

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**LİGNİNİN NİTRİL KAUÇUK VULKANİZASYONUNDA
KOAJAN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

ARZU ORAL

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ




KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LİGNİNİN NİTRİL KAUCUK VULKANİZASYONUNDA
KOAJAN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ARZU ORAL

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof.Dr. Osman BOZDAĞ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Doç.Dr. Ali DURMUŞ
Jüri Üyesi, İstanbul Üniversitesi


.....

.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 02.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Endüstriyel atık konusu, günümüzde önemli bir mesele haline gelmiştir. Bu atıkların değerlendirilip üretimde hammadde olarak kullanılması ise önemli bir araştırma konusudur. Lignin, kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisinde atık olarak çıkan biyolojik esaslı bir polimerdir. Çevre dostu polimerler ve polimer kompozitler üretmek için hammadde olarak değerlendirilebilecek kaynaklar arasında görülebilir.

Özellikle otomotiv sektöründe kauçuk parçalarının yapımında kullanılan Nitril kauçuğun (NBR) yağ, yakıt ve kimyasal madde direncinin yüksek olmasının yanı sıra, mekanik özellikleri ve ısıl yaşlanma direnci de oldukça düşüktür. Bu nedenle, genel özelliklerinin iyileştirilmesi önemli bir konudur.

Bu çalışmada ligninin, NBR esaslı hamurların reolojik özellikleri ve fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca karışımların vulkanizasyon kinetiği incelenip, ligninin takviye mekanizması ile ilişkilendirilmek üzere değerlendirilmiştir.

Yüksek Lisans çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Deneysel çalışmalarında katkıda bulunan ve yardımını esirgemeyen Öğr. Gör. Davut Aksüt'e, laboratuvar altyapısını kullanmama izin vererek çalışmama destek olan DRC Kauçuk San. Ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Desteklerini esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem Ayten Işıktan ve sevgili eşim Muharrem Emre Oral'a teşekkür ederim.

Temmuz-2019

Arzu ORAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iii
TABLolar DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
GİRİŞ	1
1. TEORİK KISIM	3
1.1. Nitril Kauçuk	3
1.1.1. Soğuk nitril kauçuk	4
1.1.2. Sıcak nitril kauçuk.....	4
1.2. Lignin.....	5
1.3. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazlar	8
1.3.1. Numune hazırlama-dahili karıştırıcı (banbury).....	8
1.3.2. Numune hazırlama-açık mil.....	9
1.3.3. Karakterizasyon – hareketli kalıp reometresi.....	10
1.3.4. Kauçuk proses analizörü (rubber process analyzer, RPA).....	11
1.4. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Kinetiği.....	14
1.4.1. Vulkanizasyon.....	14
1.4.2. Vulkanizasyon kinetiği.....	17
1.5. Vulkanize Edilmiş Kauçukta Çaprazbağ Yoğunluğunun Belirlenmesi	21
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	24
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	29
3.1. Malzemeler	29
3.2. Yöntem.....	29
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32
4.1. Lignin/NBR Karışımlarının Reolojik Özellikleri	32
4.2. Lignin İçeren NBR Hamurlarında Çaprazbağ Yoğunluğu	33
4.3. Lignin-NBR Karışımlarının Vulkanizasyon Kinetiği.....	34
4.4. Vulkanizatlarda Çaprazbağ Türlerinin (Poli-, Di- ve Monosülfidik Çaprazbağlar Bileşimi)	36
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	41
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	44
ÖZGEÇMİŞ	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Nitril kauçuğun kimyasal formülü	4
Şekil 1.2.	C9 monomerlerinin örnekleri: p-kumaril alkol, koniferil alkol ve siringil alkol.....	5
Şekil 1.3.	Lignin interunit bağlantılara yol açan radikallerin rezonans stabilizasyonu	6
Şekil 1.4.	Lignin interunit bağlantı örnekleri	7
Şekil 1.5.	Dahili karıştırıcının (Banbury) şematik gösterimi	9
Şekil 1.6.	Açık mil.....	10
Şekil 1.7.	Tipik bir reometre eğrisi.....	11
Şekil 1.8.	Uygulanan sinüsoidal gerinim ve buna bağlı oluşan gerilme tepkisi	12
Şekil 1.9.	Vulkanizasyon sonucu ağ oluşumu	15
Şekil 1.10.	Vulkanizat özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi.....	16
Şekil 1.11.	Vulkanizasyon reaksiyonu şeması	18
Şekil 1.12.	Tipik bir vulkanizasyon eğrisinin üç bölgeleri.....	19
Şekil 4.1.	NBR-lignin karışımların reometre eğrileri.....	33
Şekil 4.2.	Isayev ve Deng modeli kullanılarak hesaplanan reaksiyon aktivasyon enerjileri (KJ/mol).....	35
Şekil 4.3.	Fenolik çaprazbağlayıcı yoluyla gerçekleşen vulkanizasyon.....	38
Şekil 4.4.	Vulkanizasyon sisteminin kauçuk moleküllerine salsırısı	38

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Vulkanizasyon kinetiği için ampirik kinetik modeller	20
Tablo 3.1. Hamur reçeteleri	29
Tablo 4.1. NBR-lignin karışımlarının 180°C'deki reolojik özellikleri	33
Tablo 4.2. Karışımların RPA ile ölçülen görünür ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları (mol/m ³)	34
Tablo 4.3. Isayev ve Deng modeline göre uydurulan reaksiyon kinetik parametreleri n, k, (dk ⁻¹)	36
Tablo 4.4. Referans ve lignin içeren numunelerin şişme metoduyla elde edilen toplam, poli-, di- ve monosülfidik çaprazbağ yoğunlukları (ÇBY)	37

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$A\Phi$: Modele bağılı ön faktör
$C1, C2$: Vulkanizati karakterize eden sabitler
E_a	: Aktivasyon enerjisi
dk	: Dakika
dNm	: Pişme genliği birimi
f	: Salınım frekansı
G'	: Depolanan kayma modülü
G''	: Kayıp kayma modülü
G_e	: Çaprazbağı örneğın denge modülü
$G'^{cured} (0.5 \text{ Hz})$: 0,5 hz'de pişmiş kauçuğun kayma modülü
$G'^{uncured} (5 \text{ Hz})$: Pişmemiş kauçuğun 5 hz'de kayma modülü
G_N^o	: Fiziksel dolanmaların kayma modülü üzerindeki etkisi
G_x	: Kimyasal bağların kayma modülüne olan katkısı
k	: Reaksiyon hızı sabiti
K	: Boltzman sabiti
n	: Reaksiyon derecesi
r	: Yarıçap
R	: Gaz sabiti
S'	: Elastik tork
S''	: Viskoz tork
S^*	: Kompleks tork
St	: T anındaki tork
t	: Anlık zaman
T	: Mutlak sıcaklık
T_g	: Camsı geçiş sıcaklığı
t_0	: İndüksiyon süresi
t_{90}	: Optimum pişme süresi
ts_2	: Hamurun pişirme makinesine girmeden önceki tüm aşamalarda sıcaklığında çalışılabilen en son süre
V_0	: Çözücü molar hacmi
V_r	: Şişmiş örnekteki elastomerin hacim fraksiyonu
X_{chem}	: Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu
X_{phy}	: Fiziksel çaprazbağların görünür konsantrasyonu
$2X_{phy}$: Birim hacimdeki efektif elastik demetlerin mol sayısını
X_c	: Çaprazbağ yoğunluğu
ZnO	: Çinko oksit
y	: Kayma hızı
α	: Pişme derecesi
δ	: S^* ve gerinim arasındaki faz değişimi
θ	: Salınım açısı genliği
φ	: Bikonik kalıp açısı
τ	: Kayma gerilimi
γ_t	: T zamanındaki gerinim

γ_0	: Gerinim dalgası genliği
λ	: Uzama oranı
χ^*	: Polimer-çözücü etkileşim parametresidir
ν_e	: Birim hacim başına etkin plastik zincir sayısı
ω	: Açısıl frekans

Kısaltmalar

ACN	: Acrylonitrile (Akrilonitril)
CR	: Chloroprene Rubber (Kloropren Kauçuk)
CV	: Conventional Vulcanization (Konvansiyonel Vulkanizasyon)
DSC	: Differential Scanning Calorimeter (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EV	: Effective Vulcanization (Etkili Vulkanizasyon)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrofotometer (Fourier Transform Infrared Spektrofotometre)
FP	: Fish Protein (Balık Proteini)
HNBR	: Hydrogenated Nitrile Rubber (Hidrojene Nitril Kauçuk)
IPPD	: N-fenil-N-izopropil-p-fenilen Diamin
KL	: Kraft Lignin
LPF	: Lignin-Phenol-Formaldehyde Resin (Lignin ile Modifiye Edilmiş Fenolik Reçine)
MBT	: 2-Merkaptobenzotiyazol
MDR	: Moving Die Rheometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
ML	: Minimum Torque (Minimum Tork)
NBR	: Nitrile Rubber (Nitril Kauçuk)
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Resonans Spektroskopisi)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
Phr	: Parts per Hundred of Rubber (Yüz Kısım Kauçuk)
PVC	: Polyvinyl Chloride (Polivinil Klorür)
PRA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren-Bütadien Kauçuk)
TMA	: Thermomechanical Analysis (Termomekanik Analiz)
XNBR	: Carboxylated Nitrile Rubber (Karboksile Nitril Kauçuk)

LİGNİNİN NİTRİL KAÜÇUK VULKANİZASYONUNDA KOAJAN OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Lignin, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal bir polimerdir. Toksik olmaması, ucuzluğu ve selüloz üretiminde atık olarak çıkması, kolay ve bol bulunuyor olması nedenleriyle polimerik malzemelerde takviye edici malzeme olarak kullanımı ilgi çekmektedir. Lignin, reçine benzeri bir yapıya sahiptir ve kauçuk matrisinin ağ yapısını etkileyerek vulkanizasyon tepkimesine eşlik edebilir. Bu çalışmada, nitril kauçuk vulkanizasyonunda ligninin olası koajan etkisi, çaprazbağ yoğunluğu, çaprazbağ tiplerinin dağılımı, reolojik ve dinamik özelliklerin ölçümü yoluyla araştırılmıştır. Lignin varlığında gerçekleştirilen NBR vulkanizasyonunun reaksiyon kinetiği doğrusal olmayan bir vulkanizasyon kinetik modeli kullanılarak değerlendirilmiştir.

Reolojik özellikler, hareketli kalıp reometresi (MDR, Alpha MDR 2000R) kullanılarak elde edilen vulkanizasyon eğrilerinden belirlenmiştir. Vulkanizasyon eğrileri, kinetik parametrelerin hesaplanması için listelenen zaman-tork verilerinin elde edilmesi için işlenmiştir. Dinamik ölçümler, Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımına göre, vulkanizasyon öncesi ve sonrası çaprazbağ yoğunluklarının hesaplanmasında gerekli olan ve farklı salınım frekanslarındaki G' değerlerinin belirlenmesi amacıyla kauçuk proses analizörü (RPA, Montech RPA 3000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oluşan çaprazbağ tiplerinin oranlarının belirlenmesinde tiol/amin prob yöntemi uygulanmıştır.

Pişme hızını neredeyse hiç değişmeden pişme derecesini arttırması ve lignin varlığında tüm hamurlar için kimyasal çaprazbağ yoğunluğunun önemli ölçüde artması, NBR vulkanizasyonu sırasında ligninin koajan olarak etki ettiğini, çaprazbağlanma mekanizmasını değiştirdiğini göstermiştir. Özellikle düşük lignin konsantrasyonlarında (0,5 ve 1 phr) için bu durum daha belirgindir. Lignin içeren hamurların referansa göre daha yüksek çaprazbağ yoğunluğuna sahip olması, ligninin aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi ile de açıklanabilir. Bununla birlikte, lignin varlığında elde edilen çaprazbağların büyük ölçüde mono- ve disülfidik yapıda olduğu görülmüş, koajan etkisinin malzemenin yaşlanma performansını da olumlu yönde geliştirebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Çaprazbağlanma, Ko-ajan, Lignin, NBR.

EVALUATING LIGNIN AS A CO-AGENT FOR NITRILE RUBBER VULCANIZATION

ABSTRACT

Lignin is a natural polymer derived from renewable resources. It has great potential as a reinforcing material in polymeric materials; because it is non-toxic, inexpensive, available in large amounts as a waste from cellulose production. Lignin has a resin-like structure and it is able to accompany vulcanization reaction by affecting the network structure of rubber matrix. In this study, possible co-agent effect of lignin in nitrile rubber vulcanization has been evaluated in terms of rheological and dynamic properties. Cure kinetics of lignin-assisted NBR vulcanization was also investigated by using a non-linear cure kinetic model as well as thiol/amine prob analysis.

Rheological properties were measured from their respective cure curves, which were obtained by using a moving die rheometer (MDR, Alpha MDR 2000R). Cure curves were processed to get listed time-torque data for calculating kinetic parameters. Dynamic measurements were performed by using a rubber process analyzer (RPA, Montech RPA 3000) for determining G' values for different oscillation frequencies, which are used to estimate before and after cure crosslink densities according to Lee-Pawlowski-Coran approach.

Higher cure extent for almost the same cure rate and remarkably higher chemical crosslink density for all the lignin containing compounds indicate lignin to be a successful co-agents changing vulcanization reaction pathway. This is more evident for relatively low (0.5 and 1 phr) lignin concentrations. Besides, lignin was found to increase mono- and disulfidic crosslinks rather than polysulfidics, which may possibly improve thermal aging resistance of the resulting materials.

Keywords: Crosslinking, Co-agent, Lignin, NBR.

GİRİŞ

Kauçuklar, çaprazbağlanmamış fakat çaprazbağlanma yeteneğine sahip olan, çaprazbağlandıktan (vulkanizasyon) sonra deforme edici kuvvetler etkisinde geri dönüşümlü deformasyon sergilemeleri ile bilinen polimerlerdir. Sağlam ve kullanışlı hale gelmeleri genellikle vulkanizasyon ile mümkün olur. Vulkanizasyon işlemi, kauçuk makromolekülleri arasındaki kimyasal ve fiziksel çaprazbağların oluşturulması esasına dayanır. Bu işlem, zincirler arasında üç boyutlu bir ağ yapısı oluşmasını sağlar ve malzemeye benzersiz özellikler kazandırır. Kauçuklar, bazı tropikal bitkilerin öz suyundan doğal yolla veya petrol ve doğal gazdan sentetik olarak imal edilir.

Nitril Kauçuk, özellikle otomotiv sektöründe kauçuk parçaların yapımında en çok kullanılan kauçuklardandır. Uygun akrilonitril içeriğine sahip ve diğer özellikleri açısından dengede olan bir türü seçildiği takdirde NBR, yağ, yakıt ve kimyasal direnç gerektiren birçok uygulama alanında kullanılabilir. Diğer yandan NBR'nin çiğ mukavemeti, mekanik özellikleri ve ısıl yaşlanma direnci oldukça düşüktür. Genel özelliklerinin iyileştirilmesi akademi ve endüstri için önemli bir konudur [1].

Lignin, kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisinde atık olarak çıkan biyolojik esaslı bir polimerdir. Bu bağlamda lignin, çevre dostu polimerler ve polimerik kompozitlerin üretiminde hammadde olarak değerlendirilebilecek kaynaklar arasında görülebilir. Kararlı ve sağlam kimyasal yapısı sayesinde, içinde kullanıldığı polimerik matrislerde önemli katkılar sağlayabileceği düşünülmektedir. Takviye edici dolgu maddesi, uyumlaştırıcı ve hatta koruyucu ajan olarak kullanılabilir. Reçine benzeri bir yapıya sahiptir ve kauçuk matrisinin ağ yapısını etkileyerek vulkanizasyon tepkimesine eşlik edebilir [2].

Nitril kauçuk formülasyonunda takviye edici dolgu olarak karbon karası, yumuşatıcılar, proses yardımcıları, yaşlanmayı önleyiciler, aktivatöler, hızlandırıcılar ve çaprazbağlayıcılar yer almaktadır. Isı ve basınç eşliğinde gerçekleşen çaprazbağlanma reaksiyonu, genellikle kükürt vulkanizasyonu ile gerçekleştirilir.

Ligninin, nitril kauçuğun vulkanizasyon kinetiğine etkisi olduğu düşünölmektedir. Vulkanizasyon kinetiğinin aydınlatılmasının ligninin çapraz bağlanmaya olan etkisini açıklamakta faydalı olacağı düşünölmektedir.

Çaprazbağ yoğunluğu, vulkanize kauçuğun fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir faktördür. Pişmiş kauçuğun çaprazbağ yoğunluğunu şişme testi, gerilim-gerinim eğrileri ve Young modülünün değerlendirilmesi, dinamik-mekanik analiz ve katı nükleer manyetik rezonans (NMR) gibi çeşitli yöntemler ile belirlemek mümkündür [3]. Lee ve ark. tarafından geliştirilen dinamik bir yöntem ile, Kauçuk Süreç Analizörü (RPA) kullanılarak çaprazbağ yoğunluğu hesaplanabilir. RPA ile pişmiş ve pişmemiş kauçukta depo (G') ve kayıp modül (G'') gibi dinamik özellikleri ölçülebilir [4].

Bu çalışmada ligninin, NBR esaslı hamurlarının reolojik özellikleri, fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Ayrıca karışımların vulkanizasyon kinetiği incelenip, ligninin takviye mekanizması ile ilişkilendirilmek üzere değerlendirilmiştir.

