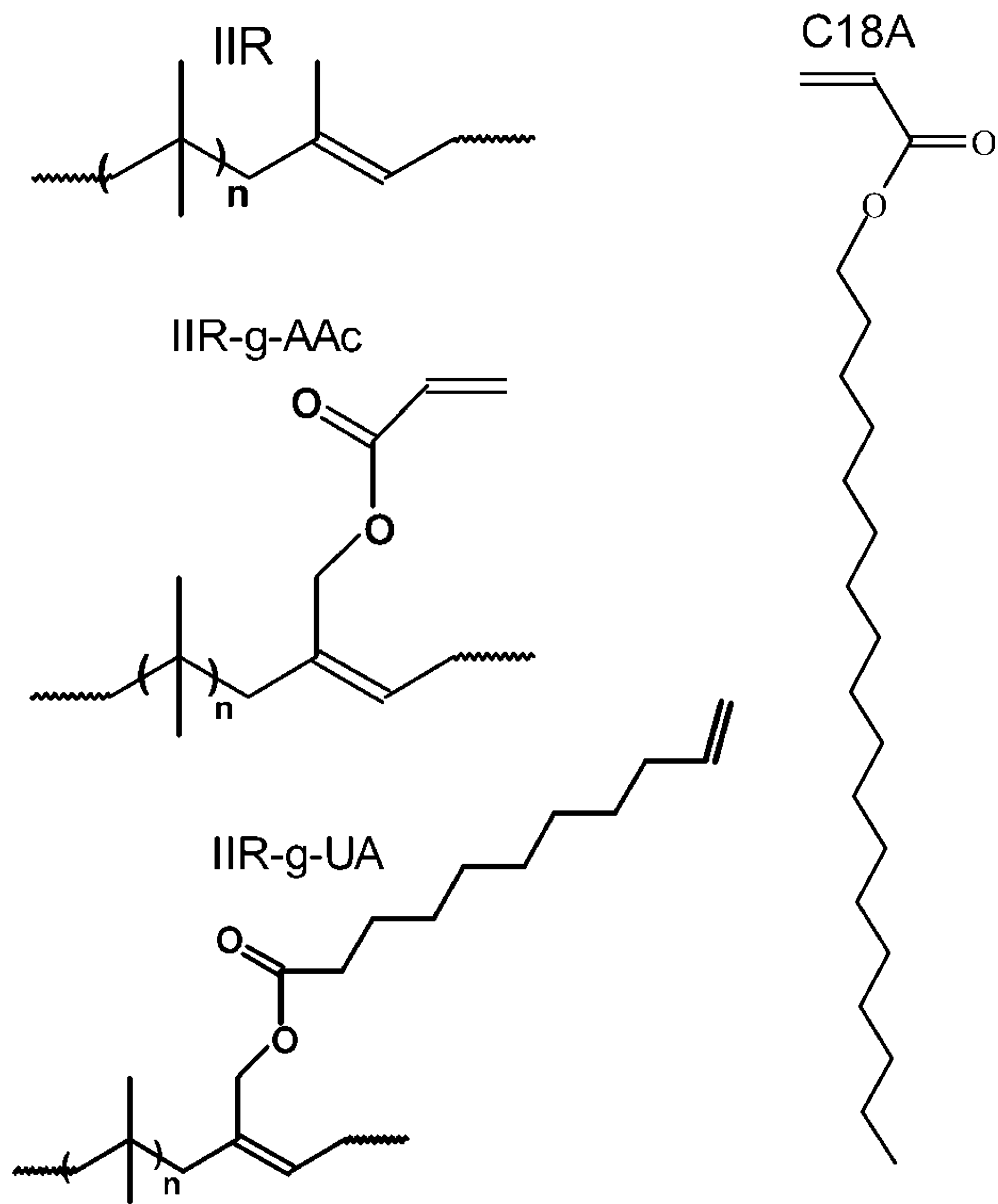
Diğer yandan, mevcut buluş ile üretilecek butil kauçuğundan imal edilen malzemeler küçük
10 geçici şekillerinde kolaylıkla taşınabilecek ve istenildiği zaman kalıcı bir şekle geri getirilecektir. Aynı şekilde mevcut buluş ile imal edilen butil kauçuk esaslı biyomedikal malzemeler vücuda minik bir geçici şekilde minimal invazif cerrahi ile yerleştirilecek ve daha sonra büyük bir kalıcı şekle getirilecektir.

