

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KARBON ELYAF TAKVİYELİ NR VE NR/ENR ESASLI
KAUÇUK HAMURLARININ ÖZELLİKLERİ VE
VULKANİZASYON KİNETİĞİ**

BEDRİYE NUR YEŞİL

KOCAELİ 2016

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ




KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KARBON ELYAF TAKVİYELİ NR VE NR/ENR ESASLI
KAUÇUK HAMURLARININ ÖZELLİKLERİ VE
VULKANİZASYON KİNETİĞİ

BEDRİYE NUR YEŞİL

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof.Dr. Veli DENİZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof.Dr. Murat ŞEN
Jüri Üyesi, Hacettepe Üniversitesi


.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.04.2016

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Araç lastikleri, otomotiv parçaları, beyaz eşya, izolasyon malzemesi ve özellikle yüksek elastik modül gerektiren köprü, otoyol, viyadük ve nükleer tesislerin sismik ve akustik etkilerden korunması amacıyla doğal kauçuk ve epoksida doğal kauçuk kullanılmaktadır. Bu kauçukların tek başına veya birlikte kullanımında dahi modül özellikleri sınırlı kalmaktadır. Bu tez çalışmasında, yüksek modül ve uzun ömürlü alternatif mesnet hamuru formülasyonları geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Çalışmalarım her aşamasında yönlendirici katkılarından, bilgi ve tecrübeleriyle tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen ve yakın ilgiyle beni sürekli destekleyen, değerli hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a, tezim için bana çalışma olanağı veren Rekor Kauçuk Sanayi ve Ticaret A.Ş. firmasının da görev yapan ve emeği geçen Laboratuvar çalışanlarına ve Üretim Müdürü sayın Mustafa Ercan Melan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kıymetli yönlendirmeleri ve önerileri için Hacettepe Üniversitesi Polimer Kimyası Ana Bilim Dalı Başkanı ve gözlemci danışmanım olan sayın Prof. Dr. Murat Şen'e teşekkür ederim.

Ayrıca beni sürekli destekleyen ve yardımlarını hiçbir zaman benden esirgemeyen değerli eşim ve hayat arkadaşım, İnşaat Yüksek Mühendisi Rıza Yeşil'e sonsuz minnet duygularım sunarım. Kocaman kalbi ile bana anlayış gösterdiği için, sabırla çalışmalarımı izlediği ve yüzümüzü her daim güldürdüğü için biricik kızım Zeynep Doğa Yeşil'e de teşekkür ederim.

Nisan – 2016

Bedriye Nur YEŞİL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ÖZET.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
GİRİŞ	1
1. KAUCUK HAMURU HAZIRLAMA	3
1.1. Kauçuk Tarihçesi.....	3
1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri	4
1.2.1. Polimerik matris – kauçuklar.....	4
1.2.1.1. Doğal kauçuk.....	4
1.2.1.2. Epokside doğal kauçuk.....	6
1.2.1.3. Sentetik kauçuklar	7
1.2.2. Dolgu maddeleri	14
1.2.2.1. Aktif dolgu maddeleri	15
1.2.2.2. Yarı aktif dolgu maddeleri	18
1.2.2.3. İnaktif dolgu maddeleri	18
1.2.3. Proses kolaylaştırıcılar / yumuşatıcılar.....	18
1.2.4. Koruyucular	20
1.2.4.1. Antioksidanlar ve antiozonantlar	21
1.2.4.2. Koruyucu vakslar	24
1.2.5. Aktivatörler.....	25
1.2.6. Vulkanizasyon sistemi bileşenleri	26
1.2.6.1. Kükürt.....	26
1.2.6.2. Hızlandırıcılar.....	27
1.2.6.3. Geciktiriciler.....	30
1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlama Yöntemleri	31
1.3.1. Mil (hamur makinesi).....	32
1.3.2. Dahili karıştırıcı (internal mixer, banbury)	33
1.3.3. Ekstruder.....	34
2. TAKVİYE EDİCİ LİFLER	36
2.1. Doğal Lifler	36
2.2. Karbon Elyaf	37
2.3. Karbon Elyaf ile Kauçuklarda Yapılan Çalışmalar	38
3. VULKANİZASYON VE VULKANİZASYON KİNETİĞİ	43
3.1. Vulkanizasyon	43
3.1.1. Kükürtlü vulkanizasyon.....	44
3.1.2. Peroksitli vulkanizasyon.....	46
3.1.3. Metal oksitler ile vulkanizasyon.....	48
3.1.4. Çift fonksiyonlu katkı maddeleri.....	49
3.2. Vulkanizasyon Kinetiği.....	50

3.2.1. Mekanistik yaklaşım.....	52
3.2.2. Ampirik yaklaşım	54
3.2.3. Birinci derece reaksiyon kinetiği modeli.....	55
3.2.4. t_{25} - t_{45} reaksiyon kinetiği modeli	56
3.2.5. Isayev ve deng kinetik modeldi.....	57
3.2.6. Piloyan kinetik modeli.....	58
3.2.7. Otokatalitik (kamal ve sourour) kinetik modeli	59
4. VULKANİZASYON KİNETİĞİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR	60
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	70
5.1. Malzemeler.....	70
5.2. Yöntemler.....	71
5.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama.....	72
5.2.1.1. Banbury	72
5.2.1.2. Laboratuvar mil	73
5.2.1.3. Dijital ısıçift	74
5.2.2. Reolojik özelliklerin tayini	74
5.2.3. Viskozimetre (mooney viskozimetresi).....	76
5.2.4. Fiziko mekanik özelliklerin tayini.....	77
5.2.4.1. Yoğunluk tayini.....	78
5.2.4.2. Sertlik tayini	79
5.2.4.3. Modül, kopma, uzama ve yırtılma özelliklerin tayini.....	80
5.2.4.4. Elastikiyet tayini.....	83
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	84
6.1. Hidrokarbon Kaplı Karbon Elyaf Takviyeli NR Hamurları.....	84
6.2. Epoksi Kaplı Karbon Elyaf Takviyeli NR/ENR Hamurları.....	86
6.3. NR/ENR Esaslı Hamurların Vulkanizasyon Kinetiği	90
6.3.1. Birinci derece kinetik model çalışmaları	91
6.3.2. t_{25} - t_{45} kinetik modeli çalışmaları	93
6.3.3. Isayev & deng modeli çalışmaları	95
6.3.4. Piloyan modeli çalışmaları	97
6.3.5. Otokatalitik model çalışmaları	100
6.3.6. Kinetik modellerin karşılaştırılması	103
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	108
KAYNAKLAR	110
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	115
ÖZGEÇMİŞ	116

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Poliizoprenin moleküler yapısı.....	4
Şekil 1.2.	Peroкси Formik Asit ile yerinde (in-situ) ENR sentez reaksiyonu	6
Şekil 1.3.	Bütadien/Stiren karışımlarının polimerizasyonu.....	8
Şekil 1.4.	Polibütadien konformasyonları	9
Şekil 1.5.	Bütül Kauçuk Polimerizasyonu.....	10
Şekil 1.6.	Cis ve Trans Poliisopren Kauçukları.....	11
Şekil 1.7.	Akrilonitril-Bütadien Kauçuğu	12
Şekil 1.8.	Kloropren kauçuk polimerizasyonu	12
Şekil 1.9.	EPM kauçuğu polimerizasyonu	13
Şekil 1.10.	EPDM Kauçuk	13
Şekil 1.11.	Dağılmış karbon siyahı (A), partiküllerin bulunduğu aggrega hali (B) ve partikül yüzey yapısı (C).....	15
Şekil 1.12.	Oksidasyon hızına ile vulkanizasyon ve antioksidan etkisi	22
Şekil 1.13.	(A) zwitterion; (B) ozonit ile koruyucu film oluşturma reaksiyonu	22
Şekil 1.14.	P-parafenilen	23
Şekil 1.15.	(A) difenilamin ve (B) fenil beta naftilamin genel yapısı	23
Şekil 1.16.	2,2,4 trimetil – 1,2-dihidroquinolin (TMQ)	23
Şekil 1.17.	Styrenated diphenylamine	24
Şekil 1.18.	Polifenol Antioksidanlar	24
Şekil 1.19.	Allilik hidrojenler konumu.....	26
Şekil 1.20.	S ₈ çözünür kükürt halkasının açılması	26
Şekil 1.21.	Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması	30
Şekil 1.22.	Geciktiricilerin kimyasal yapısı	31
Şekil 1.23.	Açık mil.....	32
Şekil 1.24.	Dahili karıştırıcı (Internal mixer)	33
Şekil 1.25.	Tangential (A) ve İntermesh (B) rotor tipleri ve rotorların üstten görünümü(C).....	34
Şekil 1.26.	Kauçuk Karıştırma Extruderi (A), (B)	35
Şekil 2.1.	Liflerin Sınıflandırılması.....	36
Şekil 2.2.	PAN temelli ve zift temelli CF üretim şeması	37
Şekil 2.3.	Karbon elyaf takviyesi ile artan modül değerleri	39
Şekil 2.4.	Farklı MCF yüklemeleri için %5 gerinimdeki normalize edilmiş mekanik histeresis değerleri	40
Şekil 2.5.	CF yüklemesinin 35 Hz ve standart yük altında ısı birikimi ve kalıcı deformasyon etkisi	40
Şekil 2.6.	CF yüklemenin germe Young modülü değerine etkisi.....	41
Şekil 2.7.	CF yükleme basma Young modülü değerine etkisi	41
Şekil 3.1.	Çapraz bağlanma reaksiyonu	43
Şekil 3.2.	Doğal kauçuk kükürt vulkanizasyonu, çapraz bağlanma özellikleri. (A) mono-sülfür, di-sülfür veya poli-sülfür çapraz bağı; zincir sonlanması; (C) polimer zincirine tekrardan bağlanma	44

Şekil 3.3.	Serbest radikal kükürt vulkanizasyonu mekanizması	46
Şekil 3.4.	Peroksitli vulkanizasyon, serbest radikaller ile çapraz bağ oluşumu	48
Şekil 3.5.	Çinko oksit ve magnezyum oksit ile neopren kauçuk çapraz bağlanma mekanizması	49
Şekil 3.6.	Fenolik reçineler ile vulkanizasyon.....	50
Şekil 3.7.	Kuinon dioksim ile vulkanizasyon	50
Şekil 3.8.	Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu için reometre eğrisi	51
Şekil 3.9.	Kükürt vulkanizasyonu reaksiyon kinetiği basit şematik gösterimi.....	52
Şekil 5.1.	Laboratuvar tipi banbury	73
Şekil 5.2.	Laboratuvar mil	73
Şekil 5.3.	Isılçift	74
Şekil 5.4.	Reometre Cihazı.....	74
Şekil 5.5.	Tipik bir reometre eğrisi.....	75
Şekil 5.6.	Mooney Viskozitesi Cihazı	76
Şekil 5.7.	Laboratuvar pres.....	77
Şekil 5.8.	Laboratuvar presi (A) ve numune kesme aparatı (B).....	78
Şekil 5.9.	Hassas Terazi.....	79
Şekil 5.10.	Durometre Tip A Sertlik Ölçüm Cihazı	80
Şekil 5.11.	Zwick Z010 Universal Test Cihazı	80
Şekil 5.12.	Papyon kopma numunesi	81
Şekil 5.13.	Pantolon yırtılma numunesi	81
Şekil 5.14.	Etüv	82
Şekil 5.15.	Kalıcı deformasyon numune pişirme düzeneği.....	82
Şekil 5.16.	Elastikiyet Test Cihazı	83
Şekil 6.1.	ENR-0-ECF-3 farklı sıcaklıklarda reometre eğrileri.....	90
Şekil 6.2.	Altı farklı hamur için 170°C deki reometre eğrileri.....	91
Şekil 6.3.	Birinci derece kinetik modele göre ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için zaman- dönüşüm grafiği.....	92
Şekil 6.4.	ENR-0-ECF-3 hamuruna ait Ea değerlerin belirlenmesi	92
Şekil 6.5.	t ₂₅ -t ₄₅ modele göre ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için ln(α)-zaman grafiği	94
Şekil 6.6.	Isayev&Deng kinetik modele göre modele göre ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için zaman-α grafiği	95
Şekil 6.7.	ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için α - d(α)/dt grafiği.....	97
Şekil 6.8.	Piloyan modeline göre ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için α - d(α)/dt grafiği.....	98
Şekil 6.9.	ENR-4-ECF-3 (@180°C) hamuru için α - d(α)/dt grafiği.....	100
Şekil 6.10.	Otokatalitik modeline göre ENR-4-ECF-3 (@180°C) hamuru için α - d(α)/dt grafiği.....	101
Şekil 6.11.	Birinci derece kinetik model için E _a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması	104
Şekil 6.12.	t ₂₅ -t ₄₅ hamurların E _a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması	105
Şekil 6.13.	Isayev&Deng modeli için E _a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması	105
Şekil 6.14.	Piloyan kinetik model için E _a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması	106

Şekil 6.15. Kamal Sourour (Otokatalitik) kinetik model için E_{a1} karşılaştırılması	106
Şekil 6.16. Kamal Sourour (Otokatalitik) kinetik model için E_{a2} karşılaştırılması	107



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Standart Doğal Kauçuk Spesifikasyonları.....	5
Tablo 1.2. Katalizöre göre Polibütadien konformasyon.....	9
Tablo 1.3. Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan fırın siyahları ve ASTM D-1765 Sınıflandırılması	16
Tablo 1.4. Kauçuk hamuru endüstrisinde kullanılan bazı koruyucular	21
Tablo 1.5. Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan hızlandırıcılar	29
Tablo 3.1. Vulkanizasyon için bazı Peroksitler	47
Tablo 5.1. NR esaslı kauçuk hamurları reçeteleri	71
Tablo 5.2. NR/ENR esaslı kauçuk hamurları reçeteleri	72
Tablo 6.1. NR ve NR/HCF esaslı kauçuk hamurlarının reolojik özellikleri.....	84
Tablo 6.2. NR ve NR/HCF esaslı kauçuk karışımlarının pişme sonrası özellikleri.....	85
Tablo 6.3. NR ve NR/HCF esaslı vulkanizatların yaşlanma sonrası özellikleri.....	85
Tablo 6.4. NR/ENR ve ECF esaslı hamurların reolojik özellikleri	87
Tablo 6.5. NR/ENR esaslı kauçuk hamurların pişme sonrası özellikleri	88
Tablo 6.6. NR/ENR esaslı vulkanizatların yaşlanma sonrası özellikleri.....	89
Tablo 6.7. Birinci derece kinetik modele göre hız sabiti, E_a ve R^2 değerleri	93
Tablo 6.8. t_{25} - t_{45} kinetik modele göre E_a (J/mol) değerleri.....	94
Tablo 6.9. Isayev&Deng kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, n	95
Tablo 6.10. Isayev&Deng kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda k ve E_a	96
Tablo 6.11. Bağlanım katsayıları, (R^2).....	96
Tablo 6.12. Piloyan kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, n.....	98
Tablo 6.13. Piloyan kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, m	98
Tablo 6.14. Piloyan kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda hız sabitleri ve E_a	99
Tablo 6.15. Piloyan kinetik modeline göre bağlanım katsayıları, (R^2)	99
Tablo 6.16. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, n.....	101
Tablo 6.17. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, m.....	101
Tablo 6.18. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda hız sabitler, k_1	102
Tablo 6.19. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda hız sabitleri, k_2	102
Tablo 6.20. Otokatalitik modeline göre bağlanım katsayıları, (R^2).....	102
Tablo 6.21. Otokatalitik modeline göre E_a	102
Tablo 6.22. Kinetik Modellerin Aktivasyon Enerjilerin Karşılaştırılması	104

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A_0	: t=0 anında aktivatör koşulu
ADPA	: Diamin türevi
B^*	: Başlatıcının radikalini simgelemektedir
$^{\circ}C$: Derece Selsiuz
E_a, E_1, E_2	: Reaksiyon Aktivasyon Enerjisi, (J; kJ/mol)
E-modül	: Elastisite modülü
F	: ASTM D-1765 standardına göre vulkanizasyon hızını arttırıcı yönde etki eden karbon siyahları simgelemekte
G_0	: t=0 anında kesme modülü
$G(t)$: t zamanında kesme modülü
G_{∞}	: Reaksiyon tamamlandığı zaman toplam kesme modülü
H_p	: Herhangi bir t zamanına kadar ortaya çıkan entalpi, (J/mol)
ΔH	: Vulkanizasyonun tamamlanmasına kadar ortaya çıkan toplam Entalpi, (J/mol)
Hz	: Hertz frekans birimi
k	: Reaksiyon hız sabiti, (dk^{-1})
Ibf-in	: Pound-kuvvet inç, (pound-force inch)
M	: Molar (mol/hacim)
m; n	: Reaksiyon mertebeleri
M_H	: Maksimum tork, (N-m; lbf-in)
M_L	: Minimum tork, (N-m; lbf-in)
m_{hava}	: Havadaki numune ağırlığı, (g)
$m_{saf\ su}$: Saf sudaki numune ağırlığı, (g)
M_t	: t anında kauçuk hamurunun tork cinsinden verdiği değer, (N-m; lbf-in)
Mol	: $6,02 \times 10^{23}$ kadar molekül içeren madde birimi
N	: ASTM D-1765 standardına göre vulkanizasyon hızında etkisi olmayan baz özellikli siyahları simgelemekte
N-m	: Newton – metre
nm	: Nanometre
pH	: Bir çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini tarif eden ölçü birimi
RH	: Kauçuk zinciri (organik yapı)
$R \cdot$: Serbest radikali
R	: İdeal gaz sabiti, ($1,987\ cal.mol^{-1}.K^{-1}$)
S	: ASTM D-1765 standardına göre vulkanizasyon hızını azaltan asidik karbon siyahları simgelemekte
S'	: Elastik kesme modülü
S''	: Viskoz kesme modülü
S_x	: Çoklu kükürt çapraz bağı
S_8	: Çözünür kükürt (halkalı rombik kristalleri)
SDPA	: Diamin türevi
t	: Zaman, (dk)
T	: Sıcaklık, ($^{\circ}K$)
t_{30}	: % 30 pişmenin gerçekleştiği vulkanizasyon süresi, (dk)

t_{60}	: % 60 pişmenin gerçekleştiği vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{90}	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{95}	: % 95 pişmenin gerçekleştiği vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{s2}	: Ön vulkanizasyon zamanı (scorch time), (dk)
t_{max}	: Maksimum vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{MH}	: Maksimum tork uygulanan vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{s2}	: Ön vulkanizasyon zamanı (scorch time), (dk)
$\tan\delta$: Malzemenin enerji harcanımının oranı
V_u	: Çapraz bağı oluşum belirteci
α	: State of cure; crosslinking degree (çapraz bağlanma derecesi)
α, β, γ	: Kimyasal reaksiyon denklemlerinde stokiyometrik katsayı
$\alpha_{(\infty)}$: Nihai çapraz bağ oranı
$\alpha_{(t)}$: t zamanında çapraz bağ oranı
Θ	: Vulkanizasyon reaksiyonu için reaktivite faktörü

Kısaltmalar

6PPD	: N-(1,3-dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine
Ac	: Hızlandırıcı Molekül
ACM	: Acrylic Rubber (Akrilik Kauçuk)
ADPA	: Difenil amin türevi
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test Materyalleri Topluluğu)
BET	: Yüzey Alanına Göre Silika Sınıflandırması (Brunauer, Emmett, Teller)
BD	: Benzofüran Türevi
BPH	: 2,2'-methylene- bis-(4-metil-6-bis-(4-metil-6-tert-bütilfenol)
BR	: Butadiene Rubber (Bütadien Kauçuk)
Ca(OH) ₂	: Kalsiyum Hidroksit
CBS	: N-sikloheksilbenzotiazol-2-sulfanamid
CF	: Carbon Fiber (Karbon Elyaf)
cm	: Santimetre
CR	: Chloroprene Rubber (Kloropren kauçuk)
CS	: Compression Set (Kalıcı deformasyon)
CVNR	: Constant Viscosity Natural Rubber (Sabit Viskoziteli Doğal Kauçuk)
D	: Reversiyondan Kaynaklanan Aktif Olmayan Bozunma Ürünleri
DBP	: Dibütil Ftalat
DDSA	: Dodecylsuccinicanhydride
DIN	: Deutsches Institut für Normung (Alman Standartlar Enstitüsü)
DMBA	: N,N-dimetilbenzilamin
DNPD	: N,N'-Di- β -naftil-p-fenilendiamin
DOP	: Dioktil Ftalat
DOPD	: N,N'-Bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamin
DOTG	: Di-ortho-tolylguanidine
DPG	: N,N'-difenilguanidin
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri)
DTPD	: N,N'-Ditolil-p-fenilendiamin
ECF	: Epoxidized Carbon Fiber (Epoksi Kaplı Karbon Elyaf)

ENR	: Epoxidized Natural Rubber (Epoksidize Doğal Kauçuk)
ENR-10	: 10% Mole of Epoxide in Epoxidized Natural Rubber (Molce %10 Epoksili Epoksidize Doğal Kauçuk)
ENR-25	: 25% Mole of Epoxide in Epoxidized Natural Rubber (Molce %25 Epoksili Epoksidize Doğal Kauçuk)
ENR-50	: 50% Mole of Epoxide in Epoxidized Natural Rubber (Molce %50 Epoksili Epoksidize Doğal Kauçuk)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer Rubber (Etilen Propilen Dien Monomeri Kauçuğu)
EPM	: Ethylene Propylene Rubber (Etilen Propilen Kauçuğu)
FEF	: Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstrüzyon Fırın Siyahı)
FF	: Fine Furnace (İnce Fırın Siyahı)
GPF	: General Purpose Furnace (Genel Amaçlı Fırın Siyahı)
HAF	: High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
HCF	: Hydrocarbon Carbon Fiber (Hidrokarbon Kaplı Karbon Elyaf)
HMT	: Hekzametilen Tetramin
Hz	: Hertz
IIR	: Butyl Rubber (Butil Kauçuk)
IPPD	: N-izopropil-N'-fenil-pfenilendiamin
IR	: Isoprene Rubber (İsopren Kauçuk)
IRHD	: International Rubber Hardness Degree (Uluslar arası Kauçuk Sertlik Derecesi)
ISAF	: Intermediate Abrasion Furnace (Orta Üstün Aşınma Fırın Siyahı)
ISO	: International Organization For Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
J	: Joule
kcal	: Kilocalorie (kilokalori)
kg	: Kilogram
KF	: Kenaf Lifi
Kw	: Kilo Watt
L	: Litre
LPNR	: Low Protein Natural Rubber (Düşük Proteinli Doğal Kauçuk)
MB	: Master-Batch (Maya)
MBI	: 2-Merkaptobenzimidazol
MBT	: 2-merkaptobenzotiazol
MBTS	: 2-2 ditiobisbenzotiazol
MCF	: Milled Carbon Fiber (Millenmiş Karbon Elyaf)
MDR	: Moving Die Rheometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
mm	: Milimetre
MMT	: Montmorillonite
MPa	: Mega Pascal
MT	: Semi-Reinforcing Furnace (Yarı Kuvvetlendirici Fırın Siyahı)
MTBT	: N-morfolinotiobenzotiazol
N	: Newton
NBR	: Acrylonitril- Butadiene Rubber (Akrilonitril-Bütadien kauçuk)
NDPA	: n-Nitrosodifenilamin
NR	: Natural Rubber (Doğal kauçuk)
OAN	: Oil Absorption Number (Yağ Absorpsiyon Sayısı)
ODR	: Oscillating Disc Rheometer (Salınımlı Disk Reometresi)

ODPA	: Octylated Difenilamin
PA	: Fthalik Anhidrit
PAN	: Poli (Akrilo Nitril)
PBN	: Fenil- β -naftilamin
phr	: Part Per Hundred Rubber (Yüz Kısım Kauçuk Başına)
PPD	: Paraphenyldiamide (Parafenilendiamin)
rpm	: Revolution Per Minute (Dakika Devir Sayısı)
PRI	: Plasticity Retention Index (Plastiklik Kayıp İndisi)
PVI	: n-(Cyclhexyl Thio) Phthalimide (n-Siklhekzil Ftalimide)
RH	: Kauçuk zincirini (organik yapıyı) belirtmektedir
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
RSS	: Ribbed Smoked Sheet
s	: Saniye
SBR	: Styren Butadiene Rubber (Stiren Bütadien kauçuk)
SAF	: Super Abrasion Furnace (Üstün Aşınma Fırın Siyahı)
SDPA	: Difenil amin türevi
SMR	: Standart Maleysia Rubber (Standart Malezya Kauçuğu)
SVR	: Standart Vietnam Rubber (Standart Vietnam Kauçuğu)
SIR	: Standart Indonesia Rubber (Standart Endonezya Kauçuğu)
SPH	: Stirenlenmiş Fenol
SRF	: Semi-Reinforcing Furnace (Yarı Kuvvetlendirici Fırın Siyahı)
STSA	: Surface Area of Carbon Black (Karbon Siyahının Yüzey Alanı)
TBBS	: N-t-bütülbentiazil-2-sulfanamid
TETD	: Tetra Ethyl Thiuram Disulfid
TMTM	: Tetra Metil Tiuram Sülfür
TMTD	: Tetra Metil Tiuram Disülfür
TMQ	: 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidrokuinolin
TSR	: Technically Specified Rubber (Teknik Sınıflandırılmış Kauçuk)
TPNR	: Thermoplastic Natural Rubber (Doğal Kauçuk Esaslı Termoplastik)
TPV	: Thermoplastic Vulcanizat (Termoplastik Vulcanizat)
TS	: Türk Standartları
VGC	: Viscosity Gravity Constant (Viskozite-Yerçekimi Sabiti)
ZDEC	: Zinc Diethyl Xanat (Çinko Dietil Karbamat)
ZBX	: Zinc Dibutyl Xanat (Çinko Bütül Ksanat)
ZDMC	: Zinc Dimethyl Dithiocarbamate (Çinko Dimetil Ditiokarbamat)
ZDBC	: Zinc Dibutyl Dithiocarbamate (Çinko Dibütül Ditiokarbamat)

KARBON ELYAF TAKVİYELİ NR VE NR/ENR ESASLI KAUÇUK HAMURLARININ ÖZELLİKLERİ VE VULKANİZASYON KİNETİĞİ

ÖZET

Yüksek elastikiyet, mekanik dayanım ve titreşim emme özelliği olan doğal kauçuk (NR), ana kullanım alanları olan araç lastiği ve yüksek gerilme modülü gerektiren mesnet uygulamaları için vazgeçilmez bir bileşendir. Bu çalışmada, doğal kauçuğun özellikle mesnet uygulamalarında sınırlı kaldığı modül özellikleri hidrokarbon kaplı kesikli karbon elyaf ile takviye edilerek geliştirilmiştir. NR kimyasal modifikasyonu ile üretilen epokside doğal kauçuk (ENR) ve doğal kauçuğun birlikte kullanıldığı hamurlarda ise, takviye amaçlı epoksi kaplı karbon elyaf kullanılmıştır. NR ve NR/ENR esaslı hamurların reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri sistematik olarak incelenmiştir.

NR/ENR esaslı hamurların vulkanizasyon kinetiği, birinci derece, $t_{25-t_{45}}$, Isayev&Deng, Piloyan ve Otokatalitik reaksiyon kinetiği modellerine göre çalışılmış, reaksiyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Modellerin başarımı, hamurların reolojik özellikleri ve yaşlanma dayanımları ile de ilişkilendirilmek suretiyle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal Kauçuk (NR), Epokside Doğal Kauçuk (ENR), Karbon Elyaf, Reaksiyon Kinetiği, Reolojik Özellikler.

PROPERTIES OF NR AND NR/ENR BASED RUBBER COMPOUNDS REINFORCED WITH CARBON FIBER AND VULCANIZATION KINETICS

ABSTRACT

High elasticity, mechanical resistance and antivibration characteristic properties of natural rubber (NR) are an essential parameters in especially vehicle tyres and high tensile modulus bearing applications. In this study, especially in bearing applications, where natural rubber (NR) modulus properties are limited, NR have been reinforced with chopped and sized carbon fiber. In alternative NR/ENR based rubber compounds, that contain epoxidized natural rubber (ENR), which is produced by chemical modification of NR, epoxy sized chopped carbon fiber has been used as reinforcing matrix.

Rheological, mechanical, and aging properties of NR and NR/ENR based rubber compounds have been investigated systematically. Vulcanization kinetics of NR/ENR based rubber compounds have been studied according to first order, t_{25} - t_{45} , Isayev&Deng, Piloyan and Otocatalytic models and reaction kinetic parameters have been calculated. Thereby, link together the succied of models, rheological properties and aging resistance of the compounds have been comparatively evaluated.

Keywords: Natural Rubber (NR), Epoxidized Natural Rubber (ENR), Carbon Fiber, Reaction Kinetics, Rheological Properties.

GİRİŞ

Kauçuklar, araç lastikleri, otomotiv parçaları, beyaz eşya, ayakkabı tabanı, izolasyon malzemesi, vibrasyon ve sismik absorblayıcıların (mesnet) üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok geniş bir uygulama alanına sahip olması nedeniyle, kauçuk endüstrisinde, malzemenin performans özelliklerini geliştirmek yanında, üretim verimliliğini arttırmak ve maliyeti düşürmek amacıyla da gerçekleştirilen çalışmaların önemi günden güne artmaktadır.

Özellikle inşaat sektöründe genel olarak “kauçuk mesnet” adıyla bilinen kauçuk yapı koruma elemanları yapı temellerine yerleştirilir; köprüleri yüksek sıcaklık, titreşim, vb. olumsuz etkilerden, binaları akustik etkilerden ve sismik hareketlerin neden olduğu deformasyonlardan korur. Bu malzemeden beklenen en önemli performans özellikleri, yüksek gerilme modül değerleri ve yenilenme sıklığını azaltarak maddi ve sosyal kayıpların engellenmesi amacıyla uzun servis ömrüdür.

Kauçuk mesnet hamurlarının DIN EN 1337-3 standardında tanımlanan asgari performans değerlerine sahip yerli kauçuk hamurlarının geliştirilmesine yönelik gelen talepler nedeniyle, Rekor Kauçuk San. ve Tic. A.Ş.'de gerçekleştirilen Tübitak-Teydeb 1501 programı kapsamında hidrokarbon kaplı kesikli karbon elyaf ile takviye edilen NR esaslı kauçuk hamurları ve epoksi kaplı karbon elyaf ile takviye edilen NR/ENR esaslı kauçuk hamurları çalışılmış ve başarı ile tamamlanmıştır. Bu tez çalışmasında, proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmanın bir kısmı raporlanmış, ayrıca epoksi kaplı karbon elyaf ile takviye edilen NR/ENR esaslı kauçuk hamurlarını vulkanizasyon reaksiyon kinetiği de çalışılmıştır.

Kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunda hem hızlandırıcı sistem bileşenleri (kükürt/hızlandırıcı oranı ve hızlandırıcı türü) hem de seçilen sıcaklık için optimum şartları sağlayarak ürün özelliklerini geliştirmek ve aynı anda da üretim verimliliğini arttırmak için ön çalışmalar önemlidir. Vulkanizasyon reaksiyonunun optimizasyonunda gerçekleştirilecek çalışmalarının başında, reaksiyon aktivasyon enerjisi ve reaksiyon hızının belirlenmesi gelmektedir. Vulkanizasyon mekanizması,

hamuru içindeki kauçuk türleri ve takviye madde/malzemelerinin varlığından ve miktarından etkilenmektedir. Hamurlarda yapılan modifikasyonların, ürün performansına etkileri yanısıra, vulkanizasyon verimliliği açısından da değerlendirilmesi amacıyla kinetik çalışmaların yapılması, modifikasyonun çok yönlü değerlendirilmesine olanak tanımaktadır.

Bu tezde, ülkemizde üretilen ve kullanılan kauçuk mesnet hamurlarının modül ve yaşlanma dayanımlarının geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Bu amaçla, seçilen referans mesnet hamurları, kaplanmış kısa karbon elyaf ile takviye edilerek modül özellikleri geliştirilmiştir. Bununla birlikte, referans hamurdaki kauçuk türü (NR), epokside doğal kauçuk ile hamur halinde hazırlanarak da reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri değerlendirilmiştir. Vulkanizasyon kinetiği, literatürde yaygın kullanılan beş farklı yöntemle incelenmiş, modifikasyonların vulkanizasyon mekanizmasına etkileri değerlendirilmiştir.

1. KAUÇUK HAMURU HAZIRLAMA

1.1. Kauçuk Tarihçesi

Kristof Kolomb'un kauçuğu ilk bilen beyaz olduğu tahmin edilmektedir. Kolomb, Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahati sırasında Haiti adasındaki yerlilerin, ağaçtan elde edilen elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarını görmüştür. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca 'caa-o-chu' dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde 'caa' odun/tahta, 'o-chu' akmak/ağlamak demektir. Esas üretim dünyanın her yerinde *Havea Brasiliensis* ağacından gerçekleştirilmektedir. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan lateks kullanılarak elastik malzemeler üretilmektedir. Aşağıda, kauçuğun gelişimi kronolojik olarak verilmiştir:

1751 yılında elastik malzemeler ilk teknik anlamda kullanılmıştır. 1770 yılında İngiliz kimyacı Priestley, kurşun kalemini sildiği („rub off“) gördükten sonra hammaddeye “kauçuk” adını vermiştir. 1800 yılları başlarında, İskoçyalı Macintosh, iki kumaş arasına kauçuk katmanı koyarak, ilk yağmurluğun patentini almıştır. 1803 yılında ilk kauçuk fabrikası Paris'te kurulmuştur. 1823 yılında, Londra kökenli Thomas Hancock, kauçuğu uzun şeritler halinde kesip, lastik bantı geliştirmiştir. 1839 yılında Charles Goodyear ve Thomas Hancock vulkanizasyonu keşfetmiştir. 1888 yılında John Boyd Dunlop ilk havalı bisiklet lastiğini üretmiştir. 1909 Almanya Bayer Laboratuvarlarında, ilk sentetik kauçuk F. Holman tarafından üretilmiş ve patentini almıştır. 1912 yılında %100 sentetik kauçuktan, Almanya'da ilk araç lastiği üretilmiştir. 1916 yılında aylık 150 ton kapasite ile ilk sentetik kauçuk tesisi üretime geçmiştir. 1929 yılında Hermann Staudinger stiren-bütadien kauçuk (SBR) ve akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR) kauçuklarını butadien kullanarak elde etmiş ve üretimine başlanmıştır. 1937 yılında Butil kauçuğu, Amerikalı kimyagerler Sperks ve Thomas tarafından üretilmeye başlanmıştır. 1963 yılında ilk kez ticari olarak Etilen Propilen dien monomeri kauçuğu (EPDM) üretilmeye başlanmıştır [1, 2, 3].

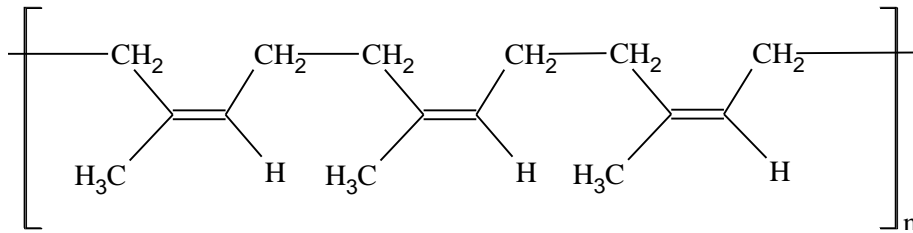
1.2. Kauçuk Hamur Bileşenleri

1.2.1. Polimerik matris – kauçuklar

Kauçuklar günlük hayatımızda birçok uygulamada vazgeçilmez bir mühendislik malzemesidir. Kauçuklar, elastik özellik gösteren, elastomerler grubunda yer alan düşük Young modülü ve yüksek akma gerilimine sahip, çapraz bağlanmamış ama çapraz bağlanabilen (vulkanize olabilen), yüksek sıcaklıklarda ve kuvvet altında akış özelliği gösteren polimerlerdir. Kauçuk ve elastomer kavramları pratikte birbiri yerine kullanılsa da bu iki ifade ASTM standartlarında birbirinden ayrılmıştır. ASTM D-1566:1993 standardında elastomerler, uygulanan kuvvetin serbest bırakılmasıyla neredeyse orijinal boylarına hemen geri dönen makromoleküler bir malzeme olarak tanımlanmaktadır. Kauçuk ise uygulanan kuvvetin kaldırılması sonucunda belli bir zaman dilimi içinde orijinal boyuna dönebilen makromoleküler malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle, tüm kauçuk malzemeler elastomer iken tüm elastomerler kauçuk malzeme değildir. Kauçuklar bazı bitkilerin sütümsü öz suyundan (lateks) doğal olarak ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden sentetik olarak elde edilen malzemelerdir [1, 2, 4].

1.2.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, Malezya, Endonezya, Tayland ve Vietnam gibi tropikal iklimlerde bulunan Hevea Brasiliensis ağacından elde edilmektedir. 1829 yılında, Faraday tarafından ampirik formülünün C_5H_8 olduğu açıklanan doğal kauçuk, poli-cis-1,4-izopren (Şekil 1.1) düzeninde olan bir polimerdir. Molekül yapısı % 99 cis konfigürasyonunda ve ortalama molekül ağırlığı 200.000-400.000 g/mol aralığındadır. Polimer zincirinde yaklaşık 3.000-5.000 izopren (2-metil-1,4-butadien) birimi bulunmaktadır [2, 3, 5-7].



Şekil 1.1. Poliizoprenin moleküler yapısı [3]

Doğal kauçuğun camsı geçiş sıcaklığı (T_g) -70 °C civarında olduğundan, düşük sıcaklıklarda yüksek performansa sahiptir [8]. 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda ise yumuşamakta ve dayanımını kaybetmekte olan doğal kauçuk, uygulanan kuvvet altında akışkan bir hal almakta ve kalıcı deformasyona uğrayabilmektedir. Yüksek fiziksel performansa sahip doğal kauçuğun kükürt, kükürt verici sistemler, peroksitler, izosiyanatlar gibi çeşitli sistemlerle vulkanize edildikten sonra kullanım sıcaklığı 60 °C ile 90 °C arasında değişmektedir [3]. Doğal kauçuğun ısı, ozon, oksijen, yağlar ve hidrokarbonlara karşı dayanımı düşüktür. Ancak polar sıvılara karşı dayanımı yüksektir [5]. Doğal kauçuk, yüksek derecede kristallenme eğilimi göstermekte ve bu özelliği sayesinde vulkanize olmuş doğal kauçuk ürünleri yüksek elastikiyet, yüksek çekme ve kopma dayanımı, yüksek yırtılma dayanımı, iyi dinamik özellikler, düşük kalıcı deformasyon, aşınma dayanımı ve iyi dielektrik özellikler sergilemektedir [3].

Doğal kauçuk, ağaçtan gelen kirlilik miktarına ve üretim şekline göre sınıflandırılmaktadır. Ribbed Smoked Sheet (RSS-1'den RSS-5'e kadar) ve teknik özelliklere göre sınıflandırılmasına (Technically Specified Rubber; TSR) örnekler; SMR-5 (Standart Malezya Kauçuğu), SMR-10, SMR-20 ve SMR-50, SIR (Standart Endonezya Kauçuğu), SVR (Standart Vietnam Kauçuğu) şeklindedir. Tablo 1.1'de doğal kauçuk türlerin sergiledikleri fiziksel özelliklere göre sınıflandırılmıştır. Adlandırmasında yer alan kodların sayısal değeri ne kadar düşükse o kadar daha temiz bir kauçuk olduğu anlaşılmaktadır.

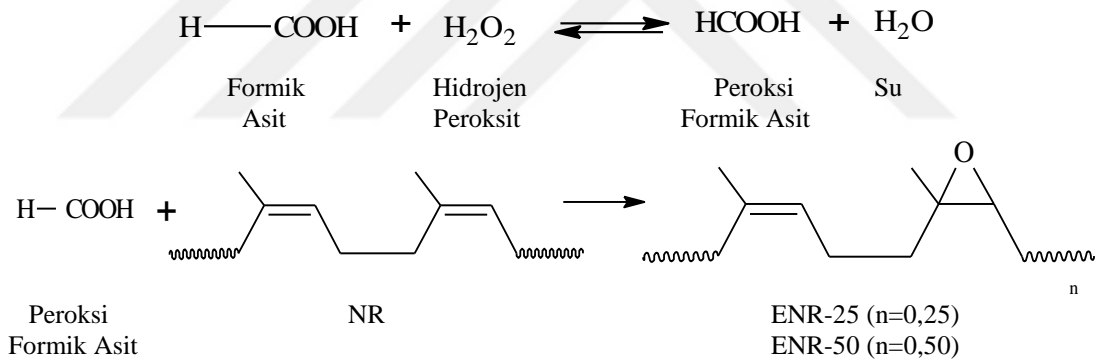
Tablo 1.1. Standart Doğal Kauçuk Spesifikasyonları [3]

	RSS-1	SIR- 5	TSR-5	TSR-20	SMR-5	SMR-10	SMR-20	SVR-5	SVR-10	SVR-20
Safsızlık (%)	0,05	0,05	0,04	0,20	0,05	0,10	0,20	0,05	0,08	0,16
Kül miktarı (%)	0,50	0,50	0,60	1,00	0,60	0,75	1,00	0,50	0,60	0,80
Uçucu madde (%)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Wallace Plastikliği (%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Plastiklik kayıp indisi (PRI, %)	70	70	60	40	60	50	40	60	50	40

Doğal kauçuk, düşük ısı birikmesi (heat build up) ve şişme (swelling) dayanımı nedeniyle tercihen araç lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Mükemmel esnekliği ve düşük ısı birikmesi sonucu, lastiklerin daha az ısınmasına neden olmaktadır. Diğer bir kullanım alanı ise, balonlar gibi ince duvar kalınlığı üretimi olan ürünler medikal eldiven veya gerilmeden kaynaklanan kristallenme nedeniyle, sıhhi kauçuk ürünlerdir [3, 6, 7].

1.2.1.2. Epokside doğal kauçuk

Epokside doğal kauçuk ilk kez, Kumpulan Guthrie Berhad (Sime Darby Berhad) adındaki Malezya firması tarafından, Malezya Kauçuk Üreticileri Birliği, Tun Abdul Razak Laboratuvarı (United Kingdom) ve Malezya Kauçuk Araştırma Enstitüsü ortak girişimi ile 1980 sonlarına doğru ticari olarak piyasaya sürülmüştür. Epokside doğal kauçuk, doğal kauçuğun asetik asit veya formik peroksi asit ile kontrollü kimyasal modifikasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Peroksi Formik Asit ile yerinde (in-situ) ENR sentez reaksiyonu [9]

Epoksidasyon prosesi esnasında epokside formuna dönen NR molekül sayısı epoksidasyon seviyesini belirtmekte ve ticari olarak molce %10, %25 ve %50 epoksi içerikli sırasıyla ENR-10, ENR-25 ve ENR-50 üretilebilmektedir.

