

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KAUÇUK HAMURLARINDA ALTERNATİF
ANTİOKSİDAN: KİNA

ŞEHRİBAN ÖNCEL

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KAUÇUK HAMURLARINDA ALTERNATİF ANTİOKSİDAN:
KINA

ŞEHRİBAN ÖNCEL

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri yesi, Kocaeli Üniversitesi

Prof. Dr. Murat ŞEN
Jüri yesi, Hacettepe Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet KODAL
Jüri yesi, Kocaeli Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR
Jüri yesi, Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.01.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

“Kauçuk Hamurlarında Alternatif Antioksidan: Kına” isimli çalışma, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Kauçuk malzemeler, günlük hayatımızda araç lastiği, otomobil bileşenleri (hortum, sönümleyici malzeme), mutfak araçları gibi vazgeçilmez ürünler olarak yer almaktadır. Kauçuk hamurları, malzemeden beklenen performans özelliklerini karşılamaya yönelik, kauçuk ana matris yanında dolgular, proses yağları, koruyucular ve vulkanizasyon sistemi olmak üzere çok sayıda katkı maddesinin birlikte harmanlanmasıyla üretilirler. Hamur içinde yer alan koruyucular, malzemenin termooksidatif yaşlanmasını geciktirmekten sorumludurlar. Bu katkıların doğal alternatiflerine yönelik araştırmalar günden güne hız kazanmaktadır. Çevresel kaygıların yanı sıra, içinde bulunduğumuz pandemi sürecinde yaşanan tedarik problemleri doğal alternatiflere yönelmenin ne kadar isabetli olduğunu bir kez daha kanıtlamıştır. Bu tez çalışmasında, doğal bir antioksidan olduğu bilinen kınanın doğal kauçuk esaslı malzemelerde koruyucu olarak kullanımı üzerinde durulmuştur. Kınanın koruyucu etkisi kauçuklarda ilk kez bu tez kapsamında değerlendirilmiştir.

Akademik tecrübeleriyle bana ışık tutan, her zaman bilgiye açık olmasıyla örnek olan ve doktora sürecimde her türlü konuda katkıları bulunan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ’a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Size duyduğum saygı ve sevgi, bana çalışma şevki ve kauçuk sevgisi verdi.

Tez izleme komitemdeki saygıdeğer hocalarım; Prof. Dr. Murat ŞEN ve Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ’a değerli fikirleri ve yorumları için teşekkürlerimi sunarım.

Göreve başladığım günden beri bana çok şey katan Ford Otosan İhsaniye Otomotiv Meslek Yüksekokulu akademik ve idari personeline sonsuz teşekkür eder; özellikle Kurucu Müdürümüz Doç. Dr. Abdulkadir CENGİZ’in bana duyduğu güven ve verdiği destek için minnettar olduğumu belirtmek isterim. Akademik kariyerimin başlangıcındaki en büyük destek, sizsiniz.

Çalışmalarım sırasında verdiği destek için Doktorant Tuba ÜNÜGÜL’e, deneysel çalışmalarımın bir kısmını beraber yürüttüğüm Dr. Abdulmounem Alchek Wis’e ve Begüm KURTOĞLU’na teşekkürlerimi sunarım.

Polimer ve Kauçuk Laboratuvarı araştırma grubunda tanıdığım ve fikir alışverişinde bulunduğum bütün arkadaşlarıma ayrıca teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca, her türlü koşulda bana destek olan aileme; başta annem ve babam, Necla KAYA ve İlyas KAYA'ya, kardeşlerim Sevda YALÇINTEPE, Gamze KAYA, Musa Eren KAYA'ya ve Nihan GÜNGÖR'e ne kadar teşekkür etsem az kalır.. Sevginiz, inancınız en büyük gücüm.

Bu uzun ve zorlu süreçte oğlumu ve bizi kendi ailelerine katarak destek olan; UZUN ailesinin her bir ferdine şükranlarımı sunarım.

Her anında yanında olamadığım canım oğlum; senden çaldığım vakitler için özür dilerim, gülüşün her zaman en büyük motivasyon kaynağım Deniz Demir ÖNCEL. Umarım sana iyi bir yol gösterici olabilirim. Yokluğumu aratmayan ve en büyük destekçim olan sevgili eşim Mahmut Ali Öncel'e ise sabrı için hayran olduğumu belirterek içten bir teşekkür sunarım.

Bu tez çalışmasının tamamlanmasında maddi destek sağlayan Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi'ne (A2-2017/081) teşekkür ederim.

Aralık-2020

Şehriban ÖNCEL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
GİRİŞ	1
1. TEORİK KISIM	3
1.1. Kauçuğun Tarihçesi.....	5
1.2. Kauçuk Türleri.....	7
1.2.1. Doğal kauçuk.....	7
1.2.2. Sentetik kauçuklar	11
1.3. Kauçuk Hamurundaki Diğer Bileşenler.....	11
1.3.1. Dolgu maddeleri	12
1.3.2. Proses yağları	15
1.3.3. Yaşlanma önleyiciler ve koruyucular	16
1.3.4. Antioksidanlar	18
1.3.5. Antiozonantlar.....	21
1.3.6. Aktivatörler	24
1.3.7. Hızlandırıcılar.....	25
1.3.8. Vulkanizasyon ajanları (Pişiriciler)	27
1.4. Kauçuk Hamuru Hazırlamada Kullanılan Ekipmanlar	31
1.4.1. Kapalı karıştırıcı (Banbury) ve çift silindirli açık mil	31
1.4.2. Sıcak pres	33
1.4.3. Kauçuk malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar	34
1.4.3.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR)	34
1.4.3.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)	36
1.4.3.3. Ozon dayanım testi.....	37
1.4.3.4. Sertlik ölçer.....	37
1.4.3.5. Kalıcı deformasyon test cihazı.....	38
1.4.3.6. Aşınma testi cihazı	39
1.4.3.7. Universal test cihazı (çekme cihazı)	39
1.4.3.8. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme test cihazı	41
1.4.3.9. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA).....	43
1.4.3.10. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	44
1.4.3.11. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	46
1.4.3.12. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	49
1.4.3.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	51
1.4.3.14. Antioksidan kapasitesi belirleme yöntemleri.....	52

1.5. Kauçuklarda Yaşlanma ve Yaşlanmanın Takibi	53
1.5.1. Farklı tip kauçuklarda yaşlanma mekanizmaları.....	56
1.5.2. Kauçuk malzemelerin yaşlanma takibi	63
1.6. Antioksidanlar ve Koruma Mekanizmaları	65
1.6.1. Klasik (ticari) antioksidanlar ve koruma mekanizmaları.....	65
1.6.2. Alternatif antioksidanlar ve önerilen koruma mekanizmaları.....	70
1.6.2.1. Kına	71
1.6.2.2. Lawsone.....	72
1.6.2.3. Gallik asit.....	73
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	75
2.1. Kauçuk Malzemelerin Yaşlanma Takibi İle İlgili Çalışmalar	75
2.2. Kauçukların Korunmasında Doğal Antioksidanların Kullanıldığı Çalışmalar	82
2.3. Kınanın Koruyucu Etkisinin İncelendiği Çalışmalar.....	86
2.4. Tez Çalışmasının Literatüre Yapacağı Katkılar	88
3. MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEM.....	89
3.1. Malzemeler.....	89
3.2. Deneysel Yöntem	89
3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama	91
3.2.2. Reolojik karakterizasyon	93
3.2.3. Vulkanizasyon	98
3.2.4. Fiziksel karakterizasyon.....	99
3.2.5. Ozon dayanım testi	100
3.2.6. Mekanik karakterizasyon	100
3.2.6.1. Kalıcı deformasyon testi.....	100
3.2.6.2. Aşınma testi	101
3.2.6.3. Çekme testi	102
3.2.6.4. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi testi (TSSR)	103
3.2.7. Isıl karakterizasyon.....	106
3.2.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	107
3.2.7.2. Oksijen indüksiyon süresi tayini (OIT).....	107
3.2.8. Yapısal karakterizasyon.....	109
3.2.8.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	109
3.2.8.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)	110
3.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik analiz	110
3.2.10. UV-Vis spektrofotometre kullanılarak DPPH• radikali ile antioksidan kapasitesi belirleme	111
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	114
4.1. Birinci Grup Hamurlar – Pişirici Sistemlerin Yaşlanma Üzerindeki Etkisi.....	114
4.1.1. Reolojik özelliklerin değerlendirilmesi	114
4.1.2. Mekanik ve fiziksel özelliklerin değerlendirilmesi	116
4.1.3. Sıcaklık taramalı analizinin değerlendirilmesi	123
4.2. İkinci Grup Hamurlar – Farklı Antioksidan Sistemlerin Yaşlanma Üzerindeki Etkinliği	131
4.2.1. Reolojik özelliklerin değerlendirilmesi	131
4.2.2. RPA ile dinamik özelliklerin belirlenmesi.....	133
4.2.3. Ozon dayanımı	135
4.2.4. Mekanik ve fiziksel özellikler	136

4.2.5. Vulkanizatların ısı kararlılığı	139
4.2.5.1. TGA sonuçlarının değerlendirilmesi.....	139
4.2.5.2. OIT analizi sonuçlarının değerlendirilmesi	143
4.2.6. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizi	144
4.2.7. Yapısal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi	150
4.2.7.1. FTIR ile yapısal analiz bulguları.....	150
4.2.7.2. XPS analizi sonuçları	153
4.2.8. Morfolojik özellikler.....	163
4.2.9. Antioksidanların UV-Vis spektrofotometre ile belirlenen antioksidan kapasiteleri	165
4.2.10. Önerilen antioksidan koruma mekanizmaları	166
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	170
KAYNAKLAR.....	173
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	184
ÖZGEÇMİŞ.....	185

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Malzemelerin sınıflandırması	4
Şekil 1.2. Termoplastikler: çaprazbağ yok (b) Elastomerler : seyrek çaprazbağlı (c) Termosetler: sık çaprazbağlı	5
Şekil 1.3. Hevea Brasiliensis ağacının yarılması ve ağaçtan latex toplama işlemi	6
Şekil 1.4. Doğal Kauçuğun üretim aşamaları	9
Şekil 1.5. Poli-cis-1,4-poliizopren'in kimyasal yapısı	9
Şekil 1.6. Sentetik kauçukların sınıflandırması	12
Şekil 1.7. Karbon siyahı ve silikanın yüzey kimyası	14
Şekil 1.8. Polimerik malzemelerin oksijen, ısı ve ışık etkisiyle bozulması	17
Şekil 1.9. BHT'nin kimyasal yapısı	18
Şekil 1.10. BHT'nin koruma mekanizması ve rezonans yapıları	19
Şekil 1.11. TNP'nin (2,4,6-Tri Nitro Fenol) kimyasal yapısı	19
Şekil 1.12. Amin bazlı antioksidanlar	20
Şekil 1.13. Difenil amin bazlı antioksidanların olası koruma mekanizmaları	20
Şekil 1.14. TMQ'nun oksidasyona karşı koruma mekanizması	21
Şekil 1.15. Kauçuk malzemelerin yüzeyinde ozon etkisi	22
Şekil 1.16. Ozonun çift bağlara saldırarak gerçekleştirdiği bozunma mekanizması	23
Şekil 1.17. Para-fenilendiaminlerin genel yapısı	23
Şekil 1.18. Alkil-aril-PPD'lerin ozonasyon mekanizması	24
Şekil 1.19. Hızlandırıcı ile kükürt vulkanizasyonunun mekanizması	26
Şekil 1.20. Vulkanizasyon sonrası çaprazbağlı kauçuk yapısı	27
Şekil 1.21. İki kauçuk zincirinin kükürt ile çapraz bağlanması	28
Şekil 1.22. Doymamış kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda oluşabilecek yapılar	29
Şekil 1.23. Doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonun olası reaksiyon mekanizması	30
Şekil 1.24. Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan karıştırıcı türleri	32
Şekil 1.25. Tanjantsal ve intermeş rotor tipleri	33
Şekil 1.26. Hidrolik sıcak pres	34
Şekil 1.27. Hareketli kalıp reometresinin ve kalıbının şematik görünümü	35
Şekil 1.28. Temsili bir pişme eğrisi	35
Şekil 1.29. RPA kalıbının şematik gösterimi	36
Şekil 1.30. Kalıcı deformasyon test cihazının şematik gösterimi	38
Şekil 1.31. Aşınma test cihazı	39
Şekil 1.32. Universal test cihazı	39
Şekil 1.33. Çekme testi uygulanacak papyon şeklindeki test örneği	40
Şekil 1.34. Örnek bir çekme testi eğrisi	40
Şekil 1.35. Örnek bir tüm TSSR eğrisi	42
Şekil 1.36. TSSR eğrisinin izotermal olmayan fazından malzenin T10, T50, T90 sıcaklıklarının (servis sıcaklıklarının) belirlenmesi	42
Şekil 1.37. Kauçuk malzemeler için tipik bir TGA termogramı	44

Şekil 1.38. DSC cihazının ölçüm haznesinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 1.39. Polimerik malzemelere ait örnek bir DSC eğrisi	45
Şekil 1.40. Elektromanyetik dalga boylarına ait spektrum ve bölgelere göre kullanılan analiz teknikleri.....	46
Şekil 1.41. FTIR Spektroskopisi çalışma prensibi	47
Şekil 1.42. Bazı önemli bağların FTIR spektrumundaki konumları.....	48
Şekil 1.43. Polimerik yapının oksidasyonu sonucu oluşabilecek yeni bağlar.....	49
Şekil 1.44. XPS ile analiz prensibi	49
Şekil 1.45. XPS'te numuneye X-ışını çarptığında elektronların saçılımı.....	50
Şekil 1.46. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi.....	51
Şekil 1.47. 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil (DPPH•)'in kimyasal yapısı	52
Şekil 1.48. Antioksidandaki protonun DPPH• radikalindeki çiftleşmemiş elektrona	53
Şekil 1.49. Kauçuklarda oksidasyon ile bozunma mekanizması.....	55
Şekil 1.50. Zincir sonlanması reaksiyonları (antioksidan (AH) tarafından kauçuğun kararlı hale getirildiği mekanizmalar)	55
Şekil 1.51. Doğal Kauçuk ve Bütadien Kauçukta termo-oksidatif yaşlanma sonucu oluşacak olası yapılar.....	57
Şekil 1.52. Zincir kırılması ile oksitlenme mekanizması.....	57
Şekil 1.53. Çapraz bağlanma ile oksitlenme mekanizması	57
Şekil 1.54. Doğal kauçuğun oksidatif bozunması (büyüme aşaması)	59
Şekil 1.55. Doğal kauçuğun oksidatif bozunmasında serbest radikallerin birleşmesi (sonlanma aşaması)	59
Şekil 1.56. Doğal kauçuğun oksidatif bozunmasında zincir parçalanması	60
Şekil 1.57. CV ile çapraz bağlanmış doğal kauçuğun termo-oksidatif bozunması	61
Şekil 1.58. IIR Kauçuğun peroksit varlığında bozunması	61
Şekil 1.59. Peroksit varlığında silikon kauçuğun bozunma mekanizması.....	62
Şekil 1.60. Doğal kauçuğa ozon saldırısı	62
Şekil 1.61. Yaşlandırılmış bir NBR örneğine ait FTIR spektrumu	64
Şekil 1.62. Birincil antioksidanların genel mekanizması.....	65
Şekil 1.63. İkincil antioksidanların genel mekanizması	65
Şekil 1.64. Fosfitler ve tio-bileşiklerinin koruma mekanizması	66
Şekil 1.65. Fenolik antioksidanların koruma mekanizması	67
Şekil 1.66. Doğal kauçuk yapısındaki farklı C-H bağlarının ve IPPD yapısındaki farklı N-H bağlarının ayrışma enerjisi değerleri.....	68
Şekil 1.67. IPPD antioksidanının koruma mekanizmaları	68
Şekil 1.69. TMQ'nun rezonans yapıları ve transformasyon ürünleri ile gösterilen antioksidasyon mekanizması	70
Şekil 1.70. Taze (a) ve kurutulmuş (b) kına yaprakları	72
Şekil 1.71. Lawsone' un (2-hidroksi-1,4-naftokinon) kimyasal yapısı	73
Şekil 1.72. Gallik asitin kimyasal yapısı	73
Şekil 1.73. Gallik asitin koruma mekanizması.....	74
Şekil 2.1. Farklı antioksidan içeren vulkanizatların yaşlanmaları boyunca normalize edilmiş absorbans değerleri ($A_{C=O}/A_{CH_2}$)	76
Şekil 2.2. Farklı tipte antioksidanlar içeren vulkanizatların yaşlanmaları boyunca ölçülen CLD (Çaprazbağ yoğunluğu) değerleri.....	77
Şekil 2.3. Dolgu yüklemesi (0-50 phr arası) ve yaşlandırma türlerine bağlı olarak kopma dayanımı değişimi.....	80

Şekil 3.1. Laboratuvar tipi kapalı karıştırıcı (Banbury)	92
Şekil 3.3. Alpha Pioneer 2000 reometre cihazı	94
Şekil 3.4. Remotre kalıbının şematik gösterimi	94
Şekil 3.5. Tipik bir reometre eğrisi	95
Şekil 3.6. RPA cihazı (Alpha Technologies RPA 2000)	97
Şekil 3.7. Hidrolik pres	98
Şekil 3.8. Sertlik ölçüm cihazı (Shore A başlığı ile)	99
Şekil 3.9. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi.....	100
Şekil 3.10. Kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi.....	101
Şekil 3.11. İnstron (3345) universal test cihazı	102
Şekil 3.12. Universal test cihazının çene bölümü.....	103
Şekil 3.13. TSSR-metre cihazı	104
Şekil 3.14. İzotermal ve isothermal olmayan TSSR eğrileri	105
Şekil 3.15. İzotermal olmayan TSSR eğrisi	106
Şekil 3.16. Mettler Toledo marka TGA cihazı	107
Şekil 3.17. DSC cihazı	108
Şekil 3.18. Polimer malzemelere ait örnek bir OIT çalışma eğrisi.....	108
Şekil 3.19. Spectrum 100 Optica FTIR spektrometresi	109
Şekil 3.20. XPS Cihazı (PHI 5000 VersaProbe marka).....	110
Şekil 3.21. Taramalı elektron mikroskobu	111
Şekil 3.22. UV-VIS spektrofotometre	112
Şekil 3.23. Gallik asit protonunun DPPH• radikalindeki çiftleşmemiş elektrona transferi.....	112
Şekil 3.24. DPPH• ile antioksidan kapasitesi belirleme deney protokolü	113
Şekil 4.1. CV pişirme sistemi ile hazırlanan birinci grup hamurların reometre eğrileri	115
Şekil 4.2. EV pişirme sistemi ile hazırlanan birinci grup hamurların reometre eğrileri	115
Şekil 4.3. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma	117
Şekil 4.4. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası dayanımları.....	117
Şekil 4.5. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri (MPa).....	119
Şekil 4.6. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri (MPa).....	119
Şekil 4.7. CV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saatte ve 70°C’de 70 saatte ölçülen kalıcı deformasyon değerleri.....	120
Şekil 4.8. EV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saatte ve 70°C’de 70 saatte ölçülen kalıcı deformasyon değerleri.....	121
Şekil 4.9. CV vulkanizatlarının aşınma kayıpları (mm ³)	121
Şekil 4.10. EV vulkanizatlarının aşınma kayıpları (mm ³)	122
Şekil 4.11. CV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi ve 70 °C de 70 saat ısıl yaşlanma sonrası sertlik değerleri (Shore A).....	122
Şekil 4.12. EV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi ve 70 °C de 70 saat ısıl yaşlandırma sonrası sertlik değerleri (Shore A).....	123
Şekil 4.13. CV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri	124
Şekil 4.15. EV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri.....	125

Şekil 4.17. CV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR Eğrileri	126
Şekil 4.18. CV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde yaşlandırılmış H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri.....	127
Şekil 4.19. EV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri.....	128
Şekil 4.20. EV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde yaşlandırılmış H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri.....	128
Şekil 4.21. İkinci grup hamurların reometre eğrileri	132
Şekil 4.22. İkinci grup hamurlara ait frekans taraması sonuçları	134
Şekil 4.23. İkinci grup vulkanizatlara ait frekans taraması sonuçları	134
Şekil 4.24. İkinci grup vulkanizatların ozonla yaşlandırma sonucu yüzey görüntüleri	136
Şekil 4.25. Vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları	136
Şekil 4.26. Vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %50 uzamadaki gerilme modülü değerleri	137
Şekil 4.27. Tüm vulkanizatlar için yaşlanma öncesi ve 100 °C de 70 saat ısıtılma sonrası sertlik değerleri	139
Şekil 4.28. İkinci grup vulkanizatların azot ortamındaki termogramları.....	140
Şekil 4.29. İkinci grup vulkanizatların oksijen ortamındaki termogramları	141
Şekil 4.30. Kontrol kodlu vulkanizatın OIT grafiği	143
Şekil 4.31. İkinci grup vulkanizatların OIT süreleri.....	144
Şekil 4.32. Yaşlanmamış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri	145
Şekil 4.33. 100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri	146
Şekil 4.34. Yaşlanmamış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri	148
Şekil 4.35. 100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri	149
Şekil 4.36. Doğal kauçuğun yaşlanması sırasında makro radikal oluşumu	151
Şekil 4.37. Yaşlanma sürecinde -OH grubunun normalize pik yoğunlukları	152
Şekil 4.38. Yaşlanma sürecinde C=O grubunun normalize pik yoğunlukları.....	153
Şekil 4.39. Yaşlanmamış numunelerin C1s bölgesinin XPS spektrumları	154
Şekil 4.40. 4 hafta yaşlandırılmış numunelerin C1s bölgesine ait XPS spektrumları.....	155
Şekil 4.41. Yaşlanmamış numunelerin O1s bölgesinin XPS spektrumları.....	155
Şekil 4.42. 4 hafta yaşlandırılmış numunelerin O1s bölgesine ait XPS spektrumları.....	156
Şekil 4.43. Yaşlandırılmamış Kontrol numunesinin ayrıştırılmış pikleri	156
Şekil 4.44. Yaşlandırılmamış H1 numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri.....	157
Şekil 4.45. Yaşlandırılmamış H2 numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri.....	157
Şekil 4.46. Yaşlandırılmamış H3 numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri.....	158
Şekil 4.47. Yaşlandırılmamış PG numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri.....	158
Şekil 4.48. Yaşlandırılmamış PL numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri	159
Şekil 4.49. 4 Hafta yaşlandırılmış Kontrol numunesinin ayrıştırılmış C1s pikleri	159

Şekil 4.50. 4 Hafta yaşlandırılmış Referans numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri.....	160
Şekil 4.51. 4 Hafta yaşlandırılmış H2 numunesinin ayrıştırılmış C1s pikleri.....	160
Şekil 4.52. 4 Hafta yaşlandırılmış PG numunesinin ayrıştırılmış C1s pikleri	161
Şekil 4.53. 4 Hafta yaşlandırılmış PL numunesinin ayrıştırılmış C1s pikleri.....	161
Şekil 4.54. İkinci grup vulkanizatların SEM mikrografları	164
Şekil 4.55. Antioksidanların 11,36 mg/mL derişim için %DPPH giderme aktiviteleri	166
Şekil 4.56. Gallik asitin antioksidan olarak koruma mekanizması.....	168
Şekil 4.58. Lawsone'un önerilen antioksidan olarak koruma mekanizması.....	169



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Lateks bileşimi	8
Tablo 1.2. Kauçuk zincirindeki bağlar ve bağların enerjileri.....	10
Tablo 1.3. Bazı kauçuk türlerinin mineral yağlar ile uyumluluğu.....	16
Tablo 1.4. Farklı tip kauçuklarda bozunma yöntemleri	58
Tablo 3.1. Birinci grup kauçuk hamur formülasyonları.....	90
Tablo 3.2. İkinci grup kauçuk hamur formülasyonları	91
Tablo 4.1. Birinci grup hamurların önemli reolojik özellikleri	116
Tablo 4.2. CV-Ref ve CV-H3 vulkanizatlarının karakteristik sıcaklıkları	127
Tablo 4.3. EV-Ref ve EV-H3 vulkanizatlarının karakteristik sıcaklıkları.....	129
Tablo 4.4. Hazırlanan formülasyonlar için yaşlanmamış vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları.....	130
Tablo 4.5. Vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları.....	131
Tablo 4.6. Tüm hamurların önemli reolojik özellikleri	132
Tablo 4.7. İkinci grup hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları.....	135
Tablo 4.8. İkinci grup vulkanizatların azotlu ortamda ısıl bozunma sıcaklıkları.....	142
Tablo 4.9. İkinci grup vulkanizatların oksijenli ortamda ısıl bozunma sıcaklıkları.....	142
Tablo 4.10. Vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası izotermal gerilim-gevşeme değerleri.....	146
Tablo 4.11. Tüm vulkanizatlar için yaşlanmamış ve yaşlanmış durumlardaki T_{10} ve T_{20} servis sıcaklıkları ve çaprazbağ yoğunlukları	149
Tablo 4.12. Vulkanizatların XPS spektrumunda C1s bölgesinde C-C bağına ait pik şiddetleri	163
Tablo 4.13. Vulkanizatların XPS spektrumunda gözlenen O1s bölgesinde C=O bağına ait pik şiddetleri	163
Tablo 4.14. Tüm antioksidanlı çözeltilerin 30 dakika karanlıkta bekletilmesi ile ölçülen absorban değerleri	165

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

G'	: Depo modülü, (kPa)
α	: Çapraz bağlanma derecesi
κ	: Sıcaklık katsayısı
λ	: Gerinim değeri
σ	: Gerilim (MPa)
ΔH_c	: Isıl geçişler arasındaki entalpi değişimi, (J/mol)
ML	: Minimum tork değeri, (dNm)
MH	: Maksimum tork değeri, (dNm)
t_{30}	: %30 çaprazbağlanmanın gerçekleştiği vulkanizasyon süresi (dk)
t_{90}	: Maksimum tork değerinin %90'ına ulaştığı zaman (dak.)
t_{s2}	: Ön vulkanizasyon (scorch) zamanı (dak.)
$\tan \delta$	: Sönümleme faktörü
T_c	: Çaprazbağlanma sıcaklığı, (°C)
T_g	: Camı geçiş sıcaklığı, (°C)
T_m	: Erime sıcaklığı, (°C)
R	: İdeal gaz sabiti, (J/molK)
$X_{fiziksel}$	: Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu, (kmol/m ³)
$X_{kimyasal}$	: Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu, (kmol/m ³)
X_{toplam}	: Toplam çaprazbağ yoğunluğu, (kmol/m ³)
V_e	: Çaprazbağ yoğunluğu, (mol/m ³)

Kısaltmalar

ACM	: Polyacrylic Rubber (Poliakrilik Kauçuk)
ANM	: Acrylic Acid Alkylester (Akrilik Ester Akrilonitril Kopolimeri)
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği)
AU	: Polyester Urethanes (Poliüretan Polyester)
BHT	: Butil Hidroksi Toluen
BIIR	: Bromobutyl Rubber (Bromobütül Kauçuk)
BR	: Butadiene Rubber (Polibütadien Kauçuk)
CIIR	: Chlorobutyl Rubber (Klorobütül Kauçuk)
CM	: Chloropolyethylene (Kloropolietilen)
CO/ECO	: Epichlorohydrin Rubber (Epiklorohidrin Kauçuk)
CR	: Polychloroprene Rubber (Polikloropren Kauçuğu)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)
CM	: Chloropolyethylene (Klorlanmış Polietilen)
CSM	: Chlorosulfonated Polyethylene (Klorosülfonlanmış Polietilen)

CV	: Conventional Vulcanization (Konvansiyonel Vulkanizasyon)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EACM	: Ethylene Acrylic Elastomers (Etilen-Akrilat Kauçuğu)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (Etilen Propilen Dien Kopolimer)
EPM	: Ethylene Propylene Rubber (Etilen Propilen Kauçuk)
EU	: Urethane Rubber (Poliüretan Eter)
EV	: Efficient Vulcanization (Etkin Vulkanizasyon)
EVM	: Ethylene Vinyl Acetate Rubber (Vinilasetat Etilen Kauçuğu)
FKM	: Fluorocarbon Rubber (Flor Kauçuk)
FPM	: Fluoride Rubber (Florlanmış Hidrokarbon Kauçuk)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrometresi)
FVMQ	: Fluorosilicone Rubber (Floro Vinil Metil Silikon Kauçuk)
HAF	: High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
HNBR	: Hydrogenated Nitrile Rubber (Hidrojene Nitril Kauçuk)
IIR	: Butyl Rubber (Bütıl Kauçuk)
IR	: Polyisoprene Rubber (Sentetik Poliisopren Kauçuğu)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
MDR	: Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometre)
MFQ	: Fluoro Silicone Rubbers (Florosilikon Kauçuk)
MVQ	: Methyl Vinyl Silicone Rubber (Metil Vinil Silikon Kauçuk)
MPVQ	: Vinyl Phenyl Methyl Silicone Rubber (Metil Fenil Vinil Silikon Kauçuk)
MQ	: Methyl Silicone (Metil Silikon Kauçuk)
NBR	: Nitrile Butadiene Rubber (Akrilonitril Bütadien Kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
OT, EOT	: Polysulfide Rubber (Polisülfid Kauçuk, Tiyokol)
phr	: Part Per Hundred Rubber (Yüz kısım kauçuk başına)
PMQ	: Phenyl Methyl Silicone Rubber (Fenil Metil Silikon Kauçuk)
PVMQ	: Phenyl Vinyl Methyl Silicone Rubber (Fenil Vinil Metil Silikon Kauçuk)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuğu)
SEV	: Semi Efficient Vulcanization (Yarı Etkin Vulkanizasyon)
SIR	: Standard Indonesia Rubber (Standart Endonezya Kauçuğu)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuk)
TMQ	: Poli-1,2-Dihidro-2,2,4-Trimetil Kinolin
TMTD	: Tetrametil Tiuram Disülfid
TNP	: Tri (nonilfenil) fosfit
TSSR	: Temperature Scanning Stress Relaxation (Sıcaklık Taramalı Stres Gevşeme Ölçümü)
VMQ	: Vinyl Methyl Silicone Rubber (Vinil Metil Silikon Kauçuk)
ZnO	: Çinko oksit
6PPD	: N-(1,3-Dimetilbütıl)- N'-fenil-p-fenilendiamin

KAUÇUK HAMURLARINDA ALTERNATİF ANTİOKSİDAN: KİNA

ÖZET

Doğal kauçuk (NR), üstün mekanik ve dinamik özellikleri, yapışma kabiliyeti ve uyumluluğu gibi olumlu yönleri ile endüstride çok yaygın kullanım alanı bulan bir hammaddedir. Bununla birlikte NR, yüksek doymamışlığı nedeni ile çevresel koşullara, oksijen ve ozon etkisinde yaşlanmaya karşı oldukça dayanıksızdır. NR esaslı malzemelerin kullanım ömrünü uzatmak için halen en yaygın yöntem hamur bileşiminde çeşitli koruyuculara yer verilmesidir. Bu katkıların tamamı sentetik yapıdadırlar ve üretimleri sırasında çevreye zararlı etkileri söz konusudur. Bu tez çalışmasında, NR esaslı kauçuk hamurlarında doğal ve alternatif bir antioksidan olarak kına, iki aşamada ve çok yönlü olarak değerlendirilmiştir. Birinci aşamada doğrudan kınanın, etkin ve konvansiyonel kükürtlü vulkanizasyon sistemlerinde kullanımı durumundaki etkinliği incelenmiştir. İkinci aşamada ise benzer bir değerlendirme, yarı etkin kükürt vulkanizasyonu ile hazırlanan doğal kauçuk vulkanizatlarında, hem kına, hem de kınanın aktif bileşenleri (lawsone ve gallik asit) için yapılmıştır. Her iki aşamada da antioksidan etkinliği, doğal kauçuk için yaygın bir antioksidan olarak kullanılan 2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (TMQ) ile kıyaslanmıştır. Alternatif antioksidan olarak değerlendirilen kınanın TMQ'ya yapısal olarak benzerliği tez çalışmasına esin kaynağı olmuştur.

TMQ, kına ve kına bileşenleri ile hazırlanan kauçuk hamurları reolojik, fiziksel, mekanik, dinamik, termal ve gerilim-gevşeme özellikleri açısından değerlendirilmiştir. Özellikler, termo-oksidatif yaşlanma öncesi ve sonrası karşılaştırılmıştır. Yaşlanma sırasında malzeme yapısında gerçekleşen değişimler, yaşlanma süresine de bağlı olarak yapısal analiz teknikleri ile değerlendirilmiş, antioksidan tipleri ile de ilişkilendirilerek yaşlanma mekanizmaları aydınlatılmıştır. Tüm değerlendirmeler sonrasında kınanın, doğal kauçuğun özellikle kısa ve orta dönem yaşlanmasının engellenmesinde başarılı şekilde kullanılabilecek doğal ve alternatif bir antioksidan olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Alternatif Antioksidan, Doğal Kauçuk, Gallik Asit, Kına, Lawsone.

AN ALTERNATIVE ANTIOXIDANT FOR RUBBER COMPOUNDS: HENNA

ABSTRACT

Natural rubber (NR) is a widely used industrial raw material thanks to its superior mechanical and dynamic properties, adhesion behavior and compatibility. However, its highly unsaturated structure makes NR poor against aging in the presence of oxygen and ozone. Using various stabilizers in NR compounds is still the most common method to increase life-time of the vulcanizates. Almost all of these additives have synthetic and they may cause environmental hazards, particularly in their production period. In this thesis, henna has been investigated as an alternative natural antioxidant for NR based rubber compounds. In the first stage of the study, efficiency of henna was evaluated in the cases of efficient and conventional sulphur curing systems of NR. In the second stage, similar evaluation was performed for both henna and its main active components (lawsone and gallic acid) for semi-efficient vulcanization system. In both stages, antioxidant activity of natural additives was compared to that of 2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ), which has been the most preferred stabilizer for NR. Indeed, structural similarity of henna and TMQ provided the inspiration for this study.

Rubber compounds prepared with TMQ, henna and henna's main components were tested from the point of rheological, physical, mechanical, dynamic, thermal and stress-relaxation properties. Comparison was done for original and aged vulcanizates. Changes in the properties due to thermo-oxidative aging were investigated for short and long-term aging periods by using comprehensive structural analysis. Aging mechanisms were clarified for different antioxidant types. Considering all the results obtained, henna has been found to be successful on preventing short and medium-term thermo-oxidative aging of natural rubber as an alternative natural antioxidant.

Keywords: Alternative Antioxidant, Natural Rubber, Gallic Acid, Henna, Lawsone.

GİRİŞ

Doğal kauçuk (NR), çok sayıda üstün özelliği nedeniyle kauçuk endüstrisinde en çok tercih edilen hammaddeler arasındadır. Ana zincirde bolca bulunan çift bağlar, verimli ve geniş bir aralıkta tasarlanabilen vulkanizat özelliklerine olanak tanırken, malzemelerin oksijen ve azot ortamındaki dayanımının düşmesine de sebep olmaktadır. NR esaslı malzemelerin kullanım ömrünü uzatmak için halen en yaygın yöntem hamur bileşiminde çeşitli koruyuculara yer verilmesidir. Bu koruyucuların temel etkisi, oksidatif yaşlanma sırasında malzeme yapısında oluşan radikalleri çeşitli mekanizmalarla yok ederek malzeme üzerindeki olumsuz etkilerinin engellenmesidir.

Doğal kauçuğun yaşlanmaya karşı korunmasında kullanılan sentetik antioksidanlar arasında en iyi bilineni 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolindir (TMQ). Bununla birlikte, çevresel kısıtlamalar nedeni ile diğer birçok sentetik antioksidanın olduğu gibi TMQ'nun da üretimi özellikle gelişmiş ülkede sınırlandırılmıştır; son dönemde neredeyse tamamı Çin'den tedarik edilmektedir. Bu durum hem ekonomik anlamda, hem de sürdürülebilir kaliteyi sağlamak açısından kullanıcılar açısından sorun ve tehdit oluşturmaktadır. İçinde bulunduğumuz pandemi sürecinde ilave tedarik sorunları ile karşılaşıldığı da bilinmektedir. Bu ve benzeri nedenlerle tüm endüstri dallarında olduğu gibi kauçuk endüstrisinde de kullanılan hammaddelerin doğal alternatiflerine yönelik arayış hız kazanmıştır. NR için alternatif antioksidan arayışı hem akademik, hem de endüstriyel düzeyde büyük ilgi görmektedir. Endüstriye doğal, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bir antioksidan kazandırma fikri, tezin özgün yönlerindendir. Daha önce metallerde korozyonu engellemeye yönelik çalışmalarda başarı sağlayan kına, ilk defa bu tez çalışmasında kauçuk hamurlarında yeni bir antioksidan olarak denenmiştir.

Bu tez kapsamında, kauçuklarda yaşlanma olayının mekanizması, karakterizasyonu ve yaşlanmanın önlenmesinde kullanılan antioksidan türlerinin yanı sıra literatürde farklı uygulamalarda adı geçen doğal antioksidanlar özetlenmeye çalışılmış, bu alandaki akademik ve endüstriyel farkındalığın arttırılması hedeflenmiştir.

Yenilenebilir ve doğal kaynaklı hammaddelerin kullanımının yaygınlaşmasının, kauçuk sektörüne ticari ve çevresel problemlerinin çözümü anlamında önemli katkılar yapabileceği düşünülmektedir. Bu amaçlarla başlatılan tez çalışmasında, doğal kauçukta yaşlanma süreci, pişirici sistemlerin ve antioksidanların etkisi iki kısımda incelenmiştir. Birinci kısımda, doğal bir antioksidan olarak “kına” ele alınmış, iki farklı kükürtlü pişirme sistemi (etkin ve konvansiyonel) uygulanması durumunda doğal kauçuğun yaşlanma davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu kısımda, kauçuk vulkanizatlar 70°C’de termo-oksidatif olarak yaşlandırılmıştır. İkinci kısımda ise tek bir pişirici sistem (Semi-EV) seçilmiş, hem kınanın, hem de kınanın aktif bileşenleri olan lawsone ve gallik asidin koruyucu olarak etkinlikleri incelenmiştir. Bu kısımda yaşlandırma sıcaklığı, kauçuklar için zorlu koşulları temsil etmek üzere 100°C olarak seçilmiştir.

Birinci bölümde kauçuk hamuru bileşenlerinden, hamur hazırlama prosesinden, deneysel çalışmada kullanılan ekipmanlardan, kauçukların yaşlanma sürecinden, yaşlanma sorunu için kullanılan antioksidanların koruma mekanizmalarından bahsedilmiş, hem sentetik, hem de doğal antioksidanlar hakkında temel bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde kauçuk malzemelerde yaşlanmanın takibi için kullanılan yöntemler, alternatif doğal antioksidanlar, kınanın metallerde inhibitör olarak kullanıldığı çalışmaların derlendiği güncel literatür özeti verilmiştir. Üçüncü bölümde deneysel çalışmada kullanılan malzemeler, hamur hazırlama ve uygulanan karakterizasyon adımları detaylandırılmıştır. Dördüncü bölümde tez kapsamında deneysel çalışma sonucu elde edilen bulgular aşamalı ve sistematik bir yolla, birbirleri ile ilişkilendirilerek değerlendirilmiştir. Beşinci bölümde ise son olarak tüm bulgular derlenip, önemli görülen noktalar tekrar vurgulanmıştır.

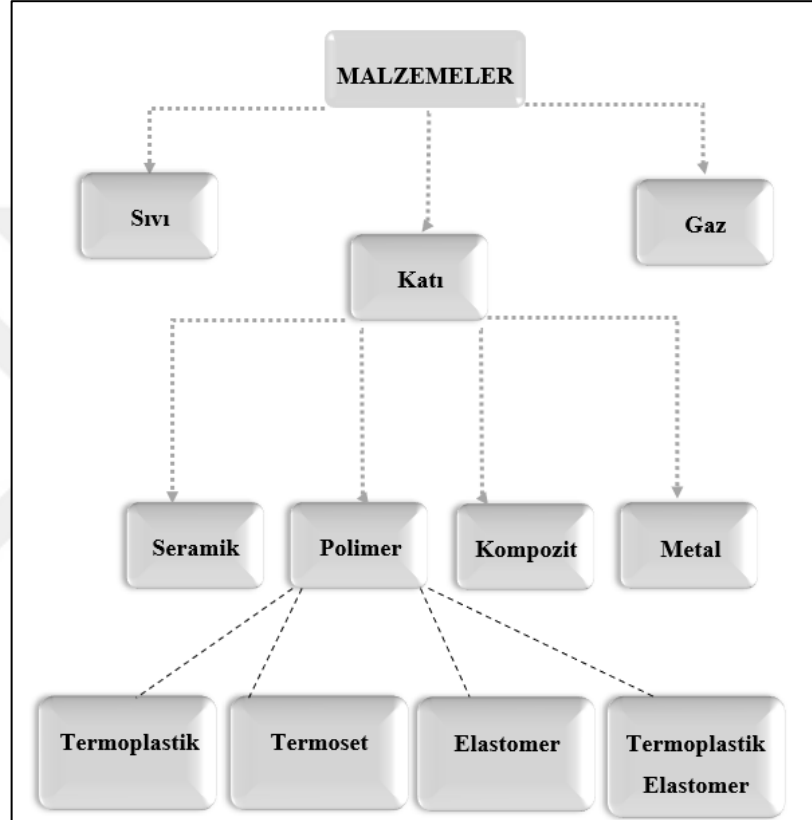
1. TEORİK KISIM

Bu bölümde, tez çalışmasında ana matris olarak kullanılan doğal kauçuk (NR) ve diğer kauçuk türleri hakkında genel bilgi verilmiştir. Ayrıca kauçuk hamurunda kullanılan bileşenler ile hamur hazırlamada ve vulkanizatların karakterizasyonunda kullanılan cihazlarla ilgili temel bilgiler sunulmuştur. Tez çalışmasında önemli bir yere sahip olan “kauçuk malzemelerde yaşlanma ve yaşlanmanın takibi” ile “yaşlanma önleyici sistemler” de bu bölümde detaylı şekilde ele alınmıştır.

Malzemeler en genel şekilde katı, sıvı ve gaz olarak ayrılmaktadır. Mühendislikte en çok kullanılan malzemeler Şekil 1.1’de sunulduğu gibi metal, seramik, polimer ve kompozit şeklinde sınıflandırılmaktadır. Küçük ve basit bir kimyasal birimin çok kez tekrarlamaıyla oluşan polimerler, latince poli (çok) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuştur [1,2]. Polimerler, monomerlerin polimerizasyon reaksiyonları ile birbirine bağlanması ile oluşmuş; yüksek molekül ağırlıklı ve uzun zincir yapılı makromoleküllerdir [3]. Selüloz, ipek, doğal kauçuk gibi polimerler doğada doğal olarak bulunurken; polietilen, polyester, naylon gibi polimerler, petrol esaslı maddelerdir ve yapay olarak elde edilmektedirler [1,4].

Bir polimer türü olan kauçuklar, birçok endüstriyel üründe önemli parçaları oluşturan polimerik malzemelerdir [5]. Çapraz bağlandıktan sonra “elastomer” olarak adlandırılırlar. American Society for Testing and Materials (ASTM) D1566:1993 standardında, çekme kuvveti ile boyu en az iki katına uzayan ve bu uzamayı sağlayan kuvvetin ortadan kaldırılmasıyla hemen eski (orijinal) boyuna dönen polimerik malzemeler olarak tanımlanırlar [6]. Malzemenin neredeyse eski boyutuna geri dönmesi, elastomerlerin esnek zincir yapısından kaynaklanmaktadır. Elastomerin tanımı ile ilgili başka bir ifadede ise “düşük sıcaklıklarda cama benzer sertlik gösteren, yüksek sıcaklıklarda akışkan özellikler göstermeyen seyrek çapraz bağlanmış yani vulkanize olmuş polimerlerdir” denilmektedir [7]. Tüm kauçuk malzemeler çapraz bağlandıktan sonra elastomer haline dönüşürken; tüm elastomerler kauçuk esaslı

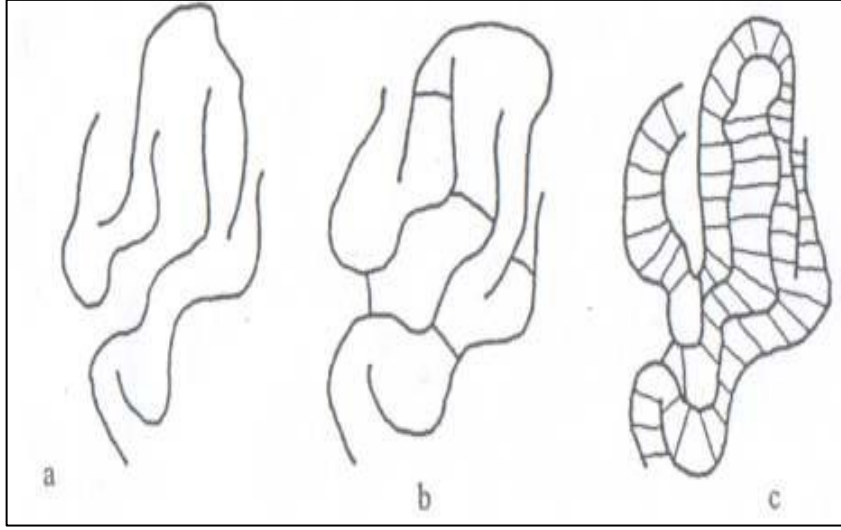
değildirler [1,6]. Elastomerler, dinlenme durumundayken (yük uygulanmadığı durum) yumak formunda ve rastgele zincir konformasyonundadır [8]. Bir kuvvet etkisindeyken yumaklar açılır ve elastik şekil değişimi sergilenir [9]. Termoplastik polimerler, ısıtıldığı zaman yumuşar ve akabilir; soğutulduğunda ise sertleşir ve tekrar şekillendirilebilir. Termoset polimerler ise ısıtıldığında yumuşamaz, bir kez şekil verildikten sonra bu şekilleri sabit kalır [4].



Şekil 1.1. Malzemelerin sınıflandırması

Elastomerlerin sahip olduğu seyrek çaprazbağlar, molekül zincirlerini sabit bir konumda tutar. Bu sebeple, ham kauçuklardan farklı olarak deforme edici etkilere daha dayanıklıdır. Şekil 1.2’de verildiği gibi, elastomerler, çaprazbağ yoğunluğu bakımından termoplastikler ve termosetler arasında yer alır [10,11].

Polimerlerin kauçuksu davranış sergileyebilmesi için, camı geçiş sıcaklığının düşük ve amorf yapıda (gelişigüzel yerleşme) olması gerekir. Ayrıca polimer zincirlerinin kolay hareket edebilmesi için moleküller arası çekim kuvvetlerinin çok kuvvetli olmaması gerekmektedir.



Şekil 1.2. (a) Termoplastikler: çaprazbağ yok (b) Elastomerler : seyrek çaprazbağlı (c) Termosetler: sık çaprazbağlı [10]

Elastomerlerin yapısındaki çaprazbağlar, esnekliğin tersinir olmasını sağlar. Doğal kauçuk vulkanizatları, elastomer özelliktedir. Amorf yapıdadırlar ve camsı geçiş sıcaklıkları -70°C civarındadır. Uygulanan gerilme ile zincirler, kuvvet doğrultusunda yönlenir ve bir miktar kristallebilir. Kristalin yapının artmasıyla moleküller birbirine daha sıkı şekilde yerleştikleri için moleküller arasındaki çekim kuvvetleri artar; böylece uzamaya karşı direnç de artar [1,12].

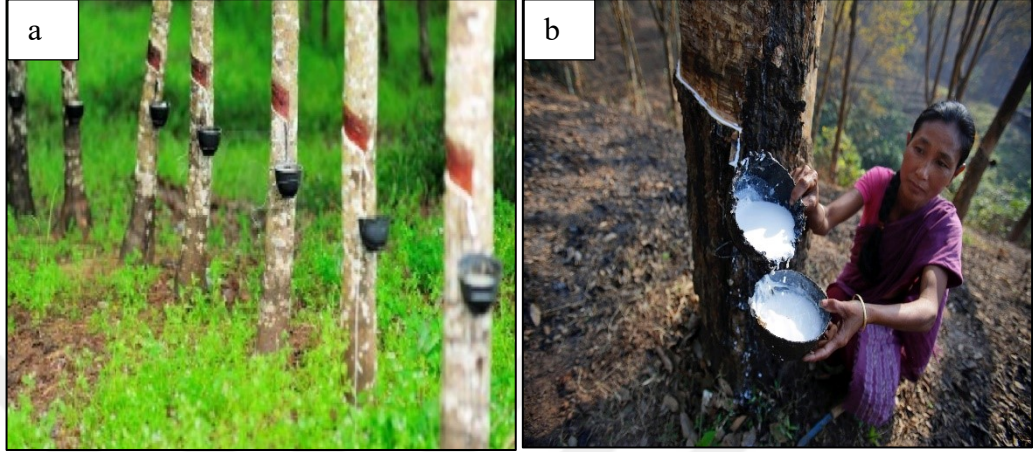
Kauçuk malzemeler, oda sıcaklığında amorf yapıda ve ortam sıcaklığından daha düşük camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip, çapraz bağlanmamış fakat çapraz bağlanabilme özelliğine sahip, seyrek çapraz bağlanabilerek elastomer haline dönüşebilen polimerlerdir [11].

Vulkanizasyon işlemi ile gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonu sonucunda kauçuğun kimyasal yapısı değişmektedir. Vulkanizasyon sonucunda oluşan vulkanizattaki elastik özellikler kalıcıdır. Vulkanizasyon öncesinde, çapraz bağlanmamış yapıda plastik özellikler daha baskınken; vulkanizasyon sonrasında, çaprazbağlı yapıda elastik özellikler hakimdir [7].

1.1. Kauçuğun Tarihçesi

Kristof Kolomb, Amerika kıtasına gerçekleştirdiği seyahat sırasında Haiti adasındaki yerlilerin ağaçtan elde ettikleri elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptığını

görmüştür. Buradaki yerliler tarafından bu ağaca “caa-o-chu (ağlayan ağaç)” denilmektedir [13]. Bunun sebebi, doğal kauçuk üretiminin Şekil 1.3'te sunulduğu gibi *Hevea Brasiliensis* ağacının yarılarak çıkan sütümsü sıvıdan (latex) elde edilmesidir.



Şekil 1.3. (a) *Hevea Brasiliensis* ağacının yarılması ve (b) ağaçtan latex toplama işlemi

Doğal kauçuk, çok daha önce keşfedilmesine rağmen ancak 19. Yüzyılda araştırmacıların çalışmalarına konu olmuştur. Vulkanizasyonun keşfine kadar sınırlı sayıda kullanım alanı bulan doğal kauçuk, Charles Goodyear'ın 1840 yılında tesadüfen vulkanizasyonu keşfinden sonra hayatımızda önemli bir yer almıştır. Isı ve basınç altında vulkanize olan kauçukta, pişmemiş haldeyken var olan soğukta sertleşme ve sıcakta yapışkan hale gelme gibi sorunlar ortadan kalkmıştır. Çok daha yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılabilir hale gelmiştir. Kauçuk molekülleri arasında kimyasal ve fiziksel çapraz bağlanma ile oluşan 3 boyutlu yapı, malzemeye önemli özellikler kazandırmaktadır [9,13,14]. 1888'de İngiltere'de ilk havalı lastiğin üretilmesiyle bisiklet çağı ve sonrasında ise otomobil çağı başlamıştır. Devamında artan kauçuk talebini karşılamak için birçok tesis kurulmuş ve I. ve II. Dünya savaşlarında doğal kauçuk plantasyonlarının ambargo altına alınması sebebiyle de sentetik kauçuk üretim çalışmaları artmıştır [15,16]. Son on yılda dahi kauçuk üretim kapasitesi, yıllık ortalama %16 oranında artmıştır [17].

1.2. Kauçuk Türleri

Kauçuklar, elde ediliş yöntemine göre doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılmaktadır. ASTM D1418'e göre elastomerler, M, N, O, R, Q, T, U, ve Z şeklinde sınıflandırılmaktadır [1].

M – Polimetilen tipi doymamış zincir içeren kauçuklar (EPM, EPDM, ACM, CM, CSM, FKM)

N – Polimer zincirinde azot içeren fakat oksijen veya fosfor içermeyen kauçuklar (NBR)

O – Polimer zincirinde oksijen içeren kauçuklar (CO/ECO)

Q – Polimer zincirinde silikon ve oksijen içeren kauçuklar (MQ, FVMQ)

R – Polimer zincirinde doymamış hidrokarbon zinciri içeren kauçuk kauçuklar (NR, SBR, BR, NBR, IIR, CR)

T – Polimer zincirinde kükürt içeren kauçuk (OT, EOT)

U – Polimer zincirinde karbon, oksijen ve azot içeren kauçuk (EU, AU)

Z – Polimer zincirinde fosfor ve azot içeren kauçuk

İçerdiği tekrarlanan monomer birimlerine göre ve ihtiva ettiği elementlere göre sınıflandırmanın yanı sıra kauçuk tiplerini tanımlayan bazı özel kısaltmalar da mevcuttur. Bunlara örnek olarak OE-SBR (oil extended styrene-butadiene rubber), L-SBR (styrene-butadiene rubber produced by polymerization in solution), H-NBR (hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber), CIIR (chlorinated isobutene-isoprene rubber) verilebilir [14].

1.2.1. Doğal kauçuk

Kauçuk esaslı malzemelerde kullanılan en önemli hammadde doğal kauçuktur (NR). Doğal kauçuğun yenilenebilir kaynaklardan ve doğal yollarla elde edilişi, mekanik ve

fiziksel özelliklerinin üstünlüğü her zaman sentetik kauçuklara göre daha fazla ilgi görmesine neden olmuştur [8].

Doğal kauçuk (NR), Euphorbiacea, Compositea, Moracea ve Apocynacea familyası gibi birçok bitkisel kaynaktan enzimatik prosesler ile elde edilebilmektedir. NR eldesi için Dandelion (karahindiba), Poinsettia (Atatürkçiçeği), Guayule (Meksika çalısı) gibi birçok bitkisel kaynak denenmesine rağmen; endüstriyel boyutta sadece Euphorbiacea familyasından olan Hevea Brasiliensis ağacı kullanılmaktadır. Bu ağaç türü, Güneydoğu Asya (Malezya, Hindistan, Çin, Sri Lanka, Vietnam), Batı Afrika (Nijerya, Kamboçya) ve Güney Amerika'nın kuzeyi (Brezilya, Guatemala) gibi sıcak ve nemli bölgelerde yetişmektedir [14,18].

Hevea Brasiliensis ağacının 30° açıyla özel bıçaklarla yarılma işlemi ile başlayan NR üretim süreci, lateksin hidrostatik basınç etkisiyle kendiliğinden toplama kaplarına akmasıyla devam etmektedir. Doğal lateks, su içinde kauçuk partiküllerinin disperse olduğu kolloid bir sistemdir. Kauçuk partikül boyutları 0,05 ile 3 µm aralığında olup lateks bileşimi Tablo 1.1'de sunulmuştur [14,19].

Ağaçtan elde edilen latekse; koagülasyon, su uzaklaştırma, kurutma, temizleme, harmanlama ve kararlı hale getirme gibi bir takım işlemler uygulanarak kullanıma hazır hale getirilir [16].

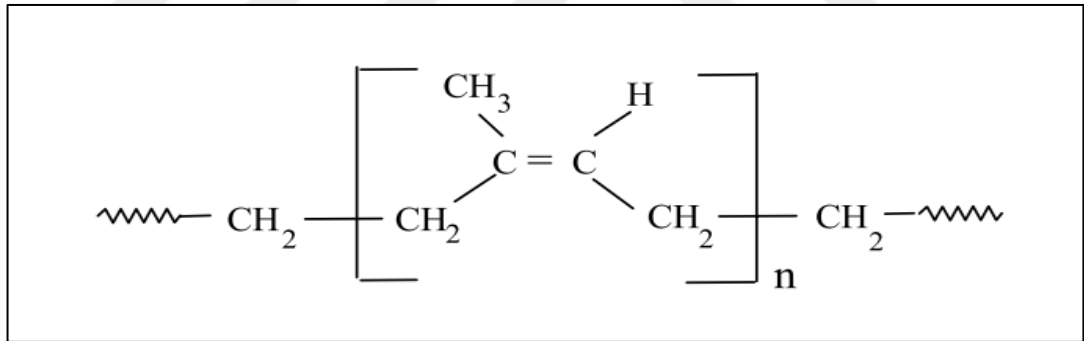
Tablo 1.1. Lateks bileşimi [14]

Bileşen	Miktar (%)
Kauçuk	30-40
Protein	1-1,5
Reçine	1,5-3,0
Mineral	0,7-0,9
Karbonhidrat	0,8-1,0
Su	55-60

Elde edilme aşamaları Şekil 1.4'te sunulan doğal kauçuk, yapısında %99,9'dan fazla cis-1,4-poliizopren (Şekil 1.5) ihtiva etmektedir.



Şekil 1.4. Doğal Kauçuğun üretim aşamaları



Şekil 1.5. Poli-cis-1,4-poliizopren'in kimyasal yapısı [14]

Doğal kauçuk; esneklik, yırtılma direnci, yapışma kabiliyeti, düşük ısı biriktirme eğilimi, yüksek dayanım ve yenilenebilir oluşu gibi özellikleri sebebiyle çok tercih edilen bir kauçuk türüdür. Otomotiv, medikal gibi sektörlerin yanı sıra; hortumlar, konveyör bantları, dayanıklı yük taşıyıcılar, şok veya titreşim sönümleyici parçalar, mesnetler, spor malzemeleri gibi birçok endüstriyel ürünün hammaddesidir [16,19].

NR'nin toplam tüketiminin %42'sini araç lastiği sektörü ve titreşim sönümleme uygulamaları oluşturmaktadır [20]. Moleküler ağırlığı 200.000-400.000 civarında olan NR, 3.000-5.000 izopren birimi ve her tekrarlanan biriminde bir çift bağ içermektedir.

NR'nin yapısındaki çift bağlar çeşitli vulkanizasyon sistemleri ile çapraz bağlanmaya yatkın olmasını sağlarken; kauçuk malzemelerin ısı ve oksidatif yaşlanmaya dayanıksız olmasına sebep olmaktadır [21,22]. Yapıdaki çift bağlar, bağlı olduğu metil grubu sayesinde oldukça aktiftir [7].

Kauçuk malzemelerin özellikle oksidasyon veya ozon sebebiyle bozunmasını engellemek veya yavaşlatmak önemli bir sorun olarak karşımıza çıkmaktadır [23,24]. NR'nin yapısında bolca bulunan çift bağlar ve aktif alilik hidrojen atomları kauçuğu yaşlanmaya karşı zayıf kılar; bu özellik, zamanla kauçuk zincirlerinde kırılmalara ve zincir üzerinde oksijen içeren yapıların oluşmasına sebep olmaktadır [14]. Doğal kauçuk vulkanizatlarında yaşlanma, yapıdaki çaprazbağların ve/veya ana zincirdeki kauçuk bağlarının yıkılması şeklinde gerçekleşmektedir. NR vulkanizatlarında kükürt çaprazbağları kauçuk ana zincirindeki bağlara göre daha zayıftır. Ortamda oksijen olmaması durumunda çaprazbağların bozunması daha kolaydır. Doğal kauçuk yapısında oluşabilecek bağlar ve bağ enerjileri Tablo 1.2'de sunulmuştur [25].

Tablo 1.2. Kauçuk zincirindeki bağlar ve bağların enerjileri [25]

Bağ Türü	Bağ Enerjisi (kJ/mol)
C-S-C	284,7
C-S ₂ -C	267,9
C-S _x -C	<267,9
C-C	332
C=C	611

Doğal kauçuk genel olarak yetiştirildiği yere göre isimlendirilir; Standart Malezya Kauçuğu (SMR), Standart Endonezya Kauçuğu (SIR), Standart Tayland Kauçuğu (STR), Standart Hindistan Kauçuğu (ISNR), Standart Sri Lanka Kauçuğu (SLR), Standart Singapur Kauçuğu (SSR) ve Standart Papua Yeni Gine Kauçuğu (PNGCR) vb. [1].

1.2.2. Sentetik kauçuklar

Sentetik kauçuklar, 1900'lü yıllarda üretilmeye başlanmıştır. İlk sentetik kauçuk Almanya'da Bayer Laboratuvarında F. Holman tarafından üretilerek patenti alınmıştır. Akabinde tamamen sentetik kauçuktan otomobil lastiği üretilmiş ve bu nedenle sentetik kauçuk üretimi de hızla artmıştır [7].

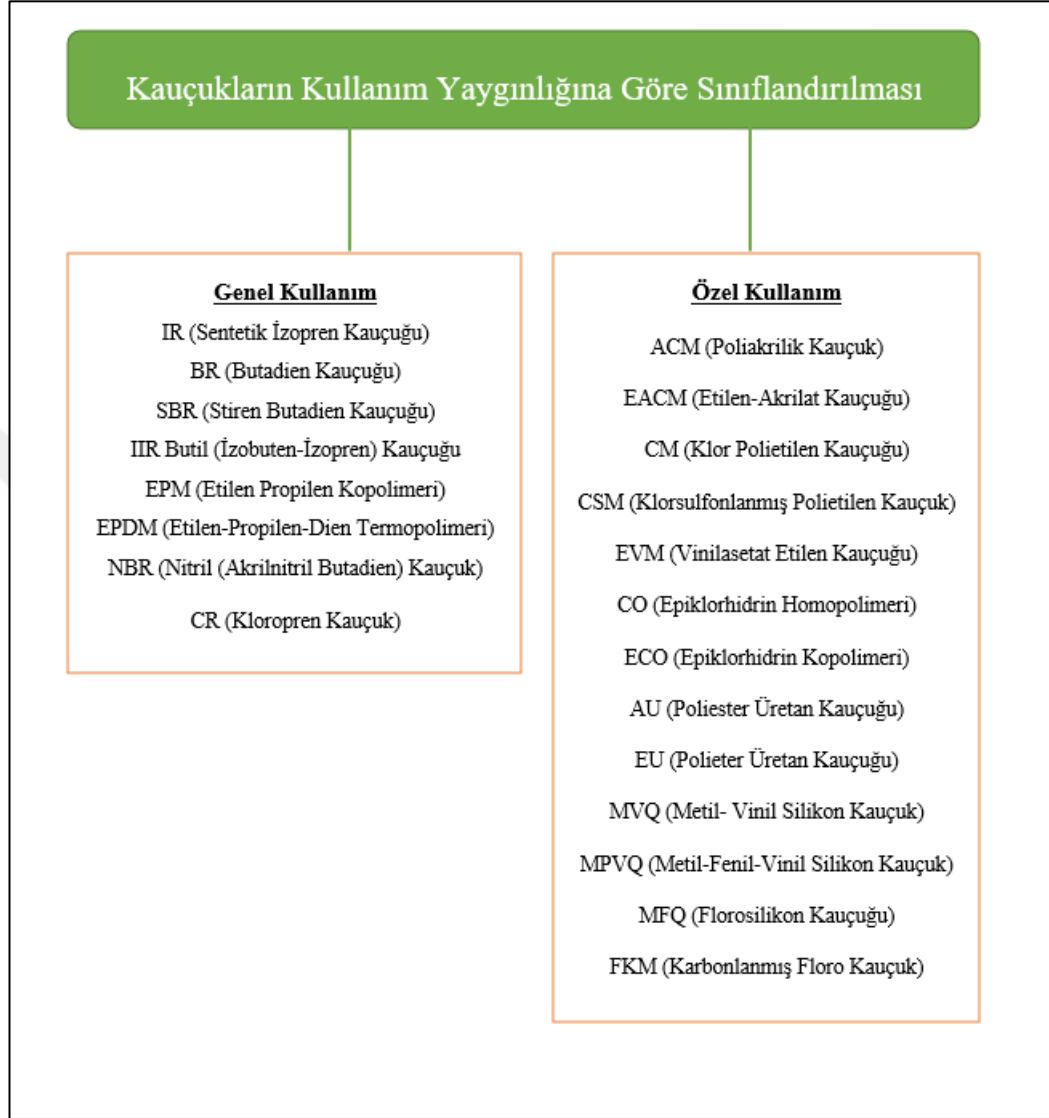
2. Dünya Savaşı'nda, Japonların Güney Doğu Asya'yı işgal etmelerinden sonra doğal kauçuk temininde güçlük yaşayan Amerika, sentetik kauçuk araştırmalarına yönelmiş ve bu alanda önemli gelişmelere imza atmıştır. Sentetik kauçuklar, üretilecek malzemeden beklenen özelliklere göre seçilir. Genellikle çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. Emülsiyon polimerizasyonu, geniş molekül ağırlığı dağılımı ve daha iyi işlenebilirlik sağlarken, çözelti polimerizasyonu ile daha dar molekül ağırlığı dağılımı ve daha iyi fiziksel özellikler elde edilebilir [16]. Sentetik kauçuklar, kullanım yaygınlığına göre Şekil 1.6'daki gibi sınıflandırılmaktadır [11].

İlk üretilen sentetik kauçuk polibütadiendir (Bütadien kauçuk, BR). Hemen sonrasında stiren-bütadien kauçuk (SBR), devamında da kloropren (Neopren, CR), bütıl kauçuk (IIR) ve nitril kauçuk (NBR) üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan sentetik kauçukların arasında, bunların dışında kloro ve bromo bütıl kauçuk (CIIR, BIIR), etilen-propilen-dien kauçuk (EPDM), silikon kauçuk (MQ) ve doğal kauçuğun sentetik izomeri olan poliizopren (IR) yer almaktadır [14].

1.3. Kauçuk Hamurundaki Diğer Bileşenler

Doğal ve sentetik kauçuklara, bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi amacıyla çeşitli maddeler katılmaktadır. Örneğin, kauçuğun mekanik dayanımını arttırmak amacıyla karbon siyahı ya da çok ince öğütülmüş silika gibi dolgu maddeleri, dolguların kauçuk matriste dağılımını iyileştirmek için plastikleştirici ve yumuşatıcılar (mineral yağlar, yağ asitleri ve reçineler), vulkanizasyonu sağlamak için kükürt, peroksit ya da diğer çapraz bağlayıcılar, vulkanizasyon reaksiyonunu hızlandırmak için hızlandırıcılar (merkaptobenzotiyazol vb.), yükseltgenme önleyici olarak da çeşitli amin ve fenol türevleri içeren kimyasallar katılmaktadır [1]. Kauçuk hamurlarında da diğer polimerik malzemelerde olduğu gibi

sentetik katkıların bio-bazlı/yenilenebilir ve çevre dostu alternatifleri ile değiştirilmesine yönelik çalışmalar hızla devam etmektedir [26].



Şekil 1.6. Sentetik kauçukların sınıflandırması [11]

1.3.1. Dolgu maddeleri

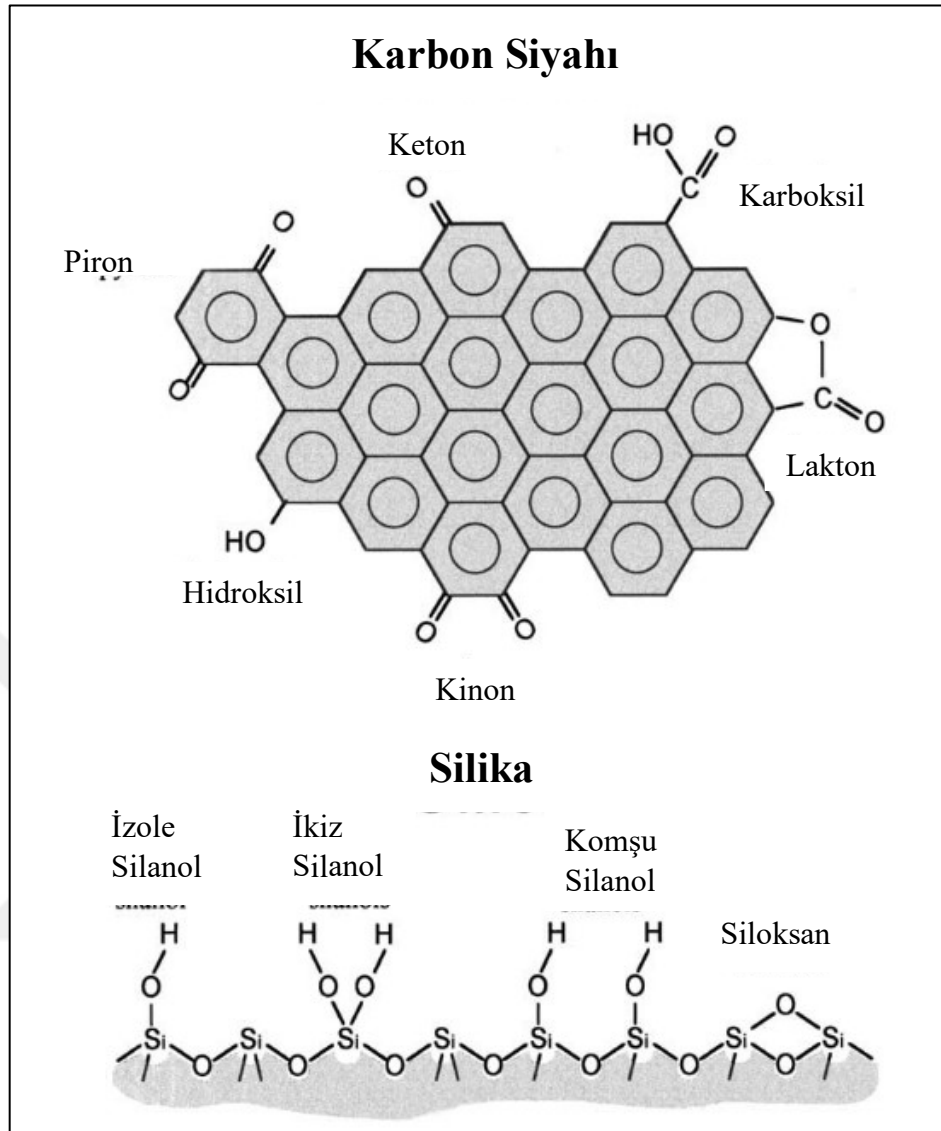
Kauçuk malzemelerin üretimi sırasında hamur karışımına dolgu maddelerinin eklenmesi, hem mekanik özellikleri iyileştirmek hem de son ürünün maliyetini azaltmak açısından oldukça önemlidir [24]. Kauçuk hamurlarında genellikle güçlendirici (takviye edici) etkisi olan dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Bunlar katı formda ve küçük toz tanecikleri halinde kauçuk hamuruna eklenen, kauçuk zincirleri ile etkileşime girerek malzemeyi güçlendiren ve işlenmesini kolaylaştıran maddelerdir

[7]. Bazı dolgu malzemeleri, asidik veya alkali yapıları sebebiyle çaprazbağ oluşum hızında da etkilidir [27].

Petrol kökenli, inert ve kararlı bir malzeme olan karbon siyahı (Carbon Black, CB), kauçuk hamurlarında en yaygın kullanılan dolgu maddesidir [24]. Doğalgaz veya ham petrolün kimyasal olarak bozundurulması yoluyla üretilen karbon siyahı, %90-95 oranında elementel karbondan (hidrojen ve oksijen ile birlikte) oluşmaktadır [27]. Karbon siyahı, 1900'lü yıllarda otomotiv lastiği hamurunda kullanılmaya başlanmış ve bu sayede lastiğin kullanım ömrü uzatılmıştır. Mürekkep ve adsorban üretimi gibi alanlarda da kullanılan karbon siyahının en çok tüketildiği alan kauçuk malzeme üretimidir. Yapısı Şekil 1.7'de verilen karbon siyahı, 100-800 Å büyüklüğe sahip küre şeklindeki taneciklerin kolloidal olarak birleşmesiyle oluşan kümelerdir [11].

Karbon siyahı, silika (SiO_2), kalsiyum karbonat (CaCO_3), talk, kil gibi dolgu maddeleri; takviye edici özelliği, renk vermesi ve maliyeti gibi özelliklere bakılarak kauçuk hamuru reçetesine katılır. Dolgu maddelerinin tane boyutlarının küçük olması dolayısıyla yüksek yüzey alanına sahip olmaları sayesinde kauçuk molekülü ile dolgu malzemesinin fonksiyonel grupları arasındaki etkileşimin fazla olması kauçuk malzemelerin dayanımını belirgin şekilde artırır [24,28]. Tüm olumlu özelliklerinin yanı sıra karbon siyahı, üretimi sırasında yüksek enerji tüketimi ve yüksek CO_2 emisyonuna neden olmaktadır. Gerek bu nedenlerle, gerekse de doğal atıkların birikimini önlemek ve bu atıkları faydalı hale getirmek için karbon karasının yerine doğal kökenli alternatif dolgu maddelerinin kullanımı ilgi çekici bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Nişasta, pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu, bambu ve kil nanopartikülleri gibi doğal kökenli maddelerin kauçuk ve termoplastiklerde dolgu maddesi olarak kullanımı değerlendirilmiştir [24,30,31]. Poompradub ve arkadaşları, nanopartikül yapıları kalsiyum karbonatı gallik asit ile modifiye ederek kauçuk hamurlarına eklemiş, dolgu ve antioksidan olarak etkinliğini incelemişlerdir [28]. Bu çalışmada başarılı sonuçlar alınmış, kauçuk hamuru hazırlama sürecinde enerji tasarrufu ve böylelikle maliyet düşüşü sağlanmıştır.



Şekil 1.7. Karbon siyahı ve silikanın yüzey kimyası [29]

Karaağaç tarafından yapılan bir çalışmada ise antep fıstığı kabuklarının NR/SBR bazlı konveyör bant hamurlarında dolgu maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmış ve artan dolgu miktarıyla vulkanizatların aşınma direncinin önemli ölçüde arttığı belirtilmiştir [32]. Alternatif ve doğal kökenli dolgu maddesi olarak nişastanın kullanımına literatürde yaygın olarak değinilmiştir [33–38]. Jang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çevre dostu, yenilenebilir ve bitki kaynaklı bir madde olan nişastanın NR hamurlarında karbon siyahı yerine kullanımını değerlendirmişlerdir [37]. Hidrofilik yapılı nişasta ile hidrofobik yapılı NR arasındaki ara yüzey etkileşimini arttırmak için nişasta, resorsinol-formaldehit (RF) ile modifiye edilmiştir. NR/RF/Nişasta karışımının kopma dayanımı 20 phr nişasta ilavesine kadar

sürekli artmıştır. 20 phr'ı geçen nişasta ilavelerinde dolgu-dolgu etkileşiminin artması nedeniyle mekanik özelliklerin kötüleştiği görülmüştür. Başka bir çalışmada ise Marcin ve arkadaşları, silanlanmış yulaf sapının doğal kauçuk biokompozitinde kullanımını incelemiş ve birçok farklı teknik kullanarak bu alternatif dolgunun, kompozitin mekanik-ısıl dayanımını arttırdığını ve yanma-yaşlanma direncini de geliştirdiğini incelemişlerdir [39].