1. TEORİK KISIM

Bu bölümde, tez çalışmasında kauçuk matrisi olarak kullanılmış olan nitril kauçuk ve nitril kauçuğun vulkanizasyonunda koajan olarak etkisinin araştırıldığı lignin hakkında bilgi verilmiştir. Kullanılan deneysel teknikler ve cihazların çalışma prensipleri tanıtılmıştır. Ayrıca, vulkanizasyon ve vulkanizasyon kinetiği, vulkanize edilmiş kauçukta çaprazbağ yoğunluğunu hesaplamada kullanılmış olan, Lee, Pawlowski ve Coran tarafından geliştirilen yöntem açıklanmıştır.

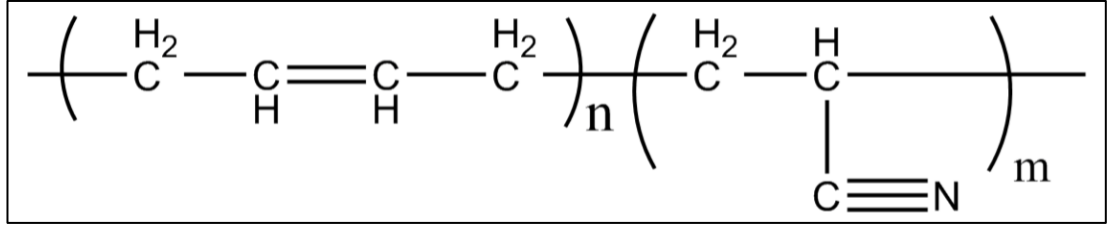
1.1. Nitril Kauçuk

Akrilonitril bütadien kauçuk (nitril kauçuk, NBR), kısaca Buna-N, veya (endüstride) nitril kauçuk olarak bilinir. Yüksek yağ direnci özelliğinden dolayı, endüstride önemli bir yere sahiptir. Pazarda sunulan çeşitli NBR türleri, polimer zincirindeki akrilonitril (ACN) yüzdesi ve viskozite özellikleri açısından farklılık gösterir. Elastomer içindeki ACN miktarı ne kadar yüksek olursa, yağ direnci o kadar iyi olur; düşük ACN oranına sahip NBR türlerinin yağ direnci kloropren kauçuğun (CR) yağ direncine yaklaşık olarak eşittir. Bu durumdaki yağ ve yakıt direnci orta seviyede olarak düşünülebilir. NBR ayrıca yüksek yakıt direncine sahiptir. Burada kullanılan yağ ve yakıt terimleri, petrolden türetilen ürünler anlamına gelmektedir. NBR'nin hava koşullarına direnci, doğal kauçuk (NR) ve stiren-bütadien kauçuğunkine (SBR) benzer şekilde zayıftır, ancak düşük sıcaklık direnci nitril kauçuğun polivinil klorür (PVC) ile karıştırılmasıyla geliştirilebilir. NBR'nin bu özelliği, aynı zamanda ACN içeriğiyle de ilişkilidir; polimerdeki ACN oranı ne kadar düşük olursa, düşük sıcaklık esnekliği o kadar iyi olur. Isıl yaşlanma direncini arttırmak için, NBR hamur formülasyonlarına özel katkı maddeleri eklenebilir. SBR gibi NBR de, iyi mekanik özellikler kazandırmak için dolgu maddeleri ile takviye edilmelidir [1].

NBR, çoğunlukla yüksek yağ direncinin gerekli olduğu yerlerde, özellikle otomotiv sektöründe kullanılanlar olmakla birlikte contalar, mühürler ve sıcak yağlarla temas eden diğer malzemelerin yapımında kullanılır. Baskıda mürekkebin yayılması için

kullanılan tambur kaplamaları ve petrol ürünleri için üretilen hortumlar da diğer yaygın kullanım alanlarıdır.

NBR; su, emülgatör/sabun, monomerler (bütadien ve akrilonitril), radikal oluşturucu aktivatör ve diğer bileşenlerden oluşan bir emülsiyon polimerizasyonu sistemi içinde üretilir. Çoğu NBR üreticisi, en az 20 farklı tipte NBR üretmektedir. NBR üreticileri "sıcak" ve "soğuk" polimerler üretmek amacıyla, farklı polimerizasyon sıcaklıkları kullanmaktadırlar. Üçüncü bir monomer (örn. Divinil benzen, metakrilik asit) içeren özel NBR polimerleri de piyasaya sunulmaktadır. Bazı NBR elastomerleri, polimer omurgasının kimyasal reaktivitesini azaltmak ve böylelikle ısı direnci önemli ölçüde artırmak için hidrojene edilir. Bu değişiklik ile, doymuş yapısı sayesinde yüksek ısı yaşlanma dayanımına sahip hidrojene nitril kauçuk (HNBR) elde edilir. Karboksil grupları ile kısmen doyurulan karboksile nitril kauçuk (XNBR) da özellikle yağ dayanımı ile birlikte yüksek aşınma direnci istenen uygulamalarda tercih edilir [1]. NBR'nin kimyasal formülü Şekil 1.1'de verilmiştir.



Şekil 1.1. Nitril kauçuğun kimyasal formülü [5]

1.1.1. Soğuk nitril kauçuk

Soğuk nitril kauçuğun akrilonitril içeriği %15-51 arasında değişir. Gelişmiş performans sağlamak için polimer omurgasına üçüncü bir monomer eklenir. Soğuk polimerler, istenen lineer-dallanmış konfigürasyon dengesine bağlı olarak 5–15°C sıcaklık aralığında polimerize edilir. Daha düşük polimerizasyon sıcaklıkları, daha lineer polimer zincirlerin üretilmesine neden olur.

1.1.2. Sıcak nitril kauçuk

Sıcak NBR polimerleri 30 ila 40 °C sıcaklık aralığında polimerize edilir. Bu işlemle, dallanma oranı yüksek polimerler elde edilir. Dallanma, yapışma gerektiren uygulamalarda iyi yapışmayı ve güçlü bir bağ oluşturmayı destekler. Bu tür bir

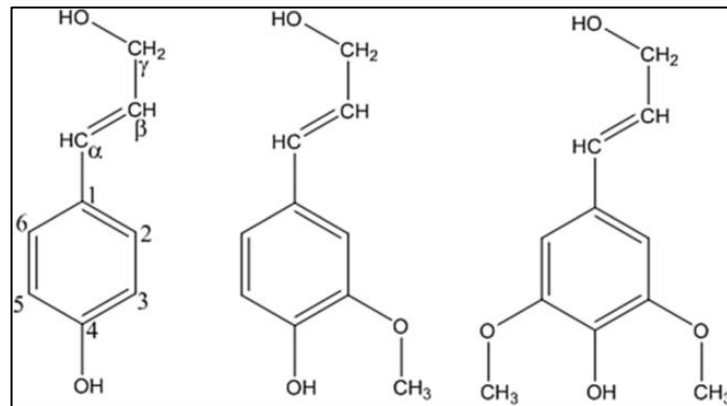
polimerin fiziksel olarak dolaşan yapısı soğuk polimer ile kıyaslandığında, sıcak yırtılma mukavemetinde belirgin bir iyileşme olduğu gözlemlenir.

1.2. Lignin

İlk olarak Fransız bilim adamı Payen (1838) tarafından odundan izole edilen ve daha sonra 1857'de Schulze tarafından şu anki adı verilen lignin, odun anlamına gelen latin adı lignumdan türetilmiştir. Hücre duvarının geçirgenliğini ve termal stabilitesini değiştirmek gibi çeşitli işlevlere sahip olan lignin, temel olarak bitki dokusuna kuvvet ve sertlik katan yapısal bir malzeme olarak işlev görür. Lignin, hücre duvarının polisakkarit iskeletini güçlendirerek, lignoselülozik biyokütleyi diğer polisakkarit bakımından zengin materyallerden ayırır.

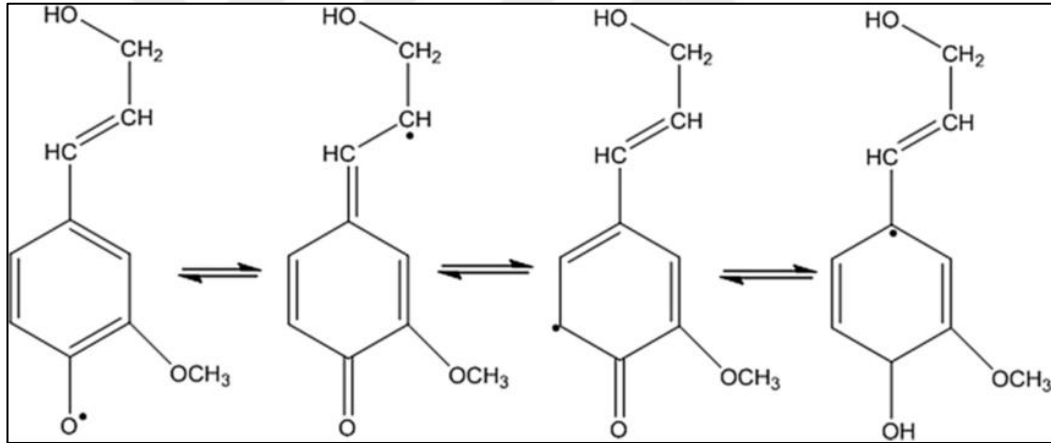
Lignin odunsu bitkilerin kuru ağırlığının %15-40'ını oluşturduğundan, yeryüzündeki en bol aromatik polimer ve selülozdan sonra ikinci en bol organik polimerdir. Yıllık üretimi 5-36x10⁸ ton civarındadır [3]. Bu nedenle lignin, kimya endüstrisi için önemli bir aromatik katkı kaynağı olma potansiyeline sahiptir.

Lignin aromatik bir polimerdir. Monomerik prekürsörler (Şekil 1.2), bir C₉ birimi (veya fenilpropan ünitesi) olarak bilinen temel dokuz karbon yapısını sağlayan üç karbon yan zincirine sahip bir fenolik halkadan oluşmaktadır. Yan zincir, C_γ üzerinde bir birincil hidroksil grubu ile sonlandırılırken C_α ve C_β, doymamış bir bağ ile birleştirilir. Fenolik halka, türlere bağlı olarak çeşitli derecelerde metoksile edilir (-OCH₃); p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol, 3 ve 5 pozisyonlarında sırasıyla sıfır, bir veya iki metoksil grubuna sahiptir.



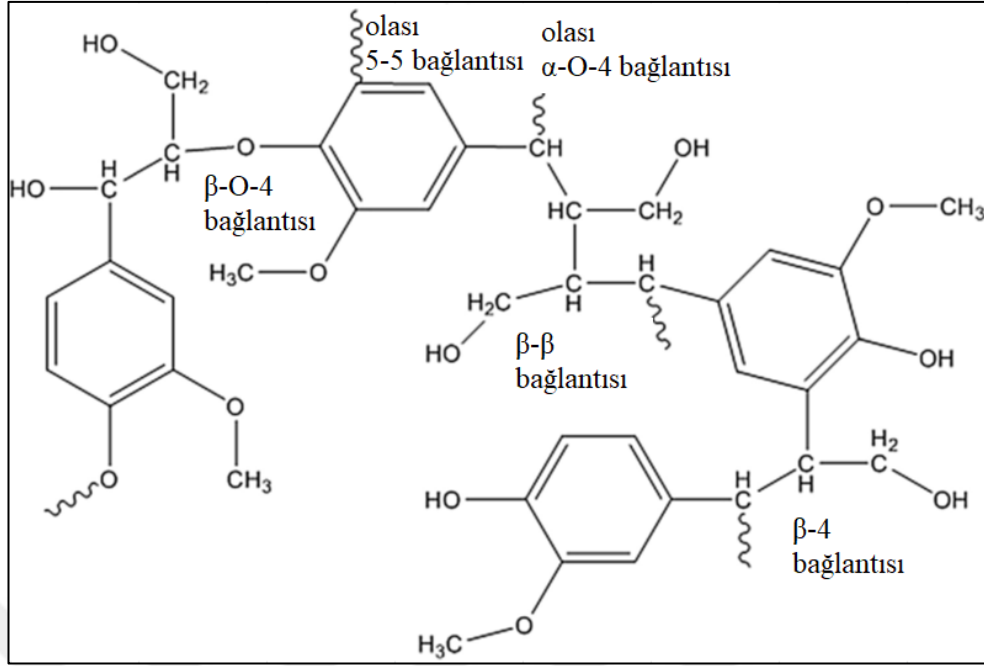
Şekil 1.2. C₉ monomerlerinin örnekleri: p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol [4]

Monomerik bileşimine dayanarak, en nihayetinde ortaya çıkan lignin üç tipe ayrılmaktadır: (1) ağırlıklı olarak koniferil alkol içeren lignin guaiacyl (G) lignin olarak adlandırılır ve çoğunlukla gymnospermlerde bulunur; (2) sinapil alkolden oluşan lignin, sringil lignin olarak adlandırılır (S) ve G ve S karışımları anjiyosperm ligninde bulunur; (3) p-kumararil alkol içeren lignin, p-hidroksifenil (H) lignindir. Her üç tip monomer de genellikle çimenlerde bulunur. Ligninin kompleks yapısı ve değişik yapıdaki bağların oluşumu bu monomerlerin fenoksi radikallerinin değişik şekillerde eşleşmesiyle meydana gelir. Lignin interunit bağlantılara yol açan radikallerin rezonans stabilizasyonu Şekil 1.3’de verilmiştir. Bu radikallerin birbiriyle eşleşmesinden oluşan dimerler ve aralarındaki bağlar Şekil 1.4’de de görülmektedir. Oluşan bu dimerler tekrar oksitlenerek radikalleri oluşturur ve radikaller monomerlerle eşleştiğinde daha büyük bir molekül meydana getirirler. Bu proses devam edip kompleks lignin yapısını oluşturur.



Şekil 1.3. Lignin interunit bağlantılara yol açan radikallerin rezonans stabilizasyonu [4]

Hücrenin önemli bir parçası olan lignin, hücre duvarına sertlik kazandırarak bitkiyi destekler. Hücre duvarı, bitkiyi doğal çevresel strese karşı korumaktadır. Lignin bitkiye yalnızca sertlik sağlamakla kalmaz, aynı zamanda heteropolisakkaritlerle birlikte, rüzgâr ve kardan gelen dinamik yüklere karşı gerekli olan esnekliği sağlar. Mekanik desteğe ek olarak, lignin, polisakkarit ağını dış organizmalara karşı dirençli hale getirmek için modifiye eder. Lignin, karbonhidrat yapısını kaplayan mikrobik ve fungal saldırıdan odunsu dokuyu korumaya yardımcı olur ve hidroliz için enzimlerin daha az erişilebilir olmasını sağlar.



Şekil 1.4. Lignin interunit bağlantı örnekleri [4]

Elde edildiği kaynak, ekstraksiyon yöntemleri ve uygulanan ikincil işlemler, ligninin fiziksel ve mekanik özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Lignin çeşitli odunlama yöntemleri kullanılarak odun, kâğıt hamuru ve kâğıt, şeker kamışı küspesi ve tahıl çubukları gibi çeşitli kaynaklardan elde edilebilir. Ağırlık bakımından en yüksek lignin içeriği %30-40 ile gymnosperms ve anjiyospermlerden elde edilen odunsu bitkilerdedir; diğer kaynaklarda ise yalnızca %3-25 civarındadır. Lignin, kâğıt hamuru ve kâğıt sektöründe yüksek miktarlarda atık olarak üretilmektedir. Lignin içeriğinin %15'ten az olduğu tahmin edilen kentsel ve kırsal alanlarda çimen, dal, yaprak ve katı atıktan çok miktarda lignin elde edilmektedir.

Bugün yaklaşık 50 milyon ton lignin, kâğıt hamuru ve kâğıt sektörü tarafından üretilmekte, ancak bunun sadece %2'si yanma ve enerji üretimi dışındaki uygulamalar için kullanılmaktadır. Ligninin yapısı, heterojenliği ve delignasyon için gerekli olan endüstriyel işlem maliyetleri, kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle kimyasal reaktivitesini ve düzgünlüğünü arttırmak, lignin türevli polimerlerin kırılabilirliğini azaltmak, organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmak ve ligninin işleme kolaylığını geliştirmek için farklı modifikasyonlar yapılmaktadır. Katkı maddeleri, reçineler ve kaplama malzemelerinin üretiminde de lignin büyük bir potansiyele sahiptir. Bu yenilenebilir aromatik polimer, sentetik polimerler ve aromatik

kimyasallar ile değiştirilebilir. Ligninin yüksek antioksidan kapasitesi ve polimer geliştirmedeki uygulamaları deneysel olarak kanıtlanmıştır. Lignin üzerine yapılan araştırmaların bulguları, lignin depolimerizasyonunun değerli kimyasalların üretimi için büyük ölçekli bir kaynak olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Lignin ayrıca kompozit malzemelerin üretiminde kullanılma potansiyeline de sahiptir. El Mansouri ve arkadaşları (2007) Lignin bazlı yapıştırıcılar ile yapılan dış mekân yonga levhaların uluslararası standartların gereksinimlerini başarıyla karşıladığını göstermiştir [4].