Epoksi miktarındaki artış ile yoğunluk, çözünürlük parametresi ve camsı geçiş sıcaklığı artmaktadır. Doğal kauçukta, epoksi miktarındaki molce %1'lik artış, camsı geçiş sıcaklığında yaklaşık 1°'lik bir artışa neden olmaktadır. Bu artış aynı zamanda refraktif indisi ve kristaliniteyi de düşürmektedir. ENR, epoksi grupların polimer ana zinciri üzerinde olmasından ötürü, mekanik ve termal özelliklerinde önemli bir düşüş meydana gelmeksizin, epoksi gruplarının polimer ana zinciri üzerinde rastgele

dizilimde bulunmasından dolayı, yağlara karşı olan direnci ve gaz geçirgenliği doğal kauçuğa göre üstün olan bir malzemedir. Ayrıca, yine epoksi yapısının varlığı malzemeye iyi ıslak tutuş ve yüksek sönümlenme karakteristiği özelliklerini kazandırmaktadır ve gerilme sırasında kristallenme kabiliyeti ile yüksek camsı geçiş sıcaklığı, üstün kopma, yorulma ve darbe özelliklerini de beraberinde getirmektedir. ENR, rijitliği sayesinde otomotiv, uzay, termal ve elektrik yalıtım sistemleri uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. ENR/plastik kompozitlerinin temel kullanım alanları ise sünger, kürlenmiş borular, kürlenmiş flaplar (curing flaps), halı altı kaplama, bağlantı parçaları, tampon, conta, sızdırmazlık parçaları gibi kapalı kalıplama uygulamaları, basınca duyarlı yapıştırıcı, yapıştırıcı bant, ambalaj bantları, medikal bantlar ve plaster ürünleridir [9, 10, 11].

1.2.1.3. Sentetik kauçuklar

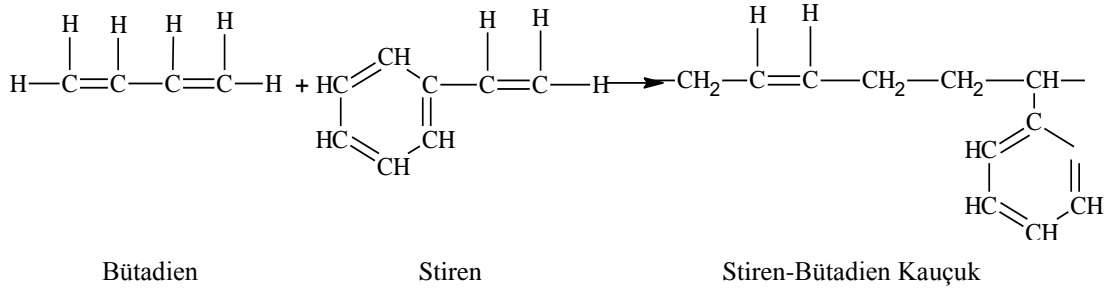
1900'lü yıllarda başlayan ve hızla gelişen teknoloji ile birlikte, teknolojik ürünlerdeki kauçuk malzeme kullanımı da hızlı bir şekilde artmıştır. Doğal kauçuk üretiminin belli başlı ülkelerde olması ve savaş zamanında ortaya çıkan ihtiyaç nedeniyle, endüstriyel boyutta sentetik kauçuk üretimine başlanmıştır. [5, 7, 12, 13].

Farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerdeki kauçuk ürünlere olan taleplerin artması ve istenilen özelliklerin tek bir kauçuk türü tarafından karşılanamaması, birçok sentetik kauçuk türünün geliştirilmesine neden olmuştur.

Stiren-Bütadien kauçuk (SBR), Bütadien kauçuk (BR), Butil kauçuk (IIR), Etilen-Propilen kauçukları (EPM ve EPDM), İsopren kauçuk (IR), Kloropren kauçuk (CR), Akrilonitril-Bütadien kauçuk (NBR) ve Akrilik kauçuk (ACM) gibi birçok farklı sentetik kauçuk türleri günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır [7, 12, 13].

Stiren-bütadien kauçuk, 1930 yılında, Almanya'da Eduard Tschunkur ve Walker Bock tarafından Interessengemeinschaft Farbenindustrie A.G. (I.G. Farben) firmasında geliştirilmiştir (Alman Patent No.:570,980 (1933)). SBR, genellikle 75/25 oranında stiren/bütadien karışımının çözelti ve emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilmektedir (Şekil 1.3). Polimer zinciri bütadien ve stiren polimerlerinin rastgele karışımından oluşmakta ve yapı düzensiz olduğundan kristalleşme önlenmektedir. SBR için iki farklı sıcaklıkta kopolimerizasyon gerçekleştirilmekte ve sıcak

kopolimerizasyonu 50°C’de yapılırken, soğuk SBR kopolimerizasyon 5°C’de gerçekleştirilmektedir. Soğuk SBR kopolimerizasyonu, karşılıklı bağlanmayı minimumda tutmak amacıyla yapılmaktadır.



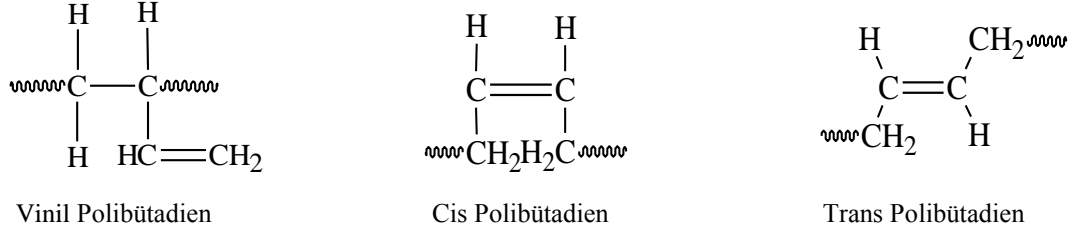
Şekil 1.3. Bütadien/Stiren karışımlarının polimerizasyonu [12]

Sıcak SBR kauçukları daha iyi renk tutma özelliğine sahiptir ve bu nedenle özellikle mekanik parçalarda daha çok tercih edilmektedir. Soğuk SBR kauçukları ise, sıcak SBR kauçuk hamurlarına göre daha iyi fiziksel özellikler göstermekte ve bu nedenle araç lastiklerinde kullanımı tercih edilmektedir. Soğuk SBR kauçuk hamurları hafif yük taşıt lastiklerinde doğal kauçuk kadar iyi performansa sahip olmaktadır. Ama ağır yük taşıtları ve kamyon lastiklerinde fazla yük sebebiyle meydana gelen ısı birikimi, doğal kauçuk hamurlarını tercih etmeye sebebiyet vermektedir.

Ekstrude edilebilirliği iyi, elastikiyet özelliği iyi, yırtılma dayanımı iyi, aşınma dayanımı mükemmel, kalıcı deformasyon özelliği yeterli, atmosferik yaşlanması az, oksijene karşı dayanımı iyi, ısı dayanımı iyi, fakat düşük sıcaklıklara dayanımı kötüdür. Aşınma, yaşlanma ve ısıya dayanımı doğal kauçuğa göre daha iyi olmasının yanında, elastik özellikler doğal kauçuk kadar iyi olmamaktadır. Polar olmayan sıvılara, çözücülere, seyreltik asit ve bazlara dayanıklı olup yakıt ve yağlara dayanıksızdırlar. Sanayide ağırlıklı otomobil lastiklerinde kullanılmakla birlikte, v-kayışı, ayakkabı tabanı, döşemelik, elektrik yalıtım malzemesi, boru contası, körük malzemesi, fren ve debriyaj balatası, şeffaf bant yapıştırıcılar ve konveyör bant malzemesi olarak kullanılmaktadır [2, 12, 14-17].

Bütadien kauçuk, 1930’lu yıllarında, 1,3-bütadien monomerinden emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmiştir. Endüstriyel ölçekte ise ancak 1954’lerde Ziegler-Natta katalizörlerinin bulunmasından sonra çözelti polimerizasyonu ile üretilmeye başlanmıştır. Bütadienin polimerleşmesi sonucunda Şekil 1.4’de olduğu gibi üç farklı

konformasyon oluşmaktadır: Trans-1,4, Cis-1,4 ve Vinil (1,3-bütadien) yapıları. Bu yapılar kendine has özellikler taşımaktadır.



Şekil 1.4. Polibütadien konformasyonları [12]

Katalizör tipine bağlı, ağırlıklı olarak hangi polibütadien türünün elde edileceği Tablo1.2’de özetlenmiştir.

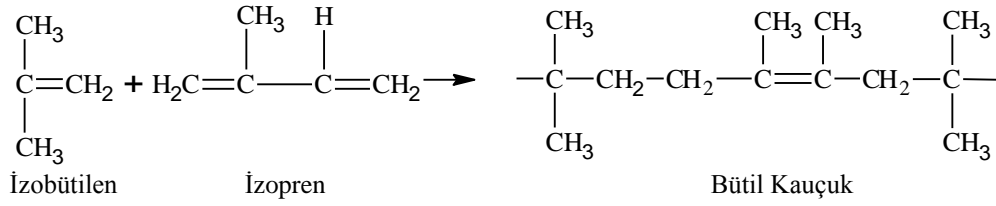
Tablo 1.2. Katalizöre göre Polibütadien konformasyonu

Katalizör	Cis (%)	Trans (%)	Vinil (%)
Neodimiyum	98	1	1
Kobalt	96	2	2
Nikel	96	3	1
Titanyum	93	3	4
Lityum	10 – 30	20 – 60	50 – 70

Polibütadien kauçuğunun aşınma dayanımı ve çatlama dayanımı oldukça yüksektir. Camsı geçiş sıcaklığının da çok düşük olmasından dolayı, düşük sıcaklıklarda iyi elastik özellikler vermektedir. Ayrıca dinamik ısı oluşumu ve ısı birikmesi, doğal kauçuktan daha düşük olmaktadır. Bütadien kauçuğun kopma dayanımı düşüktür ve bu sebepten ötürü genellikle doğal kauçuk ve SBR kauçukları ile harman halinde kullanılmaktadır.

Bütadien kauçuğunun %90’ı araç lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Bunun yanında, diğer kullanım alanları ise teknik malzemeler olan konveyör bant, hortum, ayakkabı tabanı, yüksek aşınma mukavemeti istenen golf topları ve yer döşemesi gibi ürünlerdir [7, 12, 16, 17].

Bütül kauçuk, isobütülen ve isopren monomerlerinden elde edilen bir kopolimer olup, isobütülen isopren kauçuğu olarak da bilinmektedir (Şekil 1.5). 1937 yılında Standart Oil Development şirketinden (Exxon), Robert M. Thomas ve William J. Sparks tarafından, isobütülen içerisine katılan az miktarda isoprenin düşük sıcaklıkta (-157 °C) kopolimerizasyonu ile doymamış bir yapı elde etmesiyle geliştirmiştir.



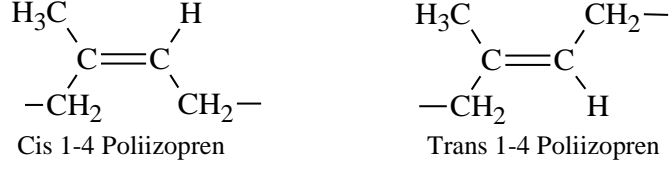
Şekil 1.5. Bütıl Kauçuk Polimerizasyonu [12]

Doymamışlık oranına göre butil kauçuğunun kullanım alanları değişmektedir. Molce yüzde 1,5–2,0 arasında doymamışlık içeren bütıl türleri en yaygın kullanıma sahip bütıl kauçuk türleri olup, hızlı vulkanizasyon sağlamaktadır. Yapıdaki çift bağlar aynı zamanda klor, brom gibi halojenlerle reaksiyona girerek bromo-butıl ve kloro-butıl gibi farklı bütıl kauçuk alternatifleri üretilebilmektedir. Halojenler ile hazırlanan bütıl kauçuklar, ozon dayanımı, kimyasal ve ısı dayanımı açısından avantajlıdır. Butıl kauçuğun üstün özelliği düşük gaz geçirgenliğin yanı sıra, ozon, hava ve neme karşı oldukça iyi dayanım göstermesi ve dielektrik özelliği nedeniyle sönümlemenin daha etkin olmasıdır. Isı dayanımı, asit-baz dayanımı, hayvansal ve bitkisel yağlara ve bazı esterlere karşı dayanımı oldukça iyidir.

Molce yüzde 0,6-1,2 arasında doymamışlık içeren bütıl türleri sulama hortumu üretiminde, tank kaplama üretiminde, orta ve yüksek voltaj kablo üretiminde kullanılmaktadır. Molce yüzde 1,5-2,0 arasında doymamışlık oranı içerenler ise iç lastik üretiminde, pişirme torbası (bladder) üretiminde, yapıştırıcı üretiminde, düşük voltaj izolasyon malzemesi üretiminde, sönümleme elemanı ve spor malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır. Molce % 2,0 üzerinde doymamışlık içerenler ise sünger üretiminde, konveyör kayış üretiminde, ayakkabı tabanı ve mekanik parça üretiminde kullanılmaktadır [7, 12, 13, 15, 16].

İzopren kauçuk (poliizopren kauçuk), 1954 yılında, yeni polimerizasyon katalizörlerinin bulunmasıyla elde edilebilmiştir. Kimyasal yapısı doğal kauçuk ile eşitir ve genellikle lityum veya Ziegler-Natta katalizörleri kullanımı ile üretilmektedir. İzopren kauçuk yapısındaki çift bağ nedeniyle uzaydaki konfigürasyonu cis veya trans olarak yönlenebilmektedir (Şekil 1.6). CH₂ gruplarının zincirde aynı yönde bağlanması cis-konfigürasyonu, CH₂ gruplarının zincirde ters yönde bağlanması trans-konfigürasyonu olarak isimlendirilmektedir.

Cis 1-4 poliizopren yumuşak elastik bir kauçuktur. Trans 1-4 poliizopren ise sert kristalin bir polimerdir.

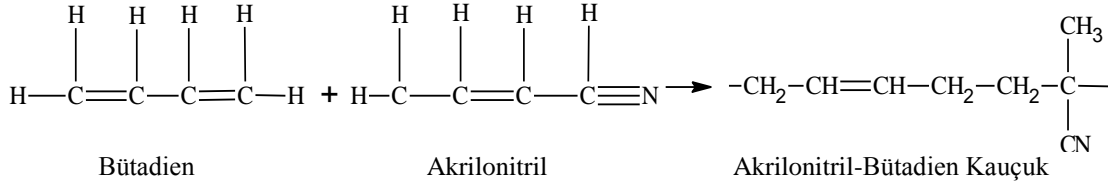


Şekil 1.6. Cis ve Trans Poliizopren Kauçukları [12]

İzopren kauçuk, doğal kauçukla aynı yapıda olmasının yanında, daha kolay ezilebilmekte ve karıştırılabilmekte, daha kolay ekstrude edilmekte, kalıplama ve kalenderleme özelliğine sahip olmakta ve daha düşük histeresis özelliği göstermektedir. Rengi daha açık ve kokusuz bir kauçuk türü olmakta, fakat izopren kauçuğun doğal kauçuğa göre, yapışma özelliği daha zayıf olmakta ve karbon siyahı ile takviye edilmesinin ardından daha düşük fiziksel performans değerleri göstermektedir.

Üretilen izopren kauçuğun yaklaşık %60'ı otomobil lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Bunun dışında konveyör bant üretiminde, conta üretiminde, ayakkabı tabanı üretiminde ve yer döşeme malzemesi üretiminde kullanılmaktadır. Aynı zamanda, kauçuk ip, biberon emziği ve çeşitli tıbbi malzemelerin üretiminde de tercih edilmektedir [7, 12, 14-17].

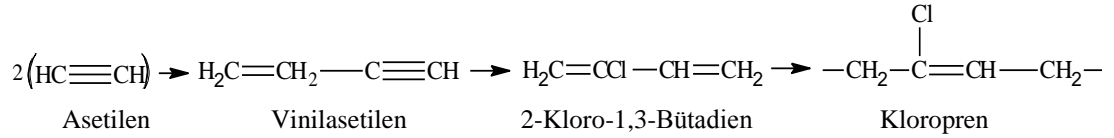
Akrilonitril-bütadien kauçuk (Nitril kauçuğu), 1930 yılında, ilk defa Almanya'da I.G. Farben firmasında çalışan Erich Kondrad ve Eduard Tschunker tarafından geliştirilmiştir (Alman Patent No: 658.980; 1933 ve Amerikan Patent No: 1.973.000; 1933). Akrilonitril-bütadien kauçuk, bütadien ve akrilonitril'in kopolimeridir (Şekil 1.7) ve bütadien/akrilonitril monomer oranı molce yüzde 80/18 ile 55/50 arasında değişmektedir. Akrilonitril-bütadien kauçuğu, akrilonitril oranına bağlı olarak özelliklerinde farklılık göstermektedir. Akrilonitril miktarı arttıkça mineral ve bitkisel yağlara, yakıtlara ve aromatik hidrokarbonlara karşı dayanımı, zayıf asit ve bazlara karşı dayanımı, yoğunluk, sertlik, vulkanizasyon hızı ve mekanik özellikler artmaktadır. Bunun tam tersi, akrilonitril miktarı azaldıkça düşük sıcaklık dayanımı ve gaz geçirgenliği azalmaktadır.



Şekil 1.7. Akrilonitril-Bütadien Kauçuğu [12]

NBR, SBR gibi çekme sırasında kristallenmez ve yüksek dayanım için başka katkı maddeleri kullanılmalıdır. NBR'nin, doğal kauçuğa göre aşınma, yorulma, yaşlanma dayanımı daha iyidir, fakat yırtılma dayanımı ve elektrik yalıtımı daha zayıf olmaktadır. Yağ ve yakıtlara karşı dayanım göstermesi nedeniyle o-ring üretiminde, sızdırmaz conta üretiminde, kaplin üretiminde, membran üretiminde, benzin ve yağ hortumu üretiminde, pnömomatik ve hidrolik hortum üretiminde, bağlantı elemanı üretiminde, konveyör bant üretiminde, vals kaplama üretiminde, iş elbisesi ve bot üretiminde, lastik klişe ve mühür üretiminde kullanılmaktadır [7, 12, 14-17].

Kloropren kauçuk (Neopren), 1931 yılında, ilk olarak Wallace Hume Carothers'ın grubunda kimyager araştırmacı olan, Arnold Collins tarafından Amerika'da geliştirilmiş ve ilk üretildiğinde Duprene olarak adlandırılmıştır. Carothers ve Collins vinil asetilene hidrojenklorür ilave ederek 2-klorür-1,3-bütadien elde etmiş ve 2-kloro-1,3-bütadien'in emülsiyon polimerizasyonundan üretmişlerdir (Şekil 1.8).



Şekil 1.8. Kloropren kauçuk polimerizasyonu [12]

Polimerizasyonu esnasında kullanılan farklı katkı maddelerine göre birçok farklı kloropren kauçuk türü üretilmektedir. Kloropren kauçuk kükürt ile olduğu gibi, magnezyum oksit veya çinko oksit ile de vulkanize edilebilmektedir. Kloropren kauçuk ısı, oksijen, ozon, su ve kimyasallara uzun süreli dayanım göstermektedir. Kauçuğun polar özelliği, yapısındaki klor atomundan kaynaklanmakta ve polariteden ötürü, mineral yağlara, bitkisel yağlara ve yanmaya karşı dayanım göstermektedir. Aynı zamanda gaz geçirgenliği düşük olup, tekstil ve metallere yüksek performansta yapışma göstermektedir.

nedeniyle, düşük yoğunluk, hafif ve düşük maliyette ürünler oluşturulabilmektedir. Etilen miktarı genellikle 45% ile 85% arasında değişmekte ve etilen içeriği arttıkça, kauçuğu diğer dolgu maddelerle yükleme miktarı da o kadar artmaktadır. Seyreltik veya kuvvetli asit ve alkalilere dayanım göstermektedir. Mekanik özellikleri doğal kauçuk kadar iyi olmamakta, fakat butil kauçuk ile üretilen ürünler örneğinde olduğu gibi daha iyi mekanik özellikler göstermektedir. Petrol türevli yağlara karşı dayanımı oldukça düşüktür. Genellikle, kapı ve cam fitil üretiminde, sünger fitil üretiminde, radyatör ve ısıtma hortumları üretiminde, beyaz eşya üretiminde, körük ve conta üretiminde, konveyör kayışları üretiminde, tank kaplama ve silindir kaplama üretiminde kullanılmaktadır [7, 12, 14-17].

Akrilik kauçuk, 1948 yılında, Amerika'da Goodrich tarafından geliştirilerek üretimine başlanmıştır. Akrilik asidi ester monomerlerinin kopolimerizasyonu sonucu, yüksek polarite ve doymuşlukta amorf polimerler oluşmaktadır. Hem emülsiyon, hem de süspansiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Akrilik kauçuğun başlıca özelliği yağ, yakıt, oksijen ve ozona karşı çok yüksek dayanım göstermesidir. Çalışma sıcaklığı 150°C ve 180°C'ye kadar çıkmaktadır. Akrilik kauçuk düşük gaz geçirgenliği göstermekte ve elastikiyet özellikliği nedeni ile titreşim sönümlenme özelliği oldukça iyi olmaktadır. Bunun yanında, neme, asit ve bazlara, alkalilere karşı düşük dayanım göstermekte ve -10°C'nin altındaki düşük sıcaklık dayanımı, yırtılma dayanımı ve aşınma dayanımı zayıf olmaktadır [1]. Genellikle, yüksek sıcaklığa dayanıklı o-ring üretiminde, conta ve keçe üretiminde, yağ ve yakıt hortumları üretiminde, titreşim sönümlenme elemanları üretiminde, silindir kaplamaları üretiminde ve yapıştırma uygulamaları için kullanılmaktadır [7, 13, 14, 16, 17].

1.2.2. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri (filler), kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelerdir ve güçlendirici (reinforcing) veya ucuzlatıcı (non-reinforcing) dolgu maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Kauçuk hamurunu dayanımını arttıran dolgu maddeleri, kauçuk hamurunun fiziksel ve mekanik özelliklerinde arttırıcı etki yapmakta, işlenebilirlik özelliğini de geliştirmektedir; sadece ucuzlatma amaçlı

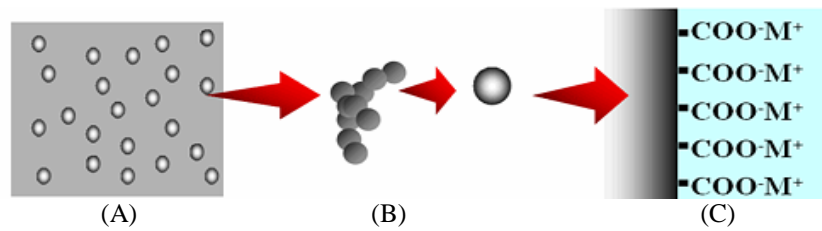
kullanılanlar ise ekonomik hamurlar oluşturmalarının yanısıra renk vermek amacıyla da kullanılmaktadır.

Dolgu maddeleri aktif dolgu maddeleri, yarı aktif dolgu maddeleri ve inaktif dolgu maddeleri olarak üç sınıfa ayrılmaktadır. Aktif dolgu maddeleri, dayanım arttırıcılar olup, karbon siyahı ve çöktürülmüş silikalardır. Yarı aktif dolgu maddeleri, kısmen dayanım arttırıcılar olup, sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, talk, kaolin gibi dolgu maddeleridir. İnaktif dolgu maddeleri, dayanım arttırıcı etkisi olmayan, kalsiyum karbonat (tebeşir) ve kil gibi dolgu maddelerdir.

Dolgu maddelerinin tanımlanması başlıca özgül ağırlığı, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, yapı özelliği, kül miktarı, suda çözünen madde miktarı, nem miktarı gibi özellikleri ile yapılmaktadır [2, 5, 7, 17-19].

1.2.2.1. Aktif dolgu maddeleri

Karbon siyahları ve silikalar aktif (takviye edici) dolgu maddeleri arasında yer almaktadır. Siyah dolgular olarak da anılan karbon siyahları kauçuk hamurlarında en çok kullanılan takviye edici dolgu maddesidir. Karbon siyahları aggregalar halinde bulunmaktadır (Şekil 1.11), tanecik büyüklüğü, yüzey alanı, yapı özelliği, yüzey aktivitesi ve porozitesi, fiziksel ve kimyasal karakteristiğini, dolayısıyla kauçuk hamurlarının özelliklerine etkisini belirlemektedir. Karbon siyahı ilavesi kauçuk esaslı malzemelerin modül değerinde artışa, sertlik artışına, hamur viskozitesinde ve elektrik iletkenliğinde artışa neden olmaktadır.



Şekil 1.11. Dağılmış karbon siyahı (A), partiküllerin bulunduğu aggrega hali (B) ve partikül yüzey yapısı (C) [17]

Karbon siyahları, üç farklı üretim süreci ile hidrokarbonların eksik yanması veya termal bozunması ile elde edilmektedir. Bu üretim süreçlerinden biri olan kanal prosesi (channel process), gazın kontrollü hava akımı ile döner silindirlerde yakılması ile gerçekleşmektedir. İkincisi, fırın prosesi (furnace process), gaz veya

sıvı yakıtın kontrollü hava akımı ile refraktör ocaklarda yakılması işlemidir. Üçüncüsü ise, termal proses (thermal process), gazın veya atomize edilmiş yağın önceden ısıtılmış refraktör ocaklardan geçirilerek yakılması işlemidir. Karbon siyahların partikül büyüklükleri, fırın siyahları için 11 nm büyüklüğünden başlayarak, termal siyahlar için 350 nm'ye kadar çıkmaktadır [5, 7, 17].

Karbon siyahları, ASTM D-1765 standardına göre 4 hane kodlama ile tanımlanmaktadır. Standarda göre, ilk hanede S, N ve F harflerinden biri bulunmaktadır. Bunlardan, S (slow) harfi vulkanizasyon hızını azaltan asidik karbon siyahlarını, N (neutral) harfi vulkanizasyon hızında etkisi olmayan baz özellikli siyahlarını ve F (fast), vulkanizasyon hızını artırıcı yönde etki eden karbon siyahlarını temsil etmektedir. Kodlamanın 2. hanesinde bulunan sayı ise tanecik büyüklüğü ile ilgilidir. Bu sayının büyüklüğü arttıkça, tanecik çapı büyümektedir. 3. hanede bulunan sayı ise, karbon siyahının yapısal özelliği ile ilgilidir. En son, 4. hanede bulunan sayı ise aynı gruptaki karbon siyahlarının ikincil bir özelliği olduğu durumlarda, bu özelliği belirtmek için kullanılmaktadır. Kauçuk endüstrisinde sıklıkla kullanılan fırın siyahları Tablo 1.3'de sınıflandırılmıştır [5, 6].

Tablo 1.3. Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan fırın siyahları ve ASTM D-1765 Sınıflandırılması

ASTM Tanımı	İsim	Özelliği	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Yüzey Alanı (m ² /g)
N110	SAF	Üstün aşınma fırın siyahı (Super abrasion furnace)	11-19	121-150
N220	ISAF	Orta üstün aşınma fırın siyahı (Intermediate super abrasion furnace)	20-25	100-120
N234	ISAF	Orta üstün aşınma fırın siyahı	20-25	100-120
N330	HAF	Yüksek aşınma fırın siyahı (High abrasion furnace)	26-30	70-99
N440	FF	İnce fırın siyahı (Fine furnace)	31-39	50-69
N539	FEF	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı (Fast extrusion furnace)	40-48	40-49
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı	40-48	40-49
N660	GPF	Genel amaçlı fırın siyahı (General purpose furnace)	49-60	33-39
N762	SRF	Yarı kuvvetlendirici fırın siyahı (Semi-reinforcing furnace)	61-100	21-32
N990	MT	Yarı kuvvetlendirici fırın siyahı	250-350	<10

Küçük parçacık büyüklüğünde olan karbon siyahları, içine katıldıkları kauçuk hamurunun aşınma dayanımını arttırmakta ve kopma dayanımını geliştirmektedir. Karbon siyahlarının yüzey kimyası da aşınma dayanımı, kopma dayanımı, modül ve histerisis özelliklerini etkilemektedir. Porozitesi yüksek olan karbon siyahları ise kauçuk hamuruna yüklenen miktarını arttırmaya müsaade etmektedir [5, 6, 20].

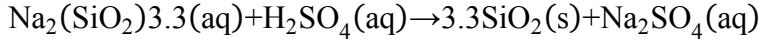
Silikalar, beyaz dolgu maddesi olarak da isimlendirilen, cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silisin, önce katı sodyum silikat ile, daha sonra su ile çözülerek sıvı sodyum silikata dönüştürülmesi ile üretilmektedir. Akabinde sodyum silikat, sülfürik asitle tepkimeye girmekte ve amorf silika elde edilmektedir. Ortamdan süzülerek ayrılan silika sırasıyla kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilmektedir.

Silika, karbon siyahlarından sonra kauçuk hamur dayanımını arttırıcı olarak en çok kullanılan takviye maddesidir. Hamura kattığı özellikler yüksek sertlik, yüksek modül, yüksek yırtılma dayanımı, metal-kauçuk karışımı arasındaki bağlanmanın geliştirilmesi, yüksek ısıl yaşlanma dayanımı, düşük yuvarlanma dayanımı (rolling resistance), düşük ısı birikmesi, çok iyi ıslak zemin tutunması, düşük ısıl genleşme ve iyi elektriksel yalıtkanlık özelliği olarak sıralanmaktadır.

Silika, çok aşındırıcı bir dolgu maddesidir; proses esnasında kalıp yüzeyine zarar verir ve bu nedenle işlenmesi çok zordur. Silika sınıflandırması BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanına göre yapılmaktadır. Silikanın, kauçuk hamurunu etkileyen iki karakteristik özelliği vardır. Bunlar parçacık boyutu ve hidrasyon derecesi olmaktadır. Kimyasal bileşimi, pH ve yağ absorpsiyonu gibi diğer özellikleri ikincil öneme sahiptir. Aynı parçacık büyüklüğünde karbon siyahı ile silika karşılaştırıldığında, silikanın takviye edici özelliği daha düşüktür. Silikanın takviyedeki yetersizliği silan bağlayıcı ajan ile birlikte kullanıldığı zaman elimine edilmektedir. Genel olarak silika, SBR ve NR gibi polar olmayan kauçuklardan ziyade NBR ve CR gibi polar kauçuklarda daha yüksek dolgu takviye sergilemektedir.

Kauçuk endüstrisinde kullanılan üç tür silika vardır: doğal mineral silika, çöktürülmüş silika ve dumanlanmış veya ısıl yolla üretilmiş silika [6, 8, 17, 20]. Doğal mineral silika (ground mineral silica), quartz formunda bulunur. Fakat bu

cevher aynı zamanda kristobolit ve tridimit halindedir. Bu tür, sıcaklığa ve kimyasal etkilere karşı çok dayanıklıdır [20]. Su camı çözeltilsinin asitler ile çöktürülmesi sonucu çöktürülmüş silika (precipitated silica) üretilir. Kimyasal yapısı SiO₂ olan çöktürülmüş silika, aşağıdaki reaksiyonu ile üretilmektedir [20];



Dumanlanmış silika veya ısıl yolla üretilmiş silika (fumed or pyrogenic silica), silikon tetra klorür gibi silikonlu bileşiklerin yakılması sonucu elde edilir ve %2'den az bağlı su içermektedir. Yapısında serbest su bulunmamakta ve kolay reaksiyona girmektedir. Tanecik boyutu 5 nm ile 10 nm arasında değişmektedir [20].

1.2.2.2. Yarı aktif dolgu maddeleri

Yarı aktif dolgu maddeleri, kısmen dayanım arttırıcı dolgulardır. Sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, talk, kil, sodyum alüminyum silikat (kaolin) gibi dolgu maddeleri yarı aktif dolgu maddeleri arasında yer alır. Bu gruptaki dolgu maddeleri içerisinde en çok kullanılan kaolindir. Sertlik, kopma dayanımı ve aşınma üzerinde kısmen etkilidir [2, 6].

1.2.2.3. İnaktif dolgu maddeleri

İnaktif dolgu maddeleri karışım maliyetini düşürmek için kullanılan ve bu amaçla mümkün olduğu kadar yüksek oranda katılan, dayanım arttırıcı etkisi olmayan dolgu maddelerdir. Bunlar arasında kalsiyum karbonat (tebeşir), baryum sülfat, kalsiyum sülfat, magnezyum karbonat, mika tozu, titanyum dioksit ve çinko oksit bulunmaktadır. Kalsiyum karbonat, silika ve kil genellikle ikincil dolgu olarak kullanılır. Kalsiyum karbonat, kaolinden sonra en çok kullanılan dolgu maddesidir [1, 5, 6, 8].

1.2.3. Proses kolaylaştırıcılar / yumuşatıcılar

Proses kolaylaştırıcılar, yumuşatıcılar veya proses yardımcı maddeleri olarak da isimlendirilen bu katkı maddeleri, yağ, organik veya sentetik maddeler gibi çok geniş bir çeşitliliğe sahip olup, kauçuk ile reaksiyona girmemektedir. Genellikle, hamurun fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirmektedirler. Proses

kolaylaştırıcıların başlıca kullanım amacı kauçuk ve dolgu maddelerini ıslatarak, karıştırma işlemi esnasında meydana gelen sürtünmeyi azaltmak ve bu yolla mekanik aşınmayı düşürmektir. Bundan başka, vulkanize olmamış kauçuk hamurunun viskozitesini düşürmekte, prosesi kolaylaştırmakta, hamur sıcaklığını düşürerek erken vulkanizasyon (scorch) emniyeti sağlamakta ve karıştırma için enerji tüketimini azaltmaktadır. Proses kolaylaştırıcılar aynı zamanda kauçuk hamurunun sertliğini düşürmekte, dolgu maddelerinin ve kimyasalların dispersiyonunu geliştirmekte, açık mil ve kalenderlemede boyutsal çekmeyi (shrinkage) azaltmakta, elastikliği düşürmekte ve aynı zamanda karışımın yapışkanlığını arttırmaktadır [8]. Proses kolaylaştırıcılar, kauçuk hamuru içindeki baskın etkiye göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar, dağıtıcı (dispergatörler) proses kolaylaştırıcıları, akışkanlık artırıcı proses kolaylaştırıcıları, mastikasyon yardımcısı (peptizerler) proses kolaylaştırıcıları, yapışkanlık artırıcı proses kolaylaştırıcıları, kauçuk bağlayıcı proses kolaylaştırıcıları ve kalıp ayırıcı proses kolaylaştırıcılarıdır [2, 5-7].

Yumuşatıcılar, düşük molekül ağırlıklı yağlar olup kauçuk makro molekülleri arasına nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece hareketliliği arttıran katkı maddeleridir. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan maddelerdir. Yumuşatıcılarda hamurdaki kauçuk matrise kimyasal olarak uyumlu olma, düşük uçuculuk, düşük ayrışma ve kirlilik oluşturmama özellikleri aranmaktadır. Yüksek miktarda yumuşatıcı kullanımı, yüzey kusmalarına sebep olmaktadır ve ayrıca yumuşatıcı yağların asidik yapıda olmaması da beklenmektedir. Asidik özellikli yumuşatıcı yağların istenmemesinin nedeni ise, vulkanizasyon reaksiyonunu geciktirmeleridir. Yumuşatıcılar petrol türevli mineral yağlar, doğal yağlar ve sentetik yağlar olarak üçe ayrılırmaktadır. Petrol türevli mineral yumuşatıcı yağlar ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyumu olduğu için en yaygın kullanılan yağ grubudur. Bu grupta parafinik, naftanik ve aromatik proses yağları yer almaktadır.

Doğal yağlar, bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Sentetik yağlar, sayıları fazla olmasına rağmen pahalı oldukları için daha az kullanılmaktadır. Mineral yağlar ile uyumlu olmayan NBR ve CR kauçuklarında olduğu gibi, polar kauçuklarda daha çok sentetik yağlar kullanılmakta ve mekanik özellikler üzerinde etkileri diğer yumuşatıcı yağlara göre daha fazla

olmaktadır. Organik asitler veya fosforik asitler gibi bazı esterler (dibütil ftalat, DBP ve dioktil ftalat, DOP) bilinen sentetik yumuşatıcı yağ türlerindedir [6, 8].

1.2.4. Koruyucular

Yaşlanma, kauçuk malzemenin kimyasal bir etki olmaksızın zaman içerisinde kısmen ya da tamamen bozulmasını ifade eden bir terim olmaktadır. Bozulmayla beraber meydana gelen değişiklikler, çatlama, kırılma, sertleşme ve yorulma sonucu oluşabilecek durumları kapsamaktadır. Kauçuk ürünlerini yaşlanma faktörlerinden korumak veya bu etkiyi yavaşlatmak için, hamurlara koruyucu kimyasallar ilave edilmekte ve ürünün servis süresi uzatılmaktadır. Bu yaşlanmanın en önemli sebebi, kauçukların polimer ana zincirinde bulunan çift bağların varlığıdır. Çift bağlar oksijen, ozon ve diğer aktif maddeler ile tepkimeler sonucunda kauçukların özelliklerinde farklılaşmaya neden olmaktadır. Bununla beraber, yaşlanmada yüksek sıcaklıkta oksidasyon, ağır metallerin oksidasyonu, hidroliz ya da buhar etkisi ve radyasyon yolu ile meydana gelen çatlaklar gibi farklı nedenler sıralanabilmektedir.

Kauçuk esaslı ürünün yaşlanmasına sebep olan dış faktörlerden biri olan oksijen, polimer zincirinde kesilmelere neden olur ve bu durum yumuşama şeklinde kendini göstermektedir. Oksijen, bazı durumlarda yeni çapraz bağ oluşumuna da neden olabilir; bu durumda ise, ürün sertleşir. Gerilme altında olan doymamış kauçuk esaslı ürünler ozona karşı duyarlılık göstermekte ve gerilme doğrultusunda dik yönde ozon çatlakları oluşmaktadır. Diğer dış faktörlerden olan sıcaklık ve nem, ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırmaktadır. Isı, aynı şekilde oksijenin etkisini arttırmakta ve ayrıca ısı etkisi oksijensiz ortamda kauçuk ürününün özelliklerini değiştiren ve çapraz bağların ısıl olarak parçalanması veya moleküllerin kendi aralarında çapraz bağlanması gibi çeşitli reaksiyonların meydana gelmesini sağlamaktadır. Bir diğer dış faktör olan yorulma, uzun süreli mekanik gerilmelere veya dinamik kuvvetlere maruz kalan kauçuk ürünlerin yüzeylerinde çatlaklar meydana gelmesi ile sonuçlanır.

Koruyucular yapılarına göre, yukarıda sözü geçen dış faktörlerden biri veya birkaç tanesine karşı koruma sağlamaktadır. Genellikle koruyucular, fiziksel koruyucular (koruyucu vakslar) ve kimyasal koruyucular olarak iki gruba ayrılmaktadır.

Kimyasal koruyucular ise antioksidanlar ve antiozonantlar olarak iki ayrılmaktadır [5, 8]. Tablo 1.4'te kauçuk endüstrisinde kullanılan bazı kimyasal koruyucuların isimleri ve koruma etkileri verilmektedir [15, 17].

Tablo 1.4. Kauçuk hamuru endüstrisinde kullanılan bazı koruyucular [5]

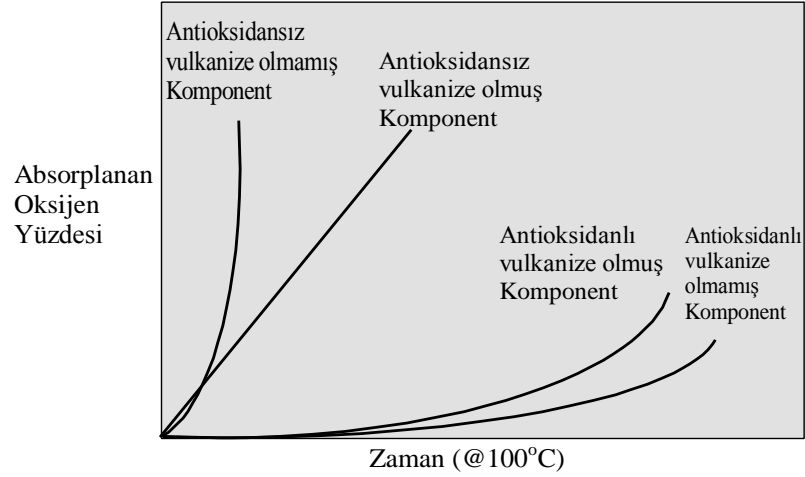
Koruyucu	Oksidasyon	Isı	Yorulma	Ozon	Fiziksel hali
DNPD	1	1-2	6	6	Katı
DTPD	2	2-3	2	3	Katı
DOPD	3-4	3-4	2	1	Sıvı
IPPD	2	2-3	1	1-2	Katı
6PPD	2	2-3	1-2	2	Katı
PAN	2	2-3	2-3	6	Katı
PBN	2	2-3	2-3	6	Katı
ODPA	2-3	2*	3-4	6	Katı
TMQ	2	1-2	4-5	5	Katı
SPH	3-4	3-4	4	6	Sıvı
BD	3	3	3-4	6*	Katı
BPH	2-3	3	6	6	Katı

(*: CR ile kullanıldığında, 1'den 6'ya doğru etkinliği azalmaktadır.)

1.2.4.1. Antioksidanlar ve antiozonantlar

Kauçuk matriste doymamışlık oranı arttıkça yaşlanmaya karşı dayanım da düşmektedir. Gerek doğal kauçuk, gerekse sentetik kauçuklardan üretilen ürünlerin vulkanizasyon sonrası dış etkenlere karşı korunmasını sağlamak amacı ile katılan kimyasallara antioksidan ve antiozonant denilmektedir. Meydana gelen bozunma reaksiyonları sonucu oluşan serbest radikalleri bağlayarak veya açığa çıkan peroksitler ve hidroperoksitlerin yeni serbest radikaller oluşturmasına neden olmadan veya yeni bir bozunma reaksiyonu başlatmadan, zararsız moleküllere ayrışmasını sağlamak amacı ile kullanılmaktadırlar (Şekil 1.12) [17, 18, 21].

