



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**NİŞASTA BAZLI BİYOPOLİMER KATKILI KAUÇUK
HAMUR REÇETESİ GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Bahri ÖZBEKİR

Danışman
Prof. Dr. Engin BURGAZ

SAMSUN
2025

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**



**NİŞASTA BAZLI BİYOPOLİMER KATKILI KAUÇUK
HAMUR REÇETESİ GELİŞTİRİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Bahri ÖZBEKİR

Danışman
Prof. Dr. Engin BURGAZ

Bu çalışma Sampa Otomotiv Sanayi ve Ticaret A.Ş. tarafından desteklenmiştir.

SAMSUN
2025

TEZ KABUL VE ONAYI

Bahri ÖZBEKİR tarafından, **Prof. Dr. Engin BURGAZ** danışmanlığında hazırlanan “**NİŞASTA BAZLI BİYOPOLİMER KATKILI KAÜÇUK HAMUR REÇETESİ GELİŞTİRİLMESİ**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 8.7.2025 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Prof. Dr. Engin BURGAZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Prof. Dr. Özgür DEMİRCAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üye. Deniz KAYA Akdeniz Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Genel Fizik Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Faik Ahmet SESLİ
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

11 /07 / 2025
Bahri ÖZBEKİR

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : NİŞASTA BAZLI BİYOPOLİMER KATKILI KAUÇUK
HAMUR REÇETESİ GELİŞTİRİLMESİ

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 11.07.2025 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 6

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

11 /07 / 2025
Prof. Dr. Engin BURGAZ

ÖZET

NIŞASTA BAZLI BİYOPOLİMER KATKILI KAÜÇUK HAMUR REÇETESİ GELİŞTİRİLMESİ

Bahri ÖZBEKİR

Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Yüksek Lisans, Haziran/2025

Danışman: Prof. Dr. Engin BURGAZ

Elastomer esaslı malzemelerin sertlik, dayanım gibi mekanik özelliklerini geliştirmek amacıyla genellikle mineral kökenli dolgu maddeleri tercih edilmektedir. Bu tür elastomer bazlı kauçuk malzemeler, günümüzde başta lastik endüstrisi olmak üzere otomotiv sektörü, inşaat, ayakkabı üretimi, konveyör bant sistemleri, hortum üretimi ve sağlık sektörü gibi birçok alanda yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak elastomerlerin yüksek maliyeti, üreticileri maliyetleri azaltmak adına dolgu maddesi kullanımına yönlendirmiştir. Dolgu maddeleri, yalnızca maliyet avantajı sağlamakla kalmayıp aynı zamanda elastikiyet, kopma dayanımı ve sertlik gibi temel mekanik özelliklerin iyileştirilmesinde de etkin rol oynamaktadır. Özellikle doğal kauçuklarda, karbon siyahı gibi ince taneli dolgu maddelerinin, yırtılma ve aşınma direncini artırmada önemli katkılar sağladığı bilinmektedir.

Bu tür iyileştirmeler, kullanılan dolgu maddesinin partikül boyutu, malzeme içindeki dağılımı ve kauçuk zincirlerine olan bağlanma düzeyi gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Nişasta bazlı biyopolimerler ise, nişasta kökenli olup bitkilerden elde edilen bir karbonhidrat olan nişastadan türetilmiş polimerik malzemelerdir. Genellikle gıda sektöründe kullanılsa da, bu biyopolimerler son yıllarda çeşitli endüstriyel uygulamalarda da değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada, nişasta bazlı biyopolimer katkısının farklı dozajlarda kullanılmasıyla, saf stiren bütadien kauçuk (SBR) ile SBR'nin doğal kauçuk (NR) ile oluşturduğu karışımlar üzerindeki reolojik, mekanik ve termomekanik özellikler ayrıntılı olarak incelenmiştir. Deneysel süreçte, SBR ve SBR/NR esaslı kauçuk bileşiklerinde vulkanizasyon ajanları, hızlandırıcılar gibi diğer formülasyon bileşenleri sabit tutulmuş, yalnızca nişasta bazlı biyopolimer miktarı değiştirilmiştir. Bu bağlamda, karışımların vulkanizasyon karakteristikleri RPA (Reometrik Proses Analizörü) cihazı ile belirlenmiş; çekme testi, aşınma testi, DMA (Dinamik Mekanik Analiz), TGA (Termogravimetrik Analiz), FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizleri gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Elastomer, Nişasta bazlı biyopolimer, Stiren Bütadien, Doğal Kauçuk

ABSTRACT

THE DEVELOPMENT OF RUBBER DOUGH RECIPE CONSISTING OF STARCH BASED BIOPOLYMER

Bahri ÖZBEKİR

Ondokuz Mayıs University

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgical and Materials Engineering Programme

Master, June/2025

Supervisor: Prof. Dr. ENGİN BURGAZ

Mineral-based fillers are commonly preferred to enhance the mechanical properties—such as hardness and strength—of elastomer-based materials. These types of rubber materials are widely used today in various sectors, primarily the tire industry, as well as in the automotive field, construction, footwear production, conveyor belt systems, hose manufacturing, and the healthcare industry. However, the high cost of elastomers has led manufacturers to use fillers in order to reduce overall production expenses. Fillers not only provide a cost advantage but also play an active role in improving key mechanical properties such as elasticity, tensile strength, and hardness. Particularly in natural rubber, fine-particle fillers like carbon black are known to significantly enhance tear and abrasion resistance.

Such improvements vary depending on several parameters, including the particle size of the filler, its dispersion within the material, and the degree of interaction with the rubber chains. Starch-based biopolymers, on the other hand, are polymeric materials derived from starch, a carbohydrate naturally found in plants. Although they are primarily used in the food industry, these biopolymers have recently found applications in various industrial domains as well.

In this study, the rheological, mechanical, and thermomechanical properties of pure styrene-butadiene rubber (SBR) and SBR/natural rubber (NR) blends were comprehensively investigated with the addition of starch-based biopolymers at different concentrations. During the experimental process, the amounts of vulcanizing agents, accelerators, and other compounding ingredients in SBR and SBR/NR-based rubber compounds were kept constant, while only the content of starch-based biopolymer was varied. In this context, the vulcanization characteristics of the compounds were determined using a Rubber Process Analyzer (RPA); in addition, tensile testing, abrasion testing, Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Thermogravimetric Analysis (TGA), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were conducted.

Keywords: Elastomer, Rubber, Starch based biopolymer, Styrene Butadiene, Natural Rubber

ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, rehberliği ve desteğiyle katkı sunan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Engin BURGAZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Sampa Otomotiv San. ve Tic. A.Ş. desteğiyle yürütülen bu çalışma süresince bilgi ve katkılarını esirgemeyen Ar-Ge Direktörümüz Sayın Dr. Mert GÖKSÜZOĞLU'na ve Ar-Ge Laboratuvar Şefi Sayın Serkan İPEK'e teşekkür ederim.

Ayrıca, her zaman yanımda olan ve desteğini esirgemeyen sevgili aileme gönülden teşekkür ederim.

Bahri ÖZBEKİR

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖN SÖZ VE TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	vii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMER MALZEMELERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ	5
3. KAÇUK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ	8
3.1. Doğal Kauçuk (NR)	10
3.2. Stiren Bütadien Kauçuk (SBR)	11
4. ELASTOMER KARIŞIM SİSTEMLERİ	13
4.1. Dolgu Malzemeleri	13
4.2. Yumuşatıcılar	15
4.3. Proses Kolaylaştırıcılar	15
4.4. Vulkanizasyon.....	17
5. NIŞASTA BAZLI BİYOPOLİMER.....	19
5.1. Biyopolimerler	20
5.2. Otomotiv Uygulamalarında Biyopolimer Kullanımı	23
6. MATERYAL VE METOT.....	25
6.1. Kullanılan Malzemeler.....	25
6.2. Metot.....	27
6.2.1. Nişasta Bazlı Biyopolimerin Hazırlanması	27
6.2.2. Karışımların Hazırlanması	28
6.2.3. Kauçuk Proses Analizi	30
6.2.4. Karışımların Vulkanizasyonu	33
6.3. Karakterizasyon Ve Testler.....	34
6.3.1. Sertlik Analizi	34
6.3.2. Yoğunluk Ölçümü.....	35
6.3.3. Papyon Kesme Aparatı	36
6.3.4. Kopma Mukavemeti Testi.....	36
6.3.5. Dinamik Mekanik Analizi (DMA).....	37
6.3.6. Aşınma Testi	38
6.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	40
6.3.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) Analizi	41
7. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	42
7.1. Sertlik Testi	42
7.2. Yoğunluk Testi.....	42
7.3. RPA Sonuçları	43
7.4. Kopma Mukavemeti.....	50
7.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA).....	50
7.6. Aşınma Testi	51
7.7. TGA Sonuçları	52
7.8. FTIR Analizi	53
7.9. DSC Analizi	54
7.10. Tg Analizi	55
8. SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	61
ÖZ GEÇMİŞ.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

ASTM	: Uluslararası Amerikan Test Ve Materyalleri Topluluğu
NR	: Doğal Kauçuk
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
Hz	: Hertz
DMA	: Dinamik Mekanik Analizi
MB	: Masterbatch
NBR	: Nitril Kauçuk
PHR	: Per Hundred Rubber
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
RPA	: Kauçuk Proses Analiz Cihazı
TGA	: Termogravimetrik Analiz Cihazı
BR	: Bütadien Kauçuk
MMS	: Nişasta Bazlı Biyopolimer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. (a) Termoplastikler, (b) Elastomerler, (c) Termosetler Çapraz bağ yoğunlukları (Smith,1993)	7
Şekil 4.1. Bir reçete bulunan maddeler	13
Şekil 5.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Liu ve ark., 2021).....	22
Şekil 6.1. Laboratuvar tipi açık mil	28
Şekil 6.2. HF GK 1500 Laboratuvar ölçekli kauçuk mikseri.....	30
Şekil 6.3. Alpha 2000 RPA Kauçuk Proses Analiz Cihazı.....	31
Şekil 6.4. Vulkanizasyon Eğrisi.....	32
Şekil 6.5. Gibitre hidrolik pres	34
Şekil 6.6. Dijital sertlik ölçüm cihazı	35
Şekil 6.7. Yoğunluk ölçüm cihazı	35
Şekil 6.8. Zwick Roell Z010 Çekme Cihazı.....	37
Şekil 6.9. Metravib DMA +1000 Dinamik mekanik analiz cihazı	38
Şekil 6.10. Gibitre aşınma cihazı	39
Şekil 6.11. Aşınma analizi yapılan numunelerin test esnasındaki görüntüsü	39
Şekil 6.12. Perkin Elmer Termogravimetrik analiz cihazı	40
Şekil 6.13. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre Spectrum II	41
Şekil 7.1. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait çapraz bağ yoğunluk grafiği	43
Şekil 7.2. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait depolama grafiği.....	49
Şekil 7.3. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait DMA rijitlik modülü grafiği	51
Şekil 7.4. SBR/NR MMS karışımlarına ait TGA analiz diyagramı.....	53
Şekil 7.5. SBR/NR MMS karışımlarına ait FTIR analizi	54
Şekil 7.6. SBR/NR MMS karışımlarına ait DSC analizi	55
Şekil 7.7. SBR/NR MMS karışımlarına ait Tg analizleri.....	56

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 6.1. Nişasta bazlı biyopolimer katkıli karışım reçeteleri	29
Tablo 7.1. Sertlik ölçüm sonuç tablosu	42
Tablo 7.2. Yoğunluk sonuç tablosu.....	42
Tablo 7.3. Kauçuk Proses Analiz Sonuç Tablosu	43
Tablo 7.4. SBR/NR-SBR/NR MMS karışım kopma mukavemeti ve uzama değerleri	50
Tablo 7.5. SBR/NR-SBR/NR MMS karışımlarına ait DMA analiz sonuçları.....	51
Tablo 7.6. SBR/NR- SBR/NR MMS karışımlarına ait aşınma kaybı değerleri.....	52
Tablo 7.7. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait TGA sıcaklık değerleri	52



1. GİRİŞ

Kauçuk bazlı malzemeler, sahip oldukları üstün fiziksel, kimyasal ve teknolojik nitelikler sayesinde günümüzde pek çok uygulama alanında tercih edilen temel mühendislik malzemeleri arasında yer almaktadır (Vahapoğlu, 2007).

Elastomer grubuna giren kauçuk esaslı malzemeler, sahip oldukları özgün fiziksel ve kimyasal özellikler sayesinde otomotivden tekstile, gıda ve hayvancılıktan armatür ve inşaat sektörüne kadar pek çok endüstriyel alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu çok yönlü kullanım alanları, elastomerleri günümüz sanayisinde öne çıkan ve tercih edilen başlıca hammaddelerden biri konumuna getirmiştir (Soyubol, 2006).

Günümüzde plastik kullanımının artışı ve bunun yol açtığı çevresel sorunlar, endüstriyel malzeme üretiminde sürdürülebilirlik odaklı yaklaşımları ön plana çıkarmıştır. Bu doğrultuda, doğa dostu özellikleriyle öne çıkan biyopolimerler, hem akademik çevrelerin hem de sanayinin ilgisini çeken alternatif malzemeler arasında yer almaktadır. Doğal kaynaklardan elde edilebilen ve biyolojik olarak parçalanabilen bu polimerler, geleneksel petrol bazlı plastiklere çevresel açıdan üstün bir alternatif sunmaktadır.

Elastomerik yapıları sayesinde geniş bir uygulama alanına sahip olan kauçuk hamurlar, birçok endüstride kritik öneme sahiptir. . Bu nedenle, biyopolimerlerin kauçuk sistemlerine entegre edilmesi, hem çevresel etkilerin azaltılması hem de malzeme performansının iyileştirilmesi bakımından dikkate değer bir çözüm yolu olarak değerlendirilmektedir.

Kauçuk malzemeler; otomotiv, sağlık, inşaat, havacılık ve uzay teknolojileri gibi pek çok endüstriyel alanda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Ancak doğal formlarında kauçuklar, genellikle yetersiz mekanik özellikler sergilemektedir. Bu nedenle, karbon siyahı, silika ve kil gibi çeşitli dolgu maddeleriyle takviye edilerek performans gereksinimlerini karşılayacak seviyelere çıkarılmaları gerekmektedir. Günümüzde sadece mekanik dayanımın artırılması yeterli görülmemekte; aynı zamanda çevresel açıdan sürdürülebilir ve çok işlevli malzeme çözümleri geliştirilmesi de öncelikli hedefler arasında yer almaktadır. Bu kapsamda, hem fonksiyonel özellikler kazandıran hem de çevresel etkileri azaltmaya yönelik alternatif dolgu maddeleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı giderek artmaktadır.

Son yıllarda artan çevresel bilinç ve sürdürülebilir üretim yaklaşımları, fosil kaynaklı polimerlerin yerine geçebilecek yenilenebilir, doğa dostu malzemelere olan ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Bu doğrultuda, özellikle nişasta temelli biyopolimerler; biyolojik olarak parçalanabilir yapıları ve yenilenebilir kaynaklardan elde edilebilmeleri sayesinde dikkat çeken bir araştırma alanı hâline gelmiştir. Bu tür biyopolimerler, çevresel etkilerin en aza indirilmesi ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması açısından önemli avantajlar sağlamaktadır.

Kauçuk endüstrisinin geniş bir uygulama yelpazesinde yer alması, bu alanda kullanılan kauçuk bileşiklerinin performansını daha da kritik bir unsur hâline getirmektedir. Ancak, geleneksel kauçuk formülasyonlarında yer alan dolgu ve katkı maddelerinin büyük ölçüde petrol türevli olması, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli sınırlamalar ortaya koymaktadır. Bu çerçevede, nişasta bazlı biyopolimerlerin kauçuk bileşimlerinde alternatif katkı malzemesi olarak değerlendirilmesi, hem çevresel açıdan duyarlı hem de ekonomik açıdan uygulanabilir bir yaklaşım olarak dikkat çekmektedir.

Bu tez çalışmasının temel amacı, nişasta bazlı biyopolimer katkılı kauçuk hamur reçeteleri geliştirerek, bu katkıların kauçuk bileşiklerine sağladığı mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerin detaylı biçimde incelenmesidir. Elde edilen sonuçların, geleneksel kauçuk sistemleriyle kıyaslanması hedeflenmektedir. Ayrıca, biyopolimer katkısının hamur işlenebilirliği, mukavemet, elastikiyet ve çevresel dayanıklılık üzerindeki etkilerinin kapsamlı bir şekilde değerlendirilmesi planlanmaktadır.

Bu çalışmanın sonuçları, biyopolimerlerin kauçuk endüstrisindeki potansiyel kullanım alanlarına dair önemli veriler sunarak hem akademik literatüre katkı sağlamayı hem de sanayi uygulamalarına rehberlik etmeyi hedeflemektedir. Biyopolimer katkılı kauçuk bileşiklerinin geliştirilmesi, çevre dostu ve sürdürülebilir malzemelerin yaygınlaşmasına destek olurken, aynı zamanda gelecekteki malzeme bilimi ve mühendisliği çalışmaları için yol gösterici bir temel oluşturacaktır.

Bu tez çalışması kapsamında, nişasta bazlı biyopolimer katkılı kauçuk hamur reçetesi geliştirilerek, bu yeni malzemenin endüstriyel kauçuk sistemlerine sürdürülebilir bir alternatif sunma potansiyeli değerlendirilecektir. Çalışmanın temel amacı, biyopolimer katkısının kauçuk bileşiklerinin mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkilerini analiz etmektir.

Ayrıca bu katkının, kauçuk bileşiklerinin işlenebilirlik, dayanıklılık, elastikiyet ve çevresel performans gibi kritik parametrelerine olan etkileri de detaylı şekilde incelenecektir.

Nişasta bazlı biyopolimerler; biyolojik olarak parçalanabilen, yenilenebilir ve doğal kaynaklardan elde edilen polimerlerdir. Bu özellikleri sayesinde, sürdürülebilir malzeme çözümleri arayışında önemli bir alternatif olarak değerlendirilmektedirler. Çevre dostu yapıları, bu biyopolimerleri yalnızca kauçuk endüstrisinde değil, aynı zamanda geniş bir uygulama yelpazesinde tercih edilebilir hâle getirmektedir. Bu çalışma, biyopolimerlerin kauçuk sistemlerine entegrasyonu konusundaki literatürdeki boşluğu doldurarak, gelecekteki bilimsel ve teknolojik çalışmalara katkı sağlamayı amaçlamaktadır.

Nişasta bazlı biyopolimerler, çevresel sürdürülebilirlik ve yenilenebilirlik açısından birçok önemli fayda sunan malzemeler arasında yer almaktadır. Bu materyallerin tercih edilmesini destekleyen başlıca nedenler şunlardır:

1. Çevresel Sürdürülebilirlik

Nişasta bazlı biyopolimerler, biyolojik olarak ayrışabilme yetenekleri sayesinde doğada mikroorganizmalar tarafından hızla çözünür. Bu özellik, geleneksel plastiklerin yol açtığı uzun süreli çevresel kirliliği azaltarak ekosistem üzerindeki baskıyı hafifletmektedir.

2. Yenilenebilir Kaynak Kullanımı

Nişasta; mısır, patates, buğday gibi çeşitli tarımsal ürünlerden elde edilmekte olup, fosil yakıtların yerine geçebilecek yenilenebilir bir kaynaktır. Bu durum, fosil yakıtlara bağımlılığı azaltarak sürdürülebilir üretim modellerine katkı sağlamaktadır. Ayrıca, nişasta üretiminde kullanılan bitkiler fotosentez yoluyla atmosferden karbondioksit alarak karbon döngüsüne olumlu etki yapmakta ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasına destek vermektedir.

3. Düşük Karbon Ayak İzi

Nişasta bazlı biyopolimerlerin üretim süreçleri, petrol bazlı plastiklere kıyasla genellikle daha az enerji tüketmekte ve daha düşük karbon salımı ile gerçekleşmektedir.

4. Sağlık ve Güvenlik

Bu biyopolimerler toksik olmayan ve biyouyumlu yapıları ile öne çıkar. Ayrıca, üretimlerinde kullanılan kimyasal katkı maddelerinin sınırlı olması, hem çalışan sağlığı hem de çevresel güvenlik açısından olumlu sonuçlar doğurmaktadır.