1.3. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazlar

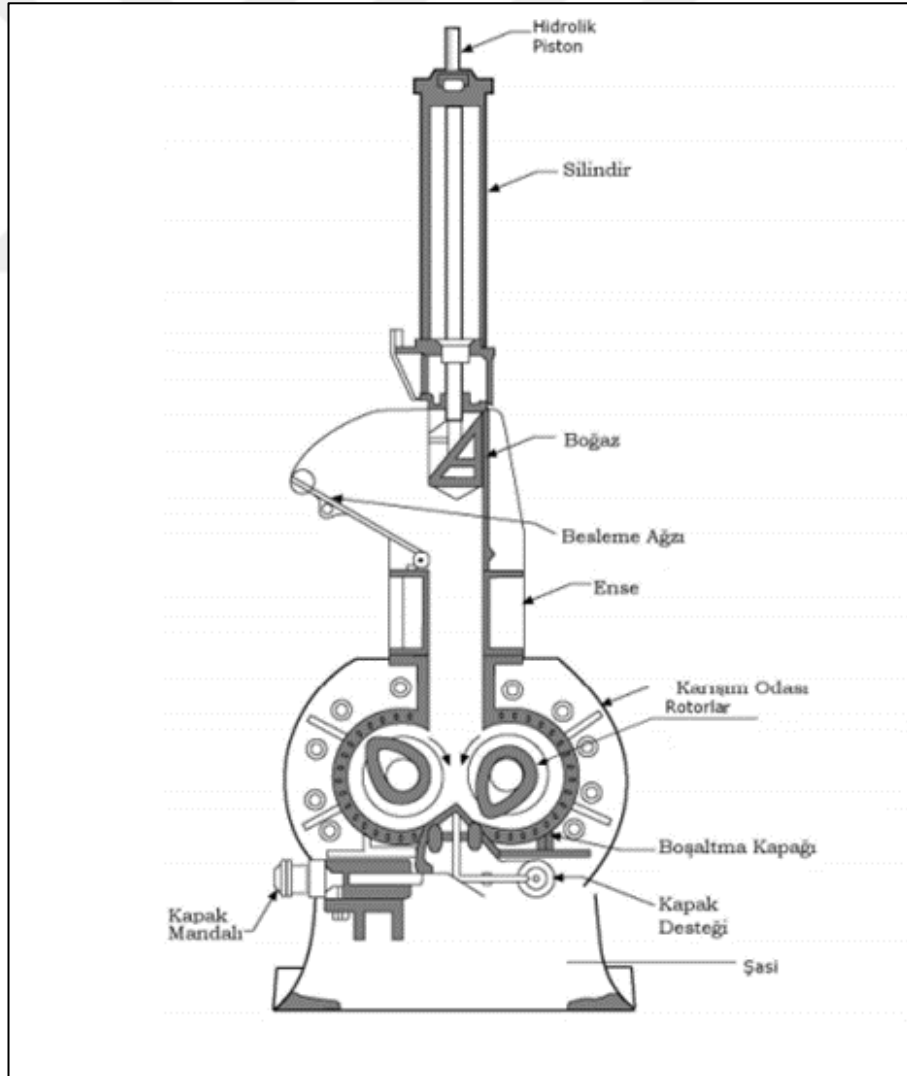
1.3.1. Numune hazırlama-dahili karıştırıcı (banbury)

Kauçuk endüstrisinde karıştırma, sonraki her adımın bağlı olduğu temel adımdır ve kauçuk işlemenin en kritik bileşenidir. Karıştırmanın amacı, son ürün için gerekli özellikleri elde etmek üzere tasarlanmış bir hamur formülü bileşenlerini birbiri içinde dağıtmak ve vulkanizasyon işlemine hazırlamaktır. Karıştırma sırasında uygulanan sıcaklık ve basınç koşulları, karıştırma süresi ve seçilen ekipman, karıştırma kalitesi üzerinde son derece etkilidir. Kısmen esnek doğası ve çok yüksek viskozitesi nedeniyle kauçuklar, ancak açık mil ve dahili karıştırıcılar gibi güçlü ve sağlam ekipmanlarda karıştırılabilirler [6].

Banbury, kapalı bir haznede farklı hızlarda ve farklı yönlerde dönen iki motordan beslenen tanjantsal yapıda iki veya bazen dört rotordan oluşmaktadır. Çabuk ve iyi bir karışımın elde edilmesi için rotor kanatçıklarıyla ezme işlemi de yapılır. Karıştırma sırasında Banbury sıcaklığı mutlaka kontrol altında tutulmalıdır. Bu kontrol, gövde başta olmak üzere ekipmanın farklı bölgelerinde yer alan soğutma kanalları ile yapılır. Hamur bileşenlerinin birbiri içinde homojen karışması sağlandıktan sonra hamur Banbury'den alınarak açık mile verilir; burada soğuması ve levha haline getirilmesi sağlanır. Birbirinden farklı devirlerde dönen iki veya dört kanatlı rotorlarla donatılmış karıştırıcıların yanı sıra aynı devirle dönen ve birbiri içine girerek malzemeyi ezen rotorlarla çalışan tipte karıştırıcılar da vardır. Bu sistemde aynı devirde dönmelerine karşın, rotor çapları farklı oldukları için kendi aralarında sürtünme (friksiyon) oluşturularak daha yüksek karışma verimi verirler [7].

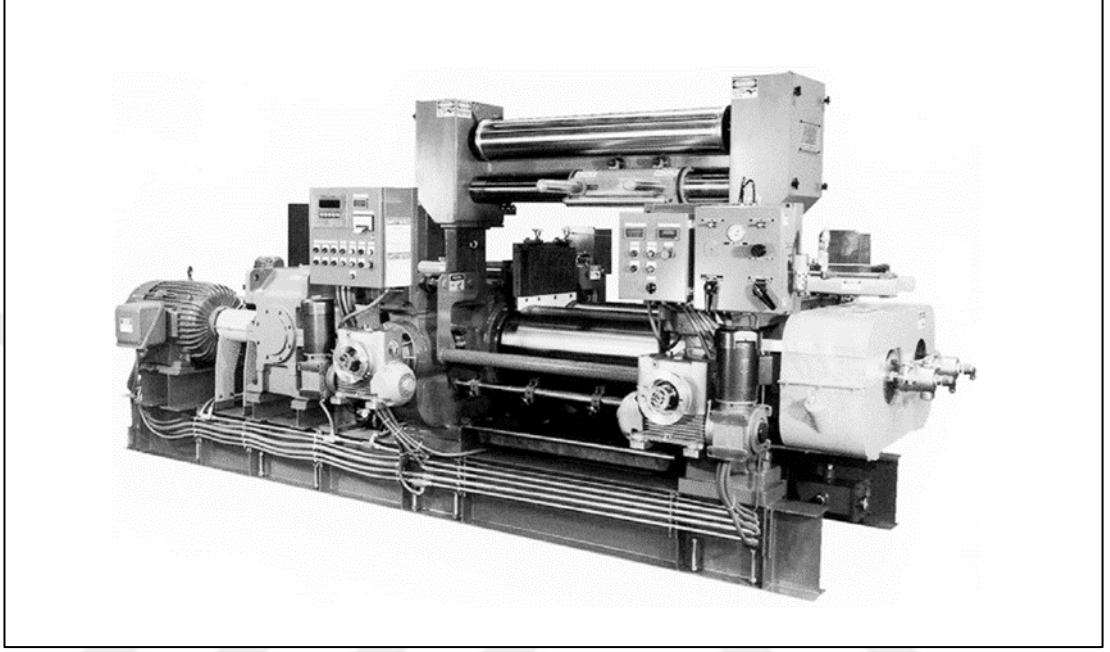
1.3.2. Numune hazırlama-açık mil

Kauçuk teknolojisinde en çok kullanılan ekipman, küçük miktarlarda kauçuk hamuru hazırlamak için kullanılan iki silindirli laboratuvar tipi açık mildir. Açık mil, sıcaklığı kontrol etmek için buhar ve su ile kaplanabilen iki yatay, paralel, ağır metal merdaneden oluşmaktadır. Arka silindir genellikle ön silindirden daha yüksek bir hızda döner. Bu fark kesme kuvvetlerini artırır. Dönme hızındaki fark friksiyon oranı olarak adlandırılır. Friksiyon oranı genellikle 1,25:1 olarak ayarlanır. Kauçuk genellikle ön silindirin etrafında bir "bant" oluşturur. Açık karıştırıcılarda arka silindir sabitken, ön silindir aradaki mesafenin ayarlanabilmesi için hareketlidir. Milde karıştırma, kauçuk endüstrisinin başlangıcına kadar uzanan en eski kauçuk karıştırma yöntemidir.



Şekil 1.5. Dahili karıştırıcının (Banbury) şematik gösterimi [6]

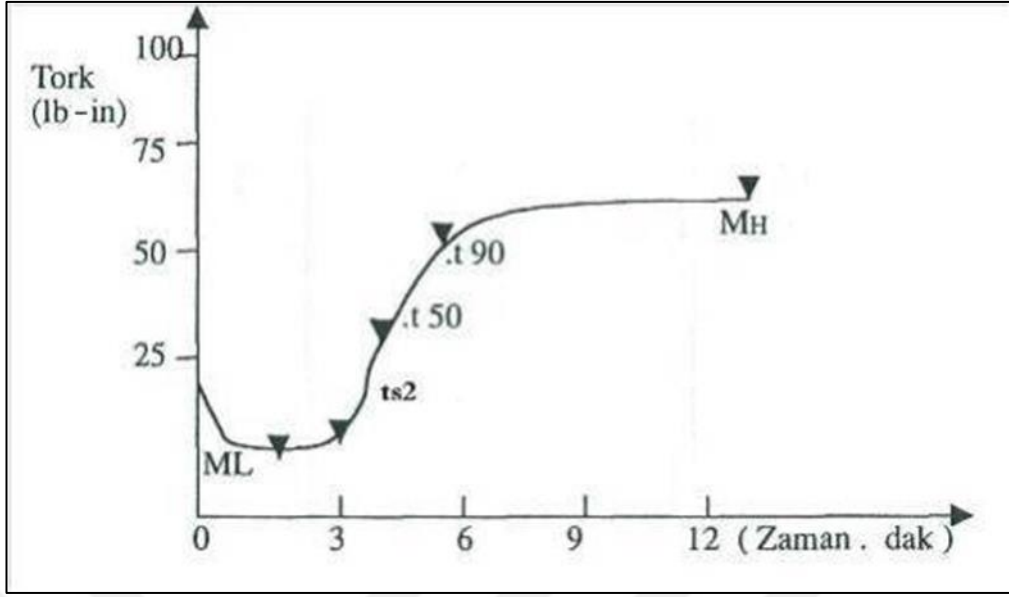
Açık mil, karışım hazırlama amacının dışında mastikasyon, havalandırma, karışım ısıtma-soğutma, pişirici veya hızlandırıcı ilavesi ve kapalı karıştırıcı sonrası nihai formasyon için de kullanılır [7]. Kauçuk işlemede kullanılan dahili karıştırıcı ve açık mil şematik olarak Şekil 1.5 ve 1.6'da görülmektedir.



Şekil 1.6. Açık mil [8]

1.3.3. Karakterizasyon – hareketli kalıp reometresi

Hareketli kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR), kauçuk hamurunun vulkanizasyon özelliklerini analiz etmek için kullanılan bir test ekipmanıdır. Sabit üst kalıp ve hareketli alt kalıp arasına yerleştirilen kauçuk hamuru önce ısıtılır, daha sonra sabit sıcaklıkta sabit bir deformasyona maruz bırakılır. Bu deformasyon miktarının sabit tutulabilmesi için, zamanla örneğe uygulanan tork değeri takip edilir. Reometre, pişmeyle birlikte çaprazbağ miktarındaki artışın sonucu olarak torktaki (dönme momenti) artışı zamanın bir fonksiyonu olarak verir. Tipik bir rheometre eğrisi Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.7. Tipik bir reometre eğrisi [8]

Reometre eğrisinde ML olarak belirtilen minimum tork, hamurun viskozitesi ile ilgilidir. Zamanla kauçuk hamuru pişmeye başlar ve çaprazbağ yoğunluğunun artmasına bağlı olarak tork yükselir. t_{s2} , hamurun pişirme makinesine girmeden önceki tüm aşamalarda pişirme sıcaklığında çalışabileceğimiz en son süredir. Bu süre aşıldığı takdirde malzeme erkenden pişer. Bu noktadan sonra sertleşme başlar ve malzemeye şekil verilemez. Bir süre sonra tork genellikle maksimum değere ulaşır ve pişme eğrisinde bir düzlük (plato) oluşur. Bu noktada, bu koşullarda oluşabilecek çaprazbağların tamamı oluşmuş, yani pişme tamamlanmıştır. Test yeterli süre devam ederse, eğride bir düşüş meydana gelir. Bunun sebebi, çaprazbağların kırılmasından dolayı meydana gelen modüldeki düşümedir. Reometre eğrisinde düşme eğilimi gösteren bu tür davranışa "reversiyon" denir. Bazen tork, ölçüm süresince sürekli artan bir eğilim gösterir. Bu durum "marching cure" olarak adlandırılır ve genellikle karışımın başlangıçta polisülfidik bağ yoğunluğunun yüksek olduğunun, belli bir pişme süresi sonrasında bu bağların kırılarak mono ve disülfidik yeni çaprazbağların oluşarak bağ yoğunluğunun ve böylelikle modülün arttığının belirtisidir [10]. t_{90} değeri, hamurun optimum pişme süresinin belirtir. Çaprazbağlanmanın %90'ının gerçekleştiği süredir.

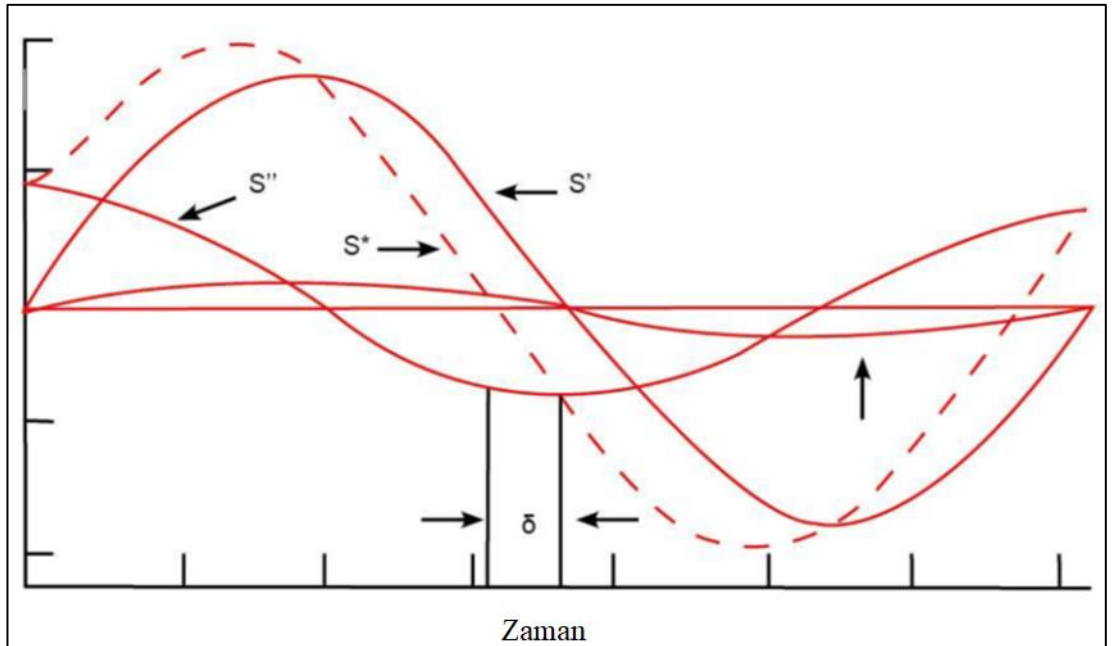
1.3.4. Kauçuk proses analizörü (rubber process analyzer, RPA)

Kauçuk Proses Analizörü (RPA), polimerlerin ve kauçuk bileşiklerinin pişme öncesi, pişme anı ve pişme sonrası için reolojik ve dinamik-mekanik özelliklerini ölçmek için

tasarlanmış, gelişmiş bir test ekipmanıdır. RPA dinamik, mekanik, reolojik özellikleri ve kauçukların ağ yapısını karakterize etmek için kullanılır. Ayrıca farklı kauçukların harmanlanması sırasındaki uyumluluğu, nano dolguların polimer matrislerindeki dağılımı ve dolgu maddeleri ile kauçuklar arasındaki etkileşimin belirlenmesi RPA'nın önemli uygulama alanlarındandır [11].

RPA, yalıtımlı bir kalıp içinde basınç eşliğinde bulunan çığ hamur örneğine sinüsoidal bir gerinim uygulayarak anlık dinamik tork değerini ölçer. Motor alt kalıba salınım gerinimi uygular. Kalıp boşluğunun iç basıncı, kalıp ve numune arasında kayma olmamasını ve böylelikle salınımın numuneye tam olarak uygulanabilmesini sağlar. Gerinim, bir sinüs dalgası olarak uygulanır. Numune, aynı tork değerini üst kalıba uygularken, düşük bir gerinim oluşturur. Bu gerinim, tork için kalibre edilmiş bir dönüştürücü (transducer) ile ölçülür. Gerinimin uygulandığı her adımda örnek elastik enerji depolar ve gevşemeyle birlikte viskoz enerji kaybeder. Gevşemenin etkisiyle, tork sinüs dalgası tepkisi, gerinim dalgasından önce meydana gelmektedir. İki sinüs dalgası arasındaki açı farkı δ , genellikle $\tan \delta$ büyüklüğü ile değerlendirilir.