1.3.2. Proses yağları

Proses yağları, kauçuk hamurlarına dolgu maddeleri ile birlikte katılan temel bileşenler arasındadır. Dolgu maddelerinin kauçuk matriste dağıtılmasını kolaylaştırarak hamur hazırlama maliyetini azaltırlar. Yağlar, kauçuk zincirleri arasına girip zincirlerin arasındaki kohezif kuvvetleri azaltarak birbirleri üzerinde daha kolay hareket etmesini sağlarlar. Kauçuk hamurlarına yağların katılmasıyla kopma dayanımı ve sertlik düşerken kopmada uzama ve esneklik artmaktadır [40]. Temel görevleri hamur hazırlamanın kolaylaştırılması olan yağlar, ayrıca aşağıda sayılan amaçlarla da kullanılırlar;

- Polimer ve dolgu maddelerini ıslatarak, sürtünmeyi ve bundan kaynaklı aşınmayı azaltır,
- Hamur viskozitesini azaltarak enerji tasarrufu sağlanır,
- Hamur içinde bulunan bileşenlerin dağılımını kolaylaştırır ve homojenliği artırır,
- Hamurun yapışkanlığını ve akışkanlığını artırır,
- Karıştırma sırasında sıcaklık artışını azaltarak ön pişmeyi (scorch) önler.

Proses yağları; petrol kökenli *mineral yağlar* (Parafinik, Naftenik, Aromatik), doğal yağlar ve sentetik yağlar olmak üzere 3 gruba ayrılırlar. Kauçuk hamurlarında en çok mineral yağlar kullanılmaktadır. Ana matris olan kauçuk ile uyumuna (Tablo 1.3) bakarak mineral yağ gruplarından uygun tip seçilir ve hamur bileşimine eklenir [7,40,41]. Doğal yağlar ise bitkisel ve hayvansal kökenli yağlar olup mineral yağlara göre daha pahalıdırlar. Yüzey düzgünlüğünün önemli olduğu uygulamalarda pamuk yağı gibi doğal yağlar tercih edilmektedir. Sentetik yağlar, petrol kökenli olmayan ve sentetik olarak üretilen yağlardır. Göreceli olarak pahalıdırlar fakat mineral yağların kullanımını sınırlı olan kauçuk tiplerinde tercih edilirler.

Tablo 1.3. Bazı kauçuk türlerinin mineral yağlar ile uyumluluğu [19]

Kauçuk Türü	Parafinik Yağ	Naftanik Yağ	Aromatik Yağ
NR	Çok iyi	Orta	Orta
SBR	Orta	İyi	Çok iyi
BR	Çok iyi	İyi	Kötü
NBR	Kötü	Orta	Çok iyi
EPDM	Çok iyi	İyi	İyi

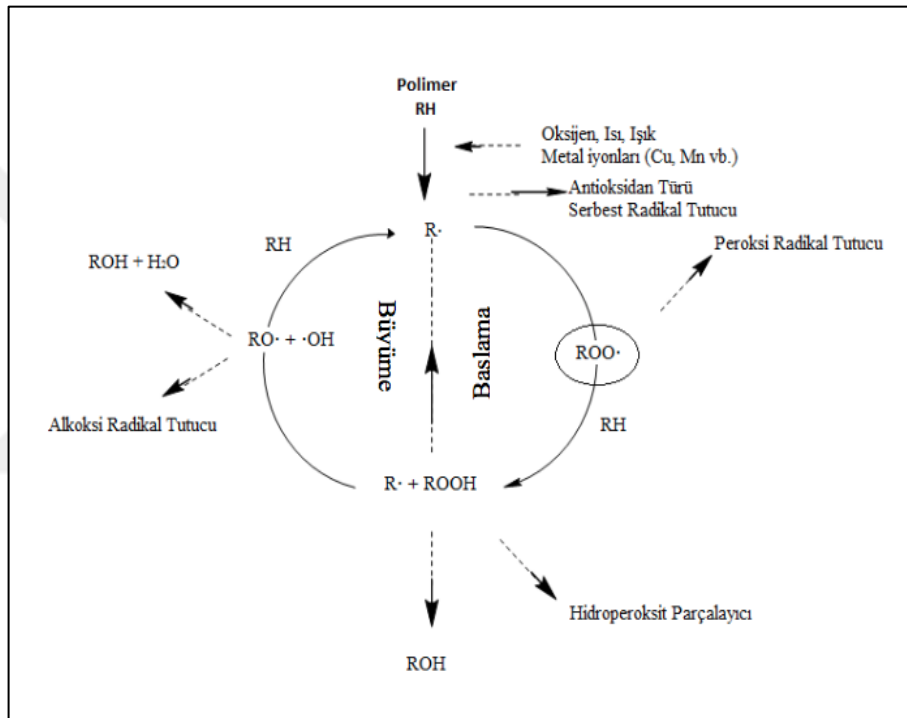
1.3.3. Yaşlanma önleyiciler ve koruyucular

1920’li yıllarda araç lastikleri, oksijen etkisiyle hızla bozularak sadece 5000 km kullanılabilirdi. Lastik ve diğer kauçuk malzemelerin kullanım ömrünün artırılması konusu, o yıllardan beri üzerinde çalışılan bir konudur. Günümüze kadar yüzlerce antioksidan ve antiozonant geliştirilmiştir [42].

Tüm polimerik malzemeler, kullanımları (servis ömrü) sırasında çok sayıda etki altında (oksijen, ozon, ısı, ışık, mekanik yük gibi) bozunma eğilimindedir [19]. Kauçuk malzemelerin kullanımları sırasında en çok maruz kaldıkları etki ısınmadır. Önemli bir bozucu etki olan ısı, malzemelere (lastik gibi) uygulanan sürekli yük ile veya çalıştığı ortamın yüksek sıcaklıkta olması nedeniyle söz konusudur. Sürekli ısıya maruz kalma, kauçukta termo-oksidatif bozunmaya ve ardından malzemenin birçok özelliğinde (mekanik ve fiziksel özellikler gibi) düşüşe sebep olmaktadır [43].

Şekil 1.8’de hidrokarbon zincirlerinden oluşan bir polimerin oksijen, ısı ve ışık etkisi ile bozunma mekanizması özetlenmiştir. Diğer polimerlerde olduğu gibi doğal kauçukta da degradasyon, oksijen varlığında daha hızlı gerçekleşmektedir. Isı, ışık, mekanik etkiler gibi çeşitli nedenlerle polimer zincirinden (RH) kopan hidrojen atomu (H) radikalik zincirlerin ($R\bullet$) oluşumunu tetikler. Bu zincirler, havadaki oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikaline ($ROO\bullet$) dönüşür. Peroksi radikalleri, polimerin diğer zincirlerinden hidrojen atomu koparma yeteneğine sahip ve daha kararsız türlerdir; oksidasyon reaksiyonunun hızla ilerlemesine neden olurlar. Bozunma süreci sonucunda, polimer zincirleri kısalır ya da bazı durumlarda zincirler istenmeyen düzeyde büyüyebilir ve hatta çaprazbağ yoğunluğu da artabilir [27,44]. Özellikle kimyasal yapısında doymamış çift bağlar bulunan NR, SBR, BR gibi kauçuk türleri yukarıda sayılan çevresel faktörler etkisinde O_2 saldırısına karşı zayıftır ve kolayca

bozunma reaksiyonlarına girmektedirler [28,43]. Bu bozunma sonrasında malzemenin fiziksel ve mekanik özelliklerinde zayıflama ile yüzey görünümünde bozulma meydana gelmektedir. Bu sebeple, elastomer yapıları malzemelerin bozunmasını yavaşlatarak malzemenin yaşlanmaya karşı direncini ve böylece kullanım süresini artırmak amacıyla UV (Ultraviyole, UV) emiciler, antioksidan ve antiozonantların kullanımı en yaygın yöntemdir. Bu amaçla kullanılan mevcut ticari ürünlerin yanı sıra alternatif ürünlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara da literatürde rastlanmaktadır [5,17,22,23,29,44–48,49–51].



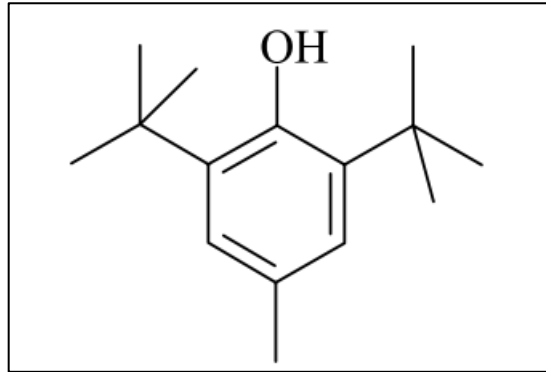
Şekil 1.8. Polimerik malzemelerin oksijen, ısı ve ışık etkisiyle bozulması [8]

Degradasyonu azaltıcı ve yapının kararlılığını koruyucu ajanların kullanımında korunacak yapı ile uyumluluğu, reaksiyonun ilerlemesiyle oluşacak ara yapıların zararlı olup olmadığı gibi konularda dikkatli olunması gerekmektedir. Oksijen, ozon, ısı gibi etkilerle bozulan malzemelerde kullanılan yaşlanma önleyiciler (antidegradantlar), ASTM-D 4676’da sınıflandırılmıştır [18]. Antidegradantlar, antioksidanlar ve antiozonantlar olmak üzere 2 temel gruba ayrılmaktadır. Kauçuk hamurlarına genellikle 1-4 phr oranında yaşlanma önleyici eklenmektedir [19].

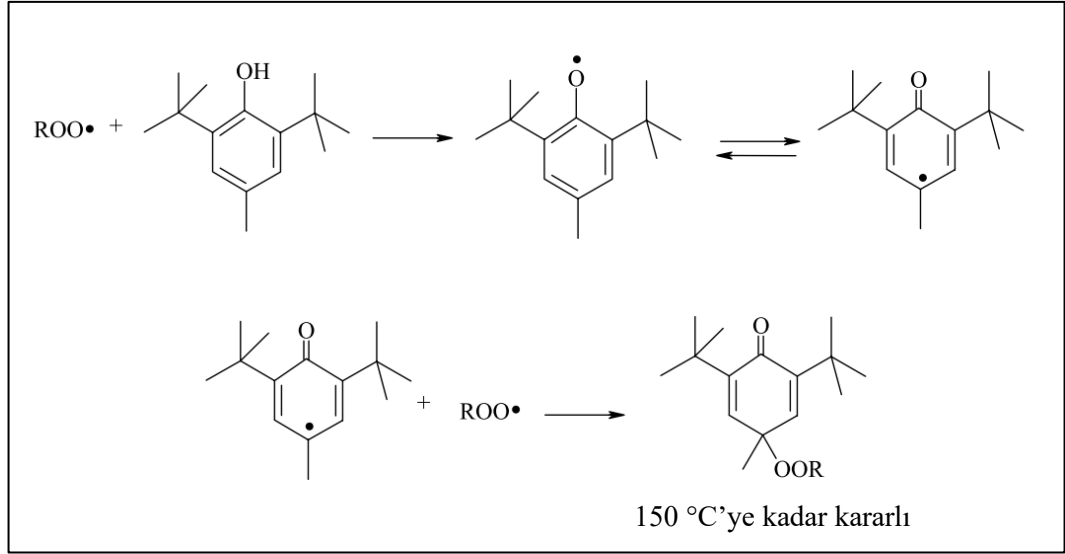
1.3.4. Antioksidanlar

Antioksidanlar, bozunma ile oluşacak radikalleri henüz kauçuk molekülü ile reaksiyona girmeden önce temizleyip yok eden maddelerdir [28]. Kauçuk malzemelerin termo-oksidatif yaşlanmasını önlemek için kullanılan sentetik antioksidanların bir kısmı (BHT: 2,6-di-t-butil-p-kresol ve BHA: 2-tert-Butyl-4-methoxyphenol gibi) toksik yapıda olup Avrupa Birliği REACH düzenlemelerine göre kullanımları yasaklanmıştır. İnsan vücuduna zararlı etkileri ve yarattığı çevresel sorunlar nedeniyle sentetik antioksidanların yerine aday olan doğal antioksidanlar, özellikle gıda ve ilaç uygulamalarında önem kazanmıştır [17]. Oyuncaklar, gıdalarla temas eden ürünler ve medikal vb. alanlarda kullanılan kauçuk malzemelerde, bazı vitaminler ve flavonoid yapılı doğal bileşikler antioksidan olarak kullanılmaktadır [45,51].

Kauçuk malzemelerin yaşlanmasını önlemede ticari olarak kullanılan antioksidanlar başlıca; fenolik, fosfit ve aromatik amin esaslı türler olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir [19]. Fenolik antioksidanlar, çok güçlü antioksidan etkisi olmamasına rağmen renk vermedikleri için beyaz ve açık renkli vulkanizatlarda tercih edilirler. Bu grupta monofenoller, bisfenoller, tiyobisfenoller, polifenoller ve hidrokinon türevleri yer alır. Bütillenmiş hidroksi toluen (2,6-di-t-butil-p-kresol, BHT) en yaygın kullanılan fenolik antioksidandır. Şekil 1.9’da BHT’nin kimyasal yapısı, Şekil 1.10’da ise bu antioksidanın koruma mekanizması ve kararlı rezonans yapıları görülmektedir.

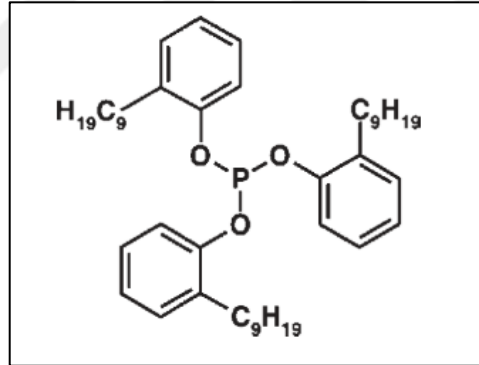


Şekil 1.9. BHT’nin kimyasal yapısı [42]



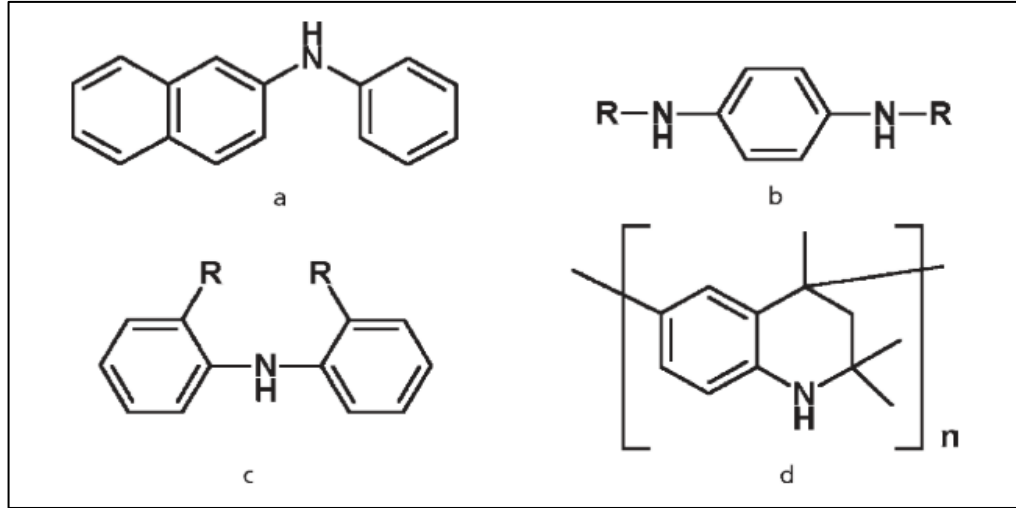
Şekil 1.10. BHT'nin koruma mekanizması ve rezonans yapıları [42,52]

Fosfitler de leke yapmayan antioksidanlar sınıfındadır. Bu sınıfın en iyi bilinen örneği Şekil 1.11'de kimyasal yapısı verilen tri-nonilfenil-fosfittir (TNP).

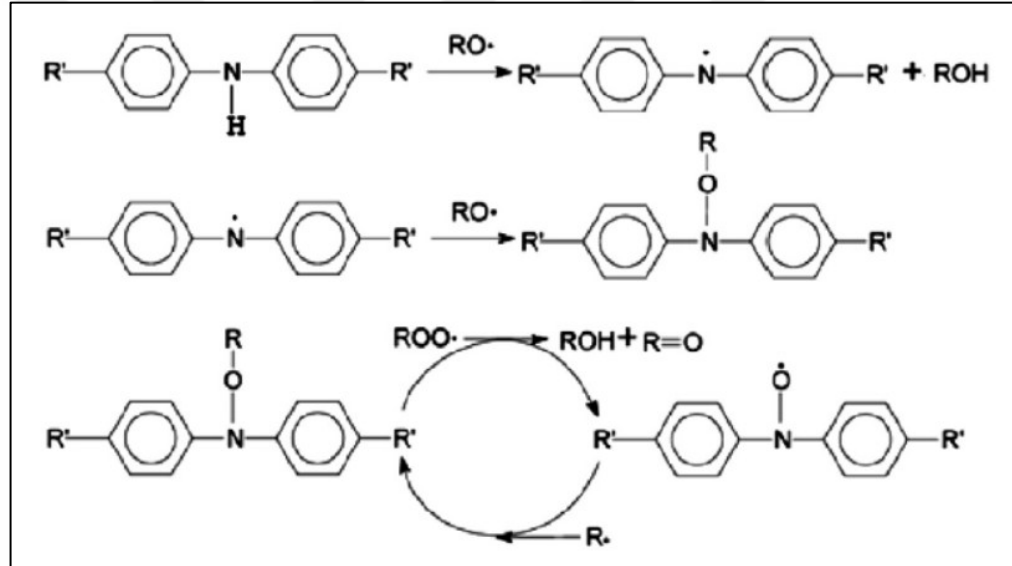


Şekil 1.11. TNP'nin (2,4,6-Tri Nitro Fenol) kimyasal yapısı

Amin bazlı antioksidanlar güçlü antioksidanlardır fakat kullanıldıkları kauçuk hamurlarında leke yaparlar (renk verirler). Bu gruba fenil naftilamin (PBNA), difenilamin, parafenilendiamin ve dihidrokinolin dahil edilebilir. PBNA, çok güçlü bir antioksidan olmasına karşın zehirli etkisi sebebiyle kullanılmamaktadır. Bu grupta ticari olarak en yaygın kullanılan aromatik amin bazlı antioksidan TMQ (2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline)'dur. Amin bazlı antioksidanların yapıları Şekil 1.12'de, muhtemel koruma mekanizmaları ise Şekil 1.13'te verilmiştir.



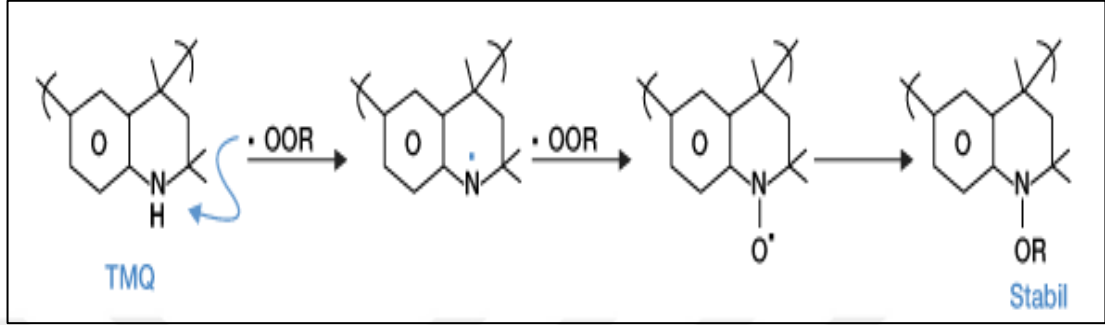
Şekil 1.12. Amin bazlı antioksidanlar: a) Fenil naftilamin, b) difenilamin, c) parafenilendiamin ve d) dihidrokinolin



Şekil 1.13. Difenil amin bazlı antioksidanların olası koruma mekanizmaları

TMQ (2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline), kauçuk karışımlarına 1-2 phr oranında eklendiğinde göreceli olarak yüksek sıcaklıklarda bile atmosferdeki oksijenden kaynaklanan bozunmayı önleyen güçlü bir antioksidandır. TMQ'nun yaşlanmayı önleme mekanizması ve kararlı haldeki nihai dönüşüm ürünü Şekil 1.14'te gösterilmiştir. Benzer mekanizmalar literatürde de yer almaktadır [42,53]. TMQ'nun kararlı yapı oluşturarak bozunmayı önlediği mekanizmalar incelendiğinde, kimyasal yapısındaki ikincil amin grubunun ($=N-H$) nitroksil formuna ($-NO$) dönüştüğünü ve bu yapının antioksidan etkisi olduğu görülmektedir. Amin bazlı antioksidanlar,

ortamdaki peroksi radikalleri sebebiyle oksitlenerek nitroksil radikallerine dönüşür ve böylece alkil radikallerini tutarak oto-oksidasyon prosesini hızlı şekilde durdururlar. Bu döngü, nitroksil radikallerinin yan reaksiyonlarla parçalanmasına kadar sürmektedir.



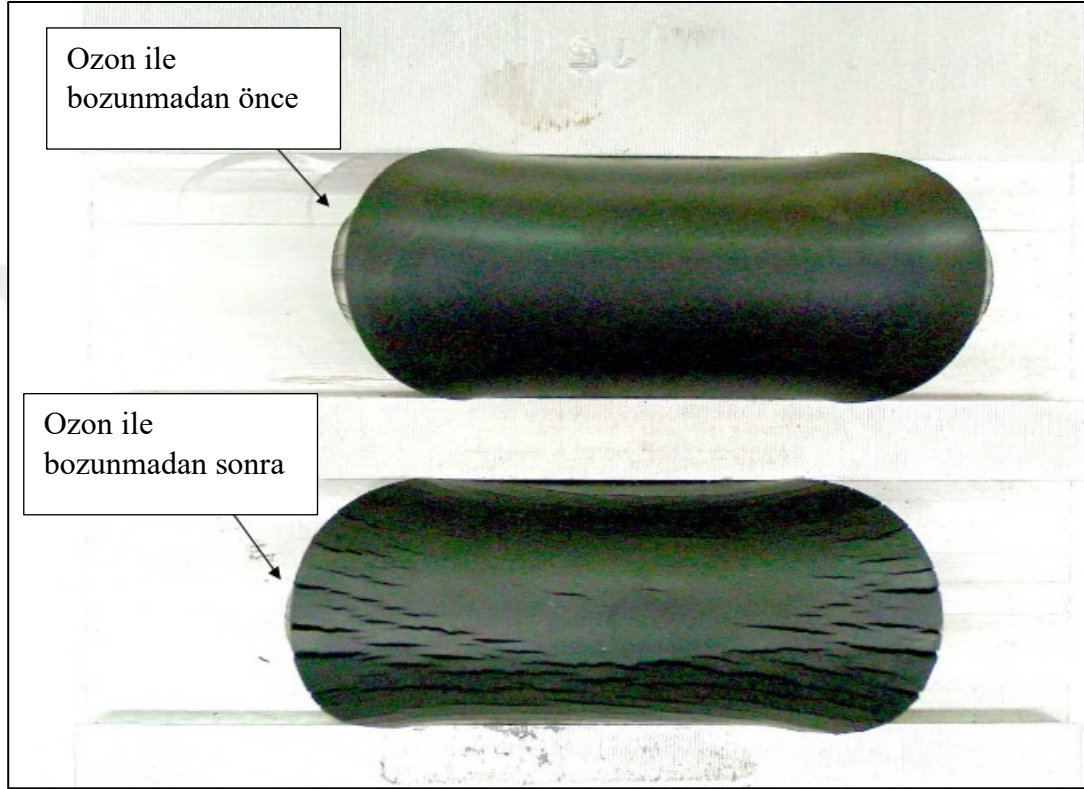
Şekil 1.14. TMQ'nun oksidasyona karşı koruma mekanizması [42,53]

Kauçuklarda yaşlanmanın önlenmesine yönelik araştırmalar incelendiğinde, birçok doğal kökenli malzemenin bu amaçla denendiği görülmektedir. Tez çalışmasının başında yapılan ön deneylerde, kınanın farklı pişirme sistemlerindeki koruyuculuğu araştırılmış ve etkinliği TMQ ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda kınanın TMQ'ya oldukça benzer antioksidan etki sergilediği, sentetik antioksidanlara alternatif, çevre dostu ve doğal bir antioksidan olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [46].

1.3.5. Antiozonantlar

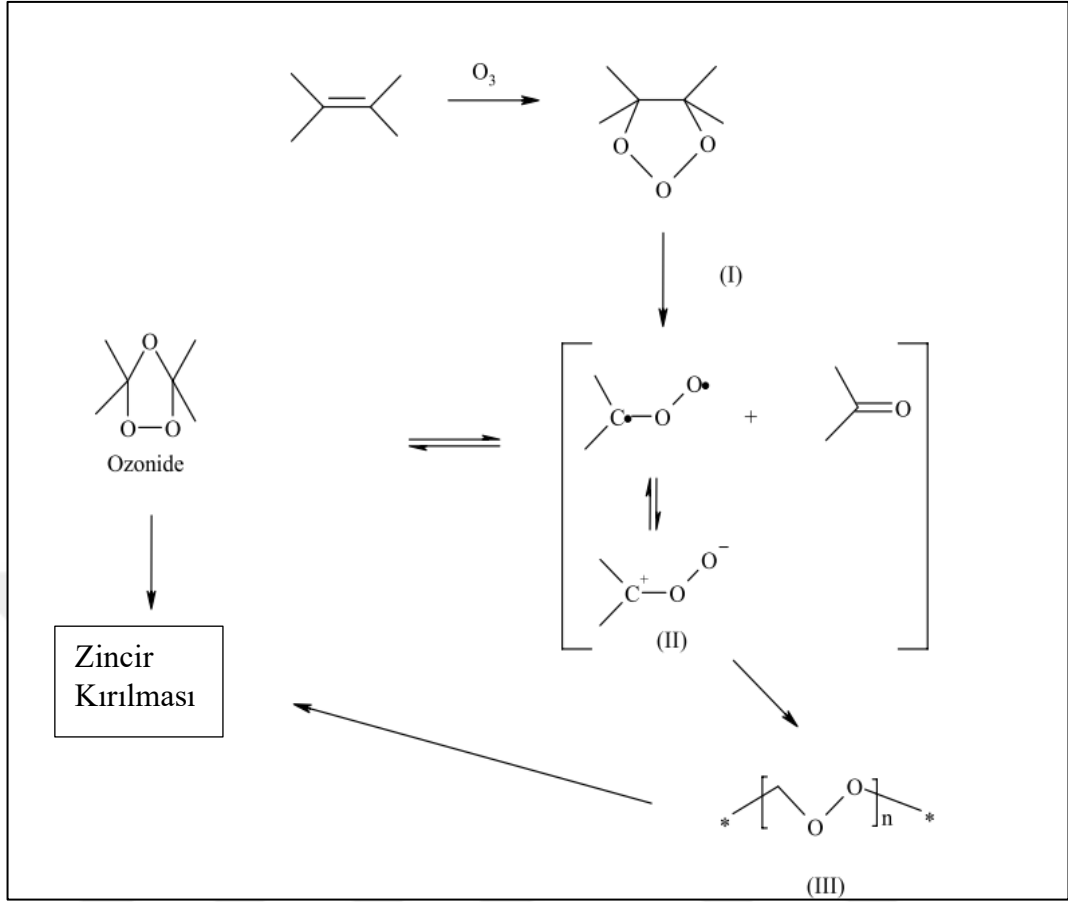
1950'li yılların ortasına kadar ozon etkisinde bozunmaya karşı sadece petrol esaslı vakslar kullanılmaktaydı. Vakslar, kauçuktaki düşük çözünürlükleri sebebiyle yavaşça yüzeye göç ederek yüzeyde ozonun geçişini engelleyen bir tabaka oluştururlar. 1954 yılında 3 kimyacı, dialkil-fenilen diamin ve alkil-aril-fenilen diamin türevlerinin vaksa eklenmesiyle ozon dayanımının arttığını gözlemlenmiştir [54]. Kauçuk malzemelerin statik koşullarda ozondan koruması için en iyi yol, 40°C altındaki sıcaklıklarda kullanılan malzemelerde parafinik wax, daha yüksek sıcaklıklarda çalışacak malzemeler için mikrokristalin vaksları kullanmaktır. Vakslar, statik koşullarda zamanla kauçuk malzeme yüzeyine göçerek yüzeyde ozon saldırısına karşı fiziksel bir bariyer oluştururlar. Dinamik koşullar altında çalışan malzemelerde ise sadece vaks kullanmak yeterli bir çözüm değildir.

Vakslar ve para-fenilendiamin (PPD) yapılı bileşenlerin bir arada kullanılması, ozona karşı korumada kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu iki koruyucunun birlikte kullanılmasının ozon dayanımına etkisi yüksektir [42]. Ozon, kauçuk malzemeleri çok hızlı bozar ve ozon ile bozunmanın etkisi, malzeme yüzeyinde Şekil 1.15'te olduğu gibi kolayca ve doğrudan gözlenir [55].



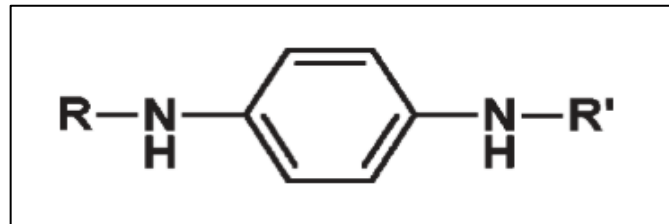
Şekil 1.15. Kauçuk malzemelerin yüzeyinde ozon etkisi [42]

Kauçuk malzemelerin ozon ile etkileşimi (ozon saldırısı), ortamdaki ozon miktarı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Kauçuk yüzeyinde, kauçuğun ozon ile reaksiyonu sonucu oksitlenmiş gümüş renkli film tabakası oluşur ve matlaşma gözlenir. Fakat ozon çatlakları kritik stres değerine ulaşmadıkça gözükmez. Kauçuk malzemelerde ozon ile bozunma mekanizması Şekil 1.16'da verilmiştir [42].



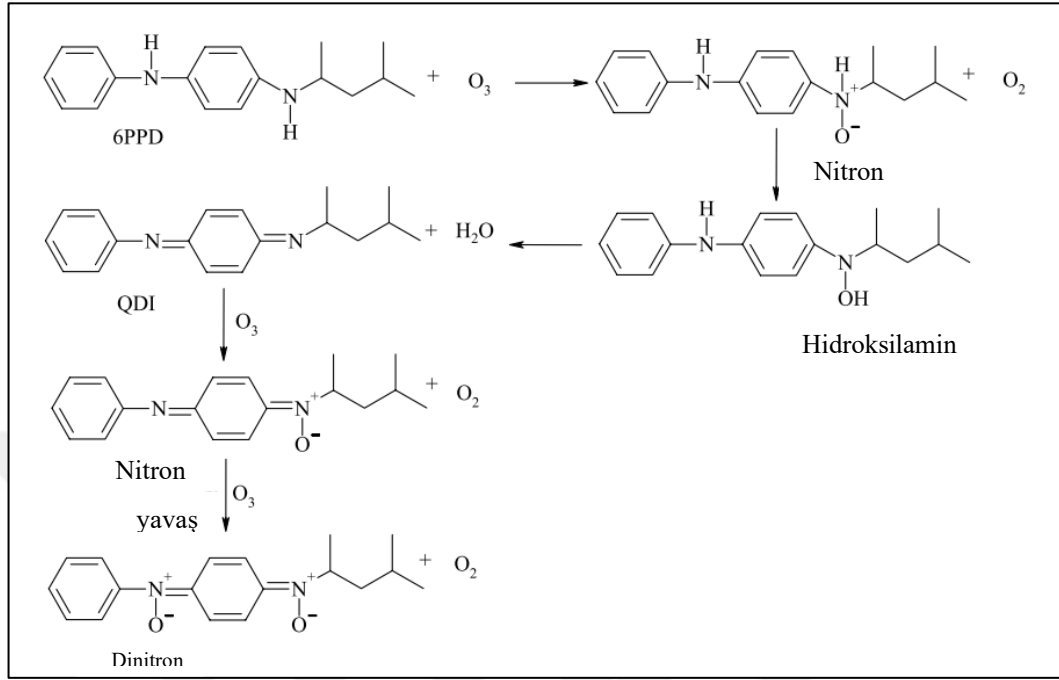
Şekil 1.16. Ozonun çift bağlara saldırarak gerçekleştirdiği bozunma mekanizması

Elektron verici grupları ($-CH_3$) içeren doymamış polimerler (doğal kauçuk gibi), ozon saldırısına karşı daha dayanıksızdır. Antiozonantların hamur bileşimine eklenmesiyle, kauçuğun ozona karşı direnci büyük oranda artmaktadır. Bu kimyasallar, yüzeye göçerek ozonun kauçuk ile temasını engelleme/geciktirme işlevini yerine getirmektedir. En yaygın kullanılan antiozonantlar para-fenilendiamin yapısına sahiptirler. Bu kimyasallar aynı zamanda antioksidan işlevi de görürler. Bununla birlikte, leke verici ve renklendirici özelliğe sahiptirler. Şekil 1.17’de parafenilendiaminlerin genel yapısı verilmiştir [19].



Şekil 1.17. Para-fenilendiaminlerin genel yapısı [19]

Alkil-aril-PPD grubundan olan 6PPD'nin (N-(1,3-Dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamin) ozonasyon mekanizması Şekil 1.18'de sunulmaktadır.



Şekil 1.18. Alkil-aril-PPD'lerin ozonasyon mekanizması [42]

Burada QDI, benzamin, N-(4-(1,3-dimetilbutil)imino)-2,5-sikloheksadien-1-iliden)'i göstermektedir.

1.3.6. Aktivatörler

Tipik bir kauçuk hamuru bileşiminde basit haliyle; kauçuk, kükürt, hızlandırıcılar, metal oksit ve yağ asidi yer almaktadır. Reçetede metal oksit ve yağ asidi birlikte, aktivatör sistem olarak nitelendirilmektedir [56]. Vulkanizasyon sürecini hızlandıran ve fiziksel özelliklere etki eden hızlandırıcı (akseleratör) adlı organik yapıli maddelerin aktivasyonunu sağlayan, böylece kükürt atomlarını kauçuk zincirine taşıyarak çapraz bağlanmayı hızlandırmalarını kolaylaştıran bu maddelere aktivatör denilmektedir. En yaygın kullanılan aktivatör sistemi, stearik asit ile birlikte aktif olan çinko oksittir (ZnO) [7]. Stearik asit, çinkoyu kauçuk matris içerisinde çözünür hale getirdiği için çinko oksit ile birlikte kullanılır. Alternatif olarak magnezyum oksit ve oleik asit çifti de aktivatör sistemi olarak kullanılabilir [16]. Kauçuk hamuru reçetelerinde kullanılan bir hızlandırıcı, çok düşük konsantrasyonlarda (0,5-2 phr) bile

eklendiğinde vulkanizasyon süresi azalmaktadır. Aktivatörler, hızlandırıcıların etkisini artıran maddeler olduğundan vulkanizasyon zamanını kısaltırken verimli vulkanizasyon sıcaklığını da düşürürler. Bu sayede vulkanizasyon sırasında kauçuk ana zincirinin bozunması ile sonuçlanan reaksiyonlar azalır ve çapraz bağlanma verimi artar [57].

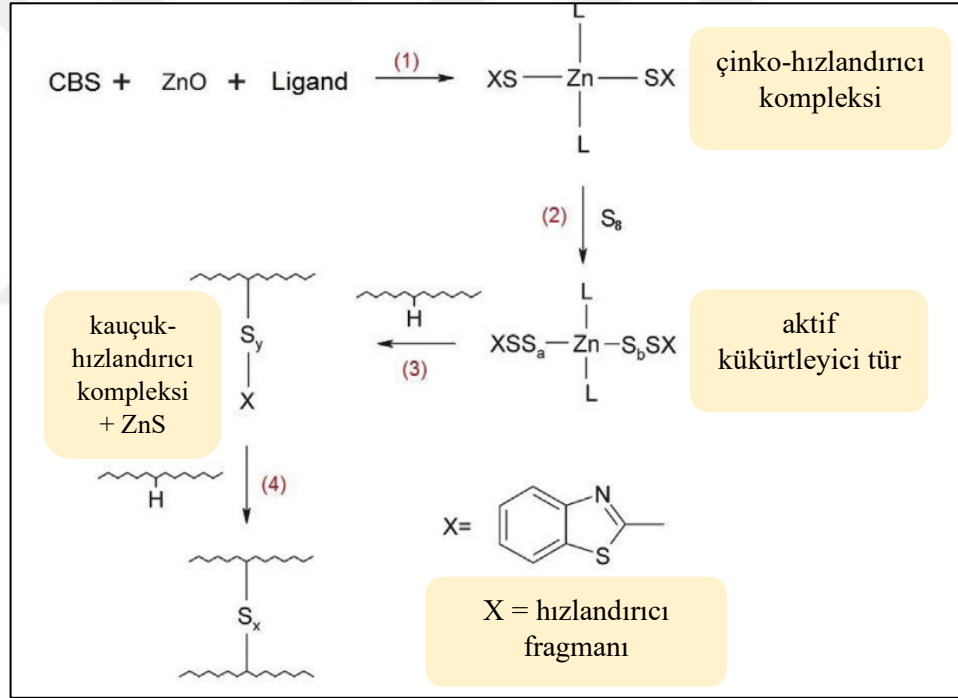
1.3.7. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, adından da anlaşılacağı gibi vulkanizasyon reaksiyonunun hızını ve verimini arttıran, böylece vulkanizat üzerine olumlu etkiler yapan maddeler olarak tanımlanmaktadır [7,16]. Hızlandırıcıların kullanılmadığı durumda vulkanizasyon işlemi çok yavaş olup saatler boyunca sürebilmektedir [56]. Hızlandırıcı kullanılmadan hazırlanan vulkanizatların fiziksel ve mekanik özellikleri çok düşük, yaşlanma direnci de zayıftır. Hızlandırıcı ve pişiricilerin bir arada kullanıldığı sistemlerde vulkanizasyon süresi ve sıcaklığı, dolayısıyla da son ürün maliyeti azalmaktadır [58]. Kauçuk hamurunda kükürt verici hızlandırıcılar kullanıldığında da vulkanizasyon gerçekleştirilebilmektedir [56].

Fonksiyonlarına göre hızlandırıcılar, birincil ve ikincil olmak üzere iki temel kategoriye ayrılabilir. Birincil hızlandırıcılar, merkaptobazlı thioazoller (MBT, MBTS) ve sulfenamid (CBS, TBBS, MBS, DCBS) yapılı hızlandırıcılardır. Genellikle 0,5-1,5 phr aralığında kullanılmaktadırlar [56]. Tek başlarına kullanıldıklarında göreceli olarak düşük çaprazbağ yoğunluğu verirler. İkincil hızlandırıcılar, hamur bileşiminde birincil hızlandırıcılarla birlikte ve daha az miktarda, genellikle ön pişme süresini ayarlamak için kullanılırlar. Guanidinler, tiuramlar, ditiyokarbamatlar, ditiyofosfatlar ikincil hızlandırıcılara örnektir [59].

Hızlandırıcıların aktivitesi, aktivatör kullanımı ile arttırılabilmektedir. Hamur hazırlamada hızlandırıcı kullanılması ile vulkanizasyon için gerekli kükürt miktarı azalır ve ortamdaki fazla kükürttten kaynaklı yan reaksiyonların gerçekleşme ihtimali azalır. Kullanılan hızlandırıcı türü ve miktarının değiştirilmesiyle kauçuğun çaprazbağ yapısı ve uzunluğu kontrol edilebilir. Bu sayede vulkanizatın yorulma ve ısıl dayanımı gibi önemli özellikleri geliştirilebilir [59].

Şekil 1.19’da hızlandırıcı kullanılarak gerçekleştirilen kükürt vulkanizasyonun mekanizması şematik olarak verilmiştir. Bu mekanizmada hızlandırıcı olarak CBS (N-Sikloheksil-2-benzotiazol sulfenamid), aktivatör olarak ZnO ve ligand olarak yağ asidi (stearik asit vb.) kullanılmıştır. İlk aşamada CBS-ZnO-Ligand etkileşimi ile hızlandırıcı-çinko kompleksi oluşmaktadır. İkinci aşamada serbest kükürt (S_8) ile etkileşim sonucunda aktif kükürt verici yapı (S_a ve S_b dallarına sahiptir, S/CBS oranının artmasıyla bu dallar/kollar uzayacaktır) oluşarak kükürt köprüleri meydana gelmektedir [60]. ZnO, hızlandırıcı ile bir şelat yapı oluşturarak çaprazbağ verimini artırmaktadır. Çinko iyonları, çaprazbağ oluşum hızını düşürürken toplamda oluşan çaprazbağ miktarını artırmaktadır. Verimli çaprazbağ konsantrasyonu yüksek olduğu için yüksek sıcaklık dayanımı artmaktadır.

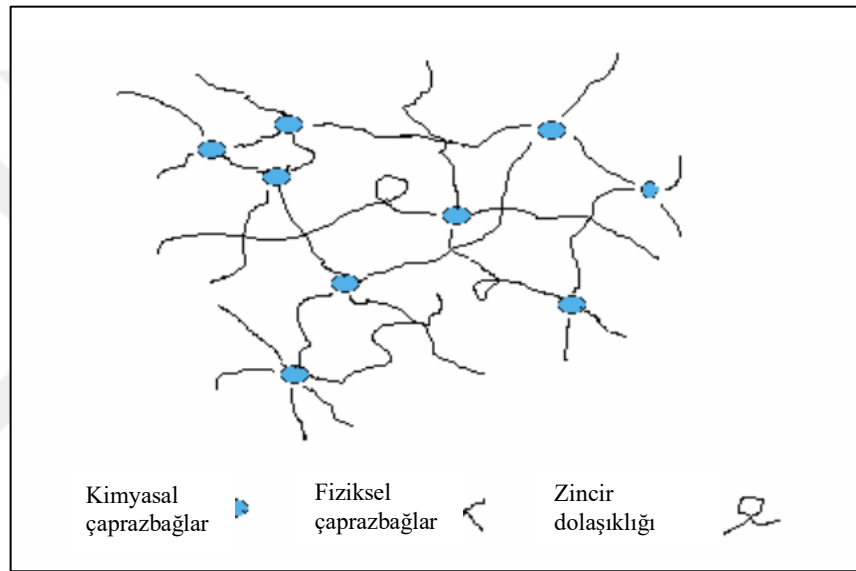


Şekil 1.19. Hızlandırıcı ile kükürt vulkanizasyonunun mekanizması [60]

Hızlandırıcı türü ve miktarı ayarlanırken kauçuk türü ve kimyasal yapısı mutlaka göz önüne alınmalıdır. Örneğin, az miktarda çift bağ içeren EPDM, uygun pişme seviyesini yakalamak için daha çok hızlandırılmalıdır. SBR, NR’ye göre daha hızlı bir hızlandırıcı türüne ihtiyaç duymaktadır [18].

1.3.8. Vulkanizasyon ajanları (Pişiriciler)

Vulkanizasyon, kauçukları pişirici sistem ile birlikte ve ısı etkisinde daha dayanıklı hale dönüştüren kimyasal bir işlemdir. Vulkanizasyon öncesinde yapışkan yapıdaki kauçuğun mekanik özellikleri zayıftır [56]. Çapraz bağlanma reaksiyonu, kauçuk zincirleri arasında köprüler oluşturmak üzere gerçekleştirilir. Vulkanizasyon sonrası çapraz bağlı kauçuk zincirlerinin yapısı Şekil 1.20’de şematik olarak gösterilmektedir. Çapraz bağlama, pişirme ve vulkanizasyon terimleri birbirlerinin alternatifi olarak kullanılmaktadır.

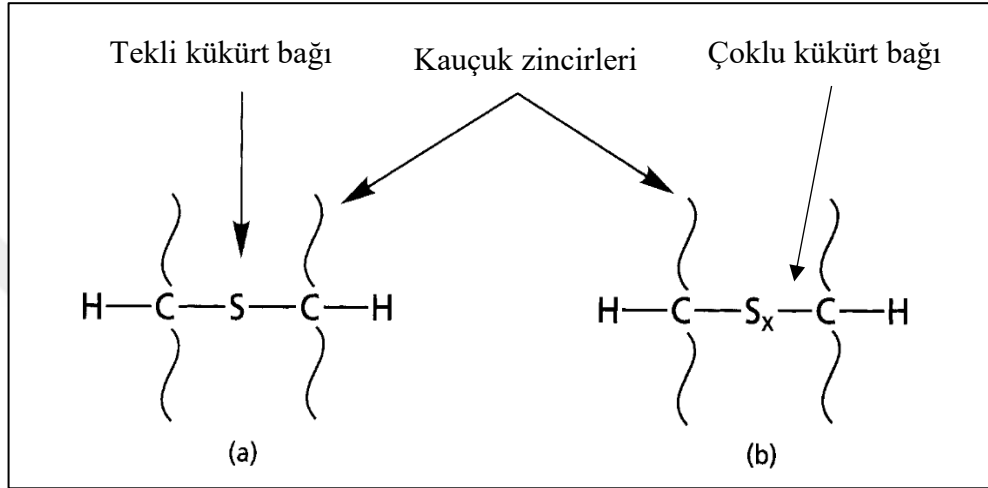


Şekil 1.20. Vulkanizasyon sonrası çaprazbağlı kauçuk yapısı [14]

Kauçuk zincirleri arasında çaprazbağların oluşmasını sağlamak için doğal kauçukta genellikle kükürt kullanılması ile birlikte, farklı kauçuk tipleri için fenol formaldehit reçineleri, üretanlar, metal oksitler, silan bağlayıcılar, peroksitler gibi kimyasallar çapraz bağlayıcı olarak kullanılmaktadırlar. Bunların yanı sıra, yüksek enerjili elektronlar, ultraviyole ışınları, mikrodalga ve ultrasonik enerji gibi alternatif enerjikaynakları da kauçuk zincirleri üzerinde radikal oluşturarak çapraz bağlanmanın başlatılması için kullanılabilirler [14].

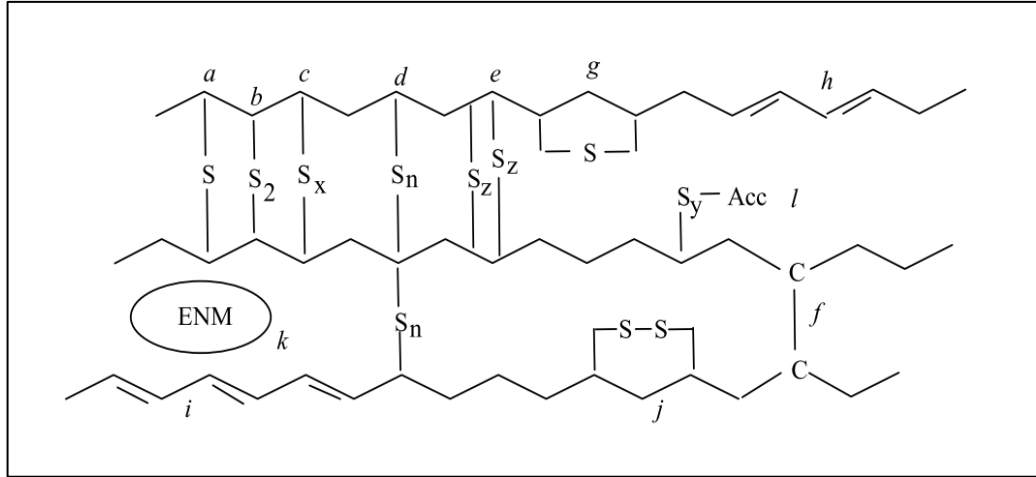
Tez çalışmasında kükürt ile vulkanizasyon sistemi seçildiğinden bu başlık altında sadece kükürt vulkanizasyonu detaylandırılmıştır. Kükürt, Şekil 1.21’de şematik olarak gösterildiği gibi; ana zincirlerdeki karbon atomları arasında çaprazbağ köprüleri

oluşturmak için kullanılan en yaygın ajandır. Reaksiyon kinetiğini kontrol etmek için hızlandırıcı moleküllerinden bu aşamada faydalanılmaktadır. Kükürt ve hızlandırıcının oranı, çaprazbağların uzunluğunu ve yoğunluğunu etkilemektedir [60]. Vulkanizasyon sonrası yapıda kauçuk zincirleri, aralarında oluşan güçlü çaprazbağlar sayesinde bağımsız hareket edemeyecek 3 boyutlu yapıya dönüşür. Böylece malzeme özellikleri ciddi ölçüde değişir [57].



Şekil 1.21. İki kauçuk zincirinin kükürt ile çapraz bağlanması (a) tekli kükürt bağı (b) çoklu kükürt bağı [18]

Kükürt, doymamış kauçukların vulkanizasyonunda kullanılan en eski çapraz bağlayıcıdır [18,56]. Elementel haldeki rombik yapılı çözünür kükürt, oda sıcaklığında toz halde olup halka şeklindeki 8 atomdan oluşmaktadır. Elementel haldeyken S-S bağlarının enerjisi 252 kJ/mol'dür. vulkanizasyon kükürt ile gerçekleştirildiğinde aktivatör ve hızlandırıcının varlığı önem arz etmektedir. Aktivatör ve hızlandırıcının bulunmadığı kükürt pişirme sisteminde, kükürt çaprazbağları yerine siklik formdaki verimsiz kükürt yapılarının oluşumu hızlanmaktadır [14]. Doymamış yapılı kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda kükürt ile reaktif grupların etkileşmesi sonucu oluşacak olası bağlar Şekil 1.22'te, doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonu için kabul edilen mekanizma ise Şekil 1.23'te şematik olarak sunulmuştur.



Şekil 1.22. Doymamış kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda oluşabilecek yapılar [14]

(a: monosülfidik çaprazbağ, b: disülfidik çaprazbağ, c: polisülfidik çaprazbağ ($x=3-6$), d: ikiden fazla kauçuk makromolekülü arasındaki polisülfidik çaprazbağ, e: komşu çaprazbağlar, g-j: siklik yapıdaki kükürt bağı, h-i: kauçuk zincirindeki konjüge kısımlar, l: hızlandırıcı kısmı, k: kimyasal bağa sahip olmayan katkılar)

Doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonunda ilk aşama, polarize kükürt molekülü veya kükürt katyonu ile izopren biriminin etkileşimi ile persülfonyum iyonunun (I) oluşumudur. Persülfonyum iyonu, başka bir izopren birimi ile etkileşerek alilik hidrojenin ayrılmasını sağlar ve yeni polimerik alilik karbokasyon oluşumu (II) gerçekleşir. Üçüncü aşamada, kükürt molekülü (S_8) alilik katyon ile birleşerek başka bir sülfonyum iyonu (IV) oluşturur. Polimerik sülfonyum iyonu, çift bağa anyonik katılma ile çaprazbağlanarak yeni bir karbokasyon (V) oluşturmaktadır. Bu karbokasyon (V), ya başka bir kükürt molekülü ile etkileşir ya da yeni bir polimerik katyon (II) oluşturmak üzere başka bir izopren biriminden H atomu alır [56].

Kükürt ile vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların sıklığı ve uzunluğu, malzemenin özelliklerine doğrudan etki etmektedir. Oluşan bu bağ tiplerini kontrol edebilmek için 3 farklı kükürt vulkanizasyonu sistemi mevcuttur. Bu sistemler; Konvansiyonel (CV), Etkin (EV) ve Yarı-etkin (Semi-EV) vulkanizasyon sistemleridir [62]. Seçilen pişirme sistemi yani kükürt ve hızlandırıcı oranı, hızlandırıcının kükürt taşıma yükünün ne kadar olacağını belirler ve oluşacak çaprazbağ yapısını da doğrudan etkiler. Dolayısıyla vulkanizatın özelliklerini (esneklik, ısı dayanımı vb.)

gelmektedir. Oksidasyon, kauçuk yapısına bağı olarak ilave çapraz bağlanmaya da sebep olabilmektedir ve dolayısıyla farklı mekanizmalarda ilerlemektedir [60].

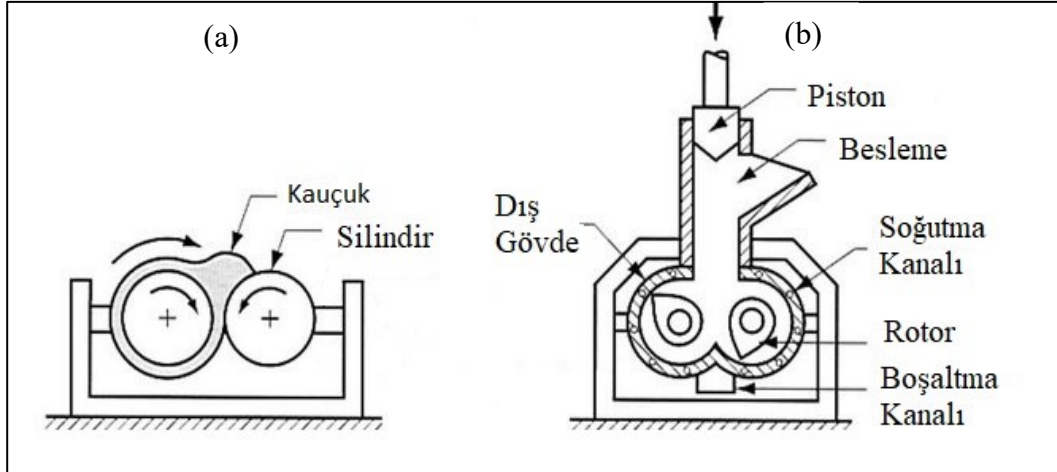
Ömrünü tamamlayan kauçuk malzemelerin tekrar işlenebilmesi için vulkanizasyon ile oluşturulan S-S ve C-S yapısındaki çaprazbağlarının seçimli olarak kırılması gerekmektedir. Bu işleme, “devulkanizasyon” denilmektedir. Devulkanizasyon, temel olarak vulkanizatlara dışarıdan kontrollü bir enerji vermek yoluyla gerçekleştirilir. Bu enerji geleneksel ısıtma yöntemleri ile sağlanabileceği gibi; mikrodalga, ultrasonik enerji ve iyonlaştırıcı radyasyon gibi alternatif enerjiler ile de sağlanabilir. Verilen enerji ile çaprazbağlar seçimli olarak kırılmaya çalışılırken, ana zincir yapısında gerçekleşecek kısmi kesilmeler de kaçınılmazdır. Bu nedenle devulkanizasyon sonrası elde edilen malzemeler, her zaman başlangıçta kullanılan kauçuk malzemeye oranla daha zayıf özellikler sergilerler. Devulkanizasyon sırasında çaprazbağların kesilmesi sonucu oluşan aktif radikaller tekrar birleşme eğilimindedirler. Bu durumu engellemek için ortamda hızlı radikal sönmüleyici kimyasallar (devulkanizasyon ajanları) da kullanılır. Son yıllarda devulkanizasyonun biyolojik yolla gerçekleştirildiği çalışmalar da sürmektedir. Bununla birlikte, biyolojik devulkanizasyon verimi henüz %10’un üzerine çıkarılamamıştır [64].

1.4. Kauçuk Hamuru Hazırlamada Kullanılan Ekipmanlar

Kauçuk hamurun hazırlanması, piston basıncı, rotor hızı, sıcaklık gibi birçok değişkenin etki ettiği karmaşık bir işlemdir. Kauçuk hamuru hazırlamada hedef, bileşenlerin tamamının eşit şekilde dağılımı ve dolgu maddelerinin dispersiyonudur. Ayrıca, iyi bir karışımda hamur sıcaklığının istenilen seviyede tutulması da önemlidir. Karıştırma işleminde kullanılan ekipmanlar 3 sınıfa ayrılmaktadır; miller, kapalı (dahili) karıştırıcılar ve sürekli karıştırıcılar [65].

1.4.1. Kapalı karıştırıcı (Banbury) ve çift silindirli açık mil

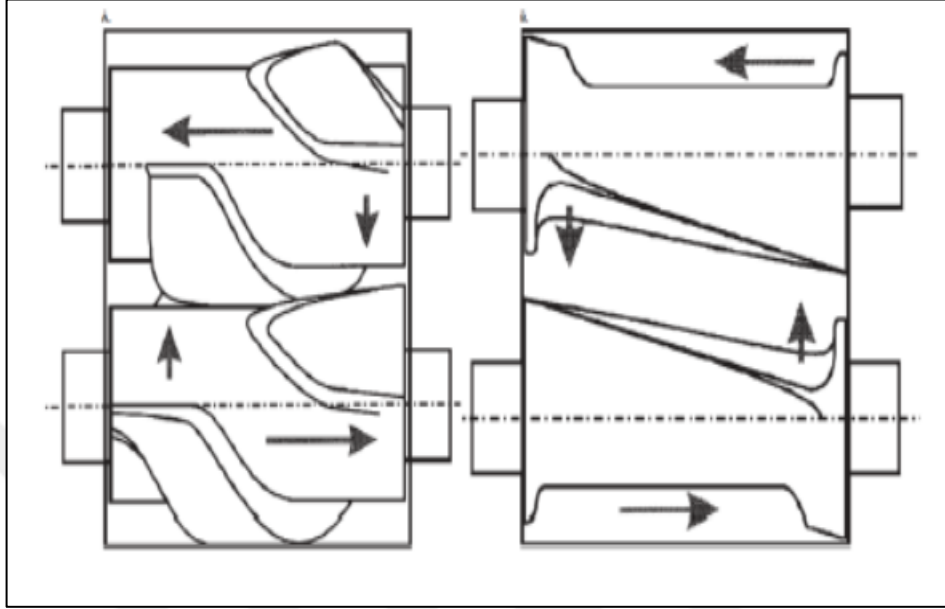
Kauçuk endüstrisinde hamurların hazırlanmasında kapalı karıştırıcı (Banbury) ve çift silindirli açık mil yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.24’te çift silindirli açık mil (a) ve kapalı karıştırıcı (b) şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.24. Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan karıştırıcı türleri (a) Çift silindirli açık mil (b) Kapalı karıştırıcı (Banbury) [65]

Kauçuk hamuru hazırlamada kapalı karıştırıcı tercih edildiğinde operatör kaynaklı değişkenlikler engellenebilmekte, çalışma ortamı daha temiz kalmakta ve sıcaklık kontrolü daha iyi sağlanmaktadır. Hamurun tüm bileşenleri kapalı karıştırıcının besleme ünitesinden eklenir ve rotorların olduğu karıştırma bölgesine geçer. Bu sırada üst bölgedeki piston aracılığı ile hamura basınç uygulanmaktadır. Rotorların hareketi ile birlikte tüm bileşenler birbiri içinde dağılır ve homojenlik sağlanır. Karışma aynı anda hem rotorlar arasında, hem de rotorlar ile Banbury cidarları arasında gerçekleşir. Rotorların hareketi sırasında hamur sıcaklığı arttığından, ön pişmenin engellenebilmesi için soğutma kanallarından soğutucu akışkan (genellikle su) geçirilerek soğutma sağlanır. Karıştırma süreci bittiğinde hamur, Banbury boşaltma kanalından alınarak açık mile aktarılır ve açık milde levha haline getirilir. Sıcaklık kontrolünün daha kolay sağlandığı açık miller, az miktardaki hamurların hazırlanmasında tek başına da kullanılabilir. Açık milde karıştırma işleminde, kauçuk ve diğer bileşenler iki silindirik mil arasından uygun sıra ile beslenir. Miller arasındaki boşluk boyunca hareket eden hamur, iki silindirin farklı hızlarda dönmesinden kaynaklı oluşan kesme gerilmesi sayesinde ezilerek homojenize edilir. Karıştırma işleminin uzun sürmesi, hamur kalitesinin operatörün tecrübesine bağlı olması ve çalışma ortamında yoğun kirlilik gibi durumlar açık mil kullanımının bazı dezavantajlarıdır. Açık milde, iki silindirin dönme hızları arasındaki orana sürtünme oranı (friction ratio) adı verilir ve bu değer genellikle 1:1,05 ile 1:1,2 arasındadır [18,65–67].

Kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan kapalı karıştırıcılar, rotor geometrisine bağlı olarak tanjantsal ve intermeş tipte olabilirler. Rotor tipleri Şekil 1.25’te şematik olarak gösterilmiştir.

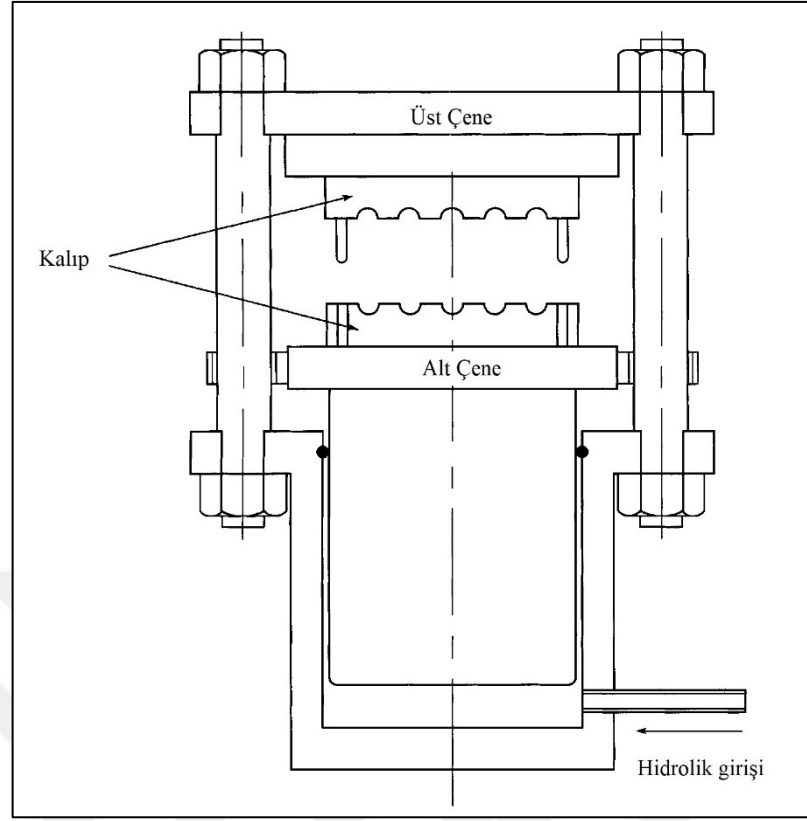


Şekil 1.25. Tanjantsal (a) ve intermeş (b) rotor tipleri [19]

1.4.2. Sıcak pres

Kauçuk hamurunun kapalı karıştırıcı ve/veya açık milde hazırlanmasının ardından, istenen şekil verilecek şekilde kalıplanarak ısı etkisinde vulkanize edilmesi gerekir. Bu işlem, endüstriyel uygulamalarda çeşitli tekniklerle yapılmasına rağmen laboratuvar koşullarında genellikle hidrolik sıcak pres ve basit kalıplar kullanılarak yapılır. Seçilen sıcaklıkta hamurun kalıplanabilmesi için gereken en uygun süre hamurun reometre testi ile belirlenmektedir.

Hidrolik sıcak presin alt ve üst plakaları hedeflenen sıcaklığa ulaştıktan sonra, pişirme kalıplarına kalıplama hacmine uygun miktarda kauçuk hamuru yerleştirilir, kalıp sıcak levhalar arasına yerleştirilerek basınç uygulanır ve önceden belirlenen süre boyunca vulkanizasyon gerçekleştirilir [18]. Şekil 1.26’da hidrolik sıcak pres şematik olarak gösterilmektedir.



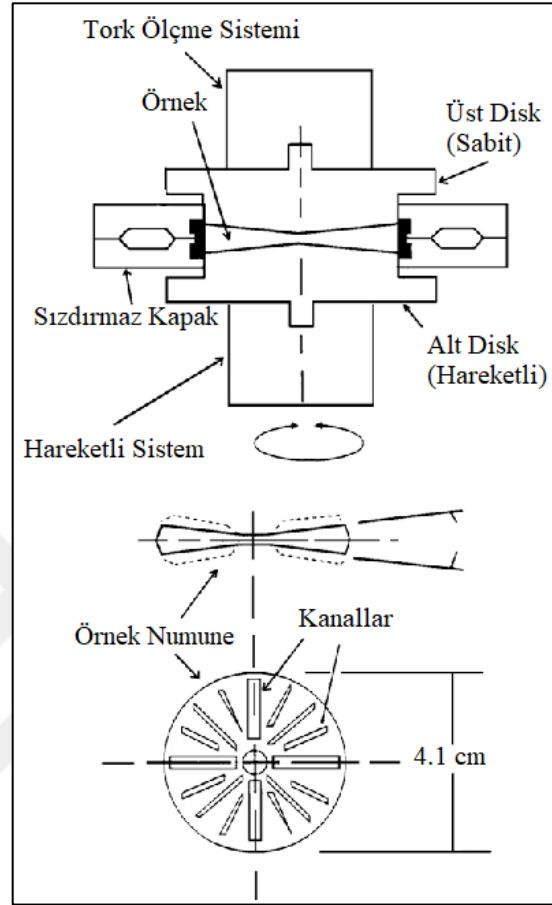
Şekil 1.26. Hidrolik sıcak pres [18]

1.4.3. Kauçuk malzemelerin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar

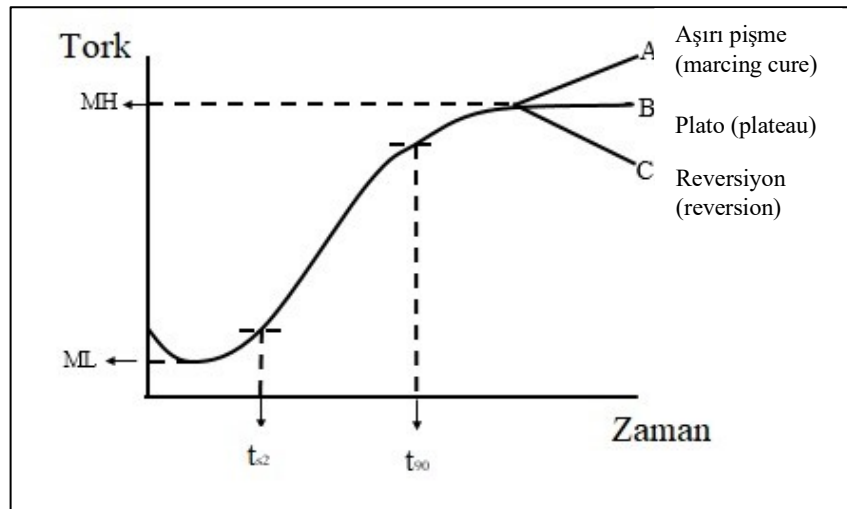
1.4.3.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Reometreler, kauçuk hamurların vulkanizasyonunu takip etmek amacıyla en sık kullanılan cihazlardır. Şekil 1.27’de reometrenin şematik görünümü, Şekil 1.28’de ise reometreden elde edilen standart bir pişme eğrisinde (reometre eğrisi) izlenen önemli parametreler verilmektedir [58]. Bu cihazda temel prensip, sabit sıcaklık ve basınç altında pişmemiş hamurun akış özelliklerini incelemektir. Bu özellikler, rotorun döngüsel hareketi sırasında torkun zamana bağlı ölçülmesi ile anlaşılmaktadır. Sadece alt kalıbı hareketli olan hareketli kalıp reometresinde (MDR) kalıp test sırasında 1,67 Hz frekans ile hareket etmektedir. Test sırasında hamurun çaprazbağ yoğunluğundaki artışa bağlı olarak tork değeri de artmaktadır. Bu artışın zamana karşı grafiğe dönüştürülmesi ile oluşan pişme eğrileri, vulkanizasyon süreci ile ilgili önemli bilgiler vermektedir. Pişme eğrilerinden hamurun işlenebilirliği, ön pişme eğilimi, pişme hızı,

optimum pişme süresi ve test sıcaklığında elde edilebilecek çapraz bağlanma düzeyi gibi önemli özellikler okunabilmektedir [18,25,57,58].



Şekil 1.27. Hareketli kalıp reometresinin ve kalıbının şematik görünümü [57]

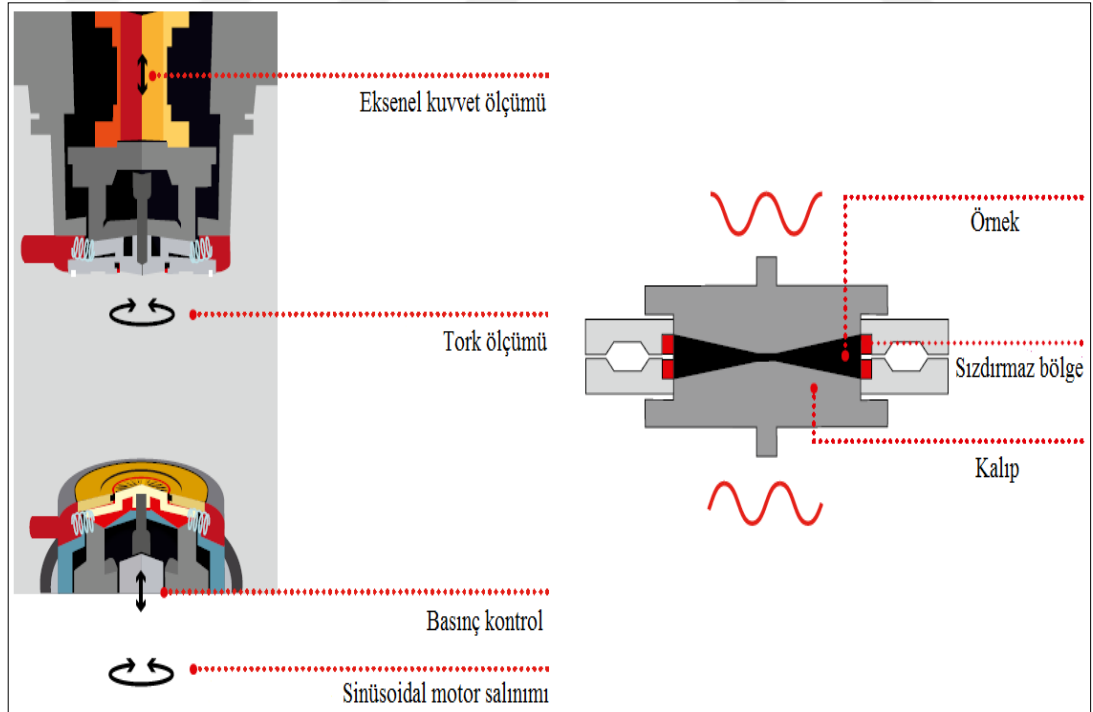


Şekil 1.28. Temsili bir pişme eğrisi [14,58]

Kauçuğun vulkanizasyon süreci; alışma, pişme ve pişme sonrası dönemlerini içermektedir [25]. Standart bir pişme eğrisinden elde edilen önemli parametreler; MH (Maksimum tork), ML (Minumum tork), ts_2 (Scorh süresi: minumum tork değerinden iki Mooney birimi daha yüksek tork değerine ulaşmak için gereken süredir), t_{90} (Optimum vulkanizasyon süresi, Minimum ve maksimum tork arasındaki farkın % 90'a ulaşması için geçen süredir), CRI (pişme hız endeksi) değerleridir [22].

1.4.3.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)

Kauçuk Proses Analizörü (RPA), kauçuk hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve vulkanizasyon sonrası akış ve dinamik özelliklerini karakterize etmekte kullanılan bir cihazdır [68]. RPA analizi ile klasik reometre testinin izotermal ve izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilebilmesinin yanı sıra; ham kauçukların moleküler yapılarının aydınlatılması, kauçuk hamurlarının çeşitli koşullarda işlenebilirliklerinin değerlendirilmesi, dolgu dağılımı, dolgu-polimer etkileşimi, pişme sonrası dinamik özelliklerin tahmin edilmesi gibi çok sayıda çalışmanın yapılabilmesi mümkündür [68].



Şekil 1.29. RPA kalıbının şematik gösterimi [69]

RPA, kauçuk hamurlarının pişme öncesinde, pişme sırasında ve pişme sonrasında reolojik ve dinamik viskoelastik özelliklerin ölçülmesine olanak tanır. Şekil 1.29’da şematik gösterimi verilen RPA kalıbı; farklı sıcaklık (40-200°C), frekans (0,033-33,33 Hz) ve gerinim (%1,4-1200 ya da $\pm 0,1^{\circ}\text{arc}-\pm 90^{\circ}\text{arc}$) aralıklarında çalışmaktadır [65]. Elde edilen verilere göre kauçukların işlenebilirliği, pişme özellikleri, pişme hızı ve pişme davranışı hakkında değerlendirmelerde bulunulabilir. Buna ek olarak RPA’da; sıcaklık, zaman, frekans ve gerinim taraması yapılarak; karbon karası dağılımının karakterize edilmesi, ham kauçukların ve hamurların gerilim-gevşeme özellikleri, Mooney viskoziteleri, hammadde kopolimer oranları, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, hamur ve vulkanizatlarda Payne etkisi ve çaprazbağ yoğunluğu ölçümü gibi çok geniş bir yelpazede ölçüm yapılabilir [69].

1.4.3.3. Ozon dayanım testi

Kauçuk esaslı malzemelerin ozon ile etkileşimi sonucu bozunması, önemli bir yüzey problemidir. Kauçuk malzemelerin ozon ile etkileşmesi, en az oksidatif yaşlanma kadar önemli ve karışıma katkıların eklenmesi ile çözülmeye çalışılan bir sorundur. 1.3.3.2. başlığında, kauçukların ozon ile etkileşme mekanizması ve yaşlanma sonucu malzemenin görüntüsü sunulmuştur.

Ozon testinde incelenecek numune, statik ve/veya dinamik gerilme altında, belirli sıcaklık ve nem koşullarında tutulan ozon odası (ozone chamber) içinde belirli konsantrasyondaki ozon etkisine maruz bırakılır. Belirli aralıklarla numunedeki çatlamlar kontrol edilir ve yüzey görüntüleri referans görüntüler ile karşılaştırılarak değerlendirilir [42].

1.4.3.4. Sertlik ölçer

Kauçuk vulkanizatların tanımlanmasında en çok kullanılan özelliklerden biri de sertliktir. Durometre (şormetre), kauçukların sertlik ölçümünde en yaygın kullanılan cihazdır. Cihazın çalışma prensibi, esnek bir topa kalem batırılmasına ve kalemin malzeme içinde ilerleme noktasının ölçülmesine benzetilebilir. Batmanın kolay olması, sertliğin düşük olduğunu göstermektedir [18]. Ölçümde, vulkanizatın deformasyona karşı gösterdiği direnç Shore A cinsinden kaydedilmektedir. 6 mm

kalınlığında hazırlanan vulkanizat, durometrenin ölçüm tablasına yerleştirilir. Durometre iğnesi, sabit bir yük altında örnek ile temas ettirilir. Temas anından itibaren 15 saniye sonra okunan sertlik değeri raporlanır.