15 Mevcut buluş ile üretilen butil kauçuk malzemelerin kendilerini onarma fonksiyonları onların kullanım ömürlerini uzatarak evrensel bir problem olarak ortaya çıkan atık kauçukların yarattığı çevre problemine bir çözüm oluşturacaktır.

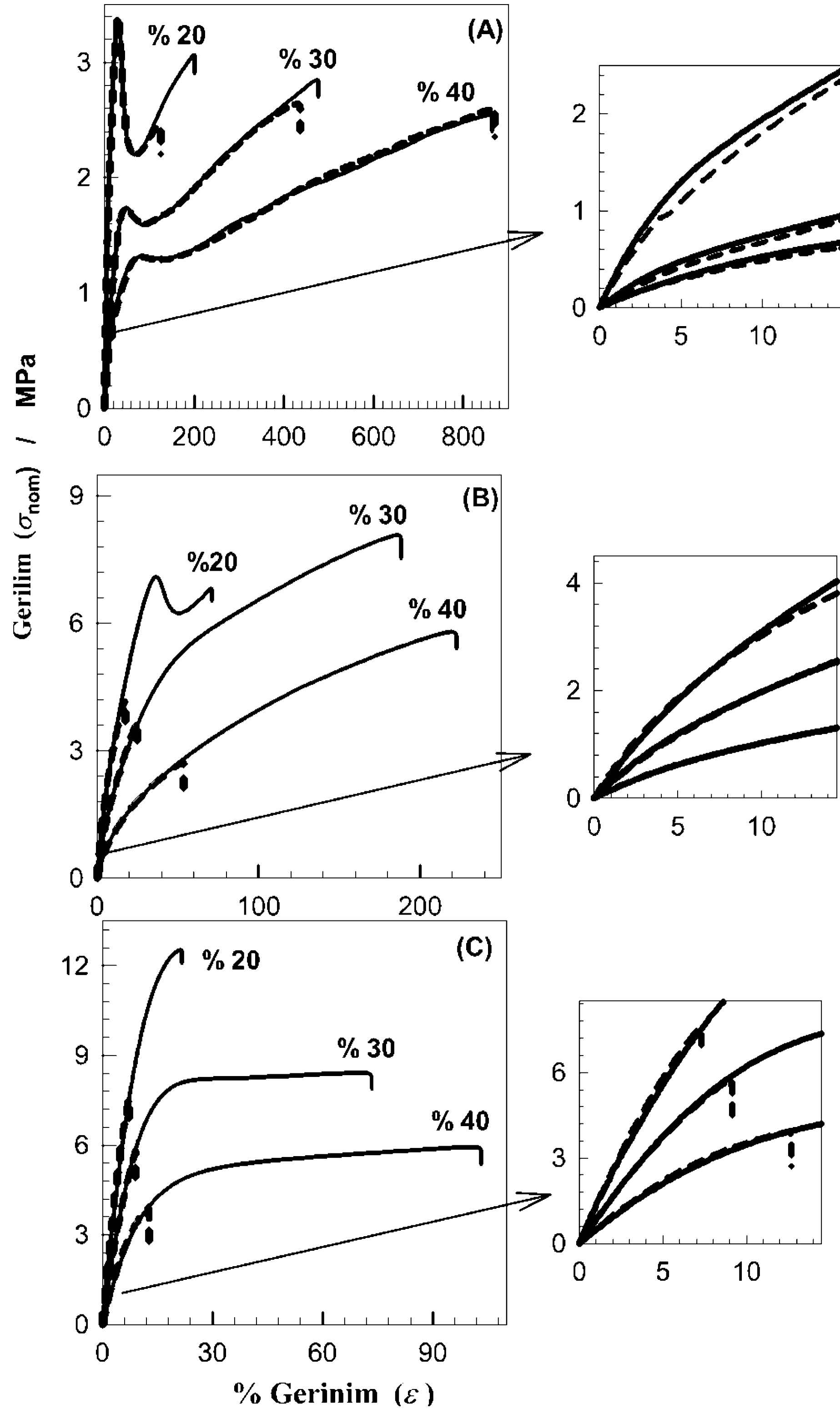
20

25

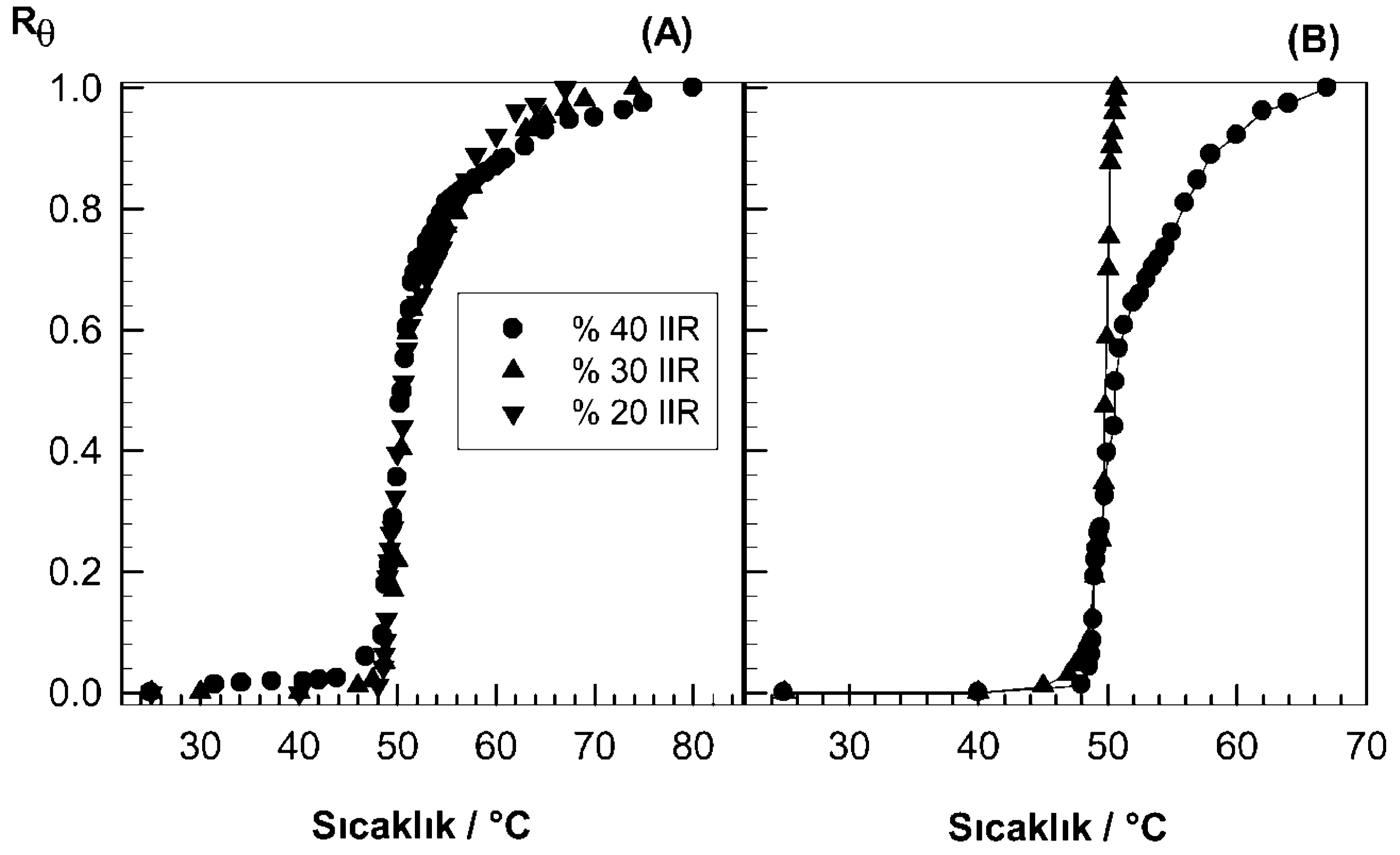
30