Şekil 1.8, kauçuk test numunesine uygulanan sinüsoidal gerinimi göstermektedir. Burada S' elastik tork, S'' viskoz tork, S^* kompleks tork δ ise S^* ve gerinim arasındaki faz açısıdır.



Şekil 1.8. Uygulanan sinüsoidal gerinim ve buna bağlı oluşan gerilme tepkisi [12]

RPA'nın gerinim ve tork değerleri ve numune geometrisi kullanılarak çeşitli parametreler hesaplanabilir. Numunedeki gerinim, salınım açısı ve bikonik kalıpların açısı ile verilir:

$$\gamma = \theta/\varphi \quad (1.1)$$

Burada θ salınım açısı genliği, φ ise bikonik kalıp açısı (kalıbın her iki yarısı toplamı) = $6,7^\circ$ (0,117 radyan)'dır.

Örneğin kayma gerilimi aşığıdaki denklem ile hesaplanır:

$$\tau = S/(2/3 \cdot \pi \cdot r^3) \quad (1.2)$$

Burada τ kayma gerilimi, r ise yarıçapdır (20,625 mm).

Bu denklem geneldir ve gerilme ve tork arasındaki kompleks viskoleastik ilişkiyi tanımlamak için kullanılabilir. Kalıp bikonik olmasına rağmen, gerilme yarıçapın küpü ile kuvvetli bir şekilde artar. Bu nedenle en yüksek gerilme kalıpların dış kenarındadır. Kenardaki contalarla temas, numune gerilmesini yüksek oranda etkiler. Kenarların sürekli temiz tutulması, contaların bakımı ve sıklıkla değiştirilmesi önemlidir.

Örneğe uygulanan gerinim;

$$\gamma_t = \gamma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada γ_t t zamanındaki gerinim, γ_0 uygulanan gerinim dalgasının genliği ve ω açısal frekansıdır (rad/sn).

Açısal frekans salınım frekansı ile ilgilidir:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (1.4)$$

Uygulanan gerinimin hızı kayma hızıdır:

$$y = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot y \quad (1.5)$$

y ile gösterilen kayma hızı olup birimi 1/sn'dir.

Tork:

$$S_t = S^* \cdot \sin(\omega \cdot t - \delta) \quad (1.6)$$

S_t = t anındaki tork, S^* = karmaşık tork genliği, δ = tork ve gerinim arasındaki faz açısı. Tork cevabını elastik cevap ve viskoz cevap olmak üzere iki ayrı cevap olarak ele almak mümkündür;

$$S' = S^* \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (1.7)$$

$$S'' = S^* \cdot \sin(\omega \cdot t - \pi/2) = S^* \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (1.8)$$

Elastik ve viskoz tork aşağıda gösterilen vektör diyagramı ile ilgilidir. Modül ve δ arasındaki ilişkinin;

$$\tan \delta = S''/S' \quad (1.9)$$

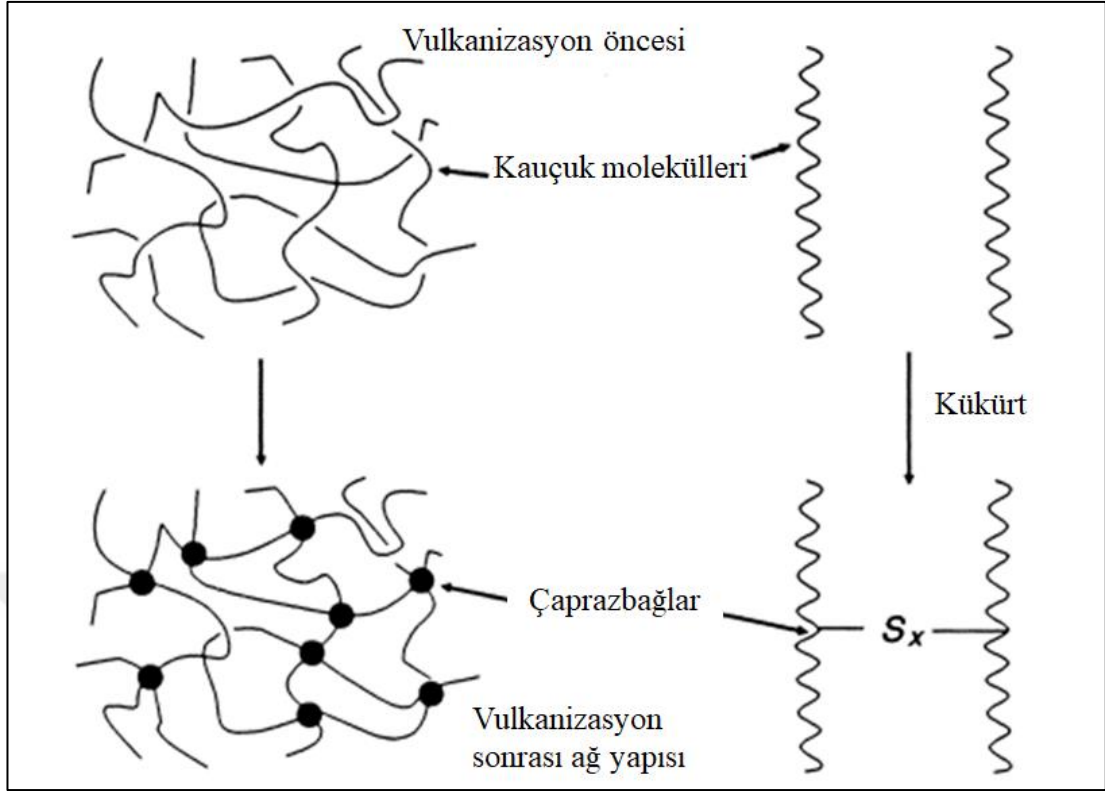
şeklinde olduğu görülmüştür. Faz açısı, gerilme ve uygulanan sinüzoidal gerinim arasındaki açısal fark (veya gecikme)'tır [12].

1.4. Vulkanizasyon ve Vulkanizasyon Kinetiği

1.4.1. Vulkanizasyon

Vulkanize edilmemiş kauçuğun mekanik dayanımı iyi değildir; büyük bir deformasyon uygulandığında şeklini korumaz ve çok yapışkan, sakıza benzer bir yapıya sahiptir. Vulkanizasyon sonrasında ise, bu malzemeler elastikiyet, yani mekanik bir deformasyonun uygulanması sonrasında, yaklaşık olarak orijinal haline geri gelme kabiliyeti kazanırlar. Vulkanizasyon işleminin şematik gösterimi şekil 1.9'da verilmiştir.

Kauçuklara uygulanan vulkanizasyon, geri çekilme kuvvetini arttıran ve deforme edici kuvvetin kaldırılmasından sonra kalan kalıcı deformasyon miktarını azaltan bir işlem olarak tanımlanabilir. Genellikle çaprazbağlanmış bir moleküler ağıın oluşmasıyla sonuçlanır. Düşük oranda oluşan çaprazbağlar malzemenin elastikiyetini arttırırken, plastikliğini azaltır.



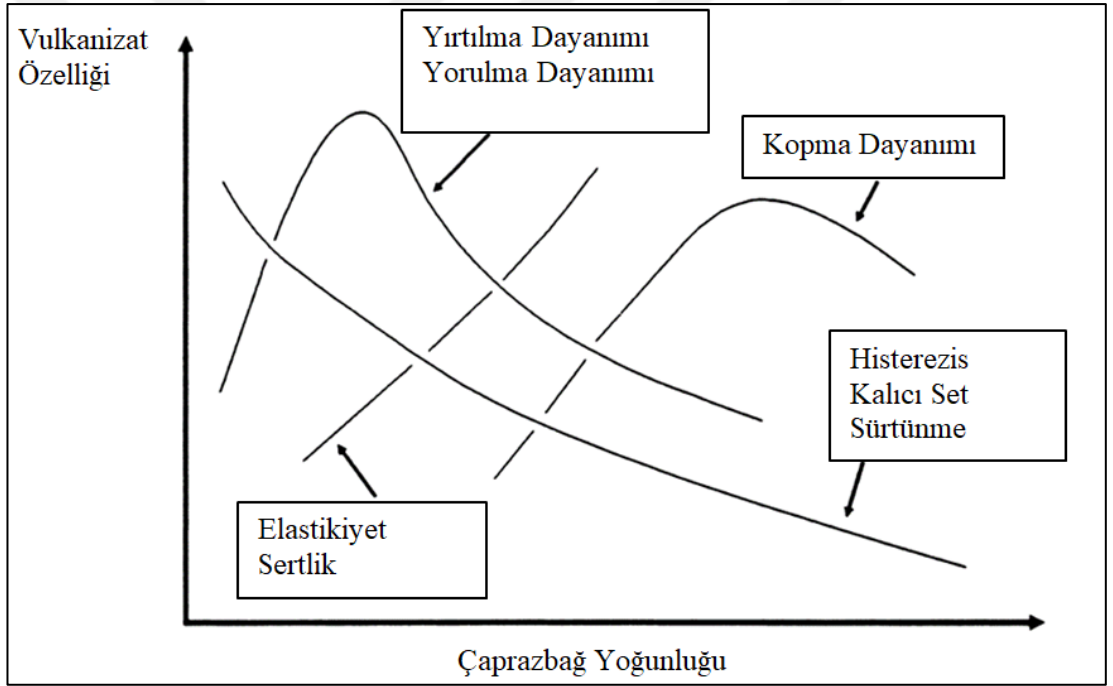
Şekil 1.9. Vulkanizasyon sonucu ağ oluşumu [13]

Kauçuk elastikiyet teorisi, bir deformasyona direnen geri çekilme kuvveti, birim elastomer hacmi başına ağ destekleyici polimer zincirleri sayısı ile orantılı olduğunu söyler. Destekleyici polimer zinciri, ağ bağlantı noktaları arasındaki doğrusal polimer moleküler parçadır. Destek zincirlerinin sayısı, bağlantı noktaları veya çaprazbağ sayısındaki artış ile birlikte artmaktadır. Vulkanize edilmemiş doğrusal bir polimerde, sadece molekül zinciri dolaşımını birleşim yeri teşkil etmektedir. Vulkanizasyon, polimer zincirleri arasında çaprazbağların eklenmesiyle, kimyasal olarak bağlantı noktalarının oluştuğu bir prosestir. Bir çaprazbağ, kısa bir zincirde kükürt atomları grubu, tek bir kükürt atomu, karbon-karbon bağı, çok değerlikli organik radikal, iyonik küme veya çok değerlikli metal iyonu olabilir. İşlem genellikle kauçuğun vulkanize edici ajanlar ile karıştırılarak basınç altındaki bir kalıpta ısıtılmasıyla gerçekleştirilir.

Uzun polimer zincirlerinin bağlantı noktalarından birbirleriyle çaprazbağlanmaları, polimeri moleküler düzeyde etkiler. Zincirlerinin birbiriyle çaprazbağlanmaları, bir ağ yapısının oluşumuna neden olur ve böylelikle çaprazbağlanmış kauçuk çözücüde çözünmez hale gelir. Karıştırıcıda, ekstrüderde veya değirmende şekillendirilemez. Akmasını gerektiren herhangi bir yolla işlenemez.

Vulkanizasyonla birlikte, statik ve dinamik modülde artış meydana gelir, fakat statik modüldeki artış dinamik modüldeki artıştan daha yüksektir. Dinamik modül, viskoz ve elastik davranışın bir bileşimidir. Statik modül ise, reolojik davranışın sadece elastik bileşeninin bir ölçüsüdür.

Histerezis, depolanmayan (veya elastik ağ tarafından taşınan) deformasyon enerjisinin bir ölçüsüdür, ancak ısıya dönüşür. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi, histerezis, artan çaprazbağ yoğunluğu ile azalmaktadır. Yırtılma ve yorulma dayanımı ile tokluk gibi özellikler, düşük miktarda çapraz bağlanma ile artarken, çapraz bağ yoğunluğu arttıkça azalmaktadır. Çaprazbağ, kopma dayanımını belli bir maksimum değere kadar olumlu etkiler [13].



Şekil 1.10. Vulkanizat özelliklerinin çapraz bağ yoğunluğuyla değişimi [13]

Vulkanizasyon başlıca kükürt ile gerçekleştirilmektedir. Diğer vulkanizasyon türleri peroksit vulkanizasyonu, dinamik vulkanizasyon, metal oksit vulkanizasyonu, reçine vulkanizasyonu ve radyasyon ile vulkanizasyondur.

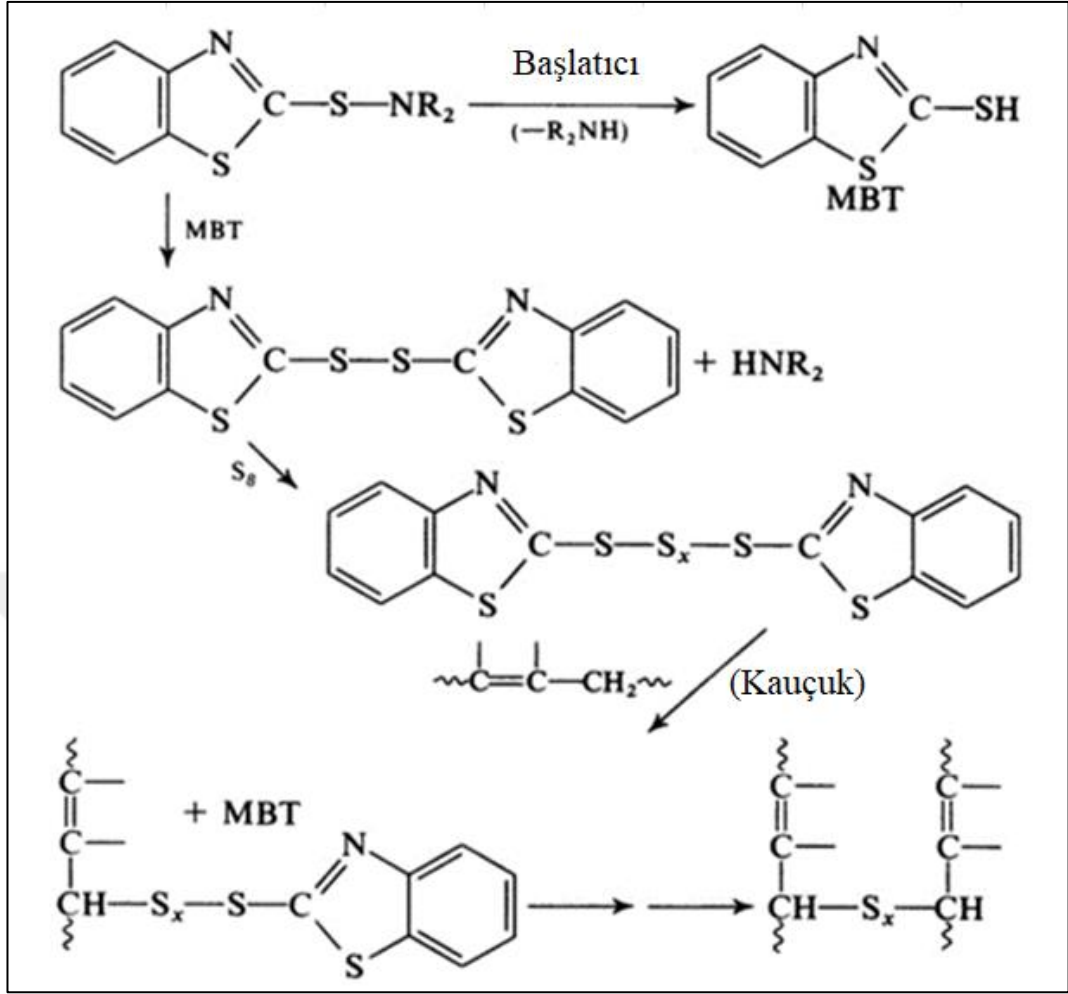
Çaprazbağ oluşumunda, kükürt radikalleri allilik ve benzil hidrojenlerine tutunmaktadır. Allilik ve benzil hidrojenlerin bozunma enerjileri birbirine yakındır. Bu nedenle her ikisinin varlığı çaprazbağ oluşumunu meydana getirmektedir. Kükürt, allilik hidrojen ve benzil hidrojenlerinin bağ bozunma enerjileri sırasıyla 54, 77 ve

77,5 kcal/mol'dür. Daha düşük bağ enerjisi, daha kolay termal bozunma anlamına gelmektedir. Bu nedenle, kükürt radikallerinin kauçuk molekülündeki allilik hidrojenler ile reaksiyona girmesi, yapıdaki diğer hidrojenler ile reaksiyona girmesinden daha kolaydır. Kükürtün, vulkanizasyon reaksiyonunda farklı şekillerde bağlanabilmesi mümkündür. Çaprazbağ, monosülfidik, disülfidik veya polisülfidik kükürt bağları şeklinde oluşabilir. Diğer yandan zincir, çaprazbağ oluşturmadan da sonlandırılabilir. Halkalı monosülfidik veya disülfidik bağ olarak da polimer zincirine tekrardan bağlanabilir. Hızlandırıcı kullanılmayan kükürtlü vulkanizasyonda, her bir çaprazbağ başına 40 ile 50 arasında kükürt atomu düştüğü düşünülmektedir. Fakat geleneksel hızlandırıcılı kükürt vulkanizasyonunda bu oran 10 ile 15'e, hatta etkin vulkanizasyon sistemi için 4 ile 5'e kadar düşürülebilmektedir [14].