5. Ekonomik Katkılar

Nışasta bazlı biyopolimerlerin üretimi, tarım sektörünün desteklenmesini sağlayarak kırsal kalkınmaya katkıda bulunmaktadır. Ayrıca, biyobozunur olmaları sebebiyle kullanım ömürlerinin sonunda kompostlanabilir veya geri dönüştürülebilir yapıları, atık yönetimi maliyetlerini azaltma potansiyeline sahiptir.

6. Fonksiyonel zellikler ve İşlenebilirlik

Bu polimerler, farklı plastikleştiriciler ve katkı maddeleri ile modifiye edilerek çeşitli uygulama alanlarına uyarlanabilmektedir. Böylece mekanik ve termal performansları geliştirilebilmektedir.

7. Tüketiciler Eğilimleri ve Yasal Uyum

Artan evre bilinci, tüketicilerin biyobozunur ve sürdürülebilir ürünlere yönelimini güçlendirmektedir. Nışasta bazlı biyopolimerler, bu talepleri karşılayarak pazarda rekabet avantajı sağlamaktadır.

8. Araştırma ve İnovasyon Potansiyeli

Nışasta bazlı biyopolimerlerin özelliklerini geliştirmeye yönelik bilimsel çalışmalar; malzeme bilimi, polimer teknolojisi ve evre mühendisliği gibi alanlarda yeni inovasyonların nn açmaktadır. Performans iyileştirmesine yönelik araştırmalar, evre dostu ve ileri teknolojiye sahip malzemelerin geliştirilmesinde kritik rol oynamaktadır.

2. POLİMER MALZEMELERİN TEMEL ÖZELLİKLERİ

Polimerler, modern yaşamın hemen her alanında yer alan, birçok ürünün temel bileşenlerini oluşturan makromoleküllerdir. Doğal kaynaklı polimerler arasında selüloz, yün ve ipek gibi biyolojik kökenli örnekler bulunurken; teflon, naylon ve sentetik kauçuk gibi yapay olarak sentezlenen birçok sentetik polimer de endüstriyel üretimde yaygın biçimde kullanılmaktadır. Bu çeşitlilik, polimer kimyasının önemini artırmakta ve bu alandaki bilimsel çalışmaları farklı disiplinlerde öne çıkarmaktadır. Nitekim polimerler; ev eşyalarından uzay teknolojilerine, elektronikten otomotiv sektörüne, sağlık hizmetlerinden tekstil endüstrisine kadar geniş bir uygulama alanı sunmakta ve bu alanların gelişiminde belirleyici rol oynamaktadır.

Polimer teknolojisinin bilimsel temelleri, 1920 yılında Hermann Staudinger'in geliştirdiği ve "küçük moleküllerin birbirine kovalent bağlarla bağlanarak yüksek molekül ağırlıklı yapılar (makromoleküller) oluşturduğu" yönündeki öncü teorisiyle atılmıştır. Bu yaklaşım, dönemin moleküler yapı anlayışına radikal bir bakış açısı kazandırmış; polimer biliminin ayrı ve sistematik bir disiplin olarak ortaya çıkmasını sağlamıştır. Staudinger'in bu çığır açıcı katkıları, kendisine 1953 yılında Nobel Kimya Ödülü'nü kazandırmış ve onu modern polimer kimyasının kurucularından biri olarak bilim tarihine geçirmiştir.

Polimerler, monomer adı verilen küçük yapı taşlarının kovalent bağlarla birbirine bağlanmasıyla oluşan yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerdir. Bu makromoleküller; kimyasal yapılarına, kaynaklarına (doğal veya sentetik oluşlarına) ve fiziksel özelliklerine göre çeşitli sınıflandırmalara tabi tutulabilmektedir (Savran, 2001).

Polimer" terimi, kökenini Yunanca'dan almakta olup; "çok" anlamına gelen *poly* ile "birim" ya da "parça" anlamındaki *meros* kelimelerinin birleşiminden türetilmiştir (Köroğlu, 2006). Polimerler, "mer" adı verilen basit yapı taşlarının art arda kovalent bağlarla birleşmesi sonucu meydana gelen, yüksek moleküler ağırlığa sahip karmaşık makromoleküllerdir (Marşoğlu, 1986).

Polimerler, "monomer" olarak bilinen düşük molekül ağırlıklı moleküllerin kovalent bağlarla birbirine eklenmesiyle oluşan uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı yapılardır. Bu makromoleküller hem doğada kendiliğinden bulunabilmekte hem de laboratuvar koşullarında sentetik yöntemlerle üretilabilmektedir.

Elastomerler, polimer türleri arasında yer alan ve oda sıcaklığında uygulanan gerilme etkisiyle uzunlukları en az iki katına çıkabilen, yük ortadan kalktığında ise orijinal boyutlarına dönebilen, düşük elastik modüllü malzemelerdir. Bu özelliklerini, genellikle belirli oranlarda gerçekleştirilen çapraz bağlama işlemiyle elde edilen kauçuk esaslı yapılar sayesinde kazanırlar. Çapraz bağ yapıları sayesinde elastomerler, yüksek sıcaklıklarda viskoz akış özelliği göstermeyip, düşük sıcaklıklarda ise camsı ve sert bir davranış profili sergileyebilirler (Science and Technology of Rubber, 2005).

Kauçuklar, polimer sınıfında yer alan makromoleküler yapılar olup elastomerlerin temel bileşenleri arasında yer alır. Uygun koşullarda gerçekleştirilen çapraz bağlama işlemi sonucunda kauçuklar, elastomerik ağ yapısı kazanarak yüksek elastikiyet, şekil hafızası ve dayanım gibi gelişmiş mekanik özellikler sergileyebilmektedir.

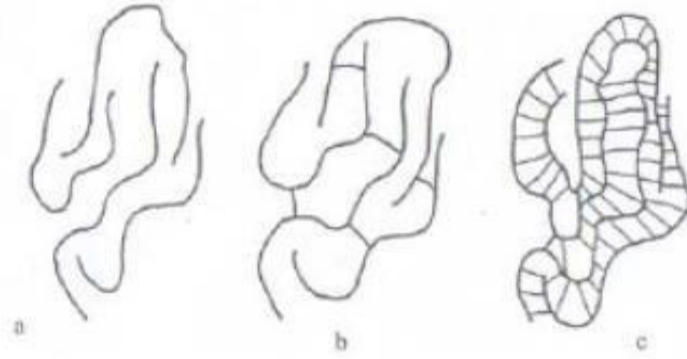
Kauçuklar, yüksek moleküler ağırlığa sahip olmaları nedeniyle makromoleküller grubuna dâhil edilen önemli polimer yapılar arasında yer alır. Özellikle esneklikleri ve şekil değişimi sonrasında orijinal formuna dönebilme yetenekleri sayesinde elastomerik malzemelerin temel yapı taşlarını oluştururlar.

Elastomerler, çoğunlukla kauçuk esaslı malzemelerin belirli oranlarda çapraz bağlanmasıyla elde edilen, üç boyutlu ağ yapısına sahip polimer sistemleridir. Bu ağ yapısı, elastomerlere dış kuvvet etkisiyle şekil değiştirme ve yük ortadan kalktığında orijinal formuna geri dönme yetisi kazandırarak, yüksek elastikiyet özelliklerini ortaya koyar.

Bir polimerin elastomer olarak sınıflandırılabilmesi için aşağıdaki temel özelliklere sahip olması beklenir:

- Yüksek molekül ağırlığı,
- Zincirler arası zayıf çekim kuvvetleri,
- Düzensiz (amorf) zincir yapısı,
- Çapraz bağ oluşturabilme yeteneği.

Bu kriterler, elastomerlerin mekanik performansını, esnekliğini ve termal davranışını doğrudan etkileyen yapısal niteliklerdir.



Şekil 2.1. (a) Termoplastikler, (b) Elastomerler, (c) Termosetler Çapraz bağ yoğunlukları (Smith, 1993)

Polimerlerin elastik özellik gösterebilmesi için, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olmaları ve amorf yapıda bulunmaları gereklidir. Bu tür yapılar, elastik deformasyon altında zincir hareketliliğini mümkün kılar. Polimer zincirleri arasındaki sınırlı sayıda çapraz bağ ise, tersinir elastik davranışın oluşmasını sağlayarak malzemenin şekil değişimi sonrası orijinal formuna dönmesini mümkün kılar. Ancak, zincirler arası kuvvetli etkileşimler veya yapının fazla sertliği, elastikiyetin kısıtlanmasına ve deformasyon kabiliyetinin azalmasına neden olur. Elastomerler, düşük çapraz bağ yoğunlukları sayesinde, yüksek sıcaklıklarda erime ya da akma eğilimi göstermeyen ve bu yönüyle termoplastik davranış sergilemeyen özel polimer sınıfları arasında yer alırlar (Kauçuk Derneği Yayınları).

3. KAUÇUK MALZEMELERE GENEL BAKIŞ

Kauçuğa dair en eski kayıtlardan biri, 1493 yılında Kristof Kolomb'un Amerika kıtasını keşif gezisi sırasında ortaya çıkmıştır. Kolomb'un Haiti Adası ziyareti esnasında, yerli halkın ağaçlardan elde ettikleri esnek yapılı reçineleri çeşitli amaçlarda kullandığı, özellikle top yapımı ve giysi üretiminde bu doğal materyallere başvurdukları rapor edilmiştir. Yerliler tarafından "Caa-O-chu" olarak adlandırılan ve "ağlayan ağaç" anlamını taşıyan bu bitki, günümüzde Hevea brasiliensis ismiyle tanınmakta olup, gövdesinden sızan süt benzeri lateks sıvısı elastik kauçuk ürünlerinin ana hammaddesini oluşturmaktadır (Erman et al., 2013).

1876 yılında, Hevea brasiliensis ağacından elde edilen gelişmeler sonucunda, Brezilya kökenli kauçuk tohumları İngiltere'ye getirilmiş ve burada başarılı bir şekilde yetiştirilmiştir. Bu gelişmelerin ardından, Asya kıtasında özellikle Malezya ve Seylan (günümüzde Sri Lanka) bölgelerinde kauçuk üretimi başlamış ve zaman içinde yaygınlaşmıştır. Günümüzde doğal kauçuk üretimi sadece Brezilya ile sınırlı kalmayıp Malezya, Endonezya, Tayland, Nijerya, Demokratik Kongo Cumhuriyeti (eski adıyla Zaire), Liberya, Güney Hindistan, Sri Lanka ve Filipinler gibi birçok ülkede yoğun bir şekilde gerçekleştirilmektedir.

Kauçuk teknolojisi, tarih boyunca birçok kritik aşamadan geçerek gelişmiş ve bu süreçler, kauçuğun endüstriyel uygulamalara entegrasyonunu sağlamanın yanı sıra günümüz polimer teknolojisinin temelini oluşturmuştur:

- 1751 yılında kauçuğun teknik amaçlarla ilk defa kullanımı gerçekleşmiştir.
- 1803 senesinde, Paris'te dünya'daki ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur.
- 1839 yılında Charles Goodyear tarafından vulkanizasyon keşfi, kauçuğun mekanik özelliklerini büyük ölçüde iyileştirerek endüstriyel kullanımını genişletmiştir.
- 1888 yılında John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.
- 1909 yılında Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk harmanlanmış ve bu buluş için dünya çapında ilk patent alınmıştır.

- 1912 yılında Almanya'da tamamen sentetik kauçuktan imal edilmiş ilk otomobil lastiği geliştirilmiştir.
- 1916 yılında aylık 150 ton potansiyele sahip ilk sentetik kauçuk üretim tesisi faaliyete geçmiştir.
- 1929 yılında Hermann Staudinger, bütadien monomerinden SBR (Stiren-Bütadien Kauçuğu) ve NBR (Akrilonitril-Bütadien Kauçuğu) elde etmiş; bu keşif, sentetik elastomer kimyasının temellerini atmıştır.
- 1937 yılında SBR ve NBR türü sentetik kauçukların sanayi ölçeğinde üretimine başlanmış; aynı sene Amerikalı kimyagerler Sparks ve Thomas, Butil kauçuğu (IIR) sentezlemiştir.
- 1963 yılında ise EPDM (Etilen-Propen-Dien Monomer) kauçuğu ticari olarak üretilmeye başlanmış ve çeşitli sanayi alanlarında kapsamlı kullanım alanı bulmuştur (Savran, 2001).

Kauçuk ve kauçuk bazlı kompozitler üzerine gerçekleştirilen araştırmalar, özellikle kimyasal katkı maddeleri ile karışım bileşenleri bakımından zaman içerisinde kayda değer ilerlemeler kaydetmiştir. Bu ilerlemeler sayesinde, kauçuk teknolojisi günümüzde sürekli bir gelişim süreci içinde olup, bilimsel çalışmalar için hâlâ önemli ve güncel bir araştırma alanı olma özelliğini sürdürmektedir.

Kauçuklar, yapılarında henüz çapraz bağlar içermeyen fakat vulkanizasyon süreci ile bu bağları oluşturma potansiyeline sahip polimerlerdir. Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapısında kalıcı değişiklikler yaratarak (çapraz bağların oluşmasıyla) malzemeye elastik özellikler kazandıran bir işlemdir. Bu işlem sonucunda kauçuk, yüksek sıcaklık ve şekil değiştirme koşullarında koyu, yarı sıvı kıvamda işlenebilir hale gelir. Vulkanizasyon tamamlandığında ise, kauçuk dayanıklı ve elastik yapısını koruyan stabil bir form kazanır.

Vulkanizasyon öncesinde çapraz bağ içermeyen yani ham kauçuklar, yumuşak ve yapışkan bir yapıya sahiptir. Bu malzemeler düşük mekanik dayanım gösterir, yüksek oranda kalıcı şekil değişikliklerine uğrar, çözünürlükleri yüksektir ve termoplastik karakteristikler taşır. Öte yandan, çapraz bağlanma süreciyle vulkanize edilen kauçuklar ise daha sert ve yapışkan olmayan bir yapıya dönüşür. Bu tür kauçuklar yüksek dayanıklılık sergiler, kalıcı deformasyonları düşüktür, çözünürlüğü

azalır veya tamamen ortadan kalkar, ısıya karşı daha dirençli olur ve elastikiyetleri belirgin şekilde artar.

Kauçuğun vulkanizasyon yoluyla çapraz bağ oluşturabilmesi için, öncelikle vulkanize olmaya uygun bir kauçuk karışımı hazırlanır. Daha sonra, belirlenen sıcaklık, basınç ve zaman parametreleri altında vulkanizasyon işlemi uygulanarak çapraz bağların oluşumu sağlanır.

3.1. Doğal Kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, *Hevea brasiliensis* türüne ait kauçuk ağacından elde edilen lateks adlı süt benzeri sıvıdan üretilir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bıçaklarla çizilmesiyle dışarıya sızar ve uygun toplama kaplarında biriktirilir. Bu işlem sonrasında, ağaç normal şartlarda yaklaşık dört saat boyunca lateks salgılamaya devam eder. Toplanan lateksin akışkanlığını korumak için içerisine koruyucu ajanlar ilave edilir. Toplanan lateksin yaklaşık %80'i bu şekilde doğrudan elde edilirken, geriye kalan %20'lik kısım ise çizim işleminden sonra bir süre ağaçtan doğal yolla sızar, bu süreçte pıhtılaşarak katılaşır.

Doğal kauçuk, yapısal olarak polar olmayan bir karaktere sahiptir. Bu özellik, özellikle kendisi gibi polar olmayan diğer sentetik kauçuklarla, örneğin stiren-bütadien kauçuğu (SBR) ve bütilen kauçuğu (BR) ile yüksek oranda karıştırılabilmesine olanak tanımaktadır. Söz konusu sentetik kauçukların doğal kauçukla birlikte kullanımı, özellikle ısı dayanımı ve düşük sıcaklık koşullarındaki performans açısından olumlu katkılar sağlamaktadır. Ancak bu karışım işleminin, doğal kauçuğun mastikasyon yöntemiyle işlenip yumuşatılmasının ardından gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

Doğal kauçuğun yüksek oranda doymamış yapısı, çevresel faktörlere karşı duyarlılığını artırmaktadır. Bu nedenle, malzemenin yaşlanma direncini güçlendirmek amacıyla çeşitli koruyucu katkı maddelerinin kullanılması zorunludur. Bu koruyucular, özellikle ısı, ozon, oksidasyon ve çatlak oluşumu gibi yaşlandırıcı etkiler karşısında koruma sağlayacak şekilde seçilmelidir. Koruyucuların etkinliği, moleküler ağırlıklarına bağlıdır. Düşük molekül ağırlığına sahip koruyucular, yüksek hareket kabiliyetleri sayesinde yüzeye kolayca ulaşarak etkili koruma sunabilirler. Buna karşılık, yüksek moleküler ağırlığa sahip koruyucular ise hareketliliklerinin sınırlı olması nedeniyle yüzeye erişimde zorlanır ve ozonla doğrudan etkileşimde bulunamazlar.

Bununla birlikte, bu tür koruyucuların daha düşük uçuculuk değerine sahip olmaları, özellikle yüksek sıcaklık koşullarında daha iyi stabilite sağlamalarına imkan tanımaktadır (Savran, 2002).

3.2. Stiren Bütadien Kauçuk (SBR)

1929 yılında kimyagerler E. Tchunkur ve A. Bock tarafından %75 bütadien ve %25 stiren oranıyla hazırlanan bir karışım sayesinde, doğal kauçuğa benzer özelliklere sahip ilk sentetik kauçuklardan biri geliştirilmiştir. Bu gelişme, sentetik kauçuk alanındaki önemli dönüm noktalarından biri olarak kabul edilmektedir. İkinci Dünya Savaşı sırasında doğal kauçuğa olan talebin hızla artması ve mevcut üretim kapasitesinin bu talebi karşılayamaması, sentetik kauçuk araştırmalarının yoğunlaşmasına yol açmıştır. Bu dönemde geliştirilen stiren-bütadien kauçuk (SBR), bütadien bazlı diğer kauçuklara kıyasla daha kolay işlenebilirliği ve vulkanize edilmiş halde üstün mekanik özellikler göstermesi nedeniyle endüstride yaygınlaşmıştır.

Stiren-bütadien kauçuğu (SBR), birçok endüstri alanında doğal kauçuğa alternatif olarak kullanılabilen önemli bir sentetik kauçuk türüdür. SBR bazlı karışımlar, doğal kauçuk içeren formülasyonlara göre daha hızlı ve pratik bir işleme imkânı tanır. Özellikle ekstrüzyon işlemlerinde sağladığı yüksek işlenebilirlik sayesinde, üretim sürecinde verimlilik artışı sağlamaktadır.

Doğal kauçuk elastikiyet açısından genellikle daha üstün performans sunarken, yaşlanma direnci, ısı dayanımı ve aşınma mukavemeti gibi özelliklerde stiren-bütadien kauçuğu (SBR) daha avantajlıdır. Ayrıca, SBR kauçuklar polar olmayan çözücülere, bazlara, seyreltik asitlere ve çeşitli sıvılara karşı direnç gösterirler; ancak yakıt ve yağ gibi hidrokarbon bazlı maddelere karşı dayanımları sınırlıdır.

SBR'nin bu avantajları, özellikle otomotiv sektöründe geniş çapta kullanımını sağlamıştır. Günümüzde SBR kauçuklar, başta otomobil lastikleri olmak üzere pek çok teknik kauçuk ürününün üretiminde yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Stiren-bütadien kauçuğu (SBR), birçok endüstri alanında doğal kauçuğun alternatifini oluşturabilecek sentetik bir kauçuk türüdür. SBR bazlı karışımlar, doğal kauçuk içeren karışımlara göre daha hızlı ve daha pratik bir şekilde işlenebilmektedir. Özellikle ekstrüzyon işlemlerinde sağladığı yüksek işlenebilirlik, üretim sürecinin verimliliğini önemli ölçüde artırmaktadır.

Her ne kadar doğal kauçuk, elastikiyet açısından daha üstün bir performans sergilese de; yaşlanma direnci, ısıya dayanıklılık ve aşınma dayanımı gibi özellikler açısından SBR daha avantajlıdır.