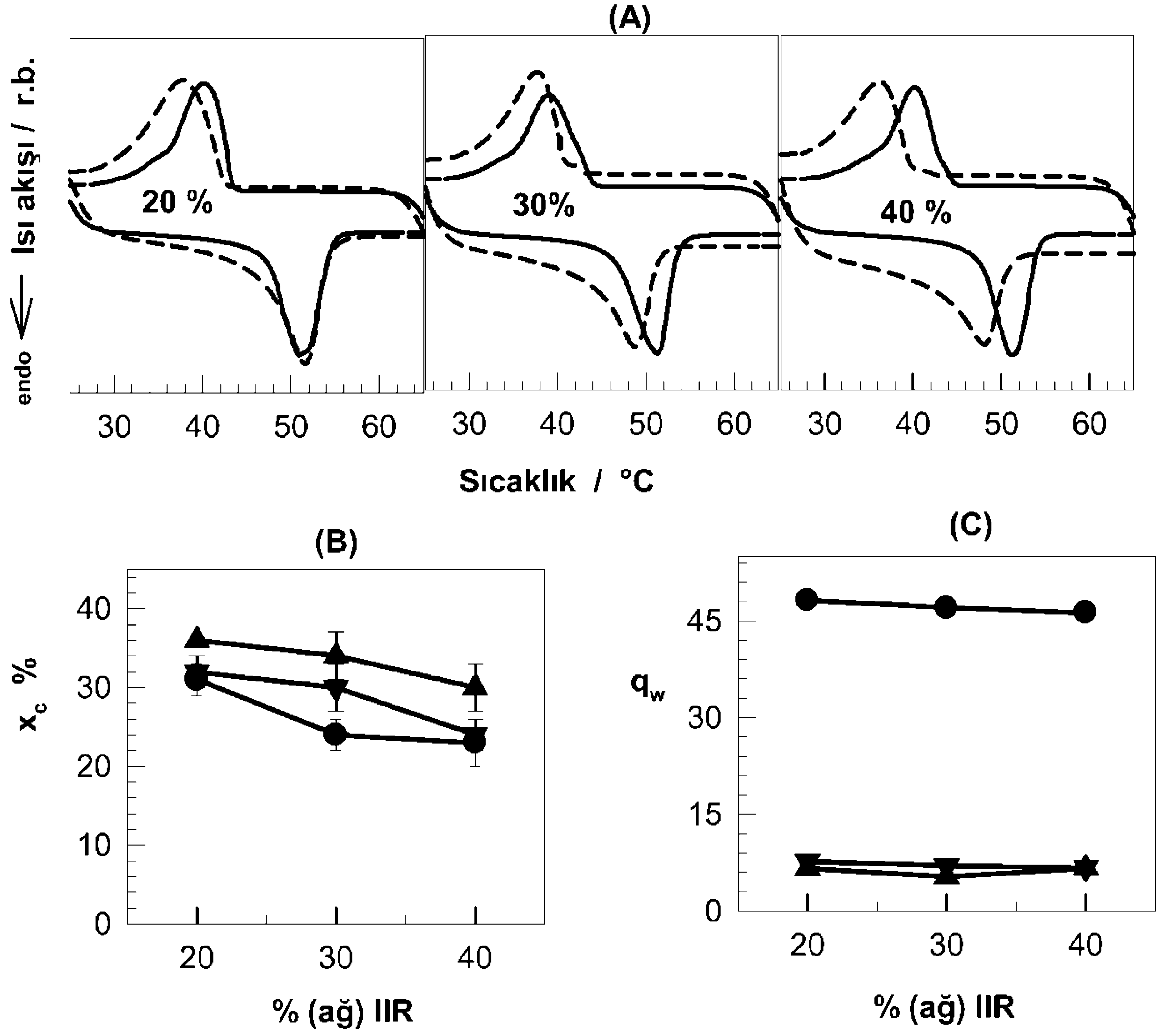
Şekil 1



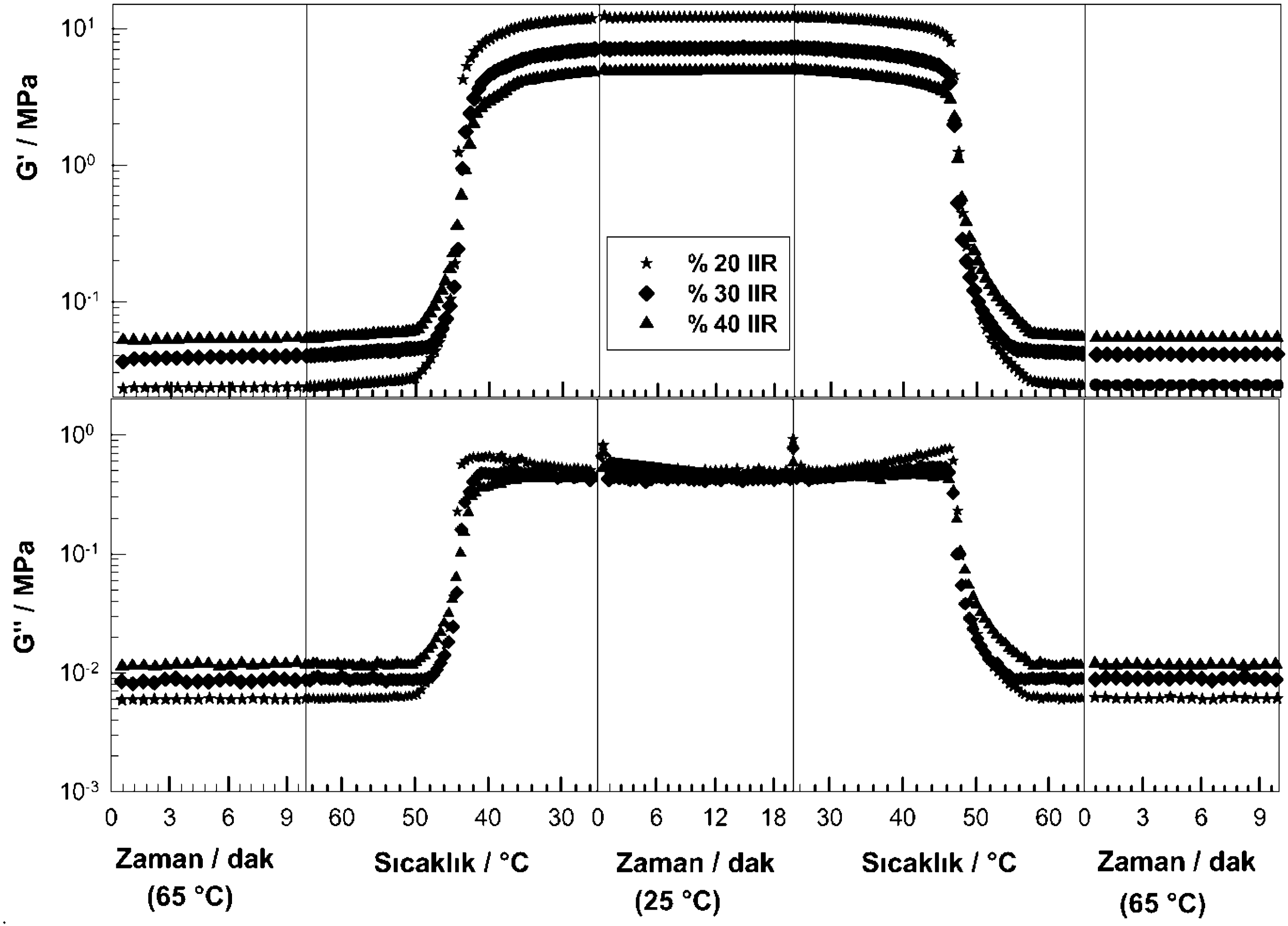
Şekil 2



Şekil 3



Şekil 4



Şekil 5