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu için genel olarak reaksiyon mekanizması şu şekilde önerilmektedir [13]: Hızlandırıcı, Ac-Sx-Ac yapısının monomerik polisülfidlerini vermek üzere kükürt ile tepkimeye girer; burada Ac, hızlandırıcıdan türetilmiş bir organik radikaldir (örneğin benzotiazil-). Monomerik polisülfidler, polimerik polisülfidler, örneğin kauçuk-Sx-Ac oluşturmak için kauçuk ile etkileşime girer. Bu reaksiyon sırasında, eğer hızlandırıcı bir benzotiazol türevi ise ve elastomer doğal kauçuk ise, 2-merkaptobenzotiyazol (MBT) oluşur. (SBR'de MBT muhtemelen tiyoeter kauçuğu-S-Ac gibi elastomer moleküler zincire bağlı hale gelir.) MBT'nin kendisi doğal kauçuğun hızlandırıcısı olduğunda, önce ortadan kalkar, daha sonra BT-S-Sx-S-S-BT ve kauçuk-Sx-Ac oluşumu ile yeniden düzenlenir. Son olarak, kauçuk polisülfitleri kauçuk-Sx-kauçuk şeklinde çaprazbağlar oluşturmak üzere doğrudan veya bir ara madde yoluyla reaksiyona girer (Şekil 1.11).

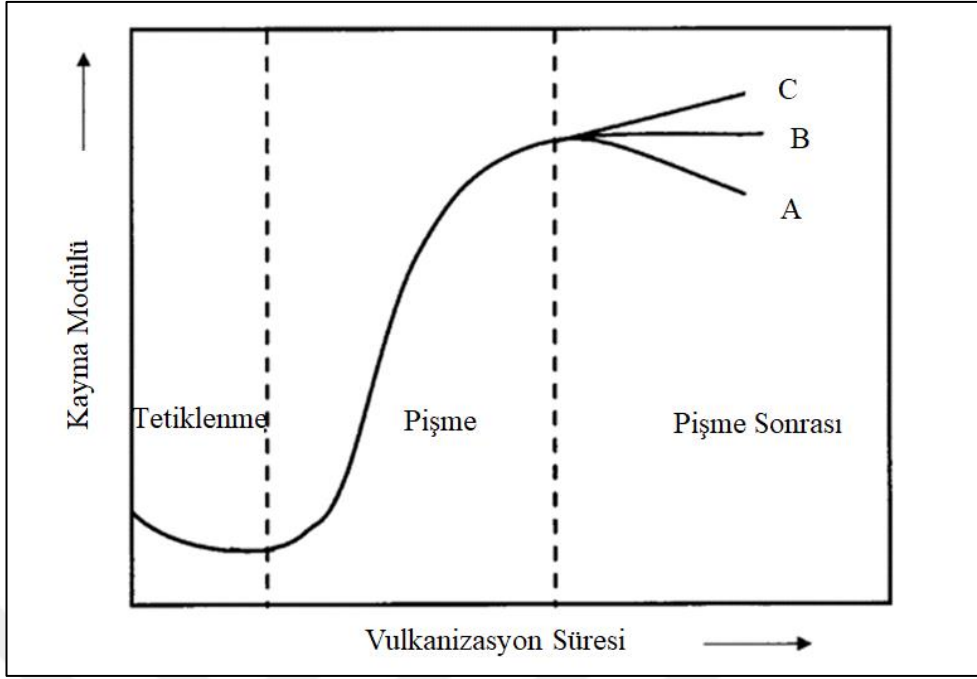
1.4.2. Vulkanizasyon kinetiği

Vulkanizasyon prosesinin kinetiğini incelemek, reaksiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılmasında ve kauçuk formülasyonunda kullanılan yardımcı ürünlerin reaksiyon mekanizmasına ne şekilde etki ettiğinin anlaşılmasında katkıda bulunmaktadır. Ayrıca proses koşullarının ve ürünün fiziksel ve mekanik özelliklerinin mekanizma ile ilişkisinin aydınlanmasında yardımcı olmaktadır.



Şekil 1.11. Vulkanizasyon reaksiyonu şeması [13]

Vulkanizasyon kinetiğini karakterize etmek için genellikle çaprazbağ oluşumu, yani pişme eğrisi incelenir. Genellikle MDR kullanılarak elde edilen pişme eğrisinin tipik bir şeması Şekil 1.12’de gösterilmektedir. Pişme eğrisi üç ana bölgeden oluşmaktadır: Birinci bölge ön pişmenin başladığı zaman (scorch) veya tetiklenme (induction) bölgesidir. Bu evrede hızlandırıcı reaksiyonlarının büyük kısmı gerçekleşmektedir. İkinci bölge, çaprazbağlanmanın gerçekleştiği ve çaprazbağlanmış ağ yapısının oluştuğu vulkanizasyon reaksiyonuyla ilişkilidir. MDR eğrisinin üçüncü ve son bölgesi, modülün spesifik vulkanizasyon sistemine bağlı olarak artabileceği, azalabileceği veya sabit kaldığı pişme sonrası bölgedir. Modülde bir artış (marching cure), tipik olarak neopren kauçuk tarafından sergilenen bir pişme örneğidir; modülde bir azalma, doğal kauçuk sistemlerinde çok yaygın olan reversiyondur ve son olarak pişme, stiren-bütadien sistemlerinin bir özelliği olan sabit bir denge modülüyle sonuçlanabilir [15].



Şekil 1.12. Tipik bir vulkanizasyon eğrisinin üç bölgesi [15]

Vulkanizasyon davranışını kinetik açıdan incelemek üzere birçok model geliştirilmiştir. Genel olarak, bu modeller,

1. Mekanistik kinetik modeller,
2. Fenomenolojik veya ampirik modeller,

olmak üzere iki kategoriye ayrılır. Mekanistik modeller, pişme işlemi sırasında ortaya çıkan kimyasal reaksiyonları modelleme ve tanımlama girişiminde bulunurlar; yani, vulkanizasyon reaksiyonu dengesi içerisindeki kimyasal türlerin ve miktarlarının değişimini matematiksel eşitlikler halinde ifade ederek, reaksiyon hızının sıcaklık ve süre ile ilişkilendirmeye çalışırlar. Kauçuklar için genel vulkanizasyon reçeteleri karmaşık sistemlere dayanmaktadır. Vulkanizasyon sürecinde yer alan kimyasal reaksiyonlar ile ilgili çok az bilgi mevcuttur ve bu durum karmaşık vulkanizasyon sistemleri içeren kauçukların karakterizasyonu için mekanik modellerin kullanılmasına yönelik bir engel teşkil etmektedir.

Ampirik modellerde ise, deneysel yöntemlerle elde edilen veriler kullanılarak eğri uydurma yöntemi aracılığı ile verilere uyan regresyon modelleri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Regresyon modellerine ait parametreler doğrusal olmayan prosedürler uygulanarak tahmin edilir. Bu tür modellerde, sistemin kimyasal detayları göz ardı

edilir ve genellikle kimyasal kinetik ifadelerle benzeyen fakat sınırlı geçerliliğe sahip olan yaklaşımlar kullanılır.

Kükürt vulkanizasyonunun modellenmesi için kullanılan bir takım ampirik modeller Tablo 1.1'de verilmiştir. Tüm bu modellerde pişme derecesi α vulkanizasyon başlangıcında sıfırda iken, pişmenin yeterince uzun bir süre devam etmesi halinde monoton olarak 1'e kadar artar [16].

Tablo 1.1. Vulkanizasyon kinetiği için ampirik kinetik modeller [17]

Model	Çözüm karakteristikleri	Referans
$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, n \geq 1$	$\alpha = 1 - e^{-kt} (n = 1);$ $\alpha = 1 - \frac{1}{[1 + kt(n-1)]^{1/(n-1)}}, (n > 1)$	n'inci derece kinetik model
$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-(n+1)} \alpha^2, n \geq 1$	$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n}$	Isayev ve Deng (1988)
$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m (1 - \alpha)^n$ $n \geq 1, m < 1$	$t = k \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\alpha^m (1 - \alpha)^n}$	Piloyan (1966)
$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n$ $n \geq 1, m < 1$	$t = k \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n}$	Kamal ve Ryan (1980)

* α =Pişme derecesi, = $V_u/V_{u_{max}}$

n'inci derece vulkanizasyon kinetiği yaklaşımı olan Isayev and Deng modeli, vulkanizasyon için en yaygın kinetik modeldir ve Denklem 1 ile verilmiştir. Bu yaklaşımda, toplam vulkanizasyon reaksiyon hızı, izotermal reaksiyon sıcaklığı ve vulkanizasyon eğrisinin pişme bölgesindeki (minimum ve maksimum tork aralığında) anlık vulkanizasyon zamanı ile ilişkilendirilir [17],

$$\alpha = [k(t-t_0)^n] / [1 + k(t-t_0)^n] \quad (1.10)$$

burada, α =pişme derecesi, k =reaksiyon hızı sabiti (dk^{-1}), t =anlık zaman (dk), n =reaksiyon derecesi ve t_0 =indüksiyon süresi (dk)'dır. Bu modelde, vulkanizasyon hızının reaksiyonun başında maksimum olduğu varsayılmaktadır [18]. Çeşitli reaksiyon sıcaklıkları için hesaplanan k değerleri, Arrhenius denklemi ile reaksiyonun aktivasyon enerjisini (E_a) belirlemek için kullanılır. Reaksiyon derecesi vulkanizasyon sıcaklığına bağlı değildir; sadece bileşik formülasyona göre değişir.

1.5. Vulkanize Edilmiş Kauçukta Çaprazbağ Yoğunluğunun Belirlenmesi

Elastomerler genellikle rastgele bir şekilde çaprazbağlanır ve belirli mekanik özelliklerin karıştırılması ile modifikasyonun başlıca etkilerini tanımlamak zordur. Lastik esnekliğin klasik kinetik teorisi Wall, Flory, James ve Guth tarafından geliştirilmiştir. Bir çaprazbağlanmış kauçuğun yüksek elastikiyetini, uzun esnek moleküler zincirlerin konformasyonel entropisine yormuşlardır. Teori, aşağıdaki ilişkiyi öngörür:

$$\sigma = A\Phi \text{ ve } KT (\lambda^2 - \lambda^{-1}) \quad (1.11)$$

burada σ gerçek gerilme, gerilme durumunda ölçülen birim alan başına kuvvet, ve birim hacim başına etkin plastik zincir sayısı, K Boltzman sabiti, T mutlak sıcaklık ve λ uzatma oranıdır; $A\Phi$, dikkate alınan modele bağlı olan bir ön faktördür.

Zang ve arkadaşları doğal ve SBR kauçuklarının esnekliğini, sabit gerilme hızında basit uzatma üzerinde incelemişlerdir. Gerçek gerilimi, moleküler teori tarafından önerildiği gibi, $\lambda^2 - \lambda^{-1}$ 'in bir fonksiyonu olarak çizmişlerdir. Orijinden geçmeyen bir dizi düz eğri elde etmişlerdir.

Elastomerlerde çaprazbağlanma (lastik gibi), elastik modülde ve sertlikte belirgin bir artışa, kopmada uzama ve kalıcı setde ise genellikle azalmaya neden olmaktadır. Çaprazbağların doğası, fiziksel özelliklerin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır. Başka bir deyişle, çaprazbağlanma yoğunluğu bir vulkanizatın fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde son derece önemli bir faktördür [19].

Vulkanize edilmiş kauçuğun çaprazbağ yoğunluğu, uygun çözücüde şişen vulkanizatların kinetiğinden saptanabilir. Çaprazbağlanmış bir polimer iyi bir çözücüye yerleştirildiğinde, tamamen çözünmek yerine çözücünün bir kısmını emer ve daha sonra şişer. Şişmiş olan jel bir çözelti olarak karakterize edilebilir, ancak viskoz bir çözücülerden ziyade elastik bir çözücüdür. Şişmenin derecesi, iki güç arasındaki bir rekabeti temsil eder. Karıştırma serbest enerjisi, çözücüye nüfuz etmesine ve polimer çözeltisini seyreltmeye neden olur. Bu entropik artış, sıcaklığın artırılmasıyla artırılabilir. Çaprazbağlanmış polimer ağındaki polimer zincirleri, çözücünün şişme hareketi altında uzamaya başladığında, bu deformasyona karşılık olarak elastik bir geri

çekme kuvveti üretirler. İki kuvvet birbirini dengelediğinde volumetrik şişme kararlı duruma gelmektedir [20]. Bu yöntemle çaprazbağ yoğunluğunu hesaplamak için Flory-Rehner denklemi kullanılır:

$$V_e = [\ln(1-V_r) + V_r + \chi \cdot V_r] / [(0,5 \cdot V_r - V_r^{(1/3)}) \cdot 2 \cdot V_0] \quad (1.12)$$

Burada V_r şişmiş örnekteki elastomerin hacim fraksiyonu, V_0 kullanılan çözücünün molar hacmi, χ ise polimer-çözücü etkileşim parametresidir.

Mooney-Rivlin denklemi, kauçukların çaprazbağlanma derecelerini, gerilme-şekil değiştirme davranışlarına dayanarak değerlendirmek için yaygın olarak kullanılan başka bir yöntemdir. Mooney-Rivlin denklemi şişmemiş ve şişmiş lastik vulkanizatlara uygulanabilir. Şişmemiş kauçuklar için, her denklem kauçuk elastikiyet fenomenoloji teorisine dayanmaktadır;

$$\sigma / [2(\lambda - \lambda^{-2})] = C_1 + C_2 \cdot \lambda^{-2} \quad (1.13)$$

burada gerilme, λ bağıl uzama ve C_1 , C_2 vulkanizatu karakterize eden sabitlerdir. $\sigma / (\lambda - \lambda^{-2})$ 'ye karşı $1/\lambda$ değerlerinin eğrisi çizdirilerek C_1 ve C_2 sabitleri belirlenebilir, yani eğrinin $\sigma / (\lambda - \lambda^{-2})$ eksenine üzerindeki kesişim noktası C_1 değerine karşılık gelir ve eğimi C_2 değerine tekabül eder. C_1 'in değeri, fiziksel çaprazbağlanma yoğunluğunu (n_{phy}) denklem 4 yardımıyla belirlemek için kullanılabilir:

$$n_{phy} = C_1 / (R \cdot T) \quad (1.14)$$

Burada R gaz sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır. Ayrıca, Lee ve Pawlowski tarafından geliştirilen dinamik mekanik bir yöntem ile, Kauçuk Süreç Analizörü (RPA) kullanılarak çaprazbağ yoğunluğu hesaplanabilir. Kauçuk Proses Analizörü, pişmiş ve pişmemiş kauçukta depolanan kayma modülü G' ve kayıp kayma modülü G'' gibi dinamik özellikler ölçer [3].

Bir vulkanizasyon koajanının, vulkanize edilmiş kauçuğun çaprazbağ yoğunluğuna olası etkisini araştırmak için, fiziksel çaprazbağların görünür konsantrasyonu (X_{phy}) ile doğrudan vulkanizasyondan kaynaklanan, kimyasal olarak oluşan çaprazbağların (X_{chem}) konsantrasyonu arasında ayırım yapmak gerekir. Pawlowski'nin yöntemine

göre, kimyasal çaprazbağlanma yoğunluğu aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanabilir.

$$X_{\text{chem}} = [G'_{\text{cured}}(0.5 \text{ Hz}) - G'_{\text{uncured}}(5 \text{ Hz})] / (2.R.T) \quad (1.15)$$

X_{chem} = kimyasal çaprazbağ yoğunluğu (mmol / 100 g kauçuk), $G'_{\text{cured}}(0,5 \text{ Hz}) = 0,5 \text{ Hz}$ 'de pişmiş kauçuğun kayma modülü (Kpa), $G'_{\text{uncured}}(5 \text{ Hz}) =$ pişmemiş kauçuğun 5 Hz'de kayma modülü (KPa), $R =$ gaz sabiti (J / molK) ve $T =$ sıcaklık (K).

Pawlowski metodu, kauçuk elastikiyet teorisine dayanmaktadır. Bu teori:

$$G_e = g_e \cdot 2X_{\text{phy}} \cdot R \cdot T \quad (1.16)$$

şeklinde ifade edilir. Burada G_e çaprazbağlı örneğin denge modülü değeridir ve G' (ω)'nin düşük frekanstaki limit değeridir, $2X_{\text{phy}}$ ise birim hacimdeki efektif elastik demetlerin mol sayısını ifade eder.

G_e değeri, fantom (çaprazbağ noktaları oynak olan) bir ağ için 0,5; uçları tamamen sabitlenmiş yani afine ağ yapısı için 1,0'dir. Böylece;

$$G_e = G_x + G_N^\circ \quad (1.17)$$

olur. Burada G_x kimyasal bağların kayma modülüne olan katkısıdır. G_N° ise fiziksel dolanmaların kayma modülü üzerindeki etkisidir.