1.4.3.5. Kalıcı deformasyon test cihazı

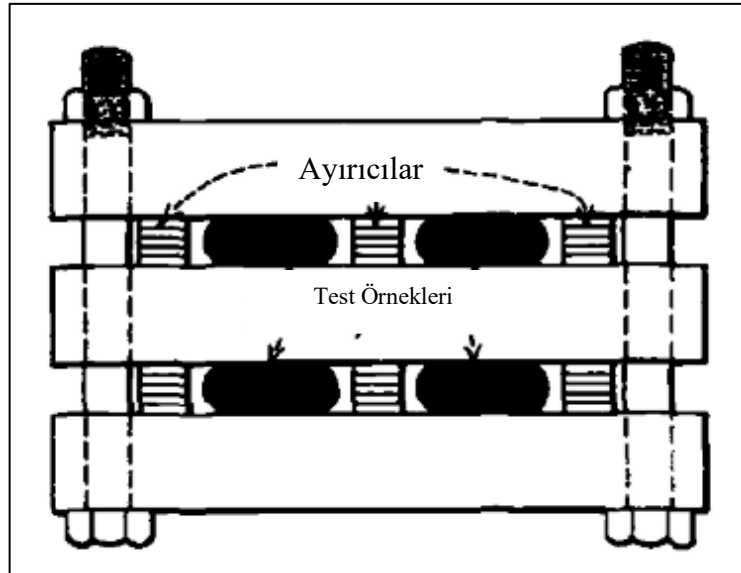
Kauçuk vulkanizatların baskı altında kalıcı deformasyonu, test örneğinin sıkıştırmadan önceki ve sonraki kalınlığı Eşitlik 1.1 uyarınca değerlendirilerek % olarak raporlanır [27]. Şekil 1.30'da şematik olarak gösterilen bu test için 6 mm kalınlığında ve 13 mm çapta vulkanize olmuş örnekler test plakaları arasında sıkıştırılır. %25 oranında ve standart bir süre boyunca sıkıştırılan örnekler, test süresi tamamlandığında plakaların arasından çıkarılır, oda sıcaklığında yarım saat süre ile bekletildikten sonra kalınlıkları tekrar ölçülür. Bu değer, sıkıştırma sonrası kalınlık değeri olarak değerlendirilir.

$$\% \text{ Kalıcı deformasyon} = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} \times 100 \quad (1.1)$$

T_i : numunenin sıkıştırmadan önceki kalınlığı (mm),

T_r : sıkıştırma sonrası numunenin kalınlığı (mm),

T_s : sıkıştırılmış numunenin kalınlığıdır.



Şekil 1.30. Kalıcı deformasyon test cihazının şematik gösterimi [70]

1.4.3.6. Aşınma testi cihazı

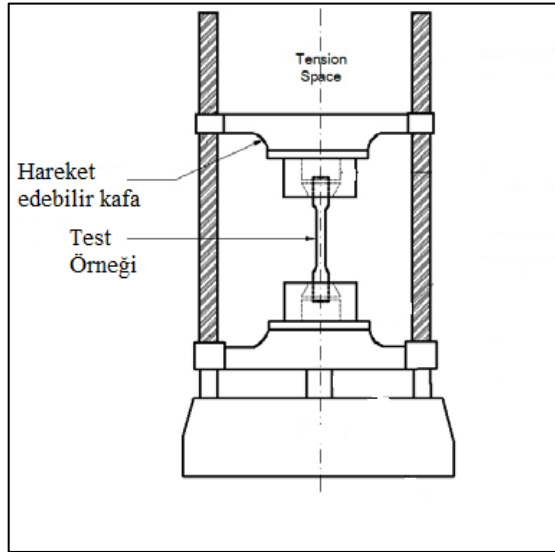
Aşınma test cihazını kullanarak yapılan aşınma testinde, silindirik şekilli standart numuneler cihazın numune tutma koluna yerleştirilir; aşındırıcı bir yüzeyle kaplanmış tambura temas ederek belirli bir mesafe hareket ettirilir. Bu sırada örnek yüzeyinden aşınarak kopan malzeme hacmi ölçülür. Şekil 1.31’de verilen aşınma testi cihazına ait ölçüm tekniği Bölüm 3.2.6.2’de detaylandırılmıştır.



Şekil 1.31. Aşınma test cihazı

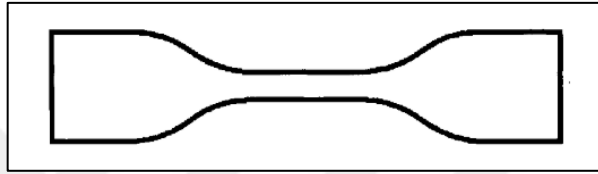
1.4.3.7. Universal test cihazı (çekme cihazı)

Şekil 1.32’de tipik bir üniversal test cihazının şematik görünümü verilmiştir.



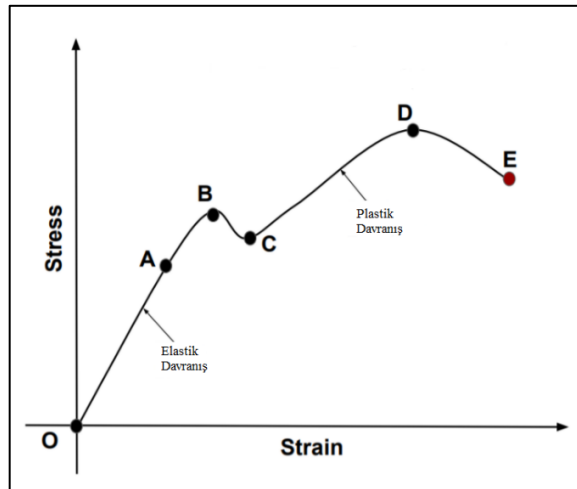
Şekil 1.32. Üniversal test cihazı [71]

Çekme testi uygulanacak vulkanizat, yaklaşık 2 mm kalınlığındaki kalıplarda pişirilerek özel bıçaklarla standart ölçülerde (kauçuklarda ASTM D412'ye uygun) papyon şeklinde (Şekil 1.32) hazırlanır. Hazırlanan örnek, universal test cihazının iki çenesi arasına yerleştirilerek, sabit bir hızla gerdirilir. Gerdirmeye sırasında uygulanan kuvvet, örnekteki gerinime (uzamaya) karşı grafiğe geçirilerek gerilim-gerinim eğrisi elde edilir. Çekme işlemi örnek kopana kadar devam eder. Test sonucu olarak, kopmanın gerçekleştiği gerilim değeri (kopma dayanımı), kopma anındaki gerinim değeri (kopmada uzama) ve çeşitli uzamalarındaki gerilim değerleri (gerilme modülü) raporlanır [18].



Şekil 1.33. Çekme testi uygulanacak papyon şeklindeki test örneği [18]

Şekil 1.34'te termoplastik bir malzeme için örnek gerilim-gerinim eğrisi verilmiştir. OA aralığında malzeme elastik davranış sergilemektedir. A noktasından sonra eğri doğrusallığını kaybetmektedir. B noktası üst akma noktasını (yield stress point), C noktası alt akma noktasını temsil etmektedir. D noktasında maksimum gerilmeyi ve E noktasında test edilen örneğin koptuğunu gözlemleyebiliriz. Tüm eğrinin altında kalan alan, malzemenin tokluğu ya da kopma enerjisi olarak tanımlanmaktadır [72] .



Şekil 1.34. Örnek bir çekme testi eğrisi [72]

1.4.3.8. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme test cihazı (TSSR-Metre)

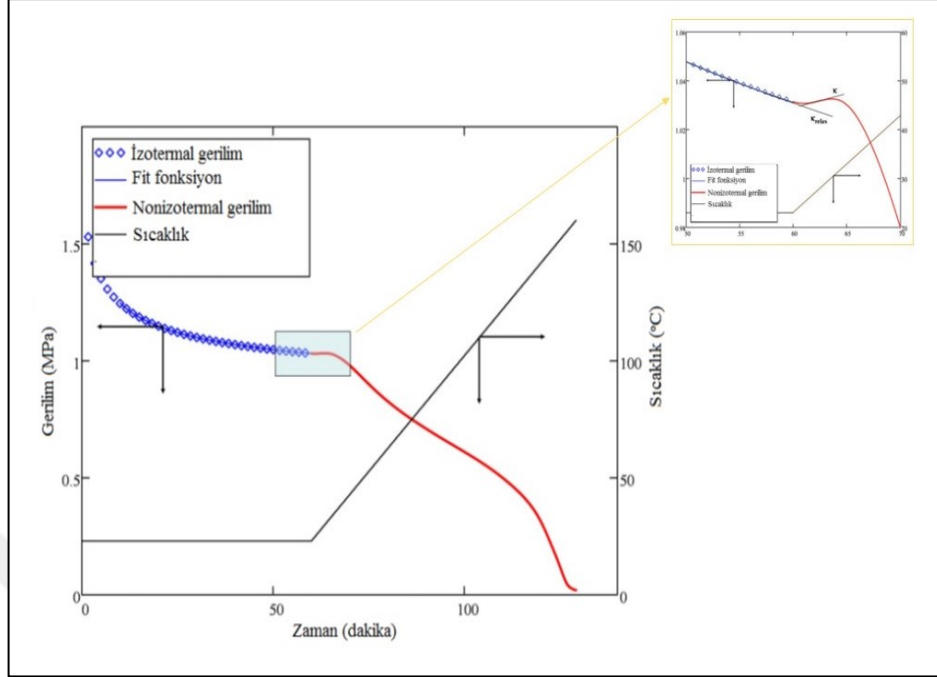
Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme (TSSR) analizi, elastomerik davranış gösteren malzemelere uygulanabilen, göreceli olarak yeni bir tekniktir. TSSR testi, kauçuklarda ve termoplastik elastomerlerde (TPE) çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde kullanılabilir. TSSR analizi ile malzemelerin ısı, mekanik ve yapısal özellikleri hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Bu teknikle ayrıca kauçukların polimer-dolgu etkileşimi de değerlendirilebilmektedir [73].

Bu teknikte numune, cihazın elektrikle ısıtılan test odasına yerleştirilir ve numuneye sabit bir ön gerinim uygulanır. Pratikte çaprazbağ yoğunluğu ölçümü esas alınan uygulamalarda bu gerinim %50 olarak optimize edilmiştir [74]. Ön gerinim altında ve oda sıcaklığında 2 saat kadar bir sabit sıcaklık periyodu vardır. Bu sırada örneğin sabit gerinimde tutmak için gerekli gerilim değerleri zamana karşı kaydedilir. Kısa dönem gevşeme prosesinin önemli kısmı bu süreçte gerçekleşir. Bu adımda sıcaklık sabit tutulurken zamana bağlı olarak modül düşüşü belirlenmektedir. İzotermal periyodun tamamlanmasını takiben, testin izotermal olmayan periyodu başlatılır. Numune, ayarlanabilen bir hızla (örneğin 2°C/dk) ısıtılır. Ulaşılabilecek sıcaklık kauçuk esaslı malzemeler için en çok 300°C'dir. Bu sırada da gerilim, zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir. İzotermal ve izotermal olmayan test periyodlarını birlikte gösteren örnek bir TSSR sonuç eğrisi Şekil 1.35'te, izotermal olmayan fazın detaylandırıldığı örnek bir TSSR eğrisi de Şekil 1.35'te verilmiştir.

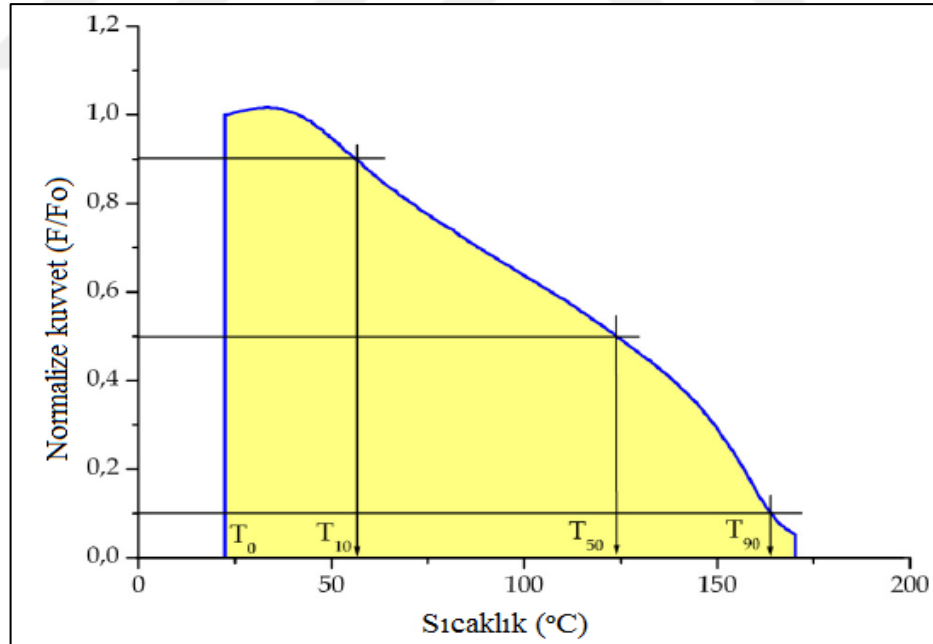
İzotermal olmayan test eğrisinin altında kalan alan TSSR endeksi (RI) olarak tanımlanır ve bu endeks ne kadar büyükse, malzeme o kadar kauçuksu özellik sergiliyor demektir. T_{10} , T_{50} , T_{90} gibi sıcaklık limitleri (malzemenin servis sıcaklıkları), malzemenin ısı dayanımı hakkında fikir veren karakteristik özelliklerdir. İzotermal olmayan fazın başlangıcında, gevşeme eğrisi artan sıcaklık etkisiyle bir yükselme sergiler. Bu yükselme bölgesinin eğimi ise kauçuk elastiklik teorisine göre çaprazbağ yoğunluğu (V_e) ile ilişkilidir ve Eşitlik 1.2 aracılığı ile çaprazbağ yoğunluğuna bağlanır [75].

$$\kappa = V_e * R * (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (1.2)$$

Bu eşitlikte κ sıcaklık katsayısı, R universal gaz sabiti, λ ise gerinim değeridir.



Şekil 1.35. Örnek bir tüm TSSR eğrisi [75]



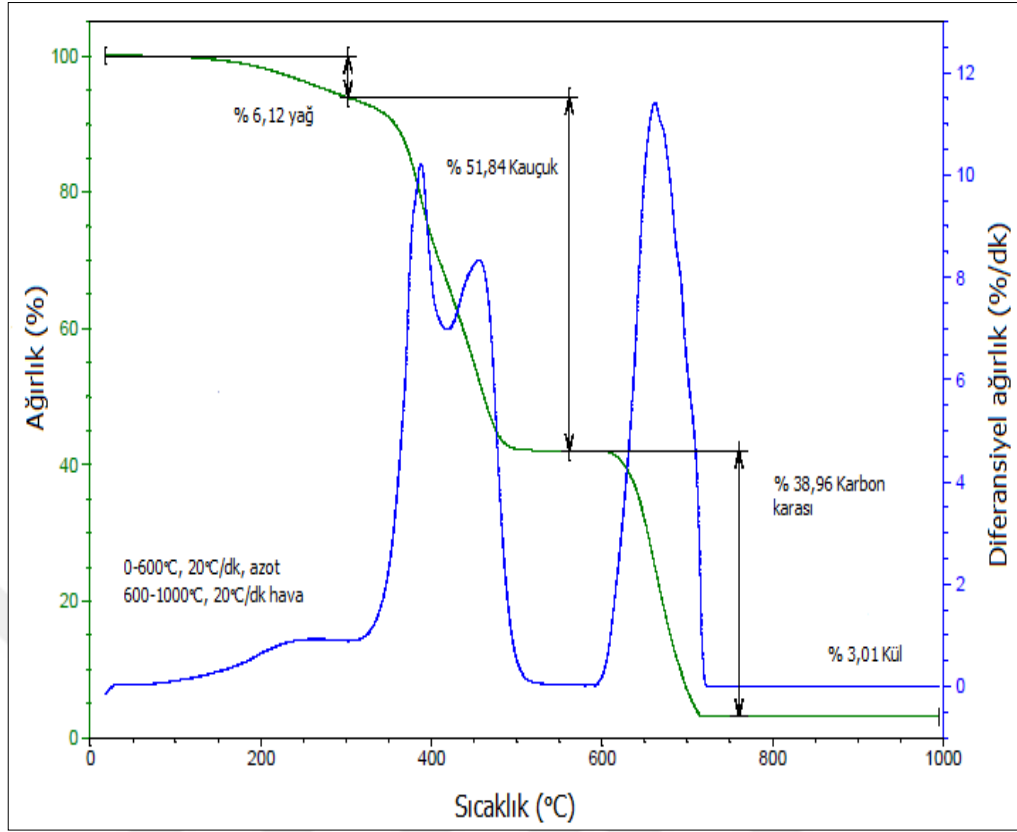
Şekil 1.36. TSSR eğrisinin izotermal olmayan fazından malzemenin T10, T50, T90 sıcaklıklarının (servis sıcaklıklarının) belirlenmesi [75]

1.4.3.9. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), malzemenin ısı kararlılığını takip etmenin yanı sıra, polimerlerde kullanılan farklı antioksidanları karşılaştırmada ve farklı katkıların termo-oksidatif bozunmayı geciktirmedeki başarısını değerlendirmede kullanılan hızlı ve kolay bir analiz tekniğidir.

Bu tez çalışmasında, TGA ile farklı antioksidan türlerini içeren vulkanize doğal kauçuk karışımlarının termal kararlılığı incelenmiştir. TGA veya DTG (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz), hem organik hem de inorganik malzemelerin nem ve kül analizinde de sıkça kullanılır. Bu teknikte malzeme, belirlenen sabit bir hızda ve seçilen atmosferik koşullarda (N_2 veya O_2 gibi) ısıtılırken kütlesinde gerçekleşen değişim izlenir. Bu değişim, zaman veya sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir. Elde edilen termogramlarda seçilen sıcaklık bölgesindeki ağırlık kaybı, yüzde (%) olarak verilmektedir. Termogramlardaki eğrilerin birinci derece türevi, zaman veya sıcaklığa bağlı olarak çizilebilir. DTG eğrileri olarak adlandırılan bu eğriler de malzemelerin değerlendirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır [64,76]. Kütle değişiminin en fazla olduğu sıcaklık veya süre, DTG eğrisinde pik olarak alınır. Bozunmanın başladığı sıcaklık T_0 ile, bozunmanın en fazla olduğu sıcaklık ise T_{max} ile ifade edilmektedir. DTG eğrisinin altında kalan alan, kütledeki değişim ile orantılıdır ve pik yüksekliği, o sıcaklıktaki bozunmanın hızını ifade eder. Ayrıca, termogram altındaki alan “ısı dayanıklılık endeksi” (integral procedural decomposition temperature, IPDT) olarak tanımlanır. Şekil 1.37’de kauçuk malzemeler için tipik bir TGA termogramı verilmiştir.

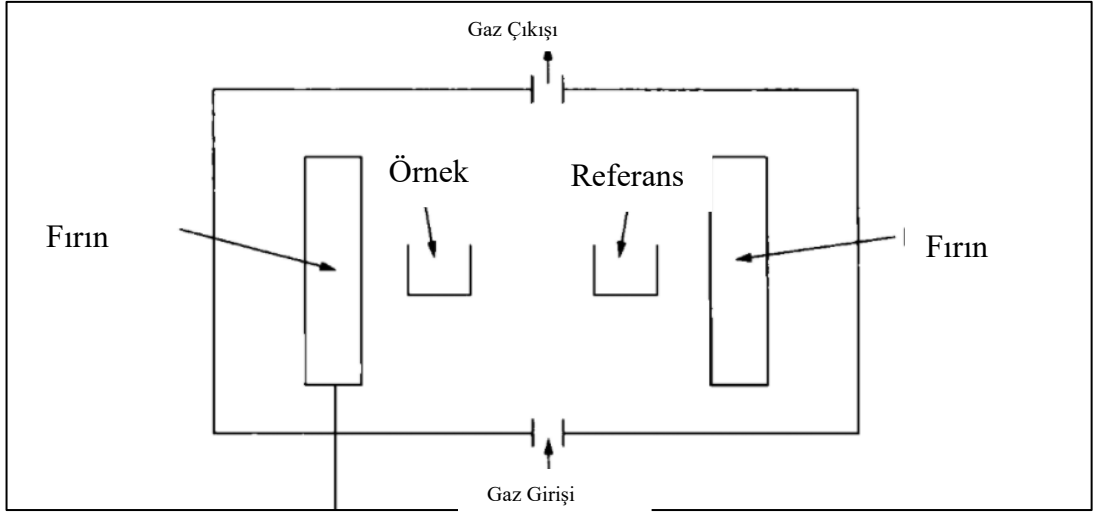
Şekil 1.37’de termogramı sunulan analiz, azotlu ortamda başlamış ve belirli bir sıcaklıktan sonra oksijen beslemesi ile gerçekleşmiştir. 160 – 350°C arasında izlenen kütle kayıpları, malzeme bileşiminde bulunan; plastikleştirici, yağ veya polimerik olmayan diğer organik katkıların ayrışması nedeniyle oluşmaktadır. Kauçuğun bozunması 350 – 500 °C aralığında gerçekleşmektedir. 500°C’nin üzerinde ise karbon siyahının yanarak yapıdan uzaklaştığı görülmektedir.



Şekil 1.37. Kauçuk malzemeler için tipik bir TGA termogramı

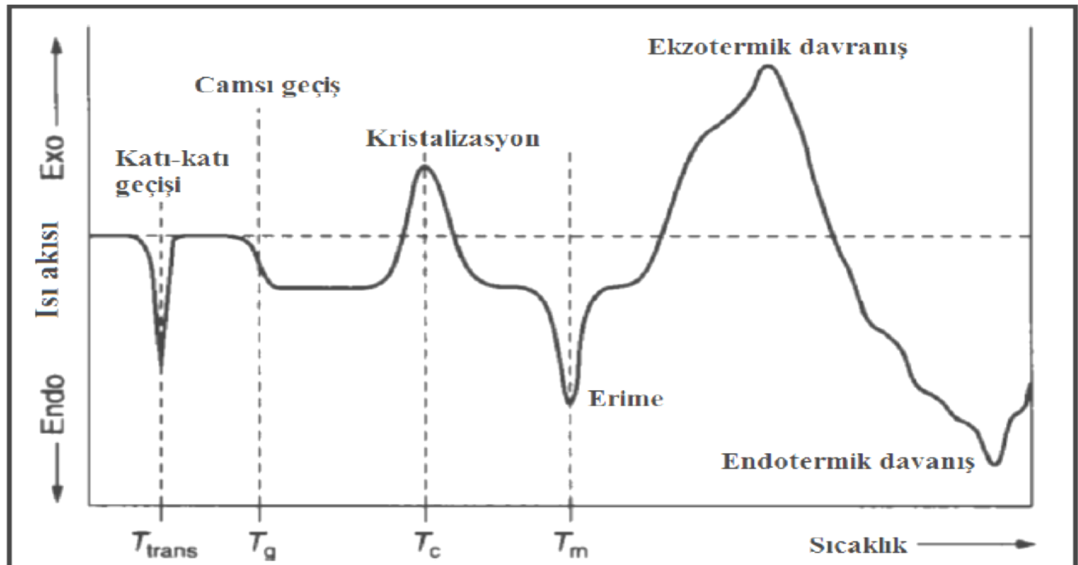
1.4.3.10. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kauçuk malzemelerde oksidasyonun incelenmesinde DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) ile gerçekleştirilen oksijen indüksiyon süresi (OIT) ölçümlerinden de yararlanılmaktadır [42]. Şekil 1.38’de DSC cihazının ölçüm haznesinin şematik gösterimi verilmiştir. DSC analizi, referans ve örnek sıcaklıklarının eşit tutulabilmesi için farklı düzeyde ısı almaları gerektiği ilkesinden yola çıkılarak gerçekleştirilmektedir. Örnekte gerçekleşen bir ısı geçiş sırasında, örnek ve referans sıcaklıklarının eşit kalabilmesi için; örnek, referansa kıyasla daha fazla ısı alır ve bu sıcaklık değeri, ısı akısında görülen bir pik ile farkedilir. Şekil 1.39’de verilen, örnek DSC eğrisinde görüldüğü gibi, bu cihaz ile malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m), çapraz bağlanma sıcaklığı (T_c) gibi sıcaklıklar ile geçişler arasındaki entalpi değişimleri (ΔH_c) ölçülebilmektedir [77].



Şekil 1.38. DSC cihazının ölçüm haznesinin şematik gösterimi [77]

DSC cihazı kullanılarak OIT tayini testi de gerçekleştirilebilir. Bu testte örnek, DSC cihazı ölçüm haznesine yerleştirildikten sonra test sıcaklığına ulaşmaya kadar azot ortamında sabit hızda ısıtılır. Test sıcaklığına ulaşıldıktan sonra ise oksijen ortamında sabit sıcaklıkta bekletilir. OIT, oksijen varlığında hızlı oksidasyon süresinin başlamasına kadar geçen süre olarak tanımlanır [42,78]. Hızlı oksidasyon başladığında örnekteki antioksidan tüketimi de hızlanır. Karşılaştırılan örneklerde kullanılan antioksidan tipinin etkinliği, OIT süresi ile doğru orantılı olarak değişir.

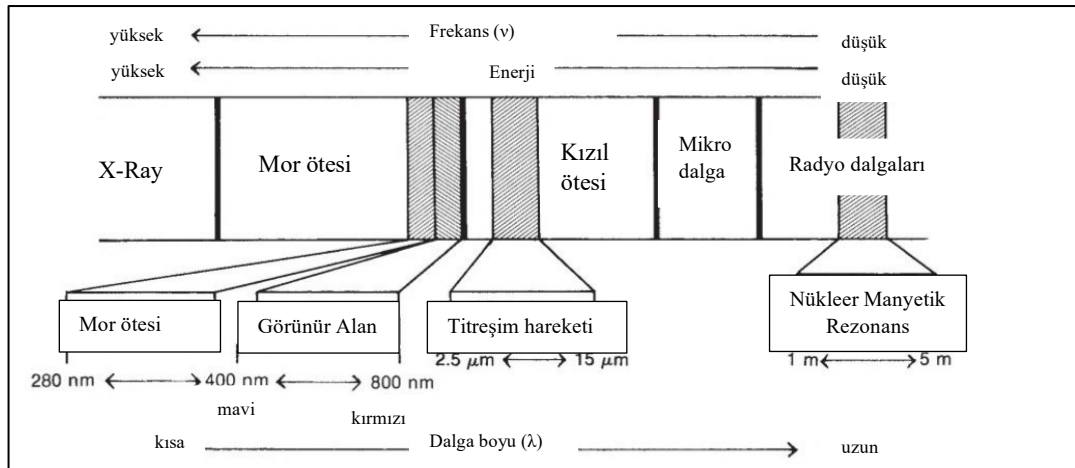


Şekil 1.39. Polimerik malzemelere ait örnek bir DSC eğrisi

1.4.3.11. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

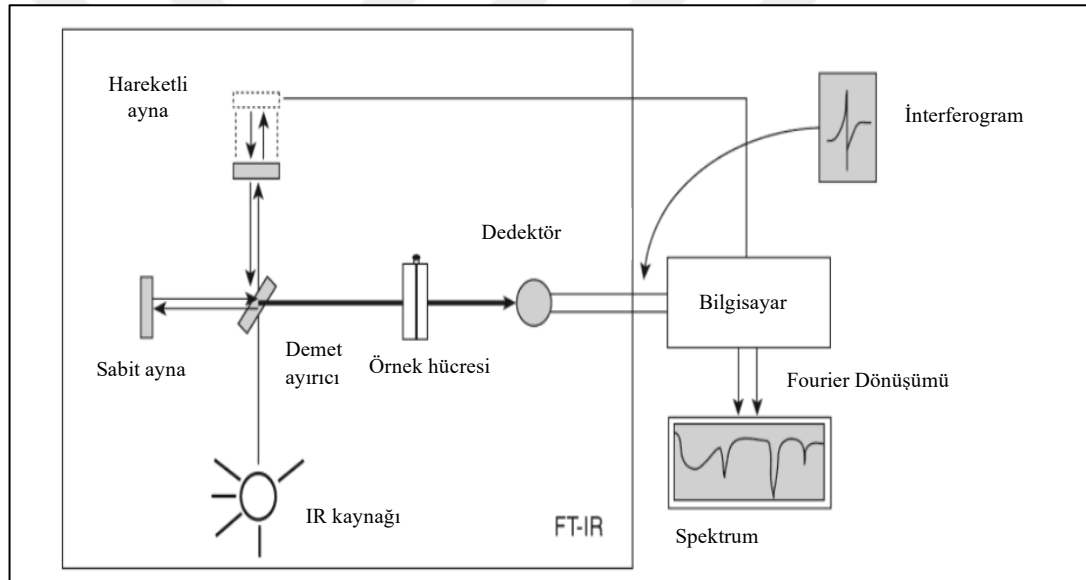
Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR), katı, sıvı ve gaz formdaki maddelerin yapısındaki fonksiyonel bağların bağa özgü karakteristik piklerden yararlanarak tanımlanması için kullanılmaktadır. Polimerlerde yaşlanma takibinde kullanılan en yaygın ve en pratik yöntemdir [79]. Bu yöntemde, analiz edilecek örneğe bir ışık (kızılötesi ışık) gönderilir ve moleküler titreşimlerin başlaması sağlanır. Titreşim frekansına ait enerji ölçülür. Ölçüm, genellikle $600-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalga boyuna karşı (x eksen) absorbans veya transmittans (y eksen) değeri olarak raporlanır.

Şekil 1.40'da elektromanyetik dalga boylarına göre kullanılan analiz teknikleri gösterilmektedir. Elektromanyetik spektrumda farklı dalga boylarına ait ışıma bölgeleri yer almaktadır. $E = hv$ (h: Planck sabiti) eşitliğine göre enerji (E), frekans (ν) ile orantılı olduğundan elektromanyetik spektrumdaki en yüksek ışıma enerjisinin X-ışını bölgesinde (frekans en yüksek) gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Bu bölgedeki enerji, moleküldeki bağları kırmaya yetecek güçtedir. Mor ötesi ve görünür alan bölgesindeki enerji, molekülde elektronik geçişleri; kızılötesi ışınlar ise molekülde titreşim hareketlerini sağlamaktadır. Mikrodalga bölgesinde molekülde rotasyonel hareket, radyofrekans bölgesinde ise nükleer manyetik rezonans gerçekleşmektedir [80].



Şekil 1.40. Elektromanyetik dalga boylarına ait spektrum ve bölgelere göre kullanılan analiz teknikleri [80]

Çalışma prensibi Şekil 1.41’de şematik olarak gösterilen FTIR tekniğinde, moleküllerin titreşim hareketi için gerekli enerji, kızılötesi ışınlar (IR) ile sağlanır. Moleküllerdeki kimyasal bağların yaptığı tüm hareketler için gerekli olan enerji, kızılötesi ışınların elektromanyetik enerjisinden absorplanır [64]. Örneğe ışık gönderildiğinde oluşan moleküler titreşimler gerilme (stretching) ve eğilme (bending) olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Gerilme titreşimi, iki atom arasındaki bağ mesafesinin sürekli değişiminden kaynaklanır ve yeni bağların oluşumunu göstermektedir. Eğilme titreşimi, iki bağ arasındaki açının değişimi ile oluşmaktadır. Eğilme titreşimi hareketi, makaslama (scissoring), düzlem içi sallanma (rocking), düzlem dışı sallanma (wagging) ve burkulma (twisting) olmak üzere dört farklı şekilde incelenmektedir [80].

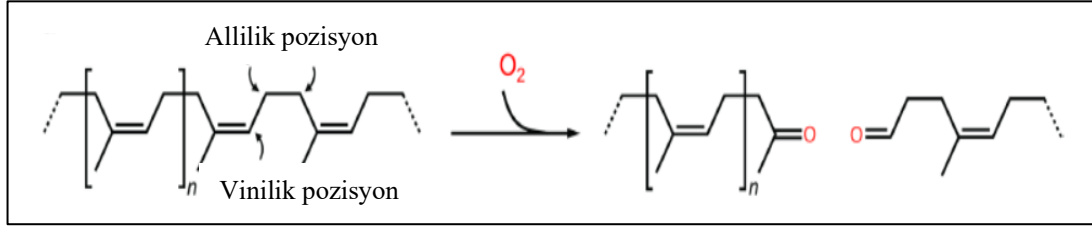


Şekil 1.41. FTIR Spektroskopisi çalışma prensibi [80]

IR ışınları, malzeme tarafından absorplandığında buna karşılık gelen pikler spektrumda kaydedilir. Bu spektrumlar, moleküldeki fonksiyonel grupları belirtmektedir. Genellikle dalga boyuna karşılık gelen absorbanslar grafiklendirilerek spektrum haline getirilir. Oluşan piklerin boyu veya alanı, standart ile karşılaştırmak suretiyle kantitatif analiz gerçekleştirilebilir.

Şekil 1.42’de bazı fonksiyonel gruplara ait piklerin spektrumdaki yaklaşık konumları gösterilmektedir [81]. Analiz edilecek ürün IR ışınına maruz kaldıktan sonra, bağların hareketleri spektrum üstünde farklı şiddette absorbans ve dalga boyu olarak yansır.

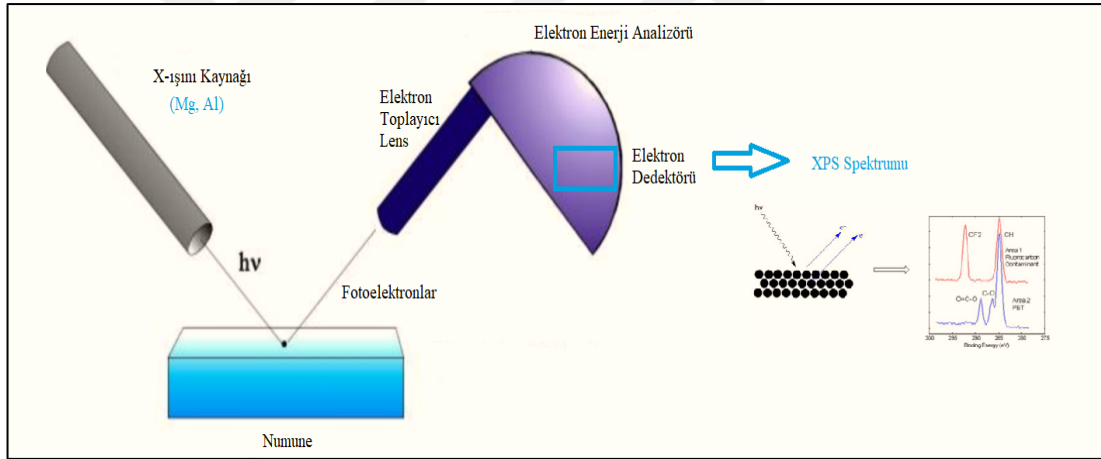
1664 cm^{-1} aralığında görülen C=C bağının zincir kırılması sonucu azalması beklenmektedir.



Şekil 1.43. Polimerik yapının oksidasyonu sonucu oluşabilecek yeni bağlar [84]

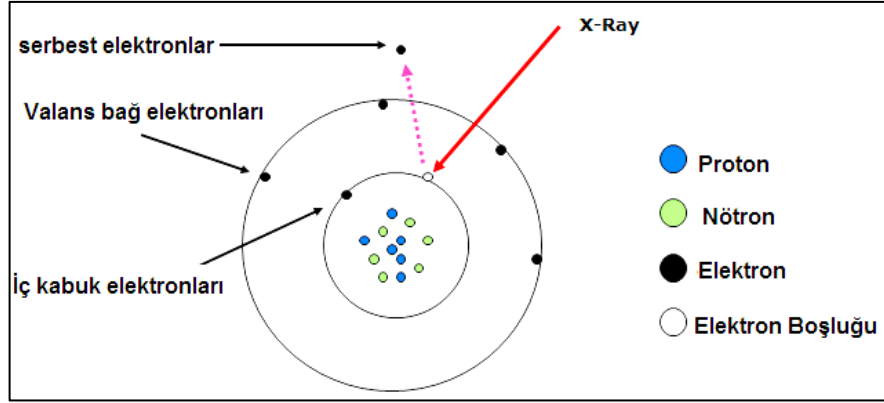
1.4.3.12. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), malzeme yüzeylerinin kimyasal analizinde kullanılan ve FTIR analizine kıyasla çok daha hassas olan bir karakterizasyon yöntemidir [85]. XPS yönteminin prensibi Şekil 1.43'te şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.44. XPS ile analiz prensibi

XPS tekniğinde, incelenecek örneğin yüzeyine vakum ortamında monokromatik X-ışını çarptığında çekirdeğe yakın tabakadaki atomların (iç kabuk) enerji seviyelerinde mevcut olan elektronlar Şekil 1.45'te ve gösterildiği gibi uyarılır ve saçılır. Atom ya da moleküllerin X-ışını bombardımanı sırasında, atomdan ya da molekülden fırlatılan elektronun kinetik enerjisinin ölçülmesi, elektron spektroskopisinin temel prensibidir. XPS yönteminde, fotoelektronun kinetik enerjisi, kendisini oluşturan hızlı elektronun veya X-ışını fotonunun enerjisine bağlıdır. Bağlanma enerjileri fotoelektronların kinetik enerjilerinden Eşitlik 1.3 yardımıyla hesaplanabilmektedir [86,87].



Şekil 1.45. XPS'te numuneye X-ışını çarptığında elektronların saçılımı

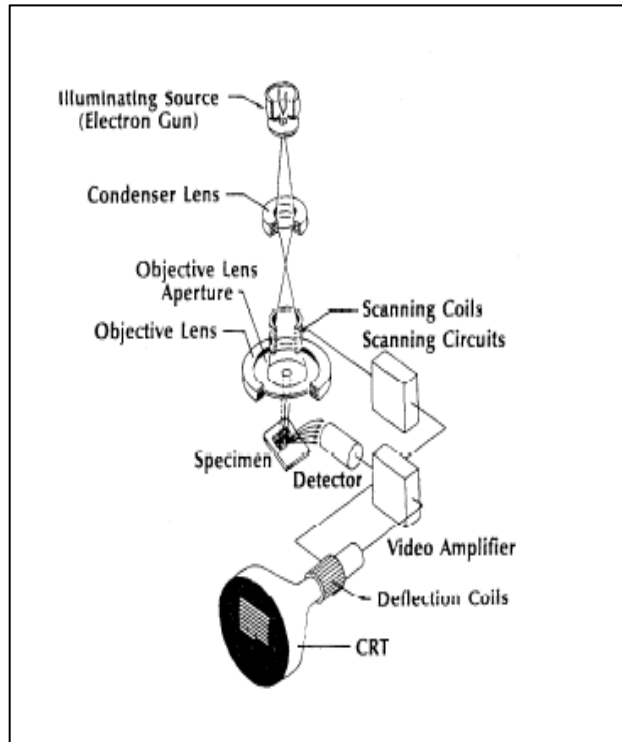
$$B.E. = h\nu - K.E. - \Phi \quad (1.3)$$

Bu eşitlikte; B.E. (Bağlanma Enerjisi): Fotoelektron atomu terkettikten sonraki başlangıç ve sonuç halleri arasındaki enerji farkı, $h\nu$ (Fotonun Enerjisi): X-ışını fotonlarının enerjisi, K.E. (Kinetik Enerji): Numunenin ışına maruz kalması sonucu saçılan serbest elektronların enerjisi, Φ : Elektrostatik ortam için düzeltme faktörü olarak kısaltılmıştır [86].

Numune yüzeyine gönderilen X-ışını fotonlarının bir kısmı, Şekil 1.45'te gösterildiği gibi yüzeydeki elektronların bağlanma enerjisini (B.E.) yenmek için, kalan kısmı ise elektronların kinetik enerjisi (K.E.) olarak ortaya çıkar. Elektronların bağ enerjileri ve kinetik enerjileri fotonların toplam enerjisini oluşturur. Farklı kimyasal çevrelere sahip atomlar, "kimyasal kayma" olarak adlandırılan düşük farklılıkta bağlanma enerjisine sahip enerji piklerini üretirler. Enerjisi birbirine yakın olan ayrı kimyasal durumlar, her bir durumun içeriğini yüzde olarak veren pik saptama programları kullanılarak birbirinden ayrılır [88]. XPS analizinde elde edilen spektrumun pik enerjilerinden numunenin içerdiği atomlar belirlenebilmektedir. Hatta farklı değerlikteki atomlar bile bu yöntem ile ayrılabilir. Malzemenin kimyasal yapısı ve durumunun belirlenmesinin yanı sıra, pik altındaki alanlardan yola çıkarak kantitatif analiz de yapılabilmektedir [86]. Ayrıca XPS tekniği, kauçuk malzemelerin yaşlanması sonucunda değişen fonksiyonel grupların ve buna sayede yaşlanma mekanizmasının takibinde de başarılı bir şekilde kullanılabilen bir tekniktir [85].

1.4.3.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, kauçuk malzemelerin morfolojik özelliklerini ve hamur bileşenlerinin dağılımını incelemek, ayrılma mekanizmalarını aydınlatmak gibi amaçlarla ve sıklıkla kullanılan bir tekniktir. SEM ile görüntülemeye, incelenecek yüzeye vakum ortamında elektromanyetik lenslerle inceltirilmiş elektron demetleri gönderilir. Elektron demeti ile etkileşmesi sonucunda yansıyan ikincil elektronlar sayesinde numunenin morfolojik özellikleri aydınlatılabilir. Cihazdaki optik kolon içindeki elektron tabancasından çıkan elektron demeti, anottan ve geri saçılım elektron dedektöründen geçerek numune yüzeyine çarpar. Buradan gelen ışın ile analizi gerçekleştirilen numune yüzeyi uyarılır ve bu uyarılmadan oluşan ışınım dedektör tarafından yakalanarak sinyal olarak alınır ve ardından ikincil elektron dedektörüne geçiş için kullanılır. İkincil ışın ile birincil ışınla senkronize edilip katot ışın tüpü üzerinde görüntü oluşturarak bilgisayar ekranına aktarılır. Sonuç olarak yüksek çözünürlüklü ve yüksek büyütmelede görüntüler alınarak, morfolojik yapı hakkında yorum ve karşılaştırma yapılabilir [89]. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi şematik olarak Şekil 1.46'da verilmiştir.



Şekil 1.46. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi [89]

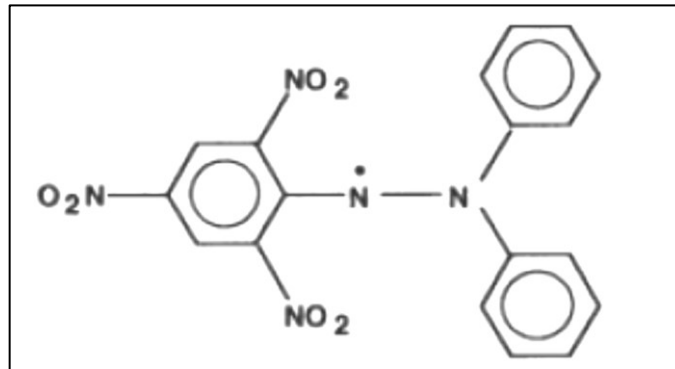
1.4.3.14. Antioksidan kapasitesi belirleme yöntemleri

Malzemelerin yaşlanmasında etkili, serbest radikallerden kaynaklanan istenmeyen reaksiyonlar, antioksidanlar sayesinde yavaşlatılmaktadır. Son zamanlarda doğal bitki bileşenlerinin antioksidan özellikleri, sentetik antioksidanlara alternatif arayan araştırmacılar için merak konusu olmuştur. Bitki ekstraktlarının antioksidan aktivitesini ölçmek için uygulanan çeşitli yöntemler şöyle sıralanabilir; FRAP (Demir (III) iyonu indirgeme antioksidan gücü tayini), ORAC (Oksijen radikal absorbans kapasitesi tayini), CUPRAC (Bakır(II) indirgeyici antioksidan kapasitesi tayini), ABTS ve DPPH• (1,1-Difenil-2-pikrilhidrazil) radikal söndürücü kapasitesi tayini yöntemleri [90].

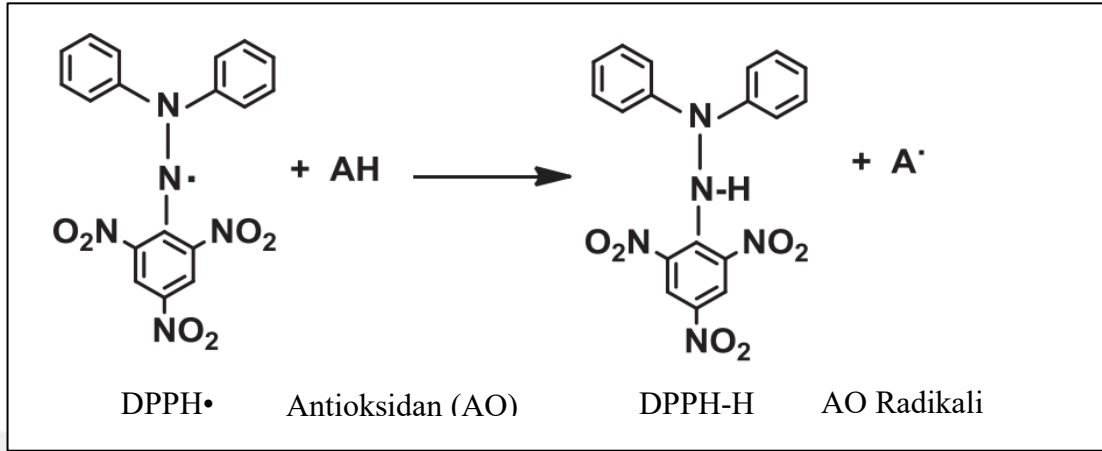
Tez çalışması kapsamında kullanılan DPPH• radikal söndürücü kapasitesi tayini, bu bölümde detaylandırılmıştır.

DPPH• (2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil) radikal söndürücü kapasitesi tayini yöntemi:

Kimyasal yapısı (radikalik formu) Şekil 1.47’de gösterilen DPPH• (2,2-difenil-1-pikrilhidrazil, $C_{18}H_{12}N_5O_6$), ticari olarak elde edilebilen ve kararlı bir organik radikaldır.



haldeki indirgenmiş bu yapının oluşumu, incelenen çözeltinin renginin değişmesiyle anlaşılabilir.



Şekil 1.48. Antioksidandaki protonun DPPH• radikalindeki çiftleşmemiş elektrona transferi [26]

DPPH• radikali ile antioksidan aktivitesi ölçümü yöntemi, doğal ekstraktların antioksidan etkinliğinin belirlenmesinde en çok kullanılan spektrofotometrik yöntemlerdendir. DPPH• testi, radikalın hazır olarak bulunması nedeniyle hızlı ve ekonomik bir yöntem olarak değerlendirilmektedir. DPPH• radikali, analiz yapılacak karışımdaki en zayıf antioksidanlarla bile etkileşime girebilmektedir [90,93]. Bu durum, yöntemin en önemli avantajıdır.

DPPH• radikali metanol çözeltisinde, okside formunda 517-520 nm’de maksimum absorbansa sahiptir. DPPH• radikal süpürme kapasitesi analiz yöntemindeki esas, antioksidan tarafından DPPH• serbest radikale proton transferi reaksiyonu ile 517 nm’de absorbansın azalmasının ölçülmesidir. Bu süreç, görünür alanda spektrofotometre (UV-Vis) ile absorbans sabitlenene kadar takip edilmektedir [92].

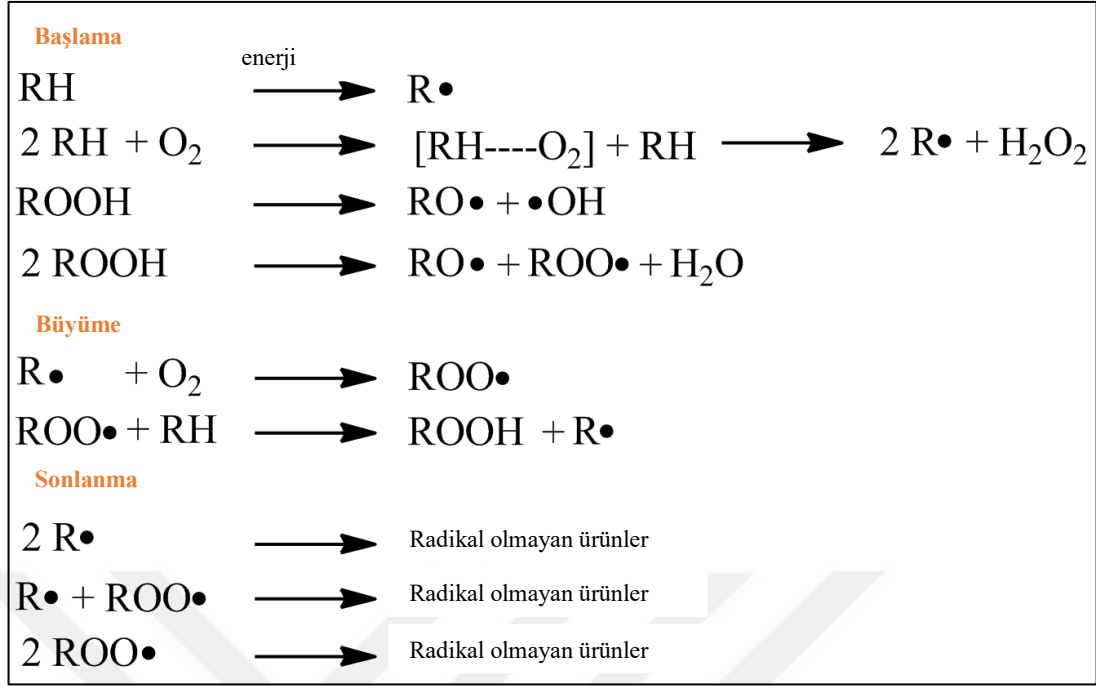
1.5. Kauçuklarda Yaşlanma ve Yaşlanmanın Takibi

İnsan vücudunda olduğu gibi kauçuk esaslı malzemelerde de zaman içinde yaşlanma gerçekleşmektedir. İnsanlarda olduğu gibi kauçuklarda da yaşlanmayı yavaşlatmak için bitkiler ve vitaminler gibi antioksidan kaynakları kullanılarak veya sentetik yollarla elde edilen antioksidanlar sayesinde serbest radikaller ile savaşılmaktadır [18].

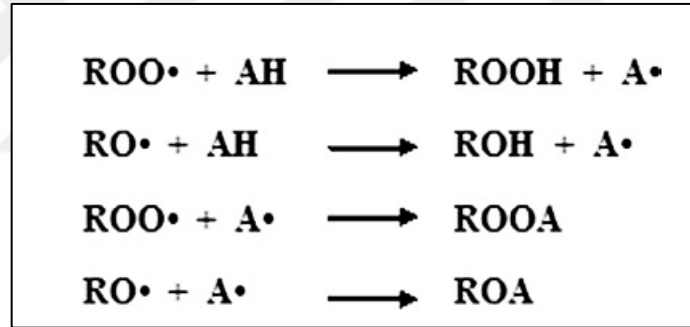
Polimerik malzemelerin kararlı/dayanıklı olmasındaki en önemli faktör kimyasal yapılarıdır. Yapıdaki düşük enerjili bağlar ise zayıf noktaları oluşturmaktadır. Tersiyer ve allilik bağlar genellikle birincil ve ikincil bağlara göre daha zayıftır. Zayıf olan bağın çeşitli etkilerle kırılması sonucu malzemelerde bozunma başlamaktadır [83].

Kauçuk malzemelerin yaşlanma sonucu kullanılamaz hale gelmesi atıklarının birikmesine ve dolayısıyla çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Yaşlanmayı geciktirmek için kullanılan en yaygın yöntem, her ne kadar çevreye ve insan sağlığına zararlı etkilere sahip olsalar da sentetik antioksidanların kullanımıdır [17]. Kauçukların yaşlanma direncini artırmak için diğer bir yöntem ise yaşlanma direnci daha yüksek bir kauçuk ile harmanlamaktır [94]. Özellikle atmosfer şartlarından doğrudan etkilenecek açık hava uygulamalarında kullanılan kauçuk esaslı malzemeler, oksidatif bozunmaya karşı ilave katkıları ile korunmalıdır. Böylece vulkanize olmuş kauçuk malzemenin yaşlanması geciktirilerek kullanım ömrü artırılabilir. Doğal kauçuk hamuruna antioksidan katılması ile elde edilen malzemelerin kullanım ömrü, antioksidan kullanılmadan üretilmiş malzemelere göre 3-5 kat daha fazladır [8].

Oksidasyon, çeşitli nedenlerle serbest radikal oluşması sonucunda başlar ve oluşan serbest radikallerin diğer zincirleri de etkilemesi sonucu ilerler. Şekil 1.49’de sunulan oksidasyon ile bozunma sürecinde ilk adım, kauçuk ana zincirindeki hidrojenin proton alıcı radikal tarafından koparılmasıdır ve bu adımın sonucunda makro radikaller (radikalik zincirler) oluşur. Mevcut radikalik zincirler, havadaki oksijen ile tepkimeye girerek hidroperoksi ($\text{NR-HOO}\cdot$) ve peroksi ($\text{NR-O-O}\cdot$) radikallerini oluşturur [49,50]. Hidroperoksi radikali, iki yeni radikale dönüşür ($\text{NR-O}\cdot$ ve $\cdot\text{OH}$) ve böylece yeni polimer zinciri üzerinde büyüme gerçekleşir. Reaksiyonun tamamlanması ya iki radikalın birleşmesi ile ya da orantısız sonlanma (disproportionation) ile gerçekleşir (Şekil 1.49 ve Şekil 1.50) [31,50]. Doğal veya sentetik antioksidanlar, oksijen ve serbest radikaller ile tepkimeye girerek oksidasyonu geciktirir ve azaltır. Ayrıca antioksidanlar, peroksi radikali oluşumunu da önlemektedir. Tüm bu yöntemlere rağmen, kauçuk oksidasyonunu tamamen durdurmanın bir yolu yoktur [50,95]. Ancak; farklı yöntemlerle kauçuk malzemelerin yaşlanması yavaşlatılarak malzemenin kullanım ömrünü uzatmak amaçlanmaktadır.



Şekil 1.49. Kauçuklarda oksidasyon ile bozunma mekanizması [49,50]



Şekil 1.50. Zincir sonlanması reaksiyonları (antioksidan (AH) tarafından kauçuğun kararlı hale getirildiği mekanizmalar) [50]

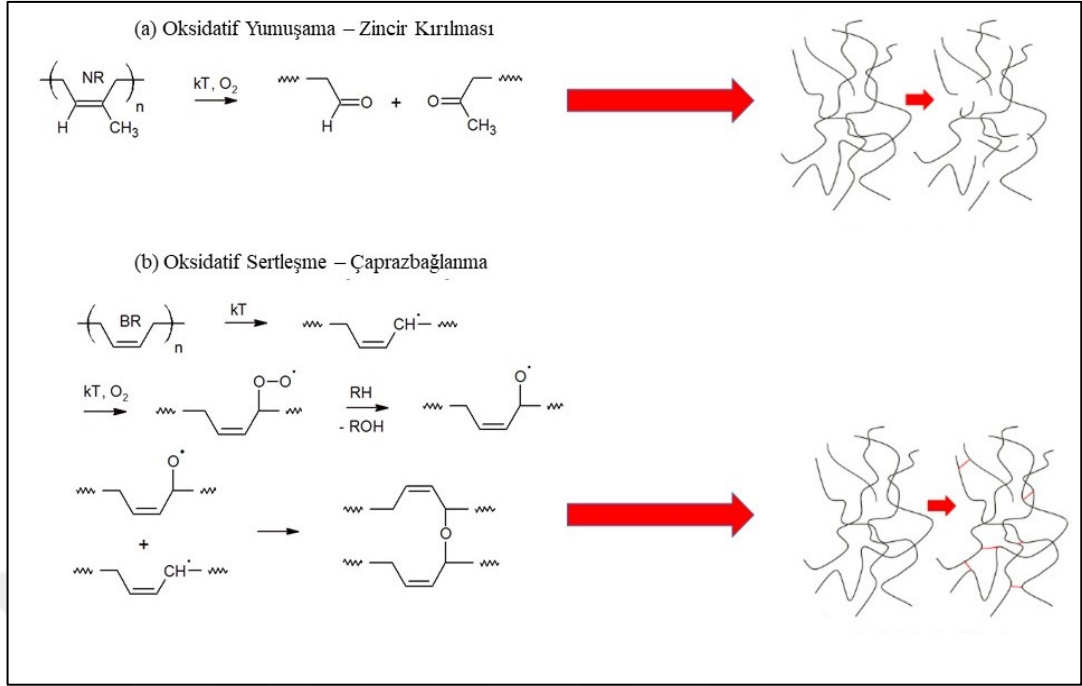
Kimyasal, fiziksel veya biyolojik reaksiyonlar, kauçuklarda bozunmaya yol açmaktadır. Bozunmanın sonucunda zincir parçalanmaları ve buna bağlı kimyasal dönüşümler ve/veya yeni fonksiyonel grupların oluşumu söz konusudur. Buna bağlı olarak; mekanik, optik ve/veya elektriksel özelliklerdeki değişim kaçınılmaz olmaktadır. Polimerlerdeki bozunma türleri şu şekilde sınıflandırılabilir; ısı bozunma (photo-degradation), ısı bozunma (thermal degradation), termooksidatif bozunma (thermooxidative degradation), biyobozunma (biodegradation). Işıl bozunma, troposferik güneş ışınımının zararlı kısmı olan ve doğrudan bozunmayı başlatan UV-A ve UV-B ışınımının absorpsiyonu ile gerçekleşir. Polimerdeki kromofor grupların

(C=C gibi elektron çekici gruplar) ışığı absorplamasıyla beraber reaktivitesi yüksek radikal gruplar oluşmaktadır. Bu reaksiyon, zincir parçalanması veya birleşmesi yolu ile sonlanarak malzemede bozunma gerçekleşir. Isıl bozunma, ısı varlığında gerçekleşir. Malzemelerin dayanım sınırının üzerindeki sıcaklıklarda ana zincirde parçalanma ve oluşan zincir fragmanları arasında da reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunun sonucunda malzemenin molekül ağırlığındaki düşüş sonucu mekanik, optik ve fiziksel özelliklerinde ciddi değişimler olmaktadır. Oksidatif bozunma, ışık veya ısı varlığında gerçekleşir. Polimerlerin oksidasyonunda, düşük molekül ağırlıklı gruplar ve oksijen içeren gruplar ya zincir üzerinde bulunur ya da makromoleküler yapının yanında oluşur. Az miktarda peroksit yapılarının oluşumu ile başlayan bozunma ana zincirde parçalanmalara sebep olur. Biyobozunma, mikroorganizmalar varlığında gerçekleşir. Bozunma sırasında polimer, oligomere veya diğer düşük molekül ağırlıklı türlere dönüşür. Akabinde karbondioksit, su ve metan gibi küçük moleküller oluşur [96].

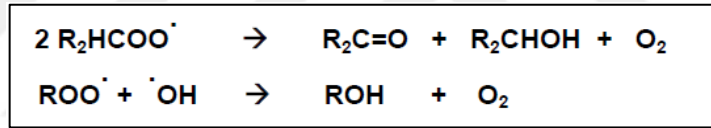
1.5.1. Farklı tip kauçuklarda yaşlanma mekanizmaları

Kauçuklardaki termal veya termo-oksidatif yaşlanma, malzemenin kimyasal yapısında değişikliğe yol açan ve geri dönüşü olmayan kimyasal bir olaydır [97]. Kauçukların ısı kararlılığı, oksijen varlığına bağlı olarak değişmektedir. Oksijen konsantrasyonunun %2 oranında artması bile bozunmayı büyük ölçüde artırmaktadır [98].

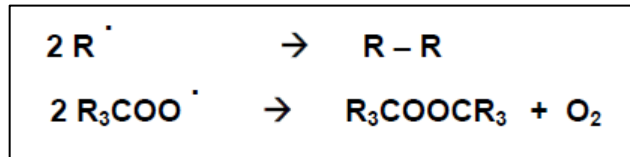
Kauçuklarda oksidasyon, Şekil 1.51’de NR ve BR örneklerinde olduğu gibi iki ana mekanizma üzerinden yürümektedir [97,99]. Bu mekanizmalardan birincisi ana zincir kırılmasıdır (Şekil 1.52). Bu yol ile oksitlenme eğiliminde olan kauçuk türlerinin ortak özelliği, çift bağın yer aldığı C atomuna bağlı elektron verici -CH₃ grubunun olması ve bu nedenle çift bağın saldırıya açık konumda olmasıdır. İkinci yol ise çapraz bağlanma ile oksitlenmedir (Şekil 1.53). Bu yol ile oksitlenme eğiliminde olan kauçuk türlerinin ortak özelliği ise, yapılarındaki çift bağlara takılı C atomlarının yüksek elektron çekici özelliğe sahip gruplara (halojenler gibi) bağlı olmaları sebebiyle, çift bağlarının yüksek kararlılıkta olmasıdır [43,57].



Şekil 1.51. Doğal Kauçuk ve Bütadien Kauçukta termo-oksidatif yaşlanma sonucu oluşacak olası yapılar [99]



Şekil 1.52. Zincir kırılması ile oksitlenme mekanizması



Şekil 1.53. Çapraz bağlanma ile oksitlenme mekanizması

Farklı tip kauçuklarda, yaşlanma ile üründe meydana gelecek değişimler (yumuşama, sertleşme) Tablo 1.4’te görülmektedir. Doğal kauçuk, poliizopren ve butil kauçuk esaslı malzemelerde, oksidasyon prosesi sırasında zincir kesilmesi gerçekleşir. Reaksiyon sonunda genellikle malzemede yumuşama gözlenir ve modül değerlerinde düşüş meydana gelir. Yaşlanmanın ilerlemesiyle birlikte, parçalanmış zincirlerin tekrar birleşmesi sonucu yeniden çaprazbağ oluşumu da meydana gelebilmektedir. Akrilonitril Bütadien Kauçuk, Bütadien Kauçuk, Klorosülfonlanmış Polietilen (CSM), Poliakrilik Kauçuk (ACM), Florlanmış Hidrokarbon Kauçuk (FPM), Polisülfid

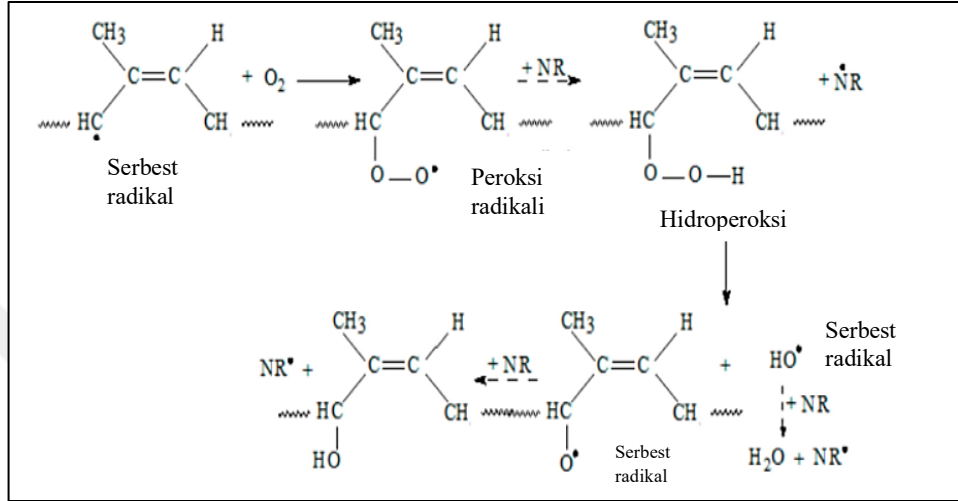
Kauçuklar (T) ve Klorobütıl Kauçuk (CIIR) esaslı malzemelerde ise oksitlenmenin başlamasıyla malzemede sertleşme gerçekleşir, kırılgan bir yapı oluşur [42,53]. Bunun sebebi, çaprazbağ yapılarındaki artıştır [98].

Tablo 1.4. Farklı tip kauçuklarda bozunma yöntemleri [99]

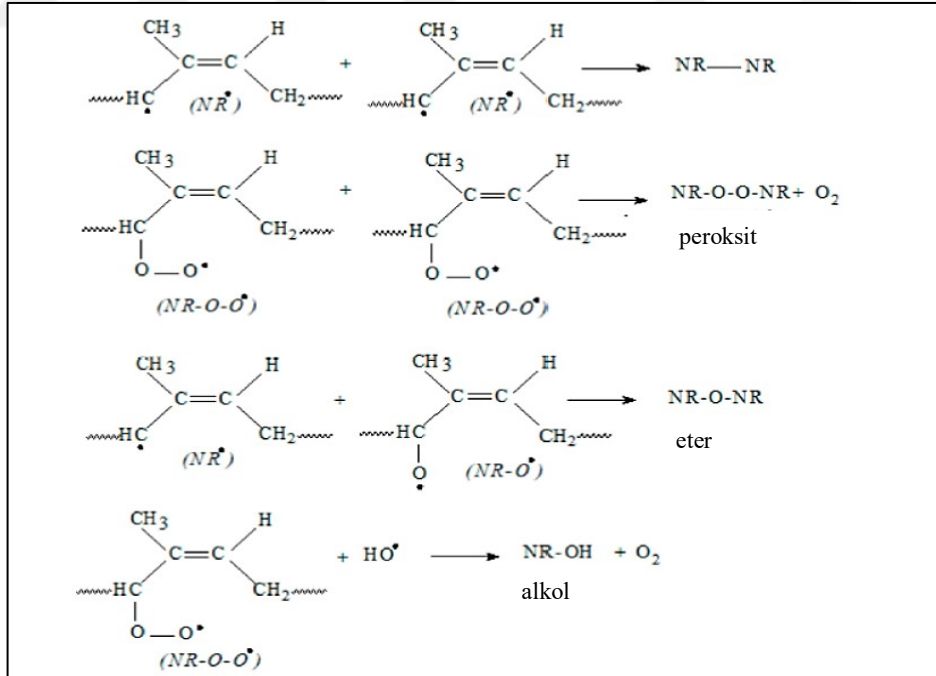
Kauçuk Tipi	Kimyasal Yapısı	Bozunma Türü
NR	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right]_n$	Zincirde Kırılma (Yumuşama)
IR	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 \right]_n$	Zincirde Kırılma (Yumuşama)
CR	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{C}} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	Çapraz Bağlanma (Sertleşme)
BR	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n$	Çapraz Bağlanma (Sertleşme)
SBR	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{HC}} \right]_m$	Çapraz Bağlanma (Sertleşme)
NBR	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n \left[\underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]_m$	Çapraz Bağlanma (Sertleşme)
IIR	$\left[\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n \left[\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \right]_m$	Zincirde Kırılma (Yumuşama)

Kauçuk esaslı malzemelerdeki yaşlanma süreçlerinden oksidatif, ısı ve UV/ozon bozunması mekanizmaları ile birlikte açıklanmıştır [31]. Şekil 1.54'te doğal kauçuğun oksidatif ve ısı-oksidatif bozunma mekanizması sunulmuştur. Burada, ısı veya ışık varlığında, kauçuğun yapısında bulunan hidrojenin ayrılması ve serbest radikal oluşturması ile başlamaktadır. Ortamdaki O₂ ve serbest radikalın birleşmesi ile peroksi radikale (NR-O-O•) ve ardından bu radikalın ana zincirden H atomu koparmasıyla hidroperoksite (NR-O-O-H) dönüşümü gerçekleşir. Hidroperoksit radikali, iki yeni radikale dönüşür (NR-O• ve •OH) ve böylece yeni polimer zinciri üzerinde büyüme gerçekleşir. Reaksiyonun tamamlanması Şekil 1.55'te verildiği gibi ya iki radikalın

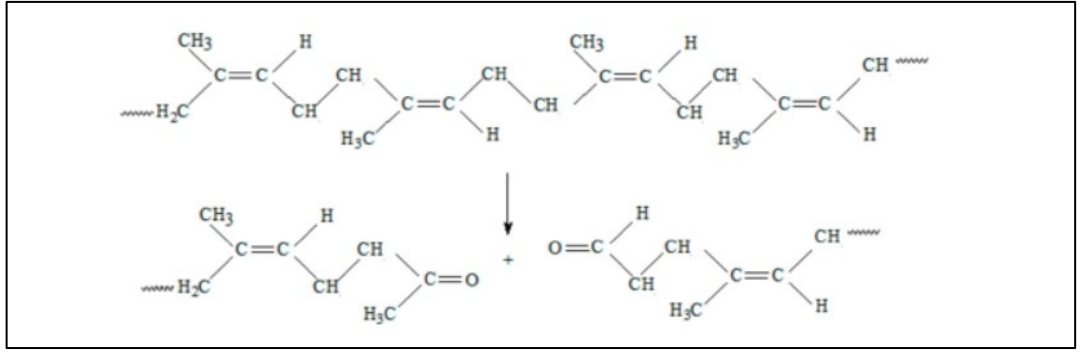
birleşmesi ile ya da orantısız sonlanma ile gerçekleşir. Tüm bozunma reaksiyonları sonucunda kauçuk malzemede gevrekleşme ve çatlamlar gözlenmektedir. Eğer sonlanma Şekil 1.56'da verildiği gibi zincir kırılması ile ilerlerse kauçuğun molekül ağırlığının düşmesi ile malzemede yumuşama ve mekanik dayanımında azalma gözlenmektedir [31].



Şekil 1.54. Doğal kauçuğun oksidatif bozunması (büyüme aşaması) [31]



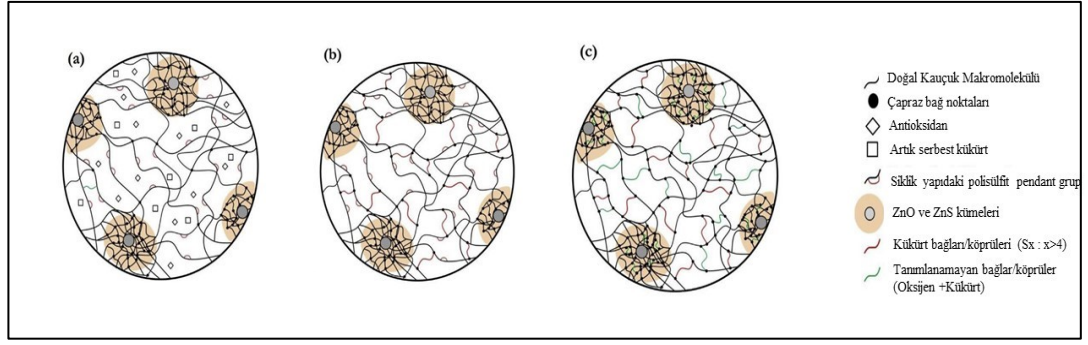
Şekil 1.55. Doğal kauçuğun oksidatif bozunmasında serbest radikallerin birleşmesi (sonlanma aşaması) [31]



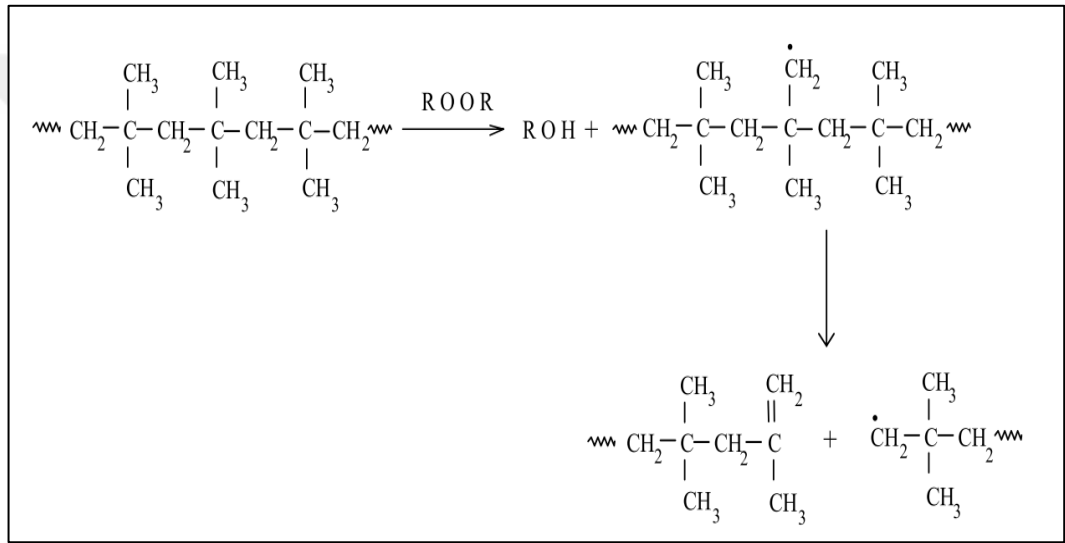
Şekil 1.56. Doğal kauçuğun oksidatif bozunmasında zincir parçalanması (sonlanma aşaması) [31]

Diğer kauçuklarda olduğu gibi doğal kauçukta da yaşlanma mekanizması aynı zamanda çaprazbağ yapısı ile de ilgilidir. Kükürt ile vulkanize edilen doğal kauçuk hamurlarında en düşük yaşlanma dayanımı, uzun kükürt çaprazbağlarının oluşumu ile sonuçlanan konvansiyonel vulkanizasyon (CV) durumunda elde edilir. Örnek bir çalışmada, CV sistemi ile çapraz bağlanmış doğal kauçuğun 77°C’de gerçekleşen termo-oksidatif yaşlanma sürecinde yapısındaki olası değişiklikler Şekil 1.57’deki gibi tanımlanmıştır [56]. Vulkanizasyondan sonra (yaşlanma henüz başlamamış) yapıda (Şekil 1.57-a) yoğun fakat zayıf bir çaprazbağ örgüsü ve matriste dağılmış ZnO ve ZnS kümeleri gözlenmektedir. NR’nin CV vulkanizasyonunda, polimer zincirlerinin yanında siklik yapıda kükürt pendant grupları da oluşmaktadır. İlk 7 günlük yaşlanma sonunda (Şekil 1.57-b) bu yapılar açılmaya başlayarak uzun polisülfid köprülerini oluşmaktadır. Antioksidan molekülleri harcanmaya başladığında ise (Şekil 1.57-c) ortamda bulunan oksijen molekülleri yeni çaprazbağların oluşumunu tetikler. Termo-oksidatif bozunma ayrıca bu ek çapraz bağlanma sürecinin yanı sıra ana zincir kesilmelerine ve polimer zinciri üzerinde asılı kükürt zincirlerinin oluşumuna da neden olur. Bununla birlikte, zincir kesilmesi, yeni çaprazbağ oluşumu ile kıyaslandığında daha düşük sıklıkta gerçekleşmektedir.