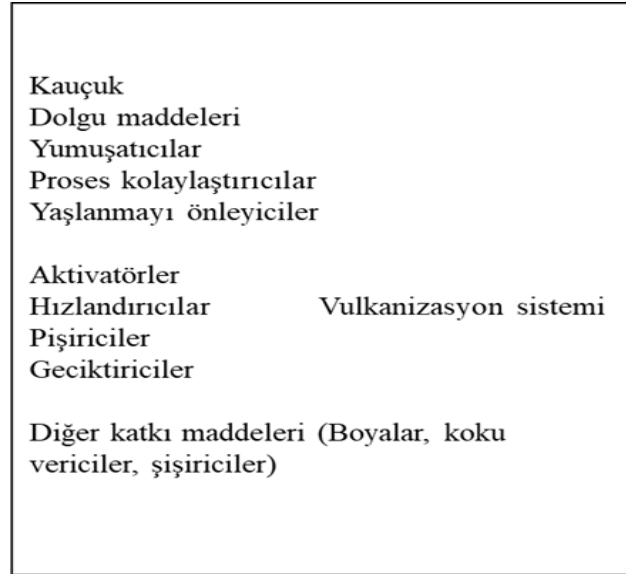


4. ELASTOMER KARIŞIM SİSTEMLERİ

Kauçuk karışımı, temel bileşen olarak kauçuğun yanı sıra çeşitli ham maddeler ve katkı malzemeleri içeren, vulkanizasyona uygun formda hazırlanan bir sistemdir. Karışımın bileşimi, nihai ürünün kullanılacağı ortamda karşılaşılabilecek sıcaklık, mekanik yükler ve titreşim gibi dış etkenler dikkate alınarak belirlenir. Bu nedenle, karışım formülasyonu uygulama alanına özel gereklilikler doğrultusunda tasarlanır.

Hazırlanan kauçuk karışımlarının proses edilebilirliği, yani uygulandığı üretim sürecine ve kullanılan ekipmanlara uygunluğu, hem üretim verimliliği hem de elde edilecek ürünün fiziksel ve mekanik özellikleri açısından kritik öneme sahiptir. Bu aşamada karışımın işlenebilirliğini artırmak ve üretim sürecini kolaylaştırmak amacıyla çeşitli proses yardımcıları ve uygun yağlayıcılar kullanılabilir.

Karışım formülasyonları, nihai üründen beklenen özellikler doğrultusunda uygun kauçuk türü ve katkı malzemelerinin belirli oranlarda bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Bu oranlara dayalı sistematik, “reçete” ya da “formül” olarak adlandırılmaktadır. Kauçuk teknolojisinde bu reçetelerdeki oranlar, temel bileşen olan kauçuğun ağırlıkça 100 birim (baz polimer) kabul edilmesi esasına dayanır ve bu ölçüm birimi literatürde **PHR** (*per hundred rubber*) olarak ifade edilmektedir.



Şekil 4.1. Bir reçete bulunan maddeler

4.1. Dolgu Malzemeleri

Kauçuk karışımlarında, işlenebilirlik özelliklerini iyileştirmek, istenilen renk tonlarını elde etmek ve ekonomik açıdan daha uygun formülasyonlar oluşturmak

amacıyla çeşitli dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Bu dolgu maddeleri, genellikle kuru toz formunda ve çok küçük tane boyutuna sahip inorganik malzemelerdir. Fonksiyonlarına göre, "güçlendirici ajan" (*reinforcing agent*) ya da doğrudan "dolgu maddesi" (*filler*) olarak sınıflandırılabilirler.

Güçlendirici dolgu maddeleri, kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirerek dayanıklılık, aşınma direnci ve elastikiyet gibi performans unsurlarını yükseltir. Öte yandan, daha çok hacim artırıcı veya maliyet azaltıcı işlev gören dolgu tipleri, formülasyonun ekonomik olmasını sağlarken bazı üretim süreçlerinde işleme kolaylığı da sağlamaktadır.

Dolgu maddeleri genellikle iki ana grupta incelenir:

- Siyah dolgular: Özellikle karbon siyahları bu grupta yer alır ve kuvvetlendirici etkileriyle öne çıkar.
- Beyaz dolgular: Kalsiyum karbonat, silika, talk ve çinko oksit gibi maddeler bu sınıfa girer ve genellikle yardımcı işlevler üstlenirler.

Bu dolgu maddeleri, kauçuk mekanizması üzerindeki sonuçlarına göre üç ayrı bölümde sınıflandırılabilir (Savran, 2001) :

1. Aktif dolgu maddeleri
2. Yarı aktif dolgu maddeleri
3. İnaktif dolgu maddeleri

Dolgu maddelerinin kauçuğun mekanik özelliklerine etkisinde, partikül boyutu kritik bir rol oynar. Daha ince taneli dolgular, geniş özgül yüzey alanları sayesinde kauçuk matrisiyle daha yoğun temas sağlar ve böylece güçlendirme performansını yükseltir (Edge et al., 1999).

Elastomer sistemlerine dolgu maddelerinin eklenmesiyle birlikte, dolgu ile kauçuk matrisi arasında çeşitli fiziksel ve kimyasal etkileşimler meydana gelir. Bu etkileşimlerin etkinliği, dolgu maddesinin yüzey enerjisinin kauçuk matrisiyle uyumlu (eşit veya daha yüksek) olması ile doğrudan ilişkilidir.

Dolgu ve kauçuk arasındaki ara yüzeyde, London dispersiyon kuvvetleri, hidrojen bağları ve Lewis asit-baz etkileşimleri gibi farklı moleküler bağlar aracılığıyla

adsorpsiyon gerçekleşir ve dolgu partikülleri kauçuk matrisi ile güçlü şekilde bağlanır (Park et al., 2005).

4.2. Yumuşatıcılar

Kauçuk endüstrisinde, dolgu maddelerinden sonra en yaygın kullanılan katkı malzemeleri yumuşatıcılardır. Bu maddeler, karışım sürecinde çeşitli avantajlar sağlamaları nedeniyle önemli bir yere sahiptir. Özellikle işlem kolaylığı sağlamaları, yumuşatıcıların karışım teknolojisindeki temel işlevlerinden biridir.

Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerinin yüzeylerini ıslatarak karıştırma sırasında oluşan mekanik sürtünmeyi azaltır; bu sayede hem karışım ekipmanlarının mekanik aşınması sınırlanır hem de karıştırma süreci daha verimli hâle gelir. Karışımın viskozitesinin düşürülmesi yoluyla, gerekli karışma enerjisi azaltılmış olur ve enerji tasarrufu sağlanır. Ayrıca, dolgu maddeleri ve kimyasal katkıların homojen biçimde dağılmasını kolaylaştırarak daha dengeli bir karışım elde edilmesine katkıda bulunurlar.

Yumuşatıcılar, karışım sürecinde meydana gelen ısıyı düşürerek erken vulkanizasyon riskini azaltmada etkili rol oynar. Özellikle yüksek miktarda dolgu maddesi içeren reçetelerde, formülasyonun maliyetini düşürme açısından da katkı sağlarlar. Ayrıca bu katkı malzemeleri, karışımın fiziksel özelliklerini doğrudan etkileyerek; sertlik, uzama oranı, elastikiyet ve düşük sıcaklıktaki performans gibi temel parametrelerde değişimlere yol açabilir (Savran, 2001).

Yumuşatıcılar, kimyasal yapıları itibarıyla organik bileşikler sınıfında yer almakta olup, polimer sistemlerine işlenebilirliği ve esnekliği artırmak amacıyla ilave edilirler. Bu katkı maddeleri, özellikle düşük sıcaklık koşullarında polimerin uzama ve esneme kapasitesini yükselterek performansını iyileştirir. Aynı zamanda camsı geçiş sıcaklığının (T_g) düşürülmesine katkıda bulunarak zincir segmentlerinin hareketliliğini artırır (Dasgupta et al., 2007).

4.3. Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuk üretiminde, hammaddenin depolanmasından nihai ürünün oluşumuna kadar geçen süreçte çeşitli teknik sorunlarla karşılaşılabilir. Bu sorunların giderilmesi ve üretim hatlarının daha etkin çalışabilmesi amacıyla, "proses yardımcıları" olarak bilinen özel katkı bileşenleri geliştirilmiştir. İşlevsel olarak yumuşatıcılarla benzer özellikler taşıyalar da, proses yardımcıları genellikle karışım sistemine çok düşük

oranlarda katılır ve kauçuğun son fiziksel özellikleri üzerinde sınırlı etkileri bulunur. Bu yönleriyle yumuşatıcılardan ayrılmaktadırlar.

Proses yardımcı maddeleri, amaçlarına göre aşağıdaki maddeler altında sınıflandırılabilir:

- Dağıtıcılar
- Akışkanlık artırıcı katkıları
- Mastikasyon yardımcıları (peptizerler)
- Yapışkanlık düzenleyiciler
- Homojenleştiriciler
- Kauçuğa bağlı kimyasallar
- Kalıp ayırıcılar
- Özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar

Üretim zincirinin farklı basamaklarında görev alan bu katkı maddeleri, süreçlerin daha kontrollü ilerlemesine katkı sunar. Özellikle hammadde hazırlık safhasında kullanılan bazı kimyasal katkıları, toz formundaki bileşenlerin daha hassas tartılmasını kolaylaştırır, karışıma daha dengeli bir şekilde yayılmalarını sağlar ve tozlanmayı minimize eder. Bu sayede, malzeme dağılımında karşılaşılabilecek olası dengesizlikler önlenmiş olur.

Karıştırma aşamasında, işlem verimliliğini artırmak ve karışım kalitesini iyileştirmek amacıyla çeşitli proses destekleyici katkıları devreye girmektedir. Bu katkıların temel amaçları arasında; karışımın viskozitesini azaltmak, bileşenlerin dengeli biçimde dağılmasını sağlamak, yüzeyde yapışmayı engellemek, farklı yapıda polimerlerin birbiriyle uyumunu artırmak, işlem süresini kısaltmak ve enerji ihtiyacını düşürmek yer alır. Bu kapsamda; dağıtıcılar, yağlayıcılar, peptizerler ve homojenleştiriciler gibi katkıları sıklıkla kullanılmakta, böylece hem karışım sıcaklığının daha stabil kalması hem de mikser ekipmanlarında istenmeyen yapışmaların önüne geçilmesi mümkün olmaktadır. Aynı zamanda, prosesin homojenliğinin artması ve üretim giderlerinin azaltılması gibi ek kazanımlar da sağlanmaktadır.

Ekstrüzyon ve kalenderleme gibi şekillendirme basamaklarında, ürünün kalıptan sorunsuz şekilde çıkması, malzeme akışkanlığının optimize edilmesi, boyutsal kararlılığın korunması ve yüzey kalitesinin iyileştirilmesi hedeflenmektedir. Bu amaçla; kaydırıcılar, kalıp ayırıcılar ve yapışkanlık düzenleyici katkıları kullanılarak kenar çökmesi, yüzeyde oluşabilecek hatalar, kalıp çıkışında şişme ya da ürünün kalıpta sıkışması gibi olası sorunlar en aza indirilmektedir. Böylelikle üretim süreci daha kontrollü hâle gelirken, ürün kalitesinde süreklilik sağlanmaktadır.

4.4. Vulkanizasyon

Kauçuk malzemelerin plastik yapıdan elastik davranış gösteren bir forma geçişini sağlayan işlem; pişirme, kürlleme, çapraz bağ oluşturma veya vulkanizasyon gibi terimlerle ifade edilmektedir. Bu dönüşüm, kauçuk karışımının belirli sıcaklık ve basınç altında enerjiye maruz bırakılması sonucunda gerçekleşir. Uygulanan bu işlemle birlikte, başlangıçta termoplastik özellik sergileyen malzeme, elastomerik karakter kazanarak son kullanım performansı açısından istenen mekanik özellikleri elde eder (Savran, 2001).

Elastomerler, uygulanan dış kuvvetler sonucunda şekil değişikliğine uğrayabilen ve bu kuvvet ortadan kalktığında orijinal formlarına dönebilen polimer malzemelerdir. Bu özel davranış biçimi, "elastikiyet" terimiyle tanımlanır. Kauçuk bazlı malzemelerin elastik özellikleri, moleküler düzeyde bulunan üç boyutlu ağ yapılarındaki zincir yoğunluğuna bağlıdır. Bu ağ yapıları içindeki zincir miktarı, esas olarak çapraz bağ sayısına göre artış gösterir ve bu durum, elastomerin deformasyona karşı gösterdiği mekanik direncin temel belirleyicisi olarak kabul edilir (Orza, 2008).

Günümüzde, farklı kimyasal yapıya sahip çok sayıda elastomerin ticari olarak kullanıma sunulması, kürlleme (vulkanizasyon) sistemlerinde de çeşitliliğe yol açmıştır. Elastomerlerin çapraz bağlanmasını sağlamak amacıyla farklı kürlleme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında kükürt, organik peroksitler, fenolik reçineler ve metal oksitler gibi kür ajanları öne çıkmaktadır. Seçilen vulkanizasyon sistemine bağlı olarak elde edilen çapraz bağ yoğunluğu ve yapısal bütünlük değişmekte; bu da nihai ürünün mekanik ve termal özellikleri üzerinde belirleyici rol oynamaktadır.

Vulkanizasyonun etkinliği, yalnızca kullanılan kürlleme maddesine değil, aynı zamanda kauçuk matrisinin kimyasal yapısına, sahip olduğu fonksiyonel gruplara ve

polimer tipine de bağılıdır. Bu nedenle, çapraz baę oluşunun verimli gerçekleşmesi için bu faktörlerin tümü titizlikle değerlendirilmelidir. Günümüzde kauçuk sektöründe, teknik performansları ve yaygın erişilebilirlikleri sebebiyle kükürt ve peroksit bazlı vulkanizasyon teknikleri en çok tercih edilen yöntemler arasında bulunmaktadır (Kruželák et al., 2016).



5. NİŞASTA BAZLI BİYOPOLİMER

Nişasta bazlı biyopolimerler, yenilenebilir doğal kaynaklardan üretilen ve biyobozunur özellikleri sayesinde çevresel sürdürülebilirliğe önemli katkılar sunan polimer türleridir. Mısır, patates, buğday ve manyok gibi tarım ürünlerinden elde edilen nişasta, doğada yaygın şekilde bulunan ve biyolojik olarak kolayca ayrışabilen bir polisakkarit olarak öne çıkar. Bu nitelikleri, nişastayı biyoplastik üretiminde tercih edilen temel ham maddelerden biri yapmaktadır.

Nişasta, doğada en yaygın bulunan polisakkaritlerden biridir (Ivankovic et al., 2017). Bu bileşik, genellikle tarımı yaygın olan pirinç, patates, buğday ve mısır gibi bitkisel kaynaklardan elde edilir. Nişasta, sadece ekmek ve kek gibi unlu mamullerde temel bileşen olarak kullanılmakla kalmaz; aynı zamanda pek çok gıda ürününde farklı fonksiyonlara sahip katkı maddesi olarak da görev yapmaktadır.

Nişasta bazlı biyopolimerlerin geliştirilmesinde önemli bir sentetik bileşen olarak polibütilen tereftalat (PBT) kullanılmaktadır. PBT, termoplastik polyesterler sınıfına ait bir polimer olup; tereftalik asit (TPA) veya dimetil tereftalat (DMT) ile 1,4-bütandiol (BDO) monomerlerinin polikondensasyon tepkimesi sonucu sentezlenir. Kimyasal formülü $(C_{12}H_{12}O_4)_n$ olan PBT, yapısal olarak polietilen tereftalat (PET) ile benzerlik gösterse de, monomer bileşenleri açısından farklılık taşımaktadır. Bu farklılık, PBT'nin kristalizasyon hızı, ısı kararlılığı ve mekanik dayanıklılığı gibi özelliklerinde PET'e göre farklı performanslar ortaya koymasına neden olmaktadır. PBT'nin nişasta bazlı biyopolimer matrislerde kullanımı, özellikle malzemenin işlenebilirliği, dayanıklılığı ve uygulama alanlarındaki çeşitliliğini artırmak açısından önem arz etmektedir.

Nişasta, kimyasal yapısı gereği film oluşturabilme kapasitesine sahip doğal bir polisakkarittir. Bu yetenek sayesinde laboratuvar ortamında hem yenilebilir hem de yenilemeyen nişasta bazlı filmler başarılı bir şekilde üretilebilmektedir (Jimenez et al., 2012).

Polimer matrisi açısından bakıldığında, nişasta yüksek film oluşturma yeteneğine sahip olmasına rağmen, güçlü hidrofilik yapısı ve düşük mekanik dayanımı sebebiyle tek başına gıda ambalaj malzemesi olarak kullanımı kısıtlıdır (Priya B et al., 2014).

Bu nedenle, nişastanın performansını geliştirmek için farklı polimerlerle veya çeşitli katkı maddeleriyle kompozit yapılar tasarlanmaktadır. Nişasta bazlı kompozitlerin mekanik dayanımını ve çevresel direncini artırmak amacıyla; polivinil alkol (PVA), sodyum montmorillonit (MMT), titanyum dioksit (TiO₂), karboksimetilselüloz (CMC), lizin, ksantan gam ve guar gam gibi güçlendirici dolgu maddeleri kullanılmaktadır.

5.1. Biyopolimerler

Biyopolimerler, doğal süreçlerle canlı organizmalar tarafından üretilen ve sentetik yöntemlerle elde edilmeyen organik makromoleküllerdir. Bu polimerler, hem canlıların yaşam döngüsünde aktif rol oynayabilir hem de çevrede kendiliğinden varlığını sürdürebilen yapılar olabilir. Doğadaki en yaygın biyopolimerlerden biri olan selüloz, bitki hücre duvarlarının temel yapı taşını oluşturur. Biyopolimerler genellikle organizmaların yapısal bileşenlerini meydana getirir; örneğin, saç, yün ve tırnak gibi protein esaslı materyaller doğal polimerler arasında yer alır. Ayrıca karbonhidratlar ve genetik materyali oluşturan deoksiribonükleik asit (DNA) ile ribonükleik asit (RNA) da biyolojik olarak sentezlenen polimerik yapılardandır. Canlıların hareket etme, yaşlanma ve duyuşsal algılama gibi temel fonksiyonlarında görev alan bu doğal polimerik maddeler, “biyopolimer” kavramı ile ifade edilmektedir (Baysal, 1994).

Literatürde biyopolimerler, enzimatik reaksiyonlar sayesinde doğada karbondioksit ve su gibi basit maddelere ayrışabilen biyobozunur polimerler olarak tanımlanmaktadır (Armentano et al., 2013). Singh ve Yoruç, biyopolimerleri; yeşil bitkiler, hayvanlar, bakteriler ve mantarlar gibi organizmalar tarafından yaşam döngüleri boyunca doğal olarak sentezlenen polimerler olarak tanımlamaktadır. Bu tanımlamalar doğrultusunda, biyopolimerlerin doğada biyolojik yollarla parçalanarak çevreye zarar vermediği anlaşılmaktadır. Çevresel uyumlulukları nedeniyle biyopolimerler, genellikle “yeşil materyaller” sınıfına dahil edilmektedir (Singh and Yoruç et al., 2011-2017).

Sentetik polimerler ise genellikle petrokimyasal kaynaklardan elde edilmekte ve doğada biyolojik süreçlerle kolayca parçalanmamaktadır. Bu durum, çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratmakta ve sürdürülebilirlik anlayışının ön plana çıktığı günümüzde biyobozunur polimerlerin kullanımını artırmaktadır. Biyopolimerlerin doğada temel bileşenlerine ayrılarak karbon döngüsüne yeniden katılabilmeleri, çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, fosil

yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması ve yenilenebilir kaynakların desteklenmesi açısından da büyük bir öneme sahiptirler.

Kullanım süresi sona eren biyopolimerler, tarım alanlarında kimyasal gübrelerin yerine çevre dostu bir alternatif olarak kullanılabilir ve böylece tarımsal üretimde kimyasal girdilerin azaltılmasına katkı sağlanabilir. Ancak, biyopolimerlerin yaygınlaşmasının önünde en büyük engel hâlâ yüksek üretim maliyetleridir. Buna karşın, üretim hacminin artmasıyla birlikte maliyetlerin azalması ve biyopolimerlerin daha ulaşılabilir hale gelmesi beklenmektedir (Jiménez et al., 2015).