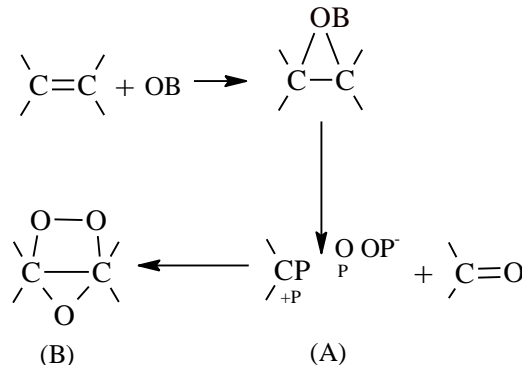
Oksijen bozunması, kauçuk türüne bağlı olarak üründe sertleşme veya yumuşamaya neden olmaktadır [22]. Genelde, koruyucular kauçuk hamuruna 1-5 phr arasında katılmaktadır. Koruyucu matrisine bağlı olarak bütün yaşlanma etkilerine karşı maksimum koruma sağlamak için bir koruyucu sistem bilinmemektedir [23].



Şekil 1.12. Oksidasyon hızına ile vulkanizasyon ve antioksidan etkisi [4]

Antioksidanlar, aminler ve amin türevi koruyucular, fenol türevli koruyucular olarak iki gruba ayırmaktadır. Genellikle fenolik tipte antioksidanlar son üründe renk değişimine neden olmamaktadır; fakat amin türünde olan antioksidanlar renk değişimi etkisine sahiptir. Aynı zamanda antioksidanlar, uçuculuk ve erime noktasına göre de tanımlanmaktadır [4, 8, 21, 24, 25].

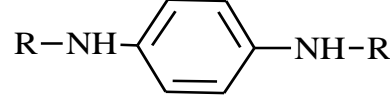
Dien kauçuk hamurundan üretilen ürünlerin, gerinim altında ozona maruz kaldıkları zaman, kauçuk yüzeyinde çatlaklar izlenmektedir. Ozonla yaşlanmanın mekanizması çok iyi açıklanamamakla beraber, Şekil 1.13 –(A) ve (B) gibi yolları takip etmektedir. Antiozonant koruyucular (A) zwitterion (dipolar iyon) ile veya (B) ozonit ile reaksiyona girerek etkisiz (inert) bir koruyucu film oluşturmaktadır.



Şekil 1.13. (A) zwitterion; (B) ozonit ile koruyucu film oluşturma reaksiyonu [8]

Antiozonant ve antioksidan sınıfından olan parafenilendiamin (PPDler) (Şekil 1.14), ozona karşı önemli bir koruyucu olarak kullanılmaktadır. Kauçuk esaslı ürünleri

sadece ozondan değil, aynı zamanda yorulma, oksijen, ısı ve metal iyonları etkilerine karşı da korumaktadırlar [8, 7].



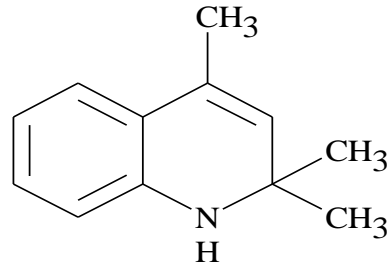
Şekil 1.14. p-parafenilen diaminlerin genel yapısı [8]

Ozona karşı dayanımı olmayan ama yorulma dayanımını arttıran, renk verme özellikli olan difenil amin türevleri (ODPA, SDPA, ADPA) ve naftilamin türevleri (PAN, PBN) aşağıda Şekil 1.15 –(A) ve (B) ‘deki genel yapılarındadırlar.



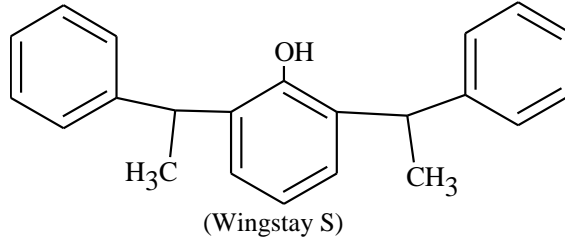
Şekil 1.15. (A) difenilamin ve (B) fenil beta naftilamin genel yapısı [8]

Ozona ve yorulmaya karşı koruyuculuğu düşük, renk veren, fakat oksijenle yaşlanmaya karşı iyi bir koruyucu olan TMQ’un kimyasal yapısı da Şekil 1.16’da verilmiştir.



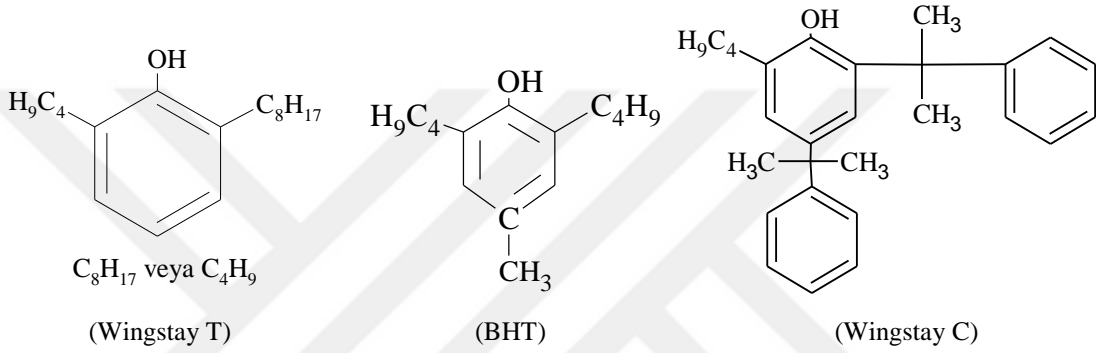
Şekil 1.16. 2,2,4 trimetil–1,2-dihidroquinolin (TMQ) [22]

Ozon ve yorulma dayanımını geliştiren ve renk vermeyen koruyuculara bir örnek Şekil 1.17’de verilmiştir.



Şekil 1.17. Styrenated diphenylamine [22]

Ozon ve yorulma dayanımını geliştirici etkisi olmayan ve renk vermeyen Polifenol tipi koruyuculara örnekler de Şekil 1.18'de görülmektedir [8, 21- 23].



Şekil 1.18. Polifenol Antioksidanlar [22]

1.2.4.2. Koruyucu vakslar

Koruyucu vakslar, statik şartlar altında ozona karşı koruma sağlayan diğer bir katkı türüdür. Vakslar matristen yüzeye sürekli göç ederek kauçuk malzeme yüzeyinde bir konsantrasyon dengesini sağlayacak şekilde bir film tabakası oluşturmaktadır [24-26].

Alkanlar, izoalkanlar ve siklo-alifatik hidrokarbonların karışımları olan mikrokristalin vakslar ve parafin hidrokarbonlar ve alkanların karışımı olan parafin vakslar kullanılmaktadır [7, 21, 24]. Genellikle, düşük molekül ağırlıklı parafinler, yüksek molekül ağırlıklı parafinler ve mikrokristalin vaksların bir karışımından meydana gelen statik koruyucu vakslar kullanılmaktadır [26]. Mikrokristalin vakslar, kauçuk hamuru yüzeyine parafin vakslara göre daha yavaş göç ederek, yüksek servis sıcaklığında ve uzun dönemde daha iyi koruma sağlamaktadır. Ama parafin vakslar tam tersine düşük servis sıcaklıklarında ve ürünün kısa dönem kullanımı sırasında daha iyi koruma sağlamaktadır [8]. Yaklaşık 2 mikron kalınlığında koruyucu film

tabakası oluşturan parafin vakslar, vulkanizasyon esnasında ve sonrasında oluşmaktadır [24, 25, 27].

1.2.5. Aktivatörler

Hızlandırıcıların en uygun etkiyi göstermesi açısından aktivatörler kullanılmaktadır. Etkinlikleri, tiplerine göre farklılık göstermekte ve bu katkı maddelerin başında metal oksitler ve yağ asitleri gelmektedir. Aktivatörlerin en önemlisi çinko oksit (ZnO) ve stearik asit bileşimleridir. Çinko oksitin kauçuk hamuruna katılma oranı genellikle 2-10 phr arasında değişmektedir. Çinko oksit, kauçuk hamurunda ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış, daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır. Özel durumlarda başka aktivatörler de kullanılır. Örneğin, kloropren kauçuğu için magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) kullanılmaktadır [2, 8, 16, 18].

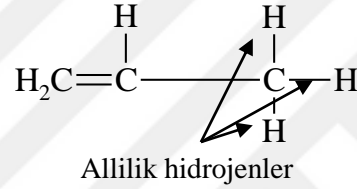
Aktif çinko oksit, kimyasal yolla elde edilen bir çinko oksit türüdür. Açık renk ve şeffaf malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Transparan çinko oksit, beyaz ya da şeffaf kauçuk hamuru ürünlerin üretiminde kullanılır ve çinko karbonat (ZnCO₃) ile çinko hidroksitin (Zn(OH)₂) karışımıdır. Çapraz bağ oluşturmak ve ara reaksiyonları aktifleştirmek için, çözünen çinko iyonlarının hızlandırıcılar ile reaksiyona girdikleri düşünülmektedir. Çinko oksit varlığında hızlandırıcılar aktive olarak vulkanizasyon hızını daha etkin arttırmaktadır. Aktivatörler, inorganik bileşikler ve organik asitler olarak ayrılmaktadır. İnorganik bileşikler başlıca metal oksitler olmak üzere; çinko oksit, magnezyum oksit, beyaz kurşun, kırmızı kurşun oksit ve sönmüş kireç aktivatörleridir. Çinko oksit genellikle yağ asiti ile birlikte, kauçuk hamurundaki çözünürlüğünü arttırmakta ve çözünebilen sabun oluşturmak üzere, en yaygın kullanılan aktivatör katkı maddesidir. Organik asitler genellikle metal oksit ile birlikte kullanılmaktadır. Organik asitler, tek bazlı yağ asidi veya stearik asit, oleik asit, laurik asit, palmitik asit, miristik asit, hidrojenlenmiş palm-hint- balık ve bezir yağı tipi karışımlarından oluşmaktadır. Çinko oksit veya diğer metal oksitler, yağ asitleri ile birlikte tuz bileşiği oluşturup hızlandırıcılar ile bir ara kompleks meydana getirmektedirler [5, 8].

1.2.6. Vulkanizasyon sistemi bileşenleri

Kauçuk malzemenin çok sayıda dayanım özelliği çapraz bağ yoğunluğu ve tipi, dolayısıyla da seçilen vulkanizasyon sistemi doğrudan ilgilidir. Vulkanizasyon sistemi bileşenleri, kükürt, hızlandırıcılar ve geciktiriciler olarak üç grupta toplanmaktadır [8].

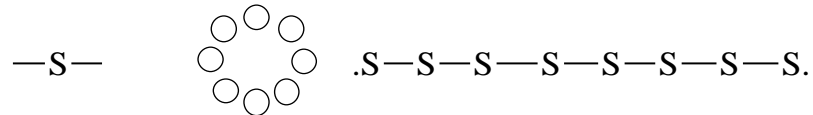
1.2.6.1. Kükürt

Kükürt molekülünün kauçuk ile etkin bir şekilde çapraz bağ oluşturması için, kauçuk yapısında çift bağa komşu olan karbona bağlı hidrojenler olan, allilik hidrojenin (Şekil 1.19) varlığı önemlidir.



Şekil 1.19. Allilik hidrojenler konumu

BR, SBR, NR ve IR gibi genel amaçlı dien kauçukların, bu temel şartı karşılamaktadır. Allilik hidrojen sayısı ne kadar fazla ise, vulkanizasyonun aktivasyon enerjisi o kadar düşüktür. Vulkanizasyon için, çözünen kükürt (halkalı rombik kristaller; S₈) ve çözünmez kükürt (polimerik kükürt; amorf) olmak üzere, iki tür kükürt kullanılmaktadır [8]. S₈ kükürt halkaları, kükürtlü vulkanizasyon sisteminde kükürt bağlarını oluşturabilmesi için bu kükürt halkaları açılmalı ve aktif kükürt oluşturmalıdır (Şekil 1.20). Bu halka açılması genellikle 2-merkaptobenzothiazol anyonlardaki negatif iyonlar tarafından sağlanmaktadır [28, 29].



Şekil 1.20. S₈ çözünen kükürt halkasının açılması [17]

Yalnız başına kükürt ile vulkanizasyon oldukça verimsiz olmaktadır. Örneğin 140°C'de 100 birim kauçuk başına (per hundred rubber; phr), 8 birim kükürt

oranında 5 saatlik vulkanizasyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Her çapraz bağ başına, 40 ile 55 kükürt atomunun iki kauçuk zinciri arasında bir bağ yapısında yer aldığı polisülfür çapraz bağlar, askıda kükürt zincirleri ve halkalı sülfür yapıları oluşmaktadır. Kükürtün çoğu, polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlara katılmamıştır. Ayrıca bu tür kükürt vulkanizasyonları sonucu oluşan çapraz bağ yapıları kararsızdır ve bu yolla üretilen malzeme çok düşük yaşlanma dayanımına sahiptir. Kükürt ile çapraz bağ oluşturma etkinliğini artırmak için, çinko oksit eklenmesi ile vulkanizasyon süresi 3 saatte inmektedir. Buna en az 0,5 phr hızlandırıcı eklenirse, diğer bileşenlerin miktarları sabit kalmak koşulu ile vulkanizasyon süresi 1 ile 3 dakikaya inmektedir [17].

1.2.6.2. Hızlandırıcılar

1906 yılında, Önslager tarafından anilinin kükürt üzerindeki hızlandırıcı etkisi fark edilmiştir. Karbon disülfür ile olan reaksiyon ürünü tiyokarbamilid ilk kez 1907 yılında hızlandırıcı olarak tanıtılmıştır ve devam eden çalışmalarda guanidin türü hızlandırıcılar geliştirilmiştir. Tiuram ve dithiokarbamatlar ilk kez 1919 yılında hızlandırıcı olarak kullanılmıştır [8].

İstenilen vulkanizasyon sıcaklığında, vulkanizasyon sistemleri daha hızlı ve daha etkin bir çapraz bağlanma vermesi yanında, ön pişme mukavemeti de sağlamalıdır. Özellikle, kauçuk hamurları karıştırılırken, ekstrüzyon veya kalenderleme işlemi esnasında çapraz bağlanma oluşmamalıdır. İlk geciktirici etkili hızlandırıcılar olarak 1925 yılında 2-merkaptobenzotiazol (MBT) ve 2-2 ditiobisbenzotiazol (MBTS) kullanılmıştır. 1937 yılında ise, daha fazla geciktirici etki gösteren ve daha hızlı vulkanizasyon sağlayan sulfanamidlerden N-sikloheksilbenzotiazol-2-sulfanamid (CBS), N-t-bütillbenzotiazil-2-sulfanamid (TBBS) ve N-morfolinotiobenzotiazol (MTBT) ile çalışılmaya başlanmıştır. Vulkanizasyon süresini azaltmak için genelde kullanılan hızlandırıcı tipini ve miktarını değiştirerek vulkanizasyon süresi düşürülmektedir.

Organik hızlandırıcılar, genellikle inorganik olanlardan daha yaygın kullanılmaktadır. Organik hızlandırıcıların temel etkileri şöyle sıralanabilmektedir: Çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmak ve bu nedenle daha düşük maliyetler ile kauçuk ürünler üretilmektedir. Farklı hızlandırıcı karışımları kullanılarak, ön

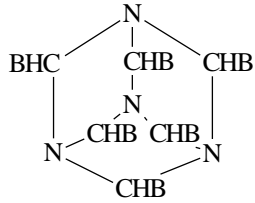
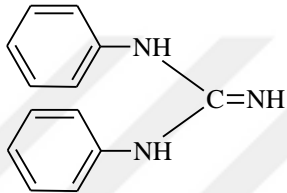
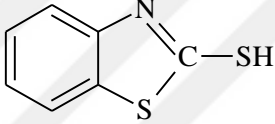
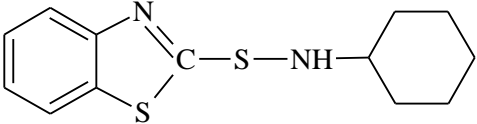
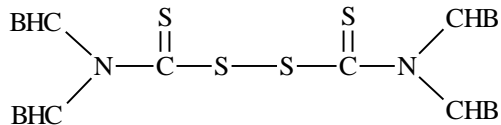
pişme süresi (scorch time) ve vulkanizasyon sürelerinin istenilen sürelerde tutulmakta, daha az kükürt kullanımı gerekeceğinden kükürt nedeniyle oluşan, aynı zamanda istenmeyen yan reaksiyonların daha az meydana gelmekte ve bununla beraber kauçuk ürünün yorulma dayanımında artış gözlenmektedir.

Hızlandırıcılar ultra hızlı, çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere dört grupta toplanmakta ve sınıflandırmaları için kimyasal yapıları temel alınmaktadır. Organik bazlı hızlandırıcılar kimyasal yapılarına göre guanidinler, sülfenamidler, tiyazoller, merkaptolar, dithiokarbamatlar, ksantatlar ve tiuramlar adı altında toplanmaktadır. Bunlardan, difenil guanidin (DPG) gibi guanidin tipi hızlandırıcılar, en düşük vulkanizasyon hızını veren, vulkanizasyonuyavaş başlatan ve yaygın kullanılan bir hızlandırıcıdır. Guanidinler nadiren yalnız başlarına kullanılırlar; daha çok diğer hızlandırıcı tipleri ile beraber kullanılmaktadırlar. Vulkanizasyon hızını en fazla arttıran hızlandırıcılar ksantatlar sınıfı hızlandırıcılardır. Bu ultra hızlandırıcılar çok çabuk çapraz bağlanmaya sebep olurlar ve daha karıştırma esnasında, açığa çıkan ısı nedeniyle vulkanizasyonu başlatabilirler. Bu etki yüzünden kauçuk malzeme endüstrisinde nadiren kullanılmaktadırlar. Ksantatlar, daha çok lateks halindeki kauçuğun çapraz bağlanmasında kullanılmaktadır. En geniş uygulamaya sahip hızlandırıcılardan biri, gecikmeli tesirli olan tiyazoller ve sülfenamidlerdir. Bunlar ön pişme gerçekleşmeden uzun bir süre karıştırılabilmektedirler. Dithiyokarbamatlar, ksantatlar kadar aktif olmasalar da, ultra hızlandırıcılar olarak sayılmaktadır. Bu ultra hızlandırıcıların kısa bir ön pişme süresine sahip olmaları nedeniyle, karıştırma sıcaklıklarının düşük tutulması gerekmektedir. Ultra hızlandırıcılar içeren bazı kauçuk hamurları oda sıcaklığında bir gün içerisinde vulkanize olmaya başlamakta ve bu hamurların karıştırmadan sonra hemen kullanılması gerekmektedir.

Ön pişme dayanımı ve istenilen vulkanizasyon reaksiyon hızını birlikte elde edebilmek için farklı hızlandırıcılar birlikte kullanılmaktadır. Özellikle, aynı sınıfta iki hızlandırıcı beraber kullanıldığında, vulkanizasyon özellikleri bu iki hızlandırıcının yalnız başına kullanılması durumunda elde edilen sonuçların ortalaması olarak kendini göstermektedir. Fakat farklı sınıflarda hızlandırıcıların kullanılması halinde genel bir kaide gözlemlenmemektedir. Ön pişme süresinin kontrol altında tutulmasının yanında, hızlandırıcıların miktarı, hızlandırıcıların tipi kadar yüksek önem arz etmektedir. Hızlandırıcı miktarları arttırıldığı zaman, elde

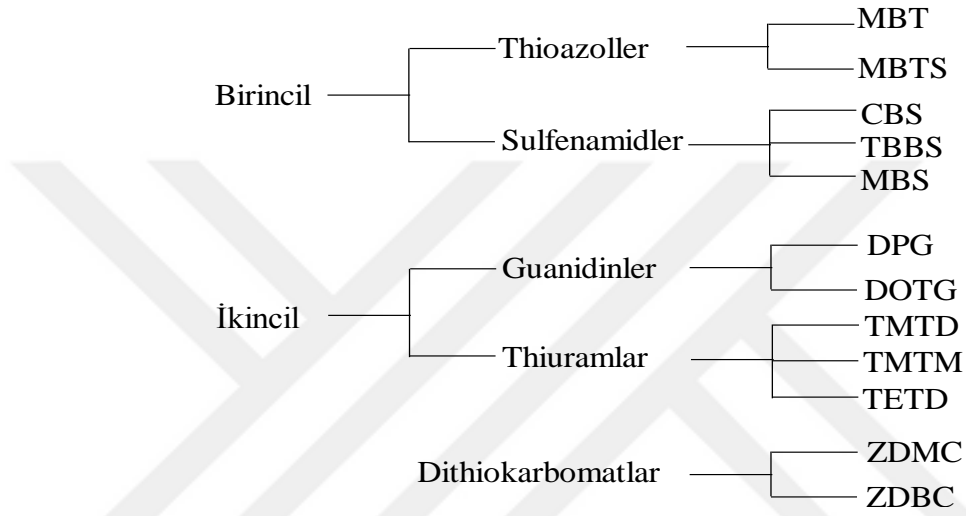
edilen çapraz bağlanma derecesi artmakta, fakat genellikle hızlandırıcı konsantrasyonunun ön pişme süresi üzerine az bir etkisi bulunmaktadır. Kauçuk sanayisinde en yaygın kullanılan hızlandırıcılar Tablo 1.5’de verilmiştir [29, 30-32].

Tablo 1.5. Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan hızlandırıcılar [8]

Sınıf	Örnek	Özellikler
Aldehid Aminler	 <p>Hekzametilen tetramin (HMT)</p>	<ul style="list-style-type: none"> -NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı -Kendiliğinden vulkanize olan yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.
Guanidinler	 <p>1,3 Difenil guanidin (DPG)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Thiazoller, sülfanamidler ve tiuramlar için ikincil hızlandırıcılar
Benzothiazol	 <p>Merkapto benzo thiazol (MBT)</p>	<ul style="list-style-type: none"> -NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı - Genel amaçlı kullanım
Sülfanamidler	 <p>N-sikloheksil-2 benzotiazilsülfanamid (CBS)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Orta hızlandırıcı - Güvenli proses edilebilirlik
Dithio karbamatlar	$\left\{ \begin{array}{c} \text{BC} \quad \text{S} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{BC} \quad \text{N} - \text{C} - \text{S} \end{array} \right\}_2 \text{ZnP}^{++2}$ <p>Çinko dietil karbamat (ZDEC)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı - Güvenli proses edilebilirlik - Ultra hızlandırıcı
Tiuramlar	 <p>Tetra metil tiuram disülfür (TMTD)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Hızlı pres vulkanizasyonu için uygun - Özellikle IIR ve CR için güvenli - Ultra Hızlandırıcı
Ksantatlar	$\left\{ \text{BC} - \text{O} - \overset{\text{S}}{\parallel} \text{C} - \text{SP}^- \right\}_2 \text{ZnP}^{++2}$ <p>Çinko bütül ksantat (ZBX)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Düşük sıcaklıklı, ultra hızlandırıcı

Fonksiyonel olarak sınıflandırmada hızlandırıcılar birincil hızlandırıcılar ve ikincil hızlandırıcı olarak ayrılmaktadır (Şekil 1.21).

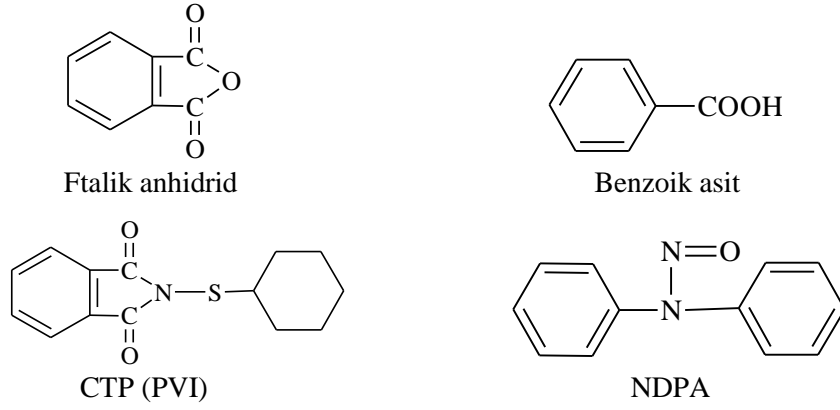
Birincil hızlandırıcılar (primary accelerators), belirli bir süre içinde üretimi gerçekleştirmek için yeterli bir vulkanizasyon aktivitesine sahiptirler. İki veya ikiden fazla hızlandırıcı kombinasyonları, ağırlıklı olarak birincil hızlandırıcıdan oluşan ve ikincil hızlandırıcıların küçük miktarlarda (10-20%) ve vulkanizatın özelliklerini geliştirmek için kullanıldığı kombinasyonlardır. Bu tür sistemlerde hızlandırıcılar, tek başlarına kullanıldıklarından daha yüksek bir çapraz bağ yoğunluğu ve daha iyi vulkanizat özellikleri vermektedirler [8].



Şekil 1.21. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması [4]

1.2.6.3. Geciktiriciler

Kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda ön pişme süresinin kısa olması durumunda, kauçuk hamuru işleme veya şekillendirme esnasında, istenenden erken bir dönemde pişer ve bu noktadan itibaren kullanılamaz. Bu durumda hamur bileşimine geciktiriciler de eklenmektedir. Bu katkı maddeleri, hızlandırıcıların aktivitesini proses veya depolama süresi boyunca düşürmekte ve ön pişmeyi önlemektedirler. Geciktiriciler genelde, salisilik asit, ftalik anhidrit (PA) gibi organik asitler olup, kauçuk hamurunun pH değerini düşürerek vulkanizasyonu geciktirmektedirler. En yaygın bilineni ftalik anhidrit (PA) N-nitrosodifenilamin (NDPA) ve thiosülfenamid de geciktiriciler sınıfındadır (Şekil 1.22) [5, 8].



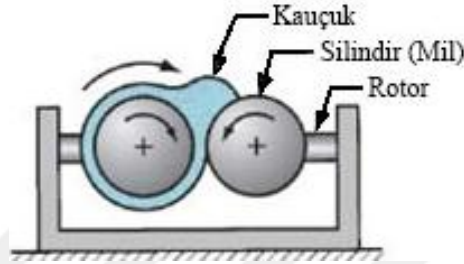
Şekil 1.22. Geciktiricilerin kimyasal yapısı [8]

1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlama Yöntemleri

Kauçuk hamurun karıştırılması ve işlenmesi beklenen performans özelliklerinin elde etmek ve uygun bir işlenebilirlik bakımından oldukça önemli olduğu gibi, buna ulaşmak için kauçuk özelliklerini göz önünde tutmak gerekmektedir. Genellikle iki kademeli bir karıştırma prosesi uygulanmakta ve ilk kademede, kauçuk ile karbon siyahı, proses kolaylaştırıcılar ve vulkanizasyon ajanı olmayan diğer dolgular kauçuk hamuru ile belirli bir sırada, belirli bir sürede ve belirli bir sıcaklıkta birinci kademe hamur (Master-batch; MB) hazırlanmaktadır. Bu masterbatch hamuru dinlenmeye bıraktıktan sonra, tekrar ikinci kademe kauçuk hamuru için vulkanizasyon ajanları eklenir ve yine belirli bir süre ve sıcaklıkta, hamur ön pişmeye uğramadan kauçuk hamuru hazırlanmaktadır [6, 33]. Kauçuk hamuru hazırlama işlemi bazı durumlarda tek kademede gerçekleşir. Bu durumda yalnızca bir kademede, kauçuk, karbon siyahı, proses kolaylaştırıcılar, diğer dolgular ve vulkanizasyon ajanları sırasıyla eklenerek kauçuk hamuru hazırlanmaktadır. Tek kademede hamur hazırlamanın getirdiği avantaj, daha düşük maliyetlerde çalıştırma imkanı verirken, dezavantajları ise, iyi bir dispersiyon elde edilememesi ve yüksek viskozite ortamı nedeniyle açığa çıkan yüksek sıcaklıkta ön pişme gerçekleşmesi olasılığıdır. Kauçuk hamurunu hazırlamak için genellikle dahili karıştırıcı (internal mixer, banbury) kullanılmaktadır [16]. Kauçuk hamuru dahili karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, ya birbirine paralel iki silindri açığa mil (open mill) üzerine veya ekstruder hattına veya topaklayıcı hattı üzerine aktarılmakta ve burada hamura son hali verilmektedir [6, 33].

1.3.1. Mil (hamur makinesi)

Açık mil (Hamur Makinesi), iki paralel silindirin birbirine ters ve arka silindirin ön silindirine göre daha hızlı dönen ve kauçuk hamuru karıştırılması, yumuşatılması, soğutulması ve ön ısıtma için kullanılan karıştırıcıdır (Şekil 1.23). Silindirlerin dönme hızına sürtünme oranı (friction ratio) denir; genellikle 1:1,1 ve 1:1,2 gibi değerler almaktadır. Bu oran küçüldükçe sürtünme, dolayısıyla oluşan kesme gerilmesi artar ve karışım daha çok ısınmaktadır.



Şekil 1.23. Açık mil [16]

Açık mil ile karıştırma ilk geliştirilen kauçuk karıştırma yöntemidir. Ama tek seferde üretilen malzeme miktarının sınırlı olması, uzun karıştırma süresi, yetersiz soğutma ve kirlilik oluşturması gibi nedenlerle, dahili karıştırıcıya kıyasla daha az tercih edilen bir sistemdir.

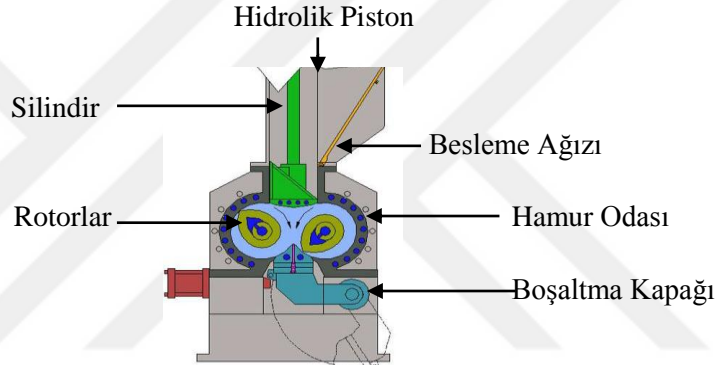
Kauçuk hamurunu oluşturacak olan kauçuk, dolgu maddeleri ve diğer katkı maddeleri iki silindir arasına dökülerek silindir arasından geçirilir; her dönüşte tekrar silindirler arasına verilmek suretiyle kauçuk hamuru sürekli bir hal alana kadar karıştırılır. Silindir yüzeylerinden geçen soğutucu kanallar ile kauçuk hamurunun sıcaklığı kontrol altında tutulmaya çalışılır. Silindirler arası açıklık (gap) ayarlanabilir olup, bu yolla ayarlanan kesme kuvveti ile dolgu ve katkı maddeleri kauçuk hamuruna yedirilmeye çalışılmaktadır [14, 16, 33].

Açık mil makineleri, doğal kauçuğun sahip olduğu uzun polimer zincirlerini kırma (mastikasyon işlemi), kauçuk içine diğer katkı maddeleri katarak kauçuk hamuru hazırlama, maya (masterbatch) hazırlama, depodan alınan soğuk kauçuk hamurunu ısıtarak kalender, ekstruder gibi diğer şekillendirme makinalarına besleme amaçlı kullanılmaktadır. Açık mil makinaları, tambur çapı ve boylarına göre

sınıflandırılmaktadır. Tambur çapı ve boyu büyüdükçe, makine üretim kapasitesi artmaktadır.

1.3.2. Dahili karıştırıcı (internal mixer, banbury)

Hamur makinesinin çalışma prensibinden yola çıkarak daha az tozutan ve daha hızlı hamur yapan makineler üzerindeki çalışmalar sonunda kapalı karıştırma işini yapan makineler geliştirilmiştir. Dahili karıştırıcı ilk olarak 1916 yılında Fernley H. Banbury tarafından geliştirilmiştir. Bu makinalar (Şekil 1.24), verimliliğinin daha yüksek olması, iş güvenliği, çevreyi az kirletmesi ve kapalı sistem olmasından dolayı sıcaklık kontrolünün iyi olması nedenleriyle daha yaygın kullanılmaya başlanmıştır.

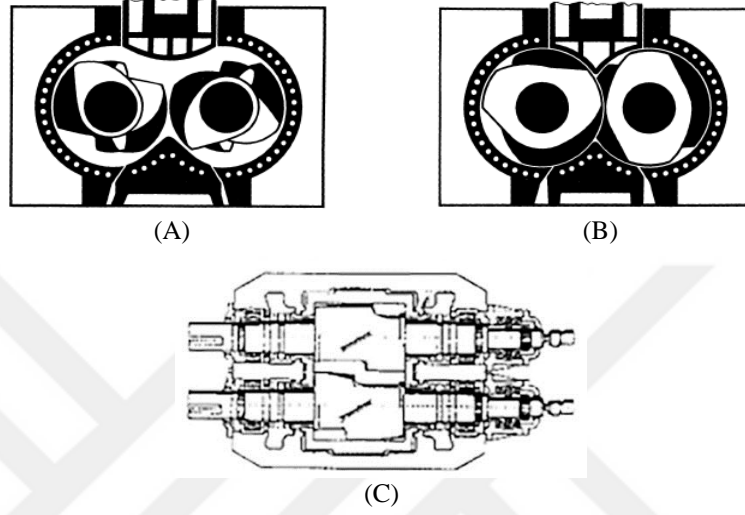


Şekil 1.24. Dahili karıştırıcı [16]

Birbirinden farklı devirlerde ve zıt yönde dönen rotorlarla donatılmış karıştırıcıların yanı sıra aynı devirle ve zıt yönde dönen, malzemelerin birbirine girerek ezilmesini sağlayan rotorlar ile çalışan tipte karıştırıcılar da mevcuttur. Bu tür sistemlerde aynı devirde dönmelerine karşın, rotor çapları birbirinden farklı olduğu için kendi aralarında sürtünme (friksiyon) oluşturmaktadır [14]. Birbirinden farklı devirde dönen aynı çaplı rotor tipleri ise, hız farkından kaynaklı sürtünme oranına sahiptir. Kauçuk karıştırma işlemi yüksek enerji gerektirmekte ve karıştırma esnasında yüksek bir ısı enerjisi açığa çıkmaktadır. Bu enerji nedeni ile oluşan sıcaklık artışı, dahili karıştırıcının gövdesinde bulunan ve aynı zamanda pistondan da geçen soğutma kanalları ile kontrol edilmektedir [33].

Dahili karıştırıcıların kapasiteleri hacim olarak verilmekte ve üretim kapasiteleri %75-80 doluluk oranına göre hesaplanmaktadır. Kauçuk karıştırma ve ezme işlemi, rotor ve kapalı mikser gövdesi arasında meydana gelmektedir. Genellikle, tangential

veya intermesh olan iki farklı rotor tipi olarak ayrılmaktadır (Şekil 1.25) ve tangential rotorlar 2 kanatlı veya 4 kanatlı olarak değişiklik gösterebilmektedir [14]. Dahili karıştırıcılar üzerinde pnömatik veya hidrolik baskı pistonu (ram) bulunur ve böylelikle hamur bileşenlerinin birbirine karışması için gerekli kuvvet uygulanabilir [16].



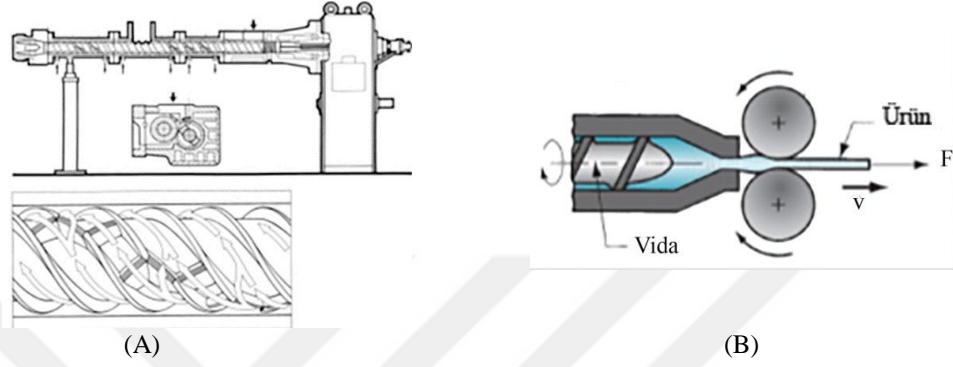
Şekil 1.25. Tangential (A) ve İntermesh (B) rotor tipleri ve rotorların üstten görünümü (C)

Karıştırıcının üst bölümündeki malzeme yükleme kapısından kauçuk, dolgu maddesi ve diğer katkı maddeleri eklenmektedir. Dahili karıştırıcı içerisinde karıştırma tamamlandıktan sonra, alt tarafta bulunan hidrolik boşaltma kapağı açılır ve kauçuk hamuru alınır. Hamur, dispersiyonu geliştirmek veya levha şekli verilmek üzere sonrasında açık milden geçirilmektedir [33].

1.3.3. Ekstruder

“Ekstruder” kelimesi İngilizce’den türetilmiş olup kelime anlamı “vida baskısı” (screw press) dir. Dönen sonsuz vida sistemi yaklaşık 3000 yıldır bilinmektedir. Bu metot Mısırlılar tarafından toprağı nemlendirmek için kullanılmıştır. Yüksek molekül ağırlıklı malzemelerin işlenmesi için ilk vida, Sumatra zambı (Guttopercha) ile deniz altı kablolarını kaplamak amacıyla 19. yüzyılın ortasında kullanılmıştır. Modern ekstruderlerle karşılaştırıldığında bu makineler çok basit bir yapıya ve çok kısa vidalara sahip olmaktadır.

Tek başına bir ekstruder tam bir kauçuk hamuru karıştırma makinesi değildir; önceden hazırlanan kauçuk hamurunu homojenleştirmek ve şekillendirmek amacı ile kullanılmaktadır (Şekil 1.26). Ekstruzyon işleminde amaç, sabit çaplı bir silindir içinde vida dönüşü ile kauçuk hamurunu vida dişleri arasında vida sonundaki çıkış açıklığına aktarmak yoluyla şekillendirmektir [16, 33].

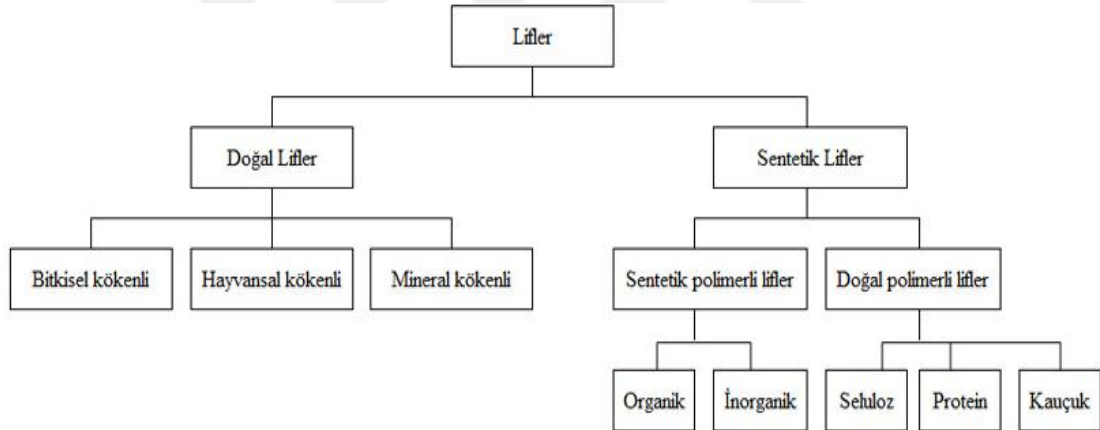


Şekil 1.26. Kauçuk Karıştırma Extruderi (A), (B) [16]

2. TAKVİYE EDİCİ LİFLER

Lifler, elyaf, iplik veya halat üretiminde kullanıldığı gibi, çeşitli malzemelerin takviyesinde de kullanılmaktadır. Lifler, doğal lifler ve sentetik lifler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. (Şekil 2.1).

Doğal lifler genellikle kaynağına göre bitkisel kökenli, hayvansal kökenli veya mineral kökenli olarak ayrılmakta iken, sentetik lifler sentetik polimerli lifler ve doğal polimerli lifler olarak sınıflandırılmaktadırlar. İlk kullanılan lifler, pamuk, yün, ipek, keten, kenevir ipi ve sisal sicimleri gibi doğal lifler olmuştur. İlk kullanılan sentetik lif muhtemelen cam elyafı olmuştur. Günümüzde, doğal ve sentetik lifler çeşitli malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır [3, 34].



Şekil 2.1. Liflerin Sınıflandırılması [3]

2.1. Doğal Lifler

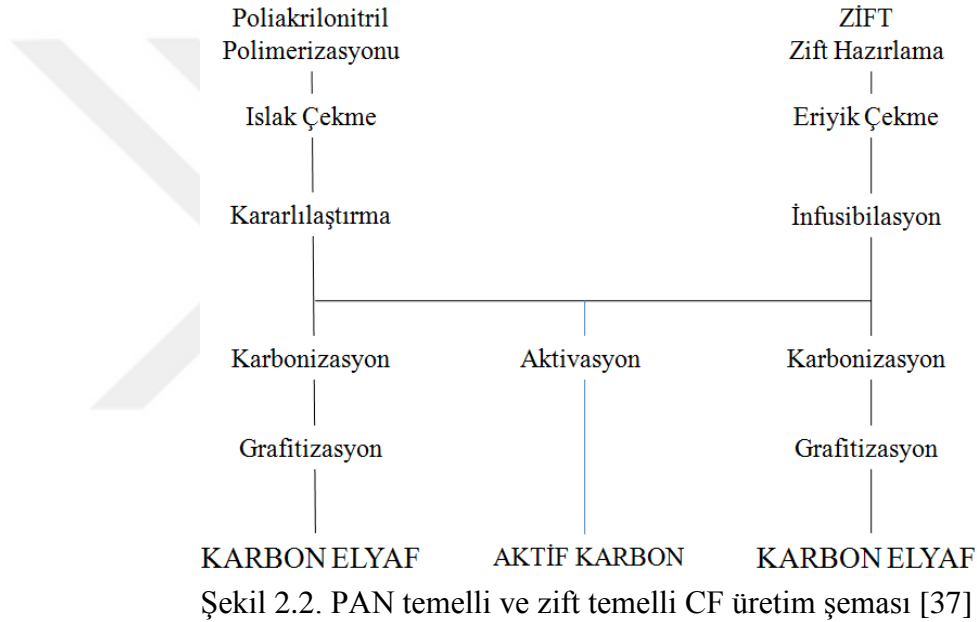
Doğal lifler bitkisel, hayvansal veya mineral kökenli olarak sınıflandırılmaktadır. Bitkisel kökenli doğal lifler dört grupta toplanmaktadır: tohum tüyleri (pamuk, kapok), sak lifi (keten, kenevir ipi, rami ipi), yaprak lifleri (sisal, hindistan cevizi lifi, abaka) ve odun talaşı (buğday kabuğu, pirinç çeltiği).