Pawlowski'ye göre, aşağıdaki kabuller yapılarak RPA ile vulkanizasyon öncesi ve sonrası G' değerleri, X_{chem} ve X_{phy} hesabında kullanılabilir:

1. Pişmemiş bir örnek için, orta-yüksek salınım frekanslarında (5 Hz) ölçülen G' değeri, G_0N değerine eşittir,
2. Pişmiş örnek için, düşük salınım frekanslarında (0,5 Hz) ölçülen G' değeri, G_e değerine eşittir,
3. Karbon karası içeren karışımlarda, G_e ve G_0N değerleri G' değerine Guth-Gold denklemi ve Medalia düzeltmesi uygulanarak hesaplanabilir [3].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde, lignin gibi doğal kaynaklı biyopolimer içeren kauçuk karışımlarıyla ilgili bazı araştırmalara rastlanmaktadır. Kramárová ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen polimerik malzemeler, kauçuk harmanları ve vulkanizatlar için katkı maddesi olarak test edilmiştir [21]. Vulkanizasyon süreci, çekme mukavemeti özellikleri ve dinamik mekanik özellikler üzerindeki etkisi incelenmiş ve silika ile karşılaştırılmıştır. Kauçuk ürünlerinin özelliklerini modifiye edebilen, hamur ile uyumlu dolgu maddeleri bulmak için mısır nişastası, kollajen hidrolizat, mısır proteini ve çeşitli lignin türleri doğal kauçuk ve stiren bütadien kauçuğuna eklenmiştir. Wolff aktivite katsayısı ile vulkanizatların mekanik özellikleri arasındaki korelasyon araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, bazı özel hususlar göz önüne alındığı takdirde, biyopolimerlerin kauçuk karışımlarında modifiye edici olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Wolff aktivite katsayısının biyopolimerlerde dolgu etkinliğinin değerlendirilmesi için uygun bir parametre olmadığı görülmüştür. Lignin varlığında doğal kauçuk matris olarak kullanıldığında, ko-vulkanizasyonun meydana geldiği görülmüştür. Ayrıca nişasta da NR ile iyi uyumluluk sergilemiştir; ancak ortam sıcaklığında serttir ve nispeten büyük parçacıklar ile vulkanizatların mekanik özellikleri üzerine olumsuz etkiye neden olduğu görülmüştür. Vulkanizatların dinamik-mekanik özelliklerinin, kullanılan biyopolimerlerle modifiye edilebileceği görülmüştür. Tan δ 'nın biyopolimer konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüş, nişasta veya lignin uygulaması ile lastiklerin sürüş özelliklerinin değiştirilebilir olduğu sonucuna varılmıştır.

Başka bir çalışmada, lignin içeren karbon karası dolgulu doğal kauçuk hamurları, termo-oksidatif yaşlanma açısından test edilmiştir [22]. Lignin ile stabilize edilmiş vulkanizatların mekanik özellikleri ve çaprazbağ yoğunlukları, 80°C'de 24, 72, 168, 240 ve 408 saat boyunca termo-oksidatif yaşlandırma öncesi ve sonrasında ölçülmüştür. Sonuçlar, ticari kauçuk antioksidan N-fenil-N-izopropil-p-fenilen diamin (IPPD) ile stabilize edilmiş NR vulkanizatlardan elde edilenlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, ligninin karbon karası dolgulu doğal kauçukta stabilize edici

etkisinin olduğunu göstermiştir. Bu etki, geleneksel sentetik antioksidanın stabilize edici etkisi ile karşılaştırılabilir düzeydedir. Çalışmada kullanılan dar polidispersiteye sahip düşük moleküler ağırlıklı ligninin kauçuk matrisine dağılabilme kabiliyetinden dolayı, ağırlıkça %0,7 ila 5,4 konsantrasyonda, yaşlanmamış doğal kauçuk sisteminin fiziko-mekanik özelliklerinin korunduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, ligninin termal yaşlanma sırasında karbon siyahı içeren doğal kauçuk için bir antioksidan görevi gördüğünü göstermiştir. Lignin örneğinin sergilediği antioksidan aktivitesinin, karbon siyahı içeren doğal kauçuğun termo-oksidatif yaşlanmasında ticari antioksidan işlevinin yerini alabileceği sonucuna varılmıştır. Dahası, ticari kauçuk antioksidan IPPD'nin aktivitesi, lignin ilavesiyle artırılmıştır. Lignin-IPPD karışımı, incelenen vulkanizatlarda en yüksek antioksidan verimliliğine sahiptir.

Bir diğer çalışmada ise, endüstriyel yan ürünlerden biyobozunur karışımların üretilmesi amacı ile kraft ligninin (KL) balık proteini (FP) bazlı biyoplastiğin protein agregasyonu, fonksiyonel ve reolojik özelliklerine etkisi incelenmiştir [23]. Balık proteini tozu %30 gliserol ve %0-70 KL ile harmanlanmıştır. Ardından karışımlar basınçlı kalıplama metodu ile ısıyla şekillendirilmiştir. KL ilavesi, proteinin moleküler ağırlığının azaldığına işaret eden sodyum dodesil sülfat tamponunda protein çözünürlüğünü arttırmıştır. Protein karışımına KL ilavesi, malzemelerin mekanik özelliklerini arttırmış ve su emmesini azaltmıştır. Reolojik özellikler bir kapiler reometre ile belirlenmiştir. Protein karışımlarının elastik depo modülünde azalma meydana geldiği görülmüştür. Sonuçlar, balık proteinlerinin kısmen disülfid bağları kaynaklı güçlü etkileşimler sayesinde bir araya toplandığını göstermiştir. KL ilavesi protein çözünürlüğünü arttırmıştır. Kopmada uzama değerinde önemli bir değişiklik görülmezken, Young modülü ve kopma mukavemeti önemli ölçüde artmıştır. Mekanik özellikler bakımından, ağırlıkça %30 gliserol ile plastikleştirilen bir malzeme için FP/KL oranı 40/30 olan optimum bir formülasyon bulunmuştur. KL ilavesinden kaynaklanan bir viskozite düşüşü gözlenmiştir. Bu durum, KL varlığında protein varlığında polimerizasyon, KL'nin Tg'nin üzerinde plastikleştirici özelliğinin olması ve KL'nin daha düşük moleküler ağırlığına sahip olması ile açıklanabilir. Sonuç olarak, bu çalışma FP esaslı plastiklerin KL kullanılarak hem fonksiyonel hem de işleme özellikleri bakımından nasıl geliştirilebileceğini göstermiştir [23].

Literatürde lignin ile yapılan çalışmalar arasında, ligninin fenolik reçinelerde uygulanmasıyla ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalardan birisi, lignin ile modifiye edilmiş fenolik reçinelerin fren balatalarına uygulanmasıyla ilgilidir [24]. Çalışmada lignin ile modifiye edilmiş fenolik reçine (LPF), çevre dostu fren balatalarına uygulanması için polimer harmanlama yöntemleri (solvent içinde karıştırma ve yerinde polimerizasyon) ile metanolde çözünen lignin kullanılarak hazırlanmıştır. LPF'nin kimyasal yapısı ¹³C NMR ile karakterize edilmiş ve termal davranışları değerlendirmek için TMA ve DSC analizleri yapılmıştır. LPF'den basınçlı kalıplama ile hazırlanan numunelerin eğilme testleri ve fren dinamometre testleri gerçekleştirilmiş, sonuçlar ticari fenolik reçineden (PF) elde edilen numunelerinkine karşılaştırılmıştır. Eğilme testinin sonuçları, çözücü harman polimerizasyonu ile metanol ile çözünür lignin ilavesinin eğilme direncini düşürdüğünü göstermiştir. Diğer yandan, yerinde polimerizasyon ile sentezlenen LPF, PF'ninkine eşdeğer eğilme direnci sergilemiştir. Fren dinamometresi testinin sonuçları, PF'nin metanol ile çözünen lignin ile değiştirilmesinin, yüksek sıcaklıklarda fren balatasının frenleme direncini arttırdığını göstermiştir.

Literatürde NBR üzerine yapılan önemli araştırmalardan biri Choi ve arkadaşlarının çalışmasıdır [25]. Bu çalışmada nitril kauçuk-katmanlı kil nanokompozitlerin vulkanizasyon kinetiği incelenmiştir. Choi ve arkadaşları eriyik karıştırma yöntemiyle hazırlanan nitril kauçuk-katmanlı kil nanokompozitleri üzerinde kinetik çalışmalar yürütmüştür. Vulkanizasyon kinetiği reometre ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) kullanılarak incelenmiştir. Nanokompozitlerin yapısal karakterizasyonu pişmiş ve pişmemiş örneklere X ışını difraksiyonu (XRD) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, pişmiş nanokompozitlerin ara katman aralığının, organokilin kısmi olarak ayrılmasından dolayı pişmemiş örnekten daha küçük olduğunu göstermiştir. NBR/organokil sisteminin ön pişme (scorch) süresinin, organokilin hızlandırıcı ve plastikleştirici etkisinden dolayı optimum pişme süresinde ve tork değerlerinde değişim olmaksızın belirgin bir şekilde düştüğü gözlenmiştir. DSC analizi sonucunda, organokil içeren karışımlarda pişme süresinde azalma ve pişme entalpisinde artma gözlenmiştir. NBR/O-MMT nanokompozitlerinin vulkanizasyon aktivasyon enerjisi, kil içermeyen NBR'ın aktivasyon enerjisinden daha düşük bulunmuştur. Kinetik model denklemiyle belirlenmiş olan kinetik

parametreler, deney sonuçları ile uyumluluk göstermiştir. Bu çalışmada pişme karakterizasyonu için otokatalitik modelin uygunluğunu ispatlanmıştır.

Nitril kauçuk vulkanizasyonu üzerine yapılan önemli çalışmalardan birisi ise Sahoo ve arkadaşlarına aittir [26]. Bu çalışmada pişme aktivatörü olarak çinko oksit (ZnO) nanoparçacıklarının doğal kauçuk ve nitril kauçuğun özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Çinko oksit nanopartikülleri homojen çöktürme ve kalsinasyon yöntemi ile sentezlenip geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca XRD analizi de yapılmıştır. Sentezlenen ZnO'nun safsızlık içermediği, 30-70 nm arasında değişen ve ortalama 50 nm boyuta sahip olduğu bulunmuştur. ZnO nanopartiküllerin pişme aktivatörü olarak etkisi, mekanik ve dinamik mekanik özellikler göz önünde bulundurularak geleneksel ZnO içeren doğal kauçuk ve nitril kauçuk vulkanizatları ile karşılaştırılmıştır. Reometre eğrilerinden, ZnO nanopartiküller içeren hem NR, hem de NBR hamurları için maksimum tork değerinin arttığı görülmüştür. TEM analizi sonucu, ZnO nanopartiküllerinin geleneksel ZnO içeren hamurlara kıyasla kauçuk matrisinde daha homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. ZnO nanopartiküllerin, geleneksel ZnO yerine pişme aktivatörü olarak kullanıldığı takdirde, NR'nin gerilme mukavemetinde %80 oranında artış meydana geldiği bulunmuştur. NBR için ise bu oran %70 olarak kaydedilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı (Tg), hem NR hem de NBR nanokompozitler için 68 °C civarına düşmüştür. Bu sonuç, çaprazbağ yoğunluğunda bir artış olduğunu göstermektedir. Hem NR hem de NBR hamurlarının vulkanizasyon sonrası şişme oranlarının azaldığı ve şişmiş jeldeki kauçuğun hacimsel fraksiyonunun arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç mekanik ve dinamik-mekanik özelliklerde iyileşme bulgusunu desteklemektedir.

Nando ve arkadaşları ligninin farklı çaprazbağ tiplerine sahip kauçuk hamurlarının ağ yapısına olan etkisini farklı pişirici sistemleri kullanılarak incelemişlerdir [27]. Reolojik özelliklerden yola çıkarak, lignin ilavesinin konvansiyonel vulkanizasyonda uygun değer vulkanizasyon süresini arttırdığını, etkin ve yarı-etkin vulkanizasyon sistemlerinde ise pişme hızının arttığı sonucuna varılmıştır. Lignin ilavesi tüm örneklerin çaprazbağ yoğunluğunu azaltmıştır. Etkin vulkanizasyon söz konusu olduğunda çaprazbağ yoğunluğundaki azalmanın önemsiz olduğu vurgulanmıştır.

Kasikova'nın yaptığı bir çalışmada lignin, stiren bütadien kauçuk esaslı vulkanizatları güçlendirebilme yeteneği açısından incelenmiştir [28]. Kükürt içermeyen ligninin vulkanizatların fizikomekanik özelliklerini geliştirdiği gösterilmiştir. Lignin için aktivite katsayıları belirlenmiş ve aktif bir dolgu maddesi olarak davrandığı doğrulanmıştır. 20 phr lignin içeren vulkanizattan izole edilen ligninin FTIR spektrumları, kükürt sistemi ile etkileşim içerisinde olduğunu göstermiştir. Halkalı olmayan kükürt yapıları oluşmuştur. Vulkanizatta daha yüksek miktarda lignin bulunması durumunda, lignin ve SBR arasında bazı ara yüz etkileşimlerinin olabileceği sonucuna varılmıştır.

Albano ve arkadaşları çalışmalarında NBR-hindistan cevizi unu (işlenmiş ve işlenmemiş) karışımlarının ısıl degradasyon kinetiğini ve ısıl degradasyon mekanizmasını incelemişlerdir [29]. Karışımların ısıl stabilitesini değerlendirmek ve kinetik parametreleri belirlemek amacıyla, 25 °C ila 700 °C arasındaki N₂ atmosferi altında TGA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hindistan cevizi unu eklendiğinde NBR'nin termal stabilitesi önemli ölçüde artmış ve E_{inv} değeri 89 kJ/mol'den 277 kJ/mol'e çıkmıştır. Hindistan cevizi unu zirkonatla işlendiğinde, termal stabilite üzerindeki olumlu etkisinin daha yüksek olduğu görülmüştür (E_{inv}=298 kJ/mol). Dolgu maddesi varlığında maksimum bozunma sıcaklığında önemli değişiklikler elde edilememiştir. Lignin molekülü, çok sayıda küçük yapının bir araya gelmesi ile oluşan yüksek molekül ağırlıklı bir yapıdadır. Çeşitli derecelerde metoksile edilmiş üç monolignol monomeri vardır: p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol. Bu radikallerin rastgele birleşmesi üç boyutlu bir yapıyla sonuçlanır. Yapı ve heterojenlik açısından karmaşık bir doğal polimerdir ve bu nedenle bozunma süreci çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Deneysel çalışmada kullanılan nitril kauçuğun ticari kodu Krynac 330 olup Elkim Kauçuk (Türkiye)'tan satın alınmıştır. Lignin, Zonguldak Çaycuma OYKA A.Ş.'den ham ve %76 kuru madde içerikli olarak temin edilmiştir. Karbon siyahı (HAF N330) ve aromatik yağ (Petrol Ofisi, PO SK-10) sırasıyla takviye dolgu maddesi ve proses yağı olarak hamur hazırlama aşamasında kullanılmıştır. Diğer hamur bileşenleri, kauçuk ve lastik endüstrisinde kullanılan yaygın ticari katkı maddeleridir.

3.2. Yöntem

Kauçuk hamurları laboratuvar ölçekli bir kapalı karıştırıcı (Banbury) ve yine laboratuvar tipi iki silindirli açık milde hazırlanmıştır. Hazırlanan 6 hamurun bileşimleri Tablo 3.1'de verilmiştir. Hmurlar 100 phr NBR, 40 phr karbon siyahı, 6 phr yağ, 6,5 phr aktivatör, 1 phr stabilizör, 1 phr hızlandırıcı, 1,5 phr kükürt ve 6 farklı oranda lignin içermektedir. Lignin, selüloz üretimi sırasında çıktığı orijinal hali ile kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Hamur reçeteleri

	NBR-Ref	NBR-SL05	NBR-SL1	NBR-SL3	NBR-SL5	NBR-SL10
Bileşim (phr)						
NBR	100	100	100	100	100	100
C/B (N330)	40	40	40	40	40	40
Naftenik yağ	6	6	6	6	6	6
Çinko oksit	5	5	5	5	5	5
Stearik asit	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ	1	1	1	1	1	1
CBS	1	1	1	1	1	1
Lignin	-	0,5	1	3	5	10
Kükürt	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Hazırlanan hamurların reolojik özellikleri ve optimum pişme sürelerinin belirlenmesinde döner kalıp reometresi (MDR, Alpha Pioneer) kullanılmıştır. Reometre, önceden ısıtılmış çeneler arasına yerleştirilen örneğe salınımlı gerilim

uygular ve torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak verir. Tork, çapraz bağların artmasına bağlı olarak artar. Böylece, zamanla çaprazbağ oluşum hızı, miktarı ve reaksiyon kinetiği ile ilgili önemli bilgiler verir. Bu çalışmada, reaksiyonun kinetik parametreleri k , n ve E_a 'nın belirlenebilmesi için, tüm karışımların seçilen 5 farklı sıcaklıkta (150°C, 160°C, 170°C, 180°C ve 190°C) pişme eğrileri elde edilmiştir. Reolojik özellikleri belirlenmesinde 180°C' de elde edilen pişme eğrileri kullanılmıştır.