Bu bilgiler ışığında, biyopolimerlerin biyolojik olarak parçalanarak çevreye zarar vermeyen yapılar olduğu söylenebilir. Bu çevresel faydalarından dolayı biyopolimerler, genellikle “yeşil materyaller” kategorisinde yer almaktadır. Öte yandan, sentetik polimerler petrokimyasal kaynaklardan elde edilmekte ve doğal biyolojik süreçlerle kolayca parçalanamamaktadır. Bu durum, sentetik polimerlerin doğada kalıcı bir kirliliğe yol açmasına sebep olarak ciddi çevresel sorunlar yaratmaktadır. Bu nedenle, ekolojik dengenin korunması amacıyla biyobozunur ve çevre dostu polimerlerin kullanımında son yıllarda kayda değer bir artış yaşanmaktadır.

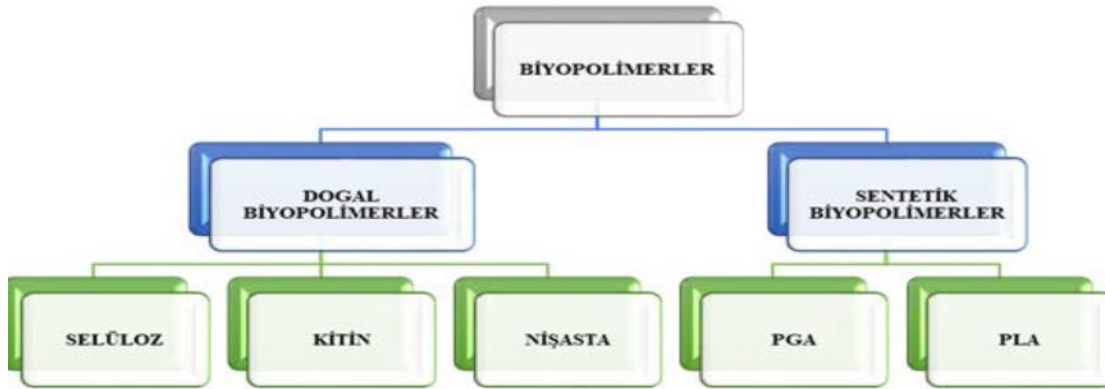
Biyopolimerlerin doğada zamanla basit bileşenlere ayrılarak karbon döngüsüne yeniden katılması, sürdürülebilirlik açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca, bu materyallerin tercih edilmesi, sınırlı fosil yakıt kaynaklarının korunmasına destek olurken petrole olan bağımlılığı da azaltmaktadır. Kullanım ömrünü tamamlayan biyopolimer atıkları ise tarım alanlarında kimyasal gübrelerin yerine kullanılabilmekte ve böylece tarımda kimyasal madde kullanımının azaltılmasına katkıda bulunabilmektedir.

Bunun yanı sıra, biyopolimerlerin yaygın endüstriyel kullanıma geçememesinin temel sebebi üretim maliyetlerinin hala yüksek olmasıdır. Fakat, üretim hacminin artmasıyla birlikte maliyetlerin azalacağı ve biyopolimerlerin daha ulaşılabilir hale geleceği beklenmektedir (Jiménez et al., 2015).

Mevcut sentetik polimerlerin büyük çoğunluğu petrokimyasal kaynaklı olup, biyobozunur özellik taşımamaktadır. Bu durum çevresel zararları artırdığından, doğada kalıcı etkiler bırakmayan biyobozunur polimerlerin kullanımı teşvik

edilmektedir. Biyopolimer üretiminde ise işlenmemiş, biyolojik kökenli doğal materyaller temel hammadde olarak tercih edilmektedir.

Bu materyaller; nişasta, mısır gibi bitkisel kaynakların yanı sıra bakteri ve maya gibi mikroorganizmalar aracılığıyla da elde edilebilmektedir. Bu durum, biyopolimerlerin çoğunlukla karbon nötr (CO₂-nötr) yapıda olduğunu göstermektedir. Fosil kaynakların korunması ve petrole olan bağımlılığın azaltılması açısından biyopolimerlerin kullanımı son yıllarda önemli bir avantaj olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, biyopolimer atıklarının tarımsal alanlarda değerlendirilmesi sayesinde kimyasal gübre kullanımının azaltılması da mümkün hâle gelmektedir. Ancak günümüzde biyopolimerlerin endüstriyel ölçekte sınırlı kullanılmasının temel nedeni, üretim maliyetlerinin halen yüksek olmasıdır. Üretim hacmindeki artışa paralel olarak bu maliyetlerin zamanla düşeceği ve biyopolimerlerin daha yaygın hale geleceği öngörülmektedir (Say ve ark., 2017). Biyopolimerler literatürde çeşitli biçimlerde sınıflandırılrsa da, genel kabul gören yaklaşım bu malzemeleri doğal ve sentetik kökenli olmak üzere iki ana gruba ayırmaktır.



Şekil 5.1. Biyopolimerlerin sınıflandırılması (Liu ve ark., 2021)

Doğal kökenli biyopolimerler, bitkisel ya da hayvansal kaynaklardan elde edilen, doğrudan biyolojik süreçlerle üretilmiş yapılardır. Bu gruba; polisakkaritler (örneğin nişasta, selüloz, aljinat, kitin/kitosan) ile protein bazlı polimerler (örneğin soya proteini, fibrin, jelatin, ipek proteini) dahildir. Bu biyopolimerlerin bazı sınırlı mekanik özelliklerini iyileştirmek amacıyla, doğal liflerle (örneğin keten, kenevir, hindistan cevizi lifi) takviye edilmeleri yaygın bir uygulamadır.

Buna karşılık, sentetik biyopolimerler, biyolojik olarak parçalanabilir özellik göstermelerine rağmen, laboratuvar ortamında kontrollü kimyasal reaksiyonlarla

üretirler. Bu yapıların üretimi sırasında, istenen bozunma süresi, mekanik dayanım, termal kararlılık gibi özellikler önceden belirlenerek formülasyonlar geliştirilebilmektedir. Böylece bu polimerlerin kullanım alanlarına göre özel performans sergilemesi sağlanmaktadır (Mohanty et al., 2002).

5.2. Otomotiv Uygulamalarında Biyopolimer Kullanımı

Otomotiv endüstrisinde, hafiflik, maliyet etkinliği, üretim kolaylığı ve tasarım esnekliği gibi avantajları nedeniyle polimer bazlı malzemelerin kullanımı hızla yaygınlaşmaktadır. Araç başına düşen ortalama 114 kg polimer kullanımı, toplam taşıt kütlelerinin yaklaşık %12'sine karşılık gelmektedir. Bu oran, hem yakıt tüketimini azaltarak enerji verimliliğini artırmakta hem de emisyonların düşürülmesine katkı sağlamaktadır. Otomotiv sanayisinde en sık tercih edilen polimer malzemeler arasında polipropilen (PP), poliamid (PA), poliüretan (PU) ve akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) gibi fosil kaynaklı yapılar öne çıkmaktadır. Ancak bu tür polimerlerin çevre üzerindeki olumsuz etkilerinin azaltılması amacıyla, biyobozunur ve yenilenebilir kaynaklı polimerlerin sektöre entegrasyonuna yönelik çeşitli bilimsel çalışmalar ve patent girişimleri hayata geçirilmiştir. Bu kapsamda, doğal liflerle güçlendirilmiş biyopolimer kompozitlerin kullanım alanları giderek genişlemekte olup; özellikle gösterge panelleri, kapı iç yüzeyleri, far çerçeveleri, ön ızgaralar ve iç çamurluk parçaları gibi taşıt bileşenlerinde bu malzemelere yer vermeye başlanmıştır (Koronis et al., 2013; Yoruç, 2017).

Günümüzde çevresel sürdürülebilirlik kavramının ön plana çıkmasıyla birlikte, otomotiv endüstrisinde petrokimyasal kökenli polimerler yerine çevreyle uyumlu alternatif malzemelerin kullanımına olan ilgi artış göstermektedir. Bu doğrultuda, yenilenebilir hammaddelerden elde edilen ve doğada biyolojik olarak parçalanabilen biyopolimerler, çevresel etkileri azaltma potansiyelleri sayesinde önemli bir malzeme grubu olarak değerlendirilmektedir.

Otomotiv sektörü, hem yüksek üretim kapasitesi hem de kullanılan malzeme çeşitliliği açısından biyopolimerlerin uygulanabileceği geniş bir potansiyele sahiptir. Araç iç trim parçaları, döşeme yüzeyleri, kaplama sistemleri, ses yalıtım malzemeleri ve bazı yarı yapısal bileşenler, biyopolimer bazlı malzemelerin potansiyel uygulama alanları arasında bulunmaktadır.. Bu uygulamalarda biyopolimerlerin kullanılmasının arkasındaki temel etken yalnızca çevresel mevzuatlara uyum sağlamak değil; aynı

zamanda araç kütlesini azaltarak yakıt tasarrufu elde etmek ve toplam yaşam döngüsü maliyetlerini düşürmektir.

Bu tez çalışmasında, biyopolimerlerin otomotiv uygulamalarındaki teknik uygunluğu, çevresel avantajları ve karşılaşılan zorluklar detaylı bir şekilde incelenmekte; ayrıca sürdürülebilir malzeme dönüşümüne katkı sağlayabilecek stratejik önerilere yer verilmektedir.



6. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada kullanılan kauçuk karışımları, Sampa Otomotiv San. ve Tic. A.Ş.'de hâlihazırda kullanılan formülasyonlar temel alınarak hazırlanmıştır. İlgili karışımların tüm test ve analizleri, firmanın kendi laboratuvar altyapısı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

6.1. Kullanılan Malzemeler

Bu araştırma kapsamında, doğal kauçuk (NR) ve stiren bütadien kauçuk (SBR) esaslı matris sistemleri kullanılarak, farklı oranlarda nişasta bazlı biyopolimer takviyesi içeren toplam dört ayrı formülasyon geliştirilmiştir. Matris bileşenleri olarak, ticari temin edilen stiren bütadien kauçuk (SBR 1502) ile doğal kauçuk (SVR CV 60 – Standard Vietnam Rubber CV 60) kullanılmıştır. Karışım hazırlığında kullanılan aktivatörler, hızlandırıcılar ve proses yardımcıları gibi katkı malzemeleri, kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan standart ticari ürünlerden seçilmiştir. Ayrıca çalışmada, %99,9 saflık derecesine sahip ve ticari olarak “nişasta bazlı biyopolimer” adı altında temin edilen malzemelerden yararlanılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan karışımların ve katkı maddelerinin kimyasal formülleri şu şekildedir ;

1. NR – Doğal Kauçuk (Poly-cis-isoprene)

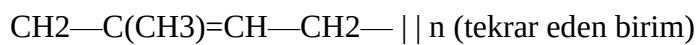
✓ Kimyasal Formül:



✓ Açıklama:

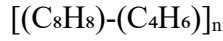
- Doğal kauçuk, cis-1,4-poliizopren yapısında bir polimerdir.
- Monomeri: İzopren (2-methyl-1,3-butadiene)
- Zincir boyunca çift bağlar cis konfigürasyondadır, bu sayede elastik özellik kazanır.

✓ Yapısal Formülü (tekrarlayan birim):



2. SBR – Stiren-Bütadien Kauçuk

✓ Kimyasal Formül:

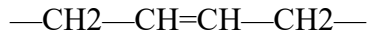


(Stiren ve bütadien'in kopolimeri)

✓ Açıklama:

- Stiren (%20–25) ve bütadien (%75–80) oranlarında kopolimerleşir.
- Rastgele (random) kopolimer yapıya sahiptir.
- Çift bağ içeren bölgeler vulkanizasyona açıktır.

✓ Yapısal Formül (basitleştirilmiş tekrarlayan birimler):



3. Nişasta Katkılı Biyopolimer

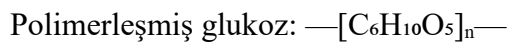
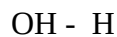
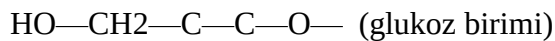
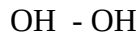
✓ Kimyasal Formül:



✓ Açıklama:

- Nişasta, amiloz ve amilopektin olmak üzere iki ana yapıdan oluşur.
- Her ikisi de α -D-glukoz birimlerinden oluşur.
- Biyobozunur, çevre dostu ve modifiye edilebilir.
- Doğrudan katkı şeklinde veya modifiye edilerek (ör. asetillenmiş nişasta) kullanılır.

✓ Yapısal Formül (Glukozun α - veya β -anomerleri arasında glikozidik bağlarla bağlanması):



(α -1,4 ve α -1,6 glikozidik bağlarla bağlanır)

6.2. Metot

Bu tez çalışması, nişasta bazlı biyopolimerin hazırlanmasından başlayarak kauçuk karışımlarının formülasyonunun oluşturulması, pişme davranışlarının analiz edilmesi, numune üretimi ve bu numuneler üzerinde gerçekleştirilen termal ile mekanik testlerin uygulanması gibi ardışık aşamalardan oluşan sistematik bir yöntem çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Araştırma kapsamında üç farklı kauçuk esaslı sistem ele alınmıştır: yalnızca stiren bütadien kauçuk (SBR) içeren yapı; SBR ile doğal kauçuğun (NR) birlikte yer aldığı ikili sistem (SBR/NR); ve SBR ile bütadien kauçuğun (BR) birlikte kullanıldığı SBR/BR karışımı. Her bir sistemde, farklı oranlarda nişasta temelli biyopolimer dolgu maddesi ilave edilerek hazırlanan karışımların reolojik davranışları, termal kararlılıkları ve mekanik özellikleri kapsamlı şekilde değerlendirilmiştir.

6.2.1. Nişasta Bazlı Biyopolimerin Hazırlanması

Ana reçetelerin oluşturulması sürecinde, "ilaçsız hamur" olarak da tanımlanan masterbatch bileşimleri hazırlanmıştır. Bu bileşimlerde nişasta bazlı biyopolimer dolgu maddesi, granül formda kauçuk matrisine ilave edilmiştir. Hazırlanan karışımlar, SBR ve SBR/NR esaslı kauçuk sistemleri ile sınırlı tutulmuş olup, her bir formülasyonda 100 gram nişasta bazlı biyopolimer ile 200 gram kauçuk karışımı oranında bir bileşim uygulanmıştır. Bu ön hazırlık, nihai karışımların homojenliğini artırmak ve dolgu maddesinin matris içerisinde etkin bir şekilde dağılmasını sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Nişasta bazlı biyopolimer katkılı ilaçsız hamurlar (masterbatch), Şekil 6.1. de gösterilen laboratuvar ölçekli açık milde, 55°C sıcaklıkta, homojen bir karışım elde edene kadar karıştırılarak hazırlanmıştır.



Şekil 6.1. Laboratuvar tipi açık mil

6.2.2. Karışımların Hazırlanması

Her bir kauçuk grubu için, referans (kontrol) formülasyonları da dâhil edilmek üzere toplamda dört farklı reçete optimize edilmiştir. Böylelikle, SBR (Stiren-Bütadien Kauçuğu) ve SBR/NR (doğal kauçuk) esaslı hibrit sistemler için sekiz özgün kauçuk bileşiği elde edilmiştir. Karışım süreçleri, laboratuvar ölçekli yoğurmalı tip mikser (internal mixer) kullanılarak, prosese özgü kontrollü sıcaklık (°C) ve karışım süresi (dk) parametreleri altında gerçekleştirilmiştir.

Bileşenlerin miksere yüklenme sıralaması, karışım homojenliği ve reolojik kararlılığı maksimize edecek şekilde tasarlanmıştır. İlk adımda ana polimer fazı olan kauçuk bileşenler sisteme eklenmiş, takiben nişasta bazlı biyo-kökenli dolgu maddesi ilave edilmiştir. Bu dolgu malzemesi, hem çevresel sürdürülebilirliği desteklemesi hem de kompozitin mekanik özelliklerine katkı sağlaması açısından kritik bir rol oynamaktadır. Son aşamada ise, aktivatorler (örn. ZnO, stearik asit), vulkanizasyon hızlandırıcılar ve diğer kimyasal katkı bileşenleri karışıma dahil edilmiştir.

Hazırlanan her bir reçete, 1 kg parti büyüklüğünde ve mikser hazne hacminin

%60–68’i oranında olacak şekilde ölçeklendirilmiştir. Bu oran, malzeme taşması riskini minimize ederken, aynı zamanda mikserin iç yüzeyine temas eden malzeme miktarını optimize ederek karışım verimliliğini artırmaktadır. Böylece, her karışım için benzer enerji girişi ve karışım kalitesi sağlanarak deneysel karşılaştırmalar açısından standart bir üretim ortamı oluşturulmuştur.

Tablo 6.1. Nişasta bazlı biyopolimer katkılı karışım reçeteleri

	MMS-REF	MMS-1	MMS-2	MMS-3
MATERIALS	PHR	PHR	PHR	PHR
NATURAL RUBBER - SVR 10	100,0	100,0	100,0	100,0
CP 101	0,0	10,0	20,0	30,0
ZNO	5,0	5,0	5,0	5,0
Stearic Acid	1,5	1,5	1,5	1,5
4020	2,0	2,0	2,0	2,0
N 550	50,0	50,0	50,0	50,0
ANTILUX 111	2,0	2,0	2,0	2,0
AKTIPLAST-T	2,0	2,0	2,0	2,0
TMQ	2,0	2,0	2,0	2,0
TOTAL	164,5	174,5	184,5	194,5

MB’ler (masterbatch yani ilaçsız hamur) bir kısım nişasta bazlı biyopolimer doğal kauçuk karıştırılarak oluşturulduğundan, Tablo 6.1’de 10,20,30 phr olarak görünen nişasta bazlı biyopolimer oranları 1,3,5 phr oranlarına denk gelmektedir. Burada nişasta bazlı biyopolimer ve kullanılan kauçuk oranlarının 100 phr olması amaçlanmıştır.



Şekil 6.2. HF GK 1500 Laboratuvar ölçekli kauçuk mikseri

6.2.3. Kauçuk Proses Analizi

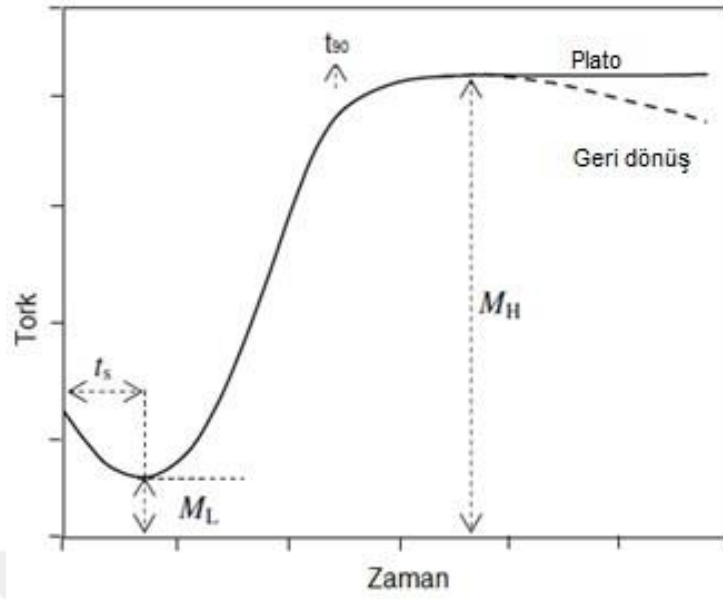
Bu çalışma, kauçuk esaslı karışımların vulkanizasyon özelliklerinin ve akış davranışlarının incelenmesine odaklanmaktadır. Deneysel süreçte, karışımların vulkanizasyon parametreleri ile birlikte viskozite değerleri belirlenmiştir. Kullanılan analiz cihazı, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında kauçuk karışımına uygulanan salınımlı gerilme yoluyla, karışımdaki çapraz bağ yapılarının oluşumunu tork değişimleri üzerinden izlemektedir. Zamanla meydana gelen bu tork değişimleri, çapraz bağlanma sürecinin kinetiği hakkında kantitatif veriler sağlayarak, sistemin vulkanizasyon davranışının değerlendirilmesine olanak tanımaktadır (Dick et al.1999). Bu analiz yöntemi, farklı polimer matrisleri ile çeşitli dolgu maddeleri içeren sistemlerde, reaktif bileşenlerin vulkanizasyon süreci üzerindeki etkilerini karşılaştırmalı olarak değerlendirmek açısından büyük önem taşımaktadır. Bununla birlikte, viskozite ölçümleri sayesinde elde edilen veriler, karışımın işlenebilirlik düzeyi ile birlikte, üretilecek nihai malzemenin mekanik performansı hakkında da öngörülerde bulunmaya olanak vermektedir. Ölçüm sırasında elde edilen tork eğrileri yalnızca çapraz bağlanma derecesini yansıtmakla kalmaz; aynı zamanda sistemdeki reaktif bileşenlerin homojen dağılımı, dolgu maddesi ile polimer matrisi arasındaki etkileşim ve genel işleme reolojisi hakkında da önemli bilgiler sunar.