Doğal lifler, yüksek modül, dayanım ve düşük yoğunluk özellikleri sayesinde özellikle otomotiv ve mobilya endüstrisinde kullanımları olmak üzere, çok sayıda kompozit malzemelerin dayanımını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır [6, 35].

Örneğin Hindistan cevizi lifleri yapı malzemelerinde, gemi halat takımı ve balık ağlarının üretiminde tercih edilmektedir [3, 36].

2.2. Karbon Elyaf

Karbon Elyaf (CF) ağırlıkça %92 oranında karbon içeren, kırılmış kısa elyaf halinde ya da sürekli elyaf olarak kullanılabilen yüksek dayanımlı bir malzemedir. Ticari karbon elyaf, prekürsör (precursor) olarak poli (akrilo nitril) (PAN) ya da zift kullanılmasıyla üretilmektedir [37]. Şekil 2.2.'de PAN ve zift bazlı karbon elyafın üretim şeması verilmiştir.



Piyasada farklı üretim yöntemleriyle özellikleri farklı çok çeşitte karbon elyaf bulmak mümkündür. Ticari olarak dünyada Toray, Mitsubishi, Rayon, Toho, Hercules, Amoco, Donac ve DuPont firmaları tarafından üretilmektedir. Türkiye’de ise DowAksa tarafından AksaCa markası ile hem sürekli, hem de kırılmış (chopped) karbon elyaf üretimi yapılmaktadır. Kırılmış karbon elyaflar yüzey kaplama işlemi sonrasında satışa sunulmaktadır.

Polimerik ana yapıları karbon elyaf kompozitleri yüksek dayanım, yüksek özdayanım (modül), düşük yoğunluk ve düşük maliyet gibi özelliklerinden dolayı havacılık, otomotiv, spor ve diğer endüstrilerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Uzay sektöründe de yüksek sıcaklık direnci nedeniyle polimer ana matrisli karbon elyaf kompozitleri sıklıkla kullanılmaktadır.

Karbon elyaf takviyeli kompozite yük uygulandığında, gerilim bir elyaftan diğerine ana yapı (matris) aracılığıyla iletilmektedir. Eğer elyaf ile ana yapı arasında zayıf bir etkileşim varsa, kompozit malzemenin mekanik özellikleri beklenenin altında olur. Genellikle bu problem elyaf yüzey işlemleri (sizing) ile giderilmeye çalışılır. Bununla birlikte elyaf ile ana yapı arasındaki etkileşim aşırı kuvvetli ise kompozit malzeme kırılgan ve zayıf olmaktadır. Dolayısıyla en uygun seviyede yüzey işlemi uygulanması oldukça önemlidir. Yüzey işlemiyle, ana yapı ve elyaf arasındaki etkileşimin gelişmesini incelemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Modifikasyon sonucu yüzeyde oluşturulan $-OH$, $=O$, $=C=O$, $-COOH$, $-CO_3$ gibi fonksiyonel gruplar ana yapı ile etkileşimi, dolayısıyla kompozitin mekanik özelliklerini iyileştirir [37, 38]. Yüzey işleme maddesinin içerdiği fonksiyonel gruplar ile hem karbon elyafın, hem de takviye edilen polimerik matrisin kimyasal olarak bağlanması beklenir. Epoksi kaplama ele alınır, içerdiği epoksi ve amin grupları elyaf üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlanır. Poliimit kaplamada ise elyaf yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla karboksilik asit grupları bağlanır [37].

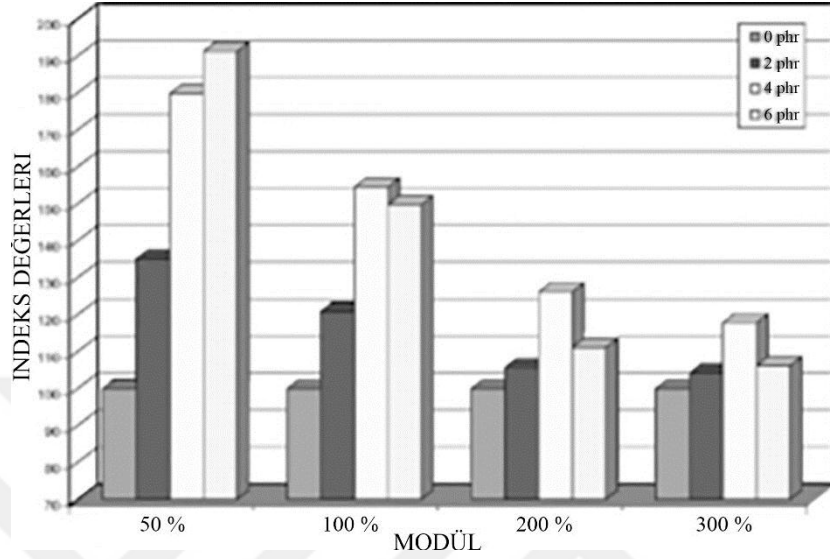
DowAksa tarafından üretilen kırılmış karbon elyaf, poliüretan bazlı, fenoksi bazlı, epoksi ve fenoksi bazlı, poliamit bazlı ve hidrokarbon bazlı olmak üzere beş farklı kaplama maddesi ile kaplanarak satılmaktadır. Bu sayede farklı polimerik matrisler için alternatif uyumlu elyaflar kullanmak mümkündür.

Karbon elyafın termoset reçineler ve termoplastiklerde takviye edici olarak kullanılması oldukça yaygındır [38, 39]. Karbon elyafın elastomerik matrislerde kullanılması ise henüz bu kadar yaygın olmasa da literatürde bu alanda önemli çalışmalara rastlanmaktadır. Karbon elyafın, elastomerik matrislerde daha çok dinamik-mekanik özellikleri iyileştirmede, radyasyon kalkını olarak ve elektrik iletkenliğini arttırmada kullanılmaktadır [40-42].

2.3. Karbon Elyaf ile Kauçuklarda Yapılan Çalışmalar

Cataldo tarafından yapılan bir çalışmada, millenmiş kısa karbon elyafın (MCF) doğal kauçuk içinde kullanıldığı durumda malzeme özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir [43]. Kullanılan karbon elyaf, SGL Carbon Group'tan Sigrafil C10 M250 UNS ticari kodu ile temin edilmiştir. Standart bir NR reçetesinde 2, 4 ve 6 phr karbon elyaf kullanılarak yeni hamurlar hazırlanmış ve test edilmiştir. 2

phr karbon elyaf kullanıldığı durumda bile düşük uzamalarda gerilme modülünde ciddi boyutta artış gözlenmiştir. 6 phr karbon elyaf kullanımında ise %50 uzamadaki modül değeri yaklaşık iki katına çıkmıştır (Şekil 2.3).

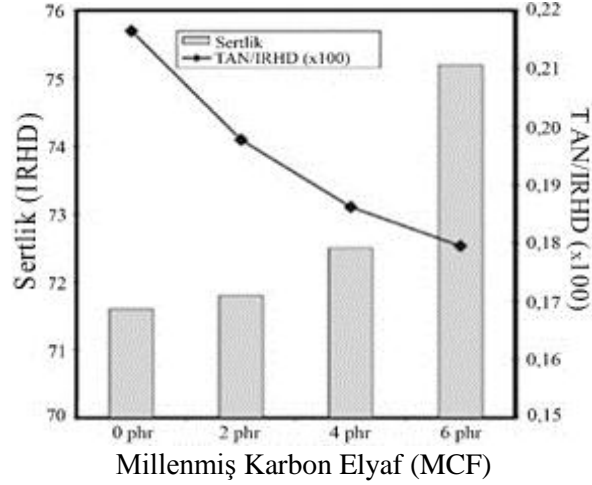


Şekil 2.3. Karbon elyaf takviyesi ile artan modül değerleri [43]

Çalışmada ayrıca vulkanizatların mekanik histeresis özelliği $\tan \delta$ ölçümleri ile takip edilmiştir. Ölçümler 35°C, 4 Hz ve %5 gerinim koşullarında RPA cihazı kullanılarak yapılmıştır. Sonuçlar, her bir örnek için IRHD sertliğine bölünerek normalize edilmiştir (Eşitlik 2.1);

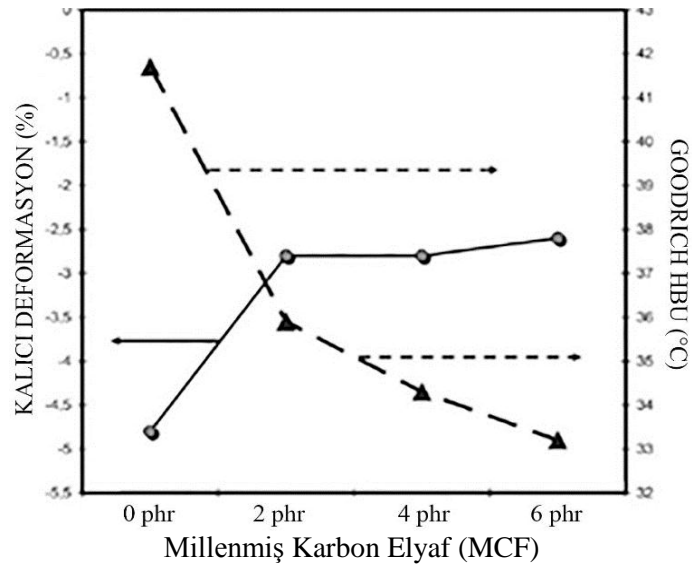
$$\text{Histeresis} = (\tan \delta / \text{IRHD}) 100 \quad (2.1)$$

Normalizasyon işlemi, farklı sertlikteki örnekleri doğru karşılaştırabilmek için yapılmıştır. Söz edilen ölçümlerin sonuçları Şekil 2.4'te gösterilmektedir. Buna göre, karbon elyaf yüklemesi, küçük uzamalar için vulkanizatların histeresis özelliğini ciddi şekilde düşürmektedir.



Şekil 2.4. Farklı MCF yüklemeleri için %5 gerinimdeki normalize edilmiş mekanik histeresis değerleri [43]

Aynı örneklerin yüksek frekanslar için ve standart yük altında test edilmesi amacıyla Goodrich fleksometresinde ısı birikimi (standart test süresi sonunda örnek sıcaklığındaki artış) değerleri ölçülmüştür (Şekil 2.5). Bu testler de karbon elyaf yüklemesinin histeresis kayıplarını azalttığını doğrulamaktadır. Karbon elyaf yüklemesi ayrıca malzemenin kalıcı deformasyonunu da azaltmıştır.

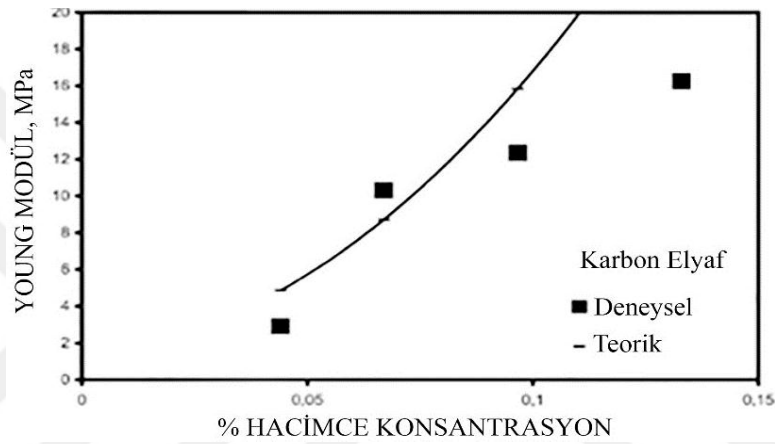


Şekil 2.5. CF yüklemesinin 35 Hz ve standart yük altında ısı birikimi ve kalıcı deformasyon etkisi [43]

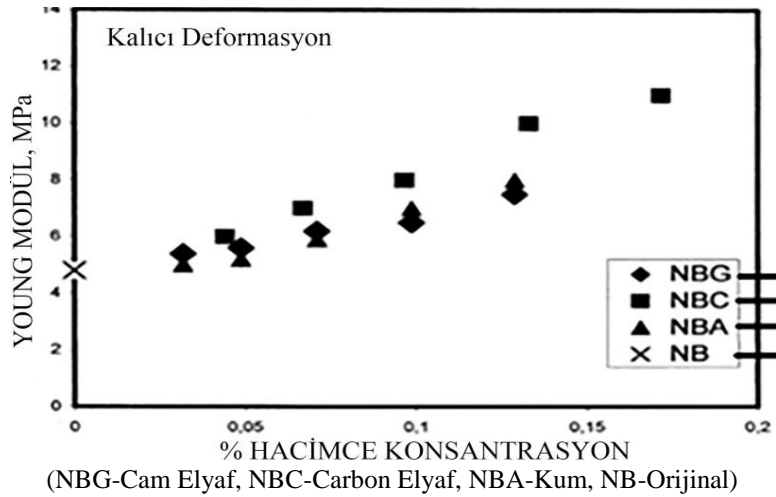
Karbon elyaf yüklemesinin çalışılan parametreler arasında tek olumsuz etkisi, düşük yırtılma dayanımına neden olmasıdır. Bu durum, tüm elyaf takviyeli kauçuk

malzemelerde söz konusudur ve nedeni elyaf-matris arasındaki tutunmanın mükemmel olamamasıdır.

Rios ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada NR, SBR ve BR esaslı lastik sırt hamurlarında aşınma, modül ve histeretik özelliklerini iyileştirmek üzere karbon elyaf, cam elyaf ve kumun kullanılabilirliği araştırılmıştır [44]. Her üç takviye edici bileşen de karışımda ağırlıkça %6 oranında kullanılmıştır. Aşağıdaki iki şekilde (Şekil 2.6 ve 2.7) karbon elyaf yüklemesinin sırasıyla germe ve basma testinden elde edilen Young modülü değerlerine etkisi görülmektedir.



Şekil 2.6. CF yüklemenin germe Young modülü değerine etkisi [44]



Şekil 2.7. CF yükleme basma Young modülü değerine etkisi [44]

Elastomerik malzemeler genellikle yük altında sıkıştırıldığı uygulamalarda kullanılırlar. Bu nedenle, elyaf takviyesi varlığında, plastiklerden farklı olarak, basma modülünün de çekme modülü gibi yüksek oluşu önemli bir avantajdır.

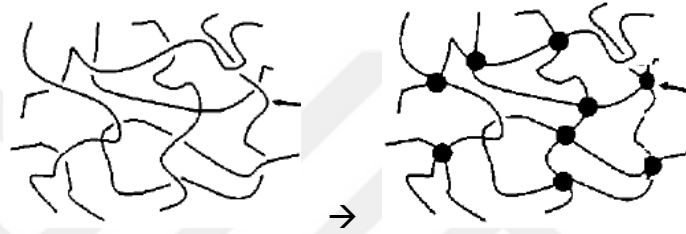
Anuar ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, kısa karbon elyaf ve kenaf lifi (KF) ile takviye edilmiş doğal kauçuk esaslı termoplastik elastomerler (TPNR) üretilmiş; kompozitlerin esneme ve darbe özellikleri incelenmiştir [45]. Elyaf oranı, elyaf fraksiyonu ve elyaf yüzey işlemleri birer parametre olarak değerlendirilmiştir. Çalışmada kullanılan karbon elyafın yoğunluğu $1,95 \text{ g/cm}^3$, uzunluğu 6 mm'dir; PAN esaslıdır ve Japon Toray firmasından temin edilmiştir. Karbon elyaf polimerik matrise katılmadan önce oksidatif yüzey modifikasyonu işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey işleminde önce elyaflar 70°C 'e ısıtılmış 1 M sülfirik asit çözeltisinde 90 dk, hemen sonrasında 1 M sodyum hidroksit çözeltisinde 60 dk bekletilmiştir. Durulama amacıyla 5 gün distile suda bekletilmiş, 3 saat boyunca 110°C 'deki etüvde kurutulmuştur. Karbon elyaf, TPNR matrisine hacimce %5-20 arasında katılmıştır. Matristeki elyaf oranı %15 olana kadar çekme modülü toplamda yaklaşık 5 katına kadar artmıştır. Daha fazla elyaf yüklemesinde ise modülde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

Ibarra ve Palma tarafından yapılan bir çalışmada, oksitlenmiş kısa karbon elyaf ve polar bir kauçuk olan epokside doğal kauçuk (ENR) arasındaki kimyasal etkileşim incelenmiştir [46]. Bu amaçla kullanılan karbon elyaf, PAN bazlıdır ve Hercules firmasından 1815/AS ticari kodu ile temin edilmiştir. Karbon elyafın yüzeyi uygun yöntemlerle okside edilmiş ve yüzeyde COOH grupları oluşturulmuştur. Kauçuk matris olarak kullanılan ENR, Guthrie Symington Ltd. firmasından Epoxyprene 50 ticari adı ile temin edilmiştir ve molce %50 oksiran halkası içermektedir. Elyaf oranı 10-30 phr aralığında hamurlar hazırlanmış ve reometre (MDR) yardımı ile vulkanizasyon sırasındaki elastik (S') ve viskoz (S'') kesme modülü bileşenleri ölçülmüştür. Böylece çapraz bağlanmanın şekli (kovalent, iyonik veya her ikisi birlikte) ile ilgili faydalı bilgiler edinilmiştir. Elyaf ve matris arasındaki reaksiyon, S' değerinin ölçülmesi ile takip edilmiştir. Çalışmanın sonucunda elyaf oksidasyonunun özellikle yüksek sıcaklıklarda elyaf-elastomerik matris arasındaki reaksiyon kabiliyetini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür.

3. VULKANİZASYON VE VULKANİZASYON KİNETİĞİ

3.1. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, kauçuğun uygun çapraz bağlayıcı (pişirici) maddelerle ısı ve basınç etkisinde kalıplandığında kimyasal yapı değişikliğine uğraması (Şekil 3.1) ve geri dönüşümsüz olarak elastik özelliklere sahip olma durumuna gelmesi reaksiyonudur.



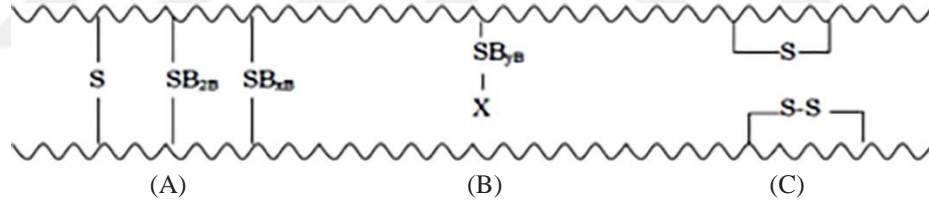
Şekil 3.1. Çapraz bağlanma reaksiyonu [18]

Kauçuk hamuru vulkanizasyon öncesi viskoelastik özelliklere sahip bir akışkan olup, elastikliği ve dayanımı düşüktür. Moleküller karışık bir şekilde bulunsa da, gerilim altında, viskoz bir akışa yol açarak, karmaşık polimer zincirleri durumunu kolayca değiştirebilmektedir. Vulkanizasyon veya diğer bir ifade ile pişme, polimer zincirlerinin bir ağ şeklinde birbirine bağlanması ve böylelikle kauçuk hamurunun viskoz bir akışkandan, yüksek dayanım gösteren, elastik bir katı haline dönüşmesi sürecidir. Kalıcı şekil değiştirme ve histeresis azalırken, kopma dayanımı, yırtılma dayanımı, sertlik ve modül değerleri artmaktadır. Kauçuk hamuru özellikleri sadece kauçuk tipi ile değil, çapraz bağların türü ve yoğunluğuna da sıkı bir şekilde bağlıdır. Vulkanizasyon başlıca kükürt ile vulkanizasyon ve peroksit ile vulkanizasyon olarak iki yöntemle gerçekleştirilmektedir. Diğer vulkanizasyon türleri dinamik vulkanizasyon, metal oksit vulkanizasyonu, reçine vulkanizasyonu ve radyasyon ile vulkanizasyon olarak sayılabilir [11, 18, 19, 29, 30]. Çapraz bağ oluşumu, kükürt radikallerin allilik ve benzil hidrojenlerine tutulması ile meydana gelmektedir. Hem allilik hem de benzil hidrojenlerin varlığı nedeniyle çapraz bağ oluşumu meydana gelmektedir; çünkü birbirine yakın bozunma enerjilerine sahiptirler. Kükürt, allilik hidrojen ve benzil hidrojenlerinin bağ bozunma enerjileri sırasıyla 54; 77 ve

77,5 kcal/moldür ve daha düşük bağ enerjileri için termal bozunmaya uğramak daha kolay olmaktadır. Bu nedenle, kükürt radikallerinin kauçuk molekülündeki allilik hidrojenler ile reaksiyona girmesi, yapıdaki diğer hidrojenler ile reaksiyona girmesine göre çok daha kolay olmaktadır.

3.1.1. Kükürtlü vulkanizasyon

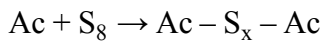
Kükürt, vulkanizasyon reaksiyonunda birkaç farklı şekilde bağlanabilmektedir (Şekil 3.2). Çapraz bağ, monosülfür, disülfür veya polisülfür yapıda meydana gelmektedir (Şekil 3.2-(A)); fakat aynı zamanda zincir, çapraz bağ oluşturmadan da sonlandırılabilir (Şekil 3.2-(B)). Halkalı monosülfür veya disülfür olarak da polimer zincirine tekrardan bağlanabilir (Şekil 3.2-(C)). Hızlandırıcı kullanılmayan kükürtlü vulkanizasyonda, her bir çapraz bağ başına 40 ile 50 arasında kükürt atomu düştüğü düşünülmektedir. Ama geleneksel hızlandırıcılı kükürt vulkanizasyonunda bu oran 10 ile 15'e, hatta etkin vulkanizasyon sistemi için 4 ile 5'e kadar düşürülebilmektedir [2, 8, 18].



Şekil 3.2. Doğal kauçuk kükürt vulkanizasyonu, çapraz bağlanma özellikleri. (A) mono-sülfür, di-sülfür veya poli-sülfür çapraz bağı; zincir sonlanması; (C) polimer zincirine tekrardan bağlanma [8]

Vulkanizasyon reaksiyonunun mekanizması uzun yıllardır üzerinde çalışılan ve hala aydınlatılamayan noktaları bulunan bir konu olmaktadır.

Kükürt ve hızlandırıcı kullanılarak gerçekleştirilen pişme tepkimesi dizisinin mekanizması yaygın olarak dört adımda incelenmektedir. Birinci adım, pişiricilerin birbiri ile etkileşimi sonucu aktif kükürtleyici ara bileşik oluşumudur.

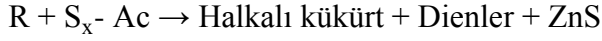


Burada Ac, hızlandırıcı molekülünü belirtmektedir. Başlangıçta kükürt molekülü 8 atomlu halka şeklindedir. Hızlandırıcılar bu halkayı açarak etkin hale

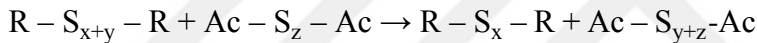
getirmektedirler. İki hızlandırıcı molekülü arasındaki kükürt molekülü sayısı, pişirme tepkimesinin karakterine göre farklılık gösterebilmektedir.



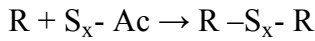
Burada RH, kauçuk zincirini (organik yapıyı) belirtmektedir.



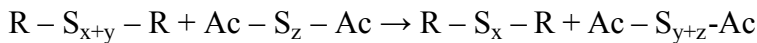
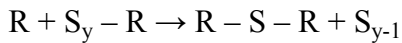
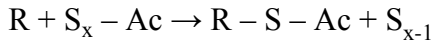
İkinci adım, polimer zincirlerinin aktif kükürtleyici bileşiklerle etkileşerek, hızlandırıcı grupları ile sonlanmış iki kükürt asılı grupların oluşumunu gerçekleştirmektedir.



Üçüncü adım, çoklu kükürt çapraz bağlarının oluşumudur.

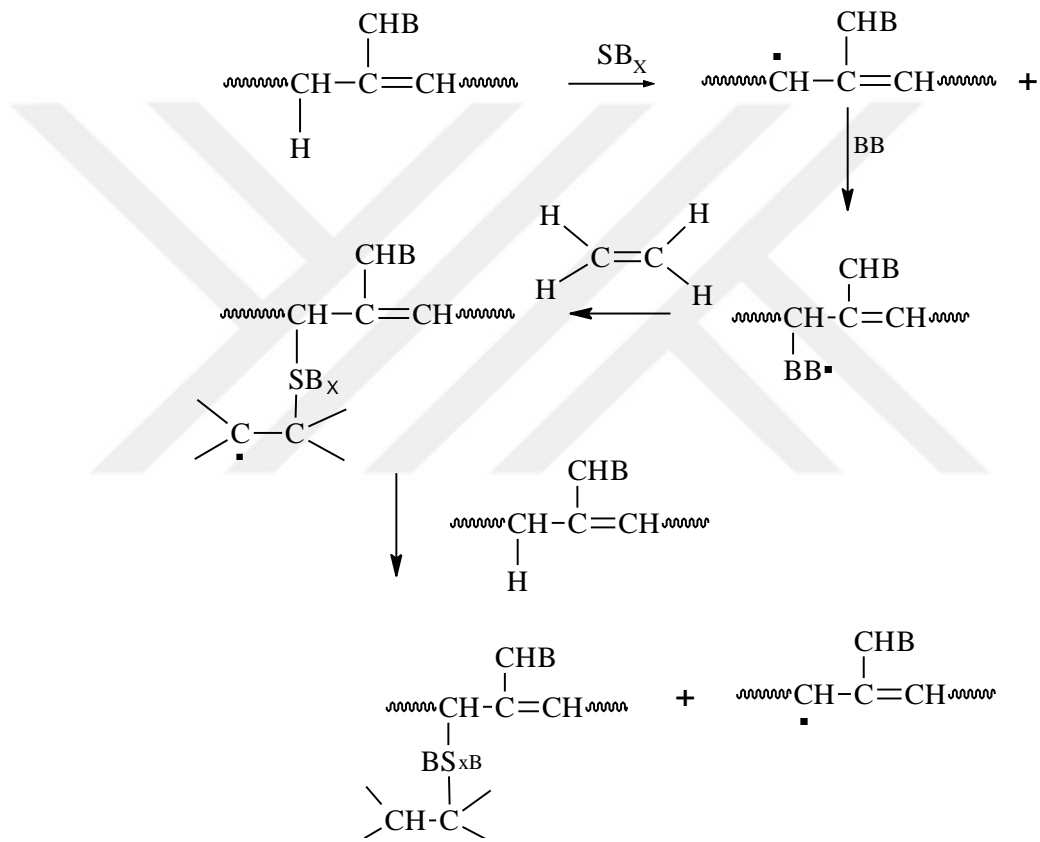


Dördüncü adım ise, ağ yapının doyması ve etkin olmayan çapraz bağların oluşmasına neden olan yan tepkimelerin meydana gelmesidir. Isıl bozunma bu tepkimelerin oluşmasını tetiklemektedir.



Pişirme sırasında çapraz bağlanma, kükürt çıkışı ve bozunma tepkimeleri mutlaka meydana gelmektedir.

Hızlandırıcı olmayan kükürtlü vulkanizasyon sisteminin kimyasında, uzun vulkanizasyon süresinde birçok yavaş reaksiyon meydana gelmekte ve serbest radikal mekanizması Şekil 3.3'deki gibi önerilmektedir. Vulkanizasyon sıcaklığında açığa çıkan radikaller, çapraz bağ oluşturmak için polimer zincirine bağlanmaktadır. Bu vulkanizasyon sisteminde, etkili bir çapraz bağlanmadan hemen hemen bütün kükürt atomlarının çapraz bağ oluşturmak için mono veya disülfür bağları oluşturduğu zaman ve önemsiz derecede az halka bağı oluşturduğunda söz edilebilmektedir [8, 18].



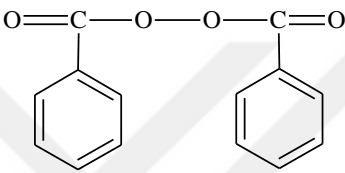
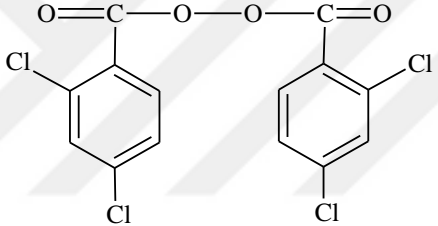
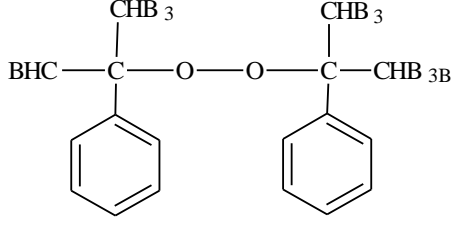
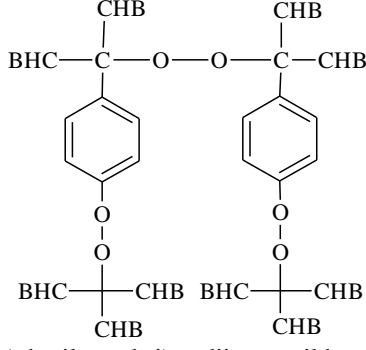
Şekil 3.3. Serbest radikal kükürt vulkanizasyonu mekanizması [8]

3.1.2. Peroksitli vulkanizasyon

Peroksitli vulkanizasyon, kükürtlü vulkanizasyondan farklı olarak, C=C çift bağlarına gereksim duymamaktadır. Peroksitli vulkanizasyon serbest radikal mekanizması üzerinden yürümektedir. Peroksitli vulkanizasyon ajanları polimer zincirine katılmadan, radikaller aracılığı ile ve oldukça kararlı C-C bağları meydana getirmektedirler [29]. Çapraz bağlanmış polimer zincirleri, iyi yaşlanma dayanımı ve düşük kalıcı deformasyon göstermektedir. Peroksit, doymuş kauçukların, örneğin

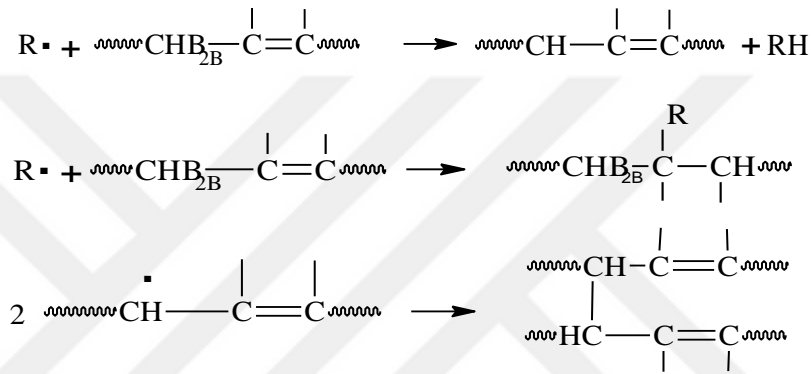
etilen-propilen kopolimerleri olan EPM kauçuğunun vulkanizasyonunda kullanılmaktadır. Peroksit vulkanizasyonu, dien kauçukların vulkanizasyonunda da kullanılmaktadır. Fakat butil kauçukları peroksit ile pişirilememektedir; çünkü peroksit, çapraz bağ oluşumundan çok, polimer zincirlerinin kırılmasında harcanmaktadır. Bunların yerine, metal klorürleri ve polimetilol fenolik reçineler kullanılmaktadır. Tablo 3.1’de çapraz bağlanma için kullanılan bazı peroksitler verilmiştir.

Tablo 3.1. Vulkanizasyon için bazı Peroksitler [8]

Kimyasal İsim & Formül	Notlar
 <p style="text-align: center;">Benzoyl Peroksit</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Silikon kauçuk ile kullanılır -Olefin kauçuklar ile uygun değildir
 <p style="text-align: center;">2,4-Diklorobenzoyl Peroksit</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Silikon kauçuk ile kullanılır
 <p style="text-align: center;">Dikümil Peroksit</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Doğal kauçuk ve Sentetik olefin kauçuklar ile kullanılır -Silikon kauçuk ile kullanılır
$R \cdot + \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) \rightarrow \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{C} \cdot + \text{RH}$ <p style="text-align: center;">2,5-(t-butil peroksi)-2,5-dimetil heksan</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Doğal kauçuk ve Sentetik olefin kauçuklar ile kullanılır -Silikon kauçuk ile kullanılır
 <p style="text-align: center;">Di-(t-butil peroksi)-p-diisopropil benzen</p>	<ul style="list-style-type: none"> -Doğal kauçuk ve Sentetik olefin kauçuklar ile kullanılır -Silikon kauçuk ile kullanılır

Peroksitli vulkanizasyonun başlaması için ilk adım peroksitin serbest radikaller ($2R \bullet$) oluşturmasıdır. Peroksit türüne bağlı olarak, R alkoksi, alkil veya alkiloksil radikali olmaktadır. Benzoil peroksit, benzoiloksil radikalini ve dikümil peroksit, kümiloksil radikali oluşturmaktadır.

Doymamış hidrokarbonlu kauçuk türlerinde, polimer molekülünde allilik konumundaki hidrojen atomunu ayırılarak veya türetilmiş radikalın karbon çift bağı açılarak aktif uç polimer zincirine katılmaktadır. Polimer zincirine bağlı iki serbest radikal bir çapraz bağ oluşturmaktadır (Şekil 3.4).



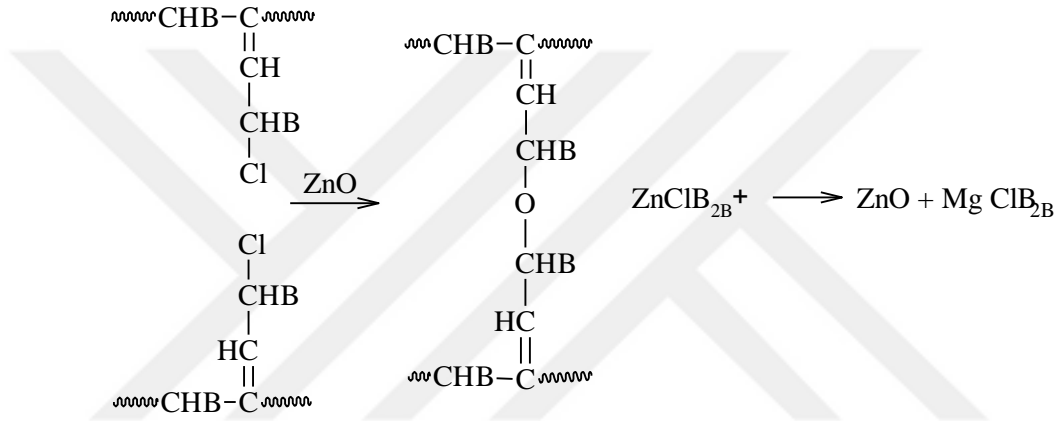
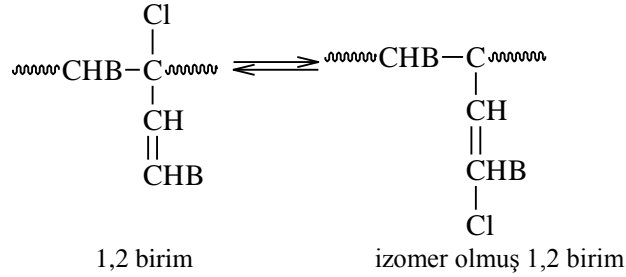
Şekil 3.4. Peroksitli vulkanizasyon, serbest radikaller ile çapraz bağ oluşumu [8]

Doymuş hidrokarbonlu kauçukların ise peroksitli vulkanizasyonunda, peroksit polimerin metil grubundaki hidrojen atomunu ayırarak, polimer zincirindeki radikalın çapraz bağ oluşturmasını sağlar. Eğer polimerde vinil grupları mevcut ise, vulkanizasyon daha hızlı gerçekleşmektedir [8, 18].

3.1.3. Metal oksitler ile vulkanizasyon

Özellikle kloropren kauçuğu, çinko oksit ve magnezyum oksit gibi metal oksitler ile çapraz bağlanmaktadır. Çünkü kloropren kauçuğunda, doymamış bağı bulunduğu komşu klor atomu, kükürt ile vulkanizasyon reaksiyonu gerçekleştirmektedir. Meydana gelen çapraz bağlanma, polimer molekülündeki allilik klor atomu (aktif klor) üzerinden yürümektedir (Şekil 3.5). ZnO tek başına ön pişmeye çok yatkın olduğu için ve MgO ise tek başına etkin olmadığı için, genellikle ZnO ve MgO birlikte kullanılmaktadır. MgO ön pişme süresini geciktirmek için ve aynı zamanda klor atomu tutucu olarak da kullanılmaktadır.

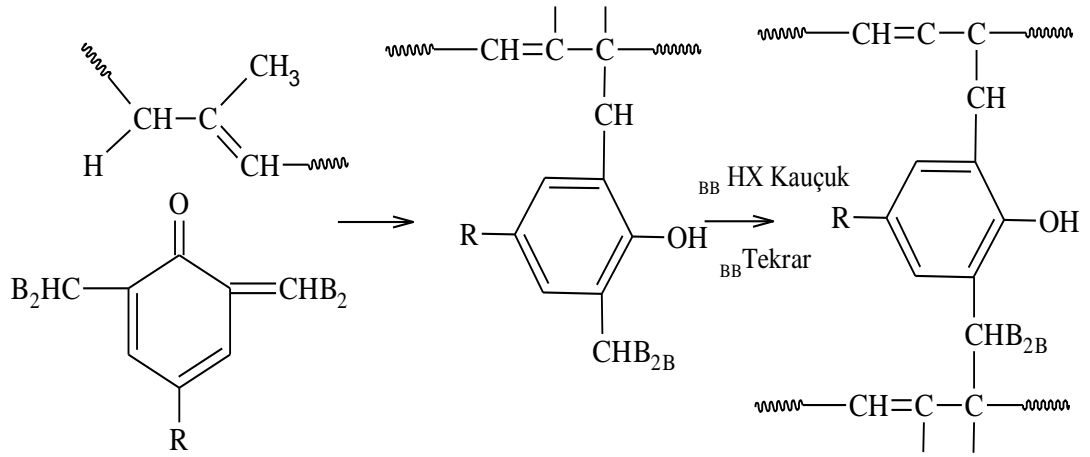
Kloropren kauçuğu dışında, bütadien ve stiren-bütadien kauçuklarında da çinko oksit ile polimer zinciri yapılarındaki karboksil grupları reaksiyona girmekte ve böylelikle metal oksitler ile vulkanizasyon reaksiyonu gerçekteşmektedir [8].



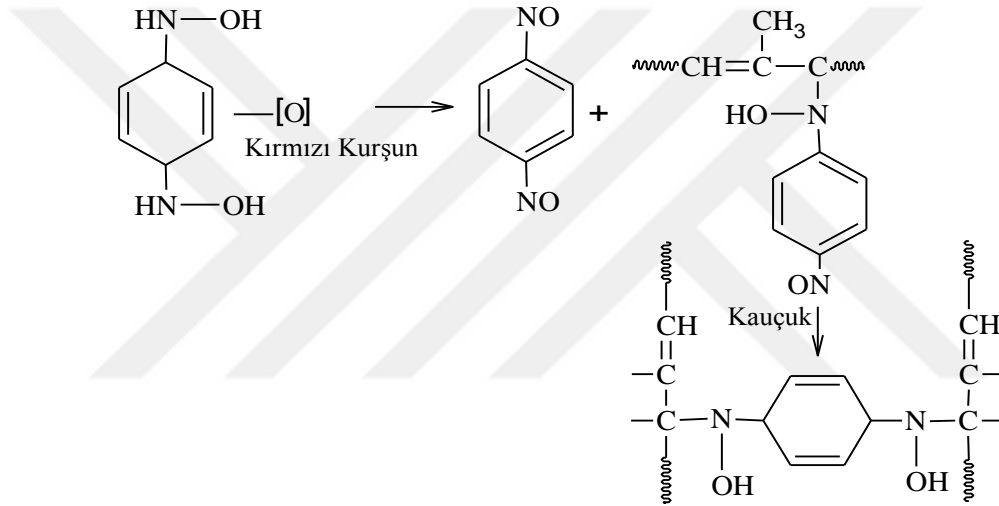
şekil 3.5. Çinko oksit ve magnezyum oksit ile neopren kauçuk çapraz bağlanma mekanizması [8]

3.1.4. Çift fonksiyonlu katkı maddeleri

Belirli çift fonksiyonlu (bifunctional) katkı maddeleri kauçuk zincirini aktive ederek çapraz bağ oluşturmaktadır. Doğal kauçuk, bütül kauçuk ve bütadien kauçuklarında fenolik reçineler (şekil 3.6) ve bütül kauçukta kuinon dioksim (şekil 3.7) bu tür vulkanizasyon reaksiyonlarına girmektedir [8].



Şekil 3.6. Fenolik reçineler ile vulkanizasyon [8]



Şekil 3.7. Kuinon dioksim ile vulkanizasyon [8]

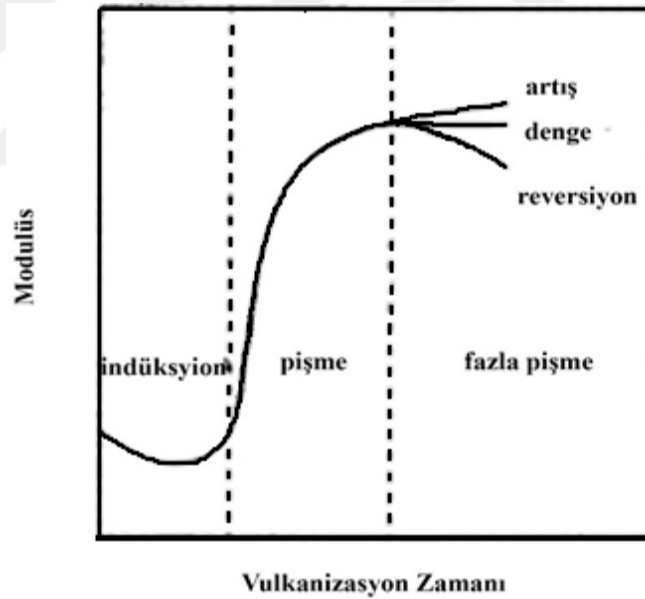
3.2. Vulkanizasyon Kinetiği

Vulkanizasyon reaksiyonu kinetiği yaklaşımı, reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasında, proses koşulları, ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerini mekanizma ile ilişkilendirmekte katkı sağlamaktadır.