Düşük gaz geçirgenliği ile bilinen IIR kauçuğun oksidasyona, ozonasyona ve birçok kimyasala karşı direnci yüksektir. Bu dayanımı sağlayan en önemli faktör, yapısında sadece çok az miktarda doymamış bağ bulunmasıdır. Peroksit varlığında IIR’de meydana gelecek bozunma mekanizması Şekil 1.58’de verilmiştir [14].



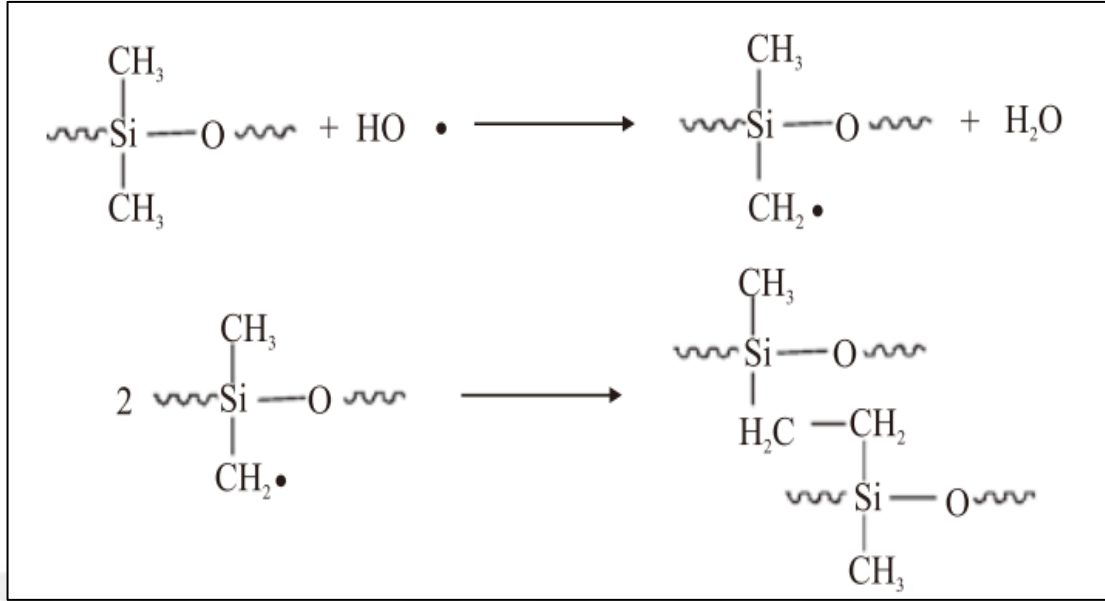
Şekil 1.57. CV ile çapraz bağlanmış doğal kauçuğun termo-oksidatif bozunması (a) vulkanizasyon sonrası (b) 77°C’de 7 gün termo-oksidatif yaşlandırma sonrası (c) 77°C’de 14 gün termo-oksidatif yaşlandırma sonrası [60]



Şekil 1.58. IIR Kauçuğun peroksit varlığında bozunması [14]

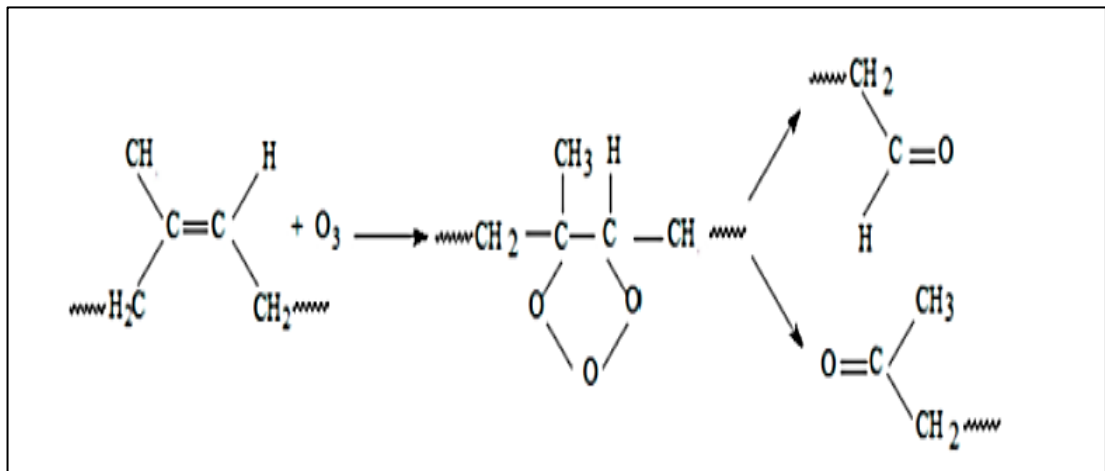
Silikon kauçuğun peroksit varlığında bozunma mekanizması Şekil 1.59’da gösterilmiştir. Bozunma mekanizmasının aydınlatıldığı bir çalışmada, radikal ortamındaki kauçuğun çapraz bağlanma miktarı ve modül değerlerinde artış gözlenmiştir [100]. FTIR ile takip edilen bozunma mekanizmasında, peroksit konsantrasyonunun artışı ile, silikon atomuna bağlı metil grubunun çapraz bağlanma için bozulduğu (pik yoğunluğunda azalma) anlaşılmıştır.

UV ve ozon, kauçuk malzemelere hızlıca etki ederek servis ömrünü azaltan diğer önemli faktörlerdir. Oksijen molekülüne göre çok daha korozyif olan O₃ molekülü, doğrudan C=C bağına saldırarak etki eder.



Şekil 1.59. Peroksit varlığında silikon kauçuğun bozunma mekanizması (çapraz bağlanma ile)

Ozon molekülü, çift bağa bağlanarak C_2O_3 halkasını oluşturmaktadır. Oluşan bu zincirin kırılmasıyla karbonil grupları içeren yapılar meydana gelmektedir. Şekil 1.60'da mekanizmasının tamamlanmasıyla NR vulkanizatların yüzeyinde sertleşme ve belirgin çatlaklar oluşmaktadır. Ozon ile reaksiyon ve ana zincirdeki kırılma sonucunda oluşan polimerik peroksitler de oksidatif yaşlanma hızında artışa neden olabilmektedir [31]. Tüm bu bozunma süreçleri, makromoleküler yapıda önemli değişikliklere yol açtığı için mekanik özelliklerde çok ciddi düşüslere sebep olmaktadır [31].



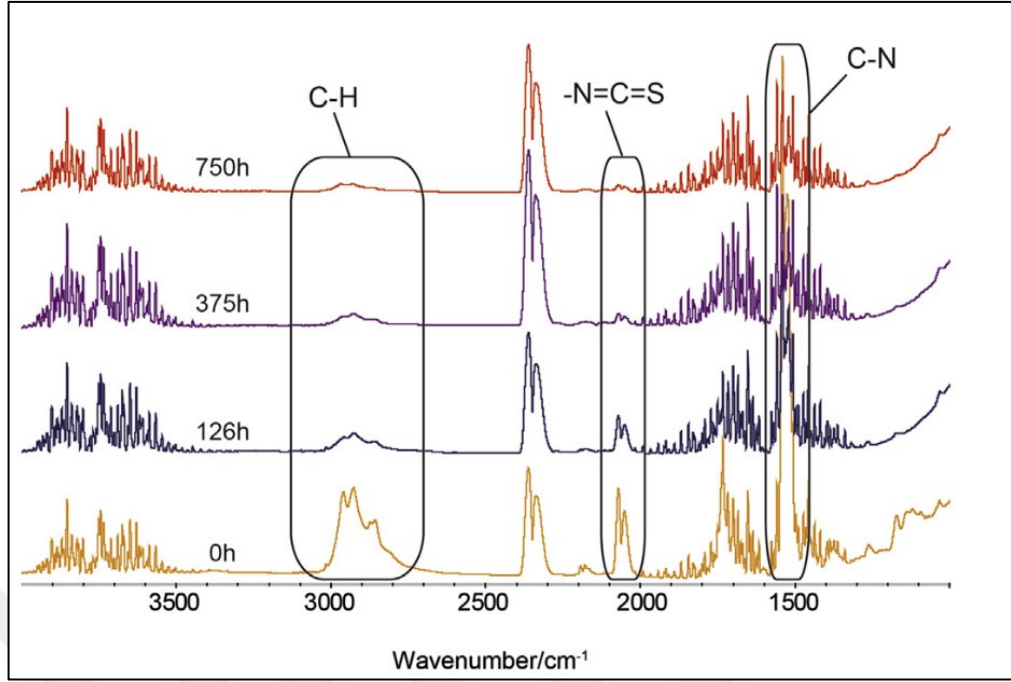
Şekil 1.60. Doğal kauçuğa ozon saldırısı [31]

1.5.2. Kauçuk malzemelerin yaşlanma takibi

Polimerik malzemelerin yaşlanma mekanizmasının iyi anlaşılması, malzeme bileşiminin doğru tasarımı için çok önemlidir. Kauçuk malzemelerin kullanımı sırasında genellikle sertleşme ve elastikiyet kaybı gibi sorunlar yaşanmaktadır. Bu durum kullanım şartlarına da bağlı olmakla birlikte, serin ve kuru bir ortamda; bol ışık, oksijen, ozon ve kimyasal maddelerden uzak bir şekilde depolama ve kullanım sağlanırsa malzemenin kullanım ömrü artacaktır. Kauçuk malzemelerin oksijen ve ozona maruz kalmasıyla kauçuğun bozunması (degradasyon) ve buna bağlı olarak fiziksel özelliklerinde düşüş gözlenmektedir. Isı, UV ve metaller oksidasyonu hızlandırmaktadır [24]. Kauçuklarda ilerleyen yaşlanma sürecini takip etmek için farklı karakterizasyon yöntemleri mevcuttur. Zamanla değişen mekanik özelliklerin ve kimyasal yapıdaki değişimin izlenmesi önemli bilgiler vermektedir.

Doymamış kauçukların termo-oksidasyonu, otokatalitik serbest radikal zincir reaksiyonu ile ilerler. Bu reaksiyon sonucunda malzeme yapısında oksijenli grupların (keton, aldehit, epoksi gibi) derişimi artar. FTIR analizi ile oksidasyon süreci takip edilebilir. Bozunma dört aşamada gerçekleşir. Bunlar; alıştırma, hızlı oksidasyon, yavaş oksidasyon, difüzyon-yasaklı periyod aşamalarıdır. Bozunma, alıştırma sürecinde serbest radikallerin oluşumu ile başlamaktadır. Oluşan serbest radikallerin konsantrasyonu, oksidasyonun hızını belirler. Oksidasyon hızı antioksidan kullanımı ile azaltılabilmektedir. Antioksidanlar, oksidasyonun ilk aşamasında oluşan serbest radikaller ile reaksiyona girerek kauçuğa ulaşabilecek serbest radikal miktarını azaltır [101].

Doğal kauçuğun yaşlanması sırasında ana zincirin kırılması sebebiyle oluşan keton ve ester gibi yapılar, FTIR cihazında $C=C$ ve $C=O$ piklerinin durumu ile takip edilebilir. Kantitatif analizde, yaşlanma sırasında etkilenmeyen bir pik seçilerek (CH_2 simetrik gerilme titreşimi gibi) absorbans değerlerinin oranları belirlenebilir ($A_{C=O}/A_{CH_2}$ gibi) [102,103]. Şekil 1.61’de sunulan, örnek FTIR spektrumunda yaşlandırılmış bir akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) örneğine ait karakteristik fonksiyonel grupların değişimi zamana bağlı olarak görülmektedir [104].



Şekil 1.61. Yaşlandırılmış bir NBR örneğine ait FTIR spektrumu [104]

Şekil 1.61’da takip edilen karakteristik pikler incelendiğinde, yaşlanma süresi arttıkça pik büyüklüklerinin azaldığı görülmektedir. C-H, -N=C=S, C-N fonksiyonel gruplarının kaynağı olan kimyasallar sırasıyla parafinik vaks, hızlandırıcılar ve antioksidanlardır. Günümüzde hem akademik, hem de endüstriyel çalışmalarda yaşlanmanın hızlı incelenebileceği tekniklere olan ihtiyaç artmıştır. Bu ihtiyaca karşılık olarak doğan yeni ve hızlı yöntemler arasında kemilüminesans (CL), oksijen tüketimi ve in-situ FTIR analizleri sayılabilir.

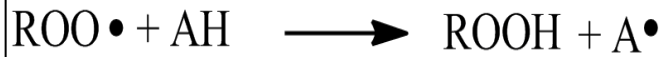
CL tekniğinde, termal yaşlanma sırasındaki oksidatif reaksiyonlarda yayılan ışık izlenir. Oksijen tüketim tekniğinde, gaz kromatografisi kullanılarak kapalı bir haznede artık kalan oksijen, bir ekran ile takip edilir. Böylece yaşlanma sırasındaki tüketim hızı tespit edilir [8]. Yaşlanma karakterizasyonunda bunların yanı sıra diferansiyel taramalı kalorimetri, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), TGA, piroliz gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (Py-GC-MS), nükleer manyetik rezonans (NMR), SEM, geçirimli elektron mikroskopisi (TEM), atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ve dinamik mekanik analiz (DMA) tekniklerinden de yararlanılabilir.

1.6. Antioksidanlar ve Koruma Mekanizmaları

Kauçuğun yaşlanmaya karşı direncini artırmada, uygun vulkanizasyon sistemi seçiminin yanında uygun tipte ve doğru miktarda antioksidan kullanımı da önemlidir. Antioksidanlar, kauçuk hamuruna karıştırma sırasında genellikle %1'i aşmayan oranlarda eklenir [95]. Bu başlık altında, kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bazı antioksidanlar ele alınarak antioksidanların kauçuğu koruma mekanizmaları sunulmuştur.

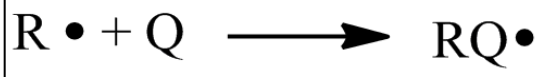
1.6.1. Klasik (ticari) antioksidanlar ve koruma mekanizmaları

Antioksidanlar, koruma mekanizmalarına göre birincil ve ikincil antioksidanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar. Birincil antioksidanlar, yapılarında aktif -OH veya -NH grupları bulunan ve zincir sonlandırıcı (peroksi radikallerini sonlandırıcı, Şekil 1.62) olarak koruma görevi gören katkılardır. Bu yolla oluşan antioksidan radikali protonasyon yeteneğine sahiptir ve daha karardır. Sübstitue p-fenilen diamin gibi aromatik aminler ve fenoller bu grupta yer alan en önemli antioksidanlardır. Vitamin E (tocopherol) gibi bazı doğal antioksidanlar da bu mekanizma ile davranır. Kauçuk sektöründe kullanılan IPPD, 6PPD, 7PPD, DOPD, DTPD, DNPD, ODPD, SDPA, ADPA ve TMQ bu sınıfa girmektedir.

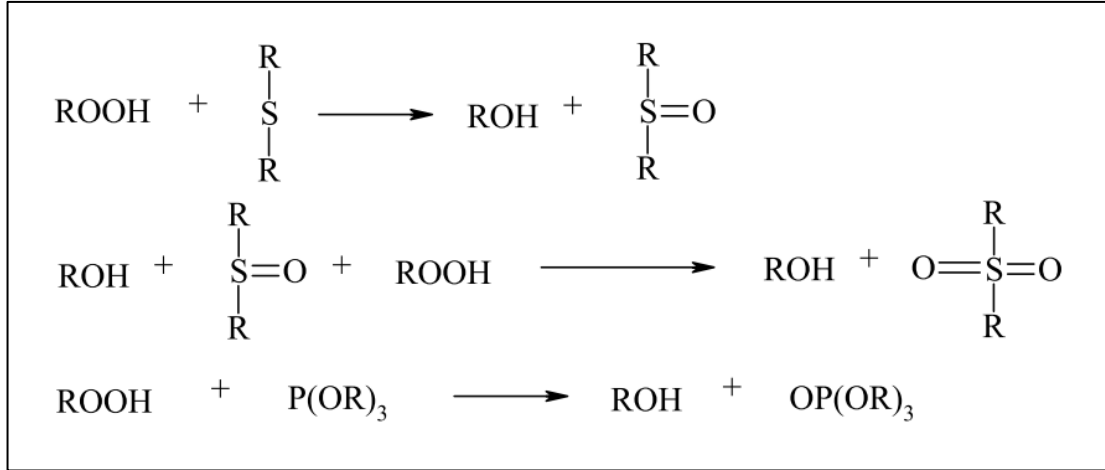


Şekil 1.62. Birincil antioksidanların genel mekanizması

İkincil antioksidanlar, alkil radikalleri için oksijen ile yarışır (Şekil 1.63). Kinonlar, nitro bileşikler ve kararlı oksil radikalleri bu tür antioksidanlar grubunda değerlendirilir [2,49,105]. Şekil 1.64'te bu gruba örnek fosfitler ve tiyo bileşiklerinin koruma mekanizmaları verilmiştir.



Şekil 1.63. İkincil antioksidanların genel mekanizması



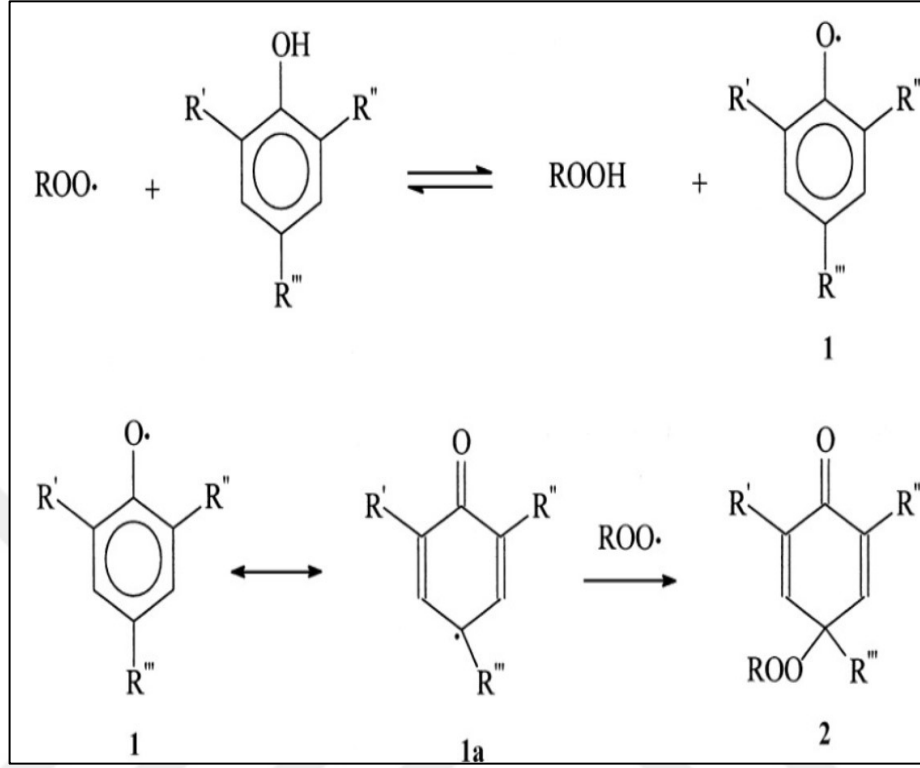
Şekil 1.64. Fosfitler ve tio-bileşiklerinin koruma mekanizması [42]

Sentetik antioksidanlar, hızlı ve iyi koruma sağlamalarına rağmen insan sağlığı ve çevre açısından zararlı olabilmektedirler. Bunlar, karaciğer, böbrek gibi organ sistemlerine geçici veya kalıcı şekilde hasar verebilir. Bu sebeple, düşük maliyetli ve zararsız antioksidan arayışı her zaman gündemde olmuştur. Doğada hazır bulunan ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen bitki ekstraktlarının bozunmayı engelleyici etkileri özellikle son dönem çalışmalarında önem kazanmıştır [106].

Doğal kauçuk, isopren birimlerinin (C_5H_8) her monomerde bir çift bağa sahip olması ile oluşan bir polimerdir. Yapısındaki çift bağlar ve metil grupları, yeni oluşacak kimyasal bağlar için reaktif noktalar oluşturmaktadır. Aktif hidroksil grupları (OH) içeren antioksidanlar (TMQ gibi), kauçuk molekülündeki çift bağlar (doymamış yapı) ile etkileşerek kauçuğu yaşlanma etkilerine karşı koruma görevini görebilirler. Fenolik yapıli antioksidanlar da, çift bağlar ile etkileşerek kauçuk oksidasyonuna karşı çok iyi koruma sağlamaktadır [24,50].

Kauçuk endüstrisinde yaşlanma geciktirici olarak kullanılan en yaygın katkılar fenolik ve aromatik amin esaslı antioksidanlardır [23]. Zincir sonlandırıcı olarak işlev gören fenolik antioksidanlar, kullanıldığı malzemede leke bırakmaz ve renk değıştirmediklerinden açık renkli kauçuk ürünlerin üretiminde tercih edilirler. Fenolik antioksidan tarafından zincir sonlandırma sürecini göstermek için yaygın olarak kullanılan basitleştirilmiş bir mekanizma, Şekil 1.65'te gösterilmiştir. Alkilperoksi radikalleri ($\text{ROO}\bullet$) öncelikle fenolik antioksidanların yapısında bulunan reaktif hidrojene saldırır. Elde edilen fenoksi radikali, elektron değışimi ile kararlı hale gelir

ve rezonans yapıları Şekil 1.65’da 1 ve 1a ile gösterilmektedir. Alkilperoksi radikalinin 1a ile reaksiyonu, kararlı 2 türünü üretir.

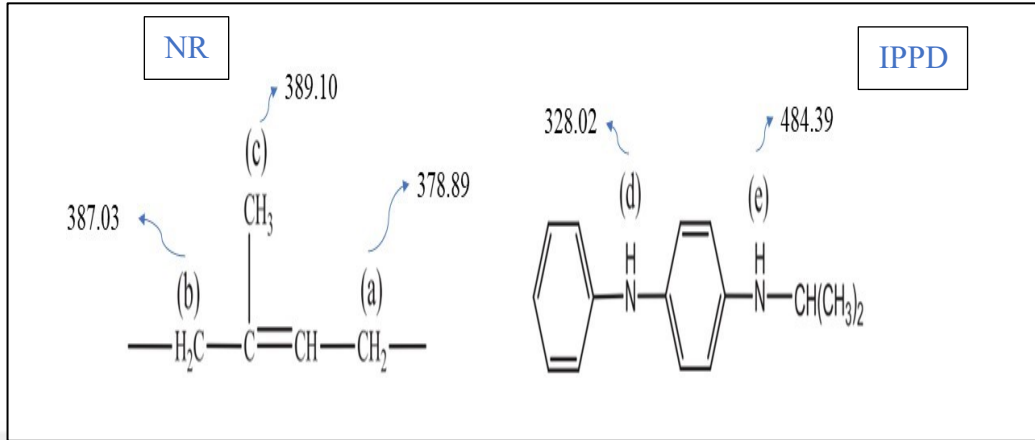


Şekil 1.65. Fenolik antioksidanların koruma mekanizması

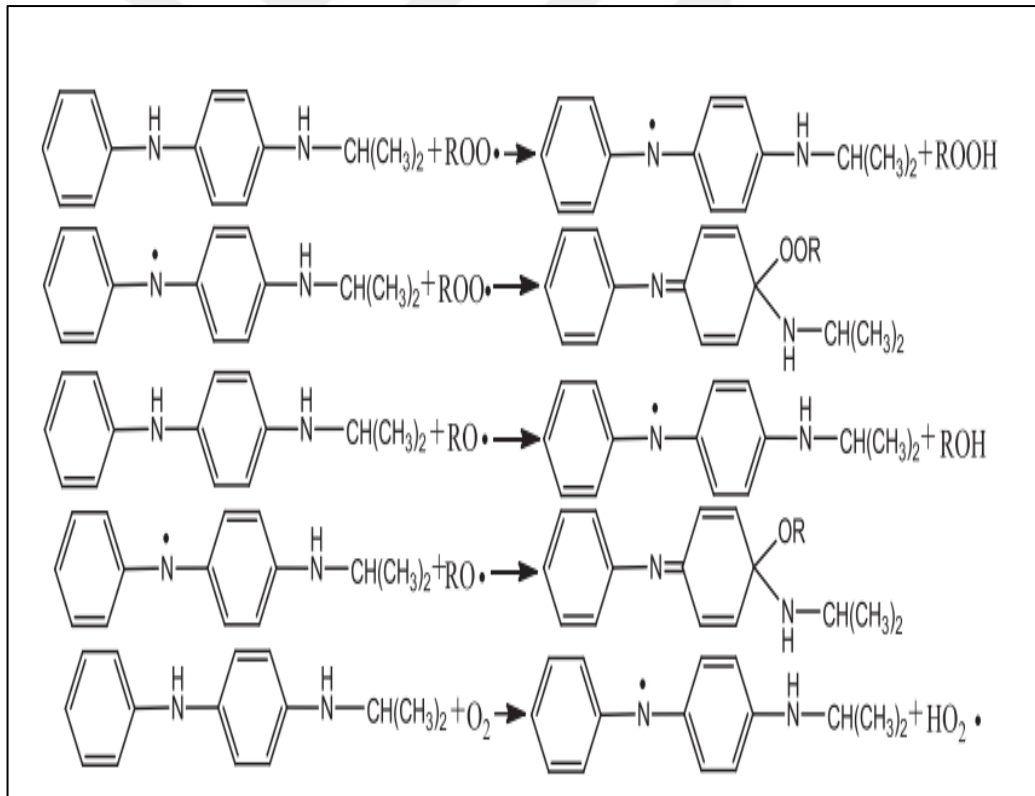
Amin esaslı bir antioksidan olan IPPD’nin kimyasal yapısı Şekil 1.66’da gösterilmiş olup yapısındaki amino grubunda aktif hidrojen atomu mevcuttur. Şekil 1.66’da (d) ile gösterilen bu bağın ayrışma enerjisi 328,02 kJ/mol’dür ve bu değer, doğal kauçuktaki C-H bağlarının ayrışma enerjisinden daha düşüktür. Amino grubundaki bu aktif hidrojen atomu (d), NR zincirindeki aktif serbest radikalleri sonlandırarak daha düşük enerjili radikaller oluşturmak için yarışmaktadır. Ayrıca bu H atomu sayesinde antioksidan, doğrudan oksijen ile etkileşime girmektedir. IPPD’nin radikaller ve oksijen ile etkileşimindeki olası koruma mekanizmaları Şekil 1.67’de sunulmuştur [102].

Amin esaslı antioksidanların çoğu kullanıldığı malzemede leke bırakır ve bu nedenle açık renkli kauçuk ürünlerde kullanımları sınırlıdır. Aromatik aminler tarafından zincir sonlandırmanın mekanizması, ticari olarak yaygın kullanıma sahip TMQ (Poli-1,2-

dihidro-2,2,4-trimetilkinolin) üzerinden alkoksi radikali ile yapabileceği yapılar, sonraki paragrafta aydınlatılmıştır.

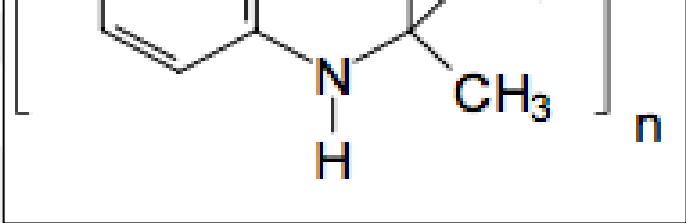


Şekil 1.66. Doğal kauçuk yapısındaki farklı C-H bağlarının (a-b-c) ve IPPD yapısındaki farklı N-H bağlarının (d-e) ayrışma enerjisi değerleri (kJ/mol) [102]



Şekil 1.67. IPPD antioksidanının koruma mekanizmaları [102]

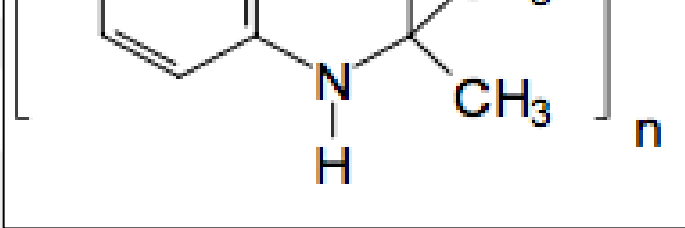
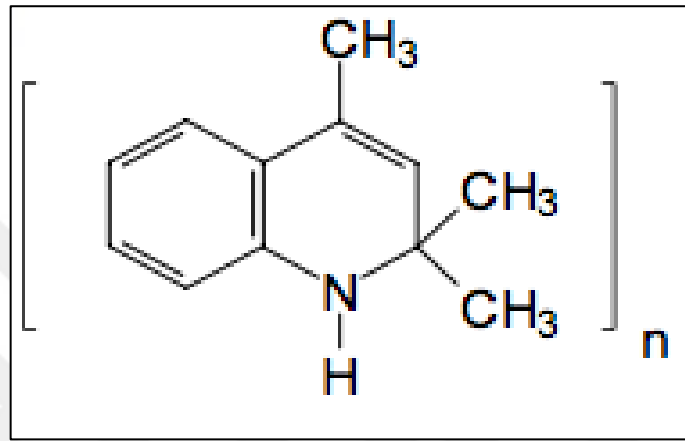
Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan bileşenlerin çok büyük bir kısmı katı fazdadır. Bileşenlerin, hamur hazırlama sırasında ulaşılan sıcaklıklarda eriyerek hamurda homojen bir şekilde dağıtılabilecek ve vulkanizasyon sıcaklıklarında ise



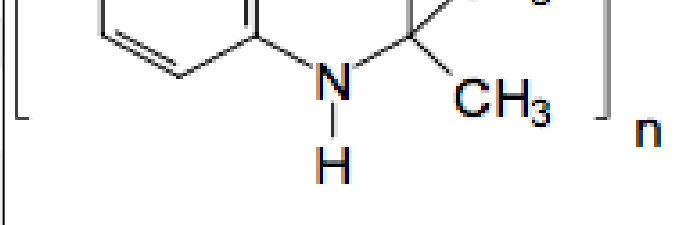
Şekil 1.68. TMQ'nun kimyasal yapısı



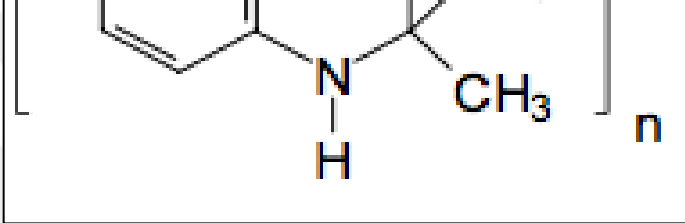
Şekil 1.68. TMQ'nun kimyasal yapısı



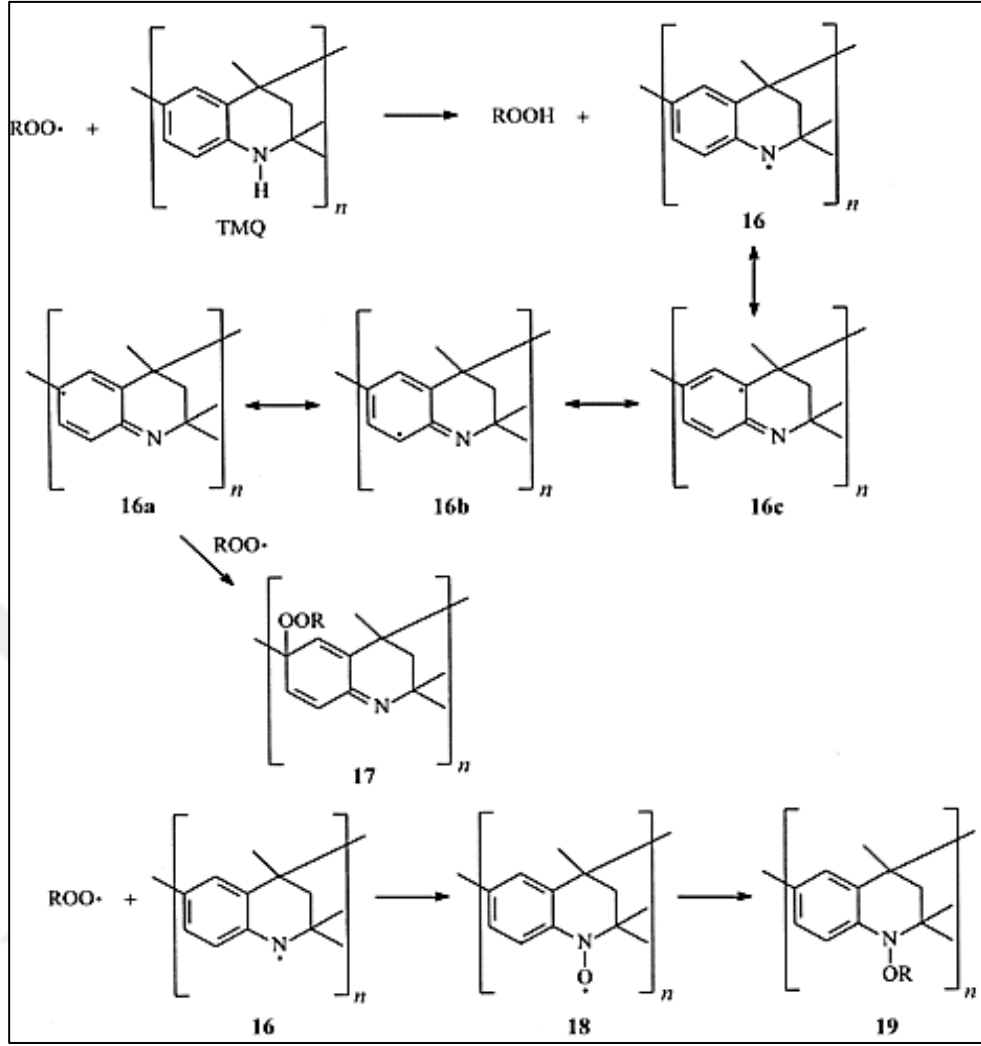
Şekil 1.68. TMQ'nun kimyasal yapısı



Şekil 1.68. TMQ'nun kimyasal yapısı



Şekil 1.68. TMQ'nun kimyasal yapısı



Şekil 1.69. TMQ'nun rezonans yapıları ve transformasyon ürünleri ile gösterilen antioksidasyon mekanizması [107]

1.6.2. Alternatif antioksidanlar ve önerilen koruma mekanizmaları

Bitkisel fenolik antioksidanların indirgeme, metal şelat oluşturma ve oksijen tutma olmak üzere birden fazla işleve sahip olduğu bilinmektedir. Bu sayede bitkisel antioksidanlar, birçok alanda ticari olarak kullanılan sentetik antioksidanlara iyi bir alternatif olarak hızla önem kazanmaktadır [108]. Doğal kökenli antioksidanların kauçuklarda kullanılabilirliği üzerine yapılan çalışmalar incelendiğinde tavuk tüyünden elde edilen keratin, kitosan ve biberiye özü gibi doğal kaynakların bu amaçla başarılı şekilde kullanıldıkları görülmüştür [8]. Ayrıca; elektron kabuğundaki boş yörüngeler sebebiyle nadir toprak iyonlarının da termo-oksidatif yaşlanma sonucu

oluşacak radikalleri yakalayabilecekleri ve doğal kauçuğun yaşlanmasını geciktirici etkisinin olduğu ile ilgili çalışmalar da literatürde mevcuttur [102,103].

E vitamini (α -tocopherol) ile düşük yoğunluklu polietilende (LDPE) fenolik antioksidanlara göre daha yüksek koruma elde edilmiştir [45]. E vitamininin koruma mekanizması incelendiğinde; bozunma sonucunda oluşan alkilperoksi radikallerini yakaladığı ve zincir kırıcı (CB, chain breaking) antioksidan mekanizmasını izlediği anlaşılmıştır.

Sentetik koruyucular oldukça yüksek bir performans göstermelerine rağmen, bu maddelerin çoğu çevre ve insan sağlığına, özellikle böbrek ve ciğerlere zararlıdır. Bu sebeple, düşük maliyetli ve tehlikesiz inhibitör arayışına yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır [109].

1.6.2.1. Kına

Kına, *Lawsonia inermis* Linn olarak da bilinen çalı şeklindeki bitkinin Farsça ismidir. Kına, çok sayıda metal korozyon inhibisyonu, stabilizasyon ve medikal alanlarda kullanılmasına rağmen; açık literatürde kınanın kauçuklardaki antioksidan etkisi üzerine bir çalışmaya rastlanmamıştır (Ekibimiz tarafından yayımlanan çalışma hariç [110]). Genellikle tropikal bölgelerde yetişen kına, 500 türün bulunduğu Lythraceae ailesinin üyesidir. Kına, yüzyıllardır Orta Doğu, Uzak Doğu ve Kuzey Afrika bölgelerinde; el ve saç boyamada, tekstilde, cilt problemlerinde, baş ağrısında, sarılıkta ve ambiyazda kullanılmaktadır [111]. Şekil 1.70’de gösterilen kına yaprakları, tüm bu alanlarda değerlendirilmek üzere kurutulur ve toz halinde öğütülür [112]. Kına yaprağının başlıca bileşeni lawsone (2-hidroksi-1,4-naftakinon) olmakla birlikte; gallik asit, flavonoidler, reçine, tannin, kumarin, naftelen türevleri ve ksanton bileşenlerini de içermektedir [45,48,51,96,106,109,111–114,115].

Kına ve yapısındaki bileşenler, birçok kez metallerde korozyonu önleme konusunda denenerek başarılı sonuçlar elde edilmiştir [106,109,115].



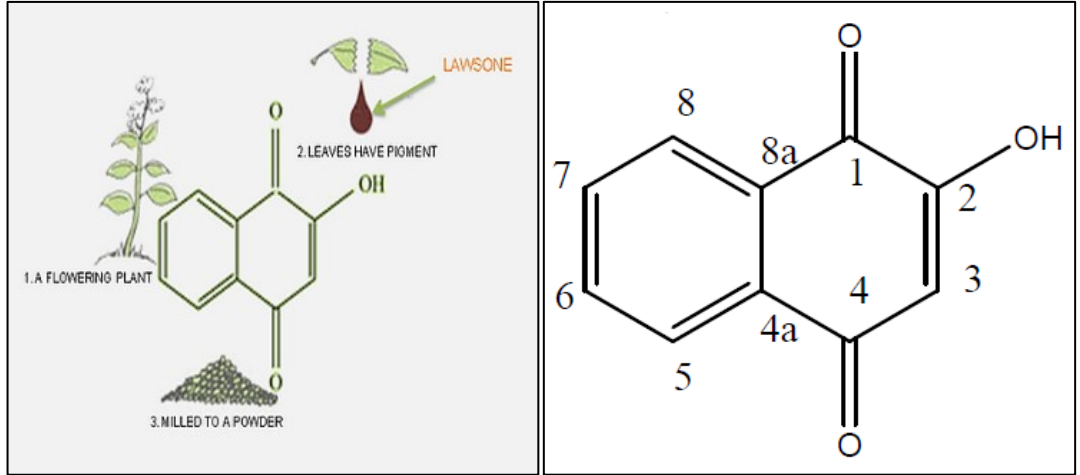
Şekil 1.70. Taze (a) ve kurutulmuş (b) kına yaprakları [112]

1.6.2.2. Lawsone

Lawsone ($C_{10}H_6O_3$), kuru haldeki kınanın yapısında ağırlıkça %1-1,4 oranında bulunur ve kınanın kırmızı-turuncu boyama özelliğini sağlayan aktif ana bileşenidir [112,114].

Erime sıcaklığı $190^{\circ}C$ olan lawsone'un molekül ağırlığı 174,15'dir [109]. Kimyasal yapısı Şekil 1.71'de gösterilmekte olan lawsone'un, 2 pozisyonunda bir adet hidroksil grubu bulunur ve yapısındaki iki adet oksijen atomu, 1 ve 4 pozisyonlarında naftelen yapısındaki karbonlara bağlıdır.

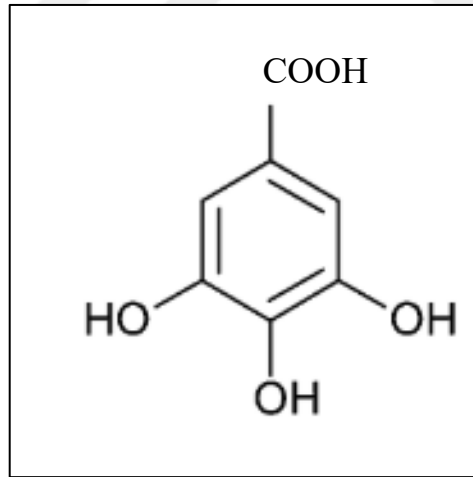
Literatürdeki farklı çalışmalarda kınanın birçok kez metallerde korozyonun önlenmesinde başarıyla kullanıldığı görülmüştür. Bu çalışmalardaki ortak ve temel mekanizma, lawsone'un metal katyonları ile kompleks haline gelebilen ve şelat yapan bir ligand olmasına dayanmaktadır [106,116]. Tez çalışmasında doğal kauçukta koruyucu olarak kınanın seçilmesi, metallerdeki etkinliğinin yüksek olmasından esinlenilmesine dayanmaktadır. Ayrıca kınanın, kauçuk hamurlarında kullanılabilecek fiziksel forma sahip olması da avantaj olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 1.71. Lawsone' un (2-hidroksi-1,4-naftokinon) kimyasal yapısı

1.6.2.3. Gallik asit

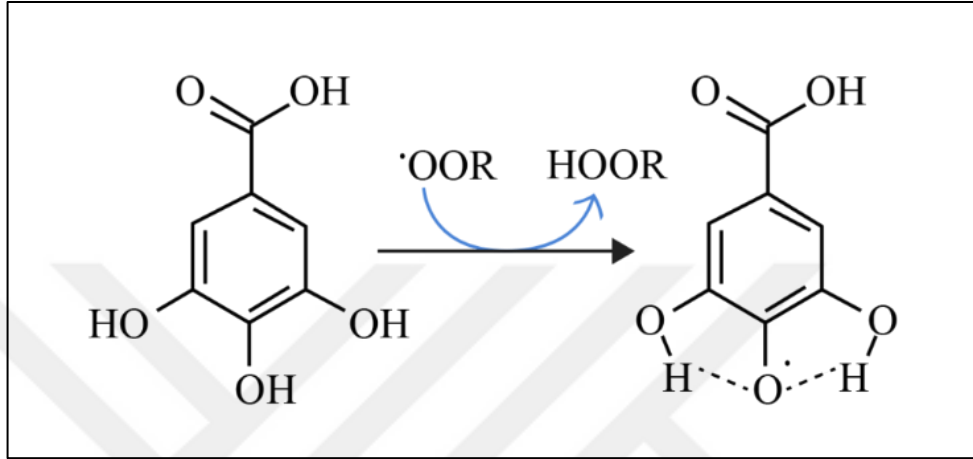
Gallik asit ($C_7H_6O_5$, 3,4,5-tri-hidroksi benzoik asit), serbest veya bileşik formda; kına, fındık, üzüm, sumak, mango ve diğer birçok bitkisel kaynaktan bol miktarda bulunmaktadır. Kimyasal yapısı Şekil 1.72'de sunulan gallik asit, düşük molekül ağırlıklı, trifenolik yapı ve güçlü antioksidan etkiye sahip bir bileşiktir [108]



Şekil 1.72. Gallik asitin kimyasal yapısı [108]

Kınanın bileşenlerinden biri olan gallik asitin, birçok çalışmada antioksidan olarak etkin ve koruyucu görev üstlendiği ispat edilmiştir. Poompradub ve arkadaşları da, gallik asit ile modifiye edilmiş kalsiyum karbonatı doğal kauçuk vulkanizatlarında antioksidan olarak kullanmıştır [28]. Sentezlenen antioksidan, DPPH radikali ile test

edilmiş ve radikalın mor rengi, sarıya dönmüştür. Bu renk değişimi, DPPH radikalindeki eşleşmemiş elektronun, radikal süpürücü antioksidan ile etkileştiğini ve indirgenmiş DPPH-H yapısının oluşturduğunu ispatlamıştır. Yaşlanma sonucu oluşacak radikallerin gallik asit tarafından yok edilmesi yani koruma mekanizması Şekil 1.73’te verilmiştir.



Şekil 1.73. Gallik asitin koruma mekanizması [28,108]

2. LİTERATÜR TARAMASI

Tez kapsamında faydalanılan literatür üç temel başlık altında özetlenmiştir. İlk olarak kauçuk esaslı malzemelerin yaşlanmasını takip etmek üzere kullanılan teknikler derlenmiş, ikinci başlık altında kauçukların yaşlanmaya karşı korunmasında doğal antioksidanlardan faydalanılan çalışmalardan bahsedilmiş, son olarak da kınanın koruyucu olarak kullanıldığı alanlara yönelik araştırma sonuçları özetlenmiştir.

2.1. Kauçuk Malzemelerin Yaşlanma Takibi İle İlgili Çalışmalar

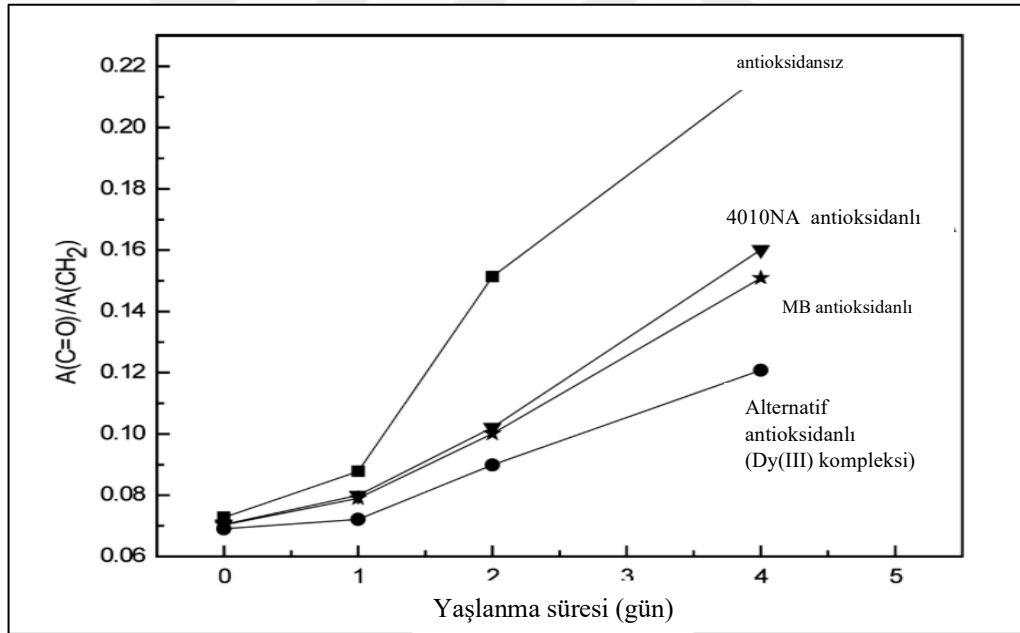
Kauçuk malzemeler, yaşlanmaları sırasında izlediği mekanizmaya göre iki grupta değerlendirilir. NR ve IR gibi yapısında izopren grubu bulunduran kauçuklar oksidasyon ile zincir kırılmasına uğrarken; BR, SBR ve NBR gibi bütadien grubu içeren kauçuklar ilave çapraz bağlanmaya giderler.

Kauçuk malzemelerin yaşlanma direncini belirlemede genel olarak izlenen yol; kopma dayanımı, kopmada uzama, sertlik, modül gibi fiziksel ve mekanik özelliklerdeki değişimi takip etmektir. Bu amaçla TGA ve DSC (OIT) gibi ısı analizler de gerçekleştirilir. OIT ile oksidasyon başlama sıcaklığı ve izotermal indüksiyon süresi gibi önemli veriler elde edilmektedir. Spektroskopik ve optik analizler de yine yaşlanma takibinde kullanılan yöntemler arasında yer alırlar. Bu başlık altında, kauçukların yaşlanma takibini içeren güncel çalışmalar derlenmiş, kullanılan karakterizasyon/analiz teknikleri özetlenmiştir.

Literatürde kauçukların oksidasyonunu anlamada en önemli teori, difüzyon-limitli oksidasyon (DLO) teorisidir. Bu teoriye göre, çeşitli sebeplerle (UV, ısı, radyasyon) yaşlanmakta olan polimerler hava ortamındayken çoğunlukla heterojen şekilde oksitlenmektedir. DLO; malzeme içindeki termo-oksidasyon sırasındaki oksijen tüketim hızı, havadan difüzyon prosesleri ile oksijenin temin edilme hızından daha yüksek olduğunda gerçekleşebilir. Bu etki; malzeme geometrisi, oksijen tüketim hızı, oksijen geçirgenlik katsayısına bağlıdır [83]. Oksijenin difüzyonu, elastomer türüne ve bileşimine bağlıdır. Malzemelerin dış katmanı oksitlenecek ve oksijen

absorpsiyonu azalacağı için; daha kalın yapılı malzemeler termo-oksidatif bozunmaya karşı daha dirençlidir [117].

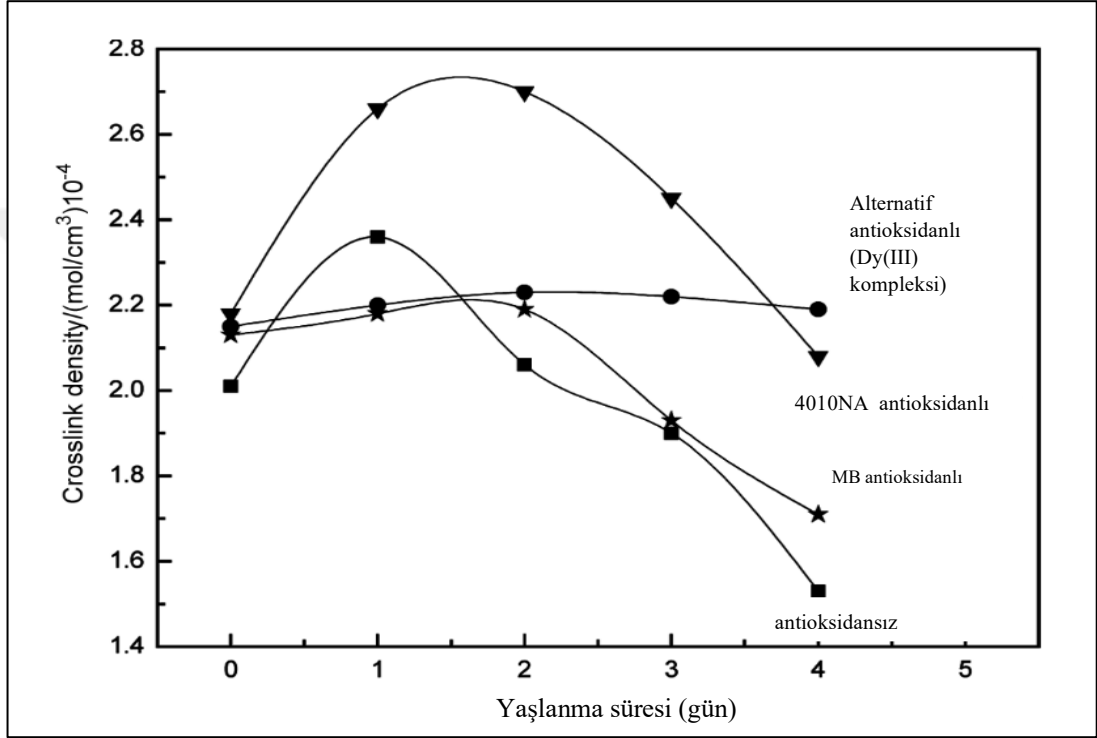
Xie ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada, NR hamurlarında kullanılmak üzere yeni bir antioksidan yapı (Dy(III) kompleksi) geliştirilmiş ve bu antioksidanın etkinliği; FTIR spektroskopisi, çaprazbağ yoğunluğu ölçümü, mekanik ve ısı testleri ile araştırılmıştır [103]. Çalışmada, Dy(III) kompleksinin etkinliğini karşılaştırmak üzere aynı NR hamurlarına farklı antioksidanlar eklenmiş ve 100°C’de yaşlandırma yapılmıştır. Yaşlanma mekanizması ATR-FTIR ile takip edilmiştir. NR oksidasyonu sonucunda FTIR spektrumunda oksijenli yapılara ait (C=O, OH gibi) pikler gözlenmiş ve bu piklerin absorbansları, referans seçilen CH₂ pikinin absorbansına oranlanmıştır (normalize edilmiştir). Yaşlanma süreci boyunca absorbans değişimleri Şekil 2.1’deki gibi raporlanmış ve en düşük absorbans artışının, en etkin antioksidanın kullanıldığı durumda gözlemlendiği belirtilmiştir.



Şekil 2.1. Farklı antioksidan içeren vulkanizatların yaşlanmaları boyunca normalize edilmiş absorbans değerleri ($A_{C=O}/A_{CH_2}$) [103]

Kauçuklardaki termo-oksidatif yaşlanmada, temelde iki farklı yol üzerinden ilerlediği düşünüldüğünde, çaprazbağ yoğunluğu (CLD) ölçümü de oksidasyonu tanımlamada önemli bir araçtır. Bu çalışmada da yaşlanma sürecindeki vulkanizatların şişme düzeylerinden yararlanarak çaprazbağ yoğunlukları ölçülmüş, yaşlanma öncesinde

antioksidan içeren örneklerin CLD değerlerinin, antioksidan içermeyen örneğe göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Yaşlanmanın başlangıcında ilave çaprazbağlar oluşmuş, ilerleyen süreçte ise zincir kesilmesi ve CLD düşüşü izlenmiştir. Antioksidan kullanılmayan kontrol vulkanizatında CLD değeri, yaşlanmanın ilk gününde artmış, hemen akabinde çok hızlı düşmüştür. Antioksidan kullanıldığı durumda ise bu düşüş daha yavaş olmuştur. Bahsedilen değişim Şekil 2.2’de de görülmektedir.



Şekil 2.2. Farklı tipte antioksidanlar içeren vulkanizatların yaşlanmaları boyunca ölçülen CLD (Çaprazbağ yoğunluğu) değerleri [103]

Prasetya ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, doğal kauçuk ve palmye kabuklarının bozundurulmasıyla elde edilen kömür tozundan (OPEFB) hazırlanan kompozitin yaşlanma direnci ve yaşlanma sırasında fonksiyonel gruplarında meydana gelen değişimler araştırılmıştır [24]. Vulkanizatlar, 70°C’de 0, 24, 48 ve 72 saat sürelerde yaşlandırılmış; sertlik, kopma dayanımı, kopmada uzama ve aşınma direnci değerlerinde meydana gelen değişimler ölçülmüş ve yaşlanma sürecinde meydana gelen değişimler yorumlanmıştır. Ayrıca yaşlanma süreci FTIR spektroskopisi ile de takip edilmiştir. NR/OPEFB kompozitine ait fonksiyonel grup analizinde spektrumdaki dalga boylarının; 3031,20 cm⁻¹’de C-H bağına, 1594,45 cm⁻¹’de C=C bağına, 698,37 cm⁻¹’de ise C-S bağına ait olduğu belirtilmiştir.

Kompozitlerin sertlik ve kopma dayanımları; 15-55 phr dolgu malzemesinin eklenmesiyle ve yaşlanma sürecinde artmıştır. Yaşlanma sonucu gerçekleşen sertlik artışı, polimer zincirlerinin baskı altındayken farklı konfigürasyonlara geçememesi ve daha az esnek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca güçlü kauçuk-dolgu etkileşimi sebebiyle yaşlanma sonrasında bile elastiklik korunmaktadır. Tüm testler birlikte değerlendirildiğinde OPEFB'nin alternatif bir dolgu maddesi olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Leng ve arkadaşları tarafından 2020 yılında yapılan çalışmada, doymamış yapısından dolayı bozulma eğilimi yüksek bütadien kauçuğun yaşlanma özellikleri incelenmiştir [94]. Bu çalışmada BR'ye silikon kauçuk (VMQ) karıştırılarak termo-oksidatif direnci ve ozon direnci geliştirilmiştir. Çalışmada, dolgu dağılımını ve faz morfolojisini izlemek amacıyla AFM ve TEM teknikleri kullanılmıştır. Karışımındaki silikon kauçuk miktarı arttıkça kopma dayanımı azalmaktadır. Bunun sebebi, silikonun esnek -Si-O-Si- bağlarından kaynaklanan düşük fiziksel dayanımıdır.

Zhang ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, doğal kauçuğun termo-oksidatif yaşlanmaya (100°C'de) direncini artırmak için fonksiyonelleştirilmiş grafen (FGE) kullanılmıştır [23]. Latex karıştırma yöntemi uygulanarak NR içinde homojen şekilde dağılan FGE, vulkanizatın ısıl dayanımını artırmıştır. Bu etkinin, fenol grupları ve tiyoether bağlarının sinerjik antioksidan etkisinin yanı sıra grafen levhalarının oksijene karşı bariyer oluşturmamasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Çalışmada kullanılan karakterizasyon teknikleri; DSC (OIT), FTIR, XPS, SEM, TGA ve mekanik analizdir. FGE ile, azot ortamında gerçekleştirilen TGA analizinde daha kararlı bir eğri gözlenmekte ve bozunma daha geç ve tek adımda (300-500°C aralığında) gerçekleşmektedir. Oksijenli ortamda ise bozunmanın iki kademede gerçekleştiği ve FGE içeren örneklerde ısıl bozunma sıcaklıklarının göreceli olarak arttığı görülmüştür. FGE içeren örnekte OIT süresi sadece NR'nin kullanıldığı vulkanizatın neredeyse 3 katı olarak ölçülmüştür.

Marcin ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, silanlanmış yulaf sapının doğal kauçuk hamurunda biyo-dolgu olarak kullanılabilirliği ve yaşlanmaya (14 gün, 70°C) etkisi; DMA, TGA, SEM, FTIR analizleri ile incelenmiştir [39]. Vulkanizatların yaşlanma direnci Eşitlik (2.1)'de verilen K değeri hesaplanarak

karşılaştırılmış; her iki tür yulaf sapının (modifiye edilmiş ve edilmemiş) kullanımında da yaşlanma direncinin arttığı gözlenmiştir. Bu durum, yulaf sapının yapısındaki lignin ve lignin yapısındaki fenolik grupların antioksidan özelliğindene bağlanmıştır.

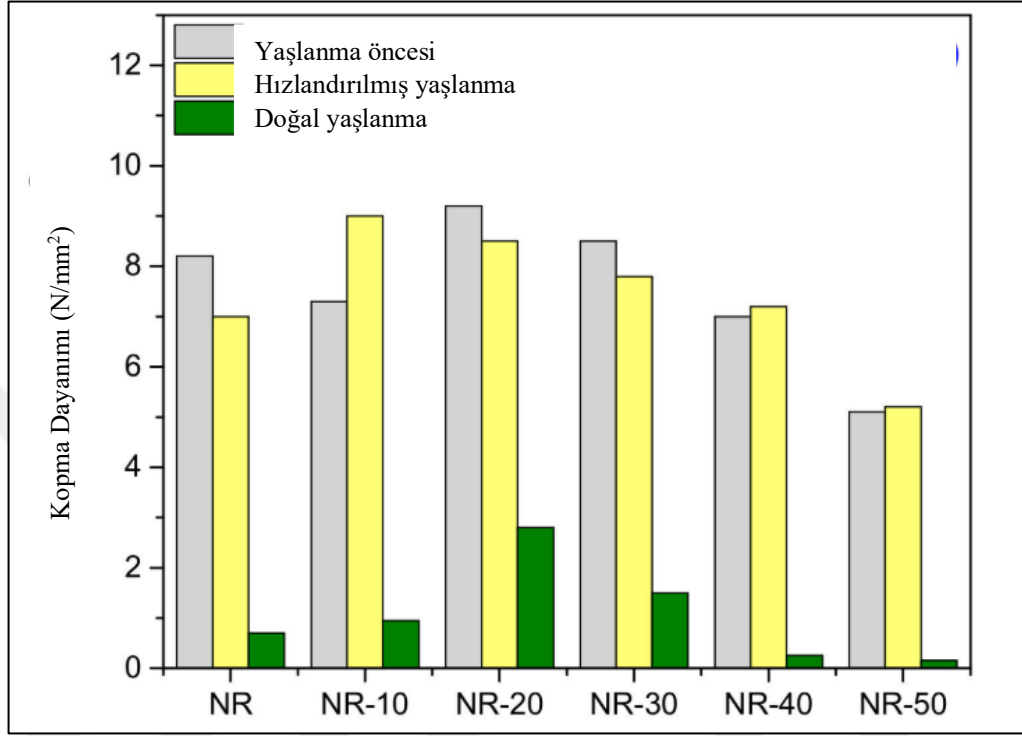
$$K = \frac{(TS*EB)_{ys}}{(TS*EB)_{yö}} \quad (2.1)$$

(K: yaşlanma faktörü, TS: kopma dayanımı değeri, EB: kopmada uzama değeri, ys: yaşlanma sonrası, yö: yaşlanma öncesi)

Kmiatek ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, doğal bir antioksidan kullanılarak hazırlanan doğal kauçuk vulkanizatlarının yaşlanma direnci incelenmiştir [96]. Termal analizler gerçekleştirilerek doğal antioksidanın karışıma katılmasıyla termo-oksidatif ve ozon yaşlanması direnci araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası (70°C’de 24-168 saat) mekanik özellikler (kopma dayanımı ve kopmada uzama) ölçülmüş ve yaşlanma katsayısı hesaplanmıştır. Bu değerler incelendiğinde doğal antioksidan kullanılan örneklerde yaşlanma katsayısının, kullanılmayanlara göre daima yüksek çıktığı izlenmiştir.

Manaila ve arkadaşları tarafından 2018 yılında yapılan çalışmada, çevre dostu bir kompozit olan NR/nişasta karışımının yaşlanması hem doğal (1 yıl boyunca, ılıman ortamda) hem de hızlandırılmış (168 saat boyunca 70°C’de) ortamda gerçekleştirilmiş; yaşlanmanın karakterizasyonunda mekanik, yapısal ve morfolojik analizler uygulanmıştır [31]. Dolgu olarak plastikleştirici nişasta (PS) katkılı kompozit (NR-PS) ve dolgusuz NR vulkanizatlarına ait mekanik analiz sonuçları incelendiğinde; PS katkılı kompozitlerin kopma dayanımı (Şekil 2.3) başta olmak üzere tüm özelliklerinde artış olduğu görülmektedir (%100 modül değeri hariç; nişastanın plastikleştirici etkisi). Yaşlanma öncesinde 20 phr dolgu yüklemesine kadar artış eğiliminde olan kopma dayanımı değeri, bu değerden sonra PS’nin topaklanmasıyla, dolgunun yetersiz ıslanması ve matris ile etkileşiminin azalması sonucu düşmektedir. Hızlandırılmış yaşlanma sonucu dolgulu ve dolgusuz hamurlarda meydana gelen değişimler incelenmiş ve mekanik özelliklerde artış olduğu, bunun sebebinin serbest peroksi radikallerinin çapraz bağlanma reaksiyonlarına dahil olmaması ve yaşlanma ile yeni

çaprazbağların oluşmasıyla açıklanmıştır. Tüm analizler birlikte değerlendirildiğinde, 20 phr düzeyine kadar dolgu yüklemesinin vulkanizat özelliklerinin genel olarak iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.3. Dolgu yüklemesi (0-50 phr arası) ve yaşlandırma türlerine (hızlandırılmış veya doğal) bağlı olarak kopma dayanımı değişimi [31]

He ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan bir çalışmada ise, farklı LDH (layered double hydroxide) dolgularının eklenmesiyle hazırlanan NBR kompozitlerinin yaşlanma sürecindeki davranışları ve kullanılan dolguların etkinliği incelenmiştir [118]. Yaşlanma direncini belirlemede mekanik testlerin değerlendirildiği çalışmada; yaşlanma mekanizması ATR-FTIR tekniği ile, kompozitlerin morfolojisi ise XRD ve SEM teknikleri ile aydınlatılmıştır. Yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikler (kopma dayanımı, kopmada uzama) ve termal özellikler (TGA, DSC) incelendiğinde; NBR/LDH kompozitlerinin, NBR'ye göre daha iyi performans sergilediği görülmüştür. ATR-FTIR analizinde; C=C gerilme titreşimi (1597 cm^{-1}) ve C-H eğilme titreşimi (1473 cm^{-1}) piklerinin şiddetini hesaplayabilmek için C≡N (2235 cm^{-1}) grubuna ait gerilme titreşimi piki referans olarak seçilmiştir. Yaşlanma öncesi ve sonrasında, hem NBR hamuru için, hem de kompozitler için pik şiddetleri bu yöntemle hesaplanmış; ilk grupta yaşlanmayla

birlikte C=C pik şiddetinde artış, C-H (metilenden kaynaklı) pik şiddetinde ise azalma gözlenmiştir. Bunun sebebi, NBR ana zincirindeki metilen grubunda kırılma ve kısa zincirli olefinlerin çoğalmasıyla C=C konsantrasyonundaki artıştır. NBR/LDH-SSS kompozitinde ise yaşlanmayla birlikte C=C pik şiddetinde azalma, C-H pik şiddetinde ise artış gözlenmiştir. C=C pik şiddetinin azalmasının sebebinin, NBR zincirine aşıl原因 dolgudaki vinil gruplarının (-CH=CH₂) NBR zincirlerindeki doygunluğu artırması olduğu belirtilmiştir.

Zheng ve arkadaşları tarafından 2015 yılında yapılan çalışmada, doğal kauçuğun termo-oksitatif yaşlanmasında IPPD ve Lantanyum (nadir toprak elementi) kompleksinin etkisi incelenmiştir [102]. Yaşlanma öncesi ve sonrasında yapılan mekanik analizlere ek olarak, FTIR spektroskopisi ile yapıdaki kimyasal değişimler incelenmiştir. Çalışmada, NR bozulmasının iki aşamada gerçekleştiği gözlemlenmiştir. IPPD ve Lantanyumun bir arada kullanılmasıyla hazırlanan hamurların mekanik özelliklerinin, sadece IPPD kullanılan hamura göre daha iyi olduğu ve yaşlanma ürünlerinin oluşum hızının düştüğü ifade edilmiştir. FTIR ile yapı analizinde; C=O grubuna ait gerilme titreşiminin 1737 cm⁻¹ ve C=C grubuna ait gerilme titreşiminin 1538 cm⁻¹ dalga boyunda izlendiği ve yaşlanmanın ilerlemesiyle pik yoğunluğunun arttığı görülmektedir. Bu durum, termo-oksitatif yaşlanma ile NR ana zincirinin kırıldığını ve oksijenli yapıların (keton, ester gibi) çoğaldığını ispatlamaktadır. IPPD ve lantanyumun birlikte kullanımı durumunda bu artışın, göreceli olarak, daha az izlendiği belirtilmiştir.

M. Komethi ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan çalışmada model bir doğal kauçuk hamurunda doğal bir antioksidan kullanılmış ve yaşlanma sürecindeki (70°C’de) etkinliği sentetik karşılığınıniki ile karşılaştırılmıştır [50]. Yaşlanma süreci mekanik analiz ve çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri ile takip edilmiştir. Tüm analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, incelenen doğal antioksidanın doğal kauçukta hamurunda yaşlanma geciktirici olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Li ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada, farklı konsantrasyonlardaki 6-PPD (N-fenil-N0-dimetil-butil-p-fenilenediamin) ile hazırlanan poliizopren kauçuğunun 140°C sıcaklıktaki ısıl bozunması FTIR tekniği ile incelenmiştir [98]. Antioksidanların karışıma eklenmesi ile iki farklı etki

gözlenebilmektedir; birincisi, antioksidanlar serbest radikal konsantrasyonunu düşürür (oksidasyon yavaşlatma etkisi); ikincisi, yaşlanma sırasında kendini koruma için oluşan çaprazbağ oluşumu gecikir ve bu yüzden kauçuğa daha çok miktarda oksijenin difüzyonu ile toplam oksidasyon miktarı artar (oksijen geçirme etkisi). Çalışmada, FTIR sonuçları DLO teorisi ile açıklanmış ve ağırlıkça %0,5 veya daha yüksek antioksidan varlığının 140°C’de 10 saate kadar kauçuk yüzeyini koruduğu (oksidasyon yavaşlatma etkisi) izlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda kauçuktaki doymamış bağlar arasındaki çaprazbağ reaksiyonları sebebiyle çapraz bağlı bir katman oluşmaktadır. Bu oksidatif çapraz bağlı tabakanın oluşum hızı, malzemenin içine oksijen difüzyonu oranının artması ile düşmektedir. Özellikle yüksek sıcaklıklardaki oksidasyon sırasında kendini koruması söz konusudur.

Wu ve arkadaşları tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada, NR vulkanizatlarında makromoleküler bir antioksidan olan polihidroksillenmiş poli-bütadien- 2,2’-tiyobis (4-metil-6-tert-bütilfenol) PHPBT-b-TPH varlığında termo-oksidatif bozunma ve antioksidan mekanizması incelenmiştir [47]. Düşük molekül ağırlıklı TPH’nin (2,2’-tiyobis (4-metil-6-tert-bütilfenol)) kullanıldığı karışım ile karşılaştırıldığında, PHPBT-b-TPH’nin, %1 oranında kullanıldığında bile çok etkin olduğu izlenmiştir. Çalışmada, farklı antioksidanların yaşlanmaya etkisi kopma dayanımı ve kopmada uzama verileri ile değerlendirilmiştir. Belirli bir sıcaklıkta oksijenli ortamda malzemenin oksitlenmeye başladığı sıcaklık olarak tanımlanan OIT değerleri de takip edilmiştir. OIT süresi yüksek olan antioksidanın daha yüksek oksidasyon toleransına sahip olduğu gösterilmiştir.

2.2. Kauçukların Korunmasında Doğal Antioksidanların Kullanıldığı Çalışmalar

Literatürde birçok doğal maddenin kauçuk malzemelerdeki yaşlanmayı yavaşlatıcı yeteneğinin araştırıldığı tespit edilmiştir. Söz konusu çalışmalar bu başlık altında derlenmiştir.

Sentetik koruyucular, korozyon ve oksidasyon önlemede başarılı sonuçlar vermesine rağmen, bir kısmı insan sağlığı ve çevre açısından olumsuz etkilere sahiptir. Bunlar, karaciğer, böbrek gibi organ sistemlerine geçici veya kalıcı hasar verebilir. Bu sebeple, düşük maliyetli, doğal ve zararsız koruyucuların arayışı sürmektedir. Bu bağlamda;

masum, doğada hazır bulunan ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilen, özellikle farklı fenol bileşenlerini içeren bitki ekstraktlarının koruyucu olarak kullanımı üzerine son dönemde oldukça yoğun çalışılmaktadır [26,43,44,72,101,103,113,114].

M. S. Dopico-Garcia ve arkadaşları, 2010 yılında bu amaçla yeşil ve siyah çayın antioksidan olarak PP'de (polipropilen) kullanılabilirliğini incelemişlerdir [121]. Çalışmada, bu doğal maddelerle birlikte, sentetik olarak üretilen Irganox 1076 ve Irgafos 168'in de antioksidan özellikleri DPPH• analizi ile incelenmiştir. Sentetik ve doğal antioksidanların etkinlikleri karşılaştırılmış, siyah ve yeşil çayın, sözü geçen güçlü sentetik antioksidanlara benzer bir performans sergilediği raporlanmıştır.

PP filmlerde doğal antioksidanların kullanılabilirliğinin araştırıldığı bir başka çalışmada; beyaz ve kırmızı üzüm çekirdekleri ile domates özü üzerinde durulmuştur [122]. Bu çalışmada, P. Cerruti ve arkadaşları, özellikle üzüm çekirdeklerinin uzun dönemde oksijenli ortamdaki PP bozunmasında etkili olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

L.V. Abad ve arkadaşları, 2001 yılında iyonlaştırıcı radyasyon ile vulkanize edilmiş doğal kauçuk lateksinde (RVNRL) bazı aminoasitlerin ve tavuk tüyünden elde edilen keratinin antioksidan etkisi üzerine bir çalışma gerçekleştirmiştir [49]. Çalışma sonucunda cystine, asparagine ve alanine'in RVNRL üzerinde antioksidan olarak başarılı bir şekilde çalıştığı görülmüştür. Bu aminoasitlerin kombine edilerek kullanımı durumunda antioksidan etkinliklerinin daha da arttığı belirtilmiştir. Bu çalışmada ayrıca, aynı amaçla tavuk tüyünün etkinliği de incelenmiş ve keratinin farklı yöntemlerle ekstraksiyonunun yaşlanma mekanizması üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

M. Komethi ve arkadaşları, 2010 yılında doğal kauçuk vulkanizatlarında doğal antioksidan (NA) olarak palmye ağacı (*Elaeis guineensis*) yaprağının yaşlanma geciktirici özelliğini araştırmışlardır [50]. Bu kapsamda NA'nın etkinliği TMQ ve bütillendirilmiş hidroksi toluen (BHT) ile karşılaştırılmıştır. 70°C' de üç farklı süre boyunca gerçekleştirilen yaşlanma sonrasında çekme ve yırtılma testleri uygulanmış, sonuçlar aynı özelliklerin başlangıçtaki seviyeleri ile karşılaştırılmıştır. BHT ve TMQ'nun kopma dayanımı ve çaprazbağ yoğunluğu değerleri NA'ya göre daha yüksek iken; yırtılma dayanımının daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. NA ilavesinin

hamur özelliklerinde bir düşüşe neden olmadığı gibi, çaprazbağ yoğunluklarının da benzer olduğu görülmüştür. Antioksidan içerenler dahil tüm vulkanizatlarda yaşlanma ve kopma ve yırtılma değerlerinde yaşlanma kaynaklı bir düşüş gözlenmiştir. Bu özelliklerdeki düşüşler karşılaştırıldığında, NA'nın, fenolik yapısı sayesinde BHT'ye göre daha iyi antioksidan özellik sergilediği görülmüştür. Palmiye ağacı yapraklarının kauçuk hamurunda yaşlanma geciktirici olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

A. Khalaf ve arkadaşları, 2013 yılında, bitkilerde ve bazı kabuklu hayvanlarda bulunan yüksek molekül ağırlıklı ve lineer bir aminopolisakkarit olan kitosanın kauçuk hamurlarında antioksidan olarak kullanılabilirliğini incelemişlerdir [22]. Bu amaçla NR ve NBR hamurlarında, ticari antioksidanlar (PBN ve IPPD) ile ve kitosan türevleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Hamurların reolojik özellikleri, vulkanize olduktan sonra ise mekanik özellikleri ölçülmüştür. Mekanik özellikler, termooksidatif yaşlanma sonrası da ölçülerek yaşlanma kayıplar belirlenmiştir. Kitosanın, NR ve NBR hamurları için antioksidan olarak optimum kullanım oranlarının sırasıyla 1-1,5 ve 0,5-2,0 phr aralığında olduğu ifade edilmiştir.