Şekil 6.3. Alpha 2000 RPA Kauçuk Proses Analiz Cihazı

Bu tez çalışmasında, kauçuk karışımlarının vulkanizasyon davranışlarının incelenmesi amacıyla Alpha Technologies marka RPA 2000 model reometre cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesinde, yaklaşık 3 gramlık kauçuk hamuru, numune hazırlama cihazı yardımıyla alınarak teste hazır hale getirilmiştir. Hazırlanan numune, cihazın çift konik diskli test bölmesine yerleştirilmiştir. Test süreci, ASTM D5289 ve ISO 6502 standartları doğrultusunda gerçekleştirilmiş; $1,7 \pm 0,1$ Hz frekans aralığında salınımlı gerilme uygulanarak numunenin mekanik tepkisi gözlemlenmiştir.

Numunenin sertliğine bağlı olarak oluşan tork değeri, cihaz tarafından zamanla birlikte kaydedilmiş ve bu değer, belirli bir dengeye ulaştığında test sonlandırılmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda karışımın vulkanizasyon eğrisi (pişme eğrisi) oluşturulmuştur.



Şekil 6.4. Vulkanizasyon Eğrisi

ML (Minimum Tork): Çapraz bağlanmanın henüz başlamadığı testin ilk aşamasında ölçülen en düşük tork değeridir. Bu değer, esas olarak hamurun viskozitesi ile birlikte yoğunluk ve sertlik gibi fiziksel özellikleri hakkında bilgi verir. ML, bağlanma gerçekleşmediği için sadece karışımın başlangıç yapısal özelliklerini yansıtır.

MH (Maksimum Tork): Hamurun tamamen vulkanize olduğu durumda ulaşılan en yüksek tork değeri olarak tanımlanır. Bu değer, çapraz bağ yoğunluğu ile birlikte bağ türü (mono-, di-, poli-sülfidik bağlar) ve sistemdeki dolgu maddesi miktarından etkilenmektedir. MH değeri aynı zamanda nihai ürünün sertlik ve mekanik dayanım özellikleri ile doğrudan ilişkilidir.

t_{s2} (Scorch Süresi): Vulkanizasyonun başladığı noktayı ifade eden parametredir. Bu süre, üretim esnasında işlenebilirlik açısından kritik öneme sahiptir. Scorch süresinin çok kısa olması, hamurun erken vulkanize olmasına ve şekil bozukluklarına neden olabilirken; aşırı uzun olması ise pişmenin gecikmesine ve yeterli çapraz bağ oluşmadan işlemin tamamlanmasına sebep olabilir. Bu nedenle t_{s2} değeri, üretim süreci boyunca kontrollü tutulması gereken bir parametredir.

t₉₀ (Optimum Pişme Süresi): Hamurun %90 oranında vulkanizasyonunu tamamladığı süre olarak tanımlanır. MH değerine ulaşmak için gereken sürenin %90'ı olarak hesaplanır. Karışımın t₉₀ süresinden daha kısa sürede pişirme hattından çıkması,

yeterli çapraz bağ oluşmadan işlem tamamlandığı anlamına gelir ve bu durum ürünün mekanik performansını olumsuz etkiler. Öte yandan, t_{90} 'dan daha uzun sürede pışırılması ürünün kırılma hızına ve aşırı sertleşmesine yol açarak fiziksel özelliklerinde düşüşe neden olabilir. Bu nedenle kauçuk ürünlerin optimum özelliklere sahip olması için pışma süresinin t_{90} etrafında kontrol edilmesi gereklidir. Geriye kalan %10'luk süreç, ürünün özelliklerini stabilize etmeye yöneliktir.

6.2.4. Karışımların Vulkanizasyonu

Vulkanizasyon özellikleri belirlenen kauçuk karışımlarından, mekanik testlerin uygulanabilmesi amacıyla standardize edilmiş numuneler hazırlanmıştır. Numune üretim aşamasında ASTM D412 standardı temel alınmış ve 2 mm kalınlığında test plakalarının elde edilmesi için laboratuvar tipi bir hidrolik pres cihazı kullanılmıştır.

Her bir karışım için gerekli hamur miktarı, ilgili bileşiğin yoğunluk değeri (g/cm^3) üzerinden hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, karışımın yoğunluğu sabit 88 değeri ile çarpılmış ve elde edilen sonuç doğrultusunda pres kalıbına uygun miktarda malzeme yerleştirilmiştir. Böylece, hem boyut hem de içerik açısından tekrarlanabilir ve homojen test plakaları elde edilmesi sağlanmıştır.

Presleme sürecinde, her bir karışım için daha önce MDR (Moving Die Rheometer) cihazıyla belirlenen optimum vulkanizasyon süresi (t_{90}) referans alınmıştır. Bu sayede, çapraz bağ yapısının ideal seviyede oluşması ve materyalin fiziksel özelliklerinin stabilize hâle gelmesi amaçlanmıştır. Vulkanizasyon işlemleri sabit sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilerek, süreç kontrolü ve tekrarlanabilirliği güvence altına alınmıştır.

Presleme işleminin ardından üretilen kauçuk plakalar, doğrudan test sürecine alınmamıştır. Bunun yerine, iç gerilmelerin giderilmesi ve moleküler düzeyde termodinamik dengenin sağlanabilmesi adına, numuneler oda sıcaklığında en az 16 saat süreyle kondisyonlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem, özellikle elastomerik malzemelerde zamanla ortaya çıkabilecek art gerilme etkilerini en aza indirmeyi ve mekanik test verilerinin güvenilirliğini artırmayı hedefleyen kritik bir uygulamadır.



Şekil 6.5. Gibitre hidrolik pres

6.3. Karakterizasyon Ve Testler

6.3.1. Sertlik Analizi

Sertlik testi, bir malzemenin yüzeyine belirli bir kuvvetle uygulanan bir iğnenin (indenter) batmasına karşı gösterdiği direncin ölçülmesine dayanır. Bu çalışma kapsamında, kauçuk numunelerin sertlik değerlerinin belirlenmesinde Bareiss marka dijital sertlik ölçüm cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, ASTM D1415 standardına uygun şekilde gerçekleştirilmiştir. Elastomerik malzemelerde sertlik, polimer matrisinin deformasyona karşı gösterdiği direnç düzeyini tanımlayan önemli bir mekanik özelliktir. Sertlik ölçümü, özellikle vulkanizasyon derecesi, dolgu maddesi oranı ve plastikleştirici içeriği gibi kompozit yapı parametrelerinin değerlendirilmesinde temel bir karşılaştırma kriteri olarak kullanılır. Analizlerde, Shore A tipi durometre kullanılmış olup, bu yöntem elastomerlerin yüzeysel direncine dayalı olarak numuneye uygulanan belirli bir kuvvete karşı gösterilen penetrasyon miktarını esas alır. Ölçümler, 2 mm kalınlığında, düzgün yüzeyli test plakaları üzerinde, oda sıcaklığı koşullarında ve en az üç farklı noktadan alınan ortalama değerler üzerinden raporlanmıştır. Sertlik sonuçları, sistemdeki çapraz bağ yoğunluğu, dolgu maddesi–matris etkileşimi ve mikroyapısal düzenlilik hakkında dolaylı bilgi sağlamaktadır.



Şekil 6.6. Dijital sertlik ölçüm cihazı

6.3.2. Yoğunluk Ölçümü

Her bir numune için üç ayrı ölçüm yapılmış ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması alınarak nihai yoğunluk değeri elde edilmiştir. Bu yöntem, kauçuk malzemelerde formülasyon doğruluğunun ve homojenliğin kontrolü açısından temel öneme sahiptir. Yoğunluk, elastomerik sistemlerin hem formülasyon doğruluğunu kontrol etmede hem de dolgu maddesi dağılımını değerlendirmede kritik bir fiziksel özelliktir. Özellikle dolgu oranı, katkı türü ve çapraz bağ yoğunluğu gibi parametrelerin değişimi, kauçuk malzemelerin yoğunluk değerlerinde anlamlı farklılıklara neden olabilir. Yoğunluk ölçümleri, aynı reçeteye sahip üç farklı numune üzerinden gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar ortalama değer olarak raporlanmıştır.



Şekil 6.7. Yoğunluk ölçüm cihazı

6.3.3. Papyon Kesme Aparatı

SBR ve SBR/NR esaslı, nişasta bazlı biyopolimer katkısı içeren kauçuk karışımları, 2 mm kalınlığında levhalar halinde hidrolik pres yardımıyla kalıplanmıştır. Hazırlanan levhalardan, DIN 7863 standardı esas alınarak her bir karışımdan beşer adet olmak üzere toplamda 40 adet papyon numune kesilmiştir.

6.3.4. Kopma Mukavemeti Testi

Kopma mukavemeti testi, yeni formüle edilmiş kauçuk karışımları için temel mekanik performans değerlendirme yöntemlerinden biridir. Bu çalışmada, hazırlanan papyon şeklindeki numunelerin kopma mukavemeti ve kopma uzama değerleri, Zwick/Roell marka, 10 kN kapasiteli bir çekme testi cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Bu parametre, elastomer yapının dış yük altında ne kadar gerilmeye dayanabildiğini ve kopmadan önceki mukavemet sınırını ortaya koyar. Kopma mukavemeti değerleri, karışımdaki çapraz bağ yoğunluğu, dolgu maddesi türü ve miktarı, plastikleştirici oranı ve polimer faz uyumu gibi pek çok değişkenden etkilenmektedir. Bu bağlamda, özellikle biyo-bazlı dolgu maddesi içeren sistemlerde elde edilen sonuçlar, katkı maddesinin polimer matris içindeki dağılım ve bağlanma etkinliği hakkında önemli bilgiler sunmuştur.

Kopma mukavemeti, elastomer malzemenin kopma anında uygulanan kuvvete karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanmakta olup, genellikle kg/cm² veya MPa cinsinden ifade edilmektedir. Kauçuk endüstrisinde bu değer minimum 7,5 MPa olması arzu edilmektedir. Kopma uzaması ise, numunenin kopma noktasındaki uzama miktarının, başlangıç boyuna oranla yüzdelik (%) olarak ifadesidir. Sektörde, bu değer en az %200 olması beklenmektedir.

Kesilen papyon numunelerin et kalınlıkları, dijital kumpas yardımıyla ölçülerek test cihazına tanımlanmıştır. Her bir numuneye ait kopma mukavemeti ve kopma uzama değerleri, testin ardından hem sayısal veriler hem de grafiksel çıktılar şeklinde elde edilmiş; her karışım grubuna ait beş numunenin ortalama değerleri de ayrıca hesaplanmıştır.



Şekil 6.8. Zwick Roell Z010 Çekme Cihazı

6.3.5. Dinamik Mekanik Analizi (DMA)

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testi, bir malzemenin hizmet koşullarına benzer şartlar altında değerlendirilmesine olanak tanıyan bir yöntemdir. Bu test sayesinde; sıcaklık, frekans, dinamik ve statik yer değiştirme, kuvvet, gerilim ve gerinim gibi parametreler kontrol edilerek çok yönlü mekanik karakterizasyon gerçekleştirilebilmektedir.

Elastomerik malzemelerin zamana, sıcaklığa ve frekansa bağlı mekanik davranışlarını incelemek amacıyla uygulanan dinamik mekanik analiz (DMA), viskoelastik özelliklerin belirlenmesinde son derece hassas bir karakterizasyon yöntemidir. Bu çalışmada, kauçuk bileşiklerinin termomekanik performansını değerlendirmek üzere DMA testleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında, malzemelere düşük genlikli, sinüzoidal deformasyonlar uygulanarak, gerinim karşısındaki gerilme tepkisi ölçülmüştür.

DMA cihazı, uygun test aparatlarının kullanılmasıyla; numunelere basma, çekme ve kayma yönlerinde dinamik yüklemeler uygulanmasına imkân sunar. Böylece elastomerik malzemelerin farklı mekanik yükleme koşulları altındaki davranışları detaylı şekilde analiz edilebilmektedir.



Şekil 6.9. Metravib DMA +1000 Dinamik mekanik analiz cihazı

Bu çalışmada, “DMA diski” olarak tanımlanan numuneler üzerinde, oda sıcaklığında ve basma yönünde dinamik frekans taraması gerçekleştirilmiştir. Testler, 1–200 Hz frekans aralığında, %0,05 oranında dinamik deformasyon ve %15 oranında statik deformasyon uygulanarak yürütülmüştür. Tüm ölçümler sabit sıcaklık koşulunda gerçekleştirilmiş olup, numunelerin frekansa bağlı mekanik davranışlarının değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

6.3.6. Aşınma Testi

Aşınma analizi, malzemenin sürtünme veya darbe etkisi altında yüzeyinde meydana gelen malzeme kaybına karşı gösterdiği direnç seviyesini belirlemeye yönelik bir test yöntemidir. Bu çalışma kapsamında, aşınma testleri ASTM D5963 standardına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Aşındırıcı bir yüzey üzerinde kontrollü sürtünme yoluyla kütle kaybına uğrayan numunelerde, aşınma dirençleri milimetre-küp (mm^3) cinsinden hesaplanarak değerlendirilmiştir. Kauçuk malzemelerin servis ömrünü ve yüzey dayanımını belirlemede en önemli mekanik performans göstergelerinden biri aşınma direncidir. Bu özellik, özellikle dinamik koşullarda çalışan otomotiv parçaları, conta, ayakkabı tabanı ve teknik kauçuk bileşenlerde, malzemenin yüzeyden malzeme kaybına karşı gösterdiği dirençle doğrudan ilişkilidir.



Şekil 6.10. Gibitre aşınma cihazı



Şekil 6.11. Aşınma analizi yapılan numunelerin test esnasındaki görüntüsü

Bu amaçla, hazırlanan iki farklı polimer grubundan üçer adet karışım seçilmiştir. Her bir karışımdan üçer adet numune hazırlanarak testlere uygun hale getirilmiştir. Böylece, her karışım için üç tekrar test uygulanmış ve elde edilen veriler aritmetik ortalama alınarak değerlendirilmiştir.

Elde edilen aşınma değerleri, malzemenin dolgu tipi ve oranı, çapraz bağ yoğunluğu, plastikleştirici içeriği ve mikroyapısal homojenliği gibi faktörlerle ilişkilendirilerek yorumlanmıştır. Özellikle biyopolimer bazlı dolgu maddesi içeren sistemlerde, dolgu–matris uyumunun aşınma performansı üzerindeki etkisi değerlendirilmiş ve geleneksel sistemlerle karşılaştırmalı analizler yapılmıştır.

6.3.7. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Malzeme karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan Termal Gravimetrik Analiz (TGA), numunelerin kontrollü bir atmosfer altında sıcaklık ve/veya zaman fonksiyonuna bağlı olarak kütle değişim miktarını ve değişim hızını ölçmeyi amaçlayan bir tekniktir. Bu analiz yöntemiyle aracılığıyla, malzeme içerisindeki uçucu bileşenler ile organik ve inorganik yapıların miktarsal tayini gerçekleştirilmiştir.

Kauçuk ve polimer esaslı malzemelerin termal kararlılığını ve kompozisyon yapısını belirlemede en yaygın kullanılan yöntemlerden biri Termogravimetrik Analiz (TGA)'dır. Bu analiz yöntemi, bir numunenin kontrollü bir sıcaklık programı altında ısıtılırken, kütle değişimlerinin hassas bir şekilde ölçülmesini sağlar. Özellikle elastomer bileşiklerinde organik bileşenlerin ayrışma sıcaklıkları, dolgu maddesi oranları ve artık kül miktarları hakkında önemli bilgiler sunar. Bu çalışmada, her biri 5–10 mg ağırlığında seçilen sekiz farklı numunenin termal dayanımları, Perkin Elmer Pyris 1 model TGA cihazı kullanılarak değerlendirilmiştir. Analizler, 0–600 °C sıcaklık aralığında azot atmosferinde ardından 600–900 °C aralığında oksijen atmosferinde, 20 °C ısıtma hızıyla gerçekleştirilmiştir. Numunelere ait kütle kayıpları zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiş ve nişasta bazlı biyopolimer ilavesinin malzemelerin termal bozunma davranışı üzerindeki etkileri incelenmiştir.



Şekil 6.12. Perkin Elmer Termogravimetrik analiz cihazı

6.3.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR) Analizi

Spektroskopik analizler, kalınlığı en az 2 mm olan sekiz farklı numune üzerinde gerçekleştirilmiştir. Her bir numuneye ait infrared (IR) spektrumları, 25 °C sıcaklıkta ve 600–4000 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında, 4 cm⁻¹ spektral çözünürlükle kaydedilmiştir. Elde edilen spektrumlar üzerinden nişasta bazlı biyopolimer katkısının malzeme yapısı üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir.

Polimer ve kauçuk esaslı malzemelerin kimyasal yapılarının, fonksiyonel gruplarının ve moleküler etkileşimlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan, hızlı ve etkili bir karakterizasyon yöntemidir. Bu teknik, numuneye kızılötesi ışık gönderilerek, ışığın farklı dalga boylarında hangi oranlarda absorbe edildiğini ölçer ve bu sayede molekül içindeki bağ türleri ile karakteristik titreşim modları tanımlanabilir.

Bu analiz, formülasyonda kullanılan her bileşenin kimyasal varlığını ve potansiyel etkileşimlerini doğrulama amacıyla önemli bir araç olmuş; aynı zamanda kompozit sistemlerde bileşenler arası uyumun değerlendirilmesine katkı sağlamıştır.



Şekil 6.13. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre Spectrum II

7. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

7.1. Sertlik Testi

Sertlik testleri her numune üçer kez ölçülecek şekilde yapılmış olup bu ölçümlerin ortalama değerleri Tablo 7.1 grafik tablosunda görüldüğü gibi bulunmuştur.

Tablo 7.1. Sertlik ölçüm sonuç tablosu

	MMS-REF	MMS-1	MMS-2	MMS-3
Hardness Shore (A)	59	62	65	68

7.2. Yoğunluk Testi

Teorik yoğunluk, karışım reçeteleri hazırlanırken, polimerler (kullanılan kauçuklar) ve ilave edilen diğer malzemelerin yoğunlukları hesaplandığında beklenen yoğunluk olarak tanımlanabilir. Ölçülen yoğunluk ise karışımlar hazırlandıktan sonra her bir numuneden üçer kez olmak üzere ölçülüp ortalama değerleri alınarak hesaplanmıştır. Yoğunluk doğrulaması karışım hazırlamada önemli bir parametredir. Bu şekilde karışımın istenen şekilde olup olmadığı tespit edilebilir. Yoğunluk, kauçuk ve elastomer malzemelerin yapısal bütünlüğü, homojenliği ve formülasyon doğruluğu açısından önemli bir fiziksel özelliktir. Malzemenin birim hacim başına düşen kütlesini ifade eden bu parametre, özellikle dolgu maddesi oranları, gözeneklilik ve karışım homojenliği gibi faktörlerin dolaylı bir göstergesidir. Bu nedenle, kauçuk bileşiklerinin üretim sürecinde yoğunluk ölçümleri hem kalite kontrol hem de reçete optimizasyonu açısından kritik öneme sahiptir.