Vulkanizasyon reaksiyonu, kinetik açıdan incelendiğinde çok sayıda matematiksel model geliştirilmiştir. Bu matematiksel modeller genellikle iki başlık altında incelenmektedir. Bunlar, mekanistik kinetik yaklaşımı ve ampirik (fenomenolojik) kinetik yaklaşımlardır. Mekanistik yaklaşım vulkanizasyon sürecinde meydana gelen kimyasal reaksiyonları tanımlamak ve modellemek amacı ile vulkanizasyon reaksiyonu esnasında tükenen ve açığa çıkan miktarların, vulkanizasyon reaksiyonu dengesi içerisindeki kimyasal bileşimlerin matematiksel eşitlikler halinde,

vulkanizasyon reaksiyon hızının sıcaklık ve süre ile ilişkilendirilmesine çalışmaktadır. Ampirik kintetik yaklaşımda ise çeşitli deneysel yöntemler ile elde edilen vulkanizasyon reaksiyonu verilerini kullanarak, eğri uydurma yöntemi aracılığı ile regresyon modelleri oluşturulmaya çalışılmaktadır. Regresyon modellerine ait parametreler ise lineer olmayan (non-linear) prosüdürlere uygulanarak hesaplanmaktadır. Vulkanizasyon kinetik parametrelerinin belirlenmesi için çok sayıda deneysel veri incelenebilir ve değerlendirilebilir. Bu alanda yapılan çalışmalarda genellikle, diferansiyel taramalı kalorimetri (differential scanning calorimetry, DSC), salınımlı disk reometresi (oscillating disc rheometer, ODR), hareketli kalıp reometresi (moving die rheometer, MDR) ve kauçuk proses analizörü (rubber process analyzer, RPA) kullanılmaktadır [30, 47].

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu için örnek bir reometre eğrisi Şekil 3.8’de verilmiştir. Reometre eğrisi üç ana bölgeye ayrılarak tanımlanmaktadır.



Şekil 3.8. Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu için reometre eğrisi [48]

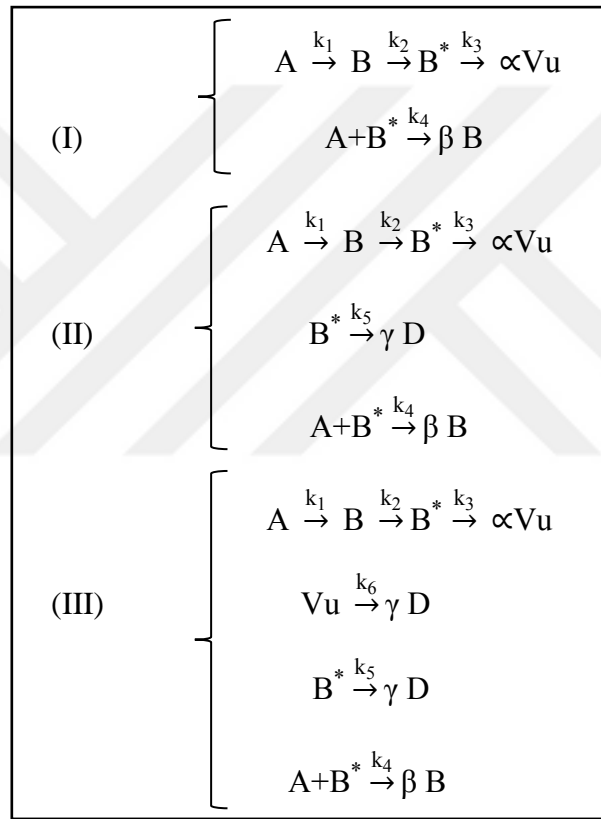
İlk bölge, ön pişmenin başladığı zaman veya indüksiyon periyodudur. Bu ön pişme bölgesi malzemenin vulkanize olmadan, güvenli proses edilebilme süresine denk gelmektedir. Hızlandırıcıların en etkin kimyasal reaksiyon periyodunun bu bölge olduğu düşünülmektedir. İkinci bölge, çapraz bağlanmanın gerçekleştiği vulkanizasyon (pişme) periyodu bölgesidir. Üçüncü bölge, fazla pişme (marching cure veya overcure) esnasında, farklı hamurlarda gözlemlenen, reversiyon (geri

dönme), denge ve artış karakteri olmak üzere üç farklı eğilim gösteren bölgedir. Vulkanizasyon eğrisi, kinetik çalışmaların temelini oluşturmaktadır [48].

3.2.1. Mekanistik yaklaşım

Mekanistik yaklaşıma göre reaksiyon mekanizması ile çözüm oldukça güç ve detaylı kimyasal ölçümleri gerekmektedir [47, 48].

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu reaksiyon kinetiği basit şematik gösterimi Şekil 3.9'daki gibi verilmektedir.



Şekil 3.9. Kükürt vulkanizasyonu reaksiyon kinetiği basit şematik gösterimi. [48]

B çapraz bağlanma başlatıcısı olup, B* ise bu başlatıcının radikalini simgelemektedir. Vu çapraz bağı ve α , β ve γ stokiyometrik katsayıları ifade etmektedir. İzotermal şartlar altında, ön-pişme periyodunu tanımlamakta ve k_3 ve k_4 ; k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerinden oldukça büyük olmaktadır. Şekil (3.9-I) ile ön-pişme periyodu tanımlandığı gibi, vulkanizasyon periyodu ve fazla pişme periyodu da tanımlanabilmektedir. Fakat vulkanizasyon esnasında, sıcaklık ile değişen maksimum modüldeki değişim açıklanamamaktadır. Çapraz bağ reaksiyonların

yanında inaktif olan yan reaksiyonların da gerçekleştiği düşünülerek Şekil (3.9-II)'deki gibi bir reaksiyon tepkimesi takip edilmektedir.

D aktif olmayan yan ürünleri temsil etmekte, fakat bu reaksiyonlar zinciri sadece denge haline ulaşan hızlandırılmış vulkanizasyon sistemler için geçerli olmaktadır. Doğal kauçuk hamurlarında olduğu gibi, reversiyon periyoduna sahip kauçuk hamurların kimyasal reaksiyonlarını tanımlamak için, çapraz bağlanma reaksiyonuna paralel olarak gerçekleşen çapraz bağ bozunması ve inaktif ürünler oluşturan yan reaksiyonları da tanımlamak gerekmektedir.

k_6 , D ile sonuçlanan reaksiyonların hız sabiti olmaktadır. Şekil (3.9-III)'ten yola çıkarak, reaksiyon hız ifadesi Eşitlik (3.1)'deki gibi yazılmaktadır;

$$dA/d_t = -k_1A - k_4 AB^* \quad (3.1a)$$

$$dB/d_t = -k_1A - k_2B + \beta k_4 AB^* \quad (3.1b)$$

$$dB^*/d_t = k_2B - k_4 AB^* - (k_4 + k_5)B^* \quad (3.1c)$$

$$d(Vu/\alpha)/d_t = k_3B^* - (1/\alpha)k_6 Vu \quad (3.1d)$$

$$d(D/\alpha)/d_t = k_5B^* - k_6 Vu \quad (3.1e)$$

Başlangıç koşulları $A(t=0) = A_0$, $B(t=0) = 0$, $Vu(t=0) = 0$; $D(t=0) = 0$ olarak tanımlanmakta ve buradan Eşitlik (3.2.)'deki gibi kütle denklemleri yazılabilmektedir;

$$A_0 = A + B + B^* + Vu/\alpha + D/\alpha \quad (3.2)$$

Başlatıcı radikalinin, kauçuk molekülündeki allilik hidrojenleri ile reaksiyona girmesi, yapıdaki diğer hidrojenler ile reaksiyona girmesine göre kolay olmakta, vulkanizasyon derecesinin allilik hidrojen sayısı ile orantılı olduğu bilinmektedir. Örneğin NR, BR ve SBR kauçuklarındaki tekrarlanan allilik hidrojen birim sayıları sırasıyla 7; 4 ve 3,3'dür. Buna göre doğal kauçuğun reaktivitesi diğerlerine göre daha yüksektir [48].

3.2.2. Ampirik yaklaşım

DSC cihazı ile kauçuk hamurlarının çapraz bağlanma entalpisi ölçülebilmektedir. Kauçuk hamuru ısıtıldığı zaman, birçok reaksiyon aynı anda meydana gelmekte ve çapraz bağlanma bölgesinde gözlenen ekzotermik pik, DSC’de çalışılan sıcaklık aralığında meydana gelen bütün reaksiyonların toplam entalpisini vermektedir. Sadece verimli çapraz bağlar ile sonuçlanan reaksiyonların entalpisini bu yolla ayırd etmek oldukça zordur. DSC’de gözlenen çapraz bağlanma pikinin büyüklüğünün pişirici sistem bileşimi ile değil doğrudan kükürt miktarı ile orantılı olduğu söylenebilir. Oysa vulkanizasyonun karakteristiği ve çapraz bağ miktarı, kullanılan hızlandırıcı tipi ve miktarına da en az kükürt kadar bağlıdır.

Bir DSC termogramından yola çıkılarak, herhangi bir t zamanına kadar ortaya çıkan entalpi (H_p), vulkanizasyonun tamamlanmasına kadar ortaya çıkan toplam entalpiye (ΔH) oranlanarak, t anındaki çapraz bağlanma düzeyi (α) fraksiyonel olarak hesaplanabilir. Birinci dereceden reaksiyon kabulü ile reaksiyon hız eşitliği Eşitlik (3.3)’deki gibi gösterilmektedir;

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha) \quad (3.3)$$

Eşitlik (3.3)’de, sıcaklık farkı, tarama hızı (Eşitlik (3.4)) kullanarak zaman değişkeni farklılık göstermektedir;

$$\beta = dT/dt \quad (3.4)$$

Eşitlik (3.5)’de verilen Arrhenius denklemi ile Eşitlik (3.4)’de verilen tarama hızı denklemi ile Eşitlik (3.6)’da verilen DSC termogramın teorik şeklini temsil etmektedir;

$$\ln k = \ln A - E/(RT) \quad (3.5)$$

$$\ln(\beta d\alpha/dT) = \ln k_0 - E_a/RT + \ln(1-\alpha) \quad (3.6)$$

Bu denklem ile, $\ln(\beta d\alpha/dT)$ ile $1/T$ karşı çizilen grafiğin eğiminden reaksiyonun aktivasyon enerjisi belirlenebilmektedir [27].

Ampirik kintetik yaklaşımların temelinde, vulkanizasyon eğrisinden elde edilen, kauçuk hamurun belli bir sürede (t) çapraz bağlanma oranı (α) aşağıda verilen Eşitlik (3.7) ile belirlenmektedir;

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (3.7)$$

Burada, t anında kauçuk hamurunun tork cinsinden verdiği değer (M_t) ile kauçuk hamurunun vulkanize olmaya başladığı anda verdiği minimum tork değeri (M_L) arasındaki fark ve kauçuk hamurunun vulkanizasyon tamamlandıktan sonra gösterdiği maksimum tork değeri (M_H) ile minimum tork değeri arasındaki farkı birbirine oranladığımızda, çapraz bağ oranı (state of cure; crosslinking degree) olarak ifade edilmektedir. Bu veriler vulkanizasyon reaksiyonunun kinetik parametrelerini (reaksiyon hız sabiti, reaksiyon mertebesi, aktivasyon enerjisi) hesaplamak için kullanılmaktadır [30].

3.2.3. Birinci derece reaksiyon kinetiği modeli

Birinci dereceden hız kinetiğinin kabulü, vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesi ve vulkanizasyon hız sabitinin bulunmasında kullanılan en basit modeldir. Kinetik analizlerde, tüm modeller için ilk yapılması gereken reometre eğrisinden faydalanarak, farklı sürelerde ulaşılan çapraz bağlanma derecesinin hesaplanmasıdır [5, 30].

1. dereceden vulkanizasyon kinetiğine göre çapraz bağlanma derecesinin zamanla değişimi aşağıdaki gibi tanımlanmıştır. Burada Eşitlik (3.8a) 'in türevi alınarak, Eşitlik (3.8b) elde edilmektedir;

$$d\alpha/dt = k(T) \quad (3.8a)$$

$$\ln(\alpha) = k(T)t \quad (3.8b)$$

1.derece vulkanizasyon reaksiyonu kinetik ifadesi tork cinsinden aşağıdaki Eşitlik (3.9)'daki gibi verilmektedir [27].

$$k = \ln \left(\frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \right) \quad (3.9)$$

Burada, k; vulkanizasyon reaksiyonun hız sabiti olmaktadır [27, 28, 49, 50].

Reometre eğrilerinin değerlendirilmesi sonucunda, Eşitlik (3.9) 'a göre, vulkanizasyon eğrisinden elde edilen her bir t noktası için hesaplanan çapraz bağ derecesinden yola çıkarak hesaplanan $\ln(\alpha)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilir ve lineer eğri uydurma yöntemiyle vulkanizasyon hız sabiti eğri eğiminden hesaplanmaktadır. Devamında, reaksiyon aktivasyon enerjisini (E_a) hesaplamak için, farklı sıcaklıklarda elde edilen vulkanizasyon hız sabiti değerleri, Eşitlik (3.5)'de verilen Arrhenius Eşitliğinden yola çıkarak Eşitlik (3.10)'da verilen, $\ln(k)$ değerlerinin ($1/T$) değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ve lineer eğri uydurma yöntemiyle vulkanizasyon aktivasyon enerjisi değeri eğrinin eğiminden yararlanılarak hesaplanmaktadır.

$$\ln(k) = - E_a / RT \quad (3.10)$$

3.2.4. t_{25} - t_{45} reaksiyon kinetiği modeli

Bu modele göre, vulkanizasyon reaksiyonunun lineer kabul edilebilecek tek bölgesinin t_{25} - t_{45} aralığı olduğu varsayımı yapılır. Temelde birinci derece reaksiyon modeline benzerdir; fakat yaklaşımın uygulandığı bölge, tüm eğri değildir. t_{25} - t_{45} modeline göre aktivasyon enerjisi hesaplamada doğrudan Eşitlik (3.11) kullanılır;

$$E_a / R = \ln \left[\left(\frac{\ln(t_{45} - t_{25})_\alpha}{\ln(t_{45} - t_{25})_\beta} \right) / (1/T_\alpha - 1/T_\beta) \right] \quad (3.11)$$

T_α ve T_β iki farklı vulkanizasyon sıcaklığını temsil etmektedir. $(t_{25} - t_{45})_\alpha$ ve $(t_{25} - t_{45})_\beta$ sırasıyla T_α ve T_β sıcaklıklarında 0,25 ile 0,45 fraksiyonu arasındaki pişme için geçen süreyi ifade etmektedir [27, 28]. Vulkanizasyonun başladığı ilk bölgede, ağırlıklı olarak çapraz bağ oluşumu reaksiyonunun gerçekleştiği ve bu aşamada birinci dereceden reaksiyon kinetiği kabulünün yapılabileceği düşünülürken, vulkanizasyonun devamında ($\alpha=0,45$ 'ten sonra) çapraz bağ oluşumu yanında, çapraz bağ kesilmesi, çapraz bağ kısalması ve kükürt- kükürt bağ değişimi de meydana gelebilmektedir. Bu nedenle, tüm vulkanizasyon bölgesi değerlendirilirse, reaksiyon

derecesinin n. mertebeden ($n < 1$) bir kinetik mekanizma üzerinden yürüdüğü söylenebilir. Literatürde, tüm vulkanizasyonun değerlendirildiği lineer olmayan kinetik modeller de mevcuttur [49].

3.2.5. Isayev ve Deng kinetik moldeli

1988 yılında Isayev ve Deng tarafından geliştirilen n. derece vulkanizasyon kinetik modeli yaklaşımı kullanılarak, vulkanizasyon esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu toplam reaksiyon hızının vulkanizasyon süresi ve sıcaklığı ile ilişkisi matematiksel bir ifade ile verilmektedir [30].

İzotermal sistemlerde, M_L 'den M_H 'a kadar olan tüm vulkanizasyon bölgesindeki vulkanizasyon eğrisi analiz edilmekte ve vulkanizasyon derecesi (çapraz bağ oranı; α) aşağıdaki verilen Eşitlik (3.12)'deki gibi ifade edilmektedir;

$$d\alpha/dt = t^{-(n+1)} \alpha^2 n/k, n \geq 1 \quad (3.12a)$$

$$\alpha = [k(t-t_0)]^n / 1 + [k(t-t_0)]^n \quad (3.12b)$$

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunu Eşitlik (3.12) ile tanımlanmakta ve alışma periyodu (induction period) için uygun bir yaklaşım olmamaktadır. t_0 olarak tanımlanan ön pişme süresi, pişmenin başladığı zaman ile tork artışının başladığı ana kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır ve bu yaklaşımda bu süreye kadar gerçekleşen değişimler dikkate alınmamaktadır.

n. mertebeden vulkanizasyon kinetik yaklaşımına göre, vulkanizasyon esnasında ana reaksiyon hızlandırıcılar kaynaklıdır. Reaksiyon başında maksimum reaksiyon hızının gerçekleştiğini öngörmektedir [49, 51]. Bu kinetik yaklaşıma göre, vulkanizasyon esnasında açığa çıkan ısının allilik hidrojenlerin ve sülfürasyon türlerinin arasındaki reaksiyonlar ile orantılı olduğu düşünülmektedir. Reometre eğrisinden hesaplanan çapraz bağ oranının zamana karşı lineer olmayan eğri uydurma yöntemleri ile Eşitlik (3.12b)'e göre çözümlenmekte, böylelikle kinetik parametreler olan hız sabiti ve reaksiyon derecesi hesaplanmaktadır.

Ardından hesaplanan k değerlerinden, Arrhenius eşitliği ile aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Vulkanizasyon reaksiyonu derecesi sıcaklık ile değişmemekte,

bununla birlikte hamurdaki pişirici sistemin bileşimi ile değişiklik göstermektedir. Vulkanizasyon reaksiyonunun önemli bir kinetik parametresi olan hız sabiti, pişirici sistemin miktarsal artışıyla orantılı bir artış göstermemektedir [30]. Belli bir pişirici sistem durumunda maksimum değeri vermektedir [51, 49].

3.2.6. Piloyan kinetik modeli

Vulkanizasyon parametrelerini tanımlamak için, n. mertebeden reaksiyon kinetik yaklaşımı, birbirine paralel reaksiyonların gerçekleştiği vulkanizasyon kinetiğini açıklamak için yeterli değildir. Piloyan (1966) tarafından Eşitlik (3.13)'deki gibi verilen daha karmaşık bir kinetik model önerilmiştir [52];

$$d\alpha/dt = k(T)\alpha^m(1-\alpha)^n, \quad n \geq 1, m < 1 \quad (3.13a)$$

$$t = k \int_0^\alpha d\alpha / \alpha^m(1-\alpha)^n \quad (3.13b)$$

Burada, k hız sabiti ve m ile n sıcaklığa bağlı iki farklı reaksiyon mertebesini simgelemektedir. k, n ve m kinetik parametreleri, farklı sıcaklıklarda elde edilen reometre eğrilerinin t- α verileri değerlendirilerek, lineer olmayan eğri uydurma analizi ile hesaplanmaktadır.

Kinetik eşitlikten tanımlanan reaksiyon hız sabit değeri ve optimum vulkanizasyon süresi (t_{90}) arasındaki korelasyon ile modelin uygunluğu desteklenmektedir. Sıcaklık artışı sonucu k sabiti artmakta ve t_{90} değeri düşerek parametreler arasındaki ters bağıntı doğrulanmaktadır.

Reaksiyon hız sabitinin, Arrhenius tipi bir sıcaklık bağımlılığı olduğu varsayılmaktadır. Maksimum reaksiyon hızının, n. mertebe vulkanizasyon kinetik yaklaşımı için, reaksiyonun başında meydana geldiğini varsayılmaktaydı. Fakat Piloyan kinetik yaklaşımına göre maksimum reaksiyon hızı sıfırdan büyük herhangi bir zamanda gerçekleşmektedir. Bu farklılığın, sadece reaksiyona girmemiş madde miktarına değil, aynı zamanda dönüşüm oranının reaksiyon ürünlerine de bağlı olduğundan kaynaklanmaktadır. Arrhenius eşitliğinden, $\ln(k)$ değerlerini $1/T$ karşı çizdirerek eğri eğimden aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır [51].

3.2.7. Otokatalitik (kamal ve sourour) kinetik modeli

Genellikle S şeklinde bir vulkanizasyon eğrisi elde edilen vulkanizasyon reaksiyonu periyodu, hızlandırıcı kullanılmış reaksiyon karakteristiğini göstermekte ve bunun için daha ayrıntılı bir n. mertebeden vulkanizasyon reaksiyonu kinetiği tanımlamak gerekmektedir [48].

Kamal and Sourour (1973) tarafından önerilen izotermal vulkanizasyon makrokinetik modeli, alıştırma ve vulkanizasyon periyodunu birlikte tanımlayan bir modeldir [5, 53]. Bu periyotlarda kükürt çapraz bağlarının tüm türlerinin oluştuğu varsayımı üzerinde durulmaktadır [47, 54].

Dört parametrelili bir makrokinetik modeli Eşitlik (3.14)'deki gibi verilmektedir [48];

$$d\alpha/dt = k(T)f(\alpha) \quad (3.14a)$$

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n \quad (3.14b)$$

$$d\alpha/dt = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n, \quad n \geq 1, m < 1 \quad (3.14c)$$

$$t = k \int_0^\alpha d\alpha / ((k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n) \quad (3.14d)$$

Reometre eğrilerinden elde edilen zamana bağlı çapraz bağ oranı değişimleri lineer olmayan eğri uydurma yöntemi ile modellenerek, ilgili sıcaklık için kinetik parametreler hesaplanmaktadır. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan hız sabitleri, Arrhenius eşitliği yardımı ile aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında kullanılmaktadır [53].

4. VULKANİZASYON KİNETİĞİ ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

1996 Ding ve Lenonov, izotermal şartlar altında Vulkanometre (RPA 2000) ile 130, 140 ve 150°C'de, %1 gerinim genliği, 1 Hz frekansta dinamik salınım altında ve ayrıca izotermal olmayan şartlarda 10; 12,5 ve 15°C/dak 'da 30°C ile 280°C arasında DSC (Perkin-Elmer DSC-7) kullanarak, fenomenolojik yaklaşım yerine kinetik yaklaşımı kullanarak doğal kauçuk hamuru için basitleştirilmiş bir reaksiyon modelini çalışmışlardır [48].

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu, alışma, vulkanizasyon ve geri dönme (reversion) periyotlarının kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmada kullanılan yaklaşım, ön-pişme süresi mekanizmasını, sıcaklık ile değişen maksimum çapraz bağ yoğunluğunu açıklamakta ve reversiyon için bir tahmin vermektedir. Kinetik yaklaşımın sayısal değerleri ile izotermal şartlarda çalışılan vulkanometrenin deneysel verileri kullanılarak eğri uydurma yöntemi ile elde edilen parametreler uyumlu olmaktadır. Fakat izotermal olmayan şartlarda çalışan DSC, vulkanometre verilerinden farklılık göstermektedir. Bunun nedeni, kompleks vulkanizasyon reaksiyonlarının çoklu ekzotermik bir sistem olması, çapraz bağlanma esnasında açığa çıkan ısının izole edilememesidir.

Chouch ve Chang (1996), doğal kauçuk, bütadien kauçuk, Stiren-Bütadien kauçuk ve bunların 35/65 ve 65/35 oranındaki NR/BR, NR/SBR, ve SBR/BR hamurlarının vulkanizasyon reaktivitesi ile kimyasal yapısı arasındaki ilişkiyi, MDR 2000 ve DSC ile sırasıyla 140, 160, ve 180°C 'de ve 5, 10, 20 ve 40°C/dak sıcaklık artış hızında çalışmışlardır. Vulkanizasyon reaktivitesini tahmin etmek için reometre eğrisinden, ön pişme süresi, optimum pişme süresi ve vulkanizasyon derecesi, tork-zaman eğrisini kullanarak tayin edilmiştir. DSC'de çapraz bağlanma entalpisi ve pik süreleri ölçülüp, kauçuk ve kükürt arasındaki reaktivite tahmin edilmiştir. Kauçukların vulkanizasyon aktivasyon enerjisi hesaplanarak vulkanizasyon reaktiviteleri açıklanmaya çalışılmıştır [27].

Kauçuk hamurların kükürtlü vulkanizasyon reaktivitesi ve fiziksel özellikleri, kimyasal yapılarından, moleküler ağırlıklarından ve başlıca kullanılan kauçuk türünden etkilenmektedir. Kükürtlü vulkanizasyonda, doymamış kauçuk moleküllerinin, mono, di veya polisülfür bağları ile rastgele radikal bağlanması veya polimer zinciri üzerinde bağlı olan kükürt moleküllerinin halkalı kükürt molekülleri oluşturması gibi farklı reaksiyonlar gözlenebilmektedir. Çapraz bağ yoğunluğu ve bunun dağılımı, kauçuk hamurunun fiziksel özellikleri ve mukavemet değerlerine etki etmekte ve hızlandırıcı türüne, hızlandırıcı/kükürte oranına, reaksiyon sıcaklığına ve süresine bağlı olarak değişmektedir. Yüksek sıcaklıkta, kükürt bağlarının ve kauçuk zincirlerinin kesilmesi nedeniyle fiziksel ve mekanik özellikler zayıflamakta, kükürt çapraz-bağlanma yeteneği de düşmektedir.

Bu çalışmada, vulkanizasyon reaksiyonu $t_{25-t_{45}}$ modeline göre çalışılmıştır. Vulkanizasyon hızının $SBR > BR > NR$ olduğu ve bu sıranın, kauçuk zincirinin tekrarlayan birimlerindeki allilik hidrojen sayısı ile orantılı olduğu görülmüştür. Yüksek reaktiviteye sahip olan hamurlar, aynı zamanda yüksek reversiyon eğilimi sergilerler. Bununla birlikte aktivasyon enerjileri sırasıyla $NR < BR < SBR$ şeklinde bulunmuş, NR hamurlarının daha kolay reaksiyona girdiği görülmüştür.

1995'te Ding ve arkadaşları, bir çalışmalarında RPA ile %1 gerinim altında ve 1 Hz frekansta, hızlandırıcı kullanılmış SBR 1712 esaslı kauçuk hamurunu 120, 140, 160 ve 180°C sıcaklıktaki vulkanizasyon eğrilerinden ve DSC verilerini de birlikte değerlendirerek birinci dereceden reaksiyon kinetiği tanımlanmaya çalışılmışlardır. Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu uygulanan SBR esaslı hamuru, basitleştirilmiş bir reaksiyon modeli ile alışma, vulkanizasyon ve plato periyotları kinetik bir yaklaşımla simüle edilmeye çalışılmıştır [56].

İzotermal şartlarda çalışan vulkanometrenin deneysel verileri ile kinetik modelin sayısal verileri uyumluluk göstermektedir. Fakat izotermal olmayan şartlarda çalışan DSC cihazını ile elde edilen bilgiler, bu tekniklerden farklıdır. Bunun nedeni olarak, vulkanizasyon esnasında meydana gelen çapraz bağ reaksiyonları yanında, diğer ekzotermik yan reaksiyonların da çapraz bağlanma piki içerisinde değerlendirildiği düşünülmüştür.

2007 Wang ve arkadaşları, düşük proteinli doğal kauçuk (LPNR) ile doğal kauçuk hamurlarını karşılaştırmak amacıyla, reometre (LHY-II) cihazından elde ettikleri reometre eğrilerini kullanarak, alışma ve vulkanizasyon periyodunu kapsayan bir çalışma yapmışlardır. Alışma periyodunda, t_0 (M_L -minimum torca ulaşıldığı süre) süresinin LPNR'da daha uzun olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeni ise NR'ın içerdiği proteinin, çapraz bağ başlatıcıların oluşmasını hızlandırmasıdır. 170°C de LPNR kauçuk karışımı dışında, her iki kauçuk türünde de LPNR ve NR kauçuk hamurları vulkanizasyon periyodu iki kademedeymiş görünmektedir. Birinci periyod, birinci dereceden reaksiyon mekanizması takip etmekte ve LPNR'nin k_2 reaksiyon hız sabiti, aynı sıcaklıkta NR ile benzerlik göstermektedir; aynı durum E_2 aktivasyon enerjisi için de geçerlidir. Vulkanizasyonun son aşamasında, ikinci kademenin reaksiyon mertebesi $n=0,67 - 0,73$ arasında değişmektedir. Aynı sıcaklıkta, iki kauçuk türü için de her iki hız sabiti ve aktivasyon enerjisi E_3 de benzerlik göstermektedir. Alışma periyodunun ifade edildiği ampirik denklem Eşitlik (3.15)'deki gibi kullanılmıştır [49];

$$\ln(M_H - M_t) = A - k_1(t - t_0)^\alpha \quad (3.15a)$$

Reaksiyon mertebesi $n=1$ varsayıldığı ilk vulkanizasyon aşaması için, eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilmektedir;

$$\ln(M_H - M_t) = B - k_2(t - t_0) \quad (3.15b)$$

Reaksiyon mertebesi $n \neq 1$ varsayıldığı ikinci vulkanizasyon aşaması için, eşitlik aşağıdaki gibi kullanılmaktadır;

$$1/(1 - n)(M_H - M_t)^{1-n} = C - k_3(t - t_0) \quad (3.15c)$$

Coran 'a göre t_0 , hızlandırıcıların ve/veya ara ürünlerin tükendiğinde geçen süre olarak, vulkanizasyon reaksiyonu birinci dereceden mekanizma takip ettiğinde Eşitlik (3.15a) ve Eşitlik (3.15b) 'den hesaplanmıştır. Vulkanizasyon reaksiyonu, t_0 süresinden sonra, birinci dereceden reaksiyon mekanizması takip etmiyorsa, Eşitlik (3.15a) ve Eşitlik (3.15c) kullanılmıştır. Aktivasyon enerjisi ise Arrhenius denkleminde göre hesaplanmıştır. LPNR kauçuk hamurunun t_{dis} süresi, 140°C'de NR kauçuk hamuruna göre daha uzun, ama 170°C'de NR kauçuk karışımına göre daha

kısa olduğu görülmüştür. Aktivasyon enerjisi LPNR kauçuk hamuru için $E_1 = 67,750$ kJ/mol ve NR kauçuk hamuru için $53,451$ kJ/mol, protein eksikliğinden kaynaklı, alışma periyodunda LPNR hamurunun sıcaklığa bağlı reaksiyon hızını arttırdığı gözlemlenmiştir. Vulkanizasyon periyodunda, LPNR ve NR kauçuk hamurları için aktivasyon enerjileri sırasıyla $85,061$ ve $83,548$ kJ/mol (E_2)'dür ve birinci kademedeki benzerlik göstermektedir. İkinci kademedeki aktivasyon enerjilerinin (E_3 , LPNR kauçuk hamuru için $65,214$ kJ/mol ve NR kauçuk hamuru için $67,875$ kJ/mol) de yaklaşık aynı olduğu görülmüştür.

2005 Semsarzadeh ve arkadaşları, etilen propilen dien kauçuk, butadien kauçuk ve doğal kauçuğun kimyasal yapılarından kaynaklı farklılık gösteren vulkanizasyon reaktivitelerini incelemişler ve EPDM/BR ve EPDM/NR kauçuk hamurları için farklı karbon siyahları (N 330 ve N 660) ve bu karbon siyahların 0, 40, 60 ve 80 phr gibi farklı oranlarını değerlendirmişlerdir. Vulkanizasyon hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi 160°C ve 180°C 'de reometre cihazında (Goetech GT-M2000) vulkanizasyon eğrileri elde edilerek incelenmiştir [28].

Bu çalışmada $t_{25}-t_{45}$ modeli kullanılmıştır. Artan sıcaklık ile kükürt moleküllerin siklizasyonu, kükürt bağlarının kırılması ve yan reaksiyonların artmasından dolayı, çapraz bağlanma etkinliğinin azalmış olduğu ve kauçuk hamurlarının M_H tork değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, karbon siyahı yüklemesi arttıkça, aktivasyon enerjisi düşmüş ve bütün kauçuk türlerinde genel olarak vulkanizasyon hızı artmıştır. N330 karbon siyahı reaksiyonun aktivasyon enerjisini, N660'a göre daha çok düşürmüş ve bu yolla genel vulkanizasyon hızını daha çok arttırmıştır. Karbon siyahının katalizör etkisi göstermiş olduğu sonucuna varılmış ve N330'un yüzey aktivitesinin N660'a kıyasla daha fazla olduğu kanıtlanmıştır. Kimyasal yapısında daha çok allilik ve benzilik hidrojen tekrarlanan birimlerine sahip olan kauçukların vulkanizasyon hızlarının daha yüksek olduğu görülmüştür.

2007'de Xinhua ve arkadaşları, vulkanizasyon esnasında nitrozamin açığa çıkarmayan ve çevreye zararsız bir hızlandırıcı olan $\text{La}(\text{DiPDP})_3$ kullanarak doğal kauçuğun vulkanizasyon kinetiğini incelemiş ve vulkanizasyon kinetik reaksiyon parametrelerini Origin 6.0 (Microcal, USA) ile tayin etmişlerdir [55].

RPA-2000 (Alpha, USA) ile 140, 150, 160, 170 ve 180°C sıcaklıklarda vulkanizasyon eğrileri elde edilmiştir. Coran tarafından tanımlanan, NR alışma periyodu reaksiyon kinetiği ve Fan R.L. tarafından tanımlanan vulkanizasyon ve reversion periyotları reaksiyon kinetik yaklaşımları kullanılmıştır.

Origin'de (0,0) başlangıç noktası alışma süresi olan t_{10} olarak alınmış ve devamında tüm eğri tanımlanmıştır. Seçilen reaksiyon kinetik modelinin doğruluğunu kontrol etmek amaçlı, denge-şişme deneyleri verilerinden çapraz bağ yoğunluğu ve kimyasal bir prob ile polisülfür çapraz bağ konsantrasyonu tayin edilmiştir.

Aktivasyon enerjisini hesaplamak için, Eşitlik (3.5)'de verilen Arrhenius eşitliği kullanılmıştır. Vulkanizasyon, kükürt ayrışması ve bozunmanın aktivasyon enerjileri sırasıyla 87,57; 102,34 ve 95,01 kJ/mol olarak hesaplanmış ve yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

2011'de Khang ve Ariff çalışmalarında, vulkanizasyon reaksiyonu kinetik parametrelerini, Monsanto MDR-2000 reometresi ile 160, 170 ve 180°C 'de vulkanizasyon eğrileri çizdirerek, Claxton–Liska ve Deng–Isayev tarafından önerilen reaksiyon kinetik yaklaşımı (Isayev & Deng modeli) ile ön pişme süresi, optimum vulkanizasyon süresi, maksimum tork ve minimum tork verilerini kullanarak, tanımlamışlardır [30].

Yüksek sıcaklıklarda, 1,5; 2,0; 2,5 phr oranlarında hızlandırıcı (TMTD), 0,25 ve 0,5 phr oranlarında kükürt ve 0, 20 ve 40 phr oranlarında silika kullanılmış, bileşimin etkileri, kinetik parametreler ve vulkanizasyon karakterleri incelenerek değerlendirilmiştir. Reaksiyon mertebesinin, hamur reçetesi ile değişiklik gösterdiği ama sıcaklık ile değişiklik göstermediği varsayımında bulunulmuştur. Hızlandırıcı miktarı arttıkça, ön pişme süresinin kısalmakta olduğu, bunun tam tersi ise kükürt miktarının arttırılması ile ön pişme süresinde bir uzama gözlemlendiği söylenmiştir. Optimum pişme süresinin ise, kükürt ve hızlandırıcı arttırılması ile kısaldığı saptanmıştır. Silika miktarının artması ile ön pişme süresinin kısaldığı, 20 phr silika yüklemesinde optimum pişme süresinin arttığı ama 40 phr silika yüklemesinde bu değerde önemli bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Hızlandırıcı, kükürt ve silika yüklemelerinin arttırılması ile M_H değerlerinin arttığı görülmüş ve vulkanizasyon sıcaklığının artmasının da ön pişme süresinde keskin bir düşüşe sebep olduğu

saptanmıştır. Kükürt miktarı sabit tutulduğunda ve hızlandırıcı miktarı arttırıldığında ise, reaksiyon mertebesi artmıştır. Hızlandırıcı miktarı sabit tutulduğunda ve kükürt miktarı arttırıldığında ise, reaksiyon mertebesi düşmektedir. Aynı zamanda silika miktarının artışı ile reaksiyon mertebesi artmıştır.

Reaksiyon hız sabiti, doğrudan sıcaklık ile orantılı olup, her sıcaklık için bir hız sabiti raporlanmıştır. Reaksiyon mertebesinin tam tersi, hız sabiti kükürt miktarının artması ile artmakta, silika ve hızlandırıcının artması ile düşmektedir.

Aktivasyon enerjisi, vulkanizasyon sistemi ile tutarsızlık göstermiş, yine de silikanın aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi izlenebilmiştir. Silika yükleme miktarı arttıkça, hamurun aktivasyon enerjisi yükselmiştir; bunun sebebi olarak ise, silikanın termal iletkenliği nedeni ile ısının önce silika ardından doğal kauçuk tarafından absorplanması olduğu düşünülmüştür.

2006'da Marzocca ve Mansilla, çalışmalarında, stiren-bütadien kauçuk (SBR-1502) esaslı ve kükürtün 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ve 2,5 phr oranlarında, hızlandırıcının (TBBS) 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 ve 2,5 phr oranlarında kullanıldığı farklı vulkanizasyon sistemlerinin uygulandığı kauçuk hamurlarını çalışmışlardır. Hamurların reometre eğrileri, Monsanto MDR-2000 ile 413, 423, 433, 443, 453 ve 473°K vulkanizasyon sıcaklıklarında elde edilmiş, reaksiyon kinetik parametreleri, Isayev ve Deng modeline göre incelenmiştir [53].

Bu çalışmada, her bir vulkanizasyon sıcaklığında, kükürt ve hızlandırıcı miktarının artmasıyla, çapraz bağ yoğunluğunun arttığı gözlemlenmiştir. Reaksiyon derecesine bağlı olan parametrelerin, sıcaklığa bağlı değişmediği ve vulkanizasyon reaksiyonu derecesinin, kükürt ve hızlandırıcı miktarının artmasıyla, artma eğiliminde olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon hız sabiti, kükürt ve hızlandırıcı miktarının artmasına paralel bir artış göstermemiş, en yüksek kinetik hız sabiti değeri, 1 phr kükürt ve 2 phr hızlandırıcı kullanımında belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisi, daha düşük hızlandırıcı miktarı ile artış göstermiş, ama kükürt miktarının değişmesiyle ile önemli bir değişiklik belirlenmemiştir.

2013'te Long ve arkadaşları, sabit viskoziteli doğal kauçuk (CVNR) ve doğal kauçuk hamurlarının 140, 150, 160 ve 170°C sıcaklıklarında reometre eğrilerini

değerlendirerek hesapladıkları vulkanizasyon kinetik parametrelerini karşılaştırılmışlardır. Çalışmada %0,05 CVNR kauçuğundaki, hidroksilaminhidrokloridin vulkanizasyon kinetiği üzerindeki etki incelenmiştir. Doğal Kauçuğun alışma periyodu ve vulkanizasyon periyodu birinci dereceden kinetik yaklaşım ile incelenmiştir. CVNR hamuru vulkanizasyonun ilk evresinde birinci dereceden vulkanizasyon reaksiyonunu takip etmekte, ancak alışma periyodu ve vulkanizasyonun ilerleyen dönemlerinde birinci derece reaksiyon kinetiğine uymayan bir mekanizmayla yürüdüğü varsayılmaktadır. Vulkanizasyonun başlangıç evresi birinci dereceden Eşitlik (3.15b) ile son evresi da Eşitlik (3.15c) ile tanımlanmıştır. Aktivasyon enerjisi de Arrhenius eşitliğine göre hesaplanmıştır [50].

Vulkanizasyonun son evresinde reaksiyon mertebesi, 140°C için 0,01; 150°C için 0,27; 160°C için 0,49 ve 170°C için 0,52 olarak hesaplanmıştır. NR için ise bu değerler 140°C için 0,38; 150°C için 0,52; 160°C için 0,60 ve 170°C için 0,66 olarak hesaplanmıştır. Aynı vulkanizasyon sıcaklığında NR hamurunun vulkanizasyon reaksiyonu mertebesinin daha yüksek olduğu ve her iki kauçuk hamuru için de, reaksiyon mertebesinin vulkanizasyon sıcaklığı ile arttığı saptanmıştır.

CVNR hamurunun aktivasyon enerjisinin, her periyotta NR hamurunun aktivasyon enerjisinden yüksek olduğu görülmüş ve alışma periyodunda, CVNR hamurun aktivasyon enerjisi 78,75 kJ/mol iken NR hamurun aktivasyon enerjisi 69,37 kJ/mol olarak bulunmuştur. Vulkanizasyonun birinci evresinde ise, CVNR hamurunun aktivasyon enerjisi 102,15 kJ/mol ve NR hamurun aktivasyon enerjisi 98,27 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Vulkanizasyonun ikinci evresinde ise, CVNR hamurunun aktivasyon enerjisi 148,28 kJ/mol ve NR hamurunun aktivasyon enerjisi 145,98 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. CVNR hamurun alışma periyodunun bittiği ve vulkanizasyon periyodunun başladığı zaman (t_{dis}), aynı sıcaklıkta NR hamuruna göre daha geç olduğu ve sıcaklığın artmasıyla beraber t_{dis} zamanının daha erken bir anda meydana geldiği gözlemlenmiştir. Vulkanizasyon prosesi için, ne kadar düşük aktivasyon enerjisi gerekirse, son ürün için o kadar düşük maliyet olacağı söylenmiştir.