H. Shuhaimi ve arkadaşları, 2014 yılında, NR için farklı vulkanizasyon sistemlerinin uygulanması durumunda palmiye ağacı yaprağının antioksidan etkisini araştırmışlardır [44]. Etkin (EV), yarı etkin (SEV) ve konvansiyonel vulkanizasyon (CV) sistemleri ile pişirme yapılmıştır. Hamurlarda antioksidan olarak TMQ ve doğal antioksidan (NA) kullanılmış, tüm vulkanizatların mekanik özellikleri ölçülmüştür. TMQ içeren örnekler ile kıyaslandığında; yaşlanma öncesinde ve sonrasında SEV/NA-NR ve EV/NA-NR vulkanizatlarının mekanik testlerinden benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. SEV ve EV pişirme sistemlerinin uygulandığı örneklerde, yaşlanma sonrası mekanik özelliklerde ve çaprazbağ yoğunluğunda sadece hafif bir düşüş izlenmiştir. Polisülfidik bağlanmanın yoğun olduğu CV pişirme sisteminde ise yaşlanma sırasında çaprazbağlardaki yoğun kırılma sebebiyle, kopma dayanımı, kopmada uzama ve yırtılma direnci gibi mekanik özelliklerdeki düşüşün oldukça hızlı olduğu görülmüştür. NA ile hazırlanan hamurlarda, tüm vulkanizasyon sistemleri için TMQ kullanılan karışımlara göre daha yüksek yaşlanma dayanımı elde edilmiştir.

Kmiotek ve arkadaşları, 2017 yılında propolisin (arı tutkalı) peroksit ile vulkanize edilmiş doğal kauçuk içerisinde; oksijen, ozon ve mikroorganizmalar varlığında

dayanımını araştırmışlardır [96]. Hamur bileşimleri, 10 phr dolgu maddesine karşılık 1 phr propolis olacak şekilde hazırlanmıştır. Hamur hazırlama aşamasında, propolis, silika ve/veya karbon siyahı dolgusu içeren doğal kauçuk hamurlarında iyi bir dispersiyon verdiği gözlenmiştir. Vulkanizatların yaşlanma kayıplarını takip etmek için uygulanan testler sonucunda, NR esaslı vulkanizatların yaşlanmasında propolisin iyi bir koruyucu olarak görev yaptığı görülmüştür. Ayrıca, propolisin antibakteriyel ve antifungal etkileri de önemli birer avantaj olarak değerlendirilmiştir.

Çalışma grubumuz tarafından 2019 yılında yayımlanan ve tez kapsamında sonuçları paylaşılan çalışmamızda, kınanın, NR esaslı hamurların farklı pişirme sistemlerindeki koruyuculuğu araştırılmış ve antioksidan etkinliği TMQ ile kıyaslamalı olarak değerlendirilmiştir. Araştırmanın sonucunda kınanın TMQ'ya oldukça benzer etki sergilediği ve sentetik antioksidanlara alternatif, çevre dostu ve doğal bir antioksidan olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [46].

Düşük kararlılıktaki kimyasal yapısı nedeniyle, NR'nin yaşlanmaya karşı korunması üzerine yapılan çalışmalar çoğunluktadır. Bununla birlikte, diğer kauçuk türlerinde de çeşitli doğal antioksidan alternatifleri değerlendirilmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmalardan bazıları şu şekilde sıralanabilir:

S.Al-Malaika ve arkadaşları, 1994 yılında, Vitamin E'nin alkil peroksi radikallerini tutarak zincir kırıcı antioksidan davranışı sergilediğini keşfetmiş, fenolik yapılu bir antioksidan olan Irganox 1010'a kıyasla PP üzerindeki koruyuculuğunun daha iyi olduğunu kanıtlamışlardır [51]. Vitaminlerin kauçuk hamurlarında antioksidan olarak kullanılması fikri, ilk olarak EPM ve EPDM esaslı hamurlarda araştırılmış ve Vitamin E'nin Vitamin A'dan daha etkili olduğu görülmüştür.

G. Ivan ve arkadaşları, 2005 yılında, bazı doymuş (IIR) ve doymamış (IR, BR ve SBR) kauçuk türlerinde, doğal antioksidan olan Vitamin A ve Vitamin E'yi kullanmış ve bu katkıların etkinliklerini sentetik bir antioksidan olan BHT ile karşılaştırmışlardır [45]. Çalışmanın sonucunda Vitamin A ve E'nin termo-oksidatif bozunmayı önlemede oldukça başarılı olduğu görülmüştür.

K.S.A. Zaher ve arkadaşlarının 2014 yılında SBR hamuruna antioksidan olarak lignin ilave ettiği çalışmasında başarılı sonuçlar elde edilmiştir [48]. Sentetik kauçuk türleri içerisinde önemli bir yere sahip olan ve lastik sektöründe yüksek miktarda kullanılan SBR, tatmin edici mekanik özellikler sergilemesine rağmen, yaşlanma dayanımı yetersiz olan bir kauçuk tipidir. Bu sebeple SBR hamurlarında mutlaka güçlü antioksidanların kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada doğal bir polimer olan ligninin SBR hamurlarında hem dolgu olarak kullanım potansiyeli değerlendirilmiş, hem de antioksidan etkinliği TMQ ve IPPD ile karşılaştırılmıştır. Sonuç olarak; lignin türevli maddelerin kullanımı ile, SBR vulkanizatlarının ısı kararlılığının arttırılabildiği, 8 phr lignin ilavesinin ticari antioksidanlara göre daha yüksek koruyuculuk sağladığı ve malzemenin fiziksel özelliklerin arttığı izlenmiştir.

Barana ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan çalışmada da doğal kauçuk esaslı kauçuk hamurlarına lignin eklenmesiyle ısı ve mekanik dayanımlarındaki değişim araştırılmıştır [5]. Doğadan elde edilen beş farklı lignin tipi ile çalışılmıştır. Vulkanizatların ısı dayanımını araştırmak için yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları karşılaştırılmış, ayrıca OIT analizi ile de kararlılık araştırılmıştır.

2.3. Kınanın Koruyucu Etkisinin İncelendiği Çalışmalar

Kına ve kınanın bileşenlerinden lawsone'un antioksidan özellikleri göz önünde bulundurularak, birçok metal için korozyon önlemede kullanımları araştırılmıştır.

Al-Sehaibani tarafından yapılan çalışmada, asidik ve alkali ortamdaki çelik ve alüminyum korozyondan korumak için toz haline getirilmiş kına yaprakları kullanılmıştır [115]. Korozyonun ilerleyişi ağırlık kaybı testleri ile takip edilmiş, elde edilen sonuçlardan kınanın korozyon inhibisyonunda önemli bir rol aldığı ispatlanmıştır. Bu etkinin sağlanmasında, kınanın ağırlıkça %18'ini oluşturan ve temel bileşenleri olan gallik asit, lawsone ve dextrose'un etkili olduğu ifade edilmiştir.

Ostovari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kına ekstraktının asidik ortamdaki yumuşak çeliğin korozyona karşı korunmasındaki etkisi değerlendirilmiştir [109]. Kınanın yapısında bulunan lawsone, gallik asit ve tannik asitin yumuşak çelikteki antikorozyon etkisi, elektrokimyasal teknikler ve yüzey analizleri ile

gösterilmiştir. Bu bileşenler arasında en güçlü etkiye sahip olanın lawsone olduğu ifade edilmiştir.

Pourriahi ve arkadaşları, kına ve biberiye bitkilerinin doğal antioksidan özelliğinden esinlenerek paslanmaz çelikteki korozyonu engellemedeki etkinliklerini incelemişlerdir [116]. Bu bitkilerin 304L paslanmaz çeliğin korozyonu üzerindeki inhibitör etkisi, elektrokimyasal teknikler ve yüzey analizi ile doğrulanmıştır. Polarizasyon ölçümlerinde, inhibitör konsantrasyonunun artışı ile inhibisyon veriminde de artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, %3,5 NaCl çözeltisi içindeki kına ve biberiye özleri, 304L paslanmaz çelik için başarılı birer korozyon engelleyici olarak önerilmiştir.

Wan Nik ve arkadaşları, deniz suyundaki alüminyum alaşımlarının korozyondan korunmasında kınanın etkinliğini araştırmışlardır [123]. Karakterizasyon aşamasında ağırlık kaybı ölçümü, FTIR, Elektrokimyasal Empedans Spektrofotometre (EIS) ve adsorpsiyon izotermelerinden faydalanmışlardır. Alüminyum alaşımı üzerinde koruyucu tabaka oluşturan lawsone'un adsorpsiyonunun Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğunu göstermişlerdir. Bu çalışma sonucunda kınanın deniz suyundaki alüminyum alaşımları için mükemmel bir doğal koruyucu olduğunu ifade etmişlerdir.

Dananjaya ve arkadaşları, Lawsone'un, yumuşak çeliğin korozyonunda inhibitör olarak kullanılabilirliğini araştırmışlardır [106]. Çalışmada kullanılan lawsone, kınadan doğrudan ekstraksiyonu yoluyla elde edilmiştir. Lawsone'un 1,0 M HCl ortamındaki yumuşak çelik için oldukça başarılı bir korozyon inhibisyonu sağladığı sonucuna varılmıştır.

Hamdy ve arkadaşları, çeliğin 1 M HCl çözeltisi içinde farklı konsantrasyonlardaki kına varlığındaki korozyonunu araştırmıştır [113]. Kınanın etkinliği; SEM, FTIR ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri ile incelenmiştir. FTIR ve XRD analizlerinde, metal yüzeyde kınanın koruyucu bir tabaka oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, korozyon ortamı için seçilen 293 ile 333 K sıcaklık aralığı için sıcaklık artışı ile kınanın inhibitör özelliğinin düştüğü belirtilmiştir.

2.4. Tez Çalışmasının Literatüre Yapacağı Katkılar

Daha önce metallerde korozyon önleyici olarak çalışıldığı bilinen kınanın kauçuk malzemelerin termo-oksidatif yaşlanmasını önlemedeki etkinliği ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir. Değerlendirmeye referans olarak, kimyasal yapısının kınaya benzerliği ile dikkat çeken ve doğal kauçukta yaygın olarak kullanılan bir antioksidan olan 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (TMQ) alınmıştır. Ham kınanın yanı sıra, benzer değerlendirme, kınanın aktif bileşenleri olan lawsone ve gallik asit için de kıyaslamalı olarak yapılmıştır. Kauçuk malzemelerin yaşlanma dayanımında antoksidanlar kadar üretiminde uygulanan vulkanizasyon sistemi de etkilidir. Tez çalışmasında kınanın etkinliği, doğal kauçuğun farklı kükürtlü pişirme sistemleri için de incelenmiştir.

3. MALZEMELER VE DENEYSEL YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Deneysel çalışmada kauçuk matris olarak kullanılan doğal kauçuk (SVR-3L), Elkim Kauçuk firmasından satın alınmıştır. %4,67 nem içeren kına, aktardan toz formda temin edilerek doğrudan kullanılmıştır. Takviye edici dolgu maddesi ve proses yağı olarak sırasıyla HAF N660 tipi karbon karası ve Petroyağ firmasından Octopus N821 ticari kodu ile satın alınan naftenik yağ kullanılmıştır. Kınanın temel bileşenlerini oluşturan ve antioksidan etkileri incelenen lawsone ve gallik asit, analitik saflıkta olup Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Diğer hamur bileşenleri kauçuk ve lastik sektöründe yaygın olarak kullanılan ticari kimyasallardır.

3.2. Deneysel Yöntem

Tez çalışması, deneysel olarak iki bölümden oluşturmaktadır. Birinci kısımdaki çalışmalar, çalışma grubumuzda tamamlanan bir yüksek lisans tezi [124] ile paralel olarak yürütülmüştür. Bu kısımda, pişirici sistemlerin yaşlanma üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. CV ve EV pişirme sistemlerinde referans (Ref) olarak TMQ antioksidanı içeren hamurlar alınmış, bu hamurlara TMQ yerine farklı oranlarda kına eklenerek yeni hamurlar hazırlanmıştır. Birinci grup çalışmasına ait hamur formülasyonları Tablo 3.1’de verilmiştir. Her iki pişirme sistemi için de Ref kodlu hamurda koruyucu olarak 2 phr TMQ yer almaktadır. H1, H2 ve H3 karışımlarında ise TMQ yerine, artan miktarlarda kına kullanılmıştır. İkinci kısımda ise kınanın, doğal kauçuğun oksidatif termal yaşlanmasını engellemedeki etkinliğini çok yönlü olarak belirlemek amaçlanmıştır; kına ve temel bileşenleri olan lawsone ve gallik asit ile hazırlanan NR hamurları, yaygın bir sentetik antioksidan olan TMQ ile hazırlanan referans hamuru ve antioksidan içermeyen kontrol hamuru ile kıyaslanmıştır.

Tablo 3.1. Birinci grup kauçuk hamur formülasyonları

	CV-Ref	CV-H1	CV-H2	CV-H3	EV-Ref	EV-H1	EV-H2	EV-H3
	Bileşim (phr)							
NR (SVR 20)	100	100	100	100	100	100	100	100
C/B (N660)	40	40	40	40	40	40	40	40
Proses yağı	6	6	6	6	6	6	6	6
Kına	-	2	4	6	-	2	4	6
Çinko oksit	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik asit	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	-	-	-	2	-	-	-
CBS	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TMTD	0.75	0.75	0.75	0.75	2.25	2.25	2.25	2.25
Kükürt	2.5	2.5	2.5	2.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Hazırlanan tüm hamur bileşimleri Tablo 3.2’de verilmiştir. H1 kodlu hamurda, Referans hamurunda kullanılan TMQ ile aynı miktarda, H2 ve H3 hamurlarında H1 hamurunun sırasıyla 2 ve 3 katı kadar kına kullanılmıştır. Saf halde kullanılan kına bileşenlerinin ise hamurlarda daha düşük oranlarda kullanılması hedeflenmiş, bununla birlikte karıştırma güçlükleri nedeni ile kullanılabilir en düşük miktarın 1 phr olmasına karar verilmiştir. PG hamuru antioksidan olarak 1 phr galik asit, PL hamuru ise 1 phr lawsone içermektedir.

İkinci kısımda; doğal kauçuk esaslı hamurların vulkanizasyonunda Semi-EV pişirme sistemi uygulanmış, antioksidan dışındaki tüm hamur bileşenlerinin miktarları sabit tutulmuştur. Tüm hamurların reolojik, mekanik, ısıl, yapısal ve morfolojik özellikleri ölçülmüştür.

Antioksidan sistemlerin yaşlanma üzerindeki etkinliğini aydınlatmak amacıyla, vulkanizatlar ASTM D 573-04 standardı uyarınca, 100°C’de ve çeşitli süreler boyunca ısıl yaşlanmaya maruz bırakılmıştır. Yaşlandırma, hava sirkülasyonlu bir etüvde,

oksidatif koşullarda gerçekleştirilmiştir. Yaşlanma sıcaklığı olarak, doğal kauçuğa göre göreceli yüksek bir çalışma sıcaklığı olan 100°C'nin seçilmesindeki amaç, antioksidanların zorlu termo-oksidatif yaşlanma koşullarında değerlendirilmek istenmesidir. Yaşlandırma işlemi 70 saat, 1 hafta, 2 hafta ve 4 hafta süre ile uygulanmış, yaşlanma öncesi ve farklı süreler boyunca yaşlandırma sonrasında vulkanizat özellikleri ölçülerek, yaşlanma kayıpları belirlenmiştir.

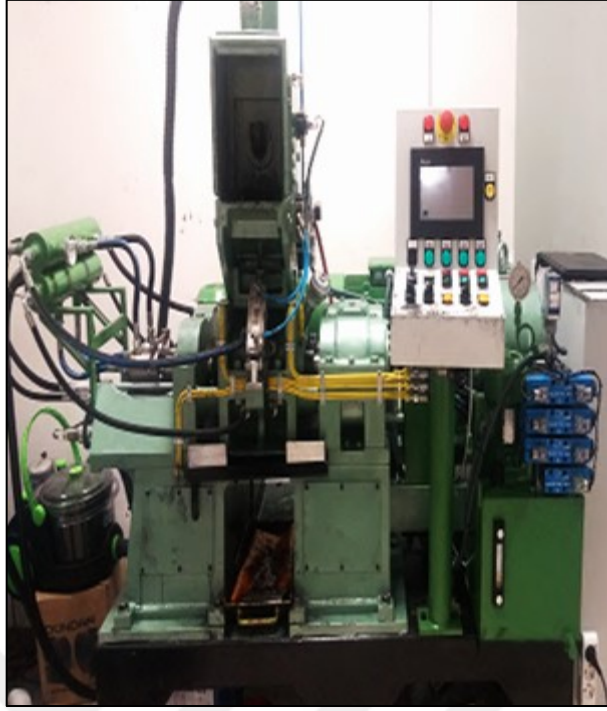
Tablo 3.2. İkinci grup kauçuk hamur formülasyonları

	Kontrol	Ref	H1	H2	H3	PG	PL
Bileşim (phr)							
NR (SVR-3L)	100	100	100	100	100	100	100
C/B (N660)	40	40	40	40	40	40	40
Proses Yağı	6	6	6	6	6	6	6
Çinko Oksit	5	5	5	5	5	5	5
Stearik Asit	2	2	2	2	2	2	2
Kıma	0	0	2	4	6	0	0
TMQ	0	2	0	0	0	0	0
Lawson	0	0	0	0	0	0	1
Gallik Asit	0	0	0	0	0	1	0
CBS	1	1	1	1	1	1	1
TMTD	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Kükürt	1	1	1	1	1	1	1

3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama

Kauçuk hamurları, tanjantsal rotora sahip 2 L brüt hacimli Met-Gr marka kapalı karıştırıcı (Banbury) ve açık mil sisteminin senkronize olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Kapalı karıştırıcıda çalışma sıcaklığı ortalama 60°C olarak tutulmuş, hamurlar, 30 rpm devirde toplam 10 dakikada hazırlanmıştır.

Kapalı karıştırıcıdan alınan hamur, açık mil sisteminde levha haline getirilmiştir. Hamurları hazırlamada kullanılan Banbury ve açık mil sistemi sırasıyla şekil 3.1 ve şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi kapalı karıştırıcı (Banbury)



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi çift silindirli açık mil

Kauçuk hamuru hazırlamadaki ilk adım, reçetedeki tartımların hassasiyetle yapılmasıdır. Kapalı karıştırıcıya ilk önce doğal kauçuk beslenmiş ve kauçuğun uygun akışkanlığa ulaşabilmesi için 2 dakika boyunca mastikasyon uygulanmıştır. Ardından karbon siyahı ve yağ aynı anda karıştırıcıya eklenmiş ve 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Bir sonraki adımda aktivatörler (çinko oksit ve stearik asit) ve antioksidan (TMQ/Kına/Lawsone/Gallik Asit) eklenmiş, eklenen her bileşenden sonra 30 saniye karıştırma yapılmıştır. Ardından hızlandırıcılar (CBS ve TMTD) eklenerek 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Son olarak kükürt ilave edilerek 1 dakika daha karıştırılarak hamur tamamlanmıştır. Hazırlanan hamur, kapalı karıştırıcının alt kapağından alınarak çift silindirli açık mile aktarılmıştır. Bu aşamada mil açıklığı sırasıyla 6 mm, 4 mm ve 2 mm şeklinde kademeli azaltılmıştır. Hamur testleri, hamurun 1 gün süre ile oda koşullarında şartlandırılmasından sonra uygulanmıştır.

3.2.2. Reolojik karakterizasyon

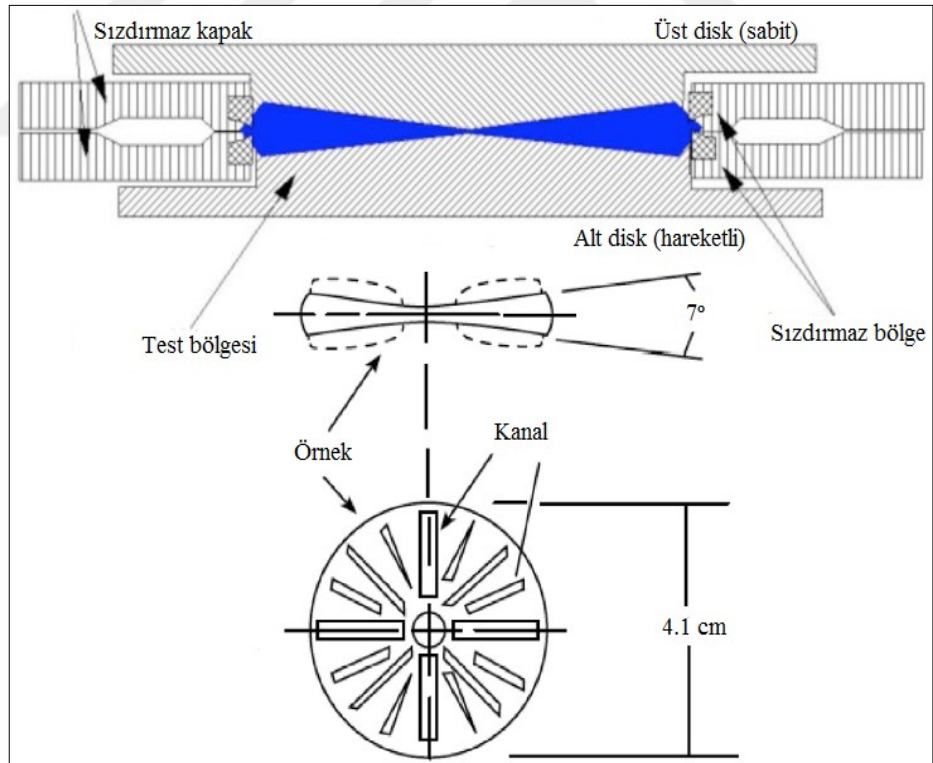
Reolojik ölçümler ASTM D5289 / ISO 6502 standardına göre, MDR kullanılarak yapılmıştır. Hamurların seçilen test sıcaklığında akış özellikleri, pişme hızı, pişme genliği ve optimum pişme süresi gibi önemli özellikleri bu test ile belirlenmiştir.

Bu aşamada kullanılan, Alpha Pioneer 2000 reometre cihazının görüntüsü Şekil 3.3'te verilmiştir. Ölçümler, 160°C sıcaklıkta, reometre eğrisinde platonun gözlemlendiği süre boyunca gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reometre eğrilerinden minimum tork değeri, maksimum tork değeri, ön pişme (scorch) süresi, ve optimum pişme süresi ölçülmüş, pişme genliği ve pişme hız endeksi değerleri, bu veriler kullanılarak hesaplanmıştır. Tüm hamurlar için rastgele üç numune analiz edilmiş ve ölçülen/hesaplanan reolojik özelliklerin ortalamaları alınarak raporlanmıştır.

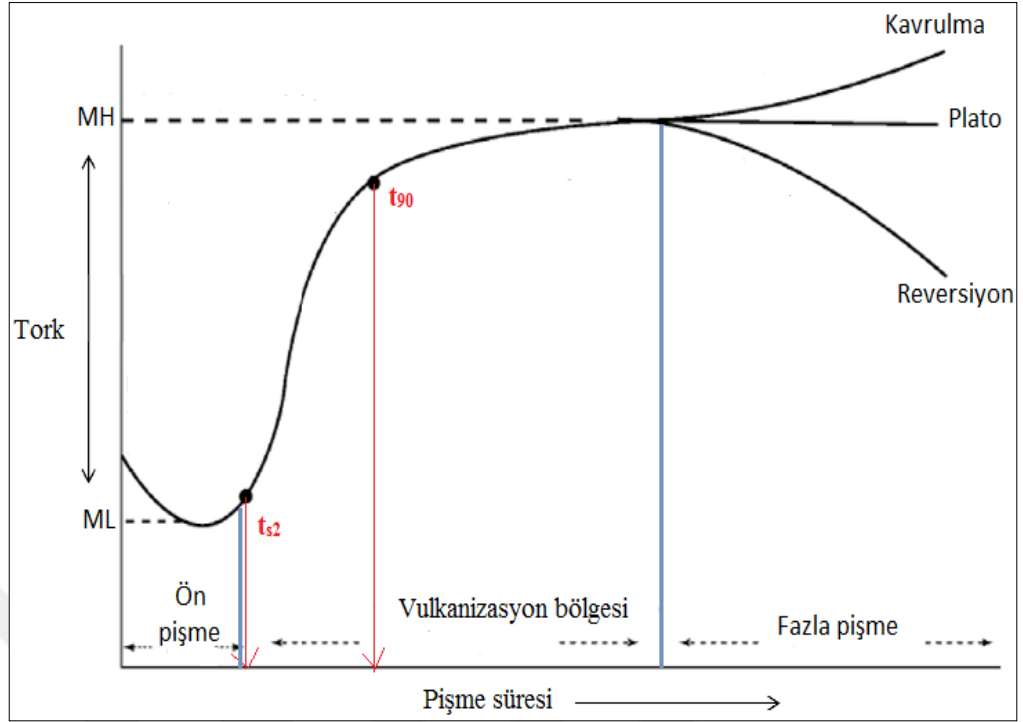
MDR, sabit sıcaklık ve basınçta kauçuk hamurlarının akış özelliklerini ölçerek pişme eğrilerinin elde edilmesine olanak tanımaktadır. Biri sabit, diğeri %7 sabit konik deformasyon ve 1,67 Hz frekans ile hareket eden iki diskten oluşan kalıp içerisine kauçuk hamuru yerleştirilerek önceden belirlenen sıcaklıkta reometre eğrisi elde edilir. Şekil 3.4'te reometre kalıbının şematik gösterimi ve Şekil 3.5'te örnek bir reometre eğrisi verilmiştir [125].



Şekil 3.3. Alpha Pioneer 2000 reometre cihazı



Şekil 3.4. Remetre kalıbının şematik gösterimi [57, 126]



Şekil 3.5. Tipik bir reometre eğrisi [127]

ML, en düşük tork değeri olup kauçuk hamurunun viskozitesi ile ilişkili bir büyüklüktür. ML değerinin yüksek olması hamurun viskozitesinin yüksek ve zor işlenebilir olduğunu işaret etmektedir. En düşük tork değeri olan ML değerinden sonra, çapraz bağlanmanın başlaması nedeniyle tork değerinde artış görülür. En düşük tork değerinden 2 Mooney birimine (Mooney unit, MU) karşı gelen tork artışının gerçekleştiği süre ön pişme süresi (scorch time, t_{s2}) olarak tanımlanmaktadır. Ön pişme süresi, hamurun pişme karakteristikleri ve depolama kararlılığı ile doğrudan ilişkili olduğu için önemli bir büyüklüktür. Pişme tamamlandığında reometre eğrisi platoya ulaşmaktadır. Bu nokta da maksimum tork değeri (MH) olarak adlandırılmaktadır. MH ve ML arasında kalan kısım vulkanizasyon bölgesi olarak adlandırılmaktadır. MH ve ML değeri arasındaki fark, pişme genliği olarak tanımlanmaktadır ve doğrudan çaprazbağ yoğunluğu ile orantılıdır. Vulkanizasyon bölgesi 100 eşit parçaya bölünerek, herhangi bir anda okunan tork değeri için bu noktaya kadar gerçekleşen çapraz bağlanma düzeyi ($\alpha=0-1$) Eşitlik (3.1)'e göre hesaplanabilir. Daha sonra bu tork değeri vulkanizasyon eğrisi ile karşılaştırılarak karşılık gelen süre (t_α) bulunur.

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (3.1)$$

t_{90} çaprazbağların %90'ının oluştuğu süredir ve optimum pişme süresi olarak tanımlanmaktadır. t_{100} değeri çalışılan sıcaklıkta oluşabilecek tüm çaprazbağların oluştuğu süredir. Diğer önemli bir büyüklük ise pişme hız endeksidir (CRI) ve bu büyüklük, vulkanizasyon hızı hakkında bilgi vermektedir. CRI, Eşitlik (3.2)'ye göre hesaplanabilir. Pişme hız endeksi ne kadar yüksek ise kauçuk hamuru o kadar hızlı pişmektedir [125,126].

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}} \quad (3.2)$$

Kauçuk proses analizörü (RPA)

Tez kapsamında hazırlanan hamurların fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarını ölçmek için Lee-Pawloski-Coran yaklaşımından yararlanılmıştır. Ayrıca, frekans taraması testi gerçekleştirilerek ham (pişmemiş) örnek için işlenebilirlik, vulkanize (pişmiş) örnekler için ise elastik özellikler hakkında bilgi elde edilmiştir.

Bu amaçla, İkinci grupta yer alan (Semi-EV ile hazırlanan) hamur örnekleri, Şekil 3.6'da verilen Alpha Technologies RPA 2000 kauçuk proses analizörünün ölçüm kalıbına yerleştirilerek cihaz, 160°C, 5 Hz ve %3,5 deformasyonda; numunenin kararlı hale gelmesi için ölçüm almadan 1 dk boyunca çalıştırılmıştır. Daha sonra aynı koşullarda deformasyon altındayken 5 dk boyunca G' büyüklüğü ölçülmüştür. Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu (matristeki dolgu-polimer zinciri arasındaki ikincil bağlar ve zincir dolanmaları sebebiyle oluşan etkileşimler), çiğ hamurdan ölçülen G' değerlerinin ortalaması kullanılarak hesaplanmıştır. Testin devamında örnekler, 160°C olarak seçilen vulkanizasyon sıcaklığında, önceden belirlenen optimum pişme süresince, 1,67 Hz ve %7 deformasyon koşullarında cihaz kalıbında vulkanize edilmiştir. Çapraz bağlı örnekler, kalıp içerisindeyken 100°C'ye soğutularak bu kez 0,5 Hz frekansında ve %3,5 deformasyonda ölçüm almadan 1 dk boyunca kararlı hale getirilmiştir. Aynı koşullarda 5 dk boyunca ölçülen G' değerlerinin ortalaması toplam çaprazbağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılmıştır. Toplam çaprazbağ yoğunluğu ile fiziksel çaprazbağ yoğunlukları arasındaki farktan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.6. RPA cihazı (Alpha Technologies RPA 2000) [127]

Kauçuk matrisindeki dolgular ve polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşimler sonucu vulkanizasyon öncesinde de hamur üzerinden ölçülebilen ve fiziksel çaprazbağ olarak adlandırılan etkileşimler mevcuttur. RPA’da, Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre yapılan analizlerle fiziksel çaprazbağların ve vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların ayrı ayrı ölçülebilmesi, böylece vulkanizasyon stokiyometrisinin daha iyi anlaşılabilmesi mümkündür [128]. Eşitlik (3.3)’te gösterildiği gibi toplam çaprazbağ yoğunluğu (X_{toplam}), kimyasal (X_{kimyasal}) ve fiziksel (X_{fiziksel}) çaprazbağların toplamına eşittir.

$$X_{\text{toplam}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \text{ (kmol/m}^3\text{)} \quad (3.3)$$

İlk olarak % 3,5 sabit gerinim, 100°C ve 5 Hz’de hamur üzerinden ölçülen depo modülü değeri kullanılarak fiziksel çaprazbağ yoğunluğu hesaplanabilir. Ölçülen depo modülü değeri Eşitlik (3.4)’te $G'_{\text{hamur (@5 Hz)}}$ olarak ifade edilmiştir. Ölçüm sonrasında hamur örneği RPA içerisinde, seçilen vulkanizasyon sıcaklığında, 1,67 Hz ve %7 deformasyonda vulkanize edilir. Vulkanizat üzerinden % 3,5’lik sabit gerinim, 100°C

ve 0,5 Hz'de ölçülen depo modülü değeri toplam çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkilidir ve bu noktadaki depo modülü değeri Eşitlik (3.4) ve Eşitlik (3.5)'teki $G'_{\text{vulkanizat}(@0,5 \text{ Hz})}$ ifadesine karşı gelmektedir.

$$X_{\text{kimyasal}} = [G'_{\text{vulkanizat}(@0,5 \text{ Hz})} - G'_{\text{hamur}(@5 \text{ Hz})}] / 2RT \quad (3.4)$$

$$X_{\text{toplam}} = [G'_{\text{vulkanizat}(@0,5 \text{ Hz})}] / 2RT \quad (3.5)$$

Vulkanizat üzerinden ölçülen toplam çaprazbağ yoğunluğundan, hamur üzerinden ölçülen fiziksel çaprazbağ yoğunluğunun çıkartılması ile elde edilen değer kimyasal çaprazbağ yoğunluğudur ve sadece vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağlara ait bir büyüklüktür.

3.2.3. Vulkanizasyon

Tüm kauçuk hamurları, önceden belirlenen pişme sıcaklığında (160°C), 150 bar basınçta, reometre testinde belirlenen optimum pişme süreleri boyunca Şekil 3.7'de gösterilen sıcak preste vulkanize edilmiştir. Hamur örnekleri, içine yerleştirileceği kalıbın hacmini doldurabilecek uygun miktarlarda, 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki levha şeklindeki kalıplara koyulmuştur. Kalıplar ise presin ısıtılan alt ve üst plakaları arasına yerleştirilmiş, plakaların kapatılması sonrasında sistem basınçlandırılmış ve vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.7. Hidrolik pres

3.2.4. Fiziksel karakterizasyon

Sertlik testi

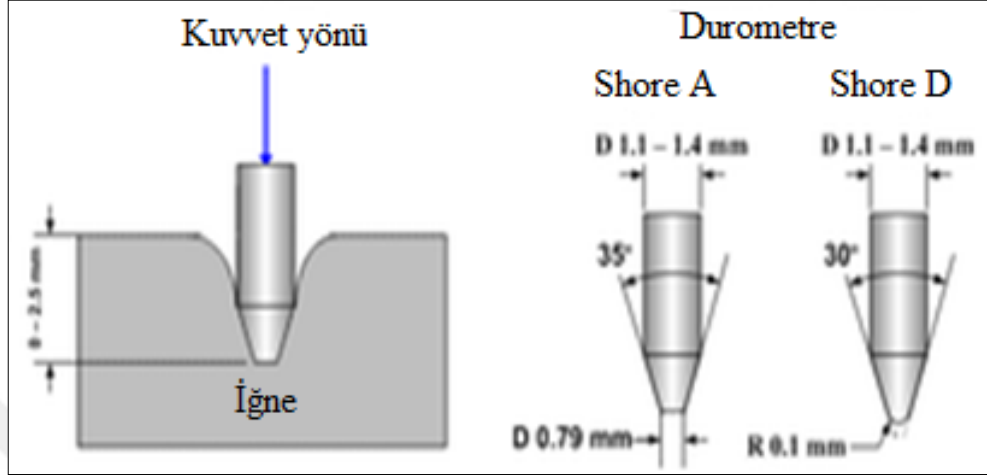
Vulkanizatların sertlik değeri, 6 mm kalınlığındaki silindirik örnekler üzerinden gerçekleştirilen ve 3 farklı örnek için yapılan ölçümün ortalaması alınarak, Shore A cinsinden raporlanmıştır. Raporlanan değerler, ölçüm iğnesinin örnek ile temas ettikten 15 saniye sonraki ölçüm sonuçlarını vermektedir. Ölçümler, ASTM D2240 standartına göre Şekil 3.8’de gösterilen Zwick Roell durometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8. Sertlik ölçüm cihazı
(Shore A başlığı ile)

Sertlik, bir malzemenin kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına, çizmesine, kalıcı şekil değiştirme etkisine karşı gösterdiği dirençtir. ISO 7619 standartına göre kuvvet iğneye bir yay yardımı ile uygulanıyor ise ölçülen sertliğe Durometre sertliği denir. Şekil 3.9’da sertlik ölçümünün şematik gösterimi verilmiştir [129].

Plastik ve kauçuklar için yaygın olarak Durometre yöntemi kullanılmaktadır. Batıcı iğne ince uçlu konik bir silindir şeklindedir. Kauçuklar gibi yumuşak malzemeler için Shore A başlığı, plastikler için ise Shore D başlığı kullanılmaktadır.



Şekil 3.9. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi [129]

3.2.5. Ozon dayanım testi

Vulkanizatların ozon direncinin belirlendiği bu testte numuneler, ozon yaşlandırma kabini içerisinde öncelikle belirli süre boyunca, belirli deformasyon altında ve ışık altındaki ozonsuz bir ortamda şartlandırılmaktadır. Gerilmiş haldeki numuneler daha sonra, belirli konsantrasyondaki ozon ortamında belirli sıcaklıkta ve genellikle 48 saat tutulur. Yaşlandırma sonrasında yüzeyde meydana gelen çatlaklar takip edilerek ozonun vulkanizatlara etkisi incelenir [28].

Tez çalışmasında örneklerin ozonla 24 saat boyunca yaşlandırılmasında; 50 pphm ozon konsantrasyonu, %25 gerinim koşulları uygulanmış ve test oda sıcaklığında (25°C) uygulanmıştır.

3.2.6. Mekanik karakterizasyon

3.2.6.1. Kalıcı deformasyon testi

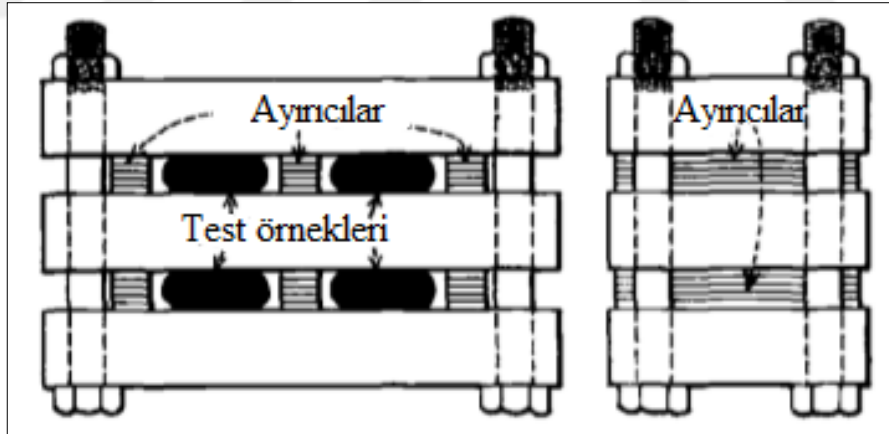
Kalıcı deformasyon testi, 15 mm çapa sahip ve 6 mm kalınlığındaki silindirik örnekler üzerinden ASTM D395 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Numunelerin kalınlıkları test öncesi ve sonrasında seramik yüzeyli komparatör yardımıyla ölçülerek

karşılaştırılmıştır. Tüm hamurlar için sıkıştırma işlemi, 23°C’de 22 saat ve 70°C’de 70 saat bekletilerek gerçekleştirilmiştir. Tüm hamurlar ve tüm test koşulları için 5’er farklı örnek test edilmiş, sonuçlar bu değerlerin ortalaması olarak raporlanmıştır.

Bu testte, standart olarak silindirik şekilde hazırlanmış kauçuk vulkanizatlar iki plaka arasına konularak %25 oranında sıkıştırılmaktadır. Şekil 3.10’da kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir. Sıkıştırma yapmadan önce örneğin kalınlığı ölçülür. Sıkıştırma süresi ve sıcaklığı farklılık gösterebilir. Sıkıştırma işlemi bittikten sonra plakalar açılır, örneğin kendini toparlaması için oda sıcaklığında yarım saat bekletilir ve kalınlık tekrar ölçülür. Kalıcı deformasyon değeri, sıkıştırma öncesi ve sonrası kalınlık değerlerinden yola çıkılarak Eşitlik (3.6)’daki gibi hesaplanmaktadır [129].

$$\% \text{ Kalıcı deformasyon} = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} \times 100 \quad (3.6)$$

T_i numunenin sıkıştırmadan önceki kalınlığı (mm), T_r sıkıştırma sonrası numune kalınlığı (mm) ve T_s sıkıştırılmış numune kalınlığıdır.



Şekil 3.10. Kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi [129]

3.2.6.2. Aşınma testi

Vulkanizatların aşınma testi, Devotrans markalı cihaz kullanılarak ASTM D5963 methot B (dönerek aşındırma) standartına göre gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında bulunan 6 mm et kalınlığındaki numuneler 15 mm çapında kesilmiş ve 40 metre yol olarak 42 devirde numuneler test edilmiştir. Her karışım için 5 er numuneden test

yapılmıştır. Numunelerin ilk ağırlığı ile test yapıldıktan sonraki ağırlığı ölçülmüştür. Ölçülen ağırlıklar Methot B formülünde yerine konularak mm³ cinsinden hesaplanmıştır.

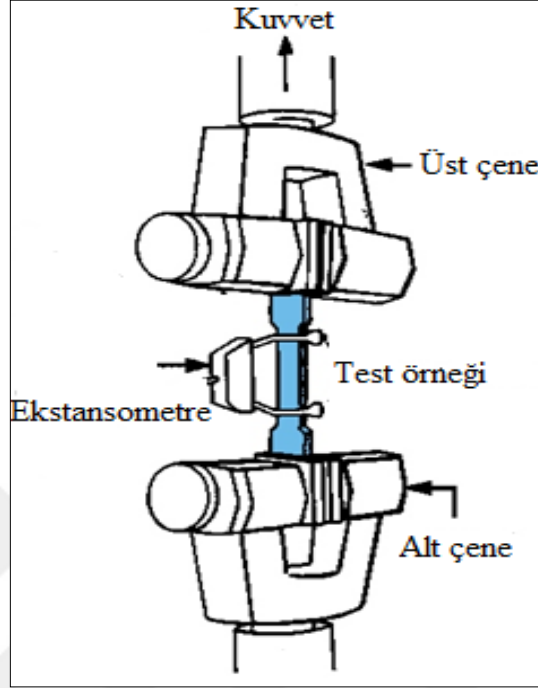
3.2.6.3. Çekme testi

Vulkanizatların çekme testi, Şekil 3.11’de verilen Instron marka, 3345 model universal test cihazı kullanılarak, ASTM D412 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Numuneler, standarda göre papyon şeklinde kesilmiş ve kalınlıkları kaydedilmiştir. Çekme, 500 mm/dk hızla gerçekleştirilmiş, ölçümler her bileşim için rastgele 5 örnek üzerinden gerçekleştirilmiş ve bu ölçümlerin ortalamaları raporlanmıştır. Bu test ile değerlendirilen özellikler kopma dayanımı, kopmada uzama ve belirli uzama değerlerindeki gerilme modülü değerleridir.



Şekil 3.11. İnstron (3345) universal test cihazı

Çekme cihazı temel olarak ekstansometre, hareketli üst çene ve sabit alt çeneden oluşmaktadır. Şekil 3.12’te bir çekme cihazının bölümleri şematik olarak gösterilmektedir [125].



Şekil 3.12. Üniversal test cihazının çene bölümü [125]

Standartlara uygun hazırlanmış, genellikle papyon şeklindeki örnek iki çene arasına yerleştirilerek test gerçekleştirilmektedir. Örneğin sabit deformasyon hızında çekildiği sırada deformasyona karşı gösterdiği direnç (gerilim) ölçülerek uzama (gerinim) verisine karşı kaydedilmektedir.

3.2.6.4. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi testi (TSSR)

Bu adımda birinci ve ikinci grup vulkanizatların tamamı TSSR analizi için uygun boyutlarda kesilerek Şekil 3.13’te gösterilen Brabender markalı TSSR-metre cihazının ısıtma ünitesine yerleştirilmiştir.

Bu analiz ile malzemelerin çaprazbağ yoğunluklarının belirlenmesi ve ısıl dayanımlarının ölçülmesi amaçlanmıştır. Örneklerin analizi, hem izotermal hem de izotermal olmayan koşullarda gerçekleştirilmiştir. Test sonuçları, normalize edilmiş

TSSR gerilim-gevşeme eğrileri, çaprazbağ yoğunluğu (CLD) ve servis sıcaklıkları esas alınarak raporlanmıştır.

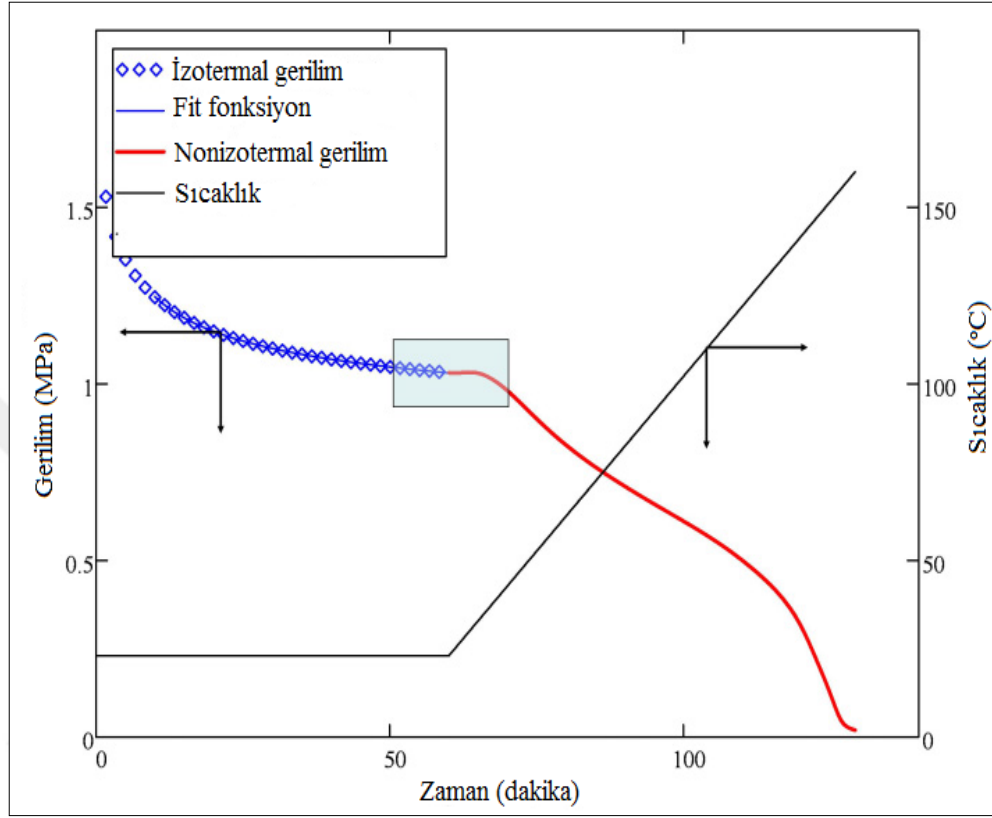


Şekil 3.13. TSSR-metre cihazı

TSSR analizi, temel olarak malzemelerin gerilim-gevşeme davranışları, çaprazbağ yoğunluğu ve malzemenin karakteristik sıcaklıklarını belirlemede kullanılmaktadır. Termoplastik elastomerler ve elastomerler için kullanılabilen, göreceli olarak yeni bir yöntemdir. TSSR analizi sabit sıcaklıkta (izotermal) ve ısıtma eşliğinde (izotermal olmayan) olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir. Şekil 3.14'te izotermal ve izotermal olmayan testlerin peşpeşe yapılması sonucu elde edilen tipik bir TSSR eğrisi gösterilmektedir [75].

TSSR testinde, geleneksel izotermal testlerden farklı olarak sabit ısıtma oranında gerçekleştirilen sıcaklık taraması ile moleküllerin zincir hareketlenmelerinden kaynaklı çapraz bağlanma ve buna bağlı olarak karakteristik özelliklerin belirlenmesi mümkündür. Öncelikle ölçüm yapılacak örnek, elektrik ile ısıtılan test odasına yerleştirilir ve örneğe ön gerinim (%50) uygulanır. Devamında genellikle 23°C'de %50 gerinim altında iki saat boyunca izotermal gevşeme gerçekleştirilir. İzotermal gevşeme testinde sıcaklık sabit tutulup zamanın fonksiyonu olarak modül düşüşü izlenmektedir. İzotermal olmayan adımda, örnek sabit ısıtma oranında (genellikle

2°C/dk) maksimum 300°C'ye kadar ısıtılarak sıcaklık taraması yapılmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte ilk anda gerilim değerinde entropik değişimlerden kaynaklı küçük bir artış meydana gelmektedir.

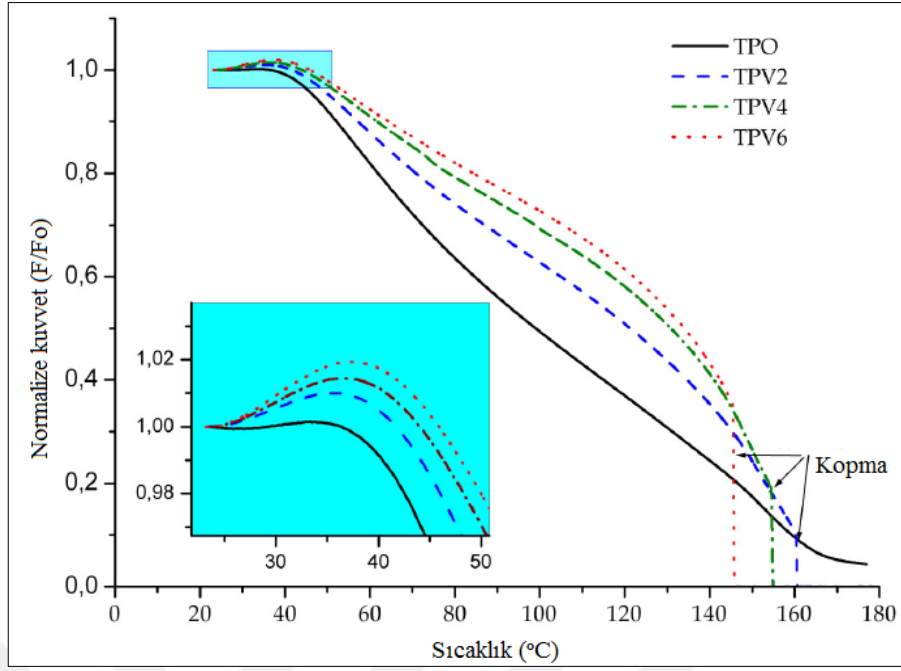


Şekil 3.14. İzotermal ve isothermal olmayan TSSR eğrileri [75]

Gerilim değerindeki bu artış, örnekteki çaprazbağ yoğunluğu ile orantılıdır ve kauçuk elastisite teorisine göre artan gerilim eğrisinin eğimi (κ) Eşitlik (3.7) uyarınca çaprazbağ yoğunluğunu hesaplamada kullanılır. Bahsedilen gerilim artışı, Şekil 3.15'te izotermal olmayan TSSR eğrisi üzerinde görülmektedir [74,75].

$$\kappa = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\lambda = V_e R (\lambda - \lambda^{-2}) \quad (3.7)$$

Burada, κ sıcaklık katsayısı, λ gerilim değeri, $(d\sigma/dT)_\lambda$ sabit gerilimde gerilimin sıcaklığa göre türevi, R gaz sabiti (8,314 J/molK) ve V_e çaprazbağ yoğunluğunu (mol/m³) ifade etmektedir.



Şekil 3.15. İzotermal olmayan TSSR eğrisi

İzotermal olmayan TSSR eğrisinden elde edilebilen bir başka büyüklük de TSSR endeksidir (RI). RI değeri, bu eğrinin altında kalan alanın değerlendirilmesiyle, Eşitlik (3.8)'e göre hesaplanmaktadır [75].

$$RI = \left(\int_{T_0}^{T_{90}} \frac{F}{F_0} dT \right) / (T_{90} - T_0) \quad (3.8)$$

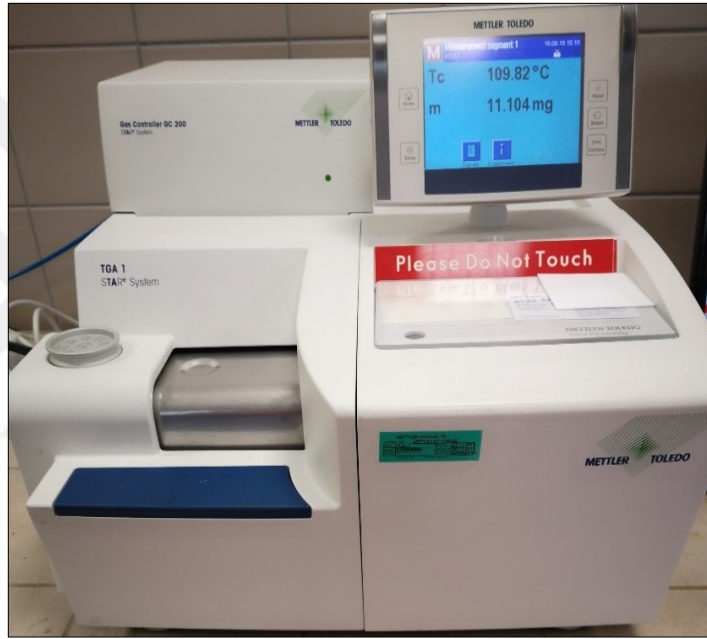
Burada T_0 değeri test sırasında okunan başlangıç sıcaklığını, T_{90} değeri ise başlangıç geriliminin %90'ına düşülen sıcaklık değerini ifade etmektedir. Bu sıcaklık değerleri, gerilimin farklı oranlarda azaldığı durumlar için de ifade edilebilir (T_{50} , T_{30} gibi) ve malzemenin karakteristik sıcaklık değerleri, ya da servis sıcaklıkları olarak tanımlanırlar [75]. RI, malzemenin elastikiyeti hakkında bilgi vermektedir. RI ne kadar büyük ise malzemenin o kadar elastik karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca RI değeri malzemenin ısı dayanımı ile de doğru orantılı bir büyüklüktür [130].

3.2.7. Isıl karakterizasyon

Bu başlık altında vulkanizatların ısı dayanımını ölçmek için yapılan analizler açıklanmıştır.

3.2.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Farklı antioksidan içeren vulkanize doğal kauçuk (NR) vulkanizatlarının termal kararlılığı ve termo-oksidatif bozunması TGA ile incelenmiştir. Çalışma kapsamında ikinci gruptaki 7 farklı örnek, Mettler Toledo markalı TGA cihazı (Şekil 3.16) ile 25 °C - 800 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile, farklı atmosferik ortamlarda (oksijen ve azot gazları altında) ASTM E1131'e uygun olarak analiz edilmiştir. Analizlerde, örneklerin 9-11 mg ağırlığında olmasına özen gösterilmiş, sonuçlar TGA ve DTG eğrileri üzerinden değerlendirilmiştir.



Şekil 3.16. Mettler Toledo marka TGA cihazı

3.2.7.2. Oksijen indüksiyon süresi tayini (OIT)

İkinci grup hamurların vulkanizasyon sonrası Oksidasyon indüksiyon süreleri (OIT), TÜBİTAK'ta bulunan Perkin Elmer Jade markalı DSC cihazı ile, ASTM D3895 standardına uygun olarak analiz edilmiştir. Deneyde kullanılan cihaz, Şekil 3.17'de verilmiştir.

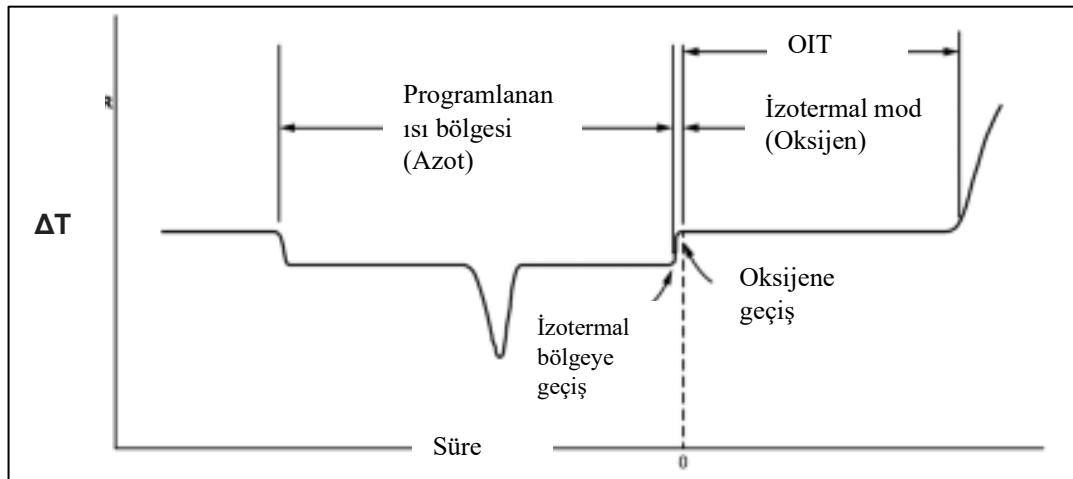
Bu teknik, referans ve numune için ısı kapasitesinin (C_p) sıcaklıkla değişimini inceleyen bir ısı analiz tekniğidir. DSC analizi ile numunelerin belirli bir sıcaklık bölgesi için entalpi değişimi (ΔH), camı geçiş sıcaklığı (T_g), kristallenme sıcaklığı

(T_c), erime sıcaklığı (T_m), ısıl bozunma ve çapraz bağlanma sıcaklığı (T_c) gibi özellikleri ile bu olaylar sırasında gerçekleşen enerji değişimleri belirlenebilir.



Şekil 3.17. DSC cihazı

Numuneler Şekil 3.18’de verilen yöntemle göre; öncelikle alüminyum numune kabı içerisinde, azot ortamında ve 170°C’ye kadar 14°C/dak hız ile ısıtılmıştır. Bu sıcaklıkta 2 dakika bekletilen numunelerin oksijenli ortamda indüksiyon süresi, ekzotermal pikin başlangıç değeri olarak kaydedilmiş ve sonuçlar raporlanmıştır.



Şekil 3.18. Polimer malzemelere ait örnek bir OIT çalışma eğrisi

DSC cihazında gerçekleştirilen OIT tayini, kararlı hale getirilmiş malzemelerin oksitlenmeyle bozunmasının bağıl bir ölçüsüdür. Bu süre, kalorimetrik bir ölçüm ile malzemenin belirli bir sıcaklıkta, oksijen veya hava içinde ve atmosferik basınçta

ekzotermik oksidasyonunun başlangıcına kadar geçen süre olarak belirlenir. Oksidasyon indüksiyon süresinin ölçülmesi, malzeme bileşimlerinin oksidasyona etkisini değerlendirmede yardımcı olmaktadır. Uzun OIT süresi, oksijene karşı dayanıklılığın daha yüksek olduğunu işaret eder [47]. OIT analizi ile ilgili ilave bilgi Bölüm 1.4'te paylaşılmıştır.

3.2.8. Yapısal karakterizasyon

Tez çalışmasında hazırlanan hamurların yapısal karakterizasyonunda FTIR ve XPS Spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır.

3.2.8.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

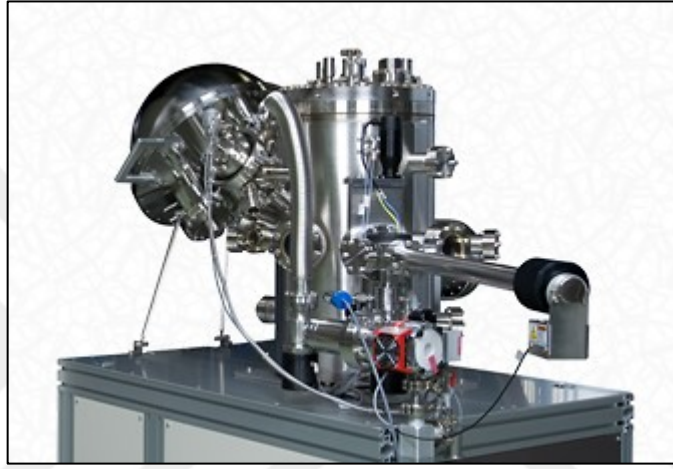
FTIR ile yapısal analiz, Perkin Elmer markalı, Spectrum 100 Optica FTIR spektrometresi (Şekil 3.19) ile, ASTM D3677 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. 600–4000 cm^{-1} dalga boyları aralığındaki pikler, ATR konfigürasyonu ile ve germanyum kristali kullanılarak incelenmiş ve 4 cm^{-1} çözünürlük esas alınmıştır. Kantitatif analizde spektrumun ikinci türevi kullanılmıştır. Spektrumlarda standart bir pik seçilmiş ve tüm pikler için türevsel absorbans değerlerine bölünerek kıyaslama yapılmıştır [17]. FTIR analizi ile ilgili ilave bilgi Bölüm 1.4'te paylaşılmıştır.



Şekil 3.19. Spectrum 100 Optica FTIR spektrometresi

3.2.8.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Deneyisel kısımda, yaşlandırma işlemine maruz bırakılan doğal kauçuk esaslı numunelerin yaşlanma mekanizmasını aydınlatabilmek amacıyla bir başka spektroskopik yöntem olan XPS analizinden de faydalanılmıştır. Kullanılan XPS cihazı, argon iyon tabancasına sahip, PHI 5000 VersaProbe markalı XPS-PHI-I model olup Şekil 3.20’de sunulmuştur. XPS analizi ile ilgili ilave bilgi Bölüm 1.4’te paylaşılmıştır.



Şekil 3.20. XPS Cihazı (PHI 5000 Versa Probe marka)

X-ışını demeti 10x200 μm arasında odaklanabilen bu cihazda, alüminyum anot monokromatik X-ışını kaynağı kullanılarak yüksek vakumlu ortamda C ve O elementleri taranmıştır [88].

3.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile morfolojik analiz

Tez çalışması kapsamında hazırlanan örneklerin SEM analizleri, 1,2 nm çözünürlüğe sahip Quanta 400F Field Emission SEM Cihazı (Şekil 3.21) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekler, analiz öncesinde altın ile kaplanmıştır (gold sputtering). SEM cihazı ve analizin teorisi hakkında ilave bilgi Bölüm 1.4’te verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen mikrograflar ile kauçuk hamurlarının dağılımı hakkında bilgi sahibi olunmuştur.



Şekil 3.21. Taramalı elektron mikroskobu

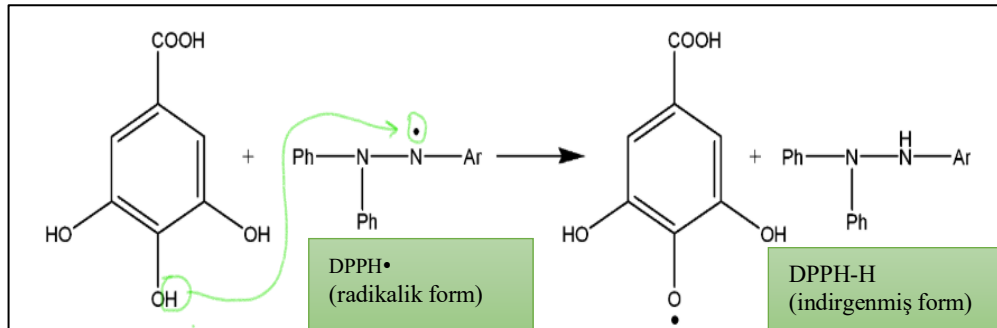
3.2.10. UV-Vis spektrofotometre kullanılarak DPPH• radikali ile antioksidan kapasitesi belirleme

Kararlı bir radikal olan DPPH•, kararlı bir diamanyetik molekül oluşturmak için; yapısındaki çiftleşmemiş elektrona bir elektron veya hidrojen radikalini alma eğilimindedir [93]. Bu yöntemde, antioksidan (A-H) ve DPPH• çözeltisinin oluşturduğu karışım UV-görünür bölge spektroskopisi (UV-Vis) (Şekil 3.22) ile 517 nm dalga boyunda analiz edilmektedir. Ölçülen absorbans değeri ne kadar düşük ise antioksidanın “serbest radikal giderme veya süpürme aktivitesi” o kadar yüksek demektir. Bu süreç, UV-Vis spektrofotometre ile absorbans sabitlenene kadar takip edilmektedir. Absorbansın düşmesinin sebebi; radikal ile antioksidan moleküllerinin reaksiyonu sonucu hidrojen bağlanması (radikal yapısındaki çiftleşmemiş azota) ile radikal yapının yok olmasıdır [131].



Şekil 3.22. UV-VIS spektrofotometre

Antioksidan kapasitelerini karşılaştırdığımız maddelerden biri olan gallik asit ile DPPH• radikalinin etkileşimi sonrasında, DPPH-H şeklindeki indirgenmiş form oluşarak çözeltinin rengi mordan → sarıya dönmektedir. Bu renk dönüşümü, Şekil 3.23'te görüldüğü gibi DPPH• radikalinde mevcut olan eşleşmemiş elektronun antioksidanda mevcut protonun elektrona transferini ve dolayısıyla gallik asitin antioksidan kapasitesini ispatlamaktadır [28]. Karşılaştırma yaptığımız tüm antioksidanlar (gallik asit, lawsone ve TMQ), antioksidan gücüne bağlı olarak farklı tondaki sarı renklere dönmüştür. Bu renk dönüşümü, analitik olarak Şekil 3.22'deki Thermo Spectronic marka UV-Vis Spektrofotometresinde tüm absorbanlar Şekil 3.24'te oluşturulan deney protokolüne göre ölçülerek Eşitlik 3.9 ile hesaplanmış ve elde edilen grafikler değerlendirilmiştir.



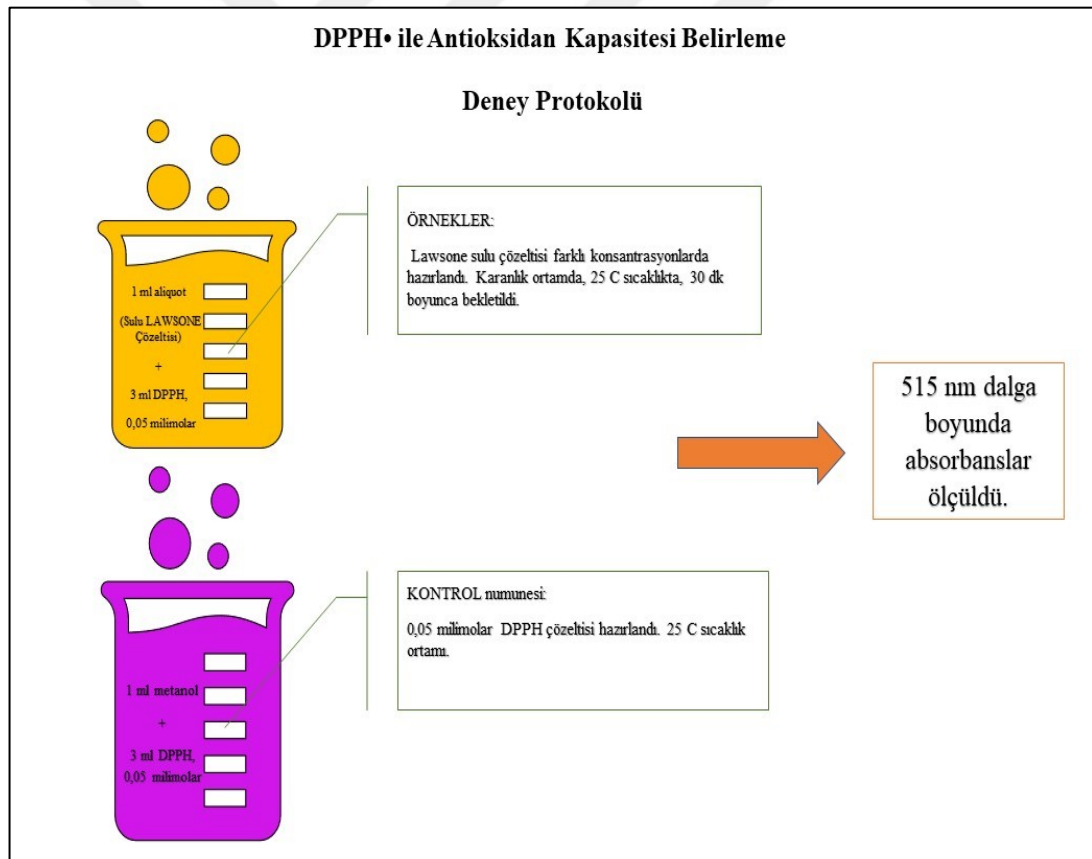
Şekil 3.23. Gallik asit protonunun DPPH• radikalindeki çiftleşmemiş elektrona transferi [28]

Kullanılan farklı antioksidanların artan derişimleri ve % inhibisyon değerleri grafiğe geçirilmiş; optimum antioksidan miktarı belirlenerek % DPPH giderme aktivitesi, tüm antioksidanlar için grafiklendirilmiş ve karşılaştırılmıştır. Absorbanstaki düşüş ne kadar fazlaysa antioksidan aktivitesi o kadar yüksek olarak değerlendirilmiştir [90]. DPPH radikalinin süpürme (radikal giderme veya sönmleme) aktivitesi, % inhibisyon (reaksiyonu inhibe etme yüzdesi) şeklinde Eşitlik (3.9) kullanılarak hesaplanmaktadır [132,133];

$$\% \text{ İnhibisyon} = \frac{A_k - A_{\text{ö}}}{A_k} * 100 \quad (3.9)$$

A_k: Kontrol numunesinin (antioksidan içermeyen) absorbands değeri

A_ö: Örneğin (antioksidan içeren) absorbands değeri



Şekil 3.24. DPPH• ile antioksidan kapasitesi belirleme deney protokolü

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması, deneysel olarak iki bölümden oluşturmaktadır. Birinci kısımda, farklı pişirici sistemlerin etkisiyle kınanın yaşlanma sürecindeki etkinliği incelenmiştir. Bu amaçla, kınanın doğal kauçukta yaşlanma önleyici olarak performansı, konvansiyonel (CV) ve etkin (EV) pişirme sistemleri için TMQ içeren referans hamurlar ile çok yönlü kıyaslanmıştır. Hamurların reolojik özellikleri ve pişme karakteristikleri, fiziksel ve mekanik özellikleri, gerilim-gevşeme özellikleri yaşlanma öncesi ve sonrası incelenmiştir.

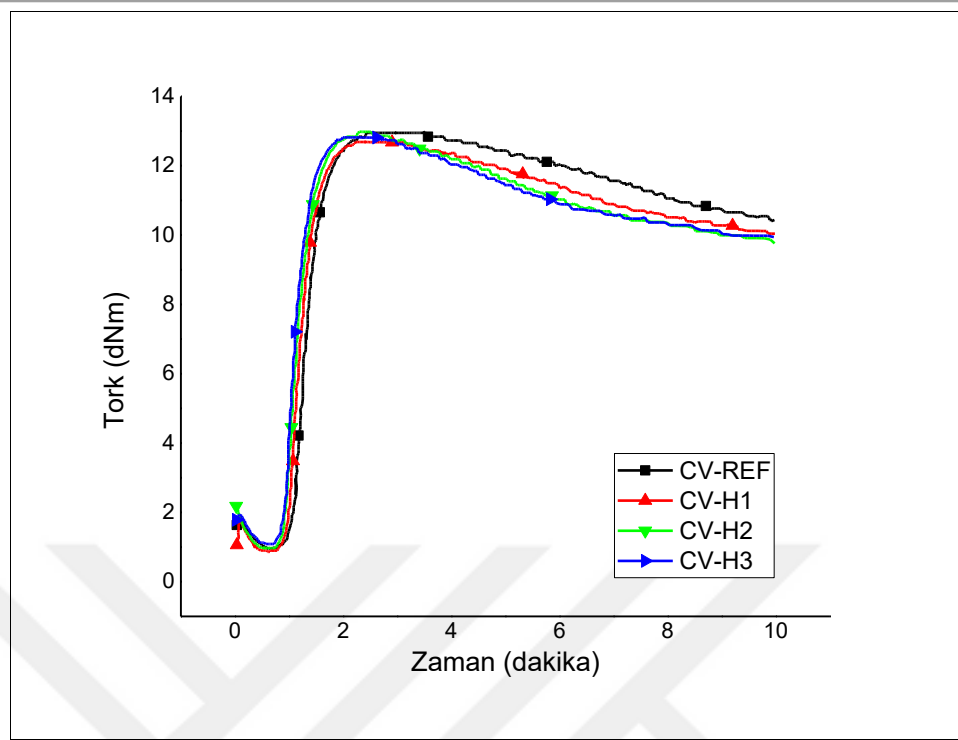
İkinci deneysel kısımda ise kınanın ve kınanın yapısında bulunan bazı bileşenlerinin, doğal kauçuğun oksidatif termal yaşlanmasını engellemedeki etkinliği incelenmiştir. Bu kısımda hazırlanan hamurların tamamında semi-EV pişirme sistemi uygulanmış, kınanın yanı sıra kınanın temel bileşenleri olan lawsone ve gallik asitin antioksidan etkinliği ve tüm antioksidanların koruma mekanizmaları incelenmiştir.

4.1. Birinci Grup Hamurlar – Pişirici Sistemlerin Yaşlanma Üzerindeki Etkisi

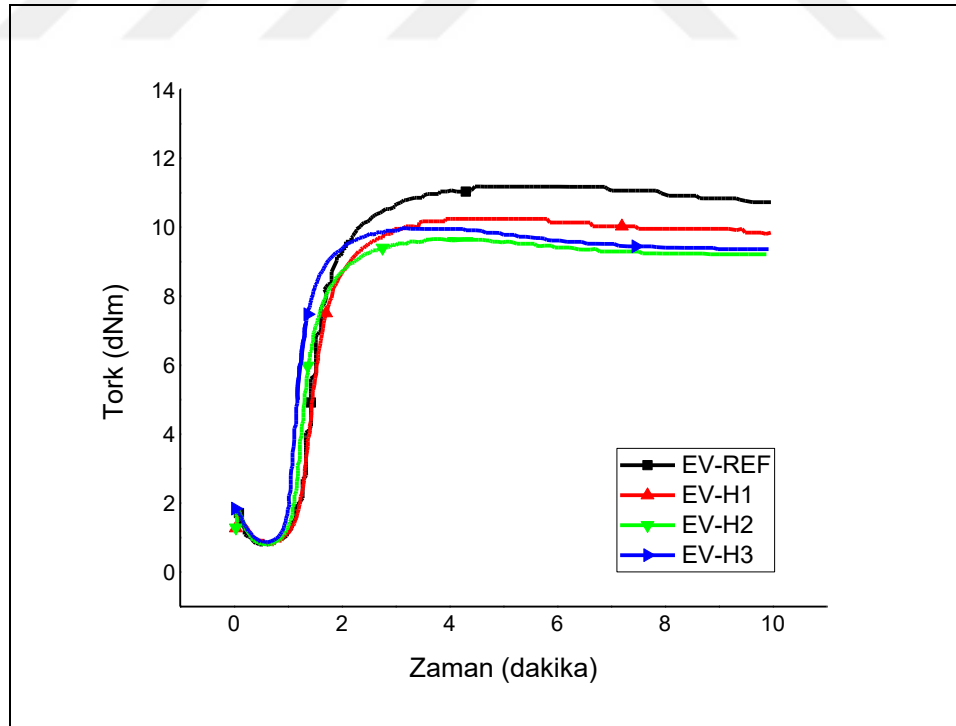
4.1.1. Reolojik özelliklerin değerlendirilmesi

Tez çalışmasının birinci aşamasında hazırlanan karışımlara ait reometre eğrileri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de; önemli reolojik özellikler ise Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1’de konvansiyonel ve etkin vulkanizasyon sistemleri için, maksimum ve minimum tork değerlerinin arasındaki farkı ifade eden pişme genliği (MH-ML), pişme hız endeksi (CRI) ve ön pişme süresi (ts_2) değerleri yer almaktadır. Pişme genliği değerleri incelendiğinde, yüksek oranda kükürt kullanılarak gerçekleştirilen konvansiyonel pişirme sistemi referans hamurunda; etkin vulkanizasyon pişirme sistemine kıyasla %10 kadar daha yüksek çapraz bağlanma düzeyinin elde edildiği, kına içeren hamurlarda da elde edilen çapraz bağlanma düzeylerinin neredeyse aynı kaldığı görülmüştür.