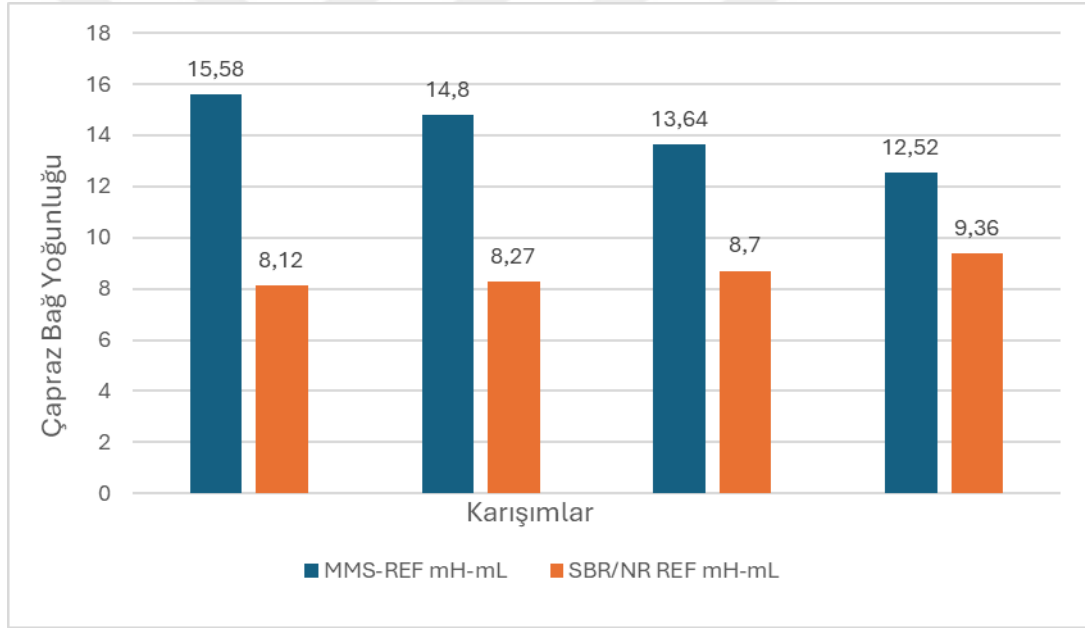
Tablo 7.2. Yoğunluk sonuç tablosu

	MMS-REF	MMS-1	MMS-2	MMS-3
Density(gr/cm ₃)	1,13	1,14	1,14	1,15

7.3. RPA Sonuçları

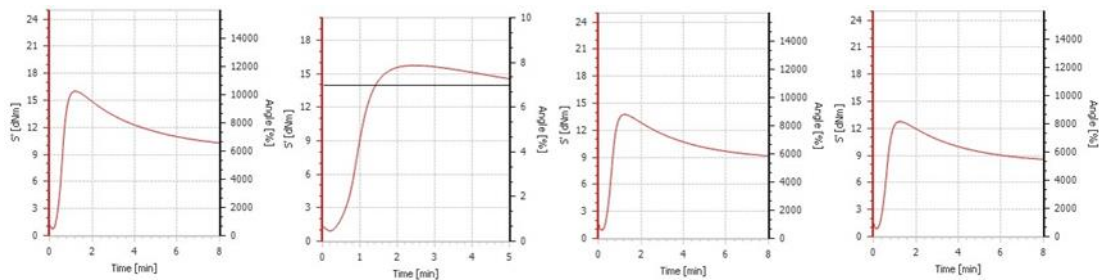
Tablo 7.3. Kauçuk Proses Analiz Sonuç Tablosu

RPA DEĞERLERİ					
Bileşen	mL (dNm)	mH (dNm)	mH - mL	G' (kPa)	tanδ
MMS-REF	0,8	16,38	15,58	1564	0,105
MMS-1	0,94	15,74	14,8	2093	0,122
MMS-2	0,97	14,61	13,64	2434	0,14
MMS-3	0,96	13,48	12,52	2873	0,154
SBR/NR REF	0,83	8,95	8,12	580,15	0,097
SBR/NR NBP-1	0,85	9,12	8,27	605,36	0,086
SBR/NR NBP-2	0,89	9,59	8,7	641,25	0,074
SBR/NR NBP-3	0,92	10,28	9,36	674,58	0,062



Şekil 7.1. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait çapraz bağ yoğunluk grafiği

Vulkanizasyon grafikleri sırasıyla,MMS-REF,MMS-1,MMS-2,MMS-3 reçetelerinin yorumlanması detaylı şekilde açıklanmıştır.



1. Ref Numune (Referans):

- Vulkanizasyon eğrisi daha yavaş bir artış gösteriyor.
- MH değeri diğerlerine göre daha düşük → daha az çapraz bağlanma, daha az rijit yapı.
- t90 daha uzun olabilir → daha geç kürleşiyor, işlenebilirlik yüksek.

2. MMS-1:

- Eğri daha hızlı yükseliyor.
- MH artmış → katkı ile çapraz bağ sayısı artmış, sertlik kazanılmış.
- t2 hâlâ yeterli seviyede → işlenebilirlik korunmuş, güvenli süreç.

3. MMS-2:

- MH değeri biraz daha yüksek.
- (MH – ML) farkı arttığı için sertlik artışı gözlenmiş, bu sertlik verisiyle uyumlu.
- Kür reaksiyonu daha kısa sürede tamamlanıyor → daha reaktif sistem.

4. MMS-3:

- Bu numune, en yüksek MH değerine ulaşarak sertlik ve rijitlik bakımından diğerlerine kıyasla en belirgin gelişmeyi göstermiştir. Ancak eğri daha hızlı yükseliyor → daha kısa t90, bu durum erken yan reaksiyon riskini doğurabilir.
- Yüksek katkı oranı ile reaktivite artmış, fakat bu durum kopma mukavemeti ve termal stabilite kaybı gibi istenmeyen etkilerle ilişkilidir.

Genel Yorum:

- Katkı oranı arttıkça MH artmış, bu da sertlik ve rijitlikteki artışla örtüşüyor.
- Ancak t90 sürelerinin kısalması ve eğrilerin dikleşmesi, sistemin daha hızlı kürleştiğini ve buna bağlı olarak işlenebilirliğin azaldığını gösteriyor.
- MMS-1, hem MH değerindeki artış hem de kontrollü kürleşme eğrisi ile optimum yapısal ve proses dengesine sahip gözükmemektedir.

Jüri tarafından istenen “fiziki mekanizmaların verilerle birlikte açıklanması” talebini karşılayacak şekilde aşağıda her veri seti için bilimsel ve mekanik açıklamaları içeren yorumlar bulunmaktadır.

1. Sertlik Artışı (Shore A)

- Veri: Referans: 59 → MMS-3: 68
- Açıklama:

Sertlik değerlerinde gözlenen artış, katkı malzemesinin elastomer matris içinde zincir hareketliliğini sınırlayarak yapıya daha rijit bir karakter kazandırmasından kaynaklanmaktadır. Biyopolimerin varlığı, polimer zincirleri arasında fiziksel bariyer oluşturarak segmental hareketi kısıtlamış ve daha sıkı bir yapı oluşmasına neden olmuştur. Bu eğilim, Shore A sertlik ölçüm sonuçlarındaki artışla paralellik göstermektedir.

2. Yoğunluk Artışı

- Veri: Referans: 1,13 → MMS-3: 1,15
- Açıklama:

Yoğunluk değerlerindeki küçük fakat düzenli artış, biyopolimer katkının özgül ağırlığının matris polimere göre yüksek olmasına ve matris içindeki boşlukların katkı sayesinde daha iyi doldurulmasına bağlanabilir. Bu katkının homojen dağılması, mikroboşlukları azaltarak kompakt bir yapı elde edilmesini sağlamış olabilir.

3. Kopma Mukavemeti Azalması

- Veri: Referans: 24 MPa → MMS-3: 17 MPa
- Açıklama:

Kopma mukavemetinde gözlenen azalma, biyopolimer katkının elastomer matris içinde süreksizlikler oluşturması veya matrisle tam bir uyum sağlayamaması ile ilişkilendirilebilir. Artan katkı miktarı, elastomer zincirleri arasındaki yük aktarımını zayıflatmış ve mukavemetin düşmesine neden olmuştur. Bu durum, mekanik bağların azalarak kırılma direncini azaltmasıyla açıklanabilir.

4. Kopma Uzaması (Elastiklik)

- Veri: Referans: 736% → MMS-3: 692%

- Açıklama:

Kopma uzamasındaki dalgalı yapı, başlangıçta biyopolimerin matris içinde plastikleştirici etki göstererek elastikiyeti artırmasına (MMS-1), ancak katkı oranı arttıkça rijit fazların oluşumu nedeniyle zincir mobilitesinin kısıtlanmasına (MMS-2 ve 3) bağlanabilir. Bu durum, yapının daha kırılğan hale gelmesine neden olmuş olabilir.

5. DMA Tan Delta Artışı (0,105 → 0,17)

- Açıklama:

Tan δ (sönümleme katsayısı), malzemenin viskoelastik davranışını yansıtır. Artan tan delta değeri, sistemde daha fazla enerji kaybı olduğunu ve katkının polimer zincirleri arasındaki etkileşimi artırarak sönümleme özelliğini kuvvetlendirdiğini gösterir. Bu da katkının daha fazla amorf faz oluşturduğuna ve yapının daha viskoz davranış sergilediğine işaret eder.

6. Rijitlik Katsayısı Artışı (K Değeri)

- Veri: 1,01E+05 → 1,86E+05

- Açıklama:

Rijitlikteki bu belirgin artış, biyopolimer katkının matrise sertlik kazandıran bir dolgu etkisi göstermesiyle açıklanabilir. Katkı, polimer zincirlerinin hareketini kısıtladığı gibi daha az şekil değiştiren, daha rijit bir yapı oluşturarak yapının elastik modülünü yükseltmiştir.

7. Aşınma Kaybı Artışı

- Veri: 157,02 mm³ → 267,12 mm³

- Açıklama:

Aşınma kaybındaki artış, biyopolimer katkının elastomer matris içinde yeterli bağlanma göstermemesi durumunda, dolgu parçacıklarının yüzeyden daha kolay kopmasına neden olabilir. Ayrıca, katkı miktarındaki artışla birlikte oluşan daha rijit yapı, darbe sönümleme kapasitesini azaltarak aşınmaya karşı direnci düşürmüş olabilir.

8. Termal Bozunma Sıcaklığında Düşüş (TGA Sonuçları)

- Veri: 378,3°C (Referans) → 303,85°C (MMS-3)

- Açıklama:

Termal bozunma sıcaklığındaki azalma, biyopolimer katkının kendisinin daha düşük bozunma sıcaklığına sahip olmasından kaynaklanabilir. Ayrıca, katkı ile matris arasındaki zayıf etkileşim, yapının ısıya karşı daha az dirençli hale gelmesine neden olabilir. Bu durum, malzemenin yapısal bütünlüğünü daha erken kaybetmesiyle sonuçlanır.

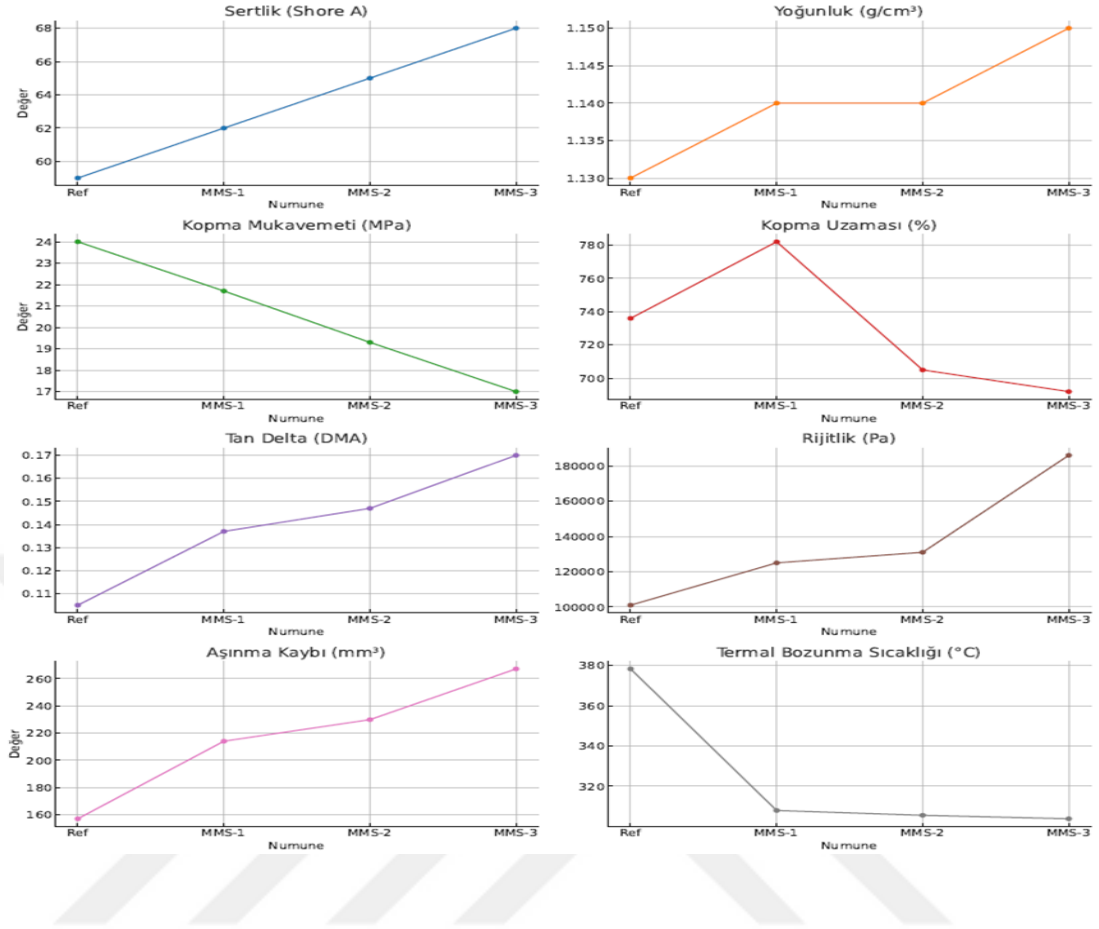
Genel Sonuç Paragrafı (Tüm Verilere Genel Bakış)

Elde edilen deneysel veriler incelendiğinde, biyopolimer katkı oranındaki artışın hem yapının rijitliğini artırdığı hem de viskoelastik davranışı etkilediği görülmektedir. Sertlik, rijitlik ve tan delta değerlerindeki artış yapının daha katı ve enerji sönümleyici hale geldiğini gösterirken; kopma mukavemeti, uzama ve termal stabilite gibi özelliklerdeki düşüş, katkının yapısal sürekliliğe olumsuz etkisini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, katkının fiziksel dolgu görevi gördüğünü ancak elastomerik matrisle tam uyum sağlayamaması durumunda mekanik bütünlüğü zayıflattığını ortaya koymaktadır.

Yüzdesel değişim olarak nicelik değerleri üzerinden sonuçların desteklenmesi ve özet olarak hangi numunenin uygulama açısından en optimum kompozisyon olduğunu da nedenleri ile şu şekildedir. İlk olarak tablo ve grafik olarak paylaşp sonrasında nedenleri ile açıklaması yapılmıştır.

Özellik	Referans	MMS-1	MMS-2	MMS-3	En yüksek artış/düşüş (%)
Sertlik (Shore A)	59	62	65	68	+15.25% (MMS-3)
Yoğunluk (g/cm ³)	1,13	1,14	1,14	1,15	+1.77% (MMS-3)
Kopma Mukavemeti (MPa)	24	21,7	19,3	17	-29.17% (MMS-3)
Kopma Uzaması (%)	736	782	705	692	+6.25% (MMS-1), -5.99% (MMS-3)
Tan δ (DMA)	0.105	0.137	0.147	0.17	+61.90% (MMS-3)
Rijitlik K (Pa)	1.01E+05	1.25E+05	1.31E+05	1.86E+05	+84.16% (MMS-3)
Aşınma Kaybı (mm ³)	157.02	214.01	229.82	267.12	+70.10% (MMS-3)
Termal Bozunma (°C)	378.3	307.95	305.57	303.85	-19.69% (MMS-3)

Numunelere Göre Özellik Değişimi



Özet:

- Pozitif katkılar: Sertlik, rijitlik, tan delta → MMS-3 en yüksek artışı gösterdi.
- Negatif etkiler: Kopma mukavemeti, termal stabilite, aşınma → MMS-3'te ciddi düşüşler var.

- MMS-1 bazı mekanik özelliklerde optimum dengeyi gösteriyor.

En Optimum Kompozisyonun Belirlenmesi

Teknik Değerlendirme:

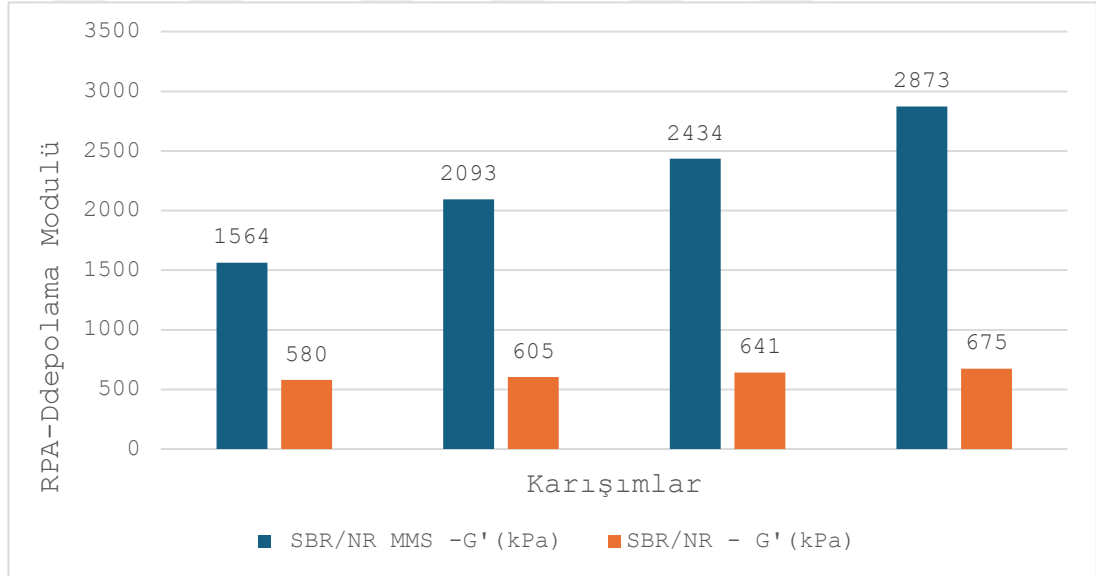
- MMS-3, sertlik (+15%), rijitlik (+84%) ve sönümleme kapasitesi (tan δ +62%) açısından en yüksek değerleri sağlamaktadır. Bu, sert ve titreşim sönümleyici uygulamalarda (örneğin otomotivde burç, takoz gibi statik parçalarda) avantaj sunar.

- Ancak, MMS-3 aynı zamanda kopma mukavemetinde %29 düşüş, termal bozunmada %20 azalma, aşınma kaybında %70 artış göstermektedir. Bu durum, malzemenin yüksek mekanik dayanım veya ısıya maruz kalan dinamik uygulamalarda tercih edilmesini sınırlandırmaktadır.

- En Uygun Kompozisyon: MMS-1
- Kopma uzaması: +6% ile elastikiyeti artmış.
- Sertlik artışı: +5% ile yeterli düzeyde.
- Tan delta: +30% artış ile sönümlleme kapasitesi gelişmiş.
- Aşınma ve termal özelliklerde hala kabul edilebilir seviyede kalmış.

Neden MMS-1 Tercih Edilmeli?

MMS-1, katkıdan kaynaklanan pozitif etkileri (sertlik, elastikiyet, sönümlleme) dengeleyerek, mekanik bütünlüğü ve termal kararlılığı makul düzeyde koruyan dengeli bir kompozisyon sunmaktadır. Bu nedenle, titreşim emici fakat aynı zamanda dayanıklılık grektiren elastomer uygulamaları için optimum formülasyondur.