2005'te Choi ve arkadaşları çalışmalarında, NBR/kaolin nano-kompozitleri için vulkanizasyon reaksiyonunu salınımlı disk reometresi ve DSC ile incelemişler ve

sırasıyla 2,5 ve 15 phr montmorillonite (Na-MMT) ve organomodifiye MMT (Cloisite 15A) kullanarak çalışmışlardır. Kaolin içermeyen NBR karışımları 150, 160, 170 ve 180°C’de vulkanize edilerek, vulkanizasyon verileri otokatalitik reaksiyon kinetiği yaklaşımı kullanarak değerlendirilmiştir. NBR ve NBR/kaolin sistemlerinin vulkanizasyon karakteristiği, vulkanizasyonun ön pişme süresi, optimum pişme zamanı, minimum tork ve maksimum tork değerleri arasındaki fark (ΔS) olarak ifade edilmiştir. Çalışmada, NBR-M gösterimi, NBR/ MMT hamuru için, NBR-OM, NBR/OMMT dolgulu hamurları için kullanılmıştır [51].

ΔH_t ve ΔH_∞ , sırasıyla t zamanında ve tüm vulkanizasyon süresince açığa çıkan ısı enerjisi miktarlarıdır. Otokatalitik reaksiyon yaklaşımı kullanılarak, vulkanizasyon reaksiyon parametreleri k, n ve m, lineer olmayan eğri uydurma yöntemi ile hesaplanmıştır. Otokatalitik reaksiyon yaklaşımının uygun olması, model denkleminde elde edilen hız sabiti değerleri ve optimum pişme zamanından elde edilen sonuçların R^2 bağılanım (regresyon) katsayısı ile desteklenmiştir.

Vulkanizasyon sıcaklığın artışı ile birlikte hız sabiti değeri artmakta ve optimum pişme süresi kısalmaktadır. Böylelikle hız sabiti ve optimum pişme süresi arasındaki ters ilişki gösterilmiştir. Bütün hamurların maksimum vulkanizasyon oranının 0,1 ve 0,35 arasında değiştiği görülmüştür. NBR hamuru O-MMT içeriğindeki amonyum iyonundan kaynaklı hızlandırıcı etkisinden dolayı hızlı pişme eğilimi ve yüksek vulkanizasyon oranı ($\alpha_{maks.}$) gösterirken, NBR/O-MMT düşük vulkanizasyon oranı ($\alpha_{maks.}$) vermektedir. Benzer bir eğilim, hamurların ön pişme süresinde de görülmektedir. Sıcaklık artışının vulkanizasyon parametreleri üzerindeki etkisini incelemek için, dört farklı sıcaklıkta elde edilen sıcaklık-dönüşüm eğrilerinden, sıcaklıktaki artış ile vulkanizasyon derecesinin arttığını da görülmektedir. Ön pişme süresinde pristine kaolin dolgulu karışımda bir fark gözlemlenmezken, farklı vulkanizasyon sıcaklıklarında tüm organo modifiye edilmiş kaolin dolgulu karışımların ön pişme sürelerinde kayda değer bir düşüş dikkat çekmiştir. NBR/O-MMT hamurlarının, yine bu etkiler nedeniyle, vulkanizasyon için gerekli daha düşük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duymakta olduğu görülmüştür. Otokatalitik reaksiyon yaklaşımı eğrileri, deneysel sonuçlar ile uyumluluk göstermektedir.

Kauçukların vulkanizasyon kinetiği en yaygın olarak birinci dereceden ve n. dereceden model tanımlanmaktadır. 1987 yılında Isayev ve Deng, kauçuk hamurların izotermal ve izotermal olmayan vulkanizasyonu alanında teorik ve deneysel geniş kapsamlı bir çalışma yapmıştır. Stiren-bütadien kauçuk (SBR-1204) kullanarak hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyon kinetiği diferansiyel taramalı kalorimetri kullanarak çalışılmıştır. DSC ile izotermal ve izotermal olmayan durumlar için kauçuk hamurları, sırasıyla izotermal şartlarda 140, 150, 160 ve 171°C’de vulkanize edilmiş ve izotermal olmayan şartlarda 5, 10, 20 ve 40°C/dk sıcaklık artışı ile vulkanize edilmiştir. Kauçuk hamurlarının alıştırma periyodu incelenmiş, vulkanizasyon hızı ve alıştırma zamanı izotermal olmayan DSC taramalarından hesaplanmıştır. Bu deneysel veriler, teorik hesaplamalarla da tutarlılık göstermiştir [52].

2014’de Mascia ve arkadaşları, NR ve EPDM kauçuklar ile çapraz bağlayıcı olarak dodecylsuccinic anhydride (DDSA) ile hazırlanmış ENR kauçuk hamurların karıştırma ve vulkanizasyon karakteristiğini incelemiştir. Aynı zamanda lineer bir polimer ve ENR kauçuk ile hazırlanan heterojen termoplastik vulkanizat (TPV) karışım tipi sistemlerin akış karakteristiğini de incelemiştir. Yüksek epoksi içerikli ENR-50 karışımı ile ENR sistemlerinde maksimum reaksiyon hızına ulaşmak amacıyla çalışılmıştır [10].

ENR/dodecyl succinic anhydride ikili kompozisyonu ve aynı zamanda NR ve EPDM, ağırlıkça %25 ve %50 olarak hazırlanmıştır. Wallace vulkanizasyon analiz cihazı ile 1,7 Hz frekans ve %0,44 gerinim altında karışımların vulkanizasyon karakteristiği 180°C ve 200°C’de 30 dakikada tayin edilmiştir. Vulkanizasyon esnasında artan modül, çapraz bağ reaksiyonları ile orantılı olup Eşitlik (3.16)’daki gibi ifade elde edilmiştir:

$$G_{(t)}=G_0 + [G_{\infty} - G_0](1 - e^{-\Theta t}) \quad (3.16)$$

Burada $G_{(t)}$, t zamanında kesme modülü; G_{∞} , reaksiyon tamamlandığı zaman toplam kesme modülü; Θ , vulkanizasyon reaksiyonu için reaktivite faktörü; G_0 , t=0 anında kesme modülü ve $G_{\infty} \gg G_0$ olduğundan $G_0 \approx 0$ varsayılmıştır. Eşitlik (3.16), birinci

dereceden reaksiyon kinetik yaklaşımı ile aynı temele dayanmakta ve çapraz bağ oranı Eşitlik (3.17)'deki gibi verilmektedir:

$$\alpha_{(t)} = \alpha_{(\infty)} [1 - e^{-kt}] \quad (3.17)$$

t zamanında çapraz bağ oranı $\alpha_{(t)}$, nihai çapraz bağ oranı $\alpha_{(\infty)}$ ve reaksiyonun hız sabiti k ile ifade edilmektedir. Vulkanizasyon hız sabiti ile eş anlamlı olan reaktivite faktörü (Θ), zamana karşı çizilen $\log((T_{\infty} - T_0)/(T_{\infty} - T_{(t)}))$ grafiğinden elde edilmiştir.

DSC analizi, N,N-dimethylbenzylamin'nin (DMBA) katalizör görevi gördüğünü ve vulkanizasyon reaksiyonunun reaktivitesinde %25 bir artış olduğu göstermektedir. DSC termogramındaki keskin pik, vulkanizasyonun birinci aşamasında başlıca kükürt halkaların açıldığı ve monoesterlerin meydana geldiğini göstermektedir. Daha yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen DSC analizlerinde ise, ikincil bir ekzotermik reaksiyon meydana geldiği ve bunun da zincir kırılması veya yan reaksiyonların göstergesi olduğu saptanmıştır. Aynı zamanda, EPDM ile hazırlanan hamurların farklı oranlarda hazırlanan EPDM ve doğal kauçuklar ile ENR hamurlarından daha iyi mekanik özellikler verdiği görülmüştür.

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1. Malzemeler

Hazırlanan hamurlarda kullanılan doğal kauçuk %98 cis-1,4-poliizoprenden oluşan SVR-3L tipi doğal kauçuk, Standart Thai Ninh Rubber grubuna aittir. PRI indisi (Plasticity retention index) 90 ve kül içeriği %0,2'dir. Epokside doğal kauçuk ise ticari adı ENR-50 olan ve molce %50 epoksilenmiş doğal kauçuktur ve Muang Mai Guthrie Public Company-Tailand firmasından satın alınmıştır. Karışımlarda kullanılan dolgu maddesi Volgograd N330 karbon siyahının yüzey alanı (STSA) 76-88 m²/g, OAN absorpsiyon sayısı 102±5 cm³/100 g, kül içeriği max. 0,75 %, pellet sertliği 55 cH (gf) ve maximum nem içeriği % 0,6'dır. Proses yağı Nytex-840 kodu ile Nynas İsveç firması olan Antwerp-Belçika rafinerisinden satın alınmıştır. Yoğunluğu 0,9183 g/cm³ (20°C), viskozitesi 371,60 mm²/s (40°C), VGC değeri (Viscosity gravity constant) 0,846'tir. Hidrokarbon dağılımı ise %12,7 aromatik, %32,2 naftenik ve %55,2 parafinik şeklindedir. Kükürt içeriği %79±2, yoğunluğu 1,662 g/cm³ ve erime noktası 110-120°C arasında olan S80 Rhein Chemie firmasından, dökme yoğunluğu 500-700 g/L olan çinko oksit Metal Oksit (Türkiye) firmasından %99,9 saflıkta temin edilmiştir. Asit değeri 205 mg KOU/g olan, %2-4 I₂ içeren stearik asit Wilmar Nabati Indonesia firmasından temin edilmiştir. N-izopropil-N'-fenil-pfenilendiamin (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinalin (TMQ), mikrokristalin wax, N-sikloheksil-2-benzotiazil sülfenamid (CBS) ve N,N'-difenilguanidin (DPG) gibi pişirici sistem bileşenleri ve ozon koruyucuları kauçuk sanayisinde yaygın olarak kullanılan ticari katkıları olup tamamı Lanxess Chemistry'den satın alınmıştır. 6 mm zunluğunda kırılmış hidrokarbon kaplı ve epoksi kaplı karbon elyaflar, DowAksa (Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

5.2.Yöntemler

Çalışmanın birinci aşamasında, doğal kauçuk esaslı kauçuk hamurları, üstün modül özelliklerini sağlayabilmek amacıyla hidrokarbon kaplı kesikli karbon elyaf ile takviye edilmiş ve değerlendirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, doğal kauçuk

ve perasetik asit ile kimyasal olarak modifiye edilmiş epoksida doğal kauçuk harmanlanarak kullanılmıştır. Her iki kauçuk türünün tek başına ya da birlikte kullanıldıklarında modül özellikleri sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle, NR/ENR esaslı kauçuk hamurları, yüksek modül şartı olan uygulamalarında kullanılabilmek için, epoksi kaplı kesikli karbon elyaf ile takviye edilmiş ve sonuçları değerlendirilip, karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın son aşamasında ise, epoksi kaplı kesikli karbon elyaf ile takviye edilen NR/ENR esaslı kauçuk hamurlarında farklı kinetik yaklaşımlar kullanarak vulkanizasyon reaksiyon kinetiği incelenmiş, 150°C ile 190°C arasında değişen vulkanizasyon sıcaklıklarında reometre eğrileri elde edilerek kinetik parametreleri hesaplanmış ve aktivasyon enerjileri karşılaştırılmıştır.

Çalışmalara, temel olarak seçilen kauçuk matris ve dolgu tipi/oranı sabit tutularak, geleneksel pişirici sistem (conventional curing system) kullanarak, farklı oranlarda hidrokarbon kaplı kırılmış elyaf içeren dört kauçuk hamuru hazırlanarak başlanmıştır. Tablo 5.1’de ilk grup reçetelerin detayları verilmiştir. Çalışmaların ikinci aşamasında, NR/ENR hamurları Tablo 5.2’de verilen 95/5, 90/10, 85/15, 80/20 ve 75/25 oranlarına göre hazırlanmış, ENR ile yüzey etkileşimi daha güçlü olabilecek epoksi kaplı kesikli karbon elyaf ile takviye edilmiş ve etkileri incelenmiştir.

Tablo 5.1. NR esaslı kauçuk hamurları reçeteleri

	NR	NR-HCF-1	NR-HCF-3	NR-HCF-5
Bileşenler	Miktar (phr)			
NR	100	100	100	100
CB (N330)	55	55	55	55
Hidrokarbon kaplı CF	-	1	3	5
Proses Yağı	4,92	4,92	4,92	4,92
Aktivatörler	6,23	6,23	6,23	6,23
Koruyucu Sistem	6,56	6,56	6,56	6,56
Hızlandırıcı Sistem	0,88	0,88	0,88	0,88
Kükürt	2,57	2,57	2,57	2,57

Tablo 5.2. NR/ENR esaslı kauçuk hamurları reçeteleri

	ENR-0- ECF-3	ENR-1- ECF-3	ENR-2- ECF-3	ENR-3- ECF-3	ENR-4- ECF-3	ENR-5- ECF-3
Bileşenler	Miktar (phr)					
NR	100	95	90	85	80	75
ENR	0	5	10	15	20	25
CB (N330)	55	55	55	55	55	55
Epoksi kaplı CF	3	3	3	3	3	3
Proses Yağı	4,92	4,92	4,92	4,92	4,92	4,92
Aktivatörler	6,23	6,23	6,23	6,23	6,23	6,23
Koruyucu Sistem	6,56	6,56	6,56	6,56	6,56	6,56
Hızlandırıcı Sistem	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Kükürt	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57	2,57

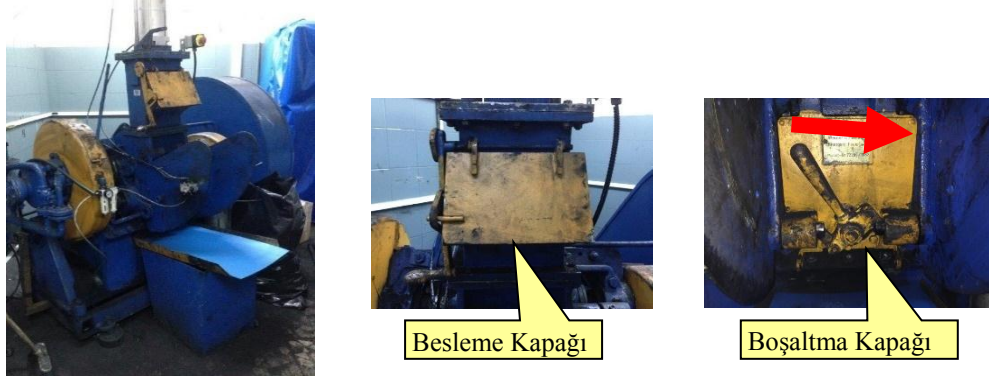
5.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama

Önceden tartılmış kauçuk, dolgu maddeleri ve diğer girdiler sabit karıştırma devrinde (42 rpm) çalışan dahili karıştırıcıya besleme kapağından sırasıyla beslenerek karıştırılmıştır. Doğal kauçuk ilk olarak banburyde 2 dakika mastike edilmiştir. Akabinde karbon siyahı, diğer takviye maddeleri ve proses yağı üç aşamada 30 s ara ile sisteme eklenmiş ve hamur yaklaşık 5 dakika daha karıştırılmıştır. Bu hamurun üzerine önce aktivatörler ve koruyucular eklenmiş ve hamur 3 dakika daha karıştırılmıştır. Banbury alt boşaltma kapağından kauçuk hamuru boşaltılmış ve hamurun son sıcaklığı 110°C olarak ölçülmüştür. Kauçuk hamuru birinci kısım levha haline getirmek için banburyden dışarı alınmış ve yaklaşık 4 dakika açık milde tekrar karıştırılmıştır. Hamurun dinlenmesi için 24 saat bekledikten sonra, birinci kısım kauçuk hamuru açık mile sardırılmış ve silindir aralığı 3 – 4 mm arasına ayarlanarak pişirici katkı maddeleri ilave edilmiştir. Yaklaşık 6 dakika pişirici katkı maddeleri birinci kısım hamur ile homojenize edildikten sonra levha halinde alınmış ve son sıcaklığı 90°C olarak ölçülmüştür. Hazırlanan hamurların tamamı çalışma süresince buzdolabında saklanmıştır.

5.2.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury)

Hamurlar brüt hacmi 7 L, dolum oranı 0,75 olan, 42 rpm'de çalışan ve Werner U. Pfleiderer (Stuttgart-Almanya) firması tarafından üretilen, 4 kanatlı tangential rotor

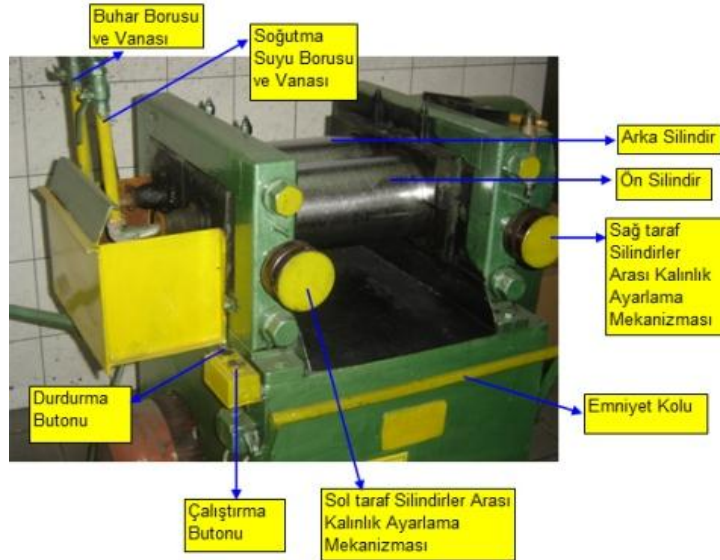
tipi (22 kW) ve %10 friksiyonlu pnömatik baskı piston sistemli (çekiç, ram) dahili karıştırıcıda ISO 2393:2014 standartına uygun olarak hazırlanmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Laboratuvar tipi banbury

5.2.1.2. Laboratuvar mili

İyi bir dispersiyon sağlamak için Eser Makine Sanayi tarafından üretilen (Şekil 5.2) buhar ısıtmalı, silindirler arası aralık 1,5 mm ile 5 mm aralığında değişen, silindirlerin çapı 54 cm, ön silindir hızı 17 rpm ve arka silindir hızı 21 rpm olan 24 A akım ile çalışan laboratuvar mili kullanılmıştır. Hamur levhaları ISO 2393:2014 standartına uygun olarak hazırlanmıştır.



Şekil 5.2. Laboratuvar mili

5.2.1.3. Dijital ısıçift

Üç rakam (Digit), LCD ekran, çift girişli T1- T2 farklı ölçüm imkanı sağlayan, hassasiyeti 0,1°C ve ölçüm aralığı 10°C ile 180°C arasında olan, veri tutma özellikli, yüzey ve daldırma problemleri ile çalışan K tipi bir ısıçift (Şekil 5.3), ile banbury ve laboratuvar milinden alınan kauçuk hamurlarının sıcaklıkları ölçülmüştür.



Şekil 5.3. Dijital Isıçift

5.2.2. Reolojik özelliklerin tayini

Kauçuk hamurları hazırlandıktan sonra, reolojik özellikleri MDR 2000 (Alpha Technologies) reometresi (Şekil 5.4) kullanılarak ASTM D5289 standardına göre yapılmış ve vulkanizasyon eğrileri elde edilmiştir.

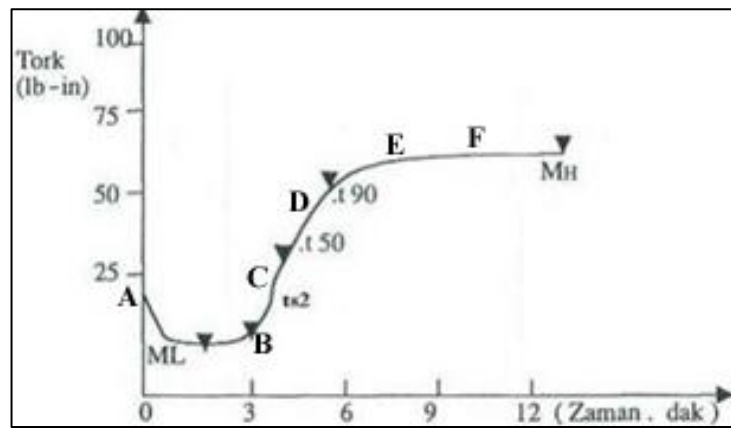


Şekil 5.4. Reometre Cihazı

Yaklaşık 4,5 cm³ vulkanize olmamış kauçuk hamuru, 30°C ile 200°C arasında seçilen belli bir sıcaklıkta ve minimum 60 psi (4,2 kg/cm²) pozitif basınç altında çift konik rotorsuz hareketli kalıp içine yerleştirilir. Hücre kapatıldıktan sonra, diskin osilasyon frekansı 1,67 Hz ve osilasyon genliği $\pm 0,50^\circ\text{C}$ altında test başlamakta ve başlangıçta dönme momentinde (tork) ani bir yükselme olmaktadır. Kauçuk hamuru

ısındığında, düşen viskozite nedeniyle tork değerinde bir azalma meydana gelmektedir. İzotermal koşullarda çapraz bağ yoğunluğundaki artış sonucunda, tork (rotasyon merkezine belli bir mesafeden etki eden kuvvettir) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak grafiğe geçirilmekte ve N-m ya da lbf-in (pound-force inch) türünden kaydedilmektedir. Tork değeri bir denge (plato) ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenmektedir. Isıtmanın devam etmesi ile zincir kopması ve/veya çapraz bağ kırılması meydana gelmekte ve tork değeri bir tepe noktası vermektedir. Platoya ulaşıttan sonra reometre eğrisi üç farklı davranış gösterebilir. Plato devam edebilir, tork değeri düşmeye başlayabilir (reversiyon) ya da artabilir. Doğal kauçuk esaslı hamurlar genellikle yüksek vulkanizasyon sıcaklıklarında reversiyon göstermektedir. Bazı hamurlar ise uzatılmış vulkanizasyon sürelerinde tork değerinde hafif bir artış göstermektedir. Bu durum, öncelikle çapraz bağların önemli bir kısmı polisülfür formunda olan hamurlarda meydana gelmekte, ısıtmanın devam etmesi ile polisülfür bağları kopmakta ve daha kısa kükürt bağları oluşmaktadır. Bu durum da çapraz bağların toplam sayısında bir artışa sebep olmaktadır.

Hazırlanan kauçuk hamurlarının, 150°C - 30 dakika, 160°C - 25 dakika, 170°C - 20 dakika, 180°C - 15 dakika ve 190°C - 10 dakika sıcaklık ve sürede reometre eğrileri (Şekil 5.5) elde edilmiş ve M_L , M_H , t_{s2} , t_{30} , t_{60} , t_{90} , t_{95} , t_{max} , $S''@M_L$, $S''@M_H$ ve $\tan D$ değerleri cihaz tarafından ölçülmüştür.



Şekil 5.5. Tipik bir reometre eğrisi

t_{s2} , vulkanizasyon başlangıç zamanını göstermekte ve bu ön vulkanizasyon zamanın birimi dakika ya da dakika:saniye'dir. M_L , minimum tork değerini ifade etmektedir

ve birimi N-m veya Ibf-in (pounds force-inch)'tir. M_H , maksimum tork değeridir ve birimi N-m veya Ibf-in'tir. t_{90} , maksimum çapraz bağ düzeyinin %90'ına ulaştığı süredir.

Reometre eğrisi üzerindeki bölgeleri incelediğimizde, AB bölgesi arasında kauçuk hamuru yumuşar; AB'nin uzun bir yol izlemesi emniyetli çalışma aralığının arttığını göstermektedir. BC arasında ise kauçuk hamuruna eklenen kükürt halkaları açılmakta ve kauçuk matris ile etkileşmeye başlamaktadır. CD noktaları arasında kükürt çapraz bağları oluşmaya başlamaktadır. Bu noktalar vulkanizasyonun hızı hakkında bilgi verdiğinden önemlidirler. DE aralığı ise, vulkanizasyonun en uygun olduğu sıcaklık aralığıdır. EF bölgesinde, kauçuk hamuru dengeye ya da maksimum değere ulaşmaktadır. Eğri üzerindeki önemli noktalar bulunurken Eşitlik (5.1)'de verilen denklem kullanılmaktadır. Burada x pişme düzeyini ifade etmektedir;

$$t_x = t_{ML} + (M_H - M_L) x \quad (5.1)$$

5.2.3. Viskozimetre (mooney viskozimetresi)

Viskozitenin tanımı, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri direnç olup, kauçuk hamurlarında viskozite, Mooney viskozimetresi cihazı (Şekil 5.6) ile belirli bir sıcaklık ve süre altında kauçuğun sonsuz dönen bir rotora karşı gösterdiği direncin sayısal ifadesidir ve birimi "Mooney"dir.



Şekil 5.6. Mooney Viskozitesiz Cihazı

TS 2009-1 / ISO 289-1 standartına göre, belirlenen sıcaklıklara kadar kontrollü olarak ısıtılan silindirik bir kalıbın içerisindeki rotoru çıkartarak hazırlanmış olan iki adet kauçuk hamur numunesinin bir tanesini rotorun üstüne diğeri rotorun altına yerleştirilmiştir ve içinde sabit hızla dönen rotora karşı kauçuk hamuru direnç göstermektedir. Bu direnç ölçülerek kauçuğun viskozitesi belirlenir. Kauçuk hamurun akışkanlığı ne kadar düşükse rotora verdiği direnç o kadar büyüktür. Akışkanlığı düşük ise dönüş zorlu olmakta ve dolayısıyla direnç de yükselmektedir. Mooney viskozimetresi (MV2000, Alpha Technology) cihazında, yaklaşık 27 cm³ vulkanize olmamış kauçuk hamuru, 30°C ile 200°C sıcaklık aralığında genellikle doğal kauçuk için 100°C de (1+4) dakika süresince teste tabi tutulmaktadır. 2 rpm dönme hızında ve ±10, 20, 50 osilasyon genliğinde, minimum 60 psi (4,2 kg/cm²) ve maximum 140 psi (10 bar) hava basıncında 1 dakikada sıcaklık 100°C'e çıkmakta ve yatay şekilde sonsuz dönmektedir. Bu dönüş 4 dakika sürmekte ve süre sonunda cihaz hamurun Mooney viskozitesi değerini vermektedir.

5.2.4. Fiziko mekanik özelliklerin tayini

Kauçuk hamurunun vulkanizasyonunda Melsan Ltd. firmasında üretilen hidrolik pres kullanılmıştır (Şekil 5.7). Vulkanizasyon işlemi 150 - 180°C sıcaklık aralığında, hamur üzerine 90 kg/cm² basınç uygulanarak yapılmıştır. Pres içerisindeki kalıpların ve pres yüzey sıcaklıklarının ayarlanan sıcaklığa gelmesini beklenmekte, kalıba %2 çekme payı ile kauçuk hamuru yerleştirilmektedir. 2 mm, 6 mm ve 12 mm'lik kauçuk hamur numuneleri ilgili kalıpları ile prese yerleştirilmiştir ve reometre ile belirlenen optimum vulkanizasyon sürelerine göre ve ASTM D 3182-07 kauçuk hamurlarının vulkanize olmuş test plakaları hazırlanmıştır.



Şekil 5.7. Laboratuvar presi

Test numunelerini kesmek için, kesilecek numune kalıbına göre makinenin baskı bölüm aralığını anahtarla ayarlanmaktadır. Vulkanize olmuş kauçuk hamurunun test plakası üzerine kalıp yerleştirildikten sonra baskı pedalına basılmakta ve vulkanize olmuş kauçuk hamurundan, kenarlarında düzensizlikler olmadan, istenilen sayıda hamur numunesi kesilmektedir (Şekil 5.8).



(A)



(B)

Şekil 5.8. Laboratuvar presi (A) ve numune kesme aparatı (B)

5.2.4.1. Yoğunluk tayini

Yoğunluk, birim hacim başına düşen kütle miktarı olup, kauçuk hamurların yoğunluğu TS 2827 ISO 2781 standartına göre yapılmaktadır. Vulkanize olmuş 6 mm kauçuk hamuru test plakalarından numuneler kesildikten sonra, hassas terazide (Şekil 5.9) havadaki ağırlığı (m_{hava}) ölçülür, ölçüm sonucu kayıt edilir ve terazi sıfırlanır. Sonrasında aynı numune saf sudaki ağırlığı ($m_{saf\ su}$) ölçülür ve ölçüm sonucu kayıt edilir. Özgül ağırlık aşağıda Eşitlik (5.2)'de belirtilen şekilde hesaplanmaktadır;

$$Yoğunluk = \frac{m_{hava}}{(m_{hava} - m_{saf\ su})} \quad (5.2)$$

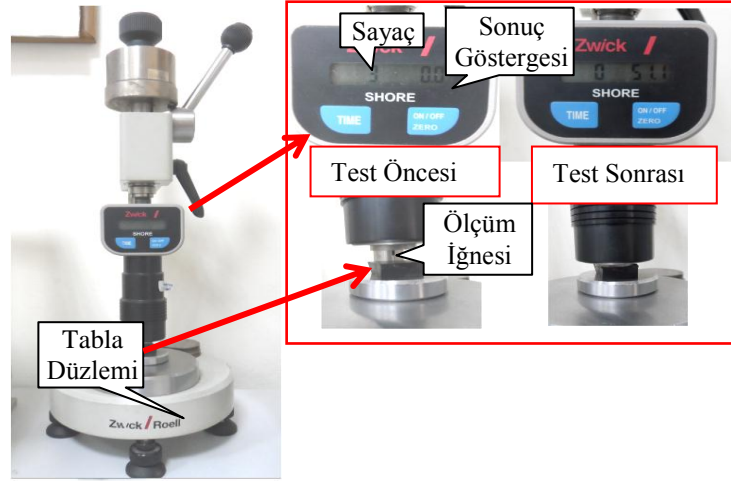


Şekil 5.9. Hassas Terazi

5.2.4.2. Sertlik tayini

Vulkanize olmuş kauçuk hamurlarından Durometre Tip A cihazı ile sertlik değerleri Shore A cinsinden belirlenmektedir (Şekil 5.10). Bu testte, TS ISO 7619-1, ASTM D-2240 ve DIN 53505 standartlarından yararlanılmıştır. Sertlik test plakası kalınlığı 6 mm olup, 40-60 gr arası vulkanize olmamış kauçuk hamuru 90 kg/cm² basınç altında prese konularak, her kenar diğerinden en az 35 mm uzaklıkta olan bir kalıpta, istenen sıcaklıkta vulkanize edildikten sonra numune presten çıkarılarak 16 saat süre ile oda sıcaklığında (23±2°C) bekletilmektedir.

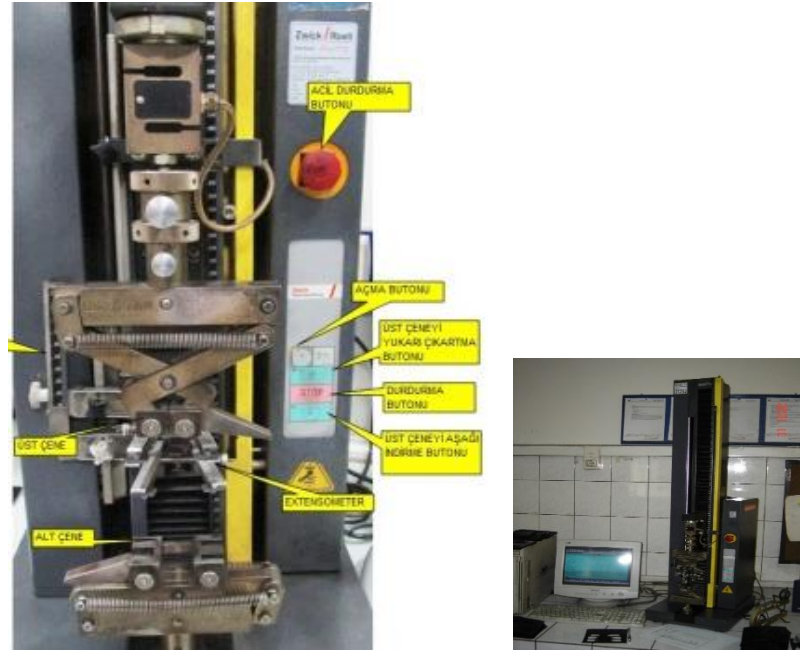
Vulkanize olmuş ve bekletilmiş sertlik plakası, sertlik cihazın ölçüm tablasına yerleştirilir ve ölçüm iğnesinin test numunesine batmasını sağlayacak kol tam olarak aşağı indirilmektedir. Ölçüm cihazı otomatik 3 saniye saydıktan sonra dijital olarak cihazın üzerindeki değeri okunmaktadır. Numune üzerinden üç farklı ölçüm noktasından ölçülen değerler okunduktan sonra, sonuçlar toplanarak üçe bölünmektedir. Bu değer numunenin Shore A cinsinden sertliği olarak kaydedilmektedir.



Şekil 5.10. Durometre Tip A Sertlik Ölçüm Cihazı

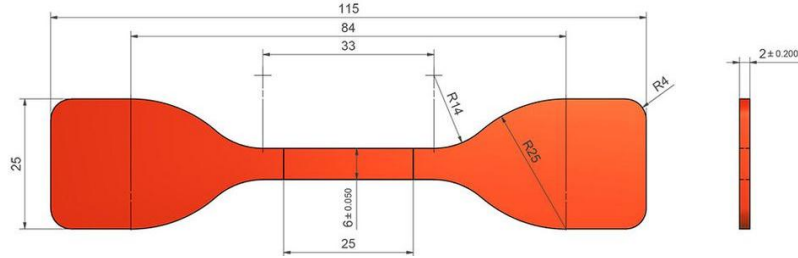
5.2.4.3. Modül, kopma, uzama ve yırtılma özelliklerin tayini

Zwick 1120 Universal test cihazı (Şekil 5.11) ile kopma dayanımı, % 300, %200, %100, %50 gerilme modülleri, e-modül, maksimum uzama ve yırtılma dayanımı tayini yapılmaktadır. Maksimum uygulanabilir kuvvet 2500 N ve maksimum çalışma uzunluğu 880 mm olmaktadır. Testxpert V11.02 yazılımı ile çalışılmakta ve DIN 53504 standartına göre ölçümler gerçekleştirilmektedir. Ekstensometreler arası mesafe 25 mm'ye ayarlanmıştır.



Şekil 5.11. Zwick Z010 Universal Test Cihazı

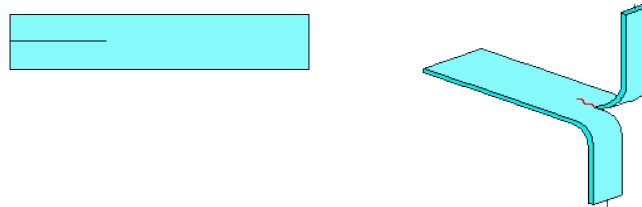
Kopma dayanımı, %300, %200, %100, %50 gerilme modülleri, e-modül ve maksimum uzama tayini için preste 2 mm kalınlıktaki kalıpta vulkanize edilen kauçuk hamur numunelerin (Şekil 5.12) kalınlıkları komparatör ile üç farklı yerinden ölçülmüş ve ortalamaları alınmıştır. Kalınlık ölçüsü Testxpert programına girilmiştir.



Şekil 5.12. Papyon kopma numunesi

Kopma-uzama numuneleri, DIN 53504 Dumb-bell tipi S1 kalıbına göre 115 mm uzunluğunda, 6 mm eninde kesilmiştir. Universal test cihazı ile numuneye uygulanan başlama gerilimi, 0,1 MPa'dan az olmalı ve 50 mm/dak hız ile numuneyi test başlangıç noktasına getirmektedir. Test başlatılarak, örneklere 500 mm/dak çekme hızı uygulanmakta ve kauçuk hamur numuneleri için kopmadaki kuvvet, kopmadaki uzama, %50, %100 %300 gerilme modülü değerleri tayin edilmektedir. Herbir kauçuk hamuru numunesi için 5 örnek test edilip ortalama değeri alınmaktadır.

Yırtılma dayanımı tayini için, Zwick 1120 Universal test cihazı ile ISO 34-1:2004 standardı Metot-A'ya göre ölçümler gerçekleştirilmektedir. 2 mm kalınlığında vulkanize olmuş kauçuk test plakasından 100 mm uzunluk, 15 mm genişlik (7,5 mm kesik), kesik boyu 40mm ve 2mm kalınlığında pantolon yırtılma numuneleri (trouser) (Şekil 5.13.) kalıp ile kesilmiştir. Universal test cihazı 100mm/dak çekme hızında yırtılma testi gerçekleştirilmiş ve 5 örnek test edilerek, ortalama değeri alınmıştır.



Şekil 5.13. Pantolon yırtılma numunesi

Yaşlandırma tayini sıcaklık altında TS/ISO 188 standardına göre yapılmaktadır. Isıl yaşlanma işlemi vulkanize olmuş kauçuk hamurları test plakaları hazırlanarak 53 lt

kapasiteli, Binder marka etüvü kullanılarak (Şekil 5.14) 70°C'de 7 gün yaşlandırma koşullarında gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma sonrası kopma dayanımı, uzama, modül değerleri ve sertlik deneyleri tekrar edilerek, sonuçlar yaşlandırma öncesi sonuçları ile karşılaştırılarak kauçuk hamurunun yaşlanma dayanımı tayin edilmektedir.



Şekil 5.14. Etüv

Kalıcı deformasyon testi düzeneği kullanılarak, ISO 815 standartında tanımlanan koşullarda yapılmıştır. Kalıcı deformasyon testi için Şekil 5.15.'de gösterildiği gibi daire şeklinde kalıcı deformasyon düzeneği kullanılmıştır. Test edilecek 1 adet numune için 11 - 13 gr hassas terazide tartılan kauçuk hamurundan en az 4 adet A tipi test numunesi 12,5±0,5 mm kalınlığında ve 29±0,5 mm çapında olan pişirme kalıbında istenilen sıcaklık ve basınç altında vulkanize edilmiştir.



Şekil 5.15. Kalıcı deformasyon numune pişirme düzeneği

Vulkanize olmuş numunelerin ilk kalınlıkları dijital komparatör ile ölçülmekte ve kalıcı deformasyon düzeneğinin iki paralel plakanın arasında, doğal kauçuk hamuru numuneleri için 70°C'de 24 saat % 25±1 oranında sıkıştırma uygulanmaktadır. Etüvde bekletilen kalıp, süre bitiminde etüvden çıkartıldıktan sonra numuneler

ortam şartlarında iki saat kadar bekletilmekte ve dijital kumpas ile son kalınlıkları ölçülmektedir.

Aşağıda tanımlanan Eşitlik (5.3) kullanarak kalıcı deformasyon yüzdesi hesaplanmaktadır. Her bir kauçuk hamurundan test edilen 4 test numunesinin sonuç değeri için ortalama değer alınmaktadır;

$$CS\% = \left[\frac{(t_0 - t_1)}{(t_0 - t_n)} \right] 100 \quad (5.3)$$

Burada t_0 , numunenin ilk kalınlığı; t_1 , test sonrası kalınlığı ve t_n , sıkıştırılmış kalınlıktır (tüm numuneler için t_n ; 9,35 mm ölçülmüştür.).

5.2.4.4. Elastikiyet tayini

Zwick/Roell 5109 markası Elastikiyet test cihazı (Şekil 5.16), pendulum kapasitesi 0,5 J olan ve çekiç çapı 15 mm, etki hızı 1,98 m/s ve salınım açısı 90° olan ölçüm cihazı ile hazırlanan 12 mm kalınlığında vulkanize olmuş kauçuk hamuru dairesel test plakası numune yerine yerleştirilmektedir. ISO 4662 standartına göre, ilk 3 ön vuruş ve son 3 ölçüm vuruşu sonrası cihaz ortalama ölçüm değerini % cinsinden vermektedir.



Şekil 5.16. Elastikiyet Test Cihazı

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yüksek gerilme modül gerektiren uygulamalarında kullanılabilme üzere doğal kauçuk, hidrokarbon kaplı kesikli karbon elyaf ile ve NR/ENR esaslı kauçuk hamurları ENR ile muhtemel yüzey etkileşimi güçlü olabilecek epoksi kaplı kesikli karbon elyaf ile takviye edilmiştir. Doğal kauçuk esaslı kauçuk hamurlarında kullanılan karbon elyaf oranları ve NR/ENR kauçuk hamurlarındaki ENR oranları değişken olarak seçilmiş ve buradan hareketle hazırlanan farklı hamurların reolojik ve mekanik özellikleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca elde edilen vulkanizatların yaşlanma dayanımları ve elastikiyetleri de incelenmiştir.

6.1. Hidrokarbon Kaplı Karbon Elyaf Takviyeli NR Karışımları

Birinci grupta, gereken modül artışını sağlamak üzere bahsi geçen hidrokarbon kaplı kesikli karbon elyaf (HCF) kullanılarak hamurlar hazırlanmıştır. Doğal kauçuk esaslı hidrokarbon kaplı elyaf içeren hamurların reolojik özellikleri Tablo 6.1’de verilmiştir.

Tablo 6.1. NR ve NR/HCF esaslı kauçuk hamurlarının reolojik özellikleri

Reolojik Özellikler		NR	NR-HCF-1	NR-HCF-3	NR-HCF-5
	Reometre sıcaklığı	150 °C			
M_L (dNm)		2,01	1,80	2,50	2,32
M_H (dNm)		16,50	18,32	19,10	18,83
t_{s2} (dk)		3,84	3,86	3,89	3,95
t_{30} (dk)		4,53	4,66	4,70	4,76
t_{60} (dk)		6,22	6,48	6,44	6,61
t_{90} (dk)		11,77	11,65	11,17	11,81
t_{95} (dk)		14,24	13,82	13,21	13,94
t_{MH} (dk)		21,71	20,41	20,43	20,30
Pişme Genliği ($M_H - M_L$)		14,49	16,50	16,60	16,52
$\tan\delta @ M_H$		0,15	0,13	0,16	0,13
$S'' @ M_L$		1,61	1,61	2,02	1,80
$S'' @ M_H$		2,45	2,41	3,04	2,44

Karbon elyaf kullanımı ile malzemenin akışkanlığında önemli bir değişikliğin olmadığı, çapraz bağlanma düzeyinin referans reçeteye göre arttığı fakat bu artışın elyaf miktarına doğrudan bağlı olmadığı görülmüştür. Karbon elyaf kullanımı, ön pişme dayanımında bir azalmaya neden olmamış, optimum pişme zamanında ve pişme hızında da önemli bir etki yapmamıştır. Özetle karbon elyaf kullanımının referans reçetenin reolojik özellikleri ve işlenebilirliğini kötüleştirmeksizin, çapraz bağlanma derecesini geliştirdiği söylenebilmektedir. Malzemenin pişme sonrası ve vulkanizatların yaşlanma sonrası özellikleri sırasıyla Tablo 6.2 ve Tablo 6.3'te verilmiştir.