Şekil 4.1. CV pişirme sistemi ile hazırlanan birinci grup hamurların reometre eğrileri



Şekil 4.2. EV pişirme sistemi ile hazırlanan birinci grup hamurların reometre eğrileri

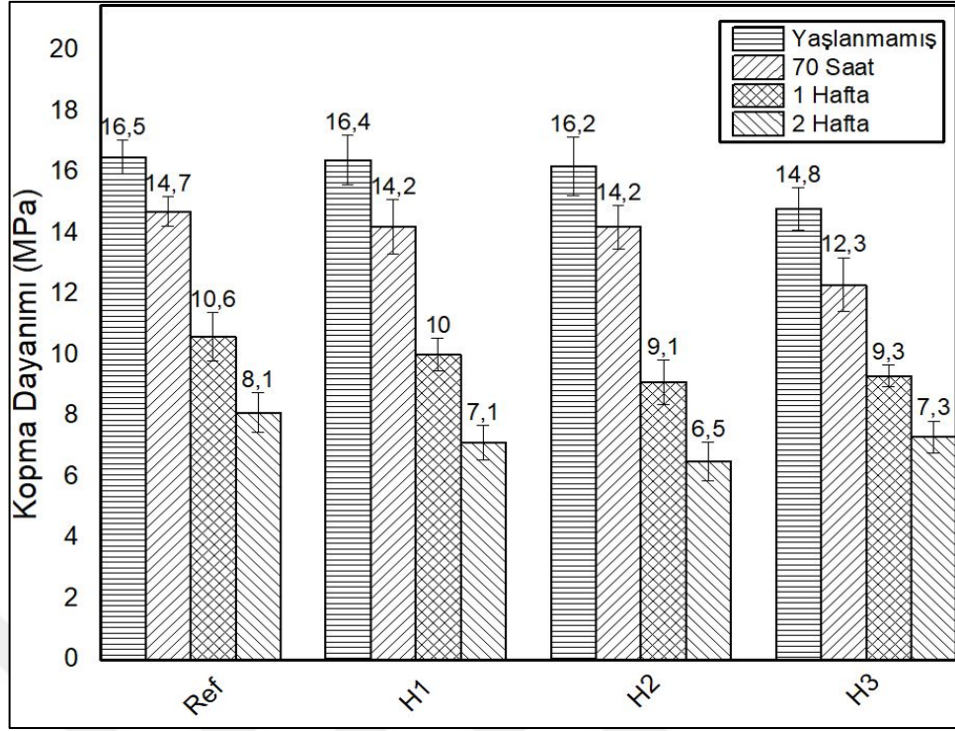
Tablo 4.1. Birinci grup hamurların önemli reolojik özellikleri

Reolojik Özellikler	CV-Ref	CV-H1	CV-H2	CV-H3	EV-Ref	EV-H1	EV-H2	EV-H3
MH-ML (dNm)	11,8	11,9	12,0	11,7	10,4	9,37	8,8	9,1
CRI (dk⁻¹)	151	167	166	184	86	92	112	127
ts₂ (dk)	1,12	1,04	0,98	0,95	1,34	1,30	1,17	1,05

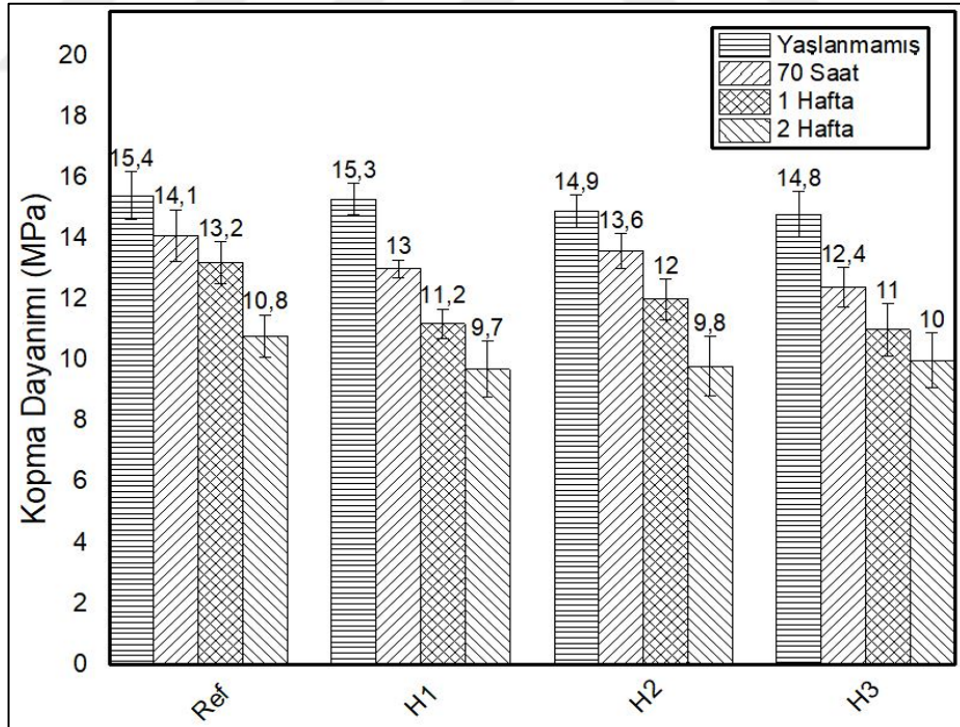
Etkin vulkanizasyon sisteminde ise kına varlığında bu değerlerde azalma göze çarpmaktadır. EV sisteminde, CV sistemine kıyasla oldukça yüksek oranda hızlandırıcı kullanılmaktadır. EV’de kına kullanımında sistematik olmayan çapraz bağlanma düzeyi değişimi; kınanın, vulkanizasyon sırasında oluştuğu bilinen aktif hızlandırıcı kompleksleri ile tepkimeye girerek çapraz bağlanma mekanizmasını değiştirmesine bağlanmaktadır. Bununla birlikte, muhtemel tepkimelerin gerçekleştiğinin ispatlanması ve mekanizmalarının ortaya koyulması için ilave karakterizasyon tekniklerine ihtiyaç bulunmaktadır. Kınanın vulkanizasyon hızı üzerindeki etkisini hem CRI, hem de ts₂ verileri ile değerlendirmek mümkündür. Her iki vulkanizasyon sisteminde de kına etkisinin, tepkimeyi hızlandırma yönünde olduğu görülmüştür. EV sisteminde hız artışı, artan kına oranlarında CV sistemine göre daha belirgindir. Bu bulgu, EV sisteminde gözlenen düşük çapraz bağlanma düzeyi ile örtüşmektedir. Her iki vulkanizasyon sistemi için de, antioksidan olarak kına kullanımının, reolojik özellikler üzerinde oldukça düşük ve müdahale edilebilir değişikliklere neden olması, kınanın yüksek kullanım potansiyelini işaret etmesi nedeniyle olumlu bir bulgu olarak değerlendirilebilir.

4.1.2. Mekanik ve fiziksel özelliklerin değerlendirilmesi

Birinci grup vulkanizatlara ait mekanik özellikler, 70°C’de kısa ve uzun dönem yaşlanma etkilerini değerlendirebilmek amacıyla, yaşlanma öncesi ve sonrası birlikte raporlanmıştır. Kopma dayanımı, %100 uzamadaki gerilme modülü, kalıcı deformasyon, aşınma kaybı ve sertlik değerleri her iki pişirme sistemi için ayrı ayrı olmak üzere; sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.12 arasında sunulmuştur.



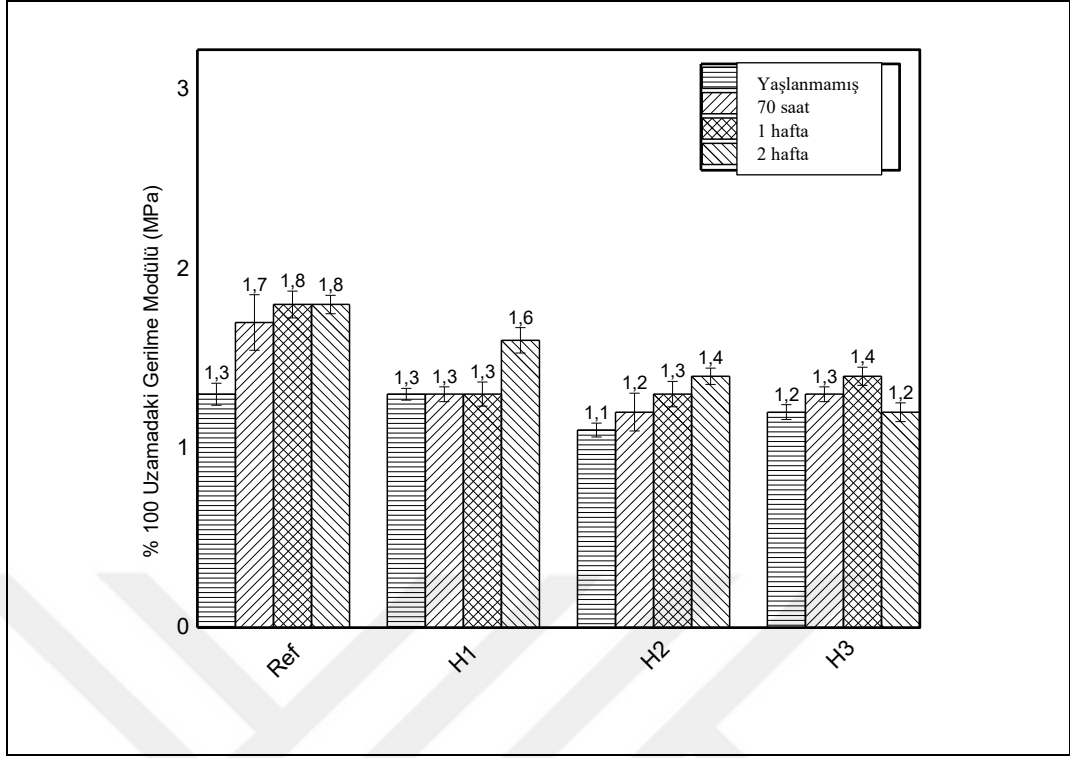
Şekil 4.3. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)



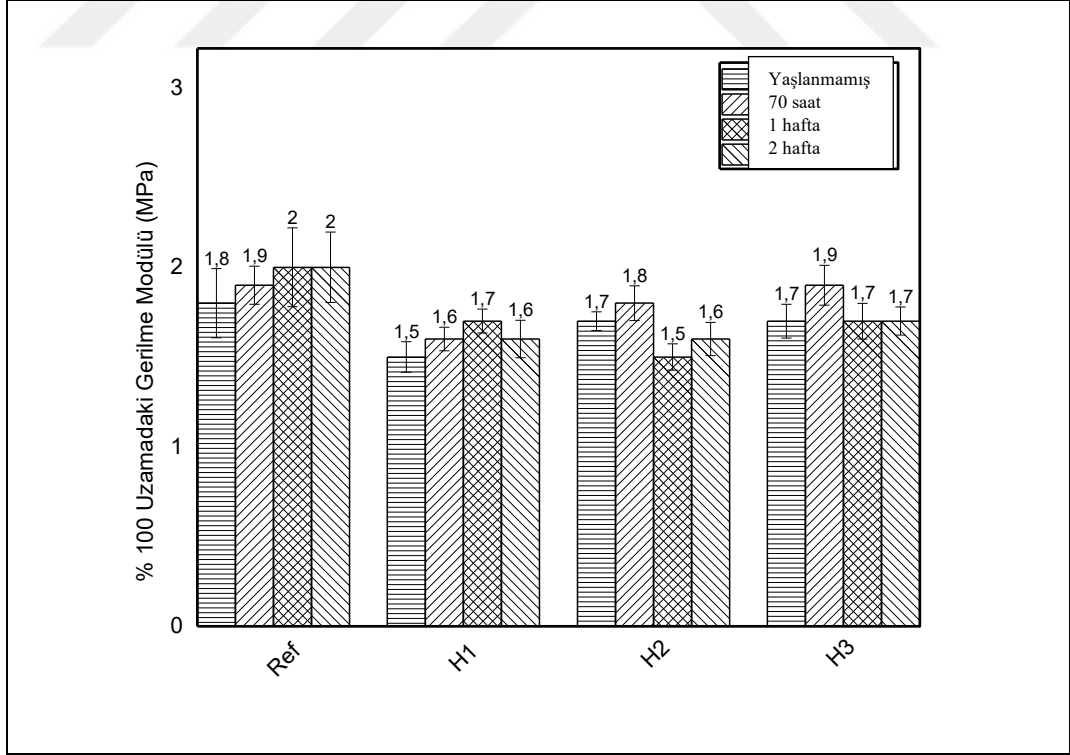
Şekil 4.4. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te raporlanan verilere göre, vulkanizatların yaşlanma öncesi kopma dayanımı değerlerinden yola çıkılarak hamur içerisinde kına varlığının kopma dayanımı üzerinde kaydadeğer bir etkisi olmadığı söylenebilmektedir. Fakat artan kına oranında (H3 hamurları) inert dolgu etkisi nedeniyle mekanik özelliklerde düşüşün başladığı gözlenmiştir. Formülasyondaki Ref kodlu vulkanizatların yaşlanma dayanımları incelendiğinde CV pişirme sisteminin, EV pişirme sistemine göre ısı ve oksidatif yaşlanmaya karşı daha dayanıksız olduğu görülmektedir. Özetle, mekanik özellikler açısından değerlendirildiğinde, kına içeren CV vulkanizatlarının yaşlanma dayanımının TMQ ile korunan vulkanizatlarınkine çok yakın olduğu söylenebilir. Hatta kına içeren vulkanizatlarda yaşlanma süresinin artmasıyla kopma dayanımlarında düşüşün %5-10 kadar daha az olduğu görülmektedir. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da tüm vulkanizatların %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri görülmektedir. Bu, vulkanizatların yaşlanma dayanımını belirlemede kopma dayanımına kıyasla daha ayırtedici bir özellik olup, CV ve EV pişirme sistemlerinde referans vulkanizatlar arasında kıyaslanma yapıldığında, EV sistemi ile pişirilen numunelerin daha yüksek modül değerine sahip oldukları ve kopma dayanımlarına benzer olarak ısı yaşlanma ile modül değişimlerinin de CV sistemi ile vulkanize edilen numunelere kıyasla düşük olduğu sonucu çıkmıştır. CV pişirme sistemi ile vulkanize edilen numunelerde, kına varlığında modül artışının TMQ ile korunan vulkanizatlara göre bazı sapmalar haricinde, daha az olduğu görülmektedir. CV vulkanizasyon sistemi için kına kullanımında 70°C gibi ortalama yaşlanma sıcaklıkları ve kısa-orta dönem yaşlanma söz konusu olduğunda sentetik bir antioksidan olan TMQ'ya alternatif doğal bir antioksidan olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. EV pişirme sistemi ile hazırlanan numunelerde yaşlanma ile modül artışı tüm yaşlanma süreleri için TMQ içeren numunelere kıyasla oldukça azdır ve bu durum tüm kına oranları için geçerlidir.

Tüm vulkanizatların farklı koşullarda ölçülen kalıcı deformasyon değerleri Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de verilmiştir. Kalıcı deformasyon düzeyleri EV ve CV vulkanizasyon sistemleri için Referans vulkanizatlar karşılaştırıldığında özellikle sıcakta ısı yaşlanmaya tabi tutulmuş CV kodlu numunelerin belirgin şekilde yüksek kalıcı deformasyon sergiledikleri görülmektedir.

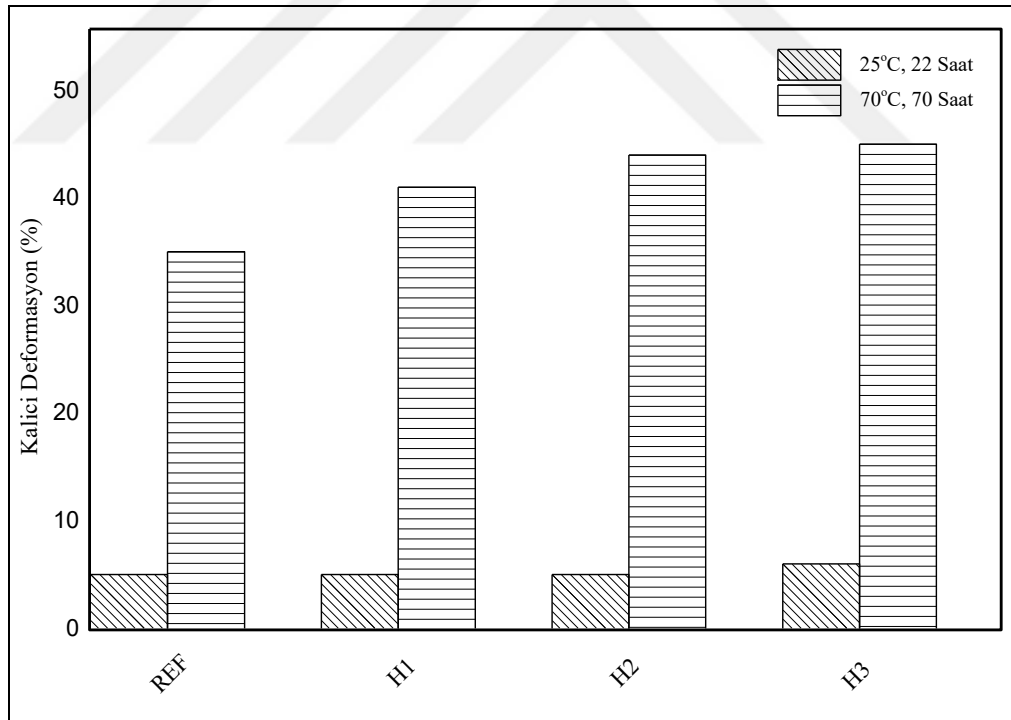


Şekil 4.5. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri (MPa)

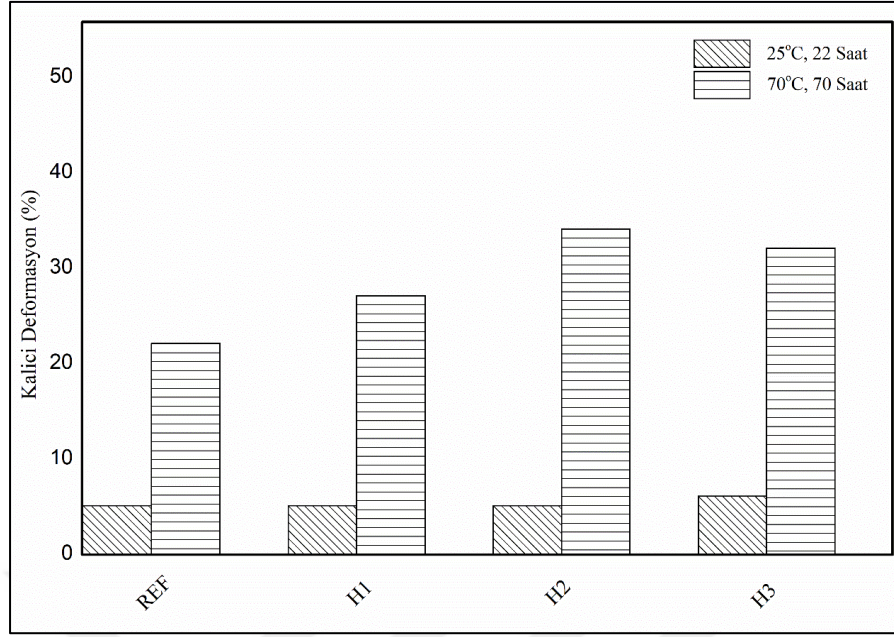


Şekil 4.6. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri (MPa)

Bu durum, CV sistemi ile vulkanize edilen numunelerin yapısındaki uzun kükürt çaprazbağlarının göreceli olarak zayıf kararlılığına bağlanmaktadır. CV formülasyonlarında kına varlığında, mekanik özelliklerdeki yaşlanma kaybı TMQ içeren formülasyonlar ile neredeyse aynı iken kalıcı deformasyon düzeyindeki artışın, hızlandırıcı komplekslerinin antioksidan yapılar üzerinde absorplanması sonucu kısmen değişen reaksiyon mekanizması ile ilgili olduğu sonucuna varılabilir [57,134]. CV pişirici sistemlerinde düşük oranda hızlandırıcı kullanımı H kodlu kına içeren formülasyonlarda çapraz bağlanma düzeyinde düşüşü de beraberinde getirmektedir. Çağraz bağlanma düzeyinin göreceli düşük olması vulkanizatın elastik özelliklerinde de kayıp anlamına gelmektedir. Kalıcı deformasyonun artması da bu bulguyu desteklemektedir. Ayrıca, kınanın inert dolgu etkisi nedeniyle de kalıcı deformasyon özelliği için olumsuz olarak değerlendirilebileceği de bir gerçektir. Kına ile korunan kauçuk hamurlarında reçete üzerinde küçük modifikasyonlar ile bu zayıflığın giderilmesi mümkündür.

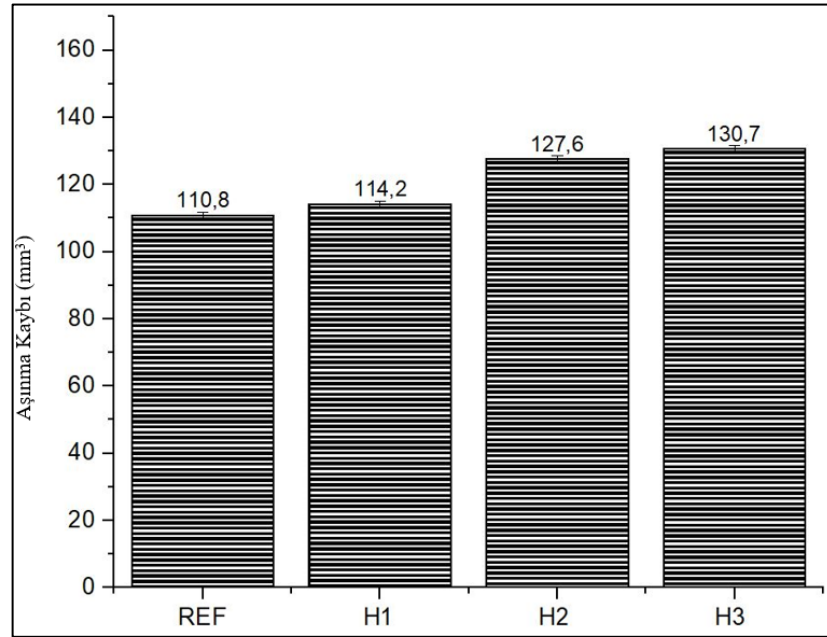


Şekil 4.7. CV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saatte ve 70°C’de 70 saatte ölçülen kalıcı deformasyon değerleri

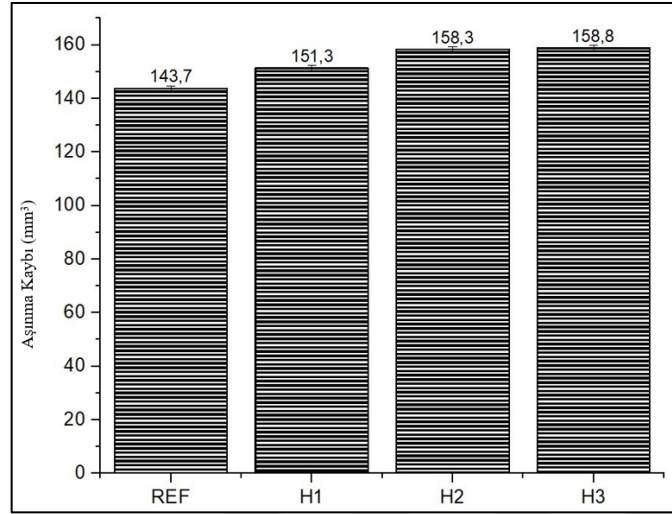


Şekil 4.8. EV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saatte ve 70°C’de 70 saatte ölçülen kalıcı deformasyon değerleri

Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da vulkanizatların aşınma kayıpları verilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, CV ile vulkanize edilen numunelerin aşınma kaybının daha az olduğu görülmektedir. Bununla birlikte H1, H2, H3 vulkanizatlarında kına miktarının artmasıyla aşınma kaybının hafifçe arttığı da farkedilmiştir.

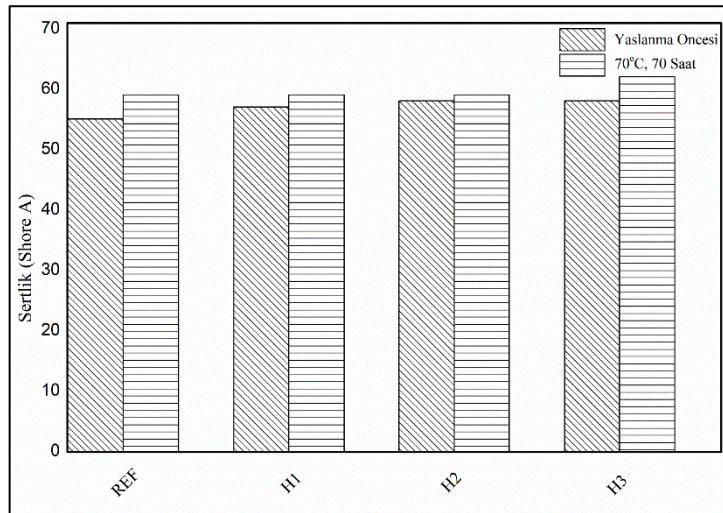


Şekil 4.9. CV vulkanizatlarının aşınma kayıpları (mm³)

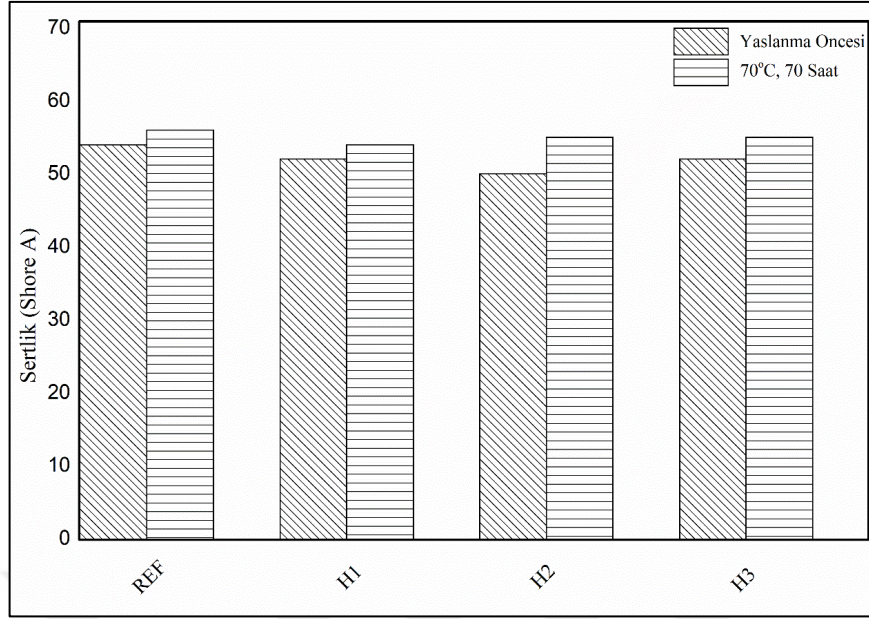


Şekil 4.10. EV vulkanizatlarının aşınma kayıpları

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de vulkanizatların yaşlanma öncesinde ve 70°C’de 70 saat boyunca yaşlandırıldıktan sonraki sertlik değerleri verilmiştir. Tüm vulkanizatlar için, kendi pişirme grubu içinde, yaşlanma öncesi sertlik değerleri birbirine oldukça yakındır. Bu durum bir avantaj olarak görülmektedir. Yaşlanma sonrası sertlik değişimleri ise, kına varlığından çok uygulanan vulkanizasyon sistemi ile ilgilidir ve beklendiği şekilde bir değişim sergilemiştir.



Şekil 4.11. CV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi ve 70 °C de 70 saat ısıtılma sonrası sertlik değerleri (Shore A)

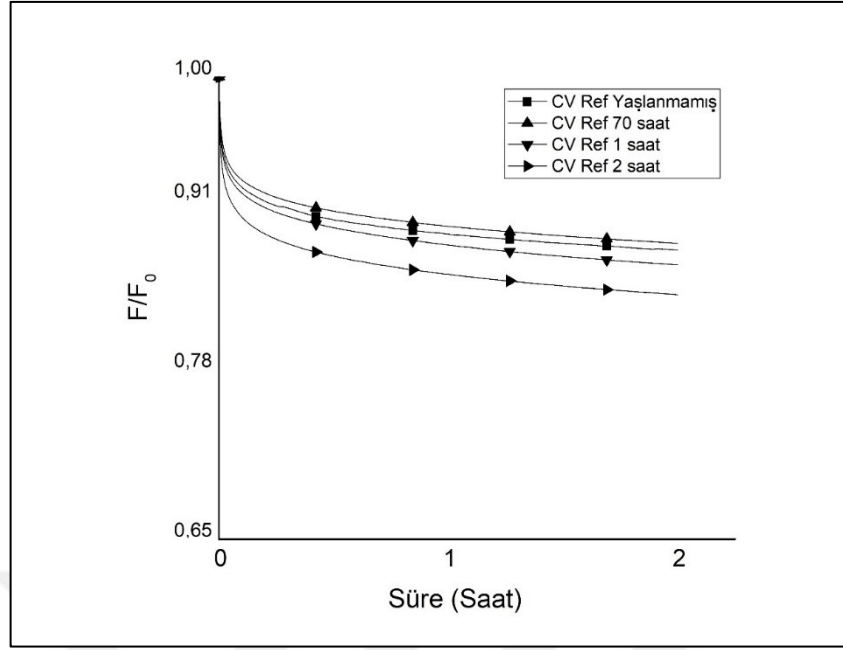


Şekil 4.12. EV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi ve 70°C de 70 saat ısıtılma sonrası sertlik değerleri (Shore A)

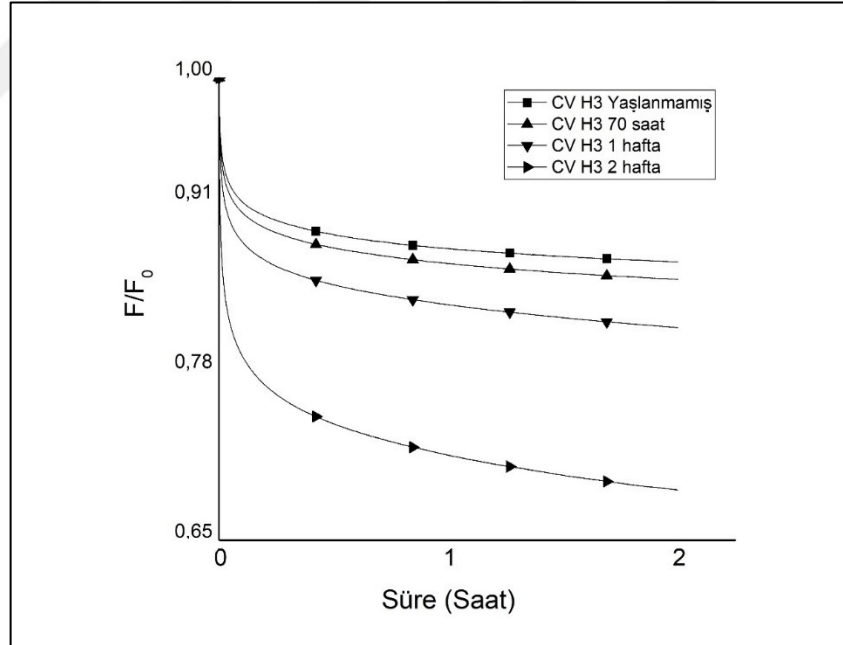
4.1.3. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizinin değerlendirilmesi

EV ve CV vulkanizasyon sistemleri için, antioksidan olarak yüksek oranda kına kullanılarak hazırlanan H3 kodlu vulkanizatlar ile 2 phr TMQ içeren Ref kodlu vulkanizatların izotermal gevşeme eğrileri CV sistemi için Şekil 4.13 ve Şekil 4.14; EV sistemi için Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da, izotermal olmayan durulma davranışları da CV sistemi için Şekil 4.17 ve Şekil 4.18; EV sistemi için sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de verilmiştir.

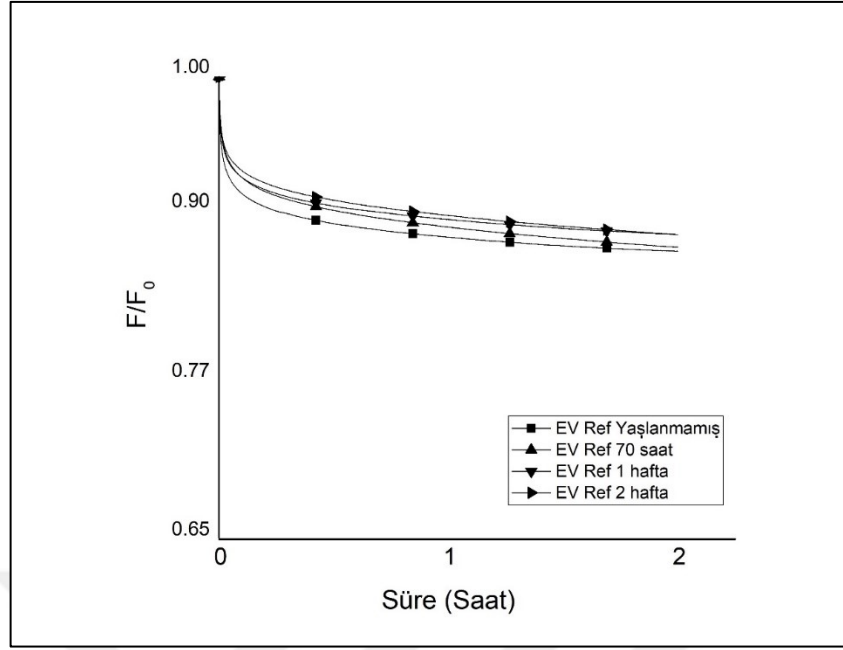
İzotermal gevşeme eğrileri zamana karşı normalize edilmiş gerilim verilerini içermektedir. CV vulkanizatlarının, hem yaşlanma öncesi, hem de yaşlanma sonrası oldukça benzer gevşeme hızı ve toplam gevşeme sergiledikleri söylenebilir. Bununla birlikte, CV-H3 numunesinde artan yaşlanma sürelerinde izotermal gevşemenin daha hızlı meydana geldiği görülmektedir. Bu bulgular, TMQ ve kınanın, CV sisteminde izotermal gevşeme üzerinde ihmal edilebilir farklar ortaya koyduğunu işaret etmektedir. EV sisteminde ise (Şekil 4.16) EV-H3 numunesi EV-Ref numunesine kıyasla keskin bir kuvvet düşüşü sergilemiştir. Bununla birlikte, her iki numune için de yaşlanmış örneklerde yaşlanma sonrası modül ile ilişkilendirilebilen toplam gevşeme seviyesinin daha düşük olduğu görülmektedir.



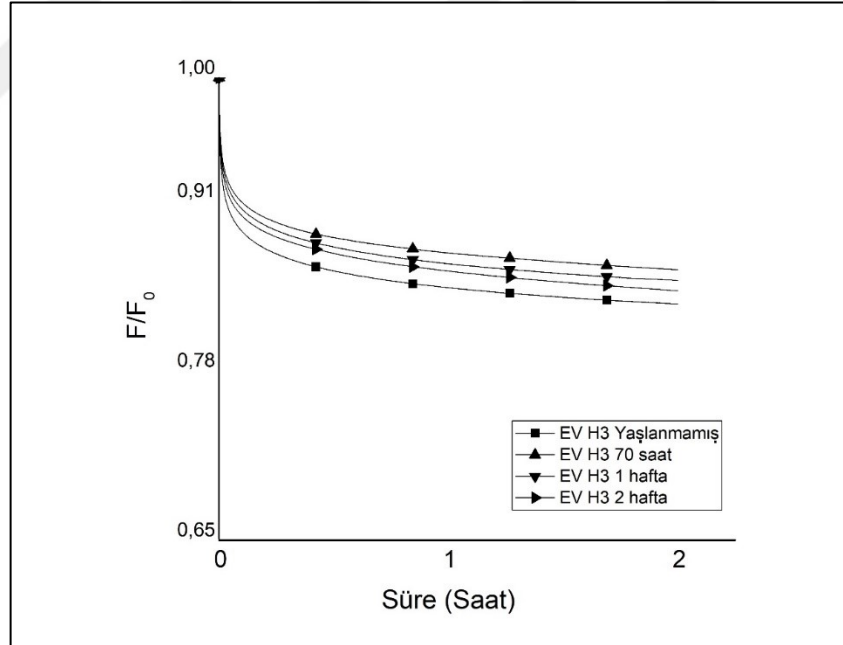
Şekil 4.13. CV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta) yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri



Şekil 4.14. CV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta) yaşlandırılmış H3 kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri



Şekil 4.15. EV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta) yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri

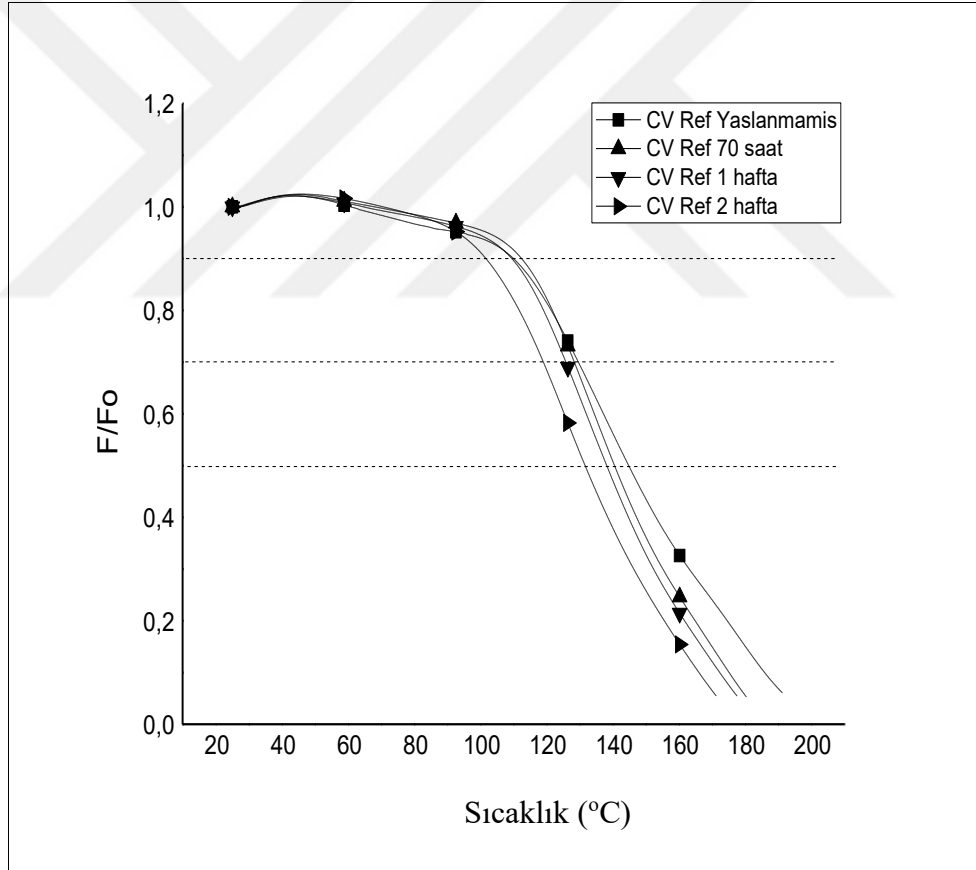


Şekil 4.16. EV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta) yaşlandırılmış H3 kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri

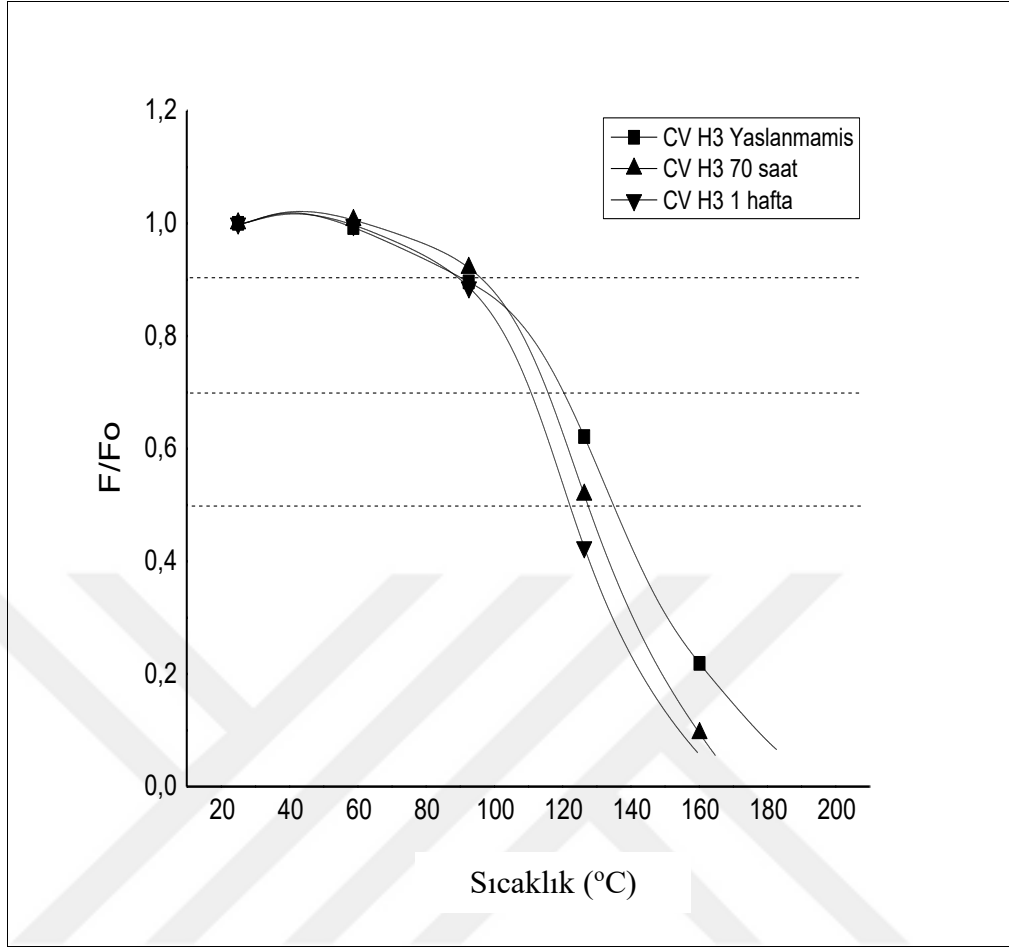
Çalışmanın birinci kısmında, oksidatif termal yaşlanma testleri 70 °C'de yapılmıştır. Bu nedenle, mekanik özelliklerdeki kayıp esas olarak, ana zincir bozulmasından ziyade elastomerik yapıdaki çaprazbağların kırılmasından ileri gelmektedir. Bununla birlikte, izotermal olmayan gerilim-gevşeme testi sonuçları ayrıca vulkanizatların çaprazbağ ve ana zincir kırılmalarının peşpeşe meydana geldiği, daha geniş bir sıcaklık aralığındaki ısı kararlılığı ile de ilişkilendirilebilir.

Test koşulları dikkate alındığında, TSSR davranışının, numunenin hem çaprazbağ kararlılığı hem de ana zincir kesilmelerine karşı direncini ifade ettiği unutulmamalıdır.

İzotermal olmayan TSSR eğrileri; CV sistemi için Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de, EV sistemi için ise Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de görülmektedir.



Şekil 4.17. CV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta) yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri



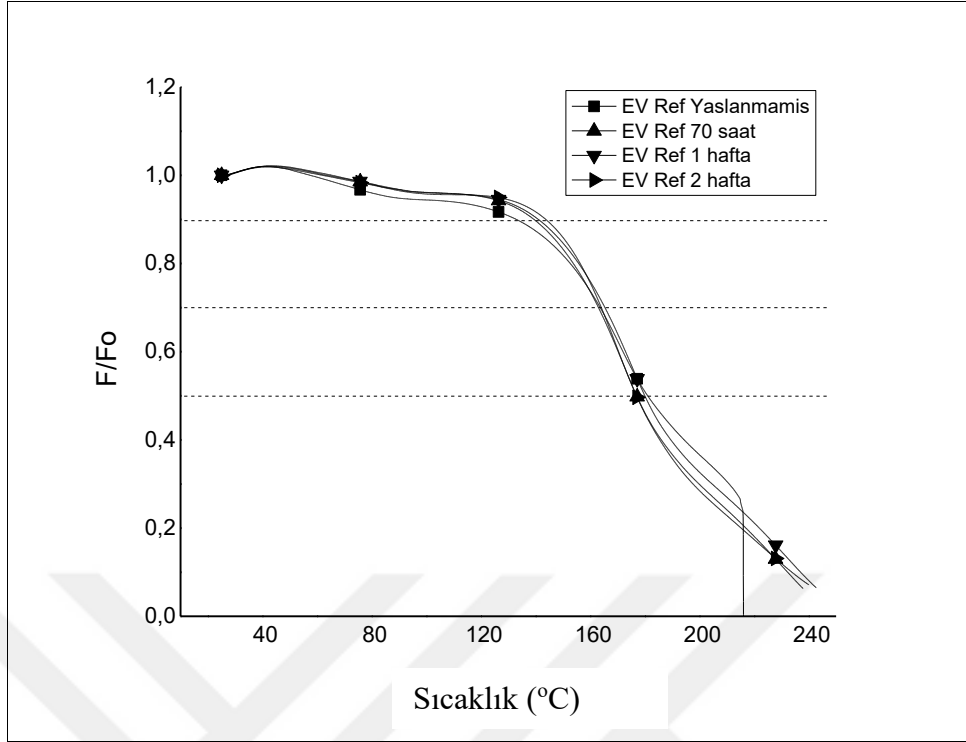
Şekil 4.18. CV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta) yaşlandırılmış H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri

Aynı vulkanizatların, TSSR eğrilerinden okunan yaşlanma öncesi ve sonrası karakteristik sıcaklıkları sırasıyla Tablo 4.2 ve Tablo 4.3'te verilmiştir.

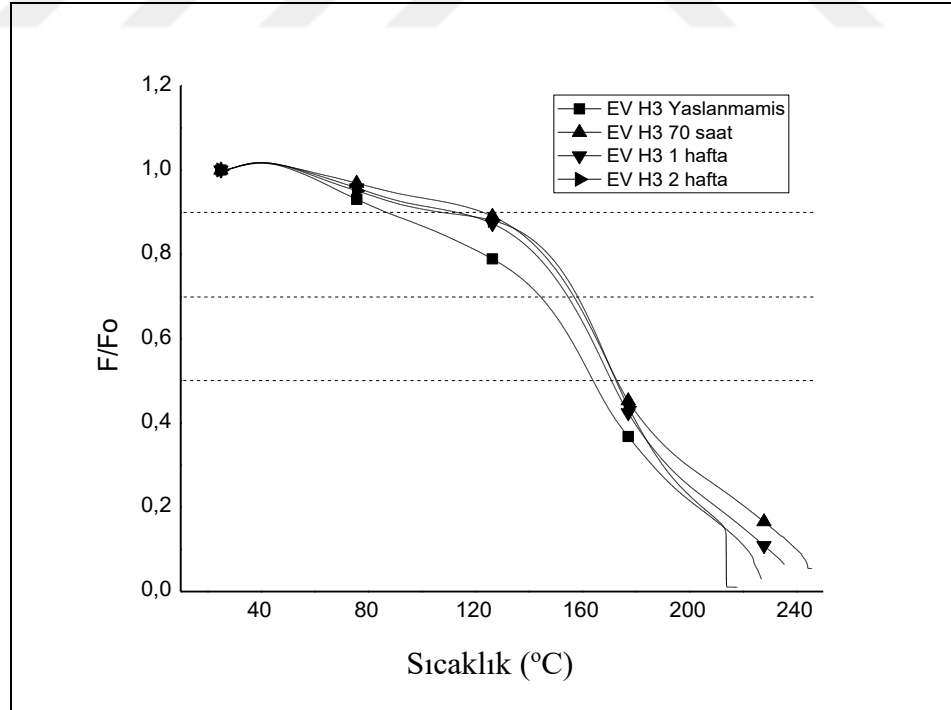
%10, %30 ve %50 kuvvet kaybını ifade eden T_{10} , T_{30} ve T_{50} değerleri, baskın degradasyon yolunu tahmin etmekte kullanılmıştır.

Tablo 4.2. CV-Ref ve CV-H3 vulkanizatlarının karakteristik sıcaklıkları (°C)

Yaşlanma Süresi	CV-Ref				CV-H3			
	-	70 saat	1 hafta	2 hafta	-	70 saat	1 hafta	2 hafta
T_{10}	110	113	110	102	90	96	89	76
T_{30}	130	128	126	119	121	116	111	100
T_{50}	145	141	138	132	135	128	122	116



Şekil 4.19. EV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta) yaşlandırılmış Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri



Şekil 4.20. EV vulkanizasyon sistemi için farklı sürelerde (0, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta) yaşlandırılmış H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri

Tablo 4.3. EV-Ref ve EV-H3 vulkanizatlarının karakteristik sıcaklıkları (°C)

Yaşlanma Süresi	EV-Ref				EV-H3			
	-	70 saat	1 hafta	2 hafta	-	70 saat	1 hafta	2 hafta
T ₁₀	134	140	142	144	87	123	112	106
T ₃₀	164	163	166	164	144	157	155	158
T ₅₀	181	177	180	177	164	173	171	173

Öncelikle yaşlanmamış CV numuneleri kıyaslanmıştır. Tablo 4.2’den görüleceği gibi CV-H3’ün karakteristik sıcaklıkları referans vulkanizatınkilerden %18, %7 ve %7 daha düşüktür. Bu bulgu, CV-H3’ün izotermal olmayan durulma sürecinin başlangıç evrelerinde kaydadeğer bir modül kaybı sergilediğini göstermektedir. Bununla birlikte, yaşlanmış örneklerde bu durum geçerli değildir ve kına ile TMQ’nun vulkanizatlarda eşdeğer koruma performansını işaret etmektedir.

Şekil 4.19’den, EV pişirme sistemi için TMQ ile kınanın, vulkanizatların ısıl yaşlanma sonrası izotermal olmayan durulma davranışı üzerinde oldukça benzer bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. İlginç bir şekilde, modül düşüşü EV-H3 için daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. EV-Ref ve EV-H3’ün karakteristik sıcaklıkları arasındaki fark T₁₀ için %35, T₃₀ için %12 ve T₅₀ için %10’dur. Ayrıca, gevşeme başlangıç aşamasında (T₁₀) modül kaybı, yaşlanmış EV-H3 numunesi için daha düşük sıcaklıklara karşılık gelmektedir. Bununla birlikte, yaşlanmış EV-H3 numunesi, durulmanın ilerleyen safhalarında yani nispeten yüksek sıcaklıklarda, benzer ana zincir tepkisi ile ilişkilendirilen benzer karakteristik sıcaklık değerleri vermiştir. Tüm bu bulgular birlikte değerlendirildiğinde, kınanın, doğal kauçuğun yaşlanmaya karşı korunması için kullanıldığı durumda, her iki vulkanizasyon sisteminde de çaprazbağ yapısından çok ana zincirin korunmasında başarılı olduğu söylenebilir.

Çaprazbağ yoğunluğu, elastomerlerin gerilim-gevşemesi davranışları üzerinde etkili faktörlerden biridir. Bu bilgidен hareketle, vulkanizatların orijinal (yaşlanmadan önceki) çaprazbağ yoğunlukları, izotermal olmayan durulma eğrilerinin başlangıç eğimi değerleri kullanılarak, kauçuk elastisite teorisi uyarınca [74,75,135] hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.4.’te verilmiştir. Aynı hesaplama yaşlanmış numuneler için de yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.5’te verilmiştir.

Tablo 4.4. Hazırlanan tüm formülasyonlar için yaşlanmamış vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları (mol/m³)

CV-Ref	CV-H1	CV-H2	CV-H3	EV-Ref	EV-H1	EV-H2	EV-H3
127,3	136,7	136,9	137,2	107,1	99,0	98,5	98,9

Tablo 4.4'ten görüldüğü üzere, CV sistemi ile göre pişirilen vulkanizatlarda orijinal çaprazbağ yoğunluğu, kına varlığında bir miktar artış göstermiştir ve bu artış, Tablo 4.1'de verilen pişme genliği artışı ile de örtüşmektedir. EV kodlu vulkanizatlar için ise kına varlığının çaprazbağ yoğunluğunda bir miktar düşüşe neden olduğu görülmektedir. Tablo 4.4'ten ayrıca, CV sistemi ile elde edilen çaprazbağ yoğunluğunun EV sistemine kıyasla belirgin şekilde yüksek olduğu da görülmektedir. İzotermal olmayan gerilme-durulma davranışını, örneklerin oda sıcaklığından 300°C'ye kadar sabit hızda ısıtıldığı koşullarda ölçüldüğünden, yaşlanma sonrası çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkilendirmek daha doğru bir yaklaşımdır. Bununla birlikte, izotermal olmayan gerilim-gevşeme testi sonuçları ayrıca vulkanizatların daha geniş bir sıcaklık aralığında ısıl kararlılığını de temsil eder ki bu aralıkta çapraz bağlanma ve ana zincir kesilmesi aynı anda meydana gelebilir.

CV sistemi incelendiğinde, kına varlığında başlangıç çaprazbağ yoğunluğunun az miktarda artış gösterdiği görülmektedir. Bu bulgu Tablo 4.1.'de verilen pişme genliği değerleri ile de örtüşmektedir. Bunun tersine, H numuneleri EV sistemi için referans alınan vulkanizattan daha düşük çaprazbağ yoğunluğu sergiler. Tüm numuneler için izotermal olmayan gerilim-gevşeme davranışını, başlangıç çaprazbağ yoğunluklarından ziyade yaşlanma sonrası çaprazbağ yoğunlukları ile ilişkilendirmenin daha doğru bir yaklaşım olduğu düşünülmektedir. Tablo 4.5'te gösterildiği gibi, CV-Ref'in çaprazbağ yoğunluğu ısıl yaşlanma nedeniyle azalmıştır. Gerçekten de konvansiyonel vulkanizasyon sırasında baskın olarak oluşan uzun kükürt çaprazbağları daha kolay parçalanmaktadır. Daha uzun yaşlanma süreleri için CV-H3'te çaprazbağ parçalanması daha fazla olmuştur. Burada, çaprazbağ yoğunluğunun düşük olmasının, karakteristik sıcaklık düşüşünün asıl nedeni olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, uzun süre yaşlanmış EV-H3 numunesinin benzer izotermal olmayan durulma davranışı da Tablo 4.5'te görülebileceği gibi, yaşlanma sırasında ilave çaprazbağ oluşumu ile açıklanabilir. Tüm vulkanizatların farklı süreler boyunca

yaşlandırıldıkları durumlar da değerlendirilerek, bu durumlarda ölçülen çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Yaşlanmamış ve yaşlanmış vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları (mol/m³)

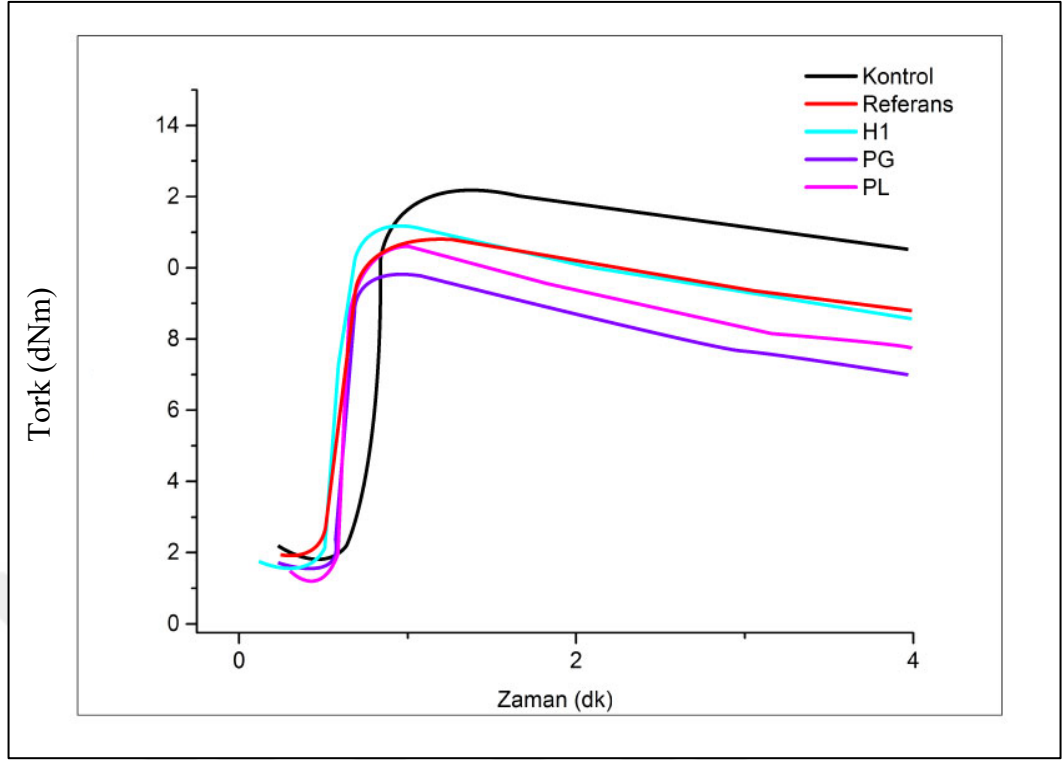
Yaşlanma Süreleri	CV-Ref	CV-H3	EV-Ref	EV-H3
-	127,3	137,3	107,2	98,9
70 Saat	125,4	131,3	98,6	82,9
1 Hafta	123,5	111,4	115,8	101,8
2 Hafta	118,6	66,7	117,0	133,0

Tablo 4.5'te, CV sisteminde, referans vulkanizatın çaprazbağ yoğunluğunun yaşlanma ile azalmasının nedeninin sahip olduğu uzun kükürt çaprazbağları olduğu düşünülmektedir. CV-H3 için ise, yaşlanma süresi uzadıkça bu parçalanmanın daha fazla olduğu görülmektedir. Böylelikle, Tablo 4.2'deki değişimin, çaprazbağ yoğunluğu düşüşü ile açıklanması mümkündür. Bununla birlikte, vulkanizatların yaşlanma sonrası özellik kayıplarının belirlenmesinde uygulanan test sıcaklığı 70°C iken, TSSR testinde ulaşılan sıcaklık çok daha yüksek düzeylerde (300°C). Çalışılan kauçuk matrisin NR olduğu düşünülürse, 90°C'den sonra gerçekleşen hızlı modül düşüşünün önemli bir diğer nedeninin de polimerdeki ana zincir degradasyonu olduğu söylenebilir. EV kodlu vulkanizatlarda ise hem referans hamurda, hem de H3 hamurunda ısıl yaşlanmanın çaprazbağ yoğunluğunu artırıcı yönde etki gösterdiği görülmektedir.

4.2. İkinci Grup Hamurlar – Farklı Antioksidan Sistemlerin Yaşlanma Üzerindeki Etkinliği

4.2.1. Reolojik özelliklerin değerlendirilmesi

İkinci gruba ait, yarı etkin (Semi-EV) vulkanizasyon sistemi ile hazırlanmış farklı karışımlara ait reometre eğrileri Şekil 4.21'de, önemli reolojik özellikleri ise Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.21. İkinci grup hamurların reometre eğrileri

Tablo 4.6. Tüm hamurların önemli reolojik özellikleri

	Kontrol	Ref	H1	H2	H3	PG	PL
MH-ML (dNm)	10,34	8,91	9,61	9,04	8,66	8,21	9,38
CRI (dk⁻¹)	556	442	437	435	323	417	482
ts₂ (dk)	0,65	0,54	0,54	0,60	0,57	0,56	0,58
t₉₀ (dk)	0,93	0,77	0,77	0,83	0,88	0,80	0,79

Tablo 4.6’da, maksimum ve minimum tork değerlerinin arasındaki farkı ifade eden pişme genliği (cure extent, $CE = MH-ML$), pişme hız endeksi (cure rate index, $CRI=100/t_{90}-ts_2$), optimum pişme süresi (t_{90}) ve ön pişme süresi (ts_2) değerleri yer almaktadır. Pişme genliği değerleri, çapraz bağlanma düzeyi ile doğru orantılı olduğu düşünülmektedir. Pişme genliği değerleri, hiç antioksidan kullanılmadan hazırlanan kontrol hamurunda en yüksek, antioksidan olarak gallik asit içeren içeren hamurda (PG kodlu hamur) ise en düşük çapraz bağlanma düzeyine ulaşıldığı gözlenmiştir. PG hamurunun çapraz bağlanma düzeyindeki göreceli düşüşün iki farklı sebebi olduğu düşünülmektedir. Bunlardan birincisi; gallik asitin yüksek antioksidan aktivitesi nedeniyle vulkanizasyon sırasında hızlandırıcının etkinliğini azaltmasıdır [57]. İkinci

sebebe ise; gallik asitin mevcut asidik yapısıdır. Kauçuk hamurundaki asidik yapılar, amin bazlı hızlandırıcılar ile reaksiyona girerek vulkanizasyon sırasında verimli çalışmalarını engellemektedir [134].

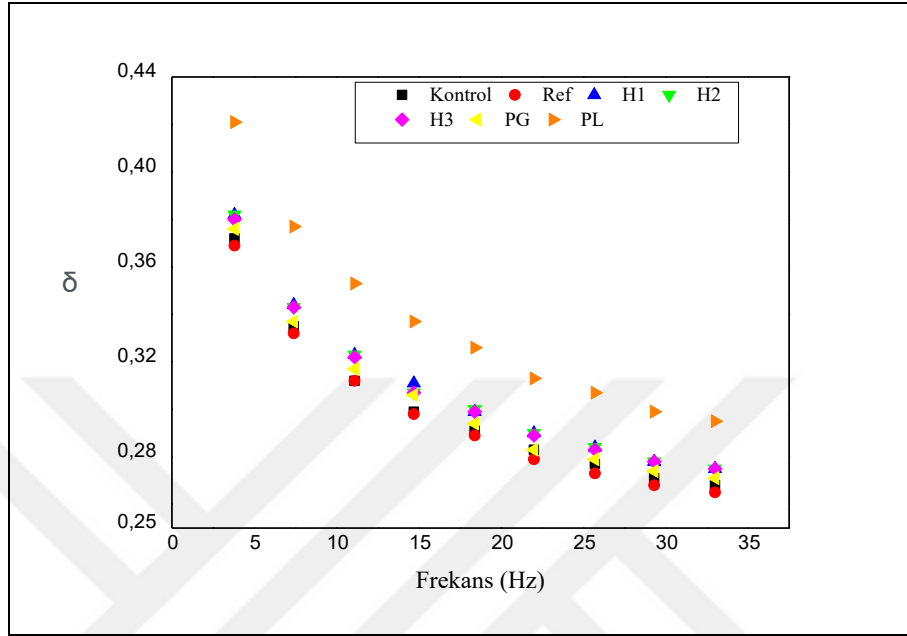
Kına ve kına bileşenlerinin (gallik asit ve lawsone) vulkanizasyon hızı üzerindeki etkisini hem CRI, hem de ts_2 verileri ile değerlendirmek mümkündür. Alternatif antioksidanları içeren çoğu karışımda kına etkisinin, tepkimeyi yavaşlatma yönünde olduğu görülmüştür. Hiç antioksidan kullanmadan hazırlanan kontrol hamurunun pişme hızının en yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum, hamurda antioksidan kullanılmasıyla hızlandırıcının kısmen adsorplanıyor olmasındandır [19]. Gallik asit ise asidik yapısı sebebiyle ortam pH'ını düşürmekte ve ç ağraz bağlanma reaksiyonlarını geciktirmektedir. H3 kodlu hamurda, CRI değeri en küçüktür, bir başka deyişle vulkanizasyonun en yavaş gerçekleştiğı hamur H3 hamurudur.

Sonuç olarak, kına ve bileşenlerinin alternatif antioksidan olarak kullanıldığı tüm hamurlarda reolojik özellikler üzerinde oldukça düşük ve müdahale edilebilir değ iş iklikler saptanmıştır. Bu durum, kınanın yüksek kullanım potansiyelini işaret etmesi nedeniyle olumlu bir bulgu olarak değerlendirilebilir.

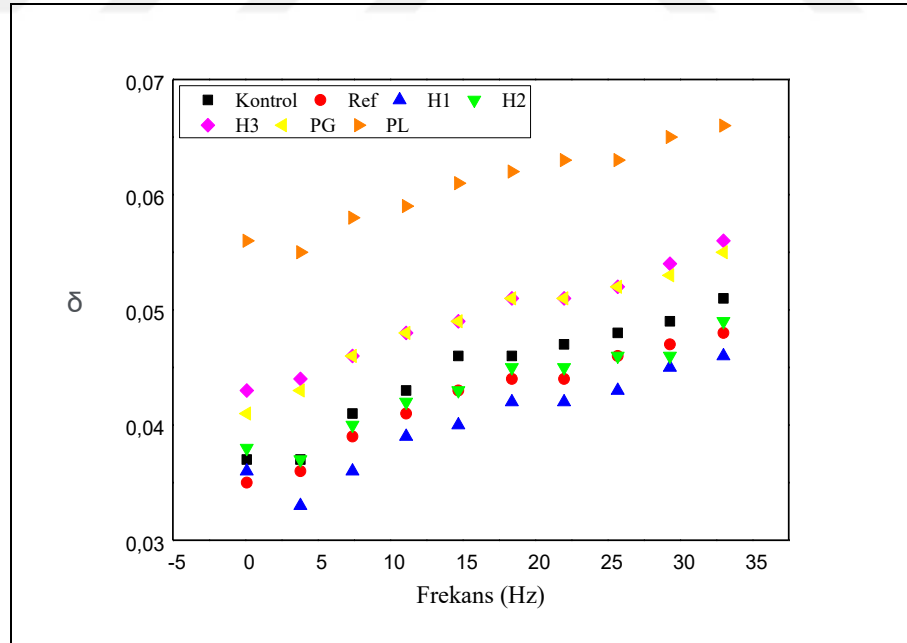
4.2.2. RPA ile dinamik özelliklerin belirlenmesi

RPA'da yapılan frekans taraması ile pişmemiş örneklerin iş lenilebilirliği ve pişmiş örneklerin ise elastik özellikleri hakkında yorum yapmak mümkündür. Ş ekil 4.22. ve Ş ekil 4.23'te ikinci grup hamurlara ait pişmemiş ve pişmiş örneklerin frekans taraması sonuçları grafiklendirilmiştir. Tüm veriler birlikte değerlendirildiğinde örneklerin dinamik özelliklerinde kaydadeğer bir fark olmadığı görülmüş ve bu durum olumlu bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. Pişmemiş örneklerde $\tan\delta$ değeri büyüdükçe iş lenilebilirliğin iyileştiğı bilinmektedir [136]. Sonuçlar incelendiğinde, iş lenilebilirliğin en iyi olduğu hamurun PL hamuru olduğu görülmektedir. Bu bulgu, vulkanizatların morfolojik özellikleri ile de örtüşmektedir ve ileriki bölümlerde ayrıca değerlendirilmiştir. Vulkanizatlarda ise $\tan\delta$ değeri büyüdükçe elastik karakterin ve dinamik özelliklerin zayıfladığı bilinmektedir [137,138]. Pişmiş hamurların $\tan\delta$ değ erleri incelendiğinde, H1 örneğinin en düşük $\tan\delta$ değ erini verdiği görülmektedir. En iyi elastik özelliklere sahip örneğin de bu nedenle H1 olduğu söylenebilir. Ayrıca,

kına içeren numunelerin Lee-Pawloski-Coran yaklaşımı ile hesaplanan CLD değerlerinin de Tablo 4.7'den anlaşılacağı üzere referans numuneye kıyasla daha yüksek CLD değerine sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.22. İkinci grup hamurlara ait frekans taraması sonuçları



Şekil 4.23. İkinci grup vulkanizatlara ait frekans taraması sonuçları

RPA cihazında, tüm örnekler için Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunluğu (CLD) ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu yaklaşımı kullanarak hamurlarda

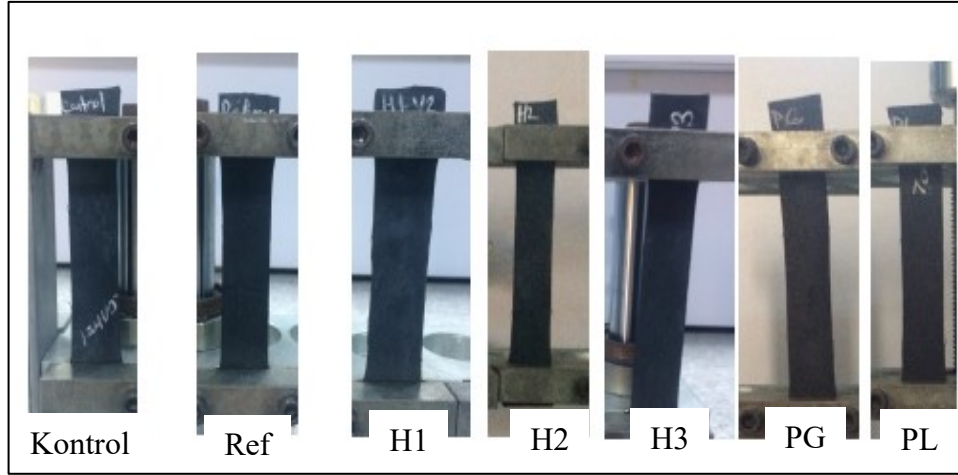
vulkanizasyon öncesinde mevcut olan fiziksel çaprazbağlar ve vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağları ayrı ayrı değerlendirmek mümkündür [128]. Yaklaşımın uygulanmasına yönelik detaylar Bölüm 1.4.3.8’de daha önce paylaşılmıştır. Tablo 4.7’de ikinci grup vulkanizatlara ait fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları görülmektedir. Alternatif antioksidan içeren hamurların toplam CLD verileri incelendiğinde, en düşük CLD değerinin PG kodlu hamurda ölçüldüğü görülmektedir. Bunun sebebinin gallik asit yapısındaki asidik davranıştan kaynaklandığı düşünülmektedir. Aynı tabloda, Kontrol hamurunun toplam CLD değerinin en yüksek olduğu görülmektedir ve hamur içinde hiç antioksidan bulunmamasının bu durumda etkisi olduğu düşünülmüştür. Bu bölümde değerlendirilen bulgular, aynı hamurlar için elde edilen reolojik veriler ile de küçük sapmalar dışında örtüşmektedir.

Tablo 4.7. İkinci grup hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

CLD (kmol/m ³)	Kontrol	Ref	H1	H2	H3	PG	PL
X _{fiziksel}	54	49	47	48	52	52	47
X _{kimyasal}	93	89	94	94	93	87	104
X _{toplam}	147	138	141	142	145	138	151

4.2.3. Ozon dayanımı

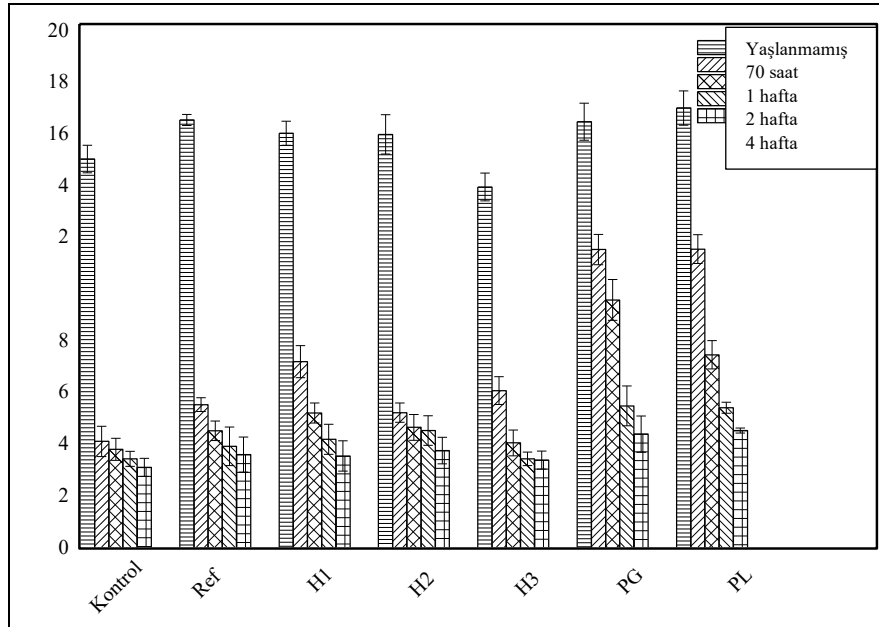
İkinci grupta yer alan 7 farklı vulkanizat, 24 saat boyunca ozonla yaşlandırılmıştır. Testte, %25 gerinim altında 50 pphm ozon konsantrasyonu koşulları uygulanmış ve yaşlandırma süresinin dolmasının ardından ozona maruz bırakılan örneklerin yüzey özellikleri (Şekil 4.24) incelenmiştir. Yapılan incelemede tüm vulkanizatların bu test koşullarına dayanıklı olduğu ve yüzeylerinde belirgin bir çatlak oluşumunun gerçekleşmediği belirlenmiştir. Koruyucu sistemin kullanılmadığı kontrol adlı numune yüzeyinde ise matlaşma ve hafif çatlamlar gözlenmiştir. Test sonucunda, ozona karşı da dayanıksız olan NR’nin, karışımlarda kullanılan koruyucu sistem tarafından korunduğu sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.24. İkinci grup vulkanizatların ozonla yaşlandırma sonucu yüzey görüntüleri

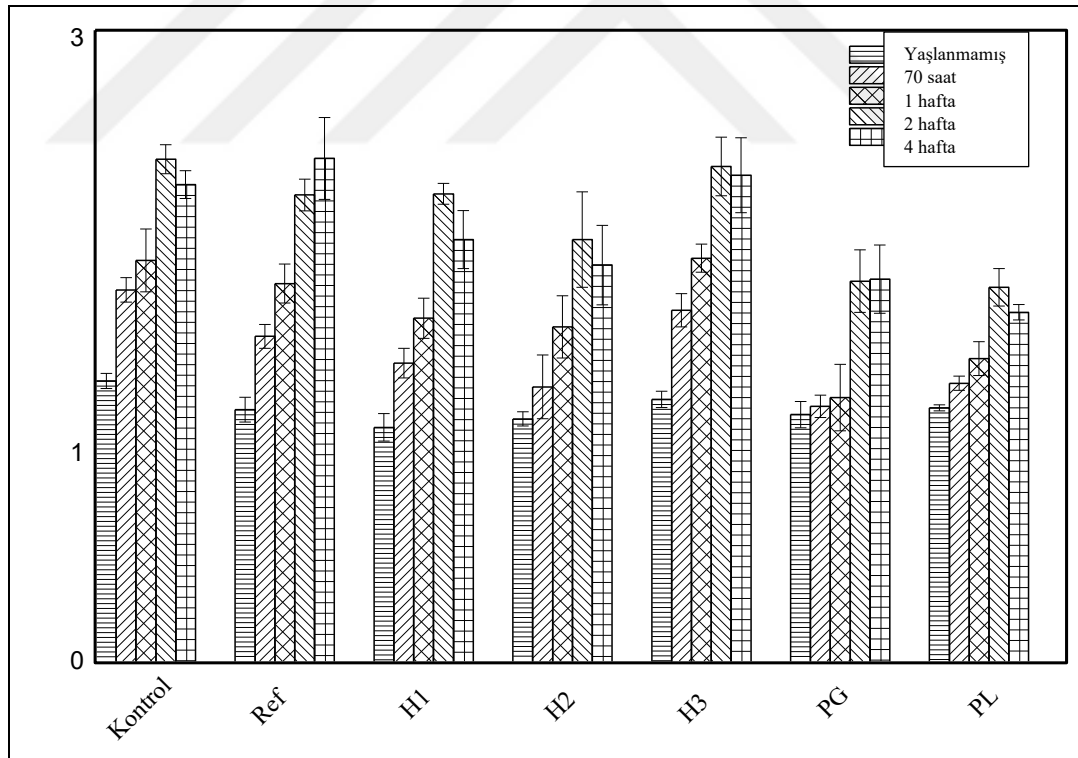
4.2.4. Mekanik ve fiziksel özellikler

İkinci grup vulkanizatların kısa ve uzun dönem yaşlanma etkilerini değerlendirebilmek için, yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik ve fiziksel özellikleri birlikte raporlanmıştır. Oksidatif ısıt yaşlandırma işlemi, 100°C sıcaklıkta tutulan hava sirkülasyonlu bir etüvde, 70 saat, 1 hafta, 2 hafta ve 4 hafta süreleri boyunca gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de tüm vulkanizatlara ait sertlik, %50 uzamadaki gerilme modülü ve kopma dayanımı değişimleri sunulmuştur.