TecDig 2.0[®] grafik işleme programı ile reometre eğrilerini oluşturan noktaların koordinat sistemindeki yerleri belirlenmiştir. *.bmp uzantılı görüntü dosyası olarak kaydedilen reometre eğrisi üzerinde, x (zaman), y (tork) eksenlerinin üst sınırları ve orjin belirlenip sayısal formata dönüştürülmüştür. Daha sonra reometre eğrisini oluşturan noktalar hassas bir şekilde işaretlenmiştir. TecDig 2.0[®] programı, işaretlenmiş olan bu noktaları, tork (y)'i zaman (x)'in fonksiyonu olarak bir tablo şeklinde vermektedir. Kinetik verilerin hesaplanmasında kullanılmak üzere tork değerleri 0-1 arasında bağıl pişme düzeyi α 'ya dönüştürülmüştür. 5 farklı sıcaklık için elde edilen zaman (t) ve bağıl pişme düzeyi (α) değerleri n 'ci derece lineer olmayan Isayev ve Deng modeli ile OriginPro 8.0[®] programı yardımıyla değerlendirilmiş, bu veriler kullanılarak reaksiyon kinetik parametreleri n , k ve E_a hesaplanmıştır.

Dinamik ölçümler kauçuk proses analizörü (RPA, Montech RPA 3000) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı kullanılarak, 6 farklı karışımın fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarını hesaplamak ve karşılaştırmak için 0,1 ile 10 Hz arasında frekans taraması gerçekleştirilmiştir. RPA cihazından, DMA'dan farklı olarak, kauçuk hamuru için pişme öncesinde, sırasında ve sonrasında dinamik özelliklerin belirlenmesi mümkündür. Bu çalışmada RPA ile, hazırlanan hamurlar için, seçilen frekans bölgesindeki depo modülü (G'), kayıp modül (G''), sönümlenme faktörü ($\tan \delta$) gibi dinamik özellikler ölçülmüştür. Çeşitli koşullardaki G' verileri Lee-Pawlowski-Coran metoduna göre değerlendirilmiş ve fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ayrı ayrı değerlendirilip karşılaştırılmıştır.

Vulkanize edilmiş kauçuktaki poli-, di-, ve monosülfidik bağ yoğunluklarını ayırt etmek için iki farklı tiol/amin çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözeltilerin biri sadece polisülfidik bağları kırarken, diğeri sadece poli-, ve disülfidik bağları kırar ve böylece gerekli hesaplamalar yapılarak bağ çeşitlerinin yoğunlukları ayrı ayrı belirlenir.

0,5x0,5x0,2 boyutlarında her hamur için 3 adet örnek hazırlanmış olup, örneklerin ilk tartımı alınmış ve safsızlıklardan arındırılmak üzere THF içerisine yatırılmıştır. Üç gün sonra THF içerisinden çıkartılan örnekler bir peçete yardımı ile temizlenmiş, üzerindeki THF uzaklaştırılmıştır. Örnekler n-Hekzan içerisine yatırılıp iki gün bekletilmiştir. İkinci günün sonunda ise, örnekler yine peçete yardımıyla temizlenip n-Hekzan uzaklaştırıldıktan sonra numunelerin tartımı alınmıştır. Şişme yöntemiyle toplam çaprazbağ yoğunluğu hesaplanmıştır. Daha sonra örnekler kimyasalların daha hızlı ve homojen bir şekilde tüm çaprazbağlı yapıya dağılması için 24 saat boyunca toluende bekletilmiştir.

Polisülfidik çaprazbağların parçalanması için örnekler, ilk çözeltide (toluen içerisinde 0,4 M propan-2-tiol/0,4 M heksilamin) 2-24 saat bekletilmiş ve 2, 4, 6, 8, 10, 12, 24. Saatlerin sonunda tartımları alınmıştır. Çözelti kabının inert olması için ilk bırakma ve her tartım sonrası çözelti kabından N₂ gazı geçirilmiştir. 24 saat sonra tartımı alınan numuneler, tekrar toluen içerisine alınmıştır. 24 saat boyunca toluende beklemiş olan örnekler, yeni çözücü (toluen) içerisine alınmış, yeni toluen çözücüsünde de 24 saat bekletildikten sonra tartımı alınmıştır.

Örnekler poli-, ve disülfidik bağların parçalanması için ikinci çözeltide (toluen içerisinde 2 M heksantiol/ 4 M heksilamin) 12-72 saat bekletilip 12, 24, 48, 72. saatlerin sonunda tartımları alınmıştır. 72 saatin sonunda, numuneler 24 saat toluende bekletilmek üzere çözeltiden alınmıştır. 24 saat toluende beklemiş olan örnekler, yeni çözücüye (toluen) alınmış ve 24 saat daha bekletilmiştir. Numuneler sabit tartıma gelene kadar ortam koşullarında bekletildikten sonra son ağırlıkları kaydedilmiştir. Gerekli hesaplamalar yapılarak poli-, di-, ve monosülfidik çaprazbağ yoğunlukları hesaplanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında ligninin NBR vulkanizasyonu reaksiyonuna etkisini incelemek üzere hazırlanan bileşimler Tablo 3.1’de verilmişti. Bölüm 4.1’de tüm hamurların reolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Bölüm 4.2’de ise, vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Isayev ve Deng modeline göre değerlendirilen vulkanizasyon kinetiği çalışmasının sonuçları Bölüm 4.3’de verilmiştir. Son olarak ligninin NBR vulkanizasyon mekanizmasını nasıl etkilediği açıklanmaya çalışılmıştır.

4.1. Lignin/NBR Karışımlarının Reolojik Özellikleri

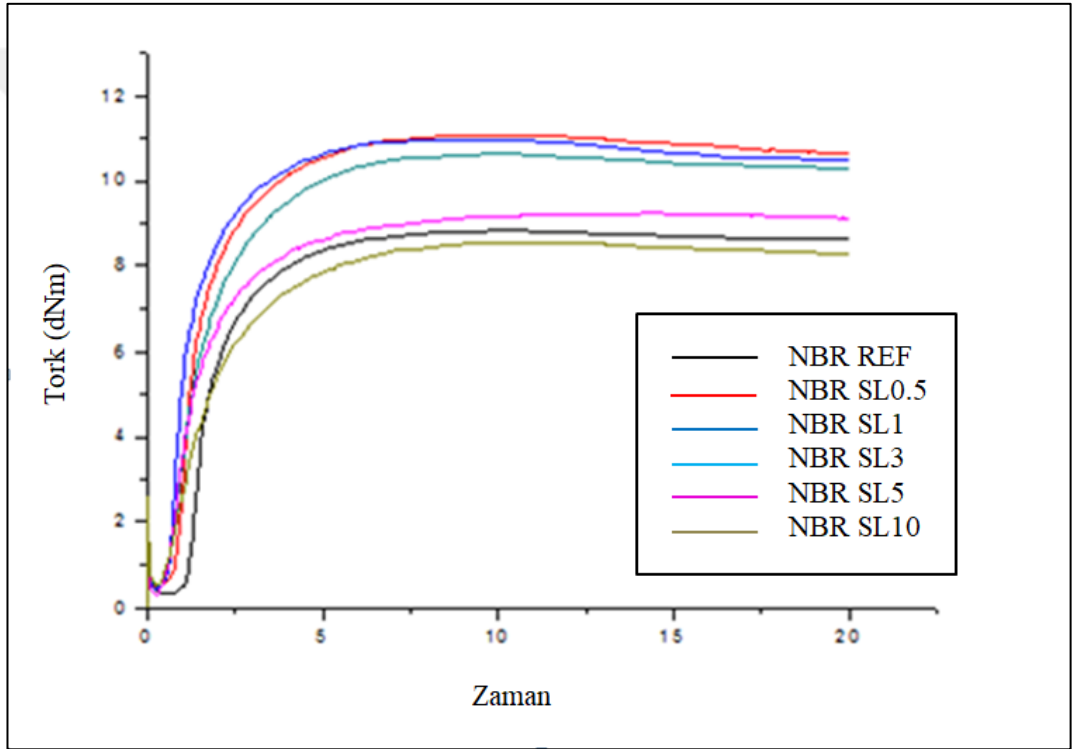
Vulkanizasyon kinetik parametrelerini değerlendirmede referans olarak kullanmak üzere, tüm karışımların seçilen belirli bir sıcaklık için (180°C) reometre eğrilerinden elde edilen önemli reolojik özellikler Tablo 4.1’de verilmiştir. Tüm hamurlar için aynı sıcaklıktaki reometre eğrileri ise Şekil 4.1’de görülmektedir. Tablo 4.1’de açıkça görüldüğü gibi, reolojik özelliklerdeki en belirgin değişiklikler lignin içeren bileşikler için ön pişme süresindeki düşüş ve artan pişme genliği değerlerindeki artıştır.

Orta ve nispeten yüksek lignin içeriği NBR’de belirgin etkilere neden olmuştur. Kauçuk vulkanizatları için çaprazbağ yoğunluğuyla ilişkilendirilebilen pişme genliği, 3 phr’ye kadar lignin yüklenmiş hamurlarda referans NBR hamurundan yaklaşık %25 daha yüksek olarak ölçülmüştür. Pişme genliği veya çaprazbağ yoğunluğundaki artış, ligninin vulkanizasyonun başlaması için gereken reaksiyon aktivasyon enerjisini düşüren bir davranış sergileyeceğini işaret etmektedir.

Diğer yandan, 3 phr’dan fazla lignin içeren karışımlarda pişme hızında düşüş gözlenmiştir. Pişme hızının önemli derecede değişmeden pişme derecesinin artması, vulkanizasyon sırasında ligninin koajan olarak etki ettiğini göstermektedir. Düşük ön pişme süresi, kauçuk bileşimlerinde ayarlanabilen pişme davranışı arasında sayılır; bu nedenle bir dezavantaj olarak değerlendirilmemiştir.

Tablo 4.1. NBR-lignin karışımlarının 180°C'deki reolojik özellikleri

	NBR- Ref	NBR- SL05	NBR- SL1	NBR- SL3	NBR- SL5	NBR- SL10
ML (dNm)	0,33	0,48	0,44	0,49	0,30	0,55
MH (dNm)	8,84	11,08	10,98	10,63	9,32	8,56
ts2 (dk)	1,37	0,99	0,77	0,87	0,85	0,99
t90 (dk)	4,03	3,86	3,39	4,18	4,74	4,76
Pişme hız indisi (CRI, dk ⁻¹)	37,59	34,84	38,17	30,21	25,71	26,5
Pişme genliği (dNm)	8,51	10,60	10,54	10,14	9,02	8,01



Şekil 4.1. NBR-lignin karışımlarının reometre eğrileri

4.2. Lignin İçeren NBR Hamurlarında Çaprazbağ Yoğunluğu

Fiziksel, kimyasal ve toplam (görünür) çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.2'de verilmiştir. Karbon siyahı içeren kauçuk hamurlarında, fiziksel çaprazbağ yoğunluğu bağlı kauçuk (bound rubber) içeriği ile ilişkilendirilebilir. Dolayısıyla, yüksek fiziksel çaprazbağ yoğunluğu değerleri iyi kauçuk-dolgu etkileşimini göstermektedir. Burada, lignin katılmasının dolgu dispersiyonu ve kauçuk-dolgu maddesi ara yüzeyi üzerinde spesifik bir orana (3 phr) kadar önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Daha

yüksek oranda lignin içeren hamurlar, ligninin karıştırma aşamasında, çalışılan sıcaklıkta dağılımındaki muhtemel güçlüklerden ötürü, olumsuz etkilenmiştir.

Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu vulkanizasyon sırasında meydana gelen çaprazbağlanma miktarını ve doğrudan vulkanizasyon sisteminin etkinliğini göstermektedir. Tablo 4.2'de açıkça görüldüğü gibi, ligninin varlığı, tüm hamurlarda kimyasal çaprazbağ yoğunluğunu önemli ölçüde arttırmıştır. Böylece, görünür çaprazbağ yoğunlukları da NBR referans vulkanizata göre oldukça yüksektir. Bu gelişme, düşük lignin konsantrasyonları (0,5 ve 1 phr) için daha belirgindir. Daha yüksek miktarda çaprazbağlanma, ligninin NBR vulkanizasyonu üzerinde muhtemel koajan etkisi sayesinde çaprazbağlanma reaksiyon mekanizmasını değiştirdiğine işaret etmektedir.

Tablo 4.2. Karışımların RPA ile ölçülen görünür ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları (mol/m³)

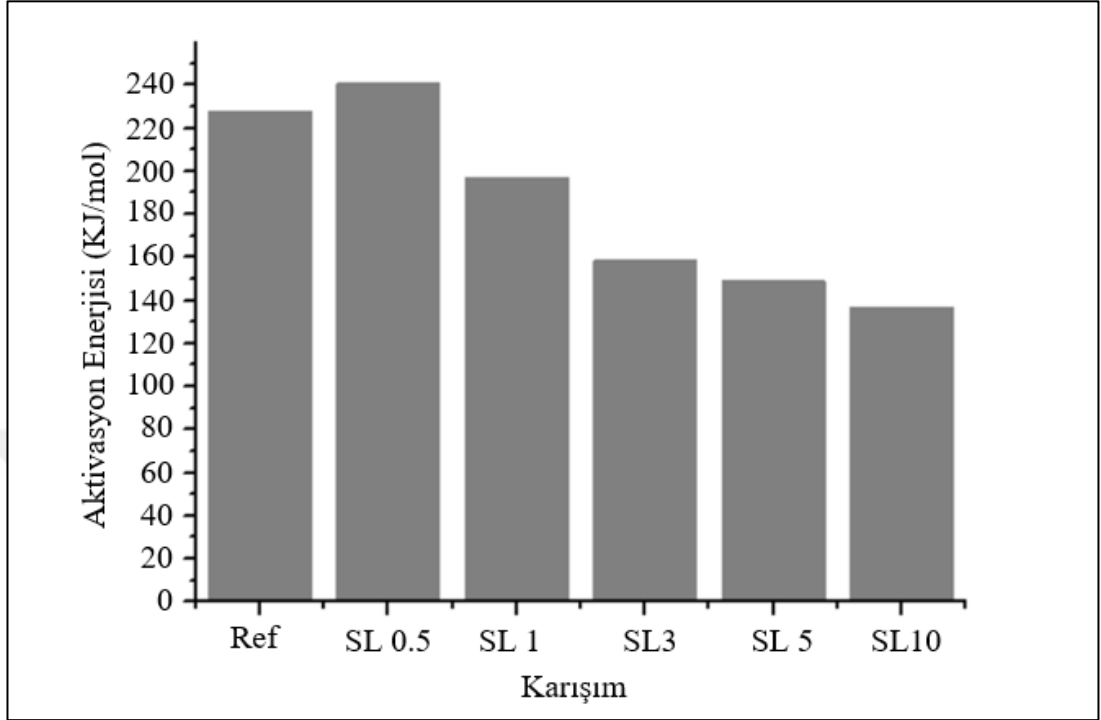
	NBR-Ref	NBR-SL05	NBR-SL1	NBR-SL3	NBR-SL5	NBR-SL10
X_{phy}	34,49	39,14	37,49	37,67	26,73	43,67
X_{chem}	78,80	104,49	103,38	96,29	83,77	88,59
X_{app}	113,29	143,49	140,88	133,96	113,50	132,26

4.3. Lignin-NBR Karışımlarının Vulkanizasyon Kinetiği

Pişme verilerinin Isayev ve Deng kinetik modeline uydurulmasıyla elde edilen doğrusal olmayan regresyon sonuçları Tablo 4.4'de verilmiştir. Şekil 4.2'de verilmiş olan vulkanizasyon aktivasyon enerjileri Arrhenius denklemi ile hesaplanmıştır.

Isayev ve Deng modeli, reaksiyon mertebesinin 1'den farklı değerlere sahip olabileceğini ve vulkanizasyonda tepkimeye giren tek ürünün kauçuk zinciri olmadığını ifade eder. Tablo 4.3'te verilen reaksiyon mertebelerini karşılaştırdığımızda, belirli bir lignin konsantrasyonundan (1 phr) sonra SL hamurlarının referans hamura göre daha düşük reaksiyon mertebesine sahip (2 veya 2'den düşük) olduğunu görebiliriz. Sadece 0,5 phr lignin içeren hamur, tüm vulkanizasyon sıcaklıkları için daha yüksek bir reaksiyon mertebesine sahiptir. Reaksiyonun mertebesi, lignin içeriği arttıkça azalmaktadır. Bu durum, ligninin NBR

vulkanizasyonunda reaksiyon mekanizmasına eşlik ederek reaksiyon kinetiğini ve böylelikle reaksiyon stokiyometrisini değiştirmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.2. Isayev ve Deng modeli kullanılarak hesaplanan reaksiyon aktivasyon enerjileri (KJ/mol)

Reaksiyon hız sabiti SL bileşiklerinde, özellikle yüksek pişme sıcaklıklarında artma eğilimi göstermektedir. Reaksiyon hızı daima referans hamurunkinden daha yüksektir. Düşük sıcaklıklarda yüksek lignin oranı reaksiyon hız sabitini arttırırken, daha yüksek sıcaklıklarda en hızlı sistem düşük lignin miktarına sahip olan hamurlarda görülmektedir.

Lignin ilavesi, belli bir lignin konsantrasyonundan sonra (1 phr) aktivasyon enerjisini düşürmektedir. Ligninin NBR vulkanizasyonu sırasında aktivasyon enerjisini etkilemesi, vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik ederek reaksiyon kinetiğini değiştirene işaret etmektedir.