Tablo 6.2. NR ve NR/HCF esaslı kauçuk karışımlarının pişme sonrası özellikleri

Pişme Sonrası Özellikler		NR	NR-HCF-1	NR-HCF-3	NR-HCF-5
	Pişirme sıcaklığı	150 °C			
	Yoğunluk (g/cm ³)	1,13	1,13	1,13	1,13
	Kopma dayanımı (MPa)	22,26	22,04	20,28	20,14
	Kopmada uzama (%)	551	472	455	425
	%50 Modül (MPa)	1,21	1,50	1,86	2,23
	%100 Modül (MPa)	2,13	2,67	2,87	3,37
	%300 Modül (MPa)	10,02	12,77	12,22	13,66
	Young Modülü (MPa)	0,30	0,34	0,44	0,52
	Sertlik (Shore A)	62,76	64,76	69,94	70,64
	Yırtılma direnci (N/mm)	25,12	20,53	23,90	21,02
Elastikiyet (%)	43,60	46,83	42,59	45,24	

Tablo 6.3. NR ve NR/HCF esaslı vulkanizatların yaşlanma sonrası özellikleri

Yaşlandırma Sonrası Özellikler		NR	NR-HCF-1	NR-HCF-3	NR-HCF-5
	Yaşlandırma Koşulları	70°C- 7 gün			
	Kopma dayanımı (MPa)	22,23	20,20	18,28	19,57
	Kopmada uzama (%)	446	447	400	391
	%50 Modül (MPa)	1,56	1,70	2,26	2,50
	%100 Modül (MPa)	2,96	2,91	3,45	3,74
	%300 Modül (MPa)	14,08	12,41	13,25	14,50
	Young Modülü (MPa)	0,56	0,38	0,54	0,51
	Sertlik (Shore A)	65,28	6,60	72,94	72,84
	Yırtılma direnci (N/mm)	17,67	16,31	28,30	13,15
	Kalıcı deformasyon (%)	22,23	22,08	22,90	23,89

Malzemenin pişme sonrası özellikleri incelendiğinde, karbon elyaf kullanımı her üç miktar için %20 ile %85 aralığında bir modül artışı sağlamıştır. Kalıcı deformasyon ve yırtılma dayanımının yaşlanma sonrası değerlerine göre daha fazla değişim göstermesi ve maliyeti göz önünde bulundurarak, 5 phr ve 3 phr kullanımına göre önemli bir farklılık olmadığı izlenmiş ve 3 phr kullanımın daha uygun olduğu görülmüştür.

6.2. Epoksi Kaplı Karbon Elyaf Takviyeli NR/ENR Hamurları

Çalışmanın ikinci grubunda NR/ENR esaslı kauçuk hamurları referans doğal kauçuk hamurundan, doğal kauçuk %5, 10, 15, 20 ve 25 oranlarında ENR ile yer değiştirilerek yeni hamurlar hazırlanmıştır. Bu reçetelerde ayrıca, ENR ile muhtemel yüzey etkileşimi daha fazla olabilecek epoksi kaplamalı kesikli karbon elyaf (ECF) kullanılmıştır. NR/ENR esaslı kauçuk hamurlarının reolojik ve pişme sonrası özellikleri sırasıyla Tablo 6.4 ve Tablo 6.5'te, vulkanizatların yaşlanma sonrası özellikleri ise Tablo 6.6'da verilmiştir. Bu grup kauçuk hamurların reolojik özelliklerinde temel farklılık azalan pişme süreleri olarak göze çarpmaktadır. Kısa sürede elde edilen pişme sırasında gerçekleşen çapraz bağ miktarında (cure extent) ise önemli bir değişiklik olmamıştır. Bununla birlikte tüm ENR yükleme oranlarında $\tan \delta$ değerlerinde kayda değer bir düşüş, dolayısıyla elastikiyette artış gerçekleşmiştir. ENR oranı bir limit değer üzerine çıktığında kopma dayanımında düşme gerçekleşmektedir. Ayrıca modül değerleri de söz konusu orandan sonra düşme göstermektedir. ENR bazlı hamurların yaşlanma dayanımında önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Tablo 6.4. NR/ENR ve ECF esaslı hamurların reolojik özellikleri

Reolojik Özellikler		ENR-0- ECF-3	ENR-1- ECF-3	ENR-2- ECF-3	ENR-3- ECF-3	ENR-4- ECF-3	ENR-5- ECF-3
	Sıcaklık	150 °C					
	M _L (dNm)	3,03	3,29	3,29	3,09	2,94	2,84
	M _H (dNm)	15,72	18,28	17,69	17,45	18,11	17,85
	t _{s2} (dk)	5,14	4,83	4,38	4,65	4,88	4,71
	t ₃₀ (dk)	5,91	5,82	5,32	5,60	5,92	5,70
	t ₆₀ (dk)	7,81	7,94	7,41	7,72	8,10	7,83
	t ₉₀ (dk)	12,52	12,95	12,38	12,96	13,45	13,17
	t ₉₅ (dk)	14,49	14,96	14,39	15,12	15,69	15,46
	t _{MH} (dk)	21,39	22,18	20,86	22,29	23,24	22,54
	Pişme Genliği (M _H -M _L)	12,69	14,99	14,40	14,36	15,17	15,01
	tanδ @M _H	0,139	0,078	0,076	0,073	0,072	0,072
	S'' @M _L	1,93	2,03	1,93	2,16	2,14	1,82
	S'' @M _H	2,19	1,42	1,31	1,28	1,30	1,29

ENR-0-ECF-3 ve NR-HCF-3 reçeteleri arasındaki temel farklılık karbon elyaf kaplama türüdür. Bu reçetelerden ENR-0-ECF-3 hamurunda pişme sonrası modül düşüktür. ENR-0-ECF-3 hamurunda sadece NR olan reçetede gerilme modül değerleri %15 civarında azalma göstermiştir. Bu bulgu, beklendiği üzere NR'a, hidrokarbon elyafların ilgisinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Benzer modül düşüşü yaşlanma sonrasında da göze çarpmaktadır. ENR-1-ECF-3 ile ENR-5-ECF-3 arasında farklı oranlarda ENR içeren hamurlar, içermeyene göre (ENR-0-ECF-3) değerlendirildiğinde, ön pişme güvenliğinin azaldığı ve pişme süresinin ciddi ölçüde kısaldığını söylemek mümkündür. 1 phr ve 5 phr arasında kıyaslama yaparsak, bu miktarlar için söz konusu özelliklerde önemli bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Buradan epoksi grupların çapraz bağlanmaya katıldığı görülmüş, fakat fonksiyonel grup konsantrasyonu arttıkça çapraz bağ yoğunluğu ile doğrudan ilişki kurulamamıştır.

Tablo 6.5. NR/ENR esaslı kauçuk hamurların pişme sonrası özellikleri

	ENR-0- ECF-3	ENR-1- ECF-3	ENR-2- ECF-3	ENR-3- ECF-3	ENR-4- ECF-3	ENR-5- ECF-3
Pişme sıcaklığı	150 °C					
Yoğunluk (g/cm ³)	1,13	1,14	1,14	1,14	1,15	1,15
Kopma dayanımı (MPa)	22,25	21,50	20,30	21,20	20,50	20,90
Kopmada uzama (%)	491	488	468	498	465	467
% 50 Modül (MPa)	1,90	2,25	1,70	1,90	2,65	2,15
% 100 Modül (MPa)	2,80	3,30	2,95	3,15	4,10	3,55
% 300 Modül (MPa)	11,95	12,00	11,80	11,55	13,50	12,55
Young Modülü (MPa)	0,353	0,408	0,370	0,403	0,410	0,397
Sertlik (Shore A)	69,50	73,00	71,50	72,00	72,50	73,00
Yırtılma direnci (N/mm)	31,20	32,60	30,63	30,40	32,00	34,45
Elastikiyet (%)	47,05	50,22	49,60	51,32	51,59	52,04

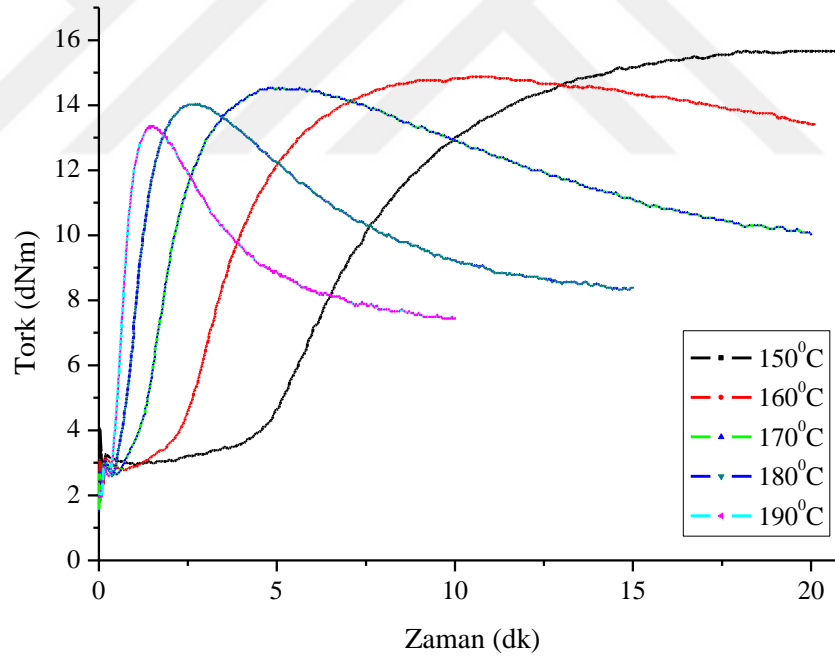
Tablo 6.6. NR/ENR esaslı vulkanizatların yaşlanma sonrası özellikleri

Yaşlandırma Sonrası Özellikler		ENR-0- ECF-3	ENR-1- ECF-3	ENR-2- ECF-3	ENR-3- ECF-3	ENR-4- ECF-3	ENR-5- ECF-3
	Yaşlandırma koşulları	70 °C - 7 gün					
	Kopma dayanımı	21,80	22,50	19,70	20,90	21,25	20,05
	Kopmada uzama (%)	443	429	419	424	431	409
	%50 Modül (MPa)	2,35	3,10	2,20	2,40	2,90	2,75
	%100 Modül (MPa)	3,85	4,45	3,90	3,85	4,65	4,60
	%300 Modül (MPa)	14,65	15,70	14,00	12,85	15,05	9,60
	Young Modülü (MPa)	0,465	0,430	0,463	0,565	0,567	0,548
	Sertlik (Shore A)	71,00	74,50	74,00	73,50	74,90	75,00
	Yırtılma direnci (N/mm)	21,43	14,77	17,22	28,54	15,98	24,41
	Kalıcı deformasyon (%)	12,02	11,97	9,10	9,29	9,93	9,69

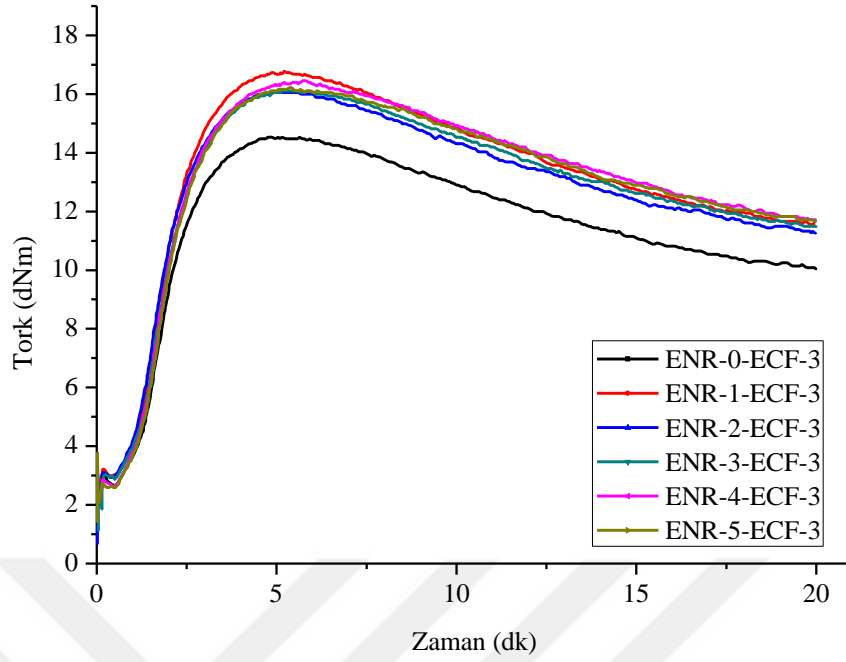
Epoksi içeren hamurlarda gerilme modülü değerleri epoksi kaplı karbon elyaf ile artmıştır. NR-HCF-3 ile kıyasla modül değerlerinin seçilen bu referans değerlerine ulaştığı, hatta düşük uzamalarda üzerine çıktığı görülmektedir. Bununla birlikte yırtılma dayanımı da ENR miktarı ile birlikte değişkendir fakat hedef son ürün açısından istenilen sınırlar içerisinde. ENR kullanıldığı durumda yaşlanma sonrası kopma dayanımı ve uzama değerlerindeki % değişim halen hedef son ürün spesifikasyonları içerisinde olmasına rağmen, sadece NR ile üretilen formülasyona göre, değişim artmıştır. Bu durum epoksi fonksiyonel grupların ana zincirinin reaktivitesini artırarak yaşlanma dayanımının azaltıcı yönde etkilediğinin bir göstergesi sayılabilir.

6.3. NR/ENR Esaslı Hamurların Vulkanizasyon Kinetiği

Bu bölümde, Tablo 5.2’de bileşimleri verilen NR/ENR esaslı hamurların vulkanizasyon kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla 5 farklı kinetik yaklaşım kullanılmıştır. Çalışılan karışımların 150-190°C aralığında 5 farklı sıcaklıkta reometre eğrileri çekilmiş, eğrileri oluşturan noktaların koordinatları Techdig 2.0® programı aracılığı ile okunmuştur. Veriler, bilgisayar programı kullanarak lineer olmayan eğri uydurma yöntemi ile değerlendirilerek lineer ve lineer olmayan kinetik modellere uydurulmuş, her hamur için kinetik parametreler hesaplanarak kıyaslanmıştır. Şekil 6.1’de seçilen bir hamur için 5 farklı sıcaklıktaki reometre eğrileri, Şekil 6.2’de ise seçilen bir sıcaklıkta (170°C) değerlendirilen hamurların tamamının reometre eğrileri verilmiştir. Şekillerden, vulkanizasyon karakteristiğinin, hamur bileşimi kadar, vulkanizasyon sıcaklığından da etkilendiği açıkça görülmektedir.



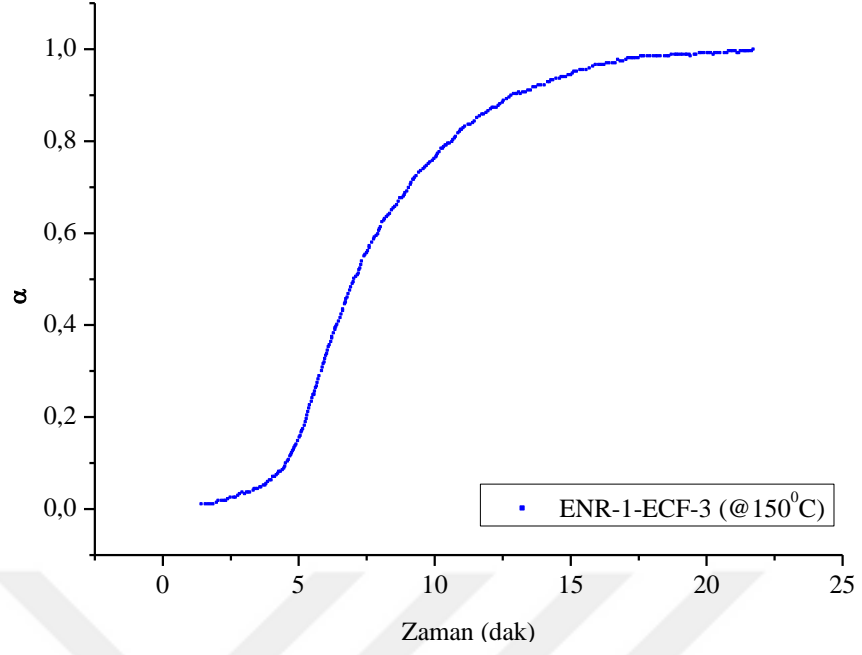
Şekil 6.1. ENR-0-ECF-3 farklı sıcaklıklarda reometre eğrileri



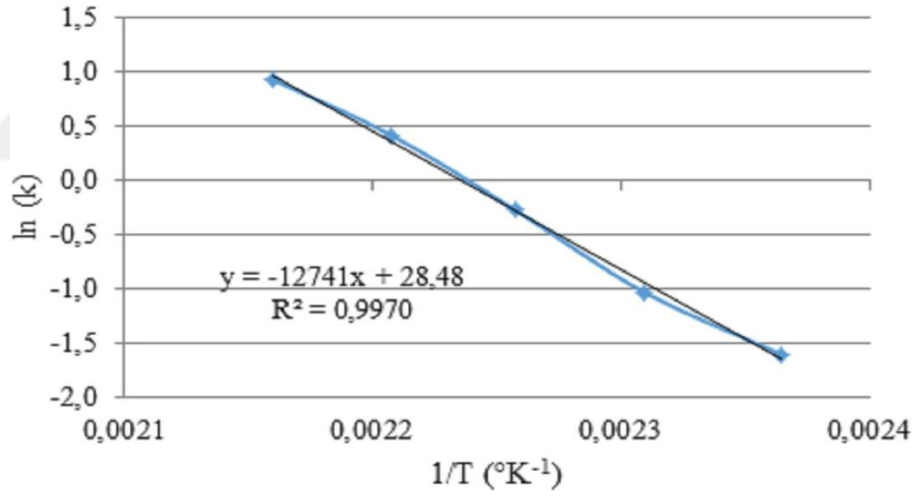
Şekil 6.2. Altı farklı karışım için 170°C'deki reometre eğrileri

6.3.1. Birinci derece kinetik model çalışmaları

Kinetik analizler için önce Şekil 6.1'de verilen reometre eğrilerini oluşturan veriler Eşitlik (3.9) kullanarak, zaman-dönüşüm grafiğine dönüştürülmüştür (Şekil 6.3). Bu verilerden, reaksiyon hız sabiti değerleri hesaplanmış (Eşitlik 3.8.a ve b'deki $t-\ln\alpha$ ilişkisi kullanılarak) ve Arrhenius eşitliği uyarınca sıcaklık-reaksiyon hız sabiti ilişkisinden yararlanarak her bir hamur için aktivasyon enerjisi değerleri belirlenmiştir (Şekil 6.4). Birinci derece kinetik modele göre elde edilen hız sabiti değerleri, hesaplanan aktivasyon enerjileri ve bağlanım katsayıları Tablo 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Birinci derece kinetik modele göre ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için zaman - dönüşüm grafiği



Şekil 6.4. ENR-0-ECF-3 hamuruna ait E_a değerlerin belirlenmesi

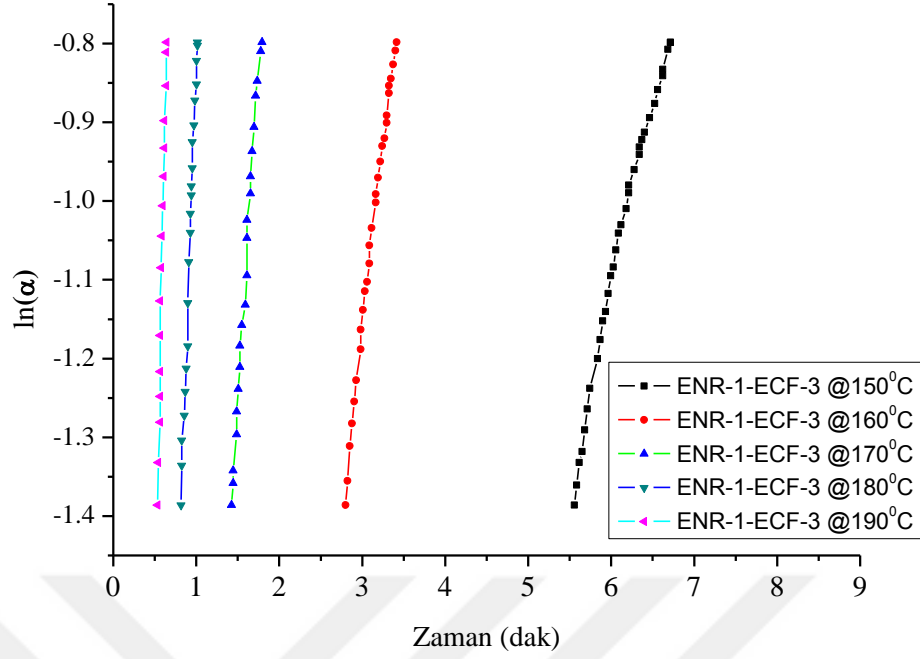
Tablo 6.7. Birinci derece kinetik modele göre hız sabiti, E_a ve R^2 değerleri

Hamurlar	k (dk ⁻¹)					E_a (J/mol)	R^2
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C		
ENR-0-ECF-3	0,2026	0,3566	0,7629	1,5214	2,5351	105,8	0,9970
ENR-1-ECF-3	0,1560	0,3029	0,6286	1,2965	3,1010	120,8	0,9944
ENR-2-ECF-3	0,1840	0,3770	0,7400	1,6160	3,0370	114,9	0,9989
ENR-3-ECF-3	0,1330	0,3300	0,6110	1,2650	2,6200	118,9	0,9977
ENR-4-ECF-3	0,1660	0,3100	0,6700	1,3830	2,5360	113,0	0,9982
ENR-5-ECF-3	0,1880	0,3810	0,5430	1,4410	2,5150	105,9	0,9818

Birinci derece kinetik modele göre, artan sıcaklık ile her bir kauçuk hamurunda reaksiyon hız sabitlerinde 10°C'lik artışta yaklaşık %100'lük bir artış görülmektedir. Aynı vulkanizasyon sıcaklığında hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinde, artan ENR miktarı ile düzenli bir değişim saptanmamıştır. Aktivasyon enerjileri değerlendirildiğinde, ENR varlığının reaksiyon aktivasyon enerjilerinde artışa neden olduğu görülmektedir. Tablo 6.4'te verilen aynı hamurlara ait reometre verilerinde t_{s2} ve t_{30} olmak üzere, reaksiyon başlangıç bölgesindeki hız hakkında bilgi veren değerler göz önünde bulundurulduğunda, bu değerlerdeki düşme ise, ENR varlığının aktivasyon enerjisini azaltacağına işaret etmektedir. Bu çelişki, çalışılan hamurların vulkanizasyon kinetiğinin açıklanmasında birinci derece reaksiyon kabulünün yetersiz kaldığını düşündürmektedir. Bununla beraber, hesaplanan her bir kauçuk hamuru için bağlanım katsayısının (R^2) yaklaşık 0,99 civarında olması, aktivasyon enerjisi hesaplama amacıyla seçilen vulkanizasyon sıcaklıklarında, sıcaklık-hız sabiti ilişkisinin hemen hemen lineer olduğunu göstermektedir.

6.3.2. t_{25} - t_{45} kinetik modeli çalışmaları

1. derece kinetik modele göre zaman-dönüşüm grafiklerinin başlangıç bölgesi yani $\ln\alpha$ 'nın zamanla doğrusal olarak değiştiği ($\alpha = 0,25-0,45$) bölgede Eşitlik (3.11) kullanarak $t-\ln\alpha$ grafikleri çizilmiştir (Şekil 6.5) ve buna göre hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.5. t_{25} - t_{45} modele göre ENR-1-ECF-3 hamuru için $\ln(\alpha)$ -zaman grafiği

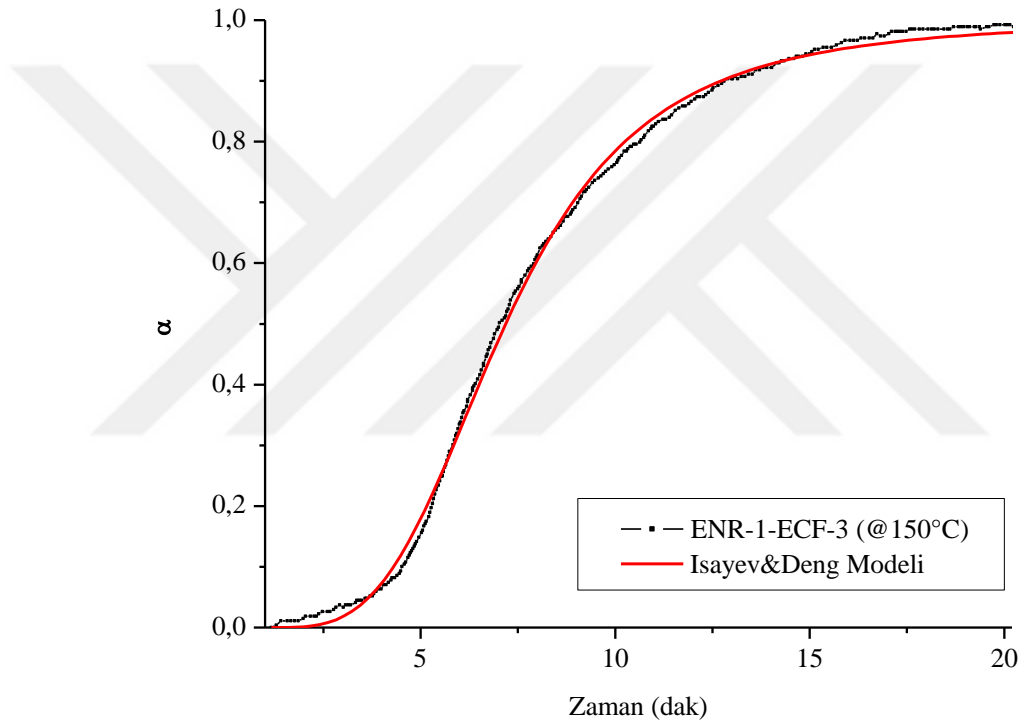
Tablo 6.8. t_{25} - t_{45} kinetik modele göre E_a (J/mol) değerleri

E_a (J/mol)	ENR-0-ECF-3	ENR-1-ECF-3	ENR-2-ECF-3	ENR-3-ECF-3	ENR-4-ECF-3	ENR-5-ECF-3
(150°C-160°K)	78,1	77,8	77,5	79,7	77,8	77,8
(160°C-170°K)	77,3	76,6	79,0	76,4	78,0	76,6
(170°C-180°K)	76,6	78,2	76,2	76,0	78,4	77,0
(180°C-190°K)	78,0	78,6	76,4	77,5	75,4	78,1
Ortalama	77,5	77,8	77,4	77,4	77,4	77,4

Birinci derece kinetik modelden elde edilen veriler ile t_{25} - t_{45} kinetik modelini kullanarak Eşitlik (3.11)'e göre hesaplanan aktivasyon enerjileri yaklaşık %30 kadar daha düşük değerler vermektedir. Dönüşüm eğrisinin zaman ile doğrusal olarak değiştiği %25-45 aralığından hesaplanan aktivasyon enerjileri her bir kauçuk hamuru için yaklaşık aynı değeri vermektedir. Bunun nedeni, çalışılan bölgede, tüm hamurlar için hızın çok benzer olmasıdır. Oysa Şekil 6.2'den de görüleceği gibi, vulkanizasyonun ilerleyen bölgelerinde ENR varlığı ile reaksiyon hızı belirgin değişiklikler sergilemekte, buna bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin de değişmesi, özellikle ENR içeren ve içermeyen hamurların birbirinden ayırt edici aktivasyon enerjisi değerleri elde edilmesi beklenmektedir.

6.3.3. Isayev & Deng modeli çalışmaları

Isayev & Deng modeline göre reometre eğrilerinden yararlanarak Eşitlik (3.12b)'e göre zaman- dönüşüm verilerini lineer olmayan eğri uydurma yöntemi (Şekil 6.6) ile bilgisayar programı kullanarak lineer olmayan eğri uydurma analizi ile reaksiyon kinetik parametreleri olan reaksiyon mertebeleri ve hız sabiti değerleri hesaplanmış, bu ilişkilere ait bağlanım katsayıları ile birlikte sırasıyla Tablo 6.9, Tablo 6.10 ve Tablo 6.11'de verilmiştir. Arrhenius eşitliğinden faydalanarak her bir hamur için aktivasyon enerjileri değerleri hesaplanmış ve Tablo 6.10'da gösterilmiştir.



Şekil 6.6. Isayev & Deng kinetik modeline göre ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için zaman- α grafiği

Tablo 6.9. Isayev&Deng kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, n

Hamurlar	n				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	3,71	3,38	3,07	2,87	2,93
ENR-1-ECF-3	3,37	3,12	3,09	2,93	2,92
ENR-2-ECF-3	3,18	3,00	2,91	2,91	2,94
ENR-3-ECF-3	3,44	3,16	2,95	2,77	2,71
ENR-4-ECF-3	3,34	3,34	3,01	2,83	2,87
ENR-5-ECF-3	3,49	3,27	2,98	2,89	2,81

Tablo 6.10. Isayev&Deng kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda k ve E_a

Hamurlar	k (dk ⁻¹)					E _a (J/mol)
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C	
ENR-0-ECF-3	0,0012	0,0267	0,3708	2,7928	15,1446	384,7
ENR-1-ECF-3	0,0023	0,0398	0,3107	2,8640	15,8604	357,6
ENR-2-ECF-3	0,0040	0,0506	0,4304	2,6023	13,8524	329,9
ENR-3-ECF-3	0,0015	0,0362	0,3816	2,7640	12,7287	366,4
ENR-4-ECF-3	0,0025	0,0215	0,3261	2,4468	12,7576	355,9
ENR-5-ECF-3	0,0014	0,0268	0,3686	2,2732	12,1495	367,0

Tablo 6.11. Bağlanım katsayıları, (R²)

Hamurlar	R ²				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	0,9985	0,9989	0,9973	0,9931	0,9928
ENR-1-ECF-3	0,9983	0,9985	0,9982	0,9939	0,9935
ENR-2-ECF-3	0,9985	0,9985	0,9974	0,9964	0,9938
ENR-3-ECF-3	0,9953	0,9985	0,9973	0,9945	0,9939
ENR-4-ECF-3	0,9985	0,9988	0,9976	0,9962	0,9946
ENR-5-ECF-3	0,9984	0,9986	0,9971	0,9961	0,9936

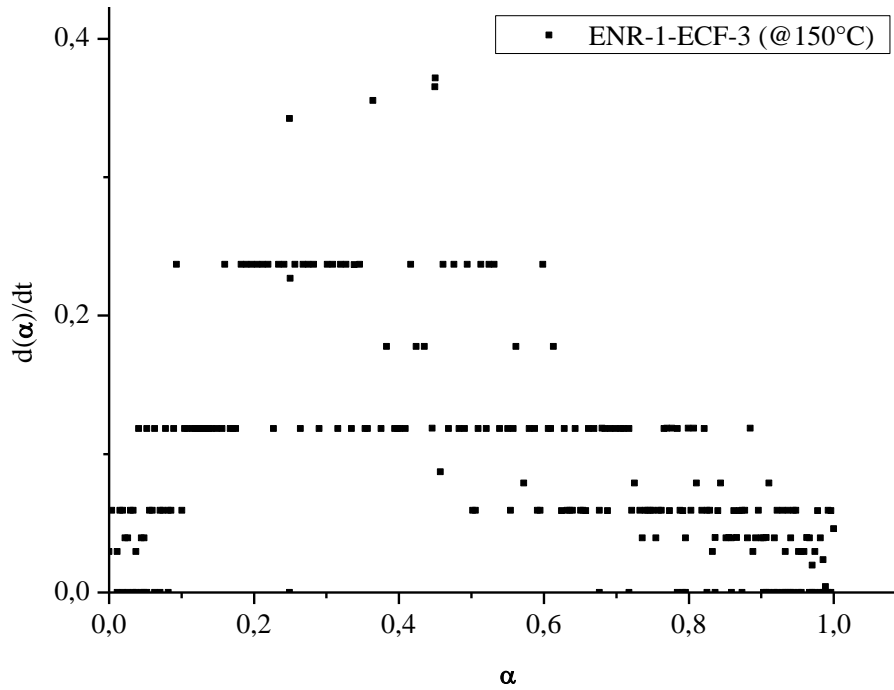
Reaksiyon kinetik parametresi olan reaksiyon mertebeleri her bir kauçuk hamurunda artan sıcaklık ile düştüğü görülmektedir. Bu değişimi ENR miktarı ile ilişkilendirmek ise olanaklı değildir. ENR varlığında reaksiyon mertebesinde, ENR miktarı ile düzenli bir değişim verememekle birlikte, düşük sıcaklıklarda ENR miktarındaki artışın reaksiyon mertebesini düşürdüğü söylenebilir. Ortalama reaksiyon mertebesinin 3 civarında olduğu görülmektedir. Doğal kauçuk, doğası gereği yapısında yüksek oranda allilik hidrojen bulunan bir polimerdir. Reaksiyon hızının ve çapraz bağlanma düzeyinin, yüksek reaksiyon mertebesinin nedeni olduğu düşünülmektedir. ENR ise içerdiği epoksi grupları oranında doğal kauçuğun allilik hidrojen konsantrasyonunu azaltmaktadır. Reaksiyon mertebesindeki düşme, bu nedene bağlanabilir.

Reaksiyon aktivasyon enerjileri değerlendirildiğinde, ENR varlığında daha düşük aktivasyon enerjileri göze çarpmaktadır. Bu bulgu, Tablo 6.4'te verilen, aynı karışımlara ait reometre verileri ile de örtüşmektedir. Örneğin, ENR-2-ECF-3 karışımının ENR-0-ECF-3 karışımına göre, t_{s2} değeri %15, t₃₀ değeri %9 azalırken,

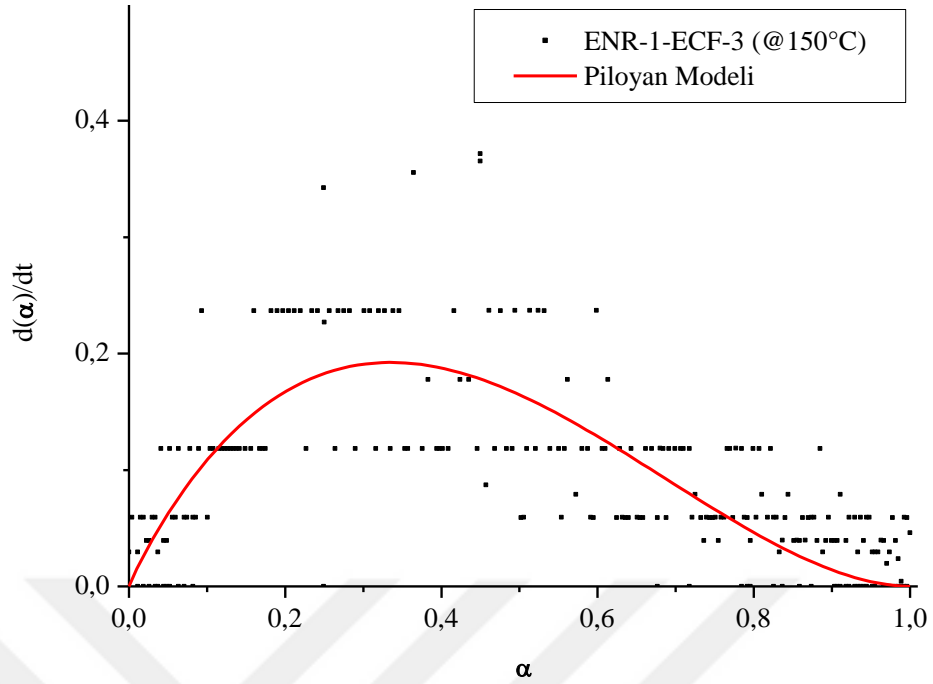
aktivasyon enerjisi de %14 azalma göstermiştir. Reometre verilerinde, özellikle reaksiyonun ilk aşamalarında ENR katılması ile hızın arttığı görülmektedir. Bu azalma, reaksiyonun ilerleyen aşamalarında daha az belirgin olmakla birlikte devam etmektedir. Bu durum, hamurların aktivasyon enerjilerinin azalmasının bir sonucu olarak açıklanabilir. Bağlanım katsayılarını değerlendirdiğimizde ise 0,99'dan yüksek olması, sıcaklık-hız ilişkisinin çalışılan sıcaklık aralığı için lineer olduğu, aktivasyon enerjisi hesabında önemli bir hataya neden olmadığı söylenebilir.

6.3.4. Piloyan modeli çalışmaları

Piloyan tarafından önerilen kinetik modele göre tüm hamurlar için elde edilen farklı sıcaklıklardaki reometre eğrilerini kullanarak dönüşüm oranı belirlenmiştir. Belirlenen dönüşüm oranı ile $\alpha-d(\alpha)/dt$ ilişkisi elde edilmiş ve Eşitlik (3.13a) uyarınca lineer olmayan eğri uydurma yöntemi ile Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilen grafikler oluşturulmuştur. Reaksiyon kinetik parametreleri olan mertebeler n ve m ve hız sabitleri, bağlanım katsayıları ve Arrhenius eşitliğini kullanarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.12, Tablo 6.13, Tablo 6.14 ve Tablo 6.15'de verilmiştir.



Şekil 6.7. ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için $\alpha-d(\alpha)/dt$ grafiği



Şekil 6.8. Piloyan modeline göre ENR-1-ECF-3 (@150°C) hamuru için α - $d(\alpha)/dt$ grafiği

Tablo 6.12. Piloyan kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, n

Hamurlar	n				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	1,86	1,62	1,28	0,89	0,88
ENR-1-ECF-3	1,87	1,36	1,12	1,00	0,82
ENR-2-ECF-3	1,54	1,51	1,28	0,98	0,84
ENR-3-ECF-3	1,82	1,63	1,28	1,02	0,96
ENR-4-ECF-3	1,67	1,61	1,29	1,02	0,88
ENR-5-ECF-3	1,92	1,78	1,27	1,08	0,83

Tablo 6.13. Piloyan kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, m

Hamurlar	m				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	0,86	0,92	0,81	0,57	0,50
ENR-1-ECF-3	0,94	0,72	0,63	0,60	0,48
ENR-2-ECF-3	0,77	0,76	0,73	0,57	0,49
ENR-3-ECF-3	1,19	0,85	0,77	0,62	0,54
ENR-4-ECF-3	0,81	0,88	0,77	0,62	0,52
ENR-5-ECF-3	0,91	0,91	0,74	0,65	0,51

Tablo 6.14. Piloyan kinetik modeline göre farklı sıcaklıklarda hız sabitleri ve E_a

Hamurlar	k (dk^{-1})					E_a (J/mol)
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C	
ENR-0-ECF-3	1,1721	1,9065	2,4264	2,6484	4,4744	49,0
ENR-1-ECF-3	1,1538	1,2238	1,7594	3,0976	4,0144	55,5
ENR-2-ECF-3	0,8041	1,4063	2,1974	2,7923	4,0347	63,9
ENR-3-ECF-3	1,2921	1,7124	2,2313	2,9010	4,7484	50,8
ENR-4-ECF-3	0,8800	1,5853	2,1748	2,8400	4,1169	59,9
ENR-5-ECF-3	1,1811	1,8943	2,1021	3,1166	3,9706	47,6

Tablo 6.15. Piloyan kinetik modeline göre bağlanım katsayıları, (R^2)

Hamurlar	R^2				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	0,5232	0,6691	0,5852	0,4548	0,6026
ENR-1-ECF-3	0,5589	0,5964	0,6725	0,4540	0,5515
ENR-2-ECF-3	0,4542	0,6664	0,5511	0,5866	0,4006
ENR-3-ECF-3	0,3829	0,4980	0,5748	0,5633	0,5455
ENR-4-ECF-3	0,5466	0,5720	0,5600	0,5235	0,4811
ENR-5-ECF-3	0,4109	0,6531	0,4645	0,5749	0,4500

Sıcaklığa bağlı reaksiyon mertebeleri n ve m 'in vulkanizasyon sıcaklığının artması ile düştüğü saptanmıştır. Reaksiyon mertebesi n için, 160°C ile 170°C arasında yaklaşık %20 ile %40 arasında değişen farklar görülürken, m için aynı fark 170°C ile 180°C arasında izlenmektedir. ENR-3-ECF-3 karışımı için, n ve m mertebelerinde belli vulkanizasyon sıcaklığında, diğer kauçuk hamurlarına göre daha yüksek değerler vermektedir.

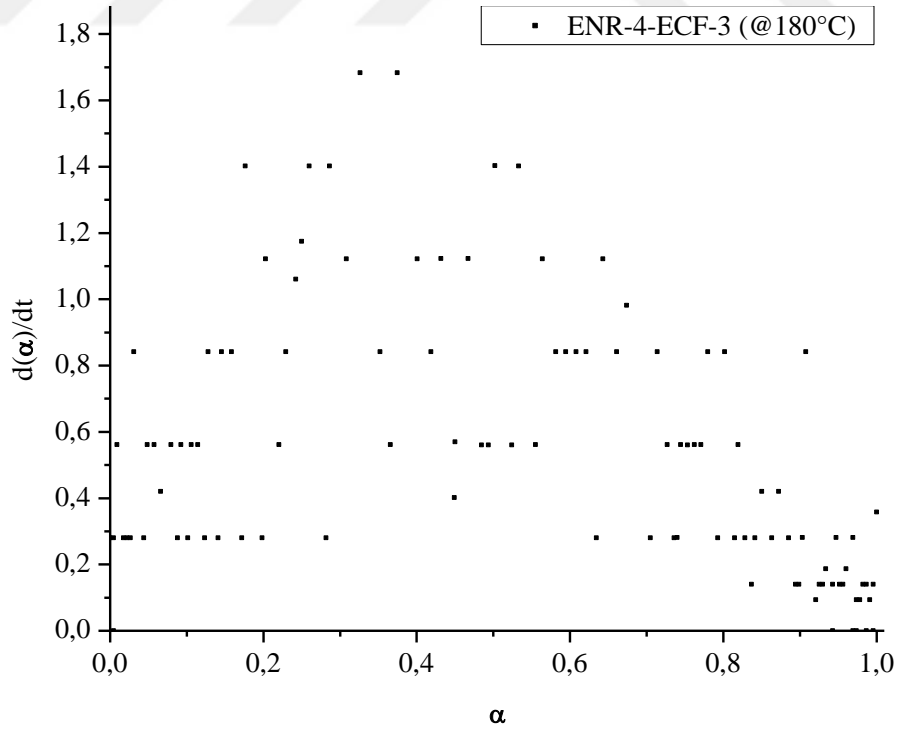
Reaksiyon hız sabiti, doğrudan sıcaklık ile orantılı olup her bir vulkanizasyon sıcaklığının artması ile hız sabitinin de artma eğiliminde olduğu görülmüştür. Bununla beraber hız sabitinde, 150°C vulkanizasyon sıcaklığı ile 190°C vulkanizasyon sıcaklığı arasında dört kata kadar bir artma olmaktadır. ENR miktarının her kauçuk hamurunda farklılık göstermesi ile ise reaksiyon hız sabitlerinde kayda değer bir değişim gözlemlenmemiştir.