Şekil 4.25. Vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)

Vulkanizatların yaşlanma öncesi kopma dayanımı değerleri incelendiğinde, hamur içindeki kına ve diğer antioksidanların varlığının bu özellik üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı görülmektedir. Ancak, maksimum (6 phr) kına varlığında (H3 hamuru) inert dolgu etkisi nedeniyle mekanik özelliklerde düşüş eğilimi gözlenmeye başlamıştır. Şekil 4.25'te alternatif antioksidanların kullanılması ile birlikte NR matrisli vulkanizatların yaşlanması incelendiğinde, kına içerenlerin yaşlanma dayanımında referansa göre bir kayıp olmadığı, hatta düşük ve orta düzeyde kına kullanılan H1 ve H2 hamurlarında yaşlanma ile kopma dayanımı kaybının %20 düzeyinde azaldığı görülmüştür. Antioksidan olarak kınanın temel aktif maddeleri olan gallik asit ve lawsone'un saf halde kullanıldığı sırasıyla PG ve PL kodlu numunelerinin, özellikle kısa dönem yaşlanma dayanımlarının belirgin şekilde (yaklaşık 2 kat) arttığı göze çarpmaktadır. Buradan, özellikle kısa dönemde vulkanizatların termo-oksidatif yaşlanma dayanımlarını geliştirmekte kınanın başarılı bir alternatif olduğu, lawsone ve gallik asitin ise üstün başarı sağladığı söylenebilir.



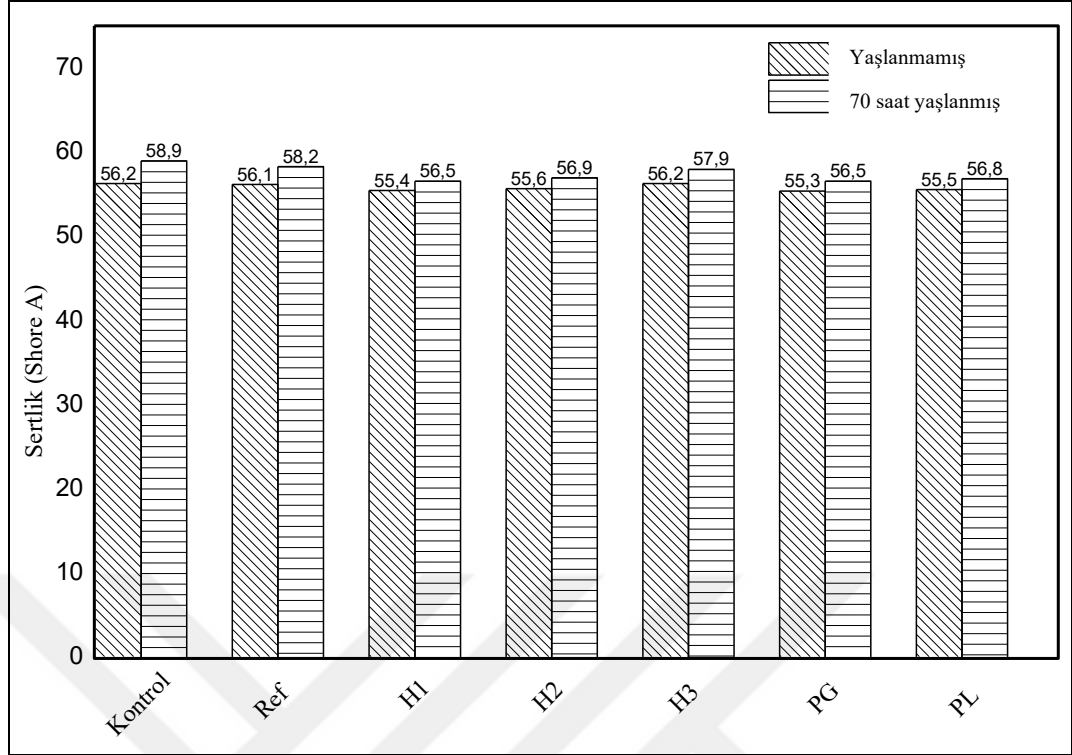
Şekil 4.26. Vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %50 uzamadaki gerilme modülü değerleri (MPa)

Vulkanizatların yaşlanma dayanımını belirlemede en az kopma dayanımı kadar ayırt edici bir özellik olan gerilme modülü, %50 uzamaya karşı gelen gerilim değerlerini

ifade etmektedir. Bu değerlerde yaşlanma ile gerçekleşen değişim tüm vulkanizatlar için Şekil 4.26’da verilmiştir. Kauçuk esaslı malzemelerde, gerilme modülü değerleri yaşlanma ile iki farklı şekilde değişebilir; birinci durumda yaşlanma ağırlıklı olarak ana zincir kesilmesi ile gerçekleşir ve gerilme modülü zamanla azalır, ikinci ve çok daha sık karşılaşılan durumda ise yaşlanma sonrası malzemenin gerilme modülü artar, malzeme sertleşir ve esnekliği kaybolmaya başlar [31]. Antioksidan sistemden beklenen, yaşlanma sırasında gerilme modülünün olabildiğince sabit kalmasını sağlamaktır. Şekil 4.26’da görüldüğü gibi, kına ve kına bileşenlerinin antioksidan olarak kullanıldığı hamurlarda (kontrol ve referans karışımları hariç tüm hamurlarda), modül artışının TMQ ile korunan vulkanizatlara göre, bazı sapmalar dışında (H3), çok daha az olduğu göze çarpmaktadır. H3 hamurundaki bu sapmanın, bileşimindeki antioksidan madde miktarının göreceli olarak fazla olmasından ve artan miktar ile birlikte malzeme içindeki fraksiyonunun artması ve elastik özelliklerin düşüşüne neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 4.27’de tüm vulkanizatlar için yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri Shore A cinsinden sunulmuştur. Yaşlandırma işlemi sonrası kauçuk malzemelerin sertlik değerlerinde bir miktar artış beklenmektedir. Bu artış, polimer zincirlerinin hareketinin kısıtlanması sebebiyle yeni bir konfigürasyona geçememesinden kaynaklanmaktadır. Kauçuk hamuruna dolgu maddelerinin katılması güçlü kauçuk-dolgu etkileşimi sebebiyle yaşlanma sonrasında elastikiyeti korumakta faydalı olabilmektedir [24]. Grafikteki veriler incelendiğinde, yaşlanma öncesinde neredeyse tüm vulkanizatların sertlik değerlerinin eşit olduğu, 100°C’de 70 saat ısıtılma işlemi sonrasında ise en yüksek değer Kontrol kodlu hamurda ölçüldüğü görülmektedir.

Fiziksel ve mekanik özelliklerdeki değişimler değerlendirildiğinde, gallik asit ve lawsone’un tek başına kullanıldığı durumda yaşlanma önleyici olarak hem TMQ, hem de kınaya göre daha başarılı olduğu açıktır. Bununla birlikte, maliyet ve pişme hızı kontrolü açısından değerlendirildiğinde bu uygulamanın sürdürülebilir olmadığı düşünülmektedir.



Şekil 4.27. Tüm vulkanizatlar için yaşlanma öncesi ve 100°C de 70 saat ısıtılma sonrası sertlik değerleri

Kınanın yarı etkin vulkanizasyon sistemi ile hazırlanan doğal kauçuk esaslı vulkanizatlarında, kısa ve orta dönem yaşlanma süreleri söz konusu olduğunda, TMQ'ya alternatif doğal bir antioksidan olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği söylenebilir.

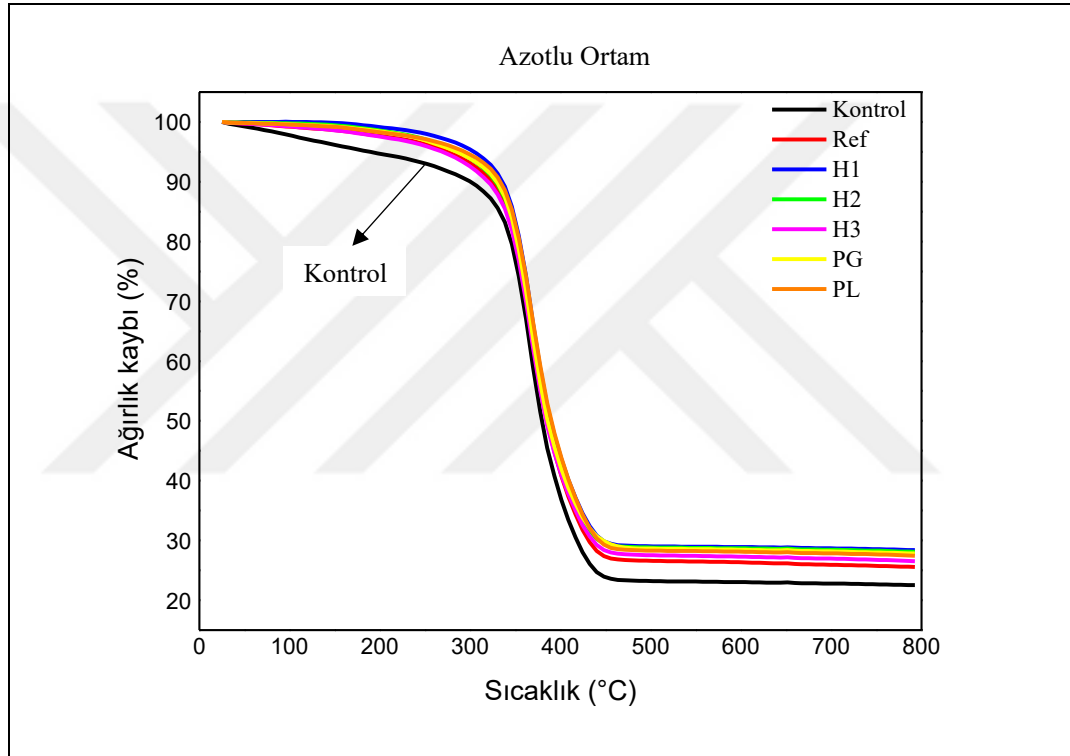
4.2.5. Vulkanizatların ısı kararlılığı

Bu başlık altında vulkanizatlara uygulanan TGA ve DSC analizi sonuçları paylaşılmış ve antioksidan sistemlerinin etkileri, Kontrol ve Referans numunelerin özellikleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

4.2.5.1. TGA sonuçlarının değerlendirilmesi

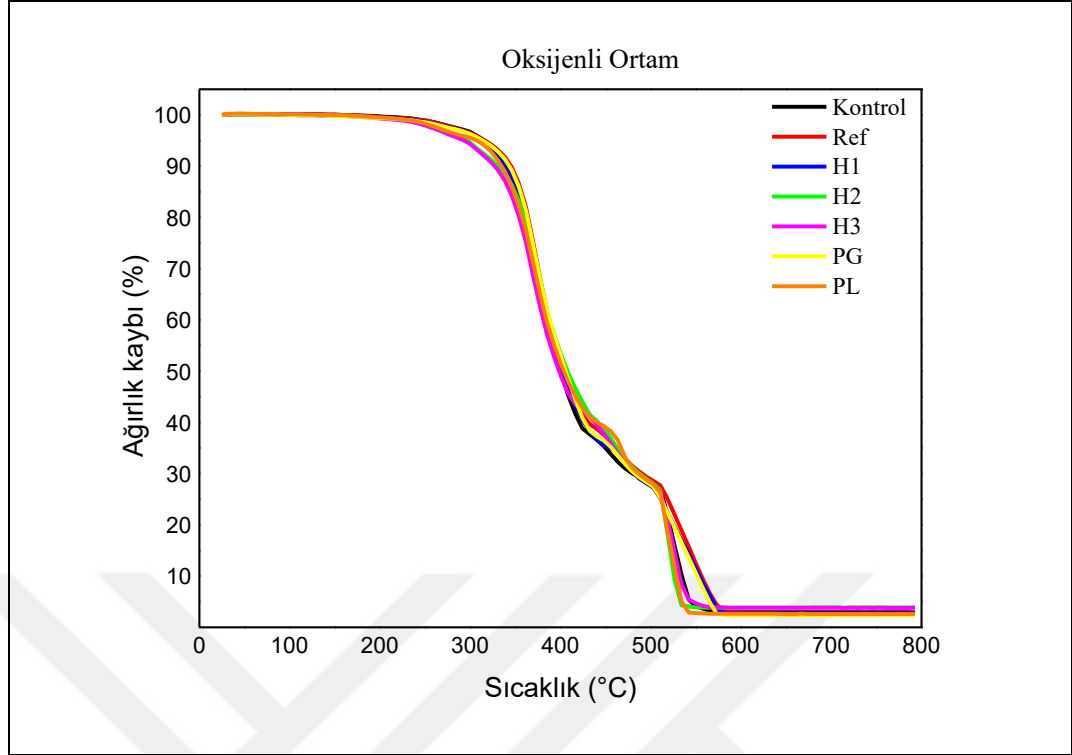
Vulkanizatların 25-800°C arasında, azotlu (termal bozunma) ve oksijenli (termo-oksidatif bozunma) ortamda ayrı ayrı olmak üzere elde edilen TGA termogramları sırasıyla Şekil 4.28 ve Şekil 4.29'da verilmiştir.

Antioksidanlar, zaman içinde oluşan serbest radikallere karşı inhibitör görevi üstlenmektedir. Oksijenli ortamdayken kauçuk moleküllerine oksijen katılmasından dolayı bozunma termogramı (Şekil 4.29), oluşan olası peroksi ve alkoksi radikalleri sebebiyle daha karmaşıktır ve bozunma birden çok aşamada gerçekleşmektedir [79,103]. Azotlu ortamındayken ise, termal bozunma ile birçok alkil radikali oluşmaktadır ve zincirde rastgele bozunmalar meydana gelmektedir. Kauçuklardaki termo-oksidatif bozunma ise, oto-katalitik ve serbest radikalik zincir reaksiyonu şeklinde ve birçok oksidatif radikali üreterek ilerler [103].



Şekil 4.28. İkinci grup vulkanizatların azot ortamındaki TGA termogramları

Tablo 4.8’de, azotlu ortamda, farklı antioksidanların malzemenin ısıl kararlılığına etkisini gösteren ısıl bozunma (dekompozisyon) sıcaklıkları verilmiştir. Bu sıcaklıklar; %5, %10, %25 ve %65 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar olan T_5 , T_{10} , T_{25} , T_{65} değerleridir. Ayrıca pratikte vulkanizatların ısıl dayanımını kıyaslamada kullanılan, %50 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık olan T_{50} değerleri de Tablo 4.8’de yer almaktadır.



Şekil 4.29. İkinci grup vulkanizatların oksijen ortamındaki TGA termogramları

Farklı antioksidanların hamura eklenmesiyle beraber, vulkanizatların karakteristik bozunma sıcaklıklarının da değiştiği görülmektedir. Tüm bozunma sıcaklıkları birlikte değerlendirildiğinde, beklendiği gibi Kontrol kodlu hamurda bozunmayı önleyecek bir antioksidan yapı olmadığından bozunmanın daha düşük sıcaklıklarda başladığı görülmektedir. Bu sonuç, literatürdeki çalışmalar ile uyumlu bulunmuştur [103]. %50 bozunmanın 385°C sıcaklıkta gerçekleştiği Ref kodlu vulkanizat ile kıyaslama yapıldığında, Kına ve Lawsone içeren H1 ve PL numunelerinin sırasıyla 389°C ve 390°C sıcaklıkta bozunduğu görülmektedir. Yani alternatif antioksidan içeren vulkanizatların neredeyse hepsinin ısıl dayanımının karışıma antioksidan eklenmesi ile arttığı görülmüştür. Bu durum, alternatif antioksidanların kullanılabilirliği açısından önemli bir bulgu olarak değerlendirilmiştir. Bu olumlu davranışın antioksidanların varlığında vulkanizatlarda gerçekleşen termo-oksidatif bozunma reaksiyonları sonucunda ısıya dayanıklı yeni yapıların oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. İlgili literatür incelendiğinde; Abdel-Aziz ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan çalışmada, farklı antioksidanların malzemenin ısıl dayanımına etkisi TGA yöntemiyle araştırıldığı ve çalışmada bu bulguyu destekleyen sonuçların elde edildiği görülmüştür [48,79]. %65 bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar (T_{65})

incelendiğinde de yine hiç antioksidan malzeme içermemesinden dolayı kontrol kodlu vulkanizatın en erken bozunduğu ve alternatif antioksidanları içeren örneklerin ısı kararlılığının TMQ içeren Referans örneğine göre %2 civarında geliştiği görülmüştür.

Tablo 4.8. İkinci grup vulkanizatların azotlu ortamda ısı bozunma sıcaklıkları

Bozunma miktarı (%)	Azot ortamında bozunma sıcaklığı (IPDT, °C)						
	Kontrol	Ref	H1	H2	H3	PG	PL
5	188	274	304	285	269	284	294
10	300	324	335	328	319	329	333
25	352	357	361	358	356	358	361
50	378	385	389	386	384	386	390
65	405	414	422	419	417	422	423

Tablo 4.9’da vulkanizatların oksijenli ortamda, karakteristik bozunma sıcaklıkları verilmiştir. Numunelerin T₅₀ değerleri incelendiğinde, beklendiği gibi Kontrol kodlu örnekte, bozunmayı önleyecek bir antioksidan yapı olmadığından, bozunma sıcaklığının en düşük seviyede olduğu görülmektedir. %50 bozunmanın 404°C sıcaklıkta gerçekleştiği Ref kodlu örnek ile kıyaslama yapıldığında, sadece kına ve gallik asit içeren örneklerin T₅₀ değerlerinde önemli bir artış yakalandığı görülmektedir. Bu durum, yapılan tüm mekanik ve yapısal analiz sonuçları ve antioksidan kapasiteleri ile de desteklendiği gibi, gallik asidin yüksek antioksidan özelliğinden kaynaklanmaktadır.

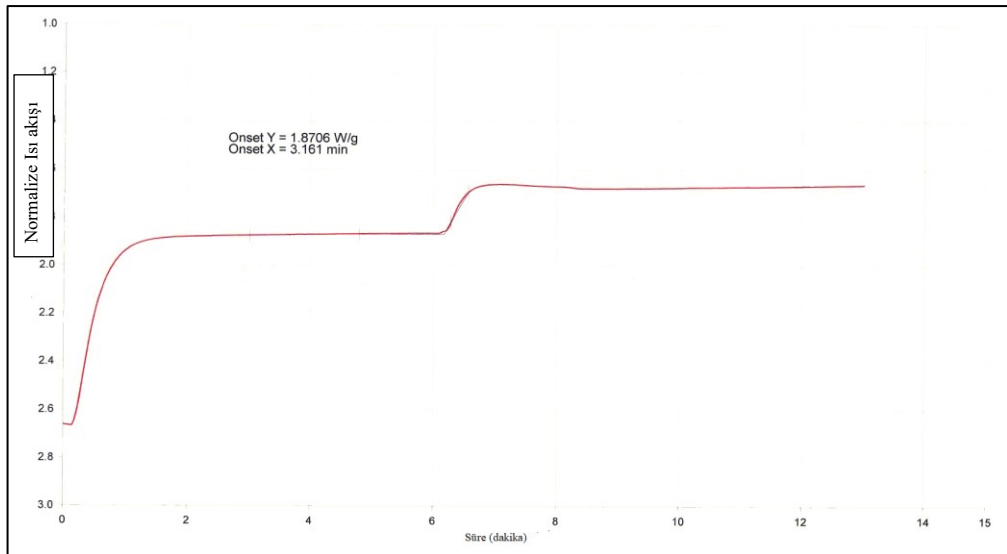
Tablo 4.9. İkinci grup vulkanizatların oksijenli ortamda ısı bozunma sıcaklıkları

Bozunma miktarı (%)	Oksijenli ortamda bozunma sıcaklığı (IPDT, °C)						
	Kontrol	Ref	H1	H2	H3	PG	PL
5	315	315	309	296	292	313	307
10	344	346	339	330	327	343	385
25	369	370	368	366	361	369	364
50	400	404	403	408	402	406	402
65	450	461	454	463	459	456	465

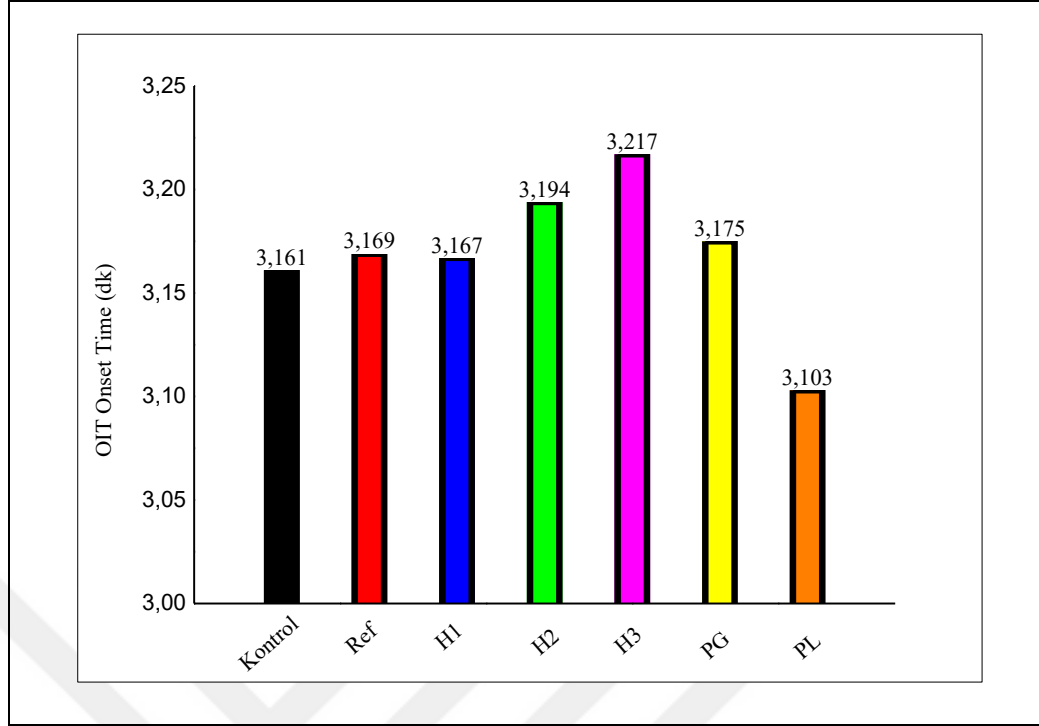
TGA analizinde değişen test sıcaklıkları sebebiyle, analiz sırasında örneklerin yapısında radikaller oluşmaktadır. Analizin iki farklı ortamda (azot ve oksijen) gerçekleştirilmesi sebebiyle, oluşan radikallerin tipi farklıdır. Bu nedenle, farklı ortamda gerçekleştirilen analiz sonuçlarının yorumlanması gerekmektedir. Azot ortamında yapılan analiz sırasında oluşan radikallerin alkil kkenli olduğu, oksijen ortamında yapılan analizde ise oksi radikallerin oluştuğu bilinmektedir [103]. Özellikle T_{50} değerleri incelendiğinde, hamura eklediğimiz alternatif antioksidanların alkil radikalleri ile daha başarılı savaştığı, oksi radikaller ile savaşta H2 vulkanizatının önemli bir fark yarattığı görülmektedir. H2 rneğinde farklı antioksidan yapıların sinerjik bir etki sağladığı ve bu sebeple yüksek termo-oksidatif dayanım elde edildiği düşünülmektedir. Bu durum, OIT sonuçları ile, kk sapmalar dışında uyumludur.

4.2.5.2. OIT analizi sonuçlarının değerlendirilmesi

Bu bölümde, diferansiyel taramalı kalorimetre ile OIT (Oksijen İndüksiyon Süresi) tayini sonuçları verilmiştir. DSC cihazı ile gerçekleştirilen bu analizde, 7 farklı vulkanizatın ısıl yaşlandırma sırasındaki dayanımı OIT süreleri ile karşılaştırılmıştır. Elde edilen OIT grafiklerinin pik başlangıç süreleri kayıt altına alınmış ve kontrol kodlu vulkanizatın örnek grafiği şekil 4.30'da verilmiştir. Numunelerin oksijenli ortamda indüksiyon süreleri, ekzotermal pikin başlangıç değeri olarak kaydedilmış ve bu süreler dakika cinsinden şekil 4.31'de verilmiştir.



şekil 4.30. Kontrol kodlu vulkanizatın OIT grafiği



Şekil 4.31. İkinci grup vulkanizatların OIT süreleri

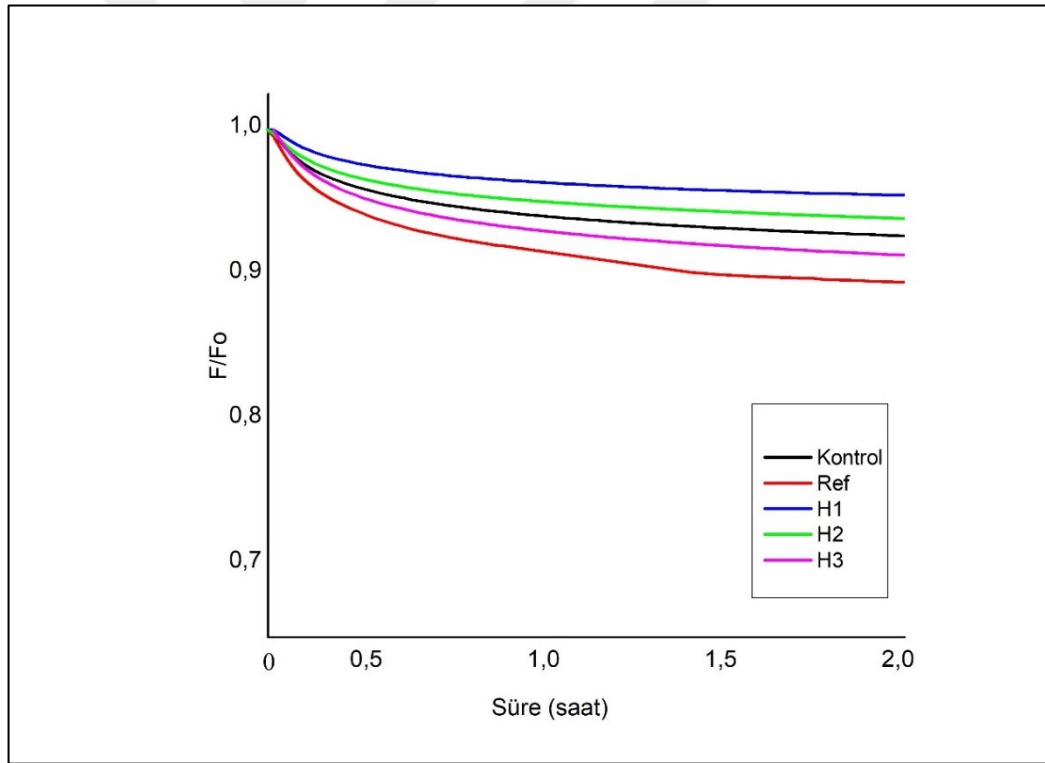
OIT süreleri değerlendirildiğinde antioksidan içeren örneklerin tamamında Kontrol numunesine kıyasla indüksiyonun daha geç başladığı görülmektedir. Alternatif antioksidan sistemlerinin etkinlikleri değerlendirildiğinde ise kına miktarının artmasıyla H kodlu örneklerde indüksiyon süresinin sistematik şekilde ileriye kaydığı, küçük bir sapma dışında kına ve kına bileşenlerinin antioksidan olarak kullanıldığı örneklerin tamamında TMQ'ya kıyasla daha yüksek koruyucu etki elde edildiği görülmektedir. Özellikle H2 ve H3 vulkanizatlarındaki farklı antioksidan yapılarının sinerjik etkisi sebebiyle, ortamda oluşan oksi radikaller ile savaşmada aktif bir rol oynadığı, dolayısıyla antioksidan etkisinin oksijenli ortamda yüksek olduğu bulgusu bu bölümde de dikkat çekmektedir.

4.2.6. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizi

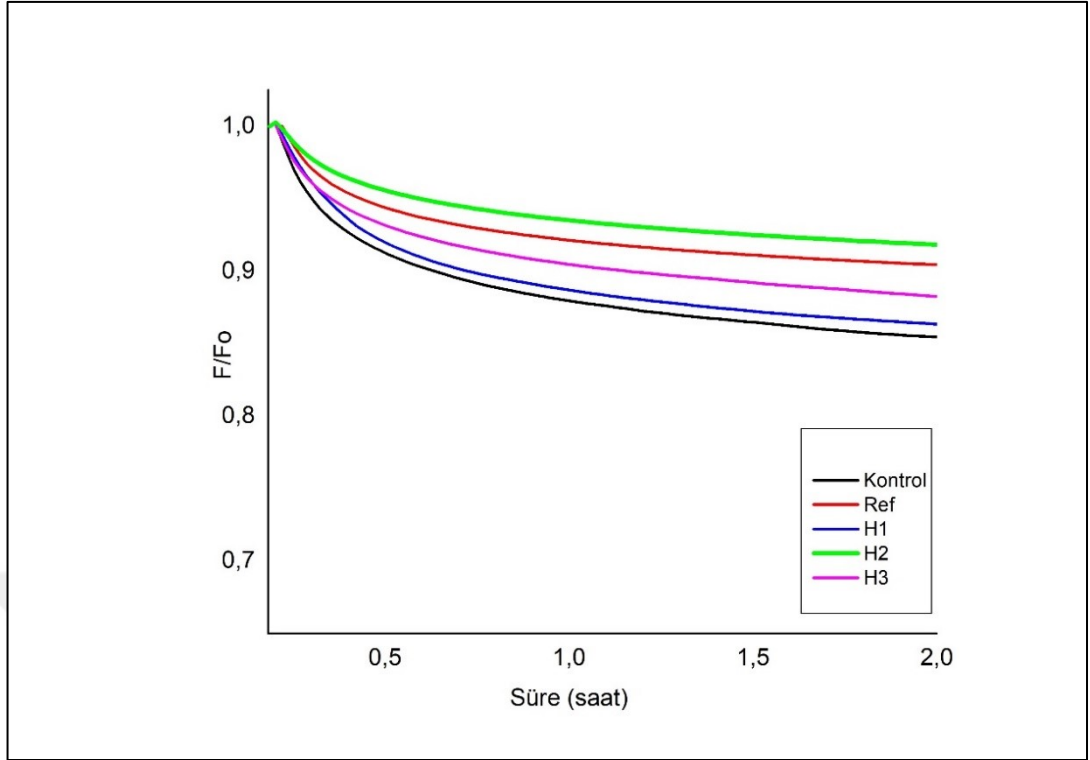
Bu başlık altında, örneklerin izotermal ve izotermal olmayan periyodlarında gerilim gevşemesi davranışları değerlendirilmiştir. İzotermal olmayan durulma davranışı aynı zamanda örneklerin ısıl dayanımı ile de ilişkilendirilebilmektedir. Vulkanizatların yaşlanma sonrası tekrar ısıtma sırasındaki davranışlarını da değerlendirebilmek için tüm vulkanizatların hem yaşlanmamış (orijinal), hem de 100°C'de 70 saat

yaşlandırılmış örneklerine TSSR analizi gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde örneklerin durulma davranışlarının yanı sıra çaprazbağ yoğunluğu değerleri de ölçülmüştür. Vulkanizatların yaşlandırılması 100°C’de gerçekleştirilirken, TSSR testinin çok daha yüksek sıcaklıklara kadar (300°C’ye kadar) gerçekleştirilmesi, vulkanizatların farklı açılardan değerlendirilmesine olanak tanımaktadır. Kullanılan ana matris NR olduğundan izotermal olmayan adımda yapılan sıcaklık taraması 160°C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir.

Tüm vulkanizatların oda sıcaklığında gerçekleştirilen izotermal faz durulma eğrileri hem yaşlanmamış vulkanizatlar için hem de 100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatlar için sırasıyla Şekil 4.32 ve Şekil 4.33’te verilmiştir. Ayrıca vulkanizatların başlangıç modül değerleri ve % durulma oranları Tablo 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.32. Yaşlanmamış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri



Şekil 4.33. 100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri

Tablo 4.10. Vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası izotermal gerilim-gevşeme değerleri

Hamur kodu	σ_s (MPa)	σ_o (MPa)	Durulma oranı (%)
Yaşlanmamış vulkanizatlar			
Kontrol	0,90	0,78	13
Ref	0,68	0,56	18
H1	0,83	0,76	8
H2	0,85	0,75	12
H3	0,94	0,79	16
100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatlar			
Kontrol	1,63	1,25	23
Ref	1,35	1,13	16
H1	1,41	1,04	26
H2	1,19	1,00	16
H3	1,36	1,08	21

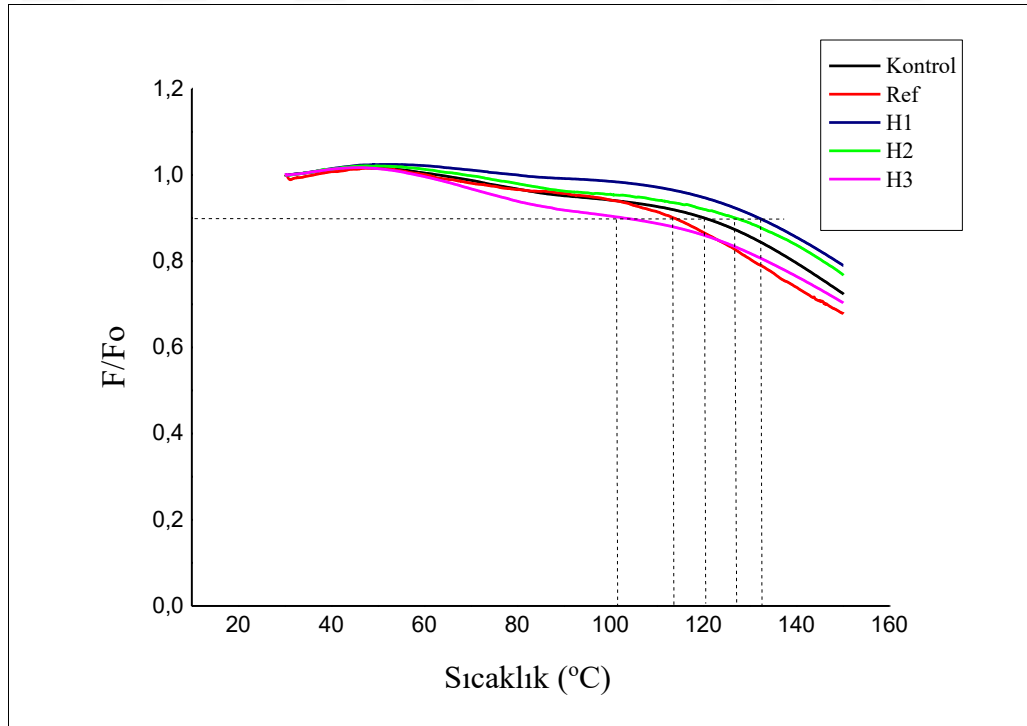
Yaşlanmamış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma davranışı incelendiğinde, en düşük durulmayı H1 kodlu örneğin verdiği görülmektedir. En yüksek durulma ise Referans örnekte izlenmiştir. İzotermal koşullarda ve düşük sıcaklıklardaki gerilim gevşemesi (durulma) malzemenin yaşlanma karakteristiklerinden bağımsız olarak modülü ve elastik karakteri ile ilişkilendirilebilir. Vulkanizatların hem başlangıç modülü değerleri, hem de durulma oranları arasında anlamlı düzeyde bir fark bulunmamaktadır. Aynı örnekler için mekanik özelliklerin de benzer olduğu düşünülürse, bu beklenen bir durumdur.

Yaşlanmış örneklerin izotermal durulma davranışları ise antioksidan sistemin yaşlanma sırasındaki aktivitesi ile ilişkilendirilebilir. Şekil 4.33 incelendiğinde, antioksidan içermeyen Kontrol örneğinde durulmanın en yüksek seviyede olması, yaşlanma sırasında en yüksek dayanım ve elastikiyet kaybının bu örnekte olduğunu işaret etmektedir. Bir başka deyişle, bu örnekte, yaşlanma sırasında gerçekleşen ana zincir ve çaprazbağ kesilmelerinin toplam etkisi diğer örneklerden daha fazladır. En düşük durulma H2 örneğinde izlenmiştir ve bu örneğin durulma seviyesi Referans örneğe kıyasla da daha düşüktür. Bu durum, antioksidan olarak kına kullanımının malzeme özelliklerini korumada etkili bir çözüm olduğu bulgusunu desteklemektedir. Çalışılan diğer koruyucu sistemler de H2 ve Kontrol örneklerinin arasında bir davranış sergilemiştir.

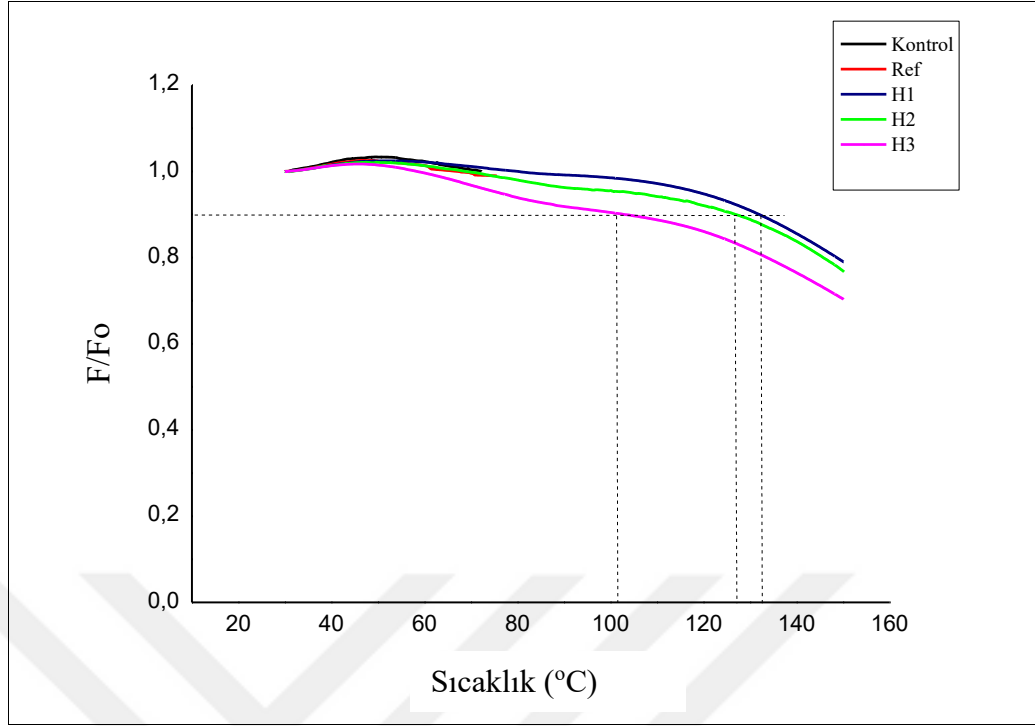
Çalışılan kauçuk matrisin NR olduğu düşünülürse, 90°C'den sonra gerçekleşen hızlı dayanım kaybının büyük ölçüde polimer ana zincirindeki degradasyon kaynaklı olacağı öngörülmektedir. Çalışmanın bu bölümünde yaşlandırma sıcaklığı 100°C'dir. Bu nedenle olduğu düşünülmektedir ki, uzun dönem yaşlandırma sonrası örneklerin TSSR analizlerinden anlamlı sonuçlar elde edilememiş, bu sonuçlar tez kapsamında raporlanmamıştır. σ_0 değeri, kauçuk vulkanizatların boyunu %50 uzatmak için uygulanması gereken kuvvet olarak tanımlanmaktadır. CLD ile durulma oranı arasında bir ilişki vardır; çaprazbağ yoğunluğunun artması ile kauçuk zincirleri birbirine yaklaştığından vulkanizatın aynı oranda gerilebilmesi için gereken kuvvet de artmaktadır. Bundan dolayı da uygulanan gerilimin durulması daha zor gerçekleşir. Yani CLD artışı ile durulma oranının azalması beklenmektedir [74,75]. Tablo 4.10 incelendiğinde, durulma oranları ile CLD arasında sistematik bir ilişki kurulamadığı

görülmektedir. Hamur bileşimindeki dolgu varlığının, literatürde işaret edilen ilişkinin elde edilmesini güçleştirdiği şeklinde açıklanmıştır. Bununla birlikte, TSSR yönteminin göreceli olarak yeni bir yöntem olması nedeniyle, bulguların açıklanmasında daha fazla referansa ihtiyaç olduğu düşünülmektedir. Yine Tablo 4.10'dan, neredeyse tüm vulkanizatlarda yaşlanma ile modülde artış meydana geldiği görülmektedir. Bu durum, seçilen yaşlandırmanın zorlu ve oksidatif koşullarda uygulanması nedeniyle NR'nin yaşlanmanın (ilk aşama, zincir kırılması ve molekül ağırlığı düşüşü) ikinci aşamasına (tanımlanamayan çaprazbağ oluşumu) geçmiş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [60,139].

TSSR çalışmasının ikinci aşamasında, vulkanizatların artan sıcaklıklardaki durulmalarının izlendiği izotermal olmayan gerilme-gevşeme analizi gerçekleştirilmiştir. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve 100°C'de 70 saat yaşlanma sonrası izotermal olmayan durulma davranışları Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'te verilmiştir. İzotermal olmayan durulma grafiklerinin başlangıç eğimlerinden hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu ve karakteristik sıcaklık değerleri ise Tablo 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.34. Yaşlanmamış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.35. 100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri

Tablo 4.11. Tüm vulkanizatlar için yaşlanmamış ve yaşlanmış (100°C’de 70 saat boyunca) durumlardaki T_{10} ve T_{20} servis sıcaklıkları ve çaprazbağ yoğunlukları

Hamur Kodu	T_{10} (°C)	T_{20} (°C)	CLD (mol/m ³)
Yaşlanmamış vulkanizatlar			
Kontrol	120	140	40
Ref	115	131	42
H1	132	149	40
H2	128	146	63
H3	103	134	41
100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatlar			
Kontrol	-	-	98
Ref	-	-	76
H1	133	146	38
H2	127	142	53
H3	102	130	71

Yaşlanmamış örnekler incelendiğinde, 120°C’den sonra ufak bir değişim gözlenmekle birlikte, vulkanizatların artan sıcaklıkla modül kararlılığı H1, H2, Ref, Kontrol ve H3

sırasıyla azalmaktadır. H3 örneğinin yüksek miktarda kına yüklemesi nedeniyle zayıflanan mekanik özellikleri önceki bölümlerde de gözlenmiştir. Diğer örnekler için, yaşlanma dayanımı ve ısıl kararlılık ölçümlerine benzer bir sıralamanın TSSR analizinde de elde edildiği görülmektedir.

100°C’de 70 saat yaşlandırılmış vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrilerinden, Kontrol ve Referans örneklerinin ısıtma sırasında 60°C civarında koptuğu görülmektedir. Kına içeren vulkanizatlarda ise modül kararlılıkları H1, H2, H3 sırasıyla azalacak şekilde, testi tamamlamışlardır. Bu bulgu, kınanın en az referans antioksidan TMQ kadar etkin bir yaşlanma koruması sağlayabildiğini doğrulamaktadır. Tablo 4.11’de verilen, vulkanizatlarda sırasıyla %10 ve %20 modül kaybına denk gelen T_{10} ve T_{20} servis sıcaklıkları ele alındığında da, yaşlanmamış örnekler için TSSR grafiği üzerinden yapılan değerlendirme, sayısal olarak karşılık bulmaktadır. Servis sıcaklığı (T_{10}), TMQ ile korunan Ref örneğine göre, kına ile korunan H1 örneğinde %15, H2 örneğinde %11 daha yüksek ölçülmüştür. Aşırı miktarda kına içeren H3 örneğinde ise bu değer %10 daha düşüktür. Bu örneklerde ayrıca yaşlanma sırasında T_{10} değerlerinde neredeyse hiç kayıp olmamıştır. Diğer analiz yöntemlerinden farklı olarak TSSR analizinde, örnek, önemli miktarda germe altındayken ısıtılmaktadır. Böylelikle, kauçuk malzemenin yük altındaki ısıl kararlılığını temsil etmesi nedeni ile de, alternatif antioksidan etkinliği hakkında önemli ve tamamlayıcı bir bilgi sağladığı düşünülmektedir.

4.2.7. Yapısal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi

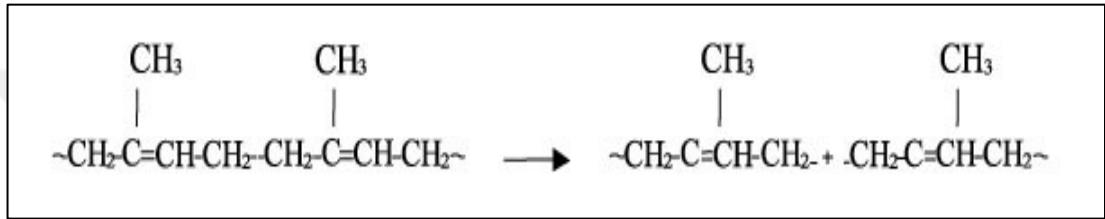
Vulkanizatların yaşlanma sürecindeki yapısal değişimleri FTIR ve XPS analizleri ile incelenmiş, sonuçlar bu başlık altında sunulmuştur.

4.2.7.1. FTIR ile yapısal analiz bulguları

Çalışmanın bu kısmında, ikinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve farklı süreler boyunca (70 saat, 1 hafta, 2 hafta ve 4 hafta), 100°C’de yaşlandırma sonrası örneklerine ait fonksiyonel piklerdeki değişim FTIR tekniği ile incelenmiştir. İlgili piklerdeki değişim kantitatif olarak hesaplanmıştır.

Doğal kauçuğun termo-oksidatif bozunması, radikal oluşumu ile başlamaktadır. Yaşlanma sırasında doğal kauçuğun yapısındaki zincir kesilmesi ve oluşan olası makro radikal yapı Şekil 4.36’da sunulmuştur.

Termo-oksidatif yaşlanma sonucunda doğal kauçuk yapısında karboksilik asit, lakton, ester gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar oluşur [17]. Yaşlanmanın ilerlemesiyle birlikte oksijen içeren gruplardaki (özellikle karbonil ve hidroksil) artış kaçınılmazdır. Bu nedenle, yaşlanmış örneklerde C-O, -OH ve C=O gruplarının konsantrasyonunda artış; CH₂ ve -CH₃ gruplarınınkinde ise azalma olması beklenmektedir.



Şekil 4.36. Doğal kauçuğun yaşlanması sırasında makro radikal oluşumu

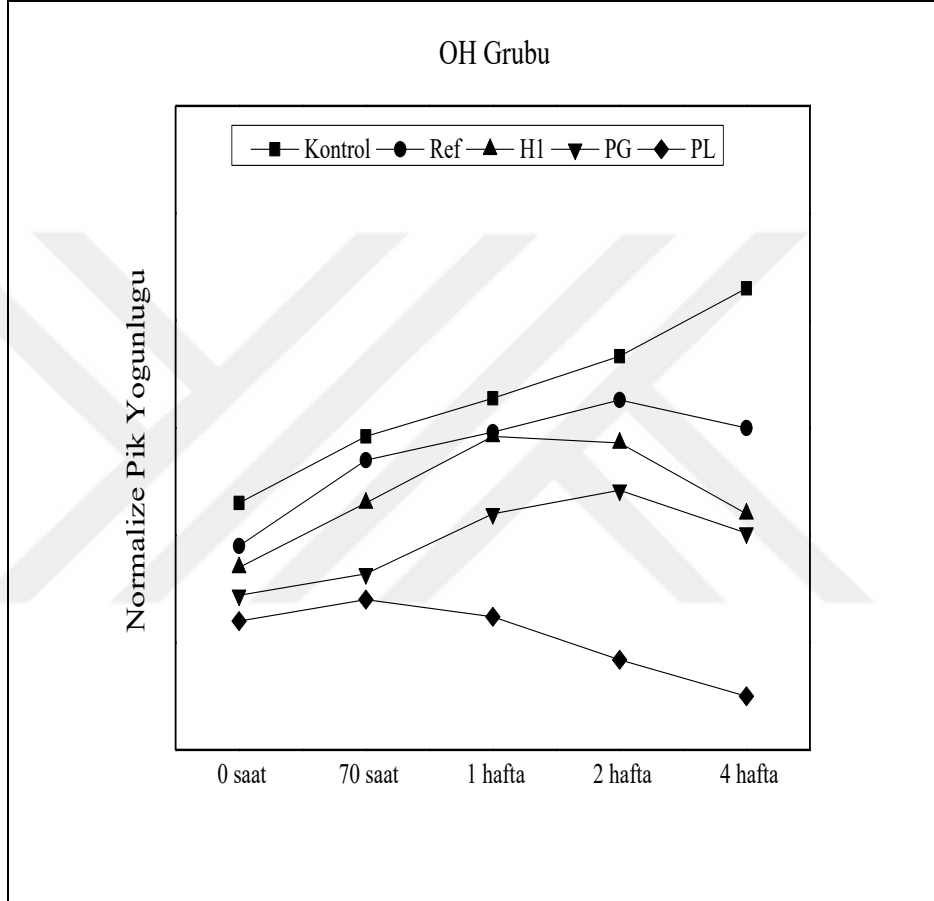
FTIR ile kantitatif analizde 1377 cm⁻¹ dalga boyunda yer alan metil grubu piki referans pik olarak seçilmiştir. Pik yoğunlukları bu pikin absorbanans değerine bölünmesi ile normalize edildikten sonra raporlanmıştır. -OH ve C=O gruplarına ait normalize pik yoğunlukları, sırasıyla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38’de, farklı yaşlandırma süreleri için verilmiştir.

Karbonil ve hidroksil grupları içeriğinin, yaşlanma süreci boyunca oksidasyon ürünlerinin oluşmasıyla artması beklenmektedir. Fakat, antioksidan kullanılmasıyla bu grupların artış hızının düşmesi gerekmektedir [17].

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38 incelendiğinde -OH ve C=O grubu pik yoğunluklarının, bir başka deyişle bu fonksiyonel grupların örnek içindeki konsantrasyonlarının; Kontrol örneği için sürekli arttığı görülmektedir. Bu durum, Kontrol örneğinde antioksidan bulunmaması nedeniyle beklenen bir sonuçtur. Diğer tüm vulkanizatlarda -OH ve C=O gruplarının daha düşük konsantrasyonda olduğu ve yaşlanmanın ilerleyen aşamalarında neredeyse sabit konsantrasyona ulaştığı görülmektedir. Ayrıca, Referans, H1 ve PG örneklerinin her iki fonksiyonel grubun değerlendirildiği

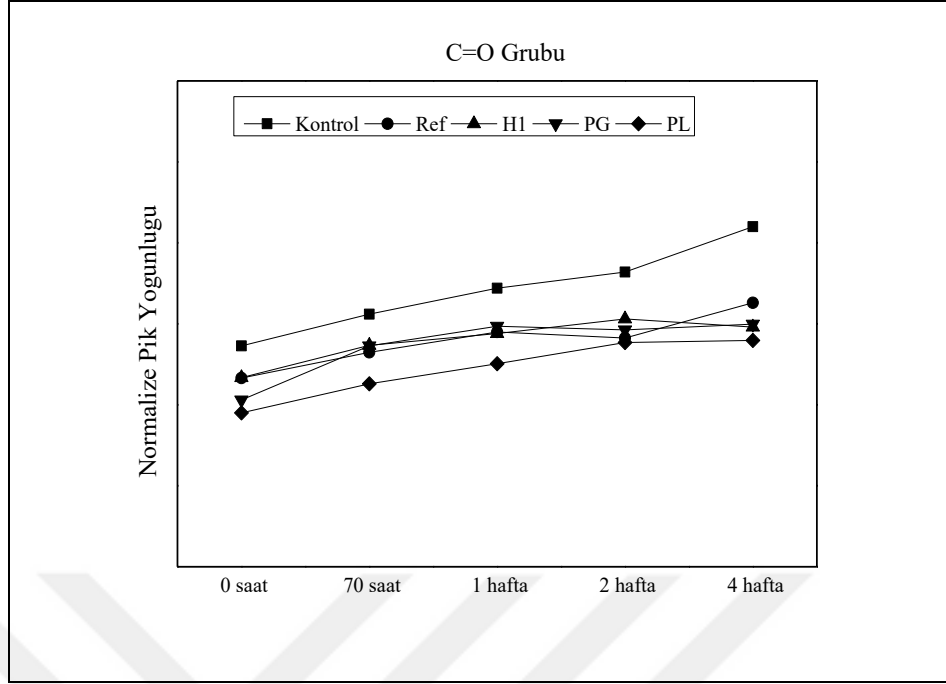
grafiklerde de çok benzer davranış sergilemesi, TMQ, kına ve saf gallik asitin benzer antioksidan aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir.

Yaşlanma sürecinde, diğer antioksidanlara kıyasla lawsone'un içinde yer aldığı örneğe ait oksijenli yapı miktarındaki artış göreceli olarak zayıftır. PL örneğindeki -OH konsantrasyonu, yaşlanmanın tamamlanmasıyla birlikte azalmıştır.



Şekil 4.37. Yaşlanma sürecinde -OH grubuna ait normalize pik yoğunlukları

Her iki fonksiyonel grubun değişimini birlikte değerlendirdiğimizde özetle, alternatif antioksidanların, özellikle lawsone'un doğal kauçuğun yaşlanması sırasında oksijen içeren grupların artışı önlemede en az TMQ kadar başarılı oldukları görülmektedir. Çalışılan alternatif antioksidan sistemlerin tamamının oksidatif reaksiyonları geciktirdiği ve TMQ'ya alternatif olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.38. Yaşlanma sürecinde C=O grubuna ait normalize pik yoğunlukları

4.2.7.2. XPS analizi sonuçları

FTIR analizinden elde edilen sonuçları destekleyebilmek ve yaşlanma mekanizmasını daha iyi anlayabilmek amacıyla ayrıca XPS analizi de gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, yaşlanmamış ve 4 hafta boyunca 100°C sıcaklıkta oksijenli ortamda yaşlandırılan numuneler için uygulanmıştır. Böylece en fazla yaşlanmanın gerçekleştiği numuneler ile yaşlanmayan numunelerin kıyaslanması amaçlanmıştır.

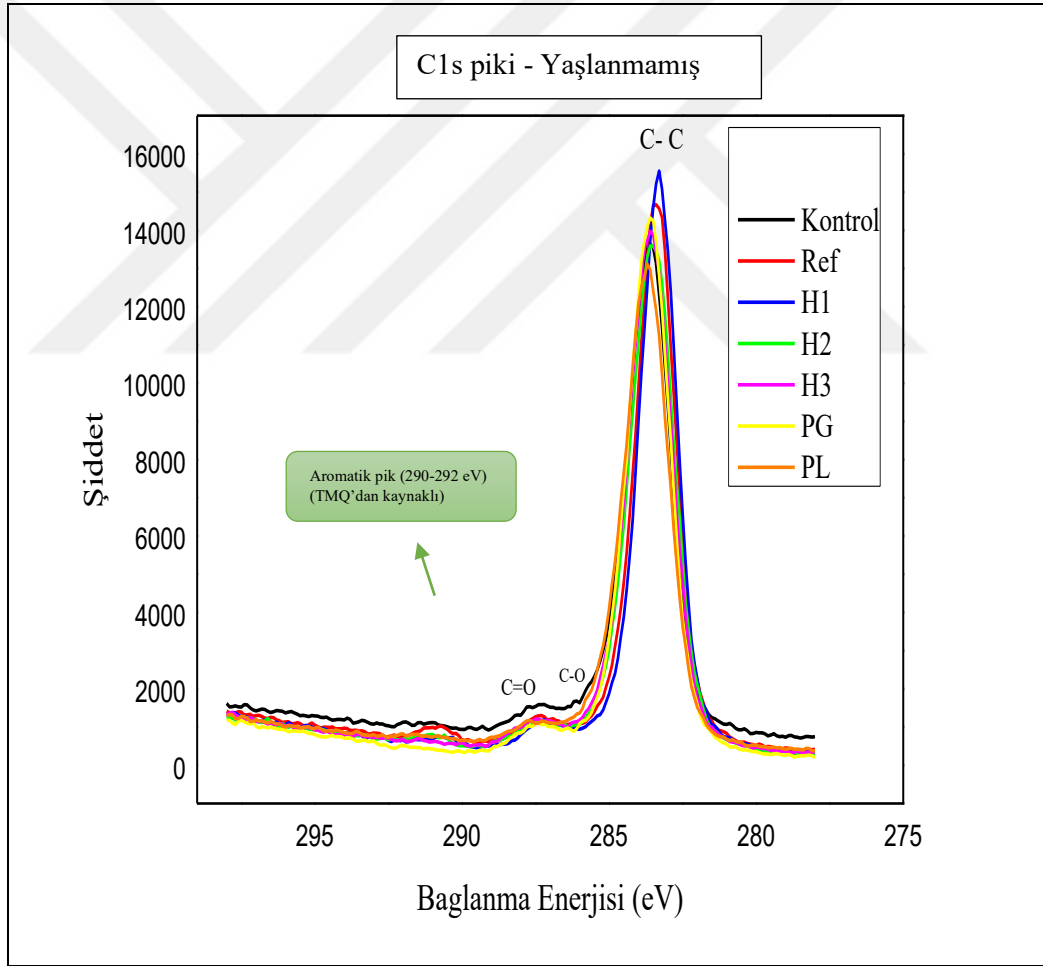
Şekil 4.39’da tüm vulkanizatlara ait yaşlanma öncesi C1s bölgesi, Şekil 4.40’ta tüm vulkanizatlara ait yaşlanma sonrası (4 hafta boyunca) C1s bölgesinin tarandığı XPS spektrumları verilmiştir. Şekil 4.41’de tüm vulkanizatlara ait yaşlanma öncesi O1s bölgesi, Şekil 4.42’de tüm vulkanizatlara ait yaşlanma sonrası (4 hafta boyunca) O1s bölgesinin tarandığı XPS spektrumları verilmiştir.

C1s bölgesinin tarandığı pikler incelendiğinde, yaşlanma ile birlikte tüm vulkanizatların C-C gruplarında azalma izlenmiştir. Bu durum, seçilen yaşlandırma koşullarının zorlu olması sebebiyle ana zincirde de kırılmaların olması sonucunda gerçekleşmiştir. Ayrıca yaşlanma sonucunda gallik asit içeren vulkanizatta yeni

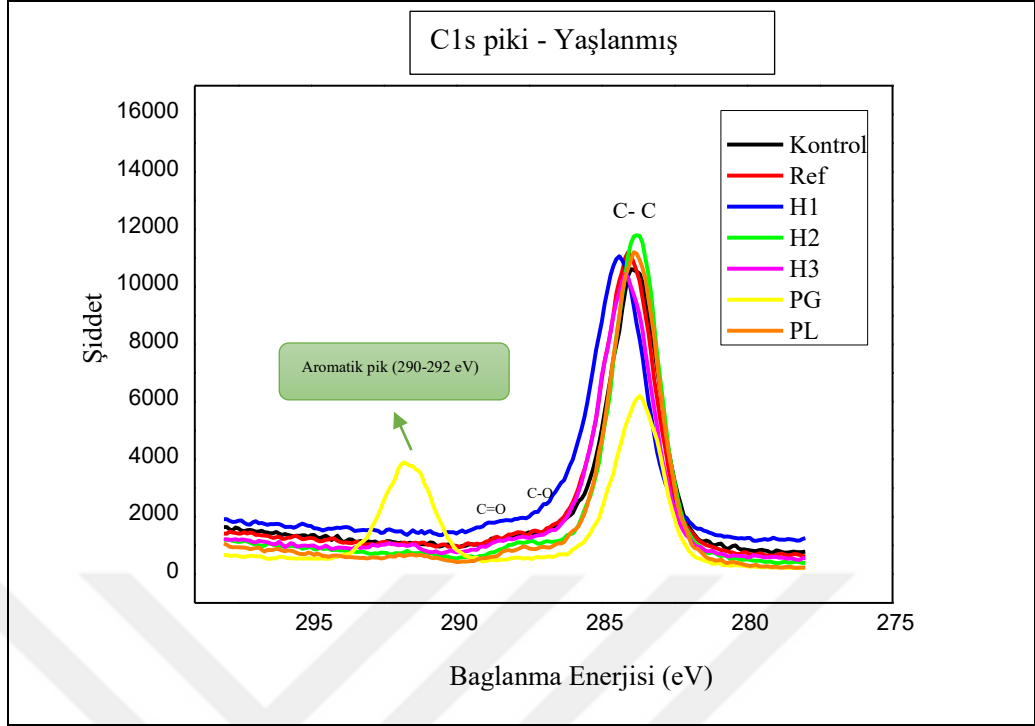
aromatik yapılar oluşmuştur. Bu durum, TGA analizinde tahmin edilen sonuçlar ile (ısıl dayanımı yüksek yeni yapıların oluşması) uyum sağlamaktadır.

O1s bölgesinin tarandığı pikler incelendiğinde, yaşlanma ile birlikte tüm vulkanizatlardaki oksijen içeren grupların şiddetinde ve dolayısıyla konsantrasyonunda artış tespit edilmiştir. Bu artış, beklenildiği gibi en fazla kontrol adlı numunede gerçekleşmiştir.

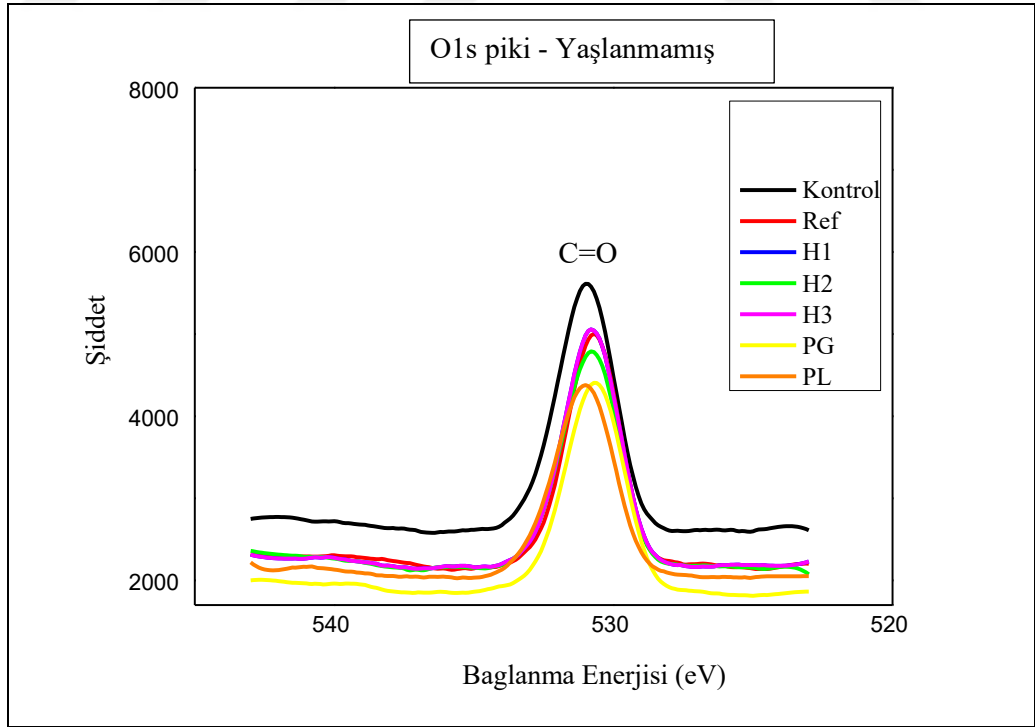
İyi bir antioksidan sistemden beklenen, termo-oksidatif yaşlanma sonucu oluşan ortamdaki oksijenli grupları en az düzeyde tutabilmesidir. Bunu gerçekleştiren en başarılı antioksidan içeren numune olarak PG tespit edilmiştir.



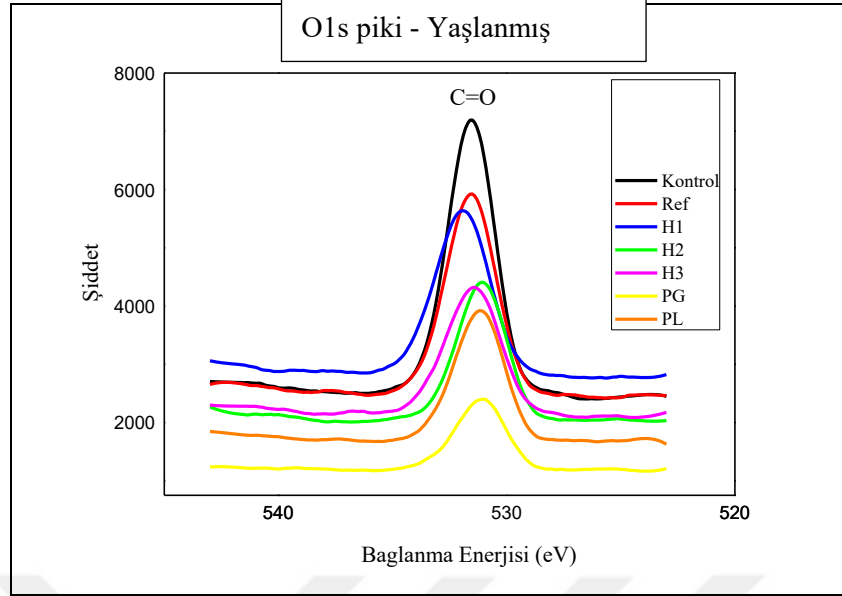
Şekil 4.39. Yaşlanmamış numunelerin C1s bölgesine ait XPS spektrumları



Şekil 4.40. 4 hafta yaşlandırılmış numunelerin C1s bölgesine ait XPS spektrumları

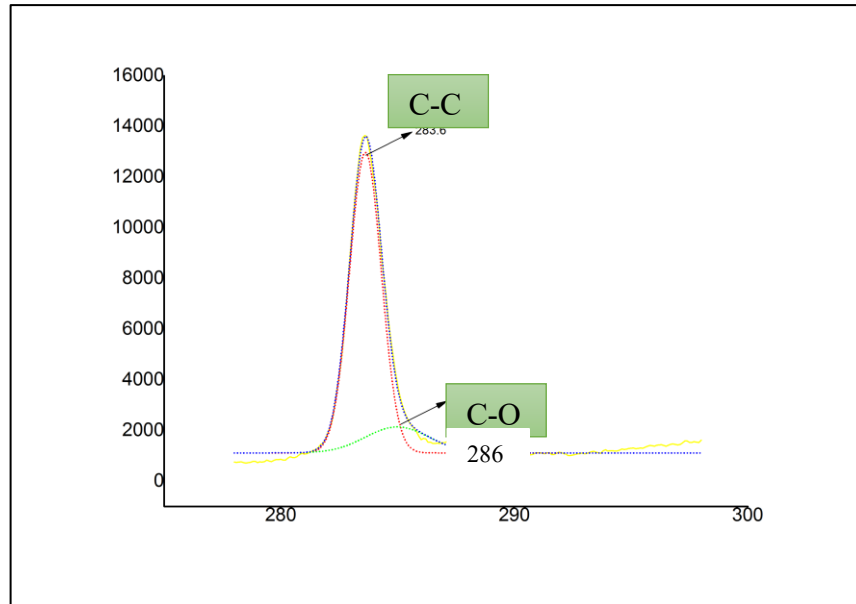


Şekil 4.41. Yaşlanmamış numunelerin O1s bölgesine ait XPS spektrumları

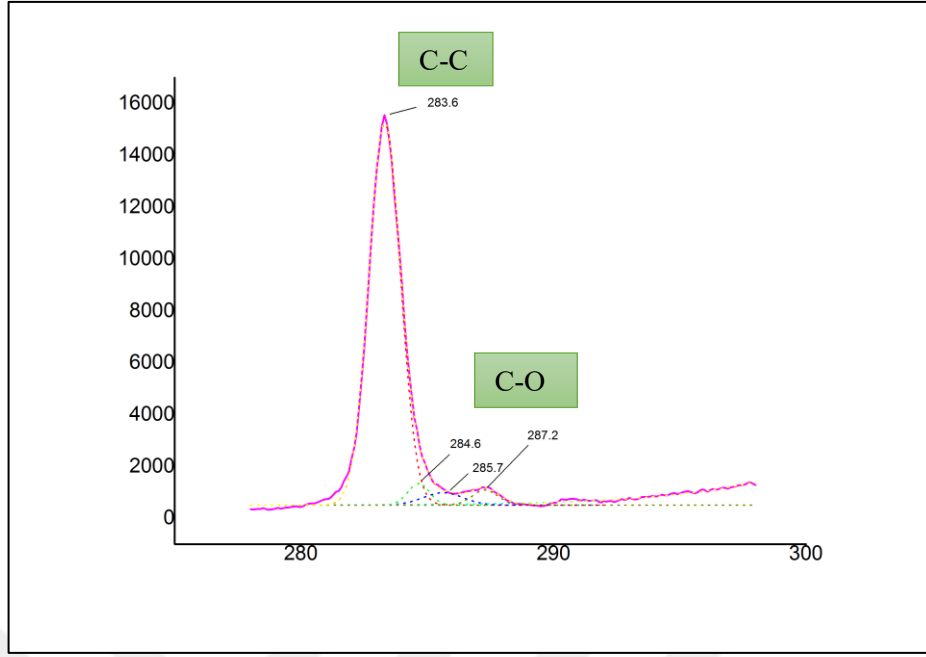


Şekil 4.42. 4 hafta yaşlandırılmış numunelerin O1s bölgesine ait XPS spektrumları

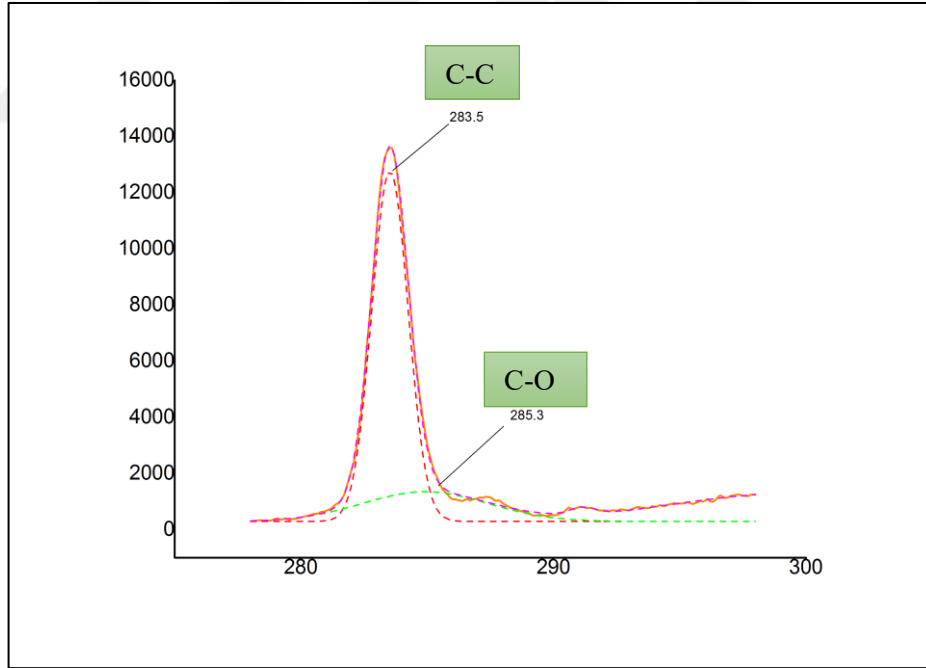
Şekil 4.43 ve Şekil 4.53 arasında tüm vulkanizatlar için yaşlanma öncesi ve seçilen yaşlandırma koşulları için yaşlanma sonrası C1s ve O1s bölgelerine ait ayrıştırılmış (deconvolution) XPS spektrumları verilmiştir. Ayrıştırma işlemi, Origin programı kullanılarak her bir örnek için gerçekleştirilmiştir. O1s spektrumları düzgün şekilde elde edildiğinden bu piklerde ayrıştırma yapılamamıştır.