Tablo 4.3. Isayev ve Deng modeline göre uydurulan reaksiyon kinetik parametreleri n, k (dk^{-1})

	150°C		160°C		170°C		180°C		190°C	
	N	k	N	k	n	k	N	K	n	K
NBR-Ref	2,42	0,008	2,71	0,025	2,66	0,140	2,74	0,604	2,05	1,847
NBR-SL05	2,86	0,008	2,80	0,050	3,05	0,171	2,22	0,780	2,68	3,401
NBR-SL1	2,09	0,042	2,32	0,103	2,36	0,462	2,49	1,273	2,50	5,118
NBR-SL3	1,84	0,046	1,93	0,112	1,88	0,359	1,80	0,727	2,18	2,353
NBR-SL5	1,67	0,082	1,59	0,241	1,65	0,515	1,67	1,385	1,79	3,339
NBR-SL10	1,52	0,096	1,67	0,166	1,66	0,388	1,81	0,930	1,87	2,721

4.4. Vulkanizatlarda Çaprazbağ Türlerinin (Poli-, Di- ve Monosülfidik Çaprazbağlar Bileşimi)

Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımına göre yapılan ölçümlerde (bkz. Tablo 4.2), ligninin NBR vulkanizasyonunda toplam çaprazbağ yoğunluğunu olumlu yönde etkilediği görülmüştü. Tablo 4.4’de ise, şişme metoduyla elde edilen toplam, poli-, di- ve monosülfidik çaprazbağ yoğunlukları verilmiştir. İki metot ile elde edilen veriler (toplam çaprazbağ yoğunlukları) karşılaştırıldığında, sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Vulkanizasyon mekanizmasının en çok etkilendiği hamurun NBR-SL05 olduğu, bu metotla ölçülen verilerden de anlaşılmaktadır. NBR-SL10 numunesinin çaprazbağ yoğunluğundaki artış ise, belli bir lignin miktarından itibaren meydana gelen fiziksel çaprazbağlardaki artışa bağlanmıştır.

Tablo 4.4’de de görüldüğü gibi, lignin içermeyen hamur, en yüksek polisülfidik çaprazbağ oranına sahiptir. Bu sonuca istinaden, lignin varlığında meydana gelen çaprazbağ yoğunluğundaki artışın, çoğunlukla mono- ve disülfidik bağlardaki artışı temsil ettiğini söylemek mümkündür. Yüksek mono- ve disülfidik çaprazbağ yoğunluğunun, vulkanizatların ısıl performansını arttıracakları açıktır. Literatürde lignin varlığında elde edilen yüksek sıcaklık ve ısıl yaşlanma dayanımının önemli bir nedeninin de bu etki olduğu düşünülmektedir [22, 29].

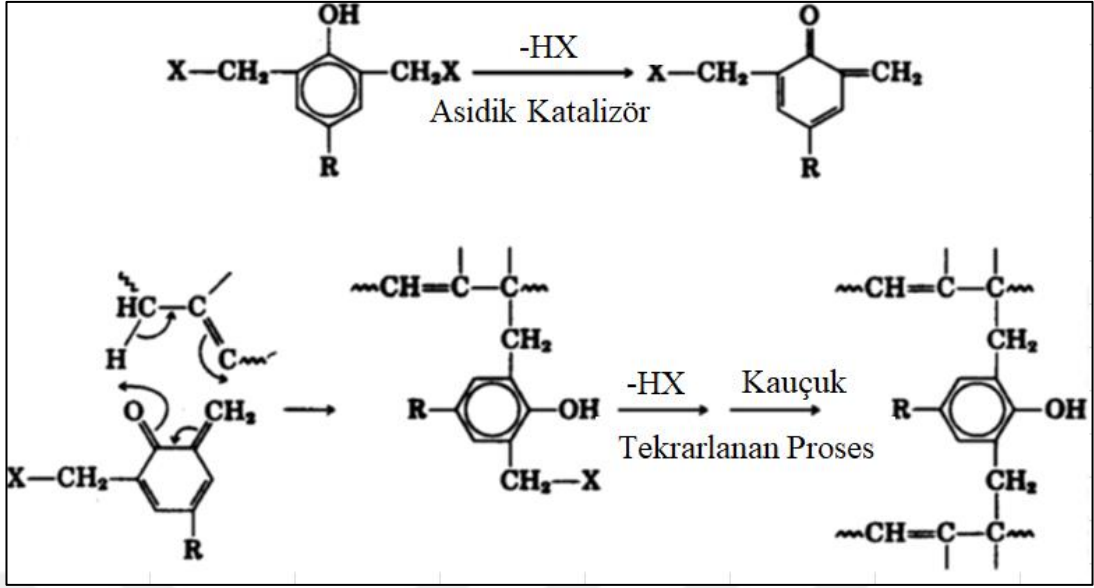
Tablo 4.4. Referans ve lignin içeren numunelerin şişme metoduyla elde edilen toplam, poli-, di- ve monosülfidik çaprazbağ yoğunlukları (ÇBY)

	Toplam ÇBY (mol/m ³)	Mono-ve Disülfidik ÇBY (mol/m ³)	Polisülfidik ÇBY (mol/m ³)	Polisülfidik çaprazbağların yüzdesi (%)
NBR-Ref	102,85	32,20	70,66	68,69
NBR-SL05	120,35	53,80	66,56	55,30
NBR-SL1	118,54	45,99	72,55	61,20
NBR-SL3	108,32	52,60	55,72	51,41
NBR-SL5	102,45	43,24	59,21	57,79
NBR-SL10	113,22	49,65	63,57	56,15

Sung-Seen Choi ve arkadaşlarının kükürt bazlı çaprazbağ tiplerinin belirlenmesi yöntemiyle elde edilen monosülfidik çaprazbağ yoğunluklarına ilişkin veriler [30], anlamlı bir yorum yapmaya elverişli olmadığından değerlendirilmemiştir. Disülfidik çaprazbağların miktarı nispeten daha düşük olduğu sistemlerde, disülfidik çaprazbağ miktarını monosülfidik çaprazbağ miktarından ayırt edebilmek için daha hassas bir yöntem ihtiyacı duyulmaktadır.

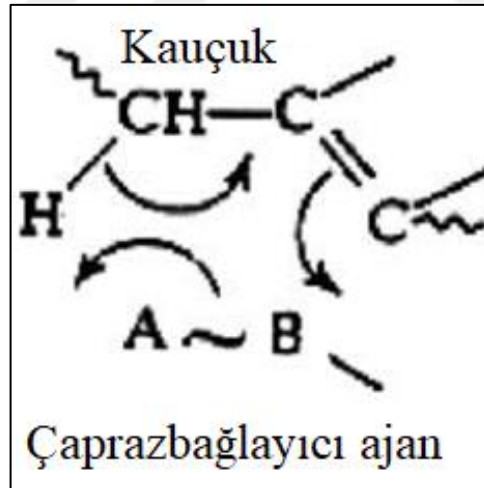
Ligninin fenolik reçinelere benzeyen kimyasal yapısı nedeniyle, lignin içeren NBR vulkanizasyonunda fenolik çaprazbağlayıcılarla vulkanize edilen kauçuklarda oluşan çaprazbağlanma reaksiyonlarına benzer bir mekanizma meydana geldiği düşünülmektedir.

Doğal kauçuk, SBR ve NBR gibi yapısında dien bulunduran kauçuklar, fenolik bileşikler ile vulkanize edilebilirler. Şekil 4.3’de CH₂-X gruplarındaki X, OH grubunu veya bir halojen atomunu temsil etmektedir. Vulkanizasyon sisteminin kauçuk moleküllerine saldırısı, daha önce yapılan hızlandırılmış kükürt vulkanizasyon mekanizmasının anlatımına benzer şekilde görselleştirilebilir.



Şekil 4.3. Fenolik çaprazbağlayıcı yoluyla gerçekleşen vulkanizasyon [13]

Yukarıdaki şekilde görüldüğü gibi, bu tip vulkanizasyonun gerçekleşebilmesi için elastomer moleküllerinin allilik hidrojen atomlarına sahip olması gerekmektedir. Böylelikle Şekil 4.4.' de görüldüğü gibi A proton alıcı, B ise elektron alıcı görevini görür [5].



Şekil 4.4. Vulkanizasyon sisteminin kauçuk moleküllerine salsırısı [13]

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, lignin içermeyen referans bir örneğin yanı sıra, çeşitli miktarlarda (0,5 phr, 1, phr, 3 phr, 5 phr ve 10 phr) lignin ihtiva eden NBR hamurları hazırlanmış ve bu hamurların reolojik ve dinamik özellikleri incelenmiştir. Bu hamurlarda ligninin nitril kauçuk vulkanizasyonunda çaprazbağ yoğunluğu, çaprazbağ tipi ve vulkanizasyon kinetiğine etkisi incelenmiştir.

Reolojik çalışmanın sonucunda, lignin içeren hamurların ön pişme süresinde düşüş ve artan pişme genliği değerlerinde atış gözlemlenmiştir. 3 phr lignin kullanımında referans NBR hamurundan %25 kadar daha yüksek pişme genliği elde edilebilmiştir. Pişme hızının önemli derecede değişmeden pişme derecesinin artması, vulkanizasyon sırasında ligninin koajan olarak etki ettiğini göstermektedir. Bu bulgu, kinetik çalışmada lignin varlığında tüm vulkanizasyon sıcaklıkları için daha yüksek reaksiyon mertebesi ile desteklenmiştir. Lignin içeren karışımlarda reaksiyon hızının daima referans bileşenden daha yüksek olduğu görülmüştür. Ligninin varlığı, tüm hamurlar için kimyasal çaprazbağ yoğunluğunu önemli ölçüde arttırmıştır. Özellikle düşük lignin konsantrasyonlarında (0,5 ve 1 phr) için bu durum daha belirgindir. Daha yüksek kimyasal çaprazbağ yoğunluğu, ligninin NBR vulkanizasyonu üzerinde muhtemel koajan etkisi sayesinde çaprazbağlanma reaksiyon mekanizmasını değiştirdiğine işaret etmektedir. Ayrıca belli bir lignin konsantrasyonundan sonra (1 phr), lignin ilavesinin NBR vulkanizasyonunda aktivasyon enerjisini düşürdüğü görülmüştür.

Vulkanizasyon reaksiyonlarında, kauçuk vulkanizasyonu sırasında birbiriyle rekabet eden reaksiyonların meydana geldiği çok iyi bilinmektedir. Bunlardan çoğu etkin çaprazbağ oluşumuyla sonuçlanırken, bazıları çaprazbağ precursorunu etkileyerek beklenmedik sonlandırmalar yapmaktadır. Bu gibi durumlarda, koajan etkisi kauçuk zincirler arasındaki çaprazbağlanma verimliliğini artırmak için en çok tercih edilen çözümlerden biridir. Burada lignin, düşük aktivasyon enerjisi, daha yüksek pişme genliği ve daha yüksek kimyasal ve görünür çaprazbağ yoğunluğu göz önünde bulundurulduğunda, NBR vulkanizasyonunda etkili bir koajan olduğu ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, lignin varlığında elde edilen çaprazbağların büyük

ölçüde mono- ve disülfidik yapıda olduğu görülmüş, koajan etkisinin malzemenin yaşlanma performansını da olumlu yönde geliştirebileceği görülmüştür.



KAYNAKLAR

- [1] Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew A. P., *Advances in Elastomers I - Blends and Interpenetrating Networks*, Springer, Berlin Heidelberg, 2013.
- [2] Jagadale S. C., Rajkumar K., Chavan R. P., Shinde D. N., Patil C. L., Use Of Lignin in Rubber Industry: A Review, *GE-International Journal of Engineering Research*, 2015, **3**(9), 8-11.
- [3] Lee S., Pawlowski H., Coran A. Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67**(5), 854-864.
- [4] Faruk O., Sain M., *Lignin in Polymer Composites*, 1st ed., Oxford, UK, Elsevier, 2016.
- [5] Klever, Structure of Nitrile- Butadiene Rubber (NBR), Wikipedia, <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEu b3JnL3dpa2kvRmlsZTpOaXRyaWxlX0JldGFkaWVuZV9SdWJiZXIucG5n>, (Ziyaret tarihi: 20 Temmuz 2019).
- [6] Sharma A. R., A Review on Rubber Compound Mixing in Banbury Mixer at Tire Industries, *International Journal of Engineering Research and Reviews*, 2014, **2**(4), 106-109.
- [7] Kimya Teknolojisi Lastik Hamuru Oluşturma, *T.C Milli Eğitim Bakanlığı*, 524KI0310, 25-26, 2011.
- [8] Vatanlar F., Reometre (Rheometer) Nedir, FatihLog, <https://vatanlar.wordpress.com/2011/12/29/reometre-rheometer-nedir/>, (Ziyaret tarihi: 20 Temmuz 2019).
- [9] Kimya Teknolojisi Lastik Hamuru Oluşturma, *T.C Milli Eğitim Bakanlığı*, 524KI0310, 19-22, 2011.
- [10] Gent A. N., *Engineering with Rubber: How to Design Rubber Components*, 3rd ed., Hanser Publication, Munich, 2012.
- [11] Gao T., Xie R., Zhang L., Gui H., Huang M., Use of Rubber Process Analyzer for Characterizing the Molecular Weight Parameters of Natural Rubber, *International Journal of Polymer Science*, 2015, **2015**, 1-6.
- [12] D-RPA3000, Application Manual, MonTech Rubber Testing Instruments GmbH, Germany, 2008.

- [13] Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., *The Science and Technology of Rubber*, 3rd ed., Elsevier, U.S.A., 2005.
- [14] Karaağaç İ., Silikon Kauçuk/Poss Nanokompozitlerinin Çapraz Bağlanma Kinetiğinin Çeşitli Modellerle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017, 455554.
- [15] Ghosh P., Katare S., Patkar P., Caruthers J. M., Venkatasubramanian V., Sulfur Vulcanization of Natural Rubber for Benzothiazole Accelerated Formulations: From Reaction Mechanism to A Rational Kinetic Model, *Rubber Chemistry and Technology*, 2003, **76**(3), 592-693.
- [16] Arrillaga A., Zaldua A. M., Atxurra R. M., Farid A. S., Techniques Used for Determining Cure Kinetics of Rubber Compounds, *European Polymer Journal*, 2007, **43**(11), 4783-4799.
- [17] Choi S. S., Kim J. C., Seung G. L., Yong L. Y., Influence of The Cure Systems on Long Time Thermal Aging Behaviors of NR Composites, *Macromolecular Research*, 2008, **16**(6), 561-566.
- [18] 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*, 2007, **105**(6), 3255-3259.
- [19] El-Sabbagh S. H., Yehia A. A., Detection of Crosslink Density by Different Methods for Natural Rubber Blended with SBR and NBR, *Egyp. J. Solids*, 2007, **30**(2), 157-173.
- [20] Swelling Measurements of Crosslinked Polymers, Cambridge Polymer Group INC., <http://www.campoly.com/files/3013/5216/6056/005.pdf>, (Ziyaret tarihi: 20 Temmuz 2019).
- [21] Kramarova Z., Alexy P., Chodak I., Spirk E., Hudec E., Kasikova B., Gregorova A., Suri P., Feranc J., Bugaj P., Duracka M., Biopolymers as Fillers for Rubber Blends, *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, **18**(2), 135-140.
- [22] Gregorova A., Kasikova B., Moravcik R., Stabilization Effect of Lignin in Natural Rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 2005, **91**(2), 229-233.
- [23] Sakunkittiyut Y., Kunanopparat T., Menut P., Siriwattanayotin S., Effect of Kraft Lignin on Protein Aggregation, Functional, and Rheological Properties of Fish Protein-Based Material, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **127**(3), 1703-1710.
- [24] Kuroe M., Tsunoda T., Kawano Y., Takahashi A., Application of Lignin-Modified Phenolic Resins to Brake Friction Material, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **129**(1), 310-315.

- [25] Choi D., Abdul K. M., Cho B., Huh Y., Nah C., Vulcanization Kinetics of Nitrile Rubber/Layered Clay Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **98**(4), 1688-1696.
- [26] Sahoo S., Maiti M., Ganguly A., George J. J., Bhowmick A. K., Effect of Zinc Oxide Nanoparticles as Cure Activator on The Properties of Natural Rubber and Nitrile Rubber, *Journal of Applied Science*, 2007, **105**(4), 2407-2415.
- [27] Nando G. B., De S. K., Effect of Lignin on The Network Structure and Properties of Natural Rubber Mixes Vulcanized by Conventional, Semiefficient and Efficient Vulcanization Systems, *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, **25**(6), 1249-1252.
- [28] Kasikova B., Gregorova A., Sulfur-Free Lignin as Reinforcing Component of Styrene–Butadiene Rubber, *Journal of Applied Science*, 2005, **97**(3), 924-929.
- [29] Albano C., Ichazo M. N., Boyer I., Hernandez M., Gonzales C., Karam A., Covis M., Study of The Thermal Stability of Nitrile Rubber-Coconut Flour Compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**(11), 2205-2211.
- [30] Choi S., Kim E., A Novel System for Measurement of Types and Densities of Sulfur Crosslinks of A Filled Rubber Vulcanizate, *Polymer Testing*, 2014, **42**, 62-68.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Oral A.**, Aksüt D., Karaağaç B., Şen M., Ligninin Nitril Kauçuk Vulkanizasyonunda Koajan Olarak Değerlendirilmesi, *V. Uluslararası Polimerik Kompozitler Sempozyumu ve Çalıştayları*, İzmir, Türkiye, 2-4 Kasım 2017.



ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Almanya'nın Bielefeld şehrinde doğdu. İlkokul, ortaokul ve liseyi Almanya'da tamamladı. 2014 yılında Kocaeli Üniveritesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olduktan sonra 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı ve halen sürdürmektedir.