Kauçuk hamurları için hesaplanan aktivasyon enerjileri incelendiğinde, ENR varlığı ile, birinci derece reaksiyon modelinde olduğu gibi bir artış gözlenmektedir. Bu

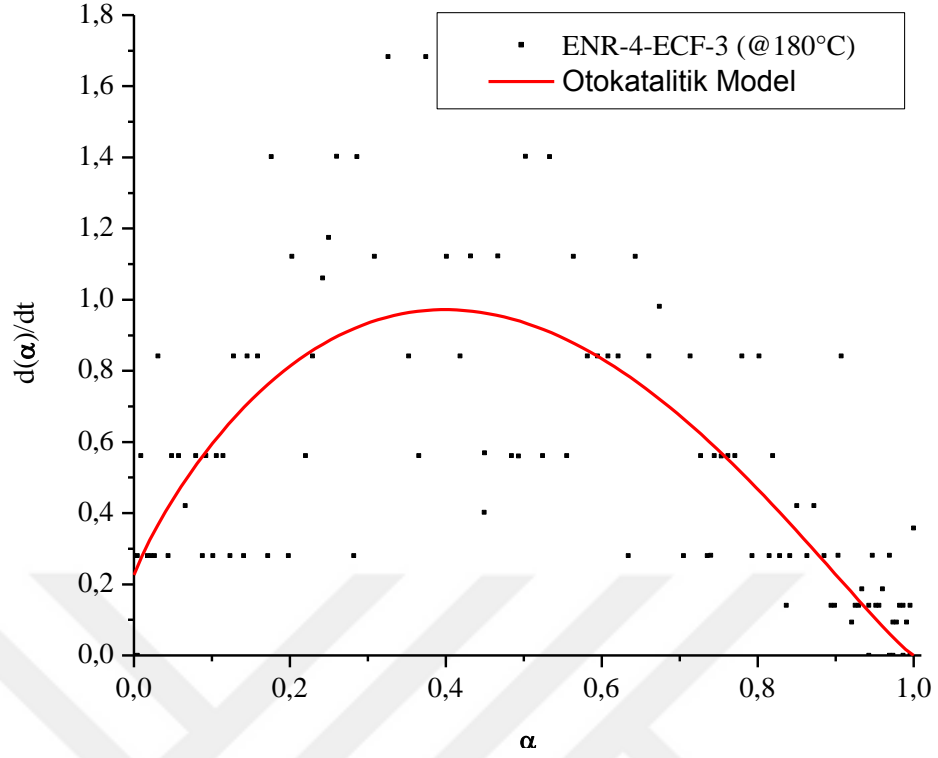
durum, hamurlara ait reometre eğrilerinden elde edilen sonuçlarla paralellik göstermemektedir. Bununla birlikte, bu modelde, 0,40 ile 0,65 arasında değişen bağlanım katsayıları da, aktivasyon enerjisi hesabında, doğru sıcaklık-hız sabiti ilişkisinin yakalanamadığını işaret etmektedir. Çalışılan sıcaklık aralığının, bu karışımlar için, Piloyan modeli ile vulkanizasyon kinetiğinin çalışılmasında uygun bir aralık olmaması, bu duruma neden olarak gösterilebilir.

6.3.5. Otokatalitik model çalışmaları

Otokatalitik kinetik modele göre, reometre eğrilerini kullanarak dönüşüm oranı belirlenmiştir. Reometre eğrilerinden elde edilen dönüşüm oranı ile α - $d(\alpha)/dt$ eğrileri (Şekil 6.9) belirlenmiş ve Eşitlik (3.14c)'e göre eğri uydurma yöntemi ile modellenerek Şekil 6.10'deki gibi grafikler çizdirilmiştir. Reaksiyon mertebeleri n ile m ve hız sabitleri k_1 ile k_2 ve bağlanım katsayıları hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.16, Tablo 6.17, Tablo 6.18, Tablo 6.19 ve Tablo 6.20'de gösterilmiştir. Arrhenius eşitliği yardımı ile aktivasyon enerjileri belirlenmiş ve Tablo 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.9. ENR-4-ECF-3 (@180°C) hamuru için α - $d(\alpha)/dt$ grafiği



Şekil 6.10. Otokatalitik modeline göre ENR-4-ECF-3 (@180°C) hamuru için α - $d(\alpha)/dt$ grafiği

Tablo 6.16. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, n

Hamurlar	n				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	1,80	1,57	1,44	1,08	0,93
ENR-1-ECF-3	1,82	1,34	1,14	1,28	0,86
ENR-2-ECF-3	1,49	1,50	1,36	1,04	0,90
ENR-3-ECF-3	2,10	1,61	1,32	1,26	1,02
ENR-4-ECF-3	1,67	1,59	1,38	1,18	0,96
ENR-5-ECF-3	1,85	1,72	1,48	1,27	0,94

Tablo 6.17. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda reaksiyon mertebeleri, m

Hamurlar	m				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	0,79	0,86	1,07	0,94	0,62
ENR-1-ECF-3	0,87	0,68	0,67	1,08	0,59
ENR-2-ECF-3	0,70	0,75	0,84	0,67	0,63
ENR-3-ECF-3	1,61	0,82	0,85	1,04	0,67
ENR-4-ECF-3	0,81	0,85	0,91	0,90	0,71
ENR-5-ECF-3	0,81	0,83	1,07	0,99	0,77

Tablo 6.18. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda hız sabitler, k_1

Hamurlar	k_1 (dk ⁻¹)				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	-0,0161	-0,0197	0,1121	0,3004	0,2842
ENR-1-ECF-3	-0,0124	-0,0174	0,0251	0,3692	0,2506
ENR-2-ECF-3	-0,0137	-0,0038	0,0655	0,1144	0,2924
ENR-3-ECF-3	0,4703	-0,0109	0,0480	0,3066	0,2728
ENR-4-ECF-3	0,0007	-0,0093	0,0661	0,2259	0,3370
ENR-5-ECF-3	-0,0175	-0,0207	0,1395	0,2454	0,4391

Tablo 6.19. Otokatalitik modeline göre farklı sıcaklıklarda hız sabitleri, k_2

Hamurlar	k_2 (dk ⁻¹)				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	1,0915	1,8029	3,0745	3,4632	4,6287
ENR-1-ECF-3	1,0720	1,1912	1,7956	4,7337	4,0959
ENR-2-ECF-3	0,7652	1,3931	2,4291	2,9515	4,2497
ENR-3-ECF-3	1,9869	1,6620	2,3661	4,1248	5,0905
ENR-4-ECF-3	0,8829	1,5348	2,4655	3,5198	4,5379
ENR-5-ECF-3	1,0727	1,7528	2,8575	4,1494	4,5263

Tablo 6.20. Otokatalitik modeline göre bağlanım katsayıları, (R^2)

Hamurlar	R^2				
	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C
ENR-0-ECF-3	0,5216	0,6673	0,5880	0,4583	0,6001
ENR-1-ECF-3	0,5577	0,5943	0,6698	0,4626	0,5486
ENR-2-ECF-3	0,4525	0,6643	0,5491	0,5840	0,3967
ENR-3-ECF-3	0,3905	0,4954	0,5724	0,5769	0,5431
ENR-4-ECF-3	0,5447	0,5699	0,5593	0,5293	0,4791
ENR-5-ECF-3	0,4096	0,6518	0,4704	0,5813	0,4511

Tablo 6.21. Otokatalitik modeline göre E_a

Hamurlar	E_a (J/mol)	
	E_{a1}	E_{a2}
ENR-0-ECF-3	80,0	58,0
ENR-1-ECF-3	198,1	66,1
ENR-2-ECF-3	127,3	68,3
ENR-3-ECF-3	149,4	45,1
ENR-4-ECF-3	139,4	67,1
ENR-5-ECF-3	97,8	61,2

Reaksiyon mertebesi n , vulkanizasyon sıcaklığın artması ile azalma yönüne giderken, m için de benzer bir eğilim vardır; bazı noktalarda rastlanan farklılıklardan ise, m değerinin sıcaklık ile doğrudan bir ilişkisinin kanıtlanamadığı söylenebilir. Bu eğilim, ENR miktarındaki değişim ile de benzer bir durum sergilemektedir.

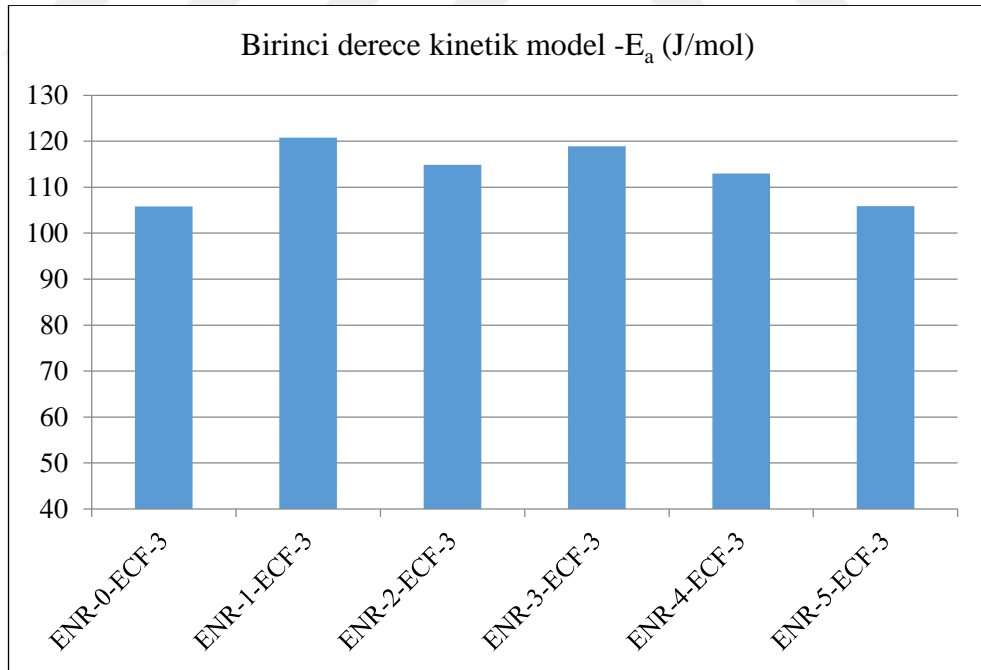
Otokatalitik modelde temel olarak k_1 ve k_2 , sırasıyla geri ve ileri reaksiyon hızları ile ilişkili büyüklüklerdir. Sıcaklık artışı ile her ikisi de artarken, bozunma reaksiyonlarının etkisi ile k_1 'deki artış, k_2 'ye göre daha belirgindir. Örneğin, ENR-0-ECF-3 hamuru için, reaksiyon sıcaklığı 170°C'den 190°C'e arttığında, k_2 'deki artış %50 civarındayken, k_1 %150 artmaktadır. ENR varlığında ise k_1 ve k_2 artış oranları değişmekte, k_1 'deki artış, k_2 'ye göre çok daha fazla olmaktadır. Bu durum, ENR varlığının yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyon veriminin düşmesine neden olduğu sonucunu işaret etmektedir. Yaşlanma sonrası mekanik özelliklerdeki değişimin, ENR varlığında daha fazla olması da aynı nedenle açıklanabilir. Bununla birlikte, Piloyan modelinde olduğu gibi, aktivasyon enerjileri, ENR varlığı ile artış göstermektedir. Oysa hamurların reometre verileri kıyaslandığında, tam tersi bir davranış beklenmektedir. Bağlanım katsayılarının, bu modelde de 0,40 ile 0,65 arasında değişiyor olması, modelin, aktivasyon enerjisi belirlemede, reaksiyon hız sabitleri ve reaksiyon mertebelerinde olduğu gibi başarılı bir tahmin yöntemi olmadığını göstermektedir.

6.3.6. Kinetik modellerin karşılaştırılması

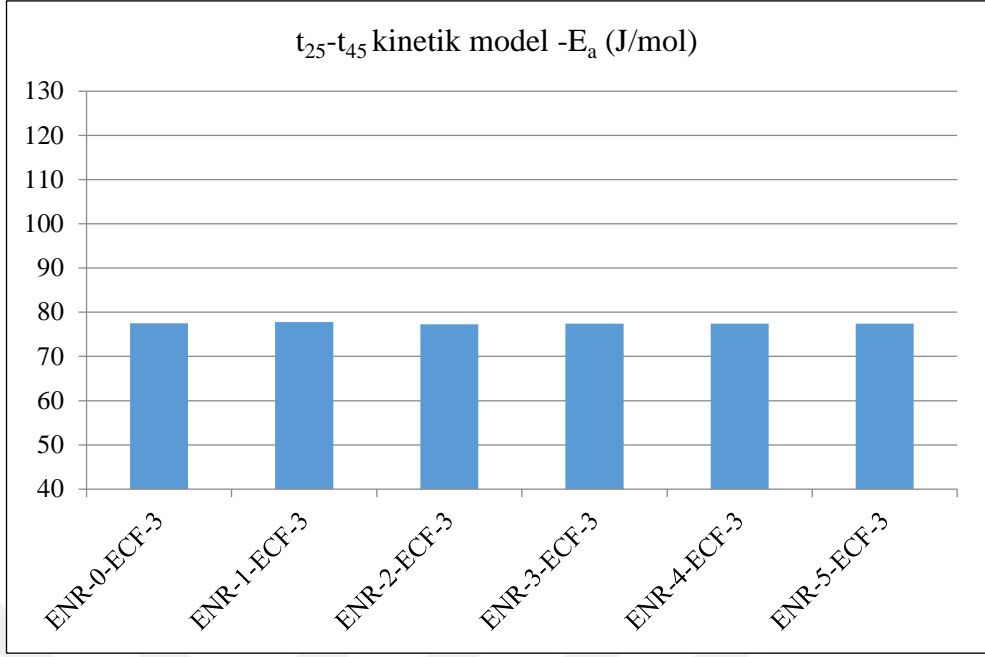
Çalışılan NR/ENR esaslı kauçuk hamurları için önerilen kinetik modellerden hesaplanan aktivasyon enerjilerin karşılaştırmaları Tablo 6.22'de verilmiştir. Şekil 6.11, Şekil 6.12, Şekil 6.13, Şekil 6.14, Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'da sırasıyla, birinci dereceden kinetik model, t_{25} - t_{45} kinetik modeli, Isayev&Deng kinetik modeli, Piloyan kinetik modeli ve Otokatalitik kinetik model için hamurların E_a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması görülmektedir.

Tablo 6.22. Kinetik Modellerin Aktivasyon Enerjilerin Karşılaştırılması

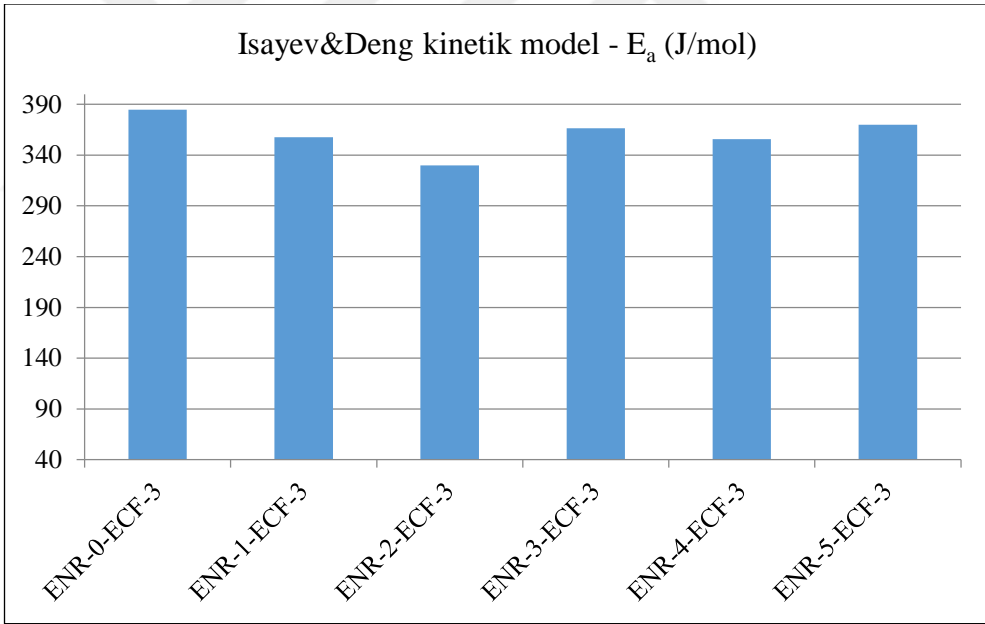
Hamurlar	Birinci derece	$t_{25-t_{45}}$	Isayev & Deng	Piloyan	Kamal Sourour (Otokatalitik)	
					E_a (J/mol)	
ENR-0-ECF-3	105,8	77,5	384,7	49,0	Ea ₁	80,0
					Ea ₂	58,0
ENR-1-ECF-3	120,8	77,8	357,6	55,5	Ea ₁	198,1
					Ea ₂	66,1
ENR-2-ECF-3	114,9	77,3	329,9	63,9	Ea ₁	127,3
					Ea ₂	68,3
ENR-3-ECF-3	118,9	77,4	366,4	50,8	Ea ₁	149,4
					Ea ₂	45,1
ENR-4-ECF-3	113,0	77,4	355,9	59,9	Ea ₁	139,4
					Ea ₂	67,1
ENR-5-ECF-3	105,9	77,4	370,0	47,6	Ea ₁	97,8
					Ea ₂	61,2



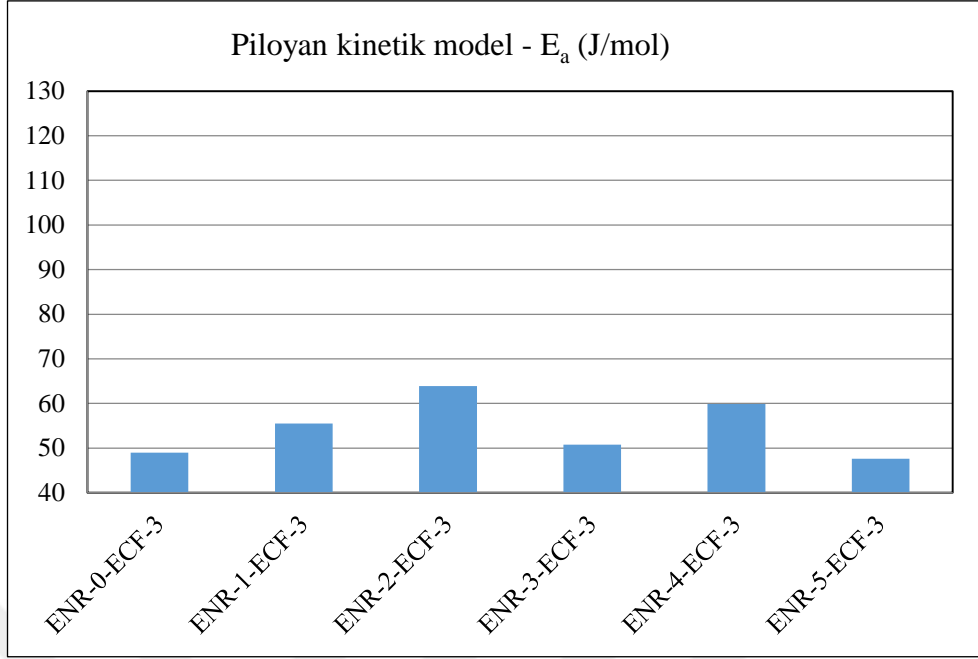
Şekil 6.11. Birinci derece kinetik model için E_a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması



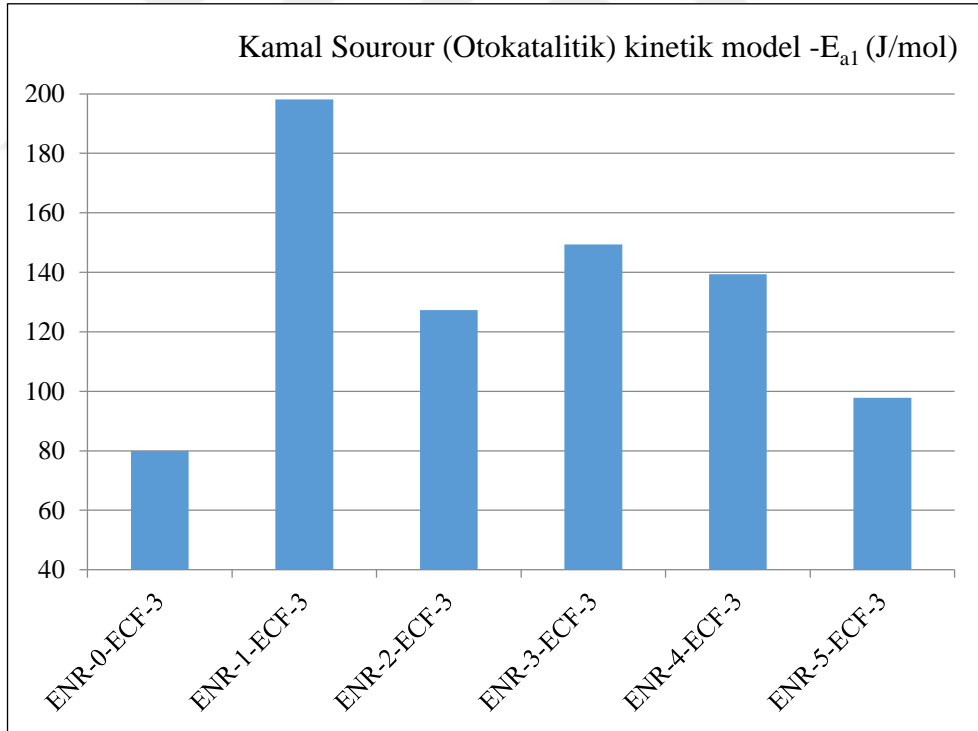
Şekil 6.12. t₂₅-t₄₅ hamurların E_a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması



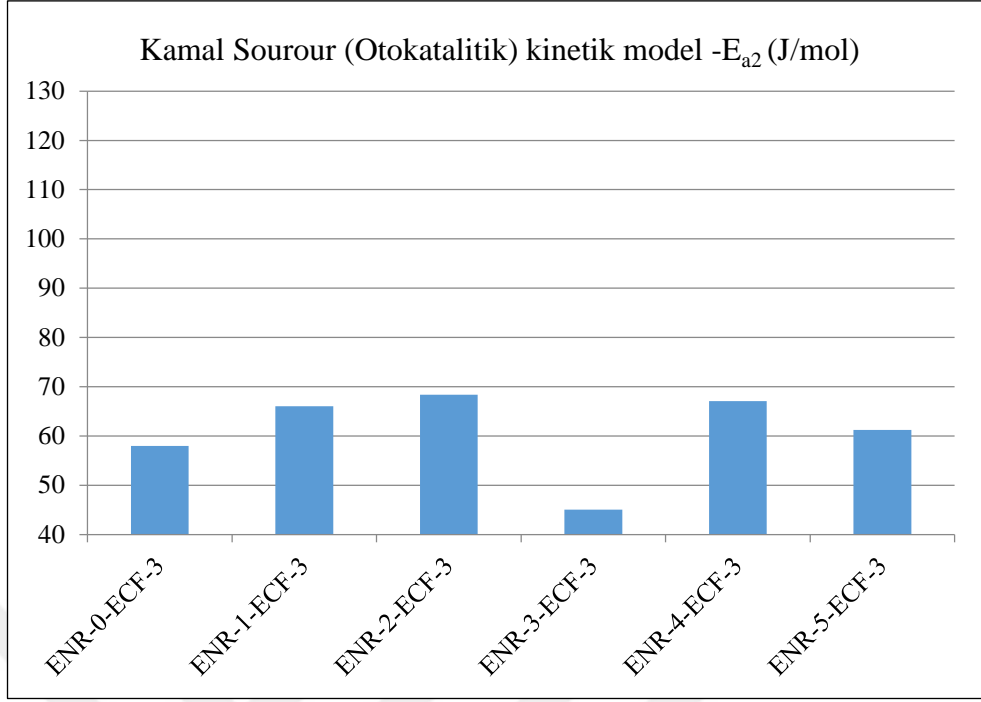
Şekil 6.13. Isayev&Deng modeli için E_a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 6.14. Piloyan kinetik model için E_a (J/mol) değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 6.15. Kamal Sourour (Otokatalitik) kinetik model için E_{a1} (J/mol) karşılaştırılması



Şekil 6.16. Kamal Sourour (Otokatalitik) kinetik model için E_{a2} (J/mol) karşılaştırılması

Farklı kinetik modellerden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri karşılaştırıldığında, ENR varlığında, sistematik olmamakla birlikte genellikle aktivasyon enerjilerinde bir artış göze çarpmaktadır. Isayev&Deng modeli kullanıldığında ise ENR varlığında aktivasyon enerjisi değerlerinde beklendiği şekilde azalma gözlenebilmiştir. Isayev&Deng modelinde ayrıca, diğer kinetik modellere göre daha yüksek aktivasyon enerjisi değerleri elde edilmiştir.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çalışmaların birinci bölümünde NR esaslı kauçuk karışımları, ikinci bölümünde ise NR/ENR esaslı kauçuk karışımları, yüksek modül (elastik modül) şartı olan mesnet uygulamalarında kullanılabilme için, farklı kaplama türleri ile üretilmiş kesikli karbon elyaf ile 1, 3 ve 5 phr oranlarında takviye edilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Bunun için, dahili karıştırıcı ve laboratuvar milinde hazırlanan kauçuk karışımlarının reolojik özellikleri, mekanik özellikleri ve ısıl yaşlanma özellikleri incelenmiştir.

Söz konusu özelliklerdeki değişimler, her karışım için, referans olarak seçilen NR karışımının özellikleri ile ve kendi aralarında karşılaştırılmıştır. Kesikli karbon elyaf takviyesi, çalışılan kauçuk karışımlarının diğer mekanik özelliklerinde önemli bir değişime neden olmaksızın modül değerlerini %20-80 oranında arttırabilmiştir. Hem NR karışımları, hem de NR/ENR esaslı hamurlar, sırasıyla hidrokarbon ve epoksi kaplı karbon elyaf takviyesi ile, özellikle 3 phr elyaf kullanımı durumunda, sönümleme dayanımı önemli olan uygulamalarda mesnet kauçuğu standartlarını karşılayabilecek düzeye getirilmiştir.

Epoksi kaplı karbon elyaf ile takviye edilen NR/ENR esaslı kauçuk hamurlarının vulkanizasyon kinetiği, beş farklı reaksiyon kinetiği modeline göre, 150, 160, 170, 180 ve 190°C sıcaklıkta elde edilen vulkanizasyon eğrileri değerlendirilerek incelenmiştir. Her hamur için reaksiyon kinetik parametreleri hesaplanmış ve sistematik olarak karşılaştırılmıştır.

Vulkanizasyon hız sabitleri incelendiğinde, tüm modellerde sabitlerin, artan sıcaklık ile artış gösterdiği görülmüştür. Bununla birlikte, değişim ile ENR oranı arasında doğrudan bir ilişki kurulamamıştır. Çalışmanın ikinci bölümündeki reolojik özellikler değerlendirildiğinde, ENR varlığının reaksiyonu hızlandırdığı görülmüş, reaksiyon aktivasyon enerjisini de düşürmesi beklenmiştir. Oysa vulkanizasyon reaksiyonunun lineer bir kinetiğe göre ilerlediğini kabul eden birinci derece kinetik model ve t_{25} - t_{45} modelleri, bu beklentinin tam tersi sonuçlar vermiştir. Bu çelişki, çalışılan

hamurların vulkanizasyon kinetiğinin açıklanmasında birinci derece reaksiyon kabulünün yetersiz kaldığını düşündürmektedir.

Piloyan modeli ve otokatalitik modelinde, 0,40 ile 0,65 arasında değişen bağlanım katsayıları, aktivasyon enerjisi hesabında, doğru sıcaklık-hız sabiti ilişkisinin yakalanamadığını işaret etmektedir. Bununla birlikte, otokatalitik modelde elde edilen hız sabitlerindeki değişim beklendiği gibidir. Bu modelde, sırasıyla geri ve ileri reaksiyon hızları k_1 ve k_2 , sıcaklık artışı ile artarken, bozunma reaksiyonlarının etkisi ile k_1 değeri, k_2 'ye göre daha belirgin artmaktadır. Bunun nedeni, ENR içeren kauçuk hamurlarının yüksek sıcaklıklarda reaksiyon veriminin düşmesidir. ENR varlığında yaşlanma sonrası mekanik özelliklerdeki değişimin fazla olması da bu nedenle olmaktadır.

NR/ENR hamurlarının vulkanizasyon kinetiğinin reolojik özellikleri ile en iyi örtüştüğü modelin Isayev&Deng modeli olduğu söylenebilir. Bu model, ENR varlığında reaksiyon mertebesinde, ENR miktarı ile düzenli bir değişim verememekle birlikte, mertebedeki düşüşü işaret ettiği görülmektedir. Bu hamurlarda, artan ENR oranı ile hamurun içerdiği epoksi gruplarının da artışıyla, allilik hidrojen konsantrasyonu azalır; reaksiyon mertebesindeki düşme, bu nedene bağlanabilir. Reometre verilerinde, özellikle reaksiyonun ilk aşamalarında ENR katılması ile hızın arttığı görülmektedir. Bu artış, reaksiyonun ilerleyen aşamalarında daha az belirgin olmakla birlikte devam etmektedir. Bu durum, hamurların aktivasyon enerjilerinin azalmasının bir sonucu olarak açıklanabilir ve Isayev&Deng modelinden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri de bu bulguyu desteklemektedir. Bu modelde reometre verileri ile vulkanizasyon kinetik parametrelerin uyumluluğun yanında, bağlanım katsayılarının da 0,99'dan yüksek olması, sıcaklık-hız ilişkisinin çalışılan sıcaklık aralığı için lineer olduğu ve uygunluğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Derleme Makalesi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2013, **4**(1), 25-34.
- [2] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.
- [3] Kamarah S. R., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, Bachelor Thesis, University Malaysia Pahang, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Malaysia, 2010.
- [4] Stephens H. L., The Compounding and Vulcanization of Rubber, Edited by: Morton M., Robert E., *Rubber Technology*, 2nd ed., Krieger Publishing Company, Florida, 19-51, 1973.
- [5] Babapour A., Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 2013, 346083.
- [6] Brentinand R., Sarnacke P., Rubber Compounds and Materials, *Rubber Compounds - A Market Opportunity Study*, 1st ed., *Omni Tech International Ltd.*, Midland, 28-38, 2011.
- [7] Hamed G. R., Bölüm-2: Malzeme ve Kauçuk Terkipleri, Editör: Gent A. N., Nalbant İ., *Kauçuk ile Mühendislik*, 2.nci basım, Hanser Publications, Münih, 7-21, 2006.
- [8] Niyogi U. K., *Polymer Sciens, Polymer Additives and Compounding – Additives for Rubber*, 1st ed., Division of Material Science Shri Ram Institute for Industrial Research, Delhi, 2007.
- [9] Tanjung F. A., Hassan A., Hasan M., Use of Epoxidized Natural Rubber as a Toughening Agent in Plastics, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.42270.
- [10] Mascia L., Clarke J., Chua K. S., Russo P., Cure Efficiency of Dodecyl Succinic Anhydride as a Cross-Linking Agent for Elastomer Blends Based on Epoxidized Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.41448.
- [11] Hoon T. C., Epoxidized Natural Rubber (ENR-50) Stabilized Gold and Platinum Organosols, Master Thesis, University of Sains Malaysia, Faculty of Science, Malaysia, 2006.

- [12] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler II: Sentetik Kauçuk, *Karadeniz Teknik University Journal of Science and Engineering*, 2006, 9(1), 44-55.
- [13] Kim J. H., Cho U. R., Synthesis and Characterization of Acrylic Rubber, *The 18th International Conference on Composite Materials*, Jeju, Korea, 21-26 August 2011.
- [14] Buchheim W., Baranwal K. C., May R., Samples R., Wilborn M., Lituri R., Deforte J., DeMello J., *The Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 2.*, 1.st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill U.S.A., 2005.
- [15] Wang S., Ver Strate G. W., Lohse D. J., Wang S., Galiatsatos V., Zhang R., Acrylonitrile Butadiene Elastomers, Polychloroprene, Ethylene-Propylene-Diene Monomer Elastomers, Poly(Isobutylene) Butyl Rubber Halobutyl Rubber, Styrene-Butadiene Elastomers, Editor: Mark J. E., *Polymer Data Handbook*, 3rd ed., Oxford University Press, Cincinnati, USA, 1; 103; 375; 600; 983-984, 1999.
- [16] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, 2010.
- [17] Dean J. A., Polymers, Rubbers, Fats, Oils, and Waxes, Editor: Esposito R., *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill Inc., San Francisco, USA, 10.1-10.73, 1999.
- [18] D.C. Blackley, *Polymer Latices: Science and Technology*, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 4-64, 2012.
- [19] Baum J. T. , *Fatigue, Stress, and Strain of Rubber Components*, 1st ed., Carl Hanser Verlag, Munich, Germany, 2008.
- [20] Deniz V., *Güçlendirme (Takviye) ve Dolgu Malzemeleri*, Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği, İzmit, Kocaeli, 2014.
- [21] R. Chen, J. Yura, Wax Build-Up On The Surfaces of Natural Rubber Bridge Bearings, *Center For Transportation Research Bureau of Engineering Research The University of Texas at Austin*, Research Project Number 0-1304, 1995.
- [22] Huntink N. M., *Durability of Rubber Products Development of New Antidegradants for Long-Term Protection*, 1st ed., Twente University Press, The Netherlands, 2003.
- [23] Bhala M. J., Non-Migratory Antiozonant System For Natural Rubber, Doctoral Thesis, Loughborough University, Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, England, 1997.

- [24] Dick J. S., *How to Improve Rubber Compounds*, 2nd ed., Hanser Publishers, Munich, Germany, 2014.
- [25] Sulekha P. B., Joseph R., Madhusoodanan K. N., Thomas K. T., New Oligomer-Bound Antioxidants for Improved Flex Crack Resistance and Ozone Resistance, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **77**, 403-416.
- [26] South J. T., Mechanical Properties And Durability of Natural Rubber Compounds And Composites, Doctoral Thesis, University of Virginia, Faculty of the Materials Engineering Science Polytechnic Institute, Virginia, USA, 2001.
- [27] Yanez-Pacios A., Martin-Martinez J. M., Surface Modifications and Adhesion of Vulcanized Rubber Containing an Excess Of Paraffin Wax Treated with 2 wt% Trichloroisocyanuric Solution at Different Temperature, *Award for Excellence in Adhesion Science Symposium*, Florida, USA, 3-6 March 2013.
- [28] Chouch S., Chang D., Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **61**, 449-454.
- [29] Semsarzadeh M. A., Bakhshandeh G. R., Ghasemzadeh-Barvarz M., Effect of Carbon Black on Rate Constant and Activation Energy of Vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR Blends, *Iranian Polymer Journal*, 2005, **14**(6), 573-578.
- [30] Choi S. S., Kim J. C., Influence of the Cure Systems on Long Time Thermal Aging Behaviors of NR Composites, *Macromolecular Research*, 2008, **16**(6), 561-566.
- [31] Khang T. H., Ariff Z. M., Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds Having Different Formulation Variables, *Journal of Therm Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-011-1937-3.
- [32] Rohana Yahya Y. S., Azura A. R., Ahmad Z., Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60), *Journal of Physical Science*, 2011, **22**(2), 1-14.
- [33] ISO 2393:2014 Rubber Test Mixes-Preparation, Mixing and Vulcanization-Equipment and Procedures, *International Standard Organization*, 4th ed., Switzerland, 2014.
- [34] Dick J. S., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 1st ed., Hanser Publishers, Munich, Germany, 2009.
- [35] Sobhy M. S., Tammam M. T., The Influence of Fiber Length and Concentration on the Physical Properties of Wheat Husk Fibers Rubber Composites, *International Journal of Polymer Science*, DOI:10.1155/2010/528173.

- [36] Beşergil B., Ticari Polimerler Termoplastikler, Termosetler, Elastomerler, Fiberler, Celâl Bayar Üniversitesi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/2_ticari_polimerler/ (Ziyaret tarihi: 02 Kasım 2015).
- [37] Chung D. D. L., *Carbon Fiber Composites*, 1st ed., *Butterworth-Heinemann*, Washington, USA, 1994.
- [38] Morgan P., *Carbon Fibers and Their Composites*, 1st ed., *CRC Press*, Taylor & Francis Group: Boca Raton, Florida, USA, 2005.
- [39] Richard P., Prasse T., Cavaille J. Y., Chazeau L., Gauthier C., Duchet J., Reinforcement of Rubbery Epoxy by Carbon Nanofibers, *Materials Engineering and Science*, DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00895-X.
- [40] Sau K. P., Chaki T. K., Chacraborty A., Khastgir D., Electromagnetic Interference Shielding by Carbon Black and Carbon Fiber Filled Rubber Composites, *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 1997, **26**(7), 291-297.
- [41] Das N. C., Chaki T. K., Khastgir D., Chacraborty A., Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Conductive Carbon Black and Carbon Fiber Filled Composites Based on Rubber and Rubber Blends, *Polymer Technology*, 2001, **20**(3), 226-236.
- [42] Das N.C., Chaki T. K., Khastgir D., Effect of Axial Stretching on Electrical Resistivity of Short Carbon Fibre and Carbon Black Filled Conductive Rubber Composites, *Polymer International*, DOI: 10.1002/pi.811.
- [43] Cataldo F., Study on The Reinforcing Effect of Milled Carbon Fibers in a Natural Rubber Based Composite, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, DOI: 10.1080/00222340802122798.
- [44] Rios S., Chicurel R., Del Castillo L. F., Potential of Fibre and Particle Reinforcement of Tyre Tread Elastomers, *Materials and Design*, 2001, **22**, 369-374.
- [45] Anuar H., Ahmad S. H., Rashid R., Ahmad A., Wan Busu W. N., Mechanical Properties and Dynamic Mechanical Analysis of Thermoplastic Natural Rubber Reinforced Short Carbon Fiber and Kenaf Fiber Hybrid Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.27441.
- [46] Ibarra L., Palma E., Reactivity of Short Oxidized Carbon Fibres and Functionalized Elastomer, *Polymer International*, 1998, **47**, 361-366.
- [47] Leroy E., Souid A., Deterre R., A Continuous Kinetic Model of Rubber Vulcanization Predicting Induction and Reversion, *Polymer Testing*, 2013, **32**, 575-582.

- [48] Ding R., Leonov A. I., A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **61**,455-463.
- [49] Wang P. Y., Chen Y., Qian H. L., Vulcanization Kinetics of Low-Protein Natural Rubber with Use of a Vulcameter, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.26488.
- [50] Bei-Long Z., Yong-Zhou W., Ping-Yue W., Hong-Hai H., Study on Vulcanization Kinetics of Constant Viscosity Natural Rubber by Using a Rheometer MDR 2000, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.39012.
- [51] Choi D., Kader M. A., Cho B. H., Huh Y., Nah C., Vulcanization Kinetics of Nitrile Rubber/Layered Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.22341.
- [52] Isayev A. I., Deng J. S., Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds, *Meeting of Rubber Division, American Chemical Society*, Montreal, Canada, 26-29 May 1987.
- [53] Marzocca A. J., Mansilla M. A., Vulcanization Kinetic of Styrene-Butadiene Rubber by Sulfur/TBBS, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.23173.
- [54] Milani G., Leroy E., Milani F., Deterre R., Mechanistic Modeling of Reversion Phenomenon in Sulphur Cured Natural Rubber Vulcanization Kinetics, *Polymer Testing*, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.06.002.
- [55] Xinhua L., Qingting L., Zhaohui C., Dizhen W., Study on Kinetics of Natural Rubber Vulcanization by S/La(DiPDP), *Journal of Rare Earths*, 2007, **25**, 396-400.
- [56] Ding R., Leonov A. I., Coran A. Y., A Study of the Vulcanization Kinetics of an Accelerated-Sulfur SBR Compound, *Rubber Chemistry and Technology*, 1995, **69**, 81-91.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Yeşil B. N.**, Karağaç B., Kaplanmış Kesikli Karbon Elyaf ile Takviye Edilmiş NR ve NR/ENR Esaslı Kauçuk Karışımlarının Reolojik ve Mekanik Özellikleri, *IV. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyumu, Sergi ve Proje Pazarı*, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, İzmir, Türkiye, 7-9 Mayıs 2015.



ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Almanya'nın Hamburg kentinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Almanya'da tamamladıktan sonra, Türkiye'ye dönüş yaptı. İstanbul'da Üsküdar Anadolu Lisesini tamamladıktan sonra 1999 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde başladı ve lisans eğitimini 2004 yılında bölüm üçüncüsü olarak bitirdi.

2006-2010 yılları arasında Ekotest Çevre Ölç. Danış. Hiz. Ltd. Şti. firmasında raporlama ve kalite sorumlusu olarak görev yaptı. 2012-2016 yılları arasında Rekor Kauçuk San. Tic. A.Ş firmasında Ar-Ge Sorumlusu olarak çalıştı.

Tübitak-Teydep 1501 programı kapsamında “Lastik Sirt Kaplamaları için, Çevre, Güvenlik ve Performans Sartlarını Avrupa Regülasyonlarına Uyumlu Hale Getirecek Kauçuk Hamur Formülasyonlarının Geliştirilmesi”, ve “Yaslanma Dayanımı Ve Mekanik Performansı Artırılmış, Sönümleme Özellikli Mesnet Kauçuğu Hamur Formülasyonunun Geliştirilmesi” konulu projelerde, proje yürütücüsü olarak görev aldı.

Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimini tez aşamasında devam etmektedir.

Anadil seviyesinde Almanca ve ileri düzeyde İngilizce bilmektedir. Evli ve bir kız çocuğu annesidir.