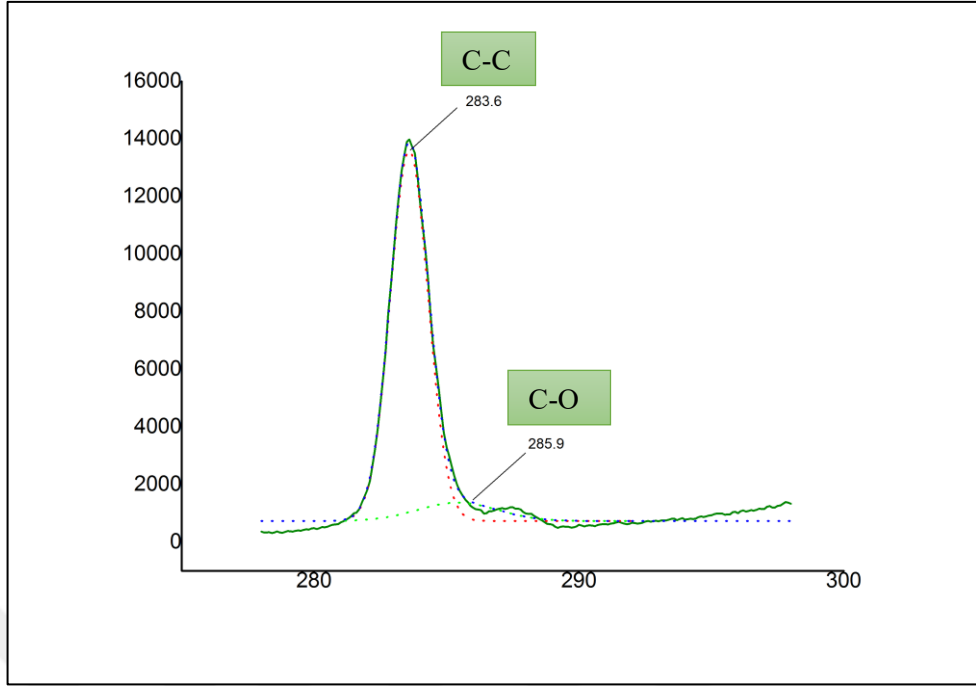
Şekil 4.43. Yaşlandırılmamış Kontrol numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



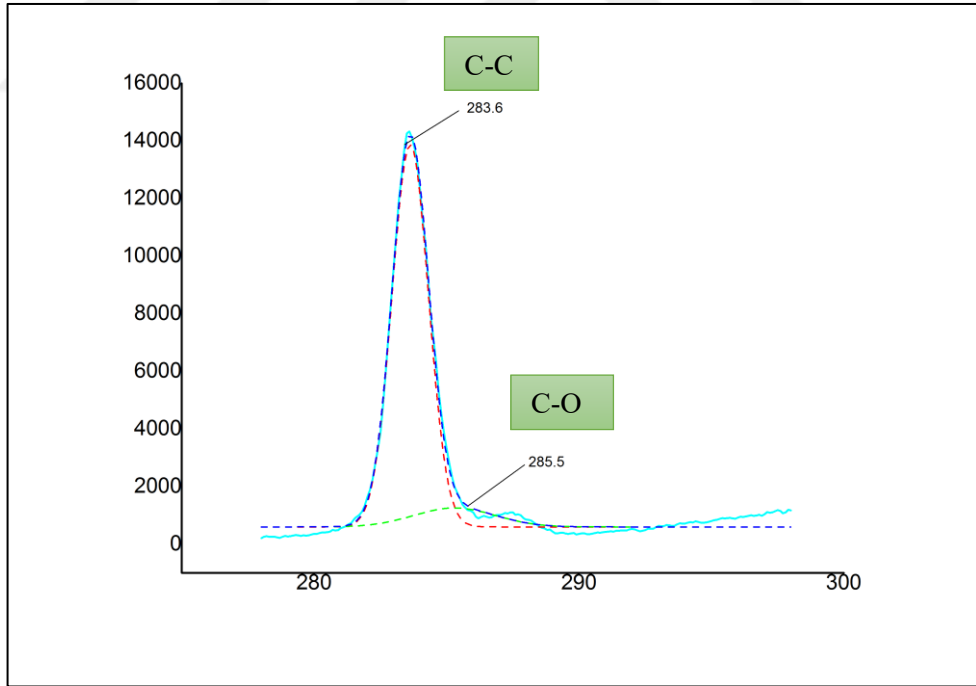
Şekil 4.44. Yaşlandırılmamış H1 numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



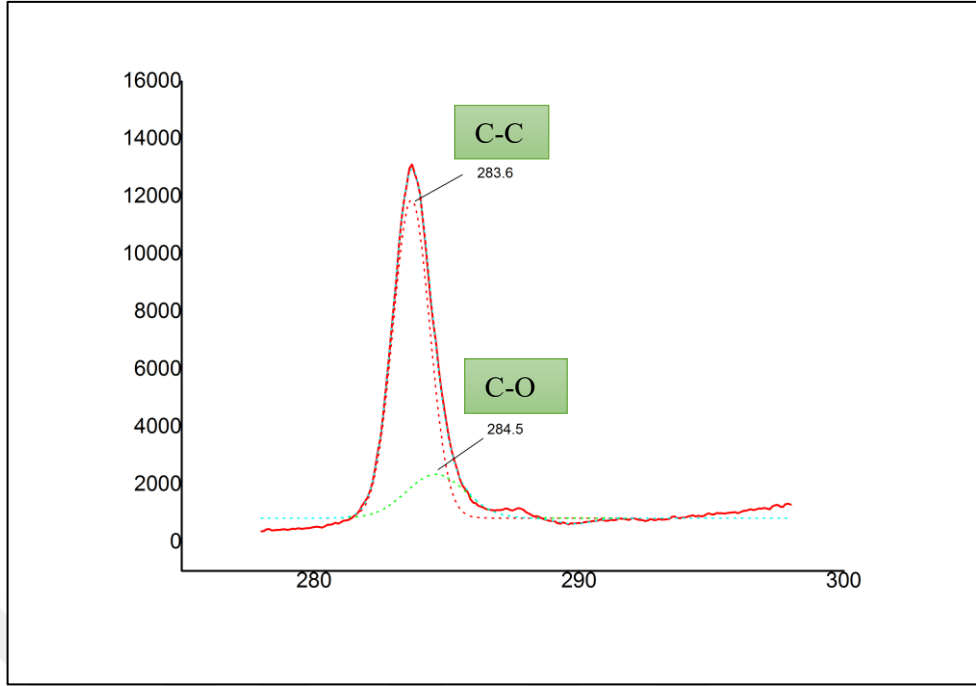
Şekil 4.45. Yaşlandırılmamış H2 numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



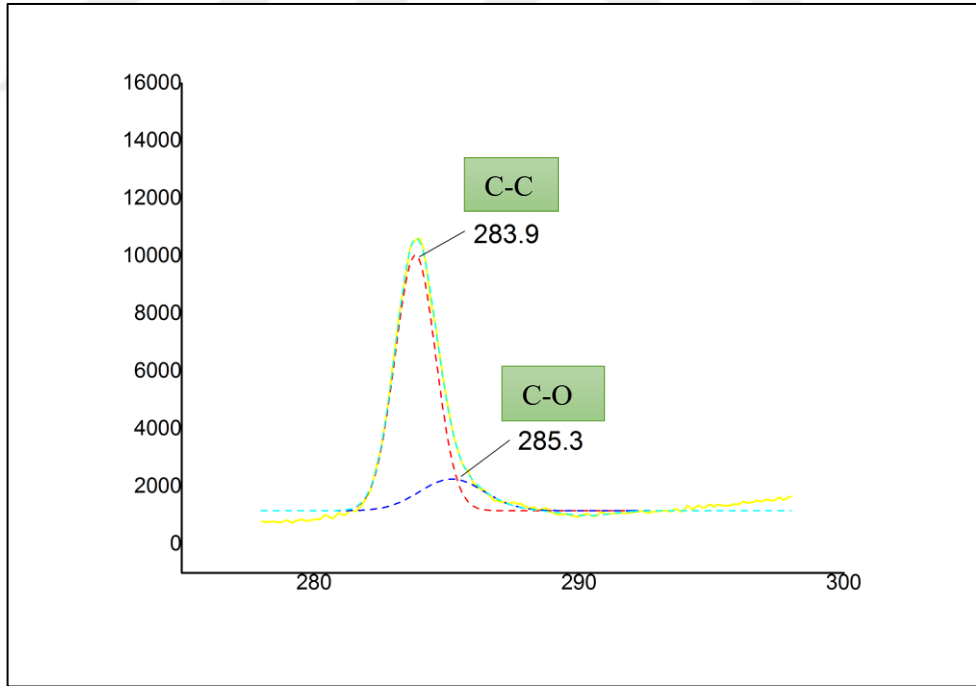
Şekil 4.46. Yaşlandırılmamış H3 numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



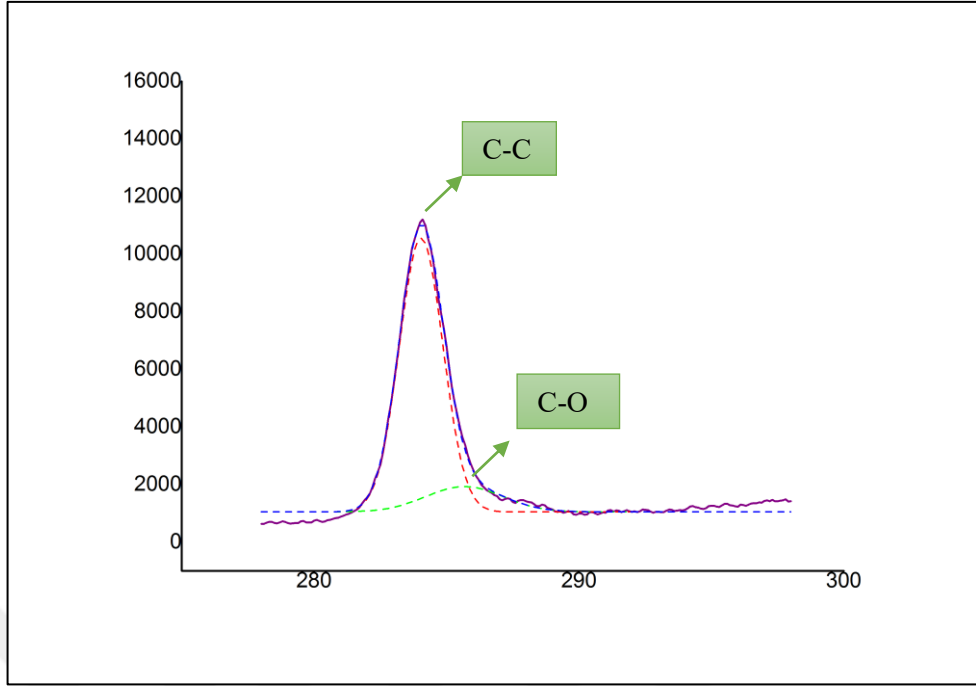
Şekil 4.47. Yaşlandırılmamış PG numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



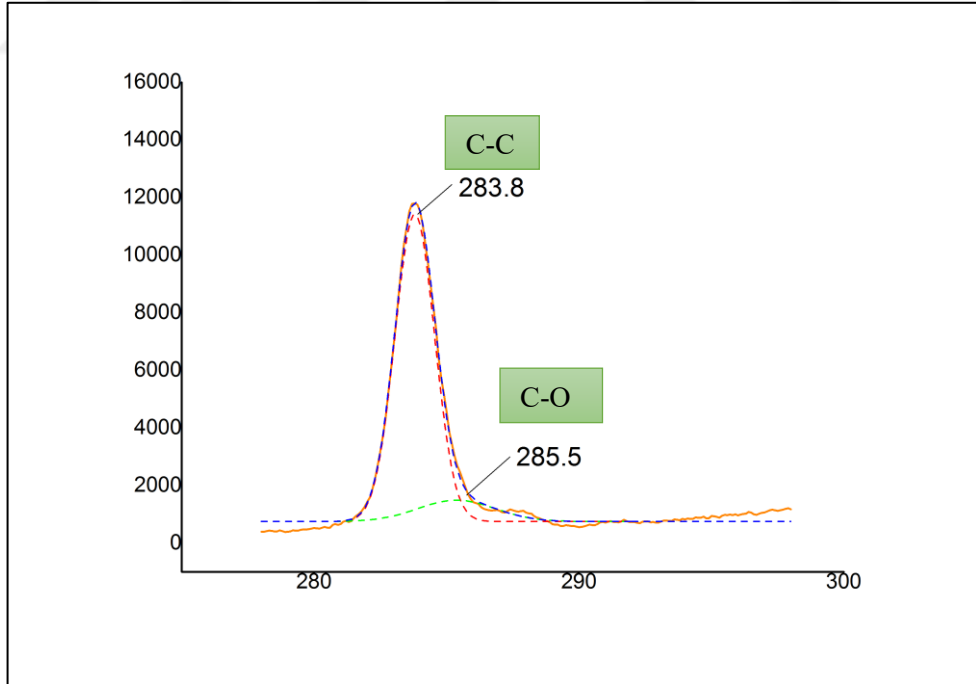
Şekil 4.48. Yaşlandırılmamış PL numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



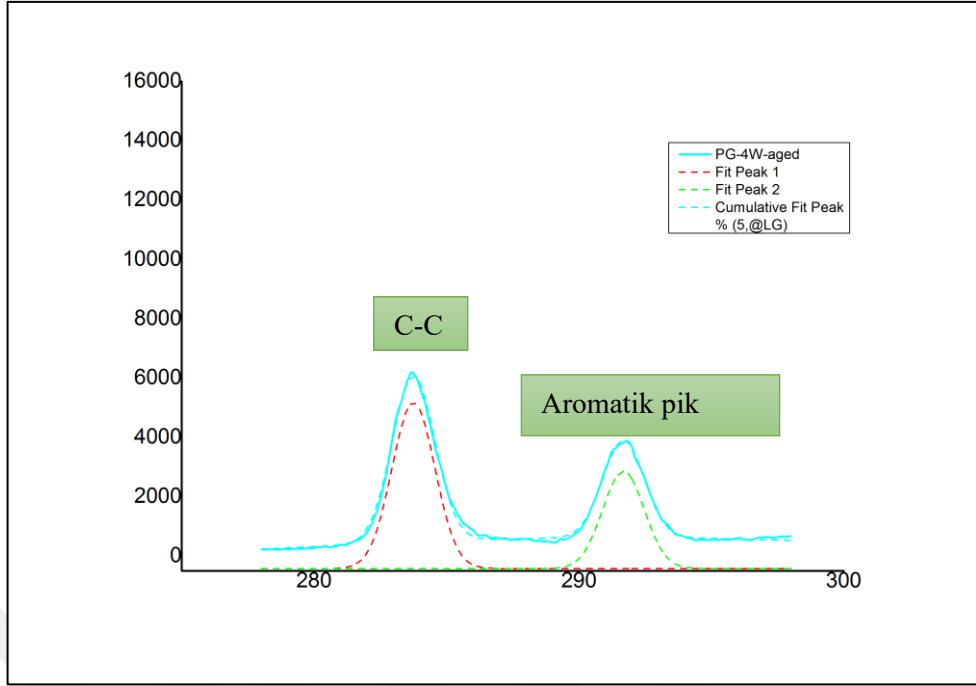
Şekil 4.49. 4 Hafta yaşlandırılmış Kontrol numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



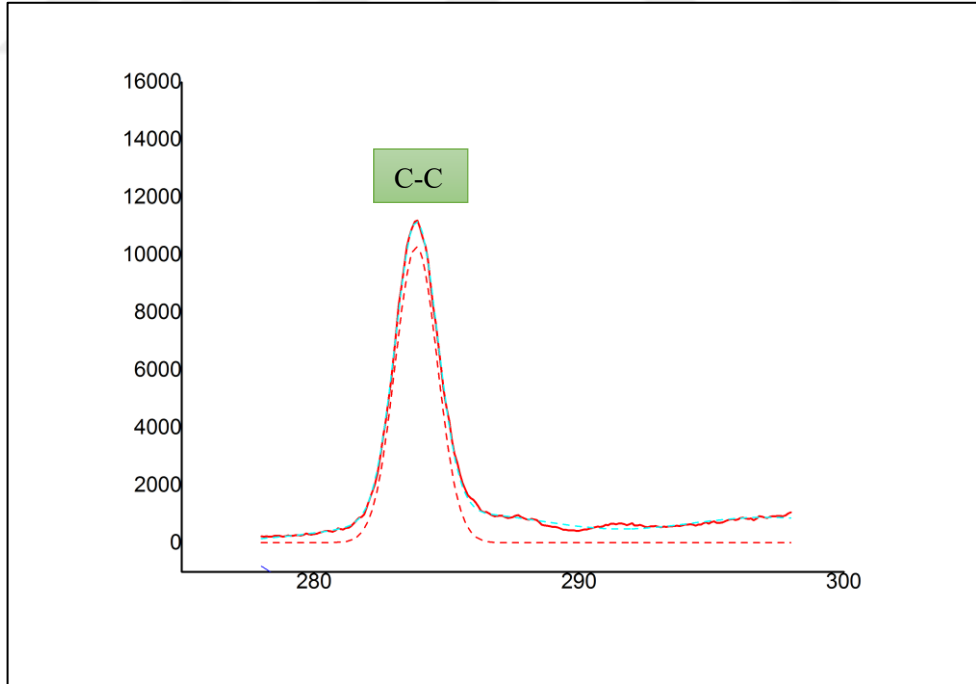
Şekil 4.50. 4 Hafta yaşlandırılmış Referans numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



Şekil 4.51. 4 Hafta yaşlandırılmış H2 numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



Şekil 4.52. 4 Hafta yaşlandırılmış PG numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri



Şekil 4.53. 4 Hafta yaşlandırılmış PL numunesine ait ayrıştırılmış C1s pikleri

Yaşlanmış ve yaşlanmamış vulkanizatların XPS spektrumları incelendiğinde, her bir bağlanma enerjisi için tek bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu pikler, literatürde mevcut bağlanma enerjilerine karşılık gelen fonksiyonel grupların tespit edilmesini sağlamaktadır. Yaşlanmamış numunelerin C1s spektrumunda; C-C (282-284 eV aralığında) ve C-O (285-286 eV aralığında) bağlarına ait kimyasal değişimler ile Referans numunesinde bulunan TMQ'dan kaynaklanan aromatik bir pike (290-292 eV aralığında) rastlanmıştır [140–143]. Yaşlanmış numunelerin C1s spektrumunda da aynı bağlar değerlendirilmiş ve yaşlanma sonucunda oluşması beklenen oksijenli yapılardan olan C=O grubunun en az PG ve PL numunelerinde oluştuğu görülmüştür. Bu bulgu, mekanik testlerle uyumlu olarak, uzun dönem yaşlanmada gallik asit ve lawsone'un güçlü antioksidan etkisinin ispatlamaktadır. Ayrıca gallik asit içeren PG kodlu numunede yaşlanma sonrasında aromatik, ısıl dayanımı geliştiren bir yapının oluştuğu gözlenmiş ve bu durum FTIR analizlerinde de düşünüldüğü gibi gallik asidin farklı ve daha sağlam bir yapıya dönüştüğü bulgusunu desteklemektedir.

Yaşlanmamış numunelerin O1s spektrumunda C-O (532-533 eV aralığında) bağına ait kimyasal değişimler izlenebilmektedir [142]. Kontrol numunesine ait tüm oksijenli yapıların maksimum düzeyde olduğu, artış hızının da oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumun hamur bileşiminde yaşlanma sırasında oluşan yapıları tutacak bir antioksidan yer almamasından kaynaklandığı açıktır. PG ve PL örneklerinde, yaşlanma ile artan oksijenli grupların en düşük seviyede kaldığı görülmektedir. Bu durum, koruyucu etkisi en güçlü olan antioksidanların gallik asit ve lawsone olduğunu işaret etmektedir.

Tablo 4.12 ve Tablo 4.13'te numune yüzeylerinde oluşan fonksiyonel grupların C1s ve O1s bölgelerindeki tepe noktalarının bağlanma enerjileri (eV) verilmiştir. XPS spektrumundan elde edilen piklerin altında kalan alanın büyüklüğü, oluşan veya var olan fonksiyonel grupların kantitatif olarak belirlenmesini ve elementlerin atomik oranları hakkında bilgi sağlamaktadır [140]. Tablo 4.12'de C-C bağına ait pik şiddeti en fazla PG numunesinde düşmüştür. Bu durum, gallik asit antioksidanının yaşlanma sürecinde daha dayanıklı ve aromatik yapılara dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Tablo 4.13'te C=O bağına ait pik şiddetleri incelendiğinde, en fazla düşüşün PG vulkanizatında olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, FTIR analizi ile de uyumlu olarak;

en iyi çalışan antioksidan sistemin PG numunesinde olduğunu ispatlamaktadır. C=O karbonil grubunun kontrolsüz şekilde ve en fazla arttığı numune ise beklenildiği gibi kontrol numunesi olarak kaydedilmiştir.

Tablo 4.12. Vulkanizatların XPS spektrumunda C1s bölgesinde C-C bağına ait pik şiddetleri

C-C bağına ait pik yoğunluğu (C1s)			
Numune Adı	Yaşlanmamış	4 Hafta Yaşlanmış	% Değişim
Kontrol	13762	10616	23
Ref	14645	11069	24
H1	15546	11063	29
H2	13623	11793	13
H3	13897	10312	26
PG	14302	6201	57
PL	13070	11205	14

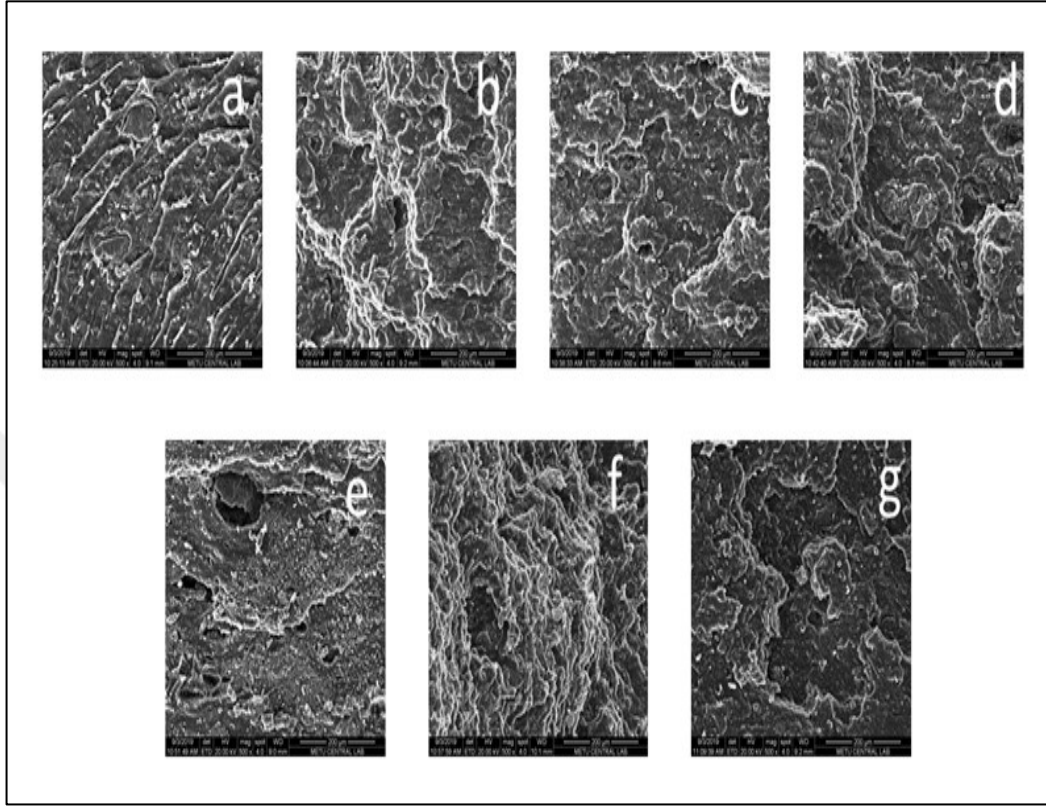
Tablo 4.13. Vulkanizatların XPS spektrumunda gözlenen O1s bölgesinde C=O bağına ait pik şiddetleri

C=O bağına ait pik alanları (O1s)			
Numune Adı	Yaşlanmamış	4 Hafta Yaşlanmış	% Değişim
Kontrol	5816	7470	28
Ref	5381	6093	13
H1	5140	5764	12
H2	4954	4563	8
H3	5210	4402	16
PG	4549	2454	46
PL	4544	4049	11

4.2.8. Morfolojik özellikler

Bu bölümde, ikinci grup hamurların kopma yüzeyleri özellikle dağılım kalitesi açısından değerlendirilmiştir. Bu nedenle, sadece yaşlanmamış örnekler SEM

analizine tabi turulmuş, oda sıcaklığında 500 büyütmede analiz sonucu elde edilen görüntüler Şekil 4.54'te verilmiştir.



Şekil 4.54. İkinci grup vulkanizatların SEM mikrografları (a) Kontrol, (b) Ref, (c) H1, (d) H2, (e) H3, (f) PG, (g) PL

SEM görüntülerinin değerlendirilmesinde, alternatif antioksidan içeren örneklerin Kontrol ve Referans örnekleri ile kopma yüzeylerinin homojenliğinin kıyaslanması hedeflenmiştir. Referans örneğinin (TMQ içeren) Kontrol örneği ile çok benzer morfolojiye sahip olduğu, sırasıyla lawsone ve gallik asit içeren PL ve PG örneklerinde de homojenliğin korunduğu anlaşılmaktadır.

Kına içeren H örneklerinde ise, kına miktarı 4 phr değerine ulaştığında kopma yüzeyindeki dağılımın bir miktar kötüleştiği görülmüştür. 6 phr kına içeren H3 örneğinde yüzeyin gevrekleştiği ve yüzeyde küçük çaplı aglomeratların varlığı gözlenmiştir. Tüm SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde, antioksidan tipinden ve miktarından önemli ölçüde etkilenmeyen, yakın morfolojik özelliklerin elde edilebildiği söylenebilir. Bu durum, alternatif antioksidan kullanımı açısından olumlu bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.

4.2.9. Antioksidanların UV-Vis spektrofotometre ile belirlenen antioksidan kapasiteleri

Kauçuk karışımlarında kullanılan farklı antioksidanların artan derişimleri (2,840; 5,680; 11,360; 22,720; 45,440 mg/mL) ile Eşitlik (3.9)'a göre hesaplanan % inhibisyon değerleri incelenmiş, test için optimum antioksidan derişimi 11,36 mg/mL olarak belirlenmiştir. Tüm antioksidanlar için bu derişime ait %DPPH giderme aktivitesi, 30 dk karanlık ortamda ve oda sıcaklığında bekletilme sonrası absorbans ölçümleri ile değerlendirilmiştir.

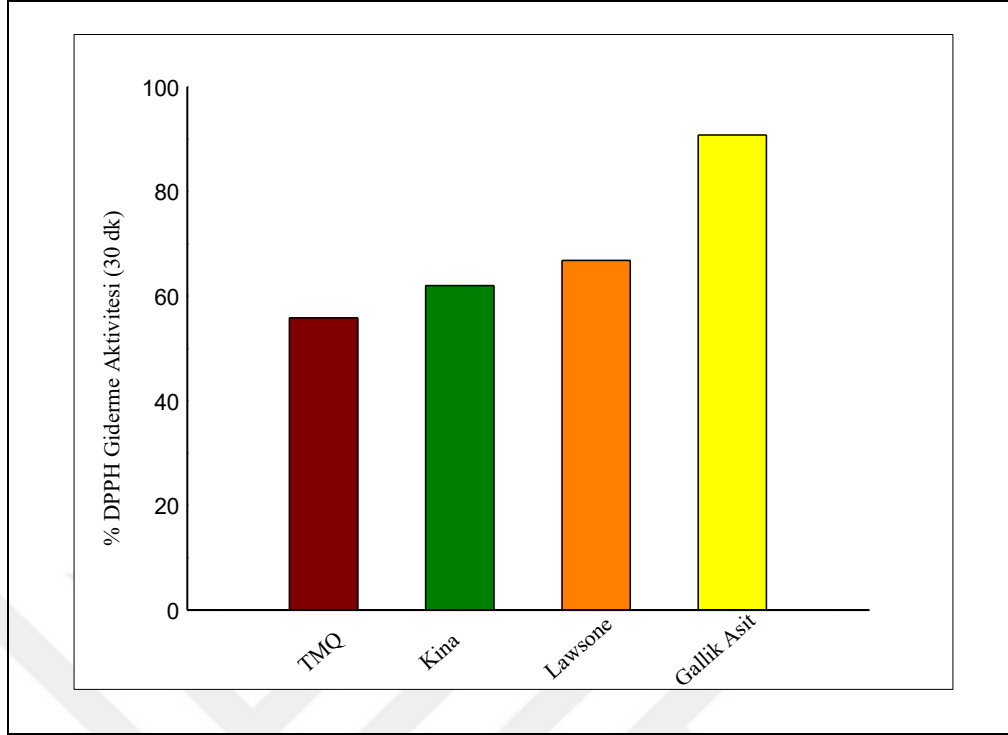
30 dakika bekletilen antioksidanlı çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri, Tablo 4.14'te sunulmuştur. Bekleme sürecinde; başlangıçta mor renkli olan çözeltiler, sarı renge dönmüştür. Bu durum, incelenen tüm antioksidanların yüksek etkinliğini işaret etmektedir.

Tablo 4.14. Tüm antioksidanlı çözeltilerin 30 dakika karanlıkta bekletilmesi ile ölçülen absorbans değerleri

Antioksidan Adı	Ölçülen Absorbans (30 dk sonra)
TMQ	0,840
Kına	0,719
Lawsone	0,631
Gallik Asit	0,175

İncelenen antioksidanlar için 30 dakika sonunda antioksidan ve radikal (DPPH•) arasındaki reaksiyonlar sonucu çözeltide oluşan renk değişimlerine bağlı olarak UV-Vis spektrofotometresinden elde edilen absorbans değerleri değerlendirilerek % İnhibisyon (% DPPH giderme aktivitesi) seviyeleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Şekil 4.55'te sunulmuştur.

Antioksidanların aktiviteleri karşılaştırıldığında, optimum derişim (11.36 mg/mL) için en yüksek DPPH giderme aktivitesinin gallik asite ait olduğu görülmektedir. Ayrıca alternatif antioksidanların aktivitelerinin TMQ'ya kıyasla daha yüksek olduğu da görülmektedir.



Şekil 4.55. Antioksidanların 11,36 mg/mL derişim için %DPPH giderme aktiviteleri (30 dk karanlık ortamda bekleme sonrası)

Bu yöntem ile elde edilen bulgular, ikinci grup hamurların mekanik, fiziksel ve yapısal analizlerinde elde edilen tüm bulgularla uyumludur ve incelenen alternatif antioksidanlar arasında en yüksek koruyuculuğun gallik asit tarafından sağlandığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, fiyat karşılaştırması yapıldığında en yüksek fiyatın saf haldeki antioksidanlara ait olduğu ve bu sebeple koruyuculuğu lawsone ve gallik asite yakın olan kınanın bu kriter göz önünde bulundurulduğunda kullanılmasının daha avantajlı olacağı açıktır.

4.2.10. Önerilen antioksidan koruma mekanizmaları

Bu bölümde, tüm analizlerden elde edilen bulguların ve literatürden alınan değerlendirmelerin harmanlanmasıyla, kına ve/veya saf bileşenlerinin varlığında doğal kauçuğun termo-oksidatif yaşlanmaya karşı korunma mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

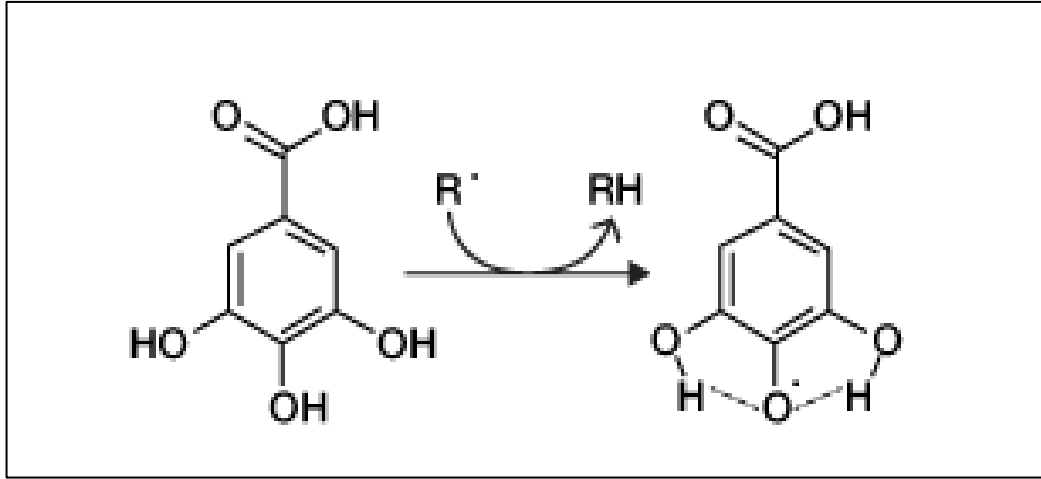
Lawsone, gallik asit ve kınanın, içinde yer aldıkları hamurlarda, yaşlanma sırasında oluşan kararsız radikalleri başarılı bir şekilde kararlı hale taşıdıkları öngörülmektedir. Bu öngörüğü ispatlamak için kullanılan en basit adım, ilgili antioksidanları DPPH•

radikaline maruz bırakmaktır. Bu amaçla antioksidanlar, 3.2.10 başlığında anlatıldığı şekilde DPPH• radikali ile karıştırılmıştır. Antioksidanlar ile DPPH• radikalinin etkileşimi sonrasında, radikalın indirgenmiş formu oluşmuş ve çözeltinin rengi mordan sarıya dönmüştür. Bu durum, incelenen tüm antioksidanların yüksek etkinliğini kanıtlamaktadır [28].

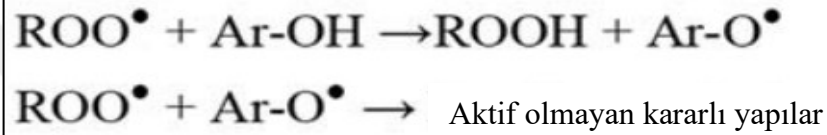
Kauçukların termo-oksidatif yaşlanma sürecinde pek çok polimer alkil radikali ($R\bullet$) ve hidroperoksit ($ROOH$) grubu oluşmaktadır. $ROOH$ gruplarının bozunması ile de yeni radikaller ($RO\bullet$ ve $\bullet OH$) oluşmaktadır. Bu radikaller kolaylıkla oksijen ile reaksiyona girerek çok aktif olan alkil peroksit radikallerini ($ROO\bullet$) oluşturmaktadır. Bu radikaller, kauçuk zinciri (RH) ile etkileşerek yeni bir $R\bullet$ radikalinin oluşumuna ve serbest radikalik zincir reaksiyonuna yol açarlar. Bunun sonucunda, kauçukların bozunması ve/veya ilave çapraz bağlanması gerçekleşir [50]. Antioksidanlardan beklenen önemli bir özellik, oluşan bu radikal formlar ile birleşmesidir.

Yaşlanma sırasında antioksidanların kauçukları koruma süreci, her bir antioksidan için aydınlatılmaya çalışılmıştır. Koruma sürecinde, gallik asit varlığında izlenen reaksiyon mekanizması ve oluşan kararlı yapı, literatürde açık olarak tanımlanmıştır (Şekil 4.56 ve Şekil 4.57) [28,108,121] Gallik asit, termo-oksidatif yaşlanma sürecinde ortamda çokça bulunan serbest radikalik yapıları yakalayarak, daha kararlı ve aromatik yapıya yeni türlere dönüşmektedir. Bu kararlı yapı, tezin önceki bölümlerinde mekanik, ısı ve yapısal analiz yöntemlerinde de vurgulanmış ve üstün antioksidan özelliğinden kaynaklanmıştır. Özellikle yapılan XPS analizine ait Şekil 4.40'ta, yaşlanma sonucunda gallik asit içeren numunede kararlı ve aromatik yapının oluştuğu açıktır. Yapıdaki üç hidroksil grubu arasında oluşan iki molekül içi hidrojen bağı, bu yapının kararlı hale dönüşmesinde önemli rol oynamaktadır [108].

Kınanın yapısında bulunan temel bileşenlerden olan ve güçlü koruyucu etki sergilediği bilinen lawsone için ise kauçuklarda kullanılmasında önerilen bir koruma mekanizmasına literatürde rastlanmamıştır. Kına ve Lawsone'un kauçuklarda antioksidan etkisine ilk kez bu tezde değinilmiştir.



Şekil 4.56. Gallik asitin antioksidan olarak koruma mekanizması (alkil radikale karşı) [28,108]

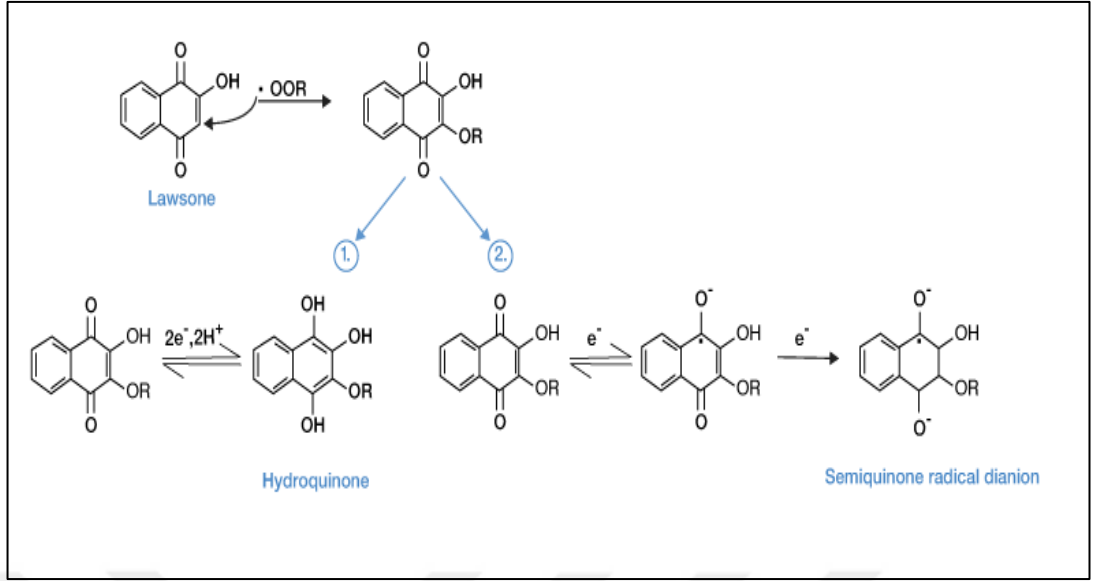


Şekil 4.57. Gallik asitin antioksidan olarak koruma mekanizması (peroksi radikale karşı) [121]

Tez kapsamında gerçekleştirilen yapısal analiz sonuçları değerlendirilerek Şekil 4.58’de verilen reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre, termo-oksidatif yaşlanma sürecinde oluşan oksı radikaller (burada peroksi radikalleri gösterilmiştir) lawsone’un yapısına katılmakta ve rezonans yapı ile kararlı hale gelmektedir. Oluşan bu kararlı ve olası yeni yapılar, oksı radikallere göre daha kararlı olduğundan termo-oksidatif yaşlanma süreci yavaşlamaktadır.

Kınanın bileşenlerinden gallik asit ve lawsone’un saf halde iken antioksidan etkisinin değerlendirildiği bu kısımda, önceki deneysel kısımlarda elde edilen bulgularla uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Bu bileşenler, yaşlanma sürecinde oluşacak oto-oksidasyon sürecini ve radikallerin oluşum hızını yavaşlatmış ve ortamdaki toplam oksijenli yapı konsantrasyonunu azaltmışlardır.

Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde, alternatif antioksidanların TMQ’ya karşı iyi bir alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.58. Lawsone'un önerilen antioksidan olarak koruma mekanizması

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, NR esaslı kauçuk hamurlarında doğal ve alternatif bir antioksidan olarak kına, iki aşamada ve çok yönlü olarak değerlendirilmiştir. Birinci aşamada doğrudan kınanın, etkin ve konvansiyonel kükürtlü vulkanizasyon sistemlerinde kullanımı durumundaki etkinliği incelenmiştir. İkinci aşamada ise benzer bir değerlendirme, yarı etkin kükürt vulkanizasyonu ile hazırlanan doğal kauçuk vulkanizatlarında; hem kına, hem de kınanın aktif bileşenleri (lawsone ve gallik asit) için yapılmıştır. Her iki aşamada da antioksidan etkinliği, doğal kauçuk için yaygın bir antioksidan olarak kullanılan 2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (TMQ) ile kıyaslanmıştır.

Tezde kauçuk hamuru bileşenlerinden, hamur hazırlama prosesinden, deneysel çalışmada kullanılan ekipmanlardan, kauçukların yaşlanma sürecinden, yaşlanma sorunu için kullanılan antioksidanların koruma mekanizmalarından bahsedilmiş, hem sentetik, hem de doğal antioksidanlar hakkında temel bilgiler verilmiştir. Kauçuk malzemelerde yaşlanmanın takibi için kullanılan yöntemler, alternatif doğal antioksidanlar, kınanın metallerde inhibitör olarak kullanıldığı çalışmaların derlendiği güncel literatür özeti verilmiştir.

Tez çalışması, deneysel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda, kınanın, farklı kükürtlü vulkanizasyon sistemlerinin uygulanması durumunda etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Konvansiyonel ve etkin vulkanizasyon sistemlerinde yaygın bir antioksidan olan TMQ ile hazırlanan hamurlar referans alınmış, bu hamurlara TMQ yerine farklı oranlarda kına eklenerek yeni hamurlar hazırlanmıştır. İkinci kısımda ise kınanın, doğal kauçuğun oksidatif termal yaşlanmasını engellemedeki etkinliğini çok yönlü olarak belirlemek amaçlanmıştır; kına ve temel bileşenleri olan lawsone ve gallik asit ile hazırlanan NR hamurları, yine TMQ ile hazırlanan referans hamuru ve antioksidan içermeyen kontrol hamuru ile kıyaslanmıştır. Hazırlanan kauçuk hamurları reolojik, fiziksel, mekanik, dinamik, morfolojik, termal ve gerilim-gevşeme özellikleri açısından değerlendirilmiştir.

Özellikler, artan sürelerde termo-oksidatif yaşlanma öncesi ve sonrası karşılaştırılmıştır. Yaşlanma sırasında malzeme yapısında gerçekleşen değişimler, yaşlanma süresine de bağlı olarak yapısal analiz teknikleri ile değerlendirilmiş, değerlendirmeler antioksidan tipleri ile de ilişkilendirilerek yaşlanma mekanizmaları aydınlatılmıştır.

Birinci kısımda, kınanın ortalama sıcaklık koşullarında yaşlanma dayanımında CV ve EV sistemleri için etkisi benzer iken, artan yaşlanma sıcaklıklarında EV sistemi ile pişirilen vulkanizatlarda avantajlı bir antioksidan olduğu sonucuna varılmıştır. Bu etki, farklı vulkanizasyon sistemleri için çaprazbağ kararlılığında gerçekleşen değişkenliğe bağlanmıştır.

İkinci kısımda, kına ve bileşenlerinin alternatif antioksidan olarak kullanıldığı tüm hamurlarda reolojik ve dinamik özellikler üzerinde oldukça düşük ve müdahale edilebilir değişiklikler saptanmıştır. Antioksidan etkinliğinin yüksek olduğu lawsone ve gallik asit içeren hamurlarda çaprazbağ yoğunluğunun bir miktar azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte, kullanılan antioksidan miktarlarının optimizasyonu ile pratikte bu durumun çözülmesinin mümkün olduğu da bilinmektedir. NR matrisli vulkanizatların mekanik özelliklerinde yaşlanma sonrası kaybın, kına ve bileşenlerinin kullanımıyla en çok referansla aynı seviyede olduğu, düşük ve orta düzeyde kına kullanılan hamurlarında, yaşlanma ile kopma dayanımı kaybının %20 düzeyinde azaldığı görülmektedir. Hazırlanan alternatif hamurlarda, kauçuk hamurlarında yaşlanma sırasında sabit kalması arzu edilen gerilme modülü değerlerindeki artışın TMQ ile korunan vulkanizatlara göre, bazı küçük sapmalar dışında, çok daha az olduğu göze çarpmaktadır.

Uygun antioksidanın kullanımı ile oksidatif indüksiyon sürelerinin ileriye doğru kaydığı görülmüştür. Kına ve bileşenlerinin kullanımı durumunda bozunmadaki hızlı artışın TMQ kullanımı durumuna göre ertelenebildiği görülmüştür. Yapısal analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, kına ve aktif bileşenlerinin kullanımı durumunda, kauçuk malzemedeki termo-oksidatif yaşlanmanın kanıtı olarak görülen reaktif türlerin konsantrasyonundaki artışın en az TMQ'ya eşdeğer başarıda engellenebildiği, saf kına bileşenlerinin kullanımı durumunda ise TMQ'ya kıyasla üstün koruma performansının yakalanabildiği görülmüştür. Isıl ve yapısal analizlerin tamamında

alternatif antioksidanların başarı sırasının gallik asit, lawsone ve kına şeklinde olduğu gör÷lmektedir. Bununla birlikte, maliyet ve pişme hızı kontrolü açısından kınanın saf bileşenlerinin kauçuk hamurlarında antioksidan olarak kullanımının sürdürülebilir olmadığı düşün÷lmektedir.

Tüm değeriendirmeler sonrasında kınanın, doğal kauçuğun özellikle kısa ve orta dönem yaşılanmasının engellenmesinde başarılı şekilde kullanılabilecek, doğal ve alternatif bir antioksidan olduğu sonucuna varılmıştır. Bununla birlikte, kınanın TMQ ile eşdeğer koruma sağlayabilmesi için kütlece daha yüksek miktarda kullanılması dezavantaj olarak gör÷lebilir. Yeni çalışmalarda kınanın daha düşük miktarlarda kullanımı durumunda da etkinliğinin artırılabilmesi için, ön işlemlere tabi tutularak aktif olmayan bileşenlerinin (çoğunlukla sel÷lozik bileşenler) miktarının azaltılması üzerine çalışılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler : Sınıflandırma, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, 2013, **4**, 25–34.
- [2] Saçak M., *Polimer Kimyasına Giriş*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2008.
- [3] Sperling L.H., *Introduction To Physical Polymer Science*, Fourth Edition, John Wiley & Sons, Bethlehem, Pennsylvania, 2005.
- [4] Kayalı E.S., Çimenoglu H., *Malzemelerin Yapısı ve Mekanik Davranışları*, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi, İstanbul, 1986.
- [5] Barana D., Ali S.D., Salanti A., Orlandi M., Castellani L., Hanel T., Zoia L., Influence of Lignin Features on Thermal Stability and Mechanical Properties of Natural Rubber Compounds, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2016, **4**, 5258–5267.
- [6] ASTM International, *ASTM D1566-15 Standard Terminology for Relating to Rubber*, West Conshohocken, 2015.
- [7] Savran H.Ö., *Elastomer Teknolojisi - 1*, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, Türkiye, 2001.
- [8] Öncel Ş., Karaağaç B., Kauçuk Esaslı Malzemelerde Yaşlanma-Alternatif/Doğal Antioksidanlar, *Kauçuk Derneği Dergisi*, 2016, 50–52.
- [9] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemelerin İnelastik Özelliklerinin Deneysel Olarak İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2006, 183034.
- [10] Smith L.P., *The Language Of Rubber: An Introduction To The Specification And Testing Of Elastomers*, Butterworth-Heinemann, 1993.
- [11] Soyubol B., Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, 2006, 183790.
- [12] Erkek S., Karbon siyahı/yağ ve karbon siyahı/dolgu maddesi oranının farklı vulkanizasyon sistemlerinde epdm, nbr ve sbr elastomerlerinin fiziko-mekaniksel özellikleri üzerine etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2019, 178503.
- [13] Kauffman G.B., Seymour R.B., Elastomers: I. Natural rubber, *J. Chem. Educ.*, 1990, **67**, 422–425. <https://doi.org/10.1021/ed067p422>.

- [14] Matador Rubber, *Rubber Chemistry*, 2007.
- [15] Morton M., History of synthetic rubber, *J. Macromol. Sci.*, 1981, **15** (7), 1289–1302.
- [16] Peter A.C., Norman H., *The Rubber Formulary*, Noyes Publishers, New York, 1999.
- [17] Lu L., Luo K., Yang W., Zhang S.W., Wang W., Xu H., Wu S., Insight into the anti-aging mechanisms of natural phenolic antioxidants in natural rubber composites using a screening strategy based on molecular simulation, *Polym. Degrad. Stab.*, 2020, **135**, 21318–21327.
- [18] Ciesielski A., *An Introduction to rubber technology*, Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, 1999.
- [19] De S.K., White Jim R., *Rubber Technologist 's Handbook*, Rapra Technology Ltd., United Kingdom, 2001.
- [20] Rolere S., Liengprayoon S., Vaysse L., Sainte-Beuve J., Bonfils F., Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously, *Polym. Test.*, 2015, **43**, 83–93.
- [21] Yahya Y.S.R., Azura A.R., Ahmad Z., Effect of curing systems on thermal degradation behaviour of natural rubber (SMR CV 60), *J. Phys. Sci.*, 2011, **22**, 1–14.
- [22] Khalaf A.I., Helaly F.M., El-Sawy S.M., Effect of chitosan derivatives as rubber antioxidants for increasing durability, *Res. Chem. Intermed.*, 2014, **40**, 1383–1401.
- [23] Zhang L., Li H., Lai X., Liao X., Wang J., Su X., Liu H., Wu W., Zeng X., Functionalized graphene as an effective antioxidant in natural rubber, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2018, **107**, 47–54.
- [24] Prasetya H.A., Marlina P., Widjajanti R., Aging resistance and functional group analysis of natural rubber/oil palm empty fruit bunch charcoal composites, AIP Conf. Proc., *American Institute of Physics Inc.*, 2020.
- [25] Zhang B.L., Wang Y.Z., Wang P.Y., Huang H.H., Study on vulcanization kinetics of constant viscosity natural rubber by using a rheometer MDR2000, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **130**, 47–53.
- [26] Doudin K., Al-Malaika S., Sheena H.H., New genre of antioxidants from renewable natural resources: Synthesis and characterisation of rosemary plant-derived antioxidants and their performance in polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, **130**, 126–134.

- [27] Simpson R.B., *Rubber Basics*, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2002.
- [28] Leblanc J.L., Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 627–687.
- [29] Poompradub S., Luthikaviboon T., Linpoo S., Improving oxidation stability and mechanical properties of natural rubber vulcanizates filled with calcium carbonate modified by gallic acid, *Polym. Bull.*, 2011, **66**, 965–977.
- [30] Rooj S., Das A., Stöckelhuber K.W., Understanding the reinforcing behavior of expanded clay particles in natural rubber compounds, *Soft Matter*, 2013, **9**, 3798–3808.
- [31] Manaila E., Stelescu M.D., Craciun G., Degradation studies realized on natural rubber and plasticized potato starch based eco-composites obtained by peroxide cross-linking, *Int. J. Mol. Sci.*, 2018, **19**.
- [32] Karaağaç B., Use Of Ground Pistachio Shell As Alternative Filler In Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber-Based Rubber Compound, *Polym. Compos.*, 2014, **35**, 245–252.
- [33] Liu C., Shao Y., Jia D., Chemically modified starch reinforced natural rubber composites, *Polymer (Guildf)*, 2008, **49**, 2176–2181.
- [34] Liu C., Shao Y., Jia D., Chemically modified starch reinforced natural rubber composites, *Polymer*, 2008, **49**, 2176–2181.
- [35] Carvalho A.J.F., Job A.E., Alves N., Curvelo A.A.S., Gandini A., Thermoplastic starch/natural rubber blends, *Carbohydr. Polym.*, 2003, **53**, 95–99.
- [36] Watcharakul S., Umsakul K., Hodgson B., Chumeka W., Tanrattanakul V., Biodegradation of a blended starch/natural rubber foam biopolymer and rubber gloves by *Streptomyces coelicolor* CH13, *Electron. J. Biotechnol.*, 2012, **15**, 1–14.
- [37] Jang S.M., Li M.C., Lim J.H., Cho U.R., Study on properties of natural rubber compound using starch as filler, *Asian J. Chem.*, 2013, **25**, 5221–5225.
- [38] Wu Y.P., Qi Q., Liang G.H., A strategy to prepare high performance starch/rubber composites: In situ modification during latex compounding process, *Carbohydr. Polym.*, 2006, **65**, 109–113.
- [39] Masłowski M., Miedzianowska J., Strzelec K., Silanized cereal straw as a novel, functional filler of natural rubber biocomposites, *Cellulose.*, 2019, **26**, 1025–1040.
- [40] Włoch M., Ostaszewska U., Datta J., The Effect of Polyurethane Glycolysate on the Structure and Properties of Natural Rubber/Carbon Black Composites, *J.*

Polym. Environ., 2019, **27**, 1367–1378.

- [41] Brydson J.A., *Rubbery Materials and Their Compounds*, Springer, London, 1988.
- [42] Huntink N.M., Datta R.N., *Durability of Rubber Products*, Twente University Press, 2003.
- [43] Mathew N.M., De S.K., Thermo-oxidative ageing and its effect on the network structure and fracture mode of natural rubber vulcanizates, *Polymer (Guildf.)*, 1983, **24**, 1042–1054.
- [44] Shuhaimi N.H.H., Ishak N.S., Othman N., Ismail H., Sasidharan S., Effect of different types of vulcanization systems on the mechanical properties of natural rubber vulcanizates in the presence of oil palm leaves-based antioxidant, *J. Elastomers Plast.*, 2014, **46**, 747–764.
- [45] Ivan G., Giurginca M., Iftimie N., Meghea A., Natural antioxidants for thermo-oxidative stabilization of elastomers, *Rev. Roum. Chim.*, 2006, **51**, 205–210.
- [46] Öncel Ş., Kurtoglu B., Karaagaç B., An alternative antioxidant for sulfur-vulcanized natural rubber: Henna, *J. Elastomers Plast.*, 2019, **51**, 440–456.
- [47] Wu W., Li H., Yang S., Lai X., Fan H., Thermo-oxidative aging resistance and mechanism of a macromolecular hindered phenol antioxidant for natural rubber, *J. Elastomers Plast.*, 2018, **50**, 372–387.
- [48] Zaher K.S.A., Swellem R.H., Nawwar G.A.M., Abdelrazek F.M., El-Sabbagh S.H., Proper use of rice straw black liquor: Lignin/silica derivatives as efficient green antioxidants for SBR rubber, *Pigment Resin Technol.*, 2014, **43**, 159–174.
- [49] Abad L. V., Relleve L.S., Aranilla C.T., Aliganga A.K., San Diego C.M., Dela Rosa A.M., Natural antioxidants for radiation vulcanization of natural rubber latex, *Polym. Degrad. Stab.*, 2002, **76**, 275–279.
- [50] Komethi M., Othman N., Ismail H., Sasidharan S., Comparative Study on Natural Antioxidant as an Aging Retardant for Natural Rubber Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012, **124**, 1490–1500.
- [51] Al-Malaika S., Ashley H., Issenhuth S., The antioxidant role of α -tocopherol in polymers. I. The nature of transformation products of α -tocopherol formed during melt processing of LDPE, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1994, **32**, 3099–3113.
- [52] Shahidi F., Janitha P.K., Wanasundara P.D., Phenolic antioxidants, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 1992, **32**, 67–103.
- [53] Arvind Mafatlal Group, Nocil Limited, Antioxidants & Antidegradants, 2010.

- [54] Lake G.J., Ozone Cracking and Protection of Rubber, *Rubber Chem. Tech.*, 1970, **43**, 1230.
- [55] Andrews E.H., Gent. A.N., *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*, Bateman L., Maclaren & Sons, London, 1963.
- [56] Tamási K., Kollár M.S., Effect of different sulfur content in Natural Rubber mixtures on their thermo-mechanical and surface properties, *Int. J. Eng. Res. Sci.*, 2018, **4**, 28–37.
- [57] Anggraini A.R., Oliver J., *The Science and Technology of Rubber*, Third Edit, Elsevier Academic Press, 2019.
- [58] Koç A., Tüken T., EPDM Kauçuk Karışımlarının Kükürt Vulkanizasyon Sistemlerinde Kullanılan Hızlandırıcıların Reolojik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi, *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilim. Derg.*, 2019, **38**, 2019.
- [59] Dick J., *How to Improve Rubber Compounds*, Hanser Publishers, Munich, 2014.
- [60] Grasland F., Chazeau L., Chenal J.M., Schach R., About thermo-oxidative ageing at moderate temperature of conventionally vulcanized natural rubber, *Polym. Degrad. Stab.*, 2019, **161**, 74–84.
- [61] Choi W., Mechanism of Accelerated Sulfur Vulcanization, *Nippon Gomu Kyokaishi.*, 2006, **79**, 480–486.
- [62] Datta R., *Rubber Curing Systems*, 1. Edition, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2002.
- [63] Ünügöl T., Kloropren Ve Klorlanmış Polietilenin Reaktif Silanlar Eşliğinde Vulkanizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2020, 650966.
- [64] Karabörk F., Akdemir A., Atık Taşıt Lastiklerinin Parçalanması ve Lastik Tozunun Karakterizasyonu, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Fen Bilim. Derg.*, 2013, **29**, 29–40.
- [65] Sapkota J., *Influence of Clay Modification on Curing Kinetics of Natural Rubber Nanocomposites*, Tampere University of Technology, 2011. <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/bitstream/handle/123456789/20785/sapkota.pdf>.
- [66] Groover M.P., *Fundamentals of Modern Manufacturing*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2018.
- [67] Nakajima N., *The Science and Practice of Rubber Mixing*, Rapra Technology Ltd., 2000.
- [68] Gao T., Xie R., Zhang L., Gui H., Huang M., Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber, *Int. J. Polym. Sci.*, 2015.

- [69] M.R.T. Solutions, MonTech, https://www.rubber-testing.com/wp-content/uploads/EN_MonTech-Moving-Die-Rheometer_low.pdf (Ziyaret tarihi: 2 Ekim 2020).
- [70] John D. S., *Basic Rubber Testing*, 2003.
- [71] Karthikeyan P.N., Babu B.G., Siva K., Sabarinathan C., Experimental investigation on mechanical behavior of carbon nanotubes -alumina hybrid epoxy nanocomposites, *Dig. J. Nanomater. Biostructures.*, 2016, **11**, 625–632.
- [72] Stress-Strain Curve, <https://www.smlease.com/entries/mechanical-design-basics/stress-strain-curve-diagram/> (Ziyaret tarihi: 3 Ekim 2020).
- [73] Wu M., Heinz M., Vennemann N., Investigation of un-vulcanized natural rubber by means of temperature scanning stress relaxation measurements, *Adv. Mater. Res.*, 2013, 718–720.
- [74] Chatterjee T., Vennemann N., Naskar K., Temperature scanning stress relaxation measurements: A unique perspective for evaluation of the thermomechanical behavior of shape memory polymer blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 1–11.
- [75] Norbert V., Characterization of thermoplastic elastomers by means of temperature scanning stress relaxation measurements, *Thermoplast. Elastomers*, 2012, 347–70.
- [76] A. International, ASTM D6370-99(2019), Standard Test Method for Rubber—Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA), West Conshohocken, 2019.
- [77] Barbara S. H., *Polymer Analysis*, John Wiley&Sons, 2003.
- [78] Suffield R.M., Dillman S.H., Haworth J.E., Evaluation of antioxidant performance of a natural product in polyolefins, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 2004, **10**, 52–56.
- [79] Abdel-Aziz M.M., Basfar A.A., Evaluation of some antioxidants in radiation vulcanized ethylene-propylene diene (EPDM) rubber, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.*, 2001, **185**, 346–350.
- [80] Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S., *Introduction to Spectroscopy*, Cengage Learning Asia Pte. Limited, Bellingham, Washington, 2015.
- [81] FTIR Spectrum, <http://terpconnect.umd.edu/~zhangx/html/ftir.html> (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2020).
- [82] Zhizhin G. N., Kuptsov A.H., *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra Of Polymers*, Moscow, 1998.

- [83] Li G.Y., Koenig J.L., A review of rubber oxidation, *Rubber Chem. Technol.*, 2005, **78**, 355–390.
- [84] Jendrossek D., Birke J., Rubber Oxygenases, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2019, **103**, 125–142.
- [85] Wu J., Dong J., Wang Y., Gond B.K., Thermal oxidation ageing effects on silicone rubber sealing performance, *Polym. Degrad. Stab.*, 2017.
- [86] USLU İ., Elektrosplinleme Yöntemi İle Seramik Nano Bor Karbür Üretimi Ve Karakterizasyonu, Konya, 2010.
- [87] Süzer Ş., Birer Ö., Sevil U.A., Güven O., XPS investigations on conducting polymers, *Turkish J. Chem.*, 1998, **22**, 59–65.
- [88] O. Yüzey Analiz Laboratuvarı, X-Işını Fotoelektron Spektrometresi (PHI), ODTÜ Yüzey Anal. Laboratuvarı, <https://merlab.metu.edu.tr/tr/x-isini-fotoelektron-spektrometresi-phi> (Ziyaret tarihi: 29 Eylül 2020).
- [89] Cheremisinoff N.P., *Polymer Characterization*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 1996.
- [90] Seyhan S.A., DPPH Antioksidan Analizinin Yeniden Değerlendirilmesi, *Batman Univ. J. Life Sci.*, 2019, **9**, 125–135.
- [91] Albayrak S., Sağdıç O., Aksoy A., The assays used for assessing antioxidant capacities of herbal products and foods, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilim. Enstitüsü Derg.*, 2010, **26**, 401–409.
- [92] Okan O.T., Varlibaş H., Öz M., Deniz İ., Antioksidan Analiz Yöntemleri ve Doğu Karadeniz Bölgesinde Antioksidan Kaynağı Olarak Kullanılabilecek Odun Dışı Bazı Bitkisel Ürünler, *Kastamonu Univ., J. For. Fac.*, 2013, **13**, 48–59.
- [93] Yuan H., Zhang W., Li X., Preparation and in vitro antioxidant activity of κ -carrageenan oligosaccharides and their oversulfated, acetylated, and phosphorylated derivatives, *Carbohydr. Res.*, 2005, **340**, 685–692.
- [94] Leng L., Han Q.Y., Wu Y.P., The aging properties and phase morphology of silica filled silicone rubber/butadiene rubber composites, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 20272–20278.
- [95] Helaly F.M., Darwich W.M., Abd El-Ghaffar M.A., Effect of some polyaromatic amines on the properties of NR and SBR vulcanizates, *Polym. Degrad. Stab.*, 1999, **64**, 251–257.
- [96] Kmiołek M., Bieliński D., Piotrowska M., Propolis as an antidegradant and biocidal agent for natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2018, **135**, 1–9.
- [97] Johlitz M., Diercks N., Lion A., Thermo-oxidative ageing of elastomers: A

- modelling approach based on a finite strain theory, *Int. J. Plast.*, 2014, **63**, 138–151.
- [98] Ulu N. K., *Fatigue of HNBR*, Universite Bretagne Loire, 2018.
- [99] Polymer Properties Database, Thermal-Oxidative Degradation of Rubber, http://polymerdatabase.com/polymer_chemistry/Thermal_Degradation_Elastomers.html (Ziyaret tarihi: 28 Ekim 2020).
- [100] Wu F., Li K., Zhang Q., Degradation of Silicone Rubbers in Fenton's Reagents, *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, 2018, **33**, 793–796.
- [101] Li G.Y., Koenig J.L., FTIR imaging of oxidation of polyisoprene 2. The role of N-phenyl-N'-dimethyl-butyl-p-phenylenediamine antioxidant, *Polym. Degrad. Stab.*, 2003, **81**, 377–385.
- [102] Zheng W., Liu L., Zhao X., He J., Effects of lanthanum complex on the thermo-oxidative aging of natural rubber, *Polym. Degrad. Stab.*, 2015, **120**, 377–383.
- [103] Xie C., Jia Z., Jia D., Luo Y., The effect of Dy(III) complex with 2-mercaptobenzimidazole on the thermo-oxidation aging behavior of natural rubber vulcanizates, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 2010, **59**, 663–679.
- [104] Liu X., Zhao J., Yang R., Iervolino R., Barbera S., A novel in-situ aging evaluation method by FTIR and the application to thermal oxidized nitrile rubber, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, **128**, 99–106.
- [105] Mishra R., Bisht S., Antioxidants and their charecterization, *J. Pharm. Res.*, 2011, **4**, 2744–2746.
- [106] Dananjaya S.H.S., Edussuriya M., Dissanayake A.S., Inhibition Action of Lawsone on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media, *TOJSAT Online J. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 32–36.
- [107] Rodgers B., *Rubber Compounding Chemistry ans Applications*, The Goodyear Tire & Rubber Company, Ohio, 2004.
- [108] Badhani B., Sharma N., Kakkar R., Gallic acid: A versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 27540–27557.
- [109] Ostovari A., Hoseinie S.M., Peikari M., Shadizadeh S.R., Hashemi S.J., Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid), *Corros. Sci.*, 2009, **51**, 1935–1949.
- [110] Öncel Ş., Kurtoglu B., Karaagaç B., An alternative antioxidant for sulfur-vulcanized natural rubber: Henna, *J. Elastomers Plast.*, 2019, **51**.
- [111] Musa A.E., Gasmelseed G.A., Characterization of Lawsonia inermis (Henna)

- as Vegetable Tanning Material, *Journal of Forest Products & Industries*, 2012, **1**(2), 35–40.
- [112] Anju D., Kavita S., Jugnu G., Munish G., Determination of Lawsone Content in Fresh and Dried Leaves of Lawsonia Inermis Linn. and Its Quantitative Analysis By Hptlc, *J. Pharm. Sci. Innov.*, 2012, **1**, 17–20.
- [113] Hamdy A., El-Gendy N.S., Thermodynamic, adsorption and electrochemical studies for corrosion inhibition of carbon steel by henna extract in acid medium, *Egypt. J. Pet.*, 2013, **22**, 17–25.
- [114] Hema R., Kumaravel S., Gomathi S., Sivasubramaniam C., Gas chromatography - Mass Spectroscopic analysis of Lawsonia inermis leaves, *Life Sci. J.*, 2010, **7**, 48–50.
- [115] Al-Sehaibani H., Evaluation of extracts of Henna leaves as environmentally friendly corrosion inhibitors for metals, *Materwiss. Werksttech.*, 2000, **31**.
- [116] Pourriahi M., Nasr-Esfahani M., Motalebi A., Effect of henna and rosemary extracts on the corrosion of 304L stainless steel in 3.5% NaCl solution, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2014, **50**, 525–533.
- [117] Mead J., Heat Resistant Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, 2005, **78**, 489–515.
- [118] He X., Li T., Shi Z., Wang X., Xue F., Wu Z., Thermal-oxidative aging behavior of nitrile-butadiene rubber/functional LDHs composites, *Polym. Degrad. Stab.*, 2016, **133**, 219–226.
- [119] Peltzer M., Navarro R., López J., Jiménez A., Evaluation of the melt stabilization performance of hydroxytyrosol (3,4-dihydroxy-phenylethanol) in polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, **95**, 1636–1641.
- [120] Samper M.D., Fages E., Fenollar O., Boronat T., Balart R., The potential of flavonoids as natural antioxidants and UV light stabilizers for polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, **129**, 1707–1716.
- [121] Garcia D., Lopez C., Natural Extracts as Potential Source of Antioxidants to Stabilize Polyolefins, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2010, **116**, 2658–2667.
- [122] Cerruti P., Malinconico M., Rychly J., Matisova-Rychla L., Carfagna C., Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films, *Polym. Degrad. Stab.*, 2009, **94**, 2095–2100.
- [123] Nik W.B., Zulkifli F., Sulaiman O., Samo K.B., Rosliza R., Study of henna (*Lawsonia inermis*) as natural corrosion inhibitor for aluminum alloy in seawater, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 2012, **36**.
- [124] Kurtoğlu B., Kınanın Farklı Kükürtlü Vulkanizasyon Sistemlerindeki Antioksidan Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü, Kocaeli, 2019, 575170.

- [125] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1996.
- [126] Coran A.Y., Vulcanization, Editörler: Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., *Sci. Technol. Rubber*, Third, Elsevier, USA, 321–364, 2005.
- [127] RPA 2000, A. Tech., <https://www.yumpu.com/en/document/read/28615036/rpa-corporate-consulting-service-instruments-inc> (Ziyaret tarihi: 11 Kasım 2020).
- [128] Lee S., Pawlowski H., Coran A.Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, 1994, **67**, 854–864.
- [129] Dick J.S., General Test Methods, Editör: Dick J.S., *Basic Rubber Test. Sel. Methods a Rubber Test Progr.*, ASTM International, 17–57, 2003.
- [130] Azar F.A.N., Sen M., Effects of accelerator type on stress relaxation behavior and network structure of aged natural rubber/chloroprene rubber vulcanizates, *J. Elastomers Plast.*, 2017, **49**, 381–396.
- [131] Ardağ A., Antioksidan Kapasite Tayin Yöntemlerinin Analitik Açıdan Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, 2008, 216896.
- [132] Şen M., Atik H., The antioxidant properties of oligo sodium alginates prepared by radiation-induced degradation in aqueous and hydrogen peroxide solutions, *Radiat. Phys. Chem.*, 2012, **81**, 816–822.
- [133] Şen M., Effects of molecular weight and ratio of guluronic acid to mannuronic acid on the antioxidant properties of sodium alginate fractions prepared by radiation-induced degradation, *Appl. Radiat. Isot.*, 2011, **69**, 126–129.
- [134] Rodgers W., Walter H., *Encyclopedia of polymer science and technology*, 2002.
- [135] Srinivasan N., Bökamp K., Vennemann N., New test method for the characterisation of filled elastomers, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe*, 2005, **58**, 650–655.
- [136] Dick J.S., Pawlowski H., Applications of the rubber process analyzer in predicting processability and cured dynamic properties of rubber compounds, *Rubber Div. Am. Chem. Soc.*, Denver, Colorado, 1993.
- [137] Dick J.S., Sumpter C.A., Ward B., New effective methods for measuring processing and dynamic property performance of silicone comopunds, *Rubber Division, ACS*, Nashville, TN, 1998.
- [138] Pawlowski H., Dick J.S., Measurement of Dynamic Mechanical Properties Before, During And After Cure With A New DMRT, *Rubber Division, ACS*,

Pittsburgh, Pa., 1994.

- [139] Ahagon A., Kida M., Kaidou H., Aging of tire parts during service. I. Types of aging in heavy-duty tires, *Rubber Chem. Technol.*, 1990, **63**, 683–697.
- [140] Yu B., Wang X., Qian X., Xing W., Yang H., Functionalized graphene oxide/phosphoramidate oligomer hybrids flame retardant prepared via in situ polymerization for improving the fire safety of polypropylene, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 31782–31794.
- [141] Dementjev A.P., De Graaf A., Van de Sanden M.C.M., X-ray photoelectron spectroscopy reference data for identification of the C₃N₄ phase in carbon-nitrogen films, *Diam. Relat. Mater.*, 2000, **9**, 1904–1907.
- [142] Zhang S.W., Liu H., R. He, Mechanisms of wear of steel by natural rubber in water medium, *Wear.*, 2004, **256**, 226–232.
- [143] Wilk J., Smusz R., Filip R., Chmiel G., Experimental investigations on graphene oxide/rubber composite thermal conductivity, *Sci. Rep.*, 2020, **10**, 1–15.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Öncel Ş.**, Kurtoğlu B., Karaağaç B., An Alternative Antioxidant for Sulfur-Vulcanized Natural Rubber: Henna, *J. Elastomers Plast.*, 2019, **51**, 440–456.
- [2] **Öncel Ş.**, WİS A. L. , Karaağaç B., Doğal Kauçukta Yaşlanmanın Doğal Kökenli Antioksidanlarla Geciktirilmesi: Yapısal Analiz, *IMASCON 2019*, Kocaeli, Türkiye, 26-28 Nisan 2019.
- [3] Ergün R. E. , **Öncel Ş.**, Abacı U., Cengiz A., İmalat Sanayisi Mesleki Eğitime Robotik Üretim Teknolojilerinin Entegrasyonu, *Uluslararası Marmara Fen Ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 23-25 Kasım 2018, **1**, 1133-1138.
- [4] **Öncel Ş.**, Abacı U., Ergün R. E. , Cengiz A., Oto Boya ve Karoseri Programı Mesleki Eğitiminin Sektör İhtiyaçlarına Uyumu, *Uluslararası Marmara Fen Ve Sosyal Bilimler Kongresi*, Kocaeli, Türkiye, 23 - 25 Kasım 2018.
- [5] **Öncel Ş.**, Kurtoğlu B., Karaağaç B., An Alternative Antioxidant for Natural Rubber: Henna, *Rubbercon 2017*, Prague, Czech.
- [6] Kurtoğlu B., **Öncel Ş.**, Karaağaç B., Şen M., Kınanın Farklı Kükürtlü Vulkanizasyon Sistemlerindeki Antioksidan Etkisi, *5th International Polymeric Composites Symposium and Workshops*, İzmir, Türkiye, 2-4 Kasım 2017.
- [7] **Öncel Ş.**, Karaağaç B., Kauçuk Esaslı Malzemelerde Yaşlanma Alternatif Doğal Antioksidanlar, *Kauçuk Dergisi*, 2016, **60**, 50-52.
- [8] **Öncel Ş.**, Karaağaç B., Kauçuk Karışımlarında Alternatif Antioksidan: Kına, *3. Ulusal Kauçuk Kongresi*, İstanbul, Türkiye, 25 - 26 Kasım 2016.
- [9] **Öncel Ş.**, Karaağaç B., Durul H. M. , Yıldırım Ö., Sarıbatur U. T., Kullanım Ömrü Tayini Yöntemi İle Kınanın Doğal Kauçuk Esaslı Karışımların Yaşlanma Dayanımı Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, *VI. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi*, Türkiye, 4-7 Eylül 2016.

ÖZGEÇMİŞ

Şehriban ÖNCEL, lise öğrenimini Yenibosna Lisesi'nde tamamladıktan sonra, 2005 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı. Lisans eğitimi sırasında yandal bölümü olarak aynı üniversitenin Kimya Mühendisliği Bölümünü de tamamlamıştır.

2010 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Temel İşlemler ve Termodinamik programında yüksek lisans eğitimine başladı ve bu sırada özel sektörde laboratuvar sorumlusu olarak çalıştı. 2013 yılında Kocaeli Üniversitesi'ne memur göreviyle atandı ve 2014 yılında Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalında doktora eğitimine başladı. 2017 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Ford Otosan İhsaniye Otomotiv Meslek Yüksekokulu'nda öğretim görevlisi olarak çalışmaktadır. Evli ve 1 çocuk annesidir.