Şekil 7.2. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait depolama grafiği

Tablo 7.3 incelendiğinde, ilk bölümde yalnızca SBR kauçuk içeren sistemler değerlendirilmiştir. Bu sistemlerde sırasıyla kontrol numunesi (REF) ile birlikte 1, 3 ve 5 phr oranlarında nişasta bazlı biyopolimer ilavesi yapılmış karışımlar yer almaktadır. Bu seride, MH-ML farkı olarak tanımlanan ve çapraz bağ yoğunluğunu temsil eden değerde kademeli bir artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, depolama modülü (G') değerleri de artış eğilimi göstermiştir. Depolama modülü, RPA cihazında numunenin alt çene bölümünde belirli açılarla döndürülmesi esnasında, elastomerin bu hareketlere karşı verdiği elastik tepkinin ölçülmesiyle elde edilir. Bu değer, kauçuğun uygulanan gerilmeye karşı elastik yapısını koruma yeteneğini, yani direncini

ifade etmektedir. Tand değerleri incelendiğinde ise, nişasta bazlı biyopolimer katkısının bu parametre üzerinde anlamlı bir etki oluşturmadağı anlaşılmaktadır.

Benzer bir eğilim, SBR/NR kauçuk karışımlarına uygulanan 1, 3 ve 5 phr düzeylerindeki nişasta bazlı biyopolimer katkılarında da gözlenmiştir. Bu katkılar, hem çapraz bağlanma yoğunluğunda hem de depolama modülünde artışa neden olmuştur. Ancak tand değerlerinde önemli bir değişiklik meydana gelmemiştir.

7.4. Kopma Mukavemeti

Tablo 7.4 incelendiğinde, her iki kauçuk grubunda da nişasta bazlı biyopolimer katkısının, karışımların çekme sırasında uygulanan gerilime karşı gösterdikleri direnç (kopma mukavemeti) ile toplam kopma uzaması değerlerinde artışa yol açtığı gözlemlenmektedir. Bu durum, biyopolimer katkısının elastomer matrisle etkileşimini güçlendirerek malzemenin mekanik performansını olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

Tablo 7.4. SBR/NR-SBR/NR MMS karışım kopma mukavemeti ve uzama değerleri

Bileşen	MMS-REF	MMS-1	MMS-2	MMS-3
Kopma Mukavemeti (Mpa)	24	21,7	19,3	17
Kopma Uzaması (%)	736	782	705	692

Bileşen	SBR/NR REF	SBR/NR NBP-1	SBR/NR NBP-2	SBR/NR NBP-3
Kopma Mukavemeti (Mpa)	17	15	14	13
Kopma Uzaması (%)	395	371	324	297

7.5. Dinamik Mekanik Analiz (DMA)

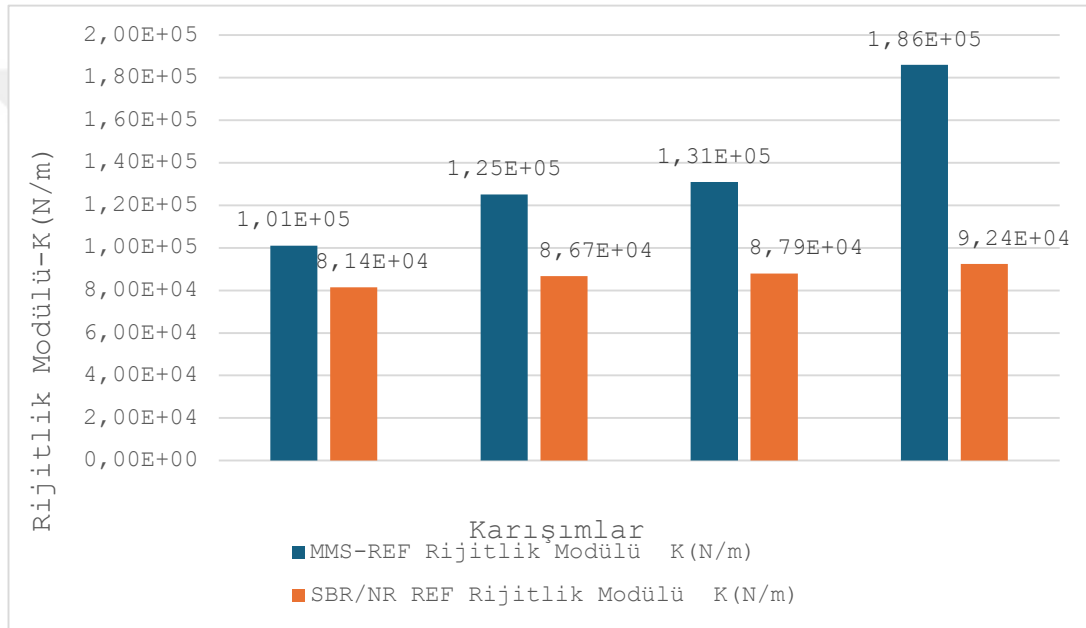
Her bir karışıma ait beş numunenin test edilmesiyle elde edilen ortalama değerler incelendiğinde, malzemenin basma yönünde maruz kaldığı kayma gerilmesine karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanan tanδ parametresinde anlamlı bir değişim tespit edilmemiştir. Tanδ değeri, numunenin belirli bir zorlanma altında sergilediği elastik davranış hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle, nihai ürünün çalışma koşullarının değerlendirilmesinde önemli bir gösterge niteliği taşır. Tanδ değerinin sıfıra yaklaşması, elastikiyetin azaldığını göstermektedir. Ancak bu tür mekanik parametreler, uygulama alanına bağlı olarak farklı önem derecelerine sahip olabilir.

Öte yandan, basma yönünde uygulanan yük altında malzemenin gösterdiği yer değiştirme direncini temsil eden K değeri (rijitlik modülü) incelendiğinde, bu parametrede artış eğilimi gözlenmiştir. K değeri, bir malzemenin yük taşıma

kapasitesinin göstergesi olarak kabul edilir. Nişasta bazlı biyopolimer katkısının bu mekanik özellikler üzerindeki etkilerine ilişkin veriler Tablo 7.5'te sunulmuştur.

Tablo 7.5. SBR/NR-SBR/NR MMS karışımlarına ait DMA analiz sonuçları

Bileşen	MMS-REF	MMS-1	MMS-2	MMS-3
Tand	0,105	0,137	0,147	0,17
K (N/m)	1,01E+05	1,25E+05	1,31E+05	1,86E+05
Bileşen	SBR/NR REF	SBR/NR NBP-1	SBR/NR NBP-2	SBR/NR NBP-3
Tand	0,098	0,115	0,128	0,157
K (N/m)	8,14E+04	8,67E+04	8,79E+04	9,24E+04



Şekil 7.3. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait DMA rijitlik modülü grafiği

7.6. Aşınma Testi

Tablo 7.6'da sunulan veriler doğrultusunda, nişasta bazlı biyopolimer oranındaki artışın aşınma kayıplarında azalmaya neden olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgu, hem SBR hem de SBR/NR karışımlarında biyopolimer katkısının, özellikle düşük oranlarda dahi kullanıldığında, aşınma direncini artırıcı bir etki oluşturduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, biyopolimerin elastomer matris içerisindeki dağılımının ve malzeme yapısına olan katkısının, mekanik dayanım özellikleri üzerinde olumlu bir etki sağladığını düşündürmektedir.

Tablo 7.6. SBR/NR- SBR/NR MMS karışımlarına ait aşınma kaybı değerleri

Bileşen	MMS-REF	MMS-1	MMS-2	MMS-3
Aşınma Kaybı(mm ³)	157,02	214,01	229,82	267,12
Bileşen	SBR/NR REF	SBR/NR NBP-1	SBR/NR NBP-2	SBR/NR NBP-3
Aşınma Kaybı(mm ³)	165,47	232,48	251,14	281,36

7.7. TGA Sonuçları

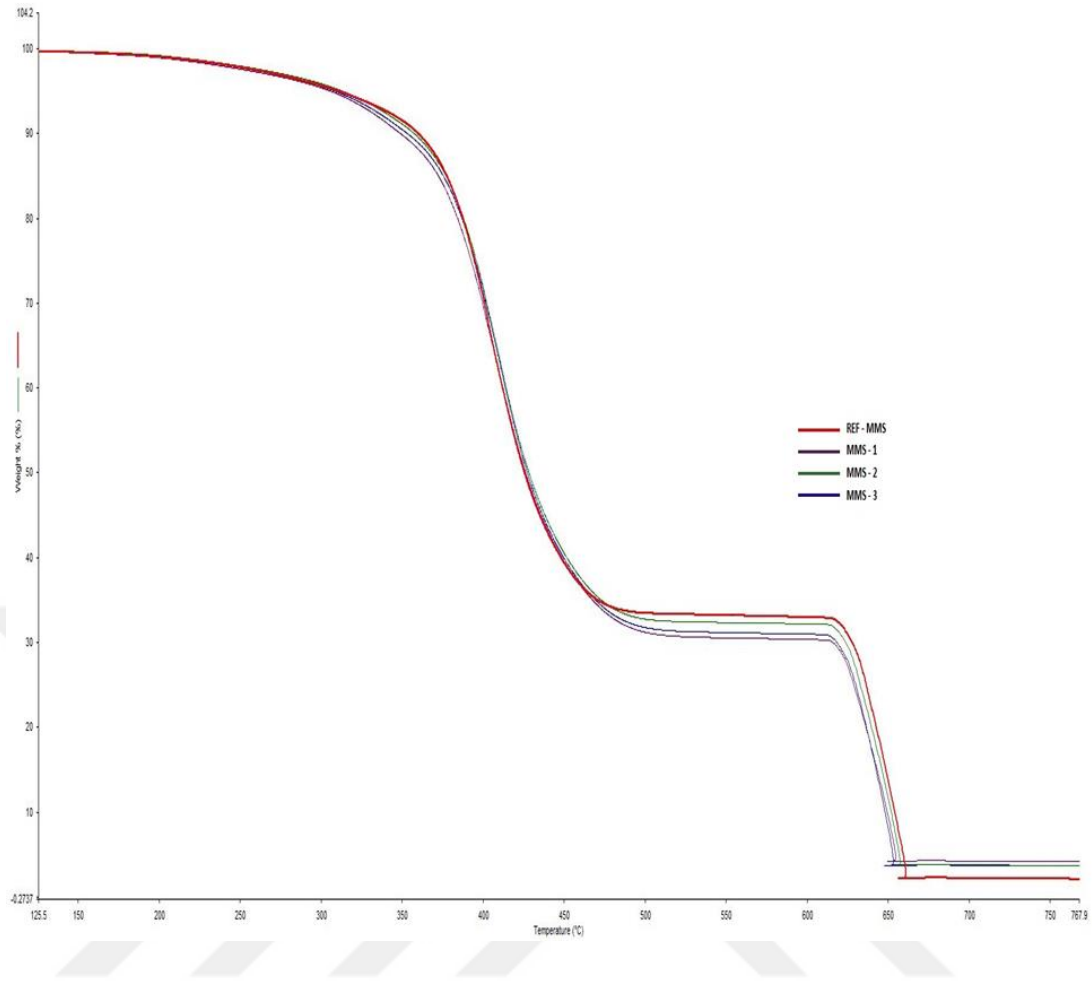
Termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanılarak, numunelerin termal bozunma davranışları iki aşamalı bir atmosferde incelenmiştir. İlk olarak, 0–600 °C sıcaklık aralığında azot gazı ortamında analiz gerçekleştirilmiş, ardından 600–900 °C aralığında oksijen gazı ortamına geçilmiştir. Bu analizler sonucunda elde edilen bozunma sıcaklıkları Tablo 7.7’de sunulmuştur. Elde edilen verilere göre, karışımlarda kullanılan nişasta bazlı biyopolimer oranındaki artışın, termal bozunma sıcaklıklarını yükselttiği gözlemlenmiştir. Özellikle nişasta bazlı biyopolimer içeren numunelerde bu artış daha belirgin olup, nişasta bazlı biyopolimer katkısının karışımın genel termal dayanımını iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Elde edilen toplam kütle kaybı ve kalan kül miktarı, karışımdaki dolgu oranı, organik madde içeriği ve termodinamik stabilite hakkında çıkarım yapılmasına olanak sağlamıştır. Özellikle biyopolimer bazlı dolgu kullanılan formülasyonlarda, geleneksel sistemlerle karşılaştırmalı olarak termal bozulma sıcaklıkları değerlendirilmiştir.

Karışıma eklenen nişasta bazlı biyopolimerlerin, TGA eğrisinde yaklaşık 280–350 °C arasında ayrıştığı gözlenmiş, bu bölgedeki pik şiddetleri üzerinden dolgu içeriği hakkında dolaylı analizler yapılmıştır.

Tablo 7.7. SBR/NR ve SBR/NR MMS karışımlarına ait TGA sıcaklık değerleri

Bileşen	MMS-REF	MMS-1	MMS-2	MMS-3
Termal Bozunma Sıcaklığı (°C)	378,3	307,95	305,57	303,85
Bileşen	SBR/NR REF	SBR/NR NBP-1	SBR/NR NBP-2	SBR/NR NBP-3
Termal Bozunma Sıcaklığı (°C)	337,47	286,84	274,25	258,27

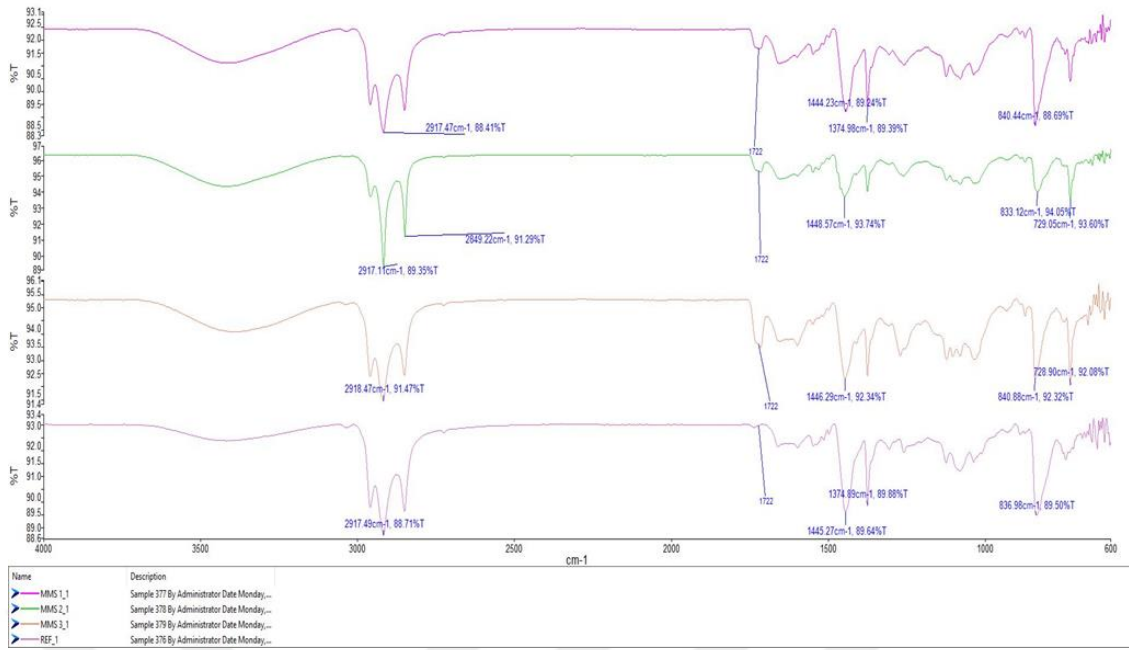


Şekil 7.4. SBR/NR MMS karışımlarına ait TGA analiz diyagramı

7.8. FTIR Analizi

Karışımlara ait FTIR (Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizleri gerçekleştirilmiş ve nişasta bazlı biyopolimer varlığının, kullanılan polimerlerin karakteristik pikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, nişasta bazlı biyopolimerin karışım içeriğindeki miktarının artması, spektrumlarda yer alan karakteristik pik şiddetlerinde genel bir azalmaya yol açmıştır. Bu durum, biyopolimerin matrise entegrasyonunun, polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri etkileyerek, FTIR sinyallerinin yoğunluğunu düşürdüğünü göstermektedir.

Fourier dönüştümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), elastomer ve kompozit esaslı malzemelerde kimyasal bağ yapısını, fonksiyonel grupları ve moleküler etkileşimleri belirlemek amacıyla yaygın şekilde kullanılan, temassız ve tahribatsız bir spektroskopik yöntemdir.



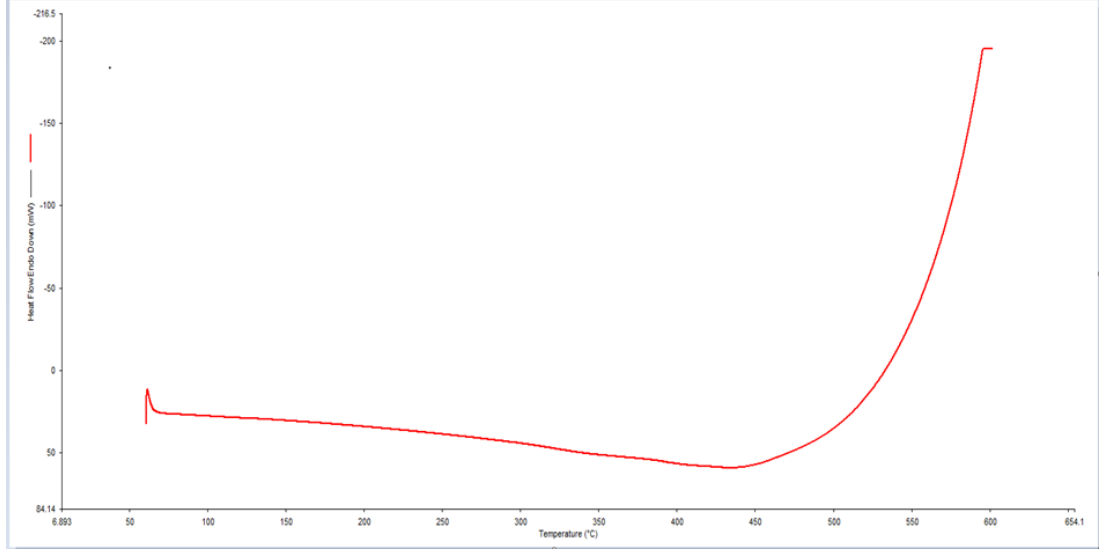
Şekil 7.5. SBR/NR MMS karışımlarına ait FTIR analizi

7.9. DSC Analizi

Karışımların termal geçiş özelliklerini belirlemek amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sayesinde, cam geçiş sıcaklığı (T_g), erime noktası (T_m) ve kristallenme davranışı gibi termal özellikler değerlendirilmiştir. Melting Temperature (T_m) 110-120 °C arasında olup Bu sıcaklık, malzemenin ısıl kararlılığı ve işlenebilirliği hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), kauçuk ve elastomerik malzemelerin termal geçiş özelliklerini, özellikle cam geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristalizasyon davranışlarını belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir ısı analiz yöntemidir. Bu teknik, bir malzemenin sıcaklık değişimi karşısında gösterdiği endotermik ve ekzotermik tepkileri hassas biçimde ölçerek, malzemenin moleküler hareketliliği, faz yapısı ve kararlılığı hakkında önemli bilgiler sunar.

Bu çalışmada, SBR ve NR/SBR esaslı farklı reçetelerle hazırlanan kauçuk karışımlarının termal geçiş davranışları DSC yöntemiyle karakterize edilmiştir. Her bir numune için yaklaşık 5–10 mg miktarında örnek alınarak, azot atmosferi altında, -80 °C ile 200 °C aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile analiz gerçekleştirilmiştir.



Şekil 7.6. SBR/NR MMS karışımlarına ait DSC analizi

7.10. Tg Analizi

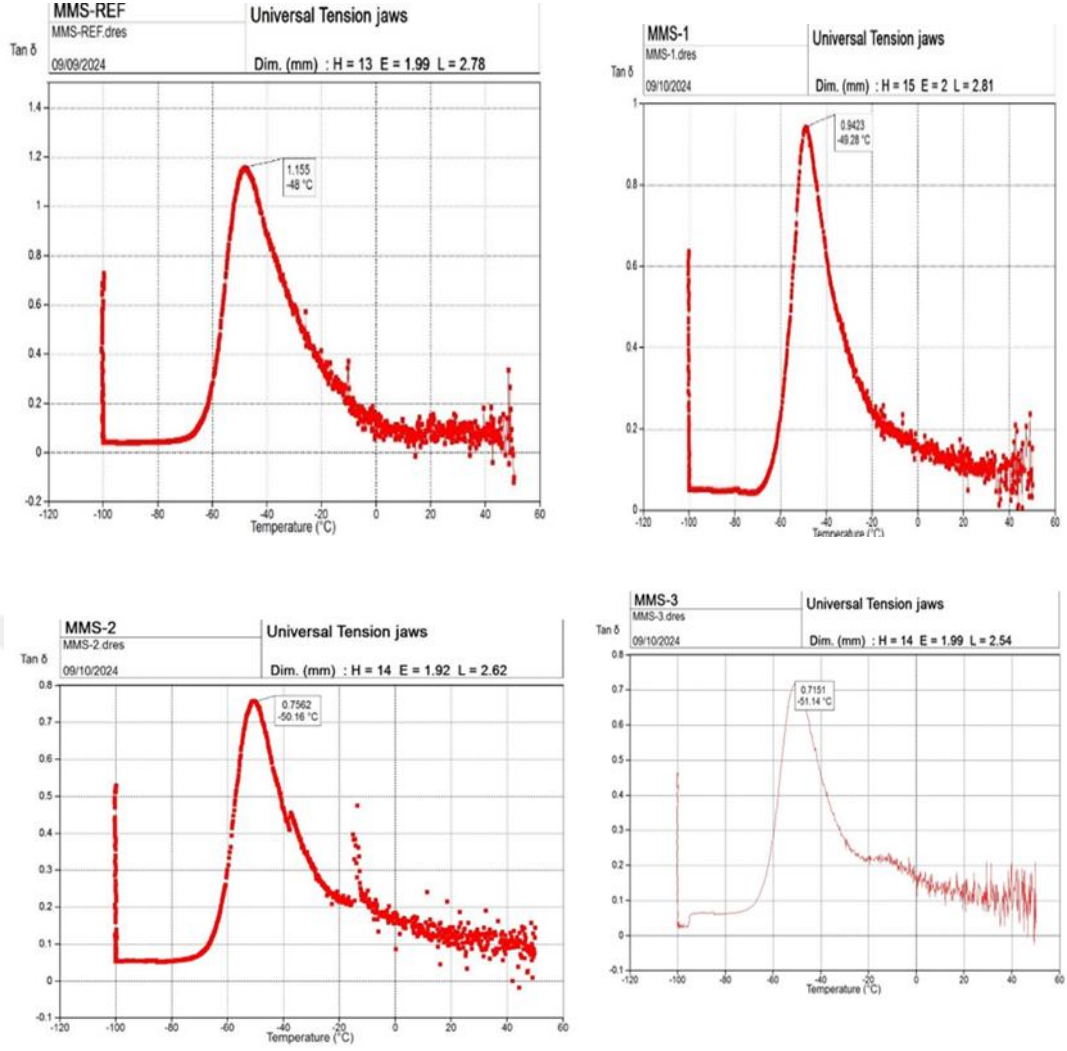
Dinamik Mekanik Analiz (DMA) testi ile numunelerin viskoelastik davranışları incelenmiş ve cam geçiş sıcaklığı (Tg) belirlenmiştir. Tg değeri, $\tan \delta$ (tan delta) eğrisindeki maksimum pik noktası üzerinden saptanmış olup, malzemenin kullanım sıcaklığı aralığı hakkında önemli bilgiler sunmuştur.

Cam geçiş sıcaklığı (Tg), amorf polimerlerde ve kauçuk esaslı sistemlerde zincir segmentlerinin hareket kazanarak malzemenin cam benzeri kırılğan halden daha elastik ve kauçuk benzeri bir duruma geçtiği sıcaklık aralığını ifade eder. Bu sıcaklık, bir polimerin uygulama alanına uygunluğunu belirleyen en temel termal parametrelerden biridir.

Kauçuk sistemlerinde Tg, doğrudan malzemenin servis sıcaklığı, darbe dayanımı, modül değeri, esneklik, ve dinamik performansı ile ilişkilidir. Tg'nin altında malzeme sert ve kırılğanken, Tg'nin üzerinde daha esnek ve sünek davranış sergiler.

Tg analizi, formülasyon değişikliklerinin malzemenin düşük sıcaklık performansına etkisini öngörmek açısından kritik bir rol oynamıştır.

Malzemenin çalışma sıcaklığına uygunluğu, Tg değeri üzerinden değerlendirilmiş ve uygulama koşullarına göre reçete optimizasyonu sağlanmıştır.



Şekil 7.7. SBR/NR MMS karışımlarına ait Tg analizleri

DMA analizi sonucunda, cam geçiş sıcaklığı (T_g) değerleri sırasıyla $-48,0^\circ\text{C}$, $-49,28^\circ\text{C}$, $-50,18^\circ\text{C}$ ve $-51,14^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Bu düşüş, polimer matrisindeki modifikasyonların amorf yapı üzerinde esneklik artışına neden olduğunu göstermektedir.

8. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, nişasta bazlı biyopolimer katkısının hem saf stiren-bütadien kauçuk (SBR) hem de SBR ile doğal kauçuk (NR) karışımlarından oluşan polimer sistemleri üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiştir. Literatürde, dolgu maddesi ile elastomer matris arasındaki ara yüzey uyumunu iyileştirmek amacıyla stiren-graft-(maleik anhidrit) (SMA) bileşiği bağlayıcı ajan olarak kullanılmıştır. Bu doğrultuda, SMA içeriği sırasıyla 0, 1, 3 ve 5 phr olan modifiye edilmemiş nişasta/SBR ve modifiye nişasta (M-nişasta)/SBR biyokompozitlerinin morfolojik ve mekanik özellikleri karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri, M-nişasta partiküllerinin boyutlarında azalma olduğunu ve bu dolgu maddesinin SBR matrisi içinde daha eşit dağıldığını göstermiştir. Mekanik testlerin sonuçları ise, modifiye nişasta içeren biyokompozitlerin, modifiye edilmemiş sistemlere göre daha üstün performans sunduğunu ortaya koymuştur (Li et al., 2020).

Bu şekilde hazırlanan karışımların vulkanizasyon değerleri incelendiğinde, çapraz bağlanma (mH-mL), ve depolama modülünün nişasta bazlı biyopolimer yüklemesi ile arttığı görülmüştür ki bu sonuçlar nişasta bazlı biyopolimerin çapraz bağlanmayı artırdığına dair çalışmaları destekler niteliktedir (Kai Cai et al., 2024).

Numunelere 1, 3 ve 5 phr oranlarında ilave edilen nişasta bazlı biyopolimerin $\tan \delta$ (tand) değerleri üzerinde anlamlı bir değişim oluşturmadığı gözlemlenmiştir. Bu bulgu, literatürde bildirilen ve nişasta katkısının tand değerinde hem artışa hem de azalmaya neden olabileceğini ifade eden çalışmalarla örtüşmektedir. Öte yandan, RPA (Reometrik Plakalı Analiz) test sonuçları, depolama modülü (G') değerlerinde belirgin bir artışı ortaya koymuştur. Bu durum, biyopolimer katkısının çapraz bağ yoğunluğunu artırdığına işaret etmektedir. Nitekim, artan çapraz bağlanma yapısıyla birlikte sertlik değerlerinde de yükselme gözlenmiş ve elde edilen sonuçlar, nişasta bazlı biyopolimer miktarındaki artışın sertlik üzerinde olumlu etkiler yarattığını göstermiştir Sowinska-Baranowska, Maciejewska & Duda, 2021).

Kopma uzaması ve kopma mukavemeti parametrelerinde, nişasta bazlı biyopolimer katkısıyla tespit edilen artış, öngörülen ve hedeflenen bir ilerleme olarak değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, literatürde yer alan bir çok çalışma, nişasta bazlı biyopolimer payının polimer matrislerinin kopma davranışları üzerinde olumlu etkiler yarattığını ortaya koymaktadır. Ayrıca, sadece biyopolimer katkısının etkisi değil,

kullanılan matris sistemlerinin bileşimi de önemli rol oynamaktadır. SBR ve SBR/NR karışımları kıyaslandığında, 5 phr oranında nişasta bazlı biyopolimer ilavesi yapılan SBR/NR karışımında elde edilen kopma performansı, diğer kombinasyonlara göre daha yüksek bulunmuş ve bu durum söz konusu katkının özellikle karışım sistemlerinde daha etkili olduğunu düşündürmektedir (Dai et al., 2019).

Dinamik Mekanik Analiz (DMA) sonuçları incelendiğinde, $\tan \delta$ (tand) değerlerinde önemli bir modifikasyon olmamıştır. Buna karşın, rijitlik modülünü temsil eden K parametresinde, özellikle 5 phr oranında nişasta bazlı biyopolimer içeren SBR ve SBR/NR karışımlarında artış tespit edilmiştir. Aşınma testi sonuçları ise, nişasta bazlı biyopolimer miktarının yüksek olduğu numunelerde daha düşük aşınma değerlerinin elde edildiğini göstermektedir. Bu bulgular, nişasta bazlı biyopolimer katkısının kompozit sistemlerde aşınma direncini artırıcı yönde etkiler oluşturduğunu ve bu etkinin yapılan hesaplamalarla da doğrulandığını ortaya koymaktadır.

Termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları, karışımlardaki nişasta bazlı biyopolimer oranının artmasıyla birlikte termal kararlılığın da arttığını ortaya koymuştur. Bu bulgulara ek olarak, FTIR analizleri değerlendirildiğinde, nişasta bazlı biyopolimerin yapısal özellikleri ile etkileşim sonucu, SBR ve SBR/NR karışımlarına ait karakteristik pik şiddetlerinde genel bir azalma gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada kullanılan NR, SBR ve nişasta katkılı biyopolimer sistemlerinin yapısal farklılıkları, kompozitlerin reolojik, mekanik ve termal performanslarına doğrudan yansımıştır.

Doğal kauçuk (NR), cis-1,4-poliizopren yapısıyla yüksek elastikiyet ve uzama kapasitesi sunarken, stiren-bütadien kauçuk (SBR), içerdiği stiren grubu sayesinde rijitlik ve aşınma direnci kazandırmaktadır. Her iki kauçuk tipi termoplastik olmayan yapıda olup, vulkanizasyon ile termal kararlılık ve mekanik mukavemet kazanmaktadır.

Nişasta katkılı biyopolimerler ise glukoz temelli polar yapısıyla elastomer matrisine biyouyumlu bir yapı kazandırmış, aynı zamanda fiziksel dolgu görevi görerek sertlik ve rijitlik gibi özellikleri artırmıştır. Ancak bu katkının yüksek oranlarda kullanımı, elastikiyet ve termal stabilite gibi bazı özellikleri olumsuz etkileyebilmektedir.

Veriler ışığında, katkı oranı arttıkça sertlik ve rijitlikte belirgin artış gözlenmiş, buna karşın kopma mukavemeti ve termal bozunma sıcaklığında düşüş meydana gelmiştir. Bu durum, nişastanın katkı seviyesinin uygulama gereksinimlerine göre optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir.

Yapılan yapısal karşılaştırmalar sonucunda;

- NR → yüksek elastikiyet ve doğal yapı,
- SBR → aşınma ve şekil kararlılığı,
- Nişasta katkısı → hem çevre dostu yapısı ile sürdürülebilirliği desteklemekte hem de kompozit yapıya mekanik açıdan katkı sağlamaktadır.

Sonuç olarak, kimyasal yapı-mekanik özellik ilişkisi bağlamında değerlendirildiğinde, MMS-1 kompozisyonu, hem katkıdan kaynaklı sertlik kazanımı hem de mekanik bütünlüğün korunması açısından en dengeli ve uygulanabilir formülasyon olarak öne çıkmaktadır.

Yapılan mekanik, termal ve dinamik test sonuçları değerlendirildiğinde, katkı oranındaki artışın malzemenin yapısal özelliklerini önemli ölçüde etkilediği gözlemlenmiştir. Sertlik, rijitlik ve $\tan \delta$ değerlerinde gözle görülür artışlar sağlanırken; kopma mukavemeti, termal bozunma sıcaklığı ve aşınma direnci özellikle yüksek katkı seviyelerinde ciddi şekilde azalmıştır. Niceliksel verilere göre %15'in üzerinde sertlik ve %84'lük rijitlik artışı sağlayan MMS-3, uygulama açısından yapıyı rijitleştirse de mekanik performanstan ödün vermektedir. Buna karşılık MMS-1 kompozisyonu, elastikiyet, mekanik dayanım ve sönümleme özelliklerini dengeli biçimde geliştirerek, hem performans hem de dayanıklılık açısından uygulama için en uygun bileşimi sunmuştur.

Öneriler:

Nişasta bazlı biyopolimer katkısının bütül kauçukta ve stiren bütadien kauçuk doğal kauçuk karışımlarında termal, reolojik ve mekanik özelliklerini geliştirdiğini saptanmıştır. Değişik polimer türlerinde ve/veya polimer bileşimlerinde de nişasta bazlı biyopolimer etkisi kullanılarak malzemeye olan tesiri gözlemlenebilir.

Kullanılan nişasta bazlı biyopolimer türü, ilave miktarı gibi parametreler değiştirilebilir.

Düzenlenen kauçuk kompozisyonlarında nişasta bazlı biyopolimer ilave olarak

kullanılan dolgu malzemeleri ve adetleri değiştirilebilir.

Proses edilebilirliği ve maliyet özellikleri temelinde uygun karışımlardan prototip ürünler hazırlanıp testleri yapılarak endüstriyel olarak üretimi incelenebilir.



KAYNAKLAR

- Armentano, I., Bitinis, N., Fortunati, E., Mattioli, S., Rescignano, N., Verdejo, R., López-Manchado, M. A., & Kenny, J. M. (2013). Multifunctional nanostructured PLA materials for packaging and tissue engineering. *Progress in Polymer Science*, 38(10–11), 1720–1747.
- Baysal, B., (1994), *Polimer Kimyası''ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi yayınları*, 442s, Ankara.
- Dasgupta, S., Agrawal, S. L., Bandyopadhyay, S., Chakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R. K., and Ameta, S. C. (2007). Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound. *Polymer Testing*, 26(4), 489–500.
- (Smith 1993). Determination of Crosslink Density in Thermoset Polymers by Use of Solid-State ¹³C NMR Spectroscopy.
- Dick, J. S., Harmon, C., and Vare, A. (1999). Quality assurance of natural rubber using the rubber process analyzer. *Polymer Testing*, 18(5), 327–362.
- Edge, M., Allen, N. S., Gonzalez-Sanchez, R., Liauw, C. M., Read, S. J., and Whitehouse, R. B. (1999). The influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber I. Correlation of physico-chemical changes. *Polymer Degradation and Stability*, 64(2), 197–205.
- Erman, B., Mark, J. E., and Roland, C. M. (Eds.). (2013). *The science and technology of rubber* (Fourth edition). Elsevier Academic Press.
- Yifan Dai 1 2, Yue Qiu 1 2, Junyang Jin 1 2, Qi Jia 2, Surendra Sarsaiya 2, Zhihao Wang 1 2, Wang Xin 1, Improving the properties of straw biomass rattan by corn starch Jishuang Chen, PMID: 31755373 PMCID: PMC8530272 DOI: 10.1080/21655979.2019.1688127
- Ivonkovic, A., Zeljko, K., Talic, S., Lasic, M. (2017). Biodegradable packaging in the food industry. *Journal of Food Safety and Food Quality*, 68, 26–38.
- Jiménez, A., Fabra, M.J., Talens, P., Chiralt, A. (2012). Edible and biodegradable starch films: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2058–2076.
- Kai Cai, Qingdong Wang, Xiao Liu, Shuhua Tu, Jingsheng Wang, Jie Feng. Dinamik Vulkanizasyon ve Çift Arayüzey Uyumluluğu ile Dengeli Süper Tokluk ve Sertliğe sahip PLA / PBAT / CaCO₃ Kompozitleri. *ACS Uygulamalı Polimer Malzemeler* 2024, 6 (21) , 13378-13388.
- Kauçuk Derneği Yayınları: Elastomer Teknolojisi I.
- Koronis G., Silva A., And Fontul M., (2013). Green Composites: A Review Of Adequate Materials For Automotive Applications. *Composites Part B: Engineering*, 44: 120-27.
- Kruželák, J., Sýkora, R., and Hudec, I. (2016). Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview. *Chemical Papers*, 70(12).
- Liu, S., Ji, X.-X. ve Zhu, J.-F., 2021, Recent Progress in the Synthesis and Biomedical Properties of Natural Biopolymer Composites, *Current Medicinal Chemistry*.
- Marşoğlu, M., (1986), *Plastik Malzemeler*, Arpaz Matbaacılık Tesisleri, İstanbul.
- Mohanty, A. K., Misra, M. ve Drzal, L., 2002, Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world, *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (1), 19-26.
- Orza, R. A. (2008). Investigation of peroxide crosslinking of EPDM rubber by solid-state NMR. Advance online publication.
- Park, S.-J., Seo, M.-K., and Nah, C. (2005). Influence of surface characteristics of carbon blacks on cure and mechanical behaviors of rubber matrix compoundings. *Journal of Colloid and Interface Science*, 291(1), 229–235.

- Priya, B., Gupta, V.K., Pathania, D., Singha, A.S. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial activity of biodegradable starch/PVA composite films reinforced with cellulosic fibre. *Carbohydrate Polymers*, 109, 171-179.
- Savran, Haldun Ömer, *Elastomer Teknolojileri I*, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul 2001.
- Savran, Haldun Ömer, *Elastomer Teknolojileri II*, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul 2002.
- Say, M., Can, G., Güler, G., Ergeldi, E., Bayraktar, G. (2017). *Biyopolimerler*. Science and Technology of Rubber. (2005). Elsevier.
- Singh Akhilesh V., (2011). Biopolymers In Drug Delivery: A Review, *Pharmacologyonline*, 1: 666-74.
- Soyubol, B., (2006), *Elastomerlerin Statik ve Dinamik Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Starch/SBR Biocomposites Prepared by Solid Blend Method: Effect of Surface Modification and Coupling Agent-Mei Chun Li ve arkadaşları).
- The Potential Application of Starch and Walnut Shells as Biofillers for Natural Rubber (NR) Composites, Anna Sowińska-Baranowska- Magdalena Maciejewska- Paulina Duda, *Int. J. Mol. Sci.* 2022, 23(14), 7968.
- Vahapoğlu, V., (2007), “Kauçuk Türü Malzemeler I. Doğal Kauçuk”, *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 3.1:57-70.
- Yoruç A. B. H., & Uğraşkan V., (2017). Yeşil Polimerler Ve Uygulamaları., *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Ve Mühendislik Dergisi*, 17 017102 (318-337).

ÖZ GEÇMİŞ

Bahri ÖZBEKİR, Cumhuriyet Lisesi'nden mezun olduktan sonra, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden 16 Haziran 2017 tarihinde lisans derecesini almıştır. 2022 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Metalurji Ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

Lisans mezuniyetinden bu yana Sampa Otomotiv Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de Araştırma ve Geliştirme (Ar-Ge) mühendisi olarak görev yapmaktadır.İyi düzeyde İngilizce bilmektedir.

Başlıca çalışma alanları arasında elastomer karışım teknolojileri, malzeme karakterizasyonu,süspansiyon körükleri ve tersine mühendislik yer almaktadır. (2025)

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0009-0007-5592-834X

Yayınlar:

1. Özbekir Bahri, Burgaz Engin (2025, Mayıs). Proceeding Book of 7th International Conference on Applied Engineering and Natural Sciences ICAENS 2025, (407-413).