

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KORD KAPLAMA HAMURLARINDA ARAYÜZEY GELİŞTİRME
AMAÇLI SIVI KAUÇUK KULLANIMI**

METİN ERENKAYA

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KORD KAPLAMA HAMURLARINDA ARAYÜZEY
GELİŞTİRME AMAÇLI SIVI KAUÇUK KULLANIMI

METİN ERENKAYA

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Dr.Öğr. Üyesi Meltem YILDIZ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Dr.Öğr. Üyesi Derya ÜNLÜ
Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 20.08.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lastiklerin çalışma koşullarında maruz kaldığı dinamik yükü taşıyan gövde katmanını oluşturan kord ve lastik hamurunun kalenderlenmesi sonrası çalışma koşullarında veya üretim aşamasında ayrılması sonucu lastik çalışma ömürlerinde azalma meydana gelmektedir. Yeni nesil sıvı kauçuklarla bu problemin üstesinden gelerek lastiklerin çalışma ömürlerini daha stabil hale getirilebileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada, yeni nesil sıvı kauçukların kaplama hamuru matrisine entegre ederek kauçuk arayüzey etkileşimi incelenmiştir.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübesinden her zaman faydalandığım, tez çalışmam boyunca desteğiyle her zaman yanımda olan danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a sonsuz teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan Arsan Kauçuk Arge ekibine teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan Tuba Ünügül ve Furkan Çeltik'e göstermiş oldukları arkadaşlıkları için teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın yapılmasında katkıları sebebiyle Özka Lastik ve Kauçuk A.Ş.'ye yardımları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını, FYL-2020-2102 No'lu araştırma projeleri kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olup beni destekleyen aileme göstermiş oldukları sabır ve sevgileri için teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Ağustos-2020

Metin ERENKAYA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
GİRİŞ.....	1
1. TEORİK BİLGİ	3
1.1. Doğal Kauçuk (NR)	3
1.2. Sıvı Kauçuklar (LR).....	4
1.3. Dolgu Maddeleri	7
1.3.1. Karbon karası (CB)	7
1.3.2. Silika.....	8
1.4. Proses Kolaylaştırıcılar	9
1.5. Koruyucular.....	9
1.6. Vulkanizasyon.....	10
1.6.1. Aktivatörler	11
1.6.2. Hızlandırıcılar.....	12
1.6.3. Kükürt.....	12
1.7.1.2. Çift silindirli açık mil.....	14
1.7.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)	16
1.7.3. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri.....	17
1.7.3.1. Çekme testi	17
1.7.3.2. Sertlik ölçümü.....	18
1.7.3.3. Kalıcı deformasyon testi	18
1.7.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA).....	19
1.7.3.5. Işık mikroskobu	19
1.7.3.6. Temas açısı ölçümü ve termodinamik yapışma işinin belirlenmesi.....	20
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	23
2.1. Sıvı Kauçukların Polimer Matrisin Modifikasyonunda Değerlendirildiği Çalışmalar.....	23
2.2. Doğal Kauçuğun Yapışma Etkinliği Üzerine Yapılan Çalışmalar.....	25
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	27
3.1. Malzemeler.....	27
3.2. Yöntem.....	27
3.2.1. Kauçuk hamurlarının hazırlanması	28
3.2.2. Reolojik özelliklerin belirlenmesi	31
3.2.3. Sıcak preste vulkanizasyon	32
3.2.4. Isıl yaşlandırma	32
3.2.5. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile gerçekleştirilen testler.....	32
3.2.6. Fiziko-mekanik özelliklerin belirlenmesi.....	33
3.2.6.1. Çekme testi	33
3.2.6.2. Sertlik.....	33
3.2.7. Isıl özelliklerin belirlenmesi.....	33

3.2.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	33
3.2.8. Yapışma performansının belirlenmesi	34
3.2.8.1. H-yapışma testi	34
3.2.8.2. Yüzey yapışma (peel adhesion, soyulma) testi.....	35
3.2.8.3. Temas açısı yöntemi ile termodinamik yapışma işinin belirlenmesi.....	35
3.2.9. Işık mikroskobu ile arayüzey analizi.....	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Hamurların Reolojik Özellikleri	37
4.2. Hamurların Vulkanizasyon Kinetiği	40
4.3. RPA İle Ölçülen Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi	43
4.3.1. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi.....	43
4.3.2. Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunluğu ölçümü.....	45
4.4. Vulkanizatların Fiziko-Mekanik Özellikleri	48
4.5. Vulkanizatların Isıl Özellikleri.....	52
4.6. Yapışma Performansının İncelenmesi.....	54
4.6.1. H-yapışma testi.....	55
4.6.2. Yüzey yapışma (peel adhesion) testi	56
4.6.3. Temas açısı ölçümleri ile termodinamik yapışma işinin belirlenmesi	59
4.8. Işık Mikroskobu ile Yüzey Analizi	62
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	65
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	68
ÖZGEÇMİŞ	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Doğal kauçuğun kimyasal yapısı.....	3
Şekil 1.2.	Lastiğin farklı yapılarında kullanılan sıvı kauçuklar.....	5
Şekil 1.3.	LIR-50'nin kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1.4.	LBR-305'in kimyasal yapısı	6
Şekil 1.5.	LSBR-820'nin kimyasal yapısı	6
Şekil 1.6.	Karbon karasının kimyasal yapısı	7
Şekil 1.7.	Silika yüzeyinin kimyasal yapısı.....	9
Şekil 1.8.	TMQ'nun kimyasal yapısı	10
Şekil 1.9.	Çaprazbağ yoğunluğunun vulkanizat özelliklerine etkisi	11
Şekil 1.10.	Çinko oksit'in kükürt vulkanizasyonundaki yeri	12
Şekil 1.11.	Rombik kükürt halkasının açılması.....	13
Şekil 1.12.	Dahili karıştırıcı.....	14
Şekil 1.13.	Çift silindirli açık mil	14
Şekil 1.14.	Reometre kalıbının şematik görünümü	15
Şekil 1.15.	Örnek bir reometre eğrisi	15
Şekil 1.16.	Üniversal test cihazı çene geometrisi - şematik	17
Şekil 1.17.	Sertlik ölçümünün şematik gösterimi.....	18
Şekil 1.18.	TGA cihazının şematik gösterimi	19
Şekil 1.19.	Işık mikroskobu cihazının şematik gösterimi.....	20
Şekil 1.20.	Katı-sıvı arayüzey temas açısı oluşumu	21
Şekil 3.1.	Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı.....	28
Şekil 3.2.	Laboratuvar tipi çift silindirli açık mil	29
Şekil 3.3.	Alpha marka reometre cihazı	31
Şekil 3.4.	RPA cihazı.....	33
Şekil 3.5.	TGA cihazı	34
Şekil 3.6.	H-yapışma test kalıbı.....	34
Şekil 3.7.	Yüzey yapışma test düzeneği	35
Şekil 3.8.	Tensiyometre cihazı	36
Şekil 3.9.	Deneyisel çalışmada kullanılan ışık mikroskobu	36
Şekil 4.1.	LIR ile hazırlanan hamurlarının reometre eğrileri	38
Şekil 4.2.	LBR ile hazırlanan hamurlarının reometre eğrileri	38
Şekil 4.3.	LSBR ile hazırlanan hamurlarının reometre eğrileri.....	39
Şekil 4.4.	LIR ilaveli hamurlarda Payne etkisi (a) Gerinim-G' ilişkisi, (b) Delta G' değerleri.....	43
Şekil 4.5.	LBR ilaveli hamurlarda Payne etkisi (a) Gerinim-G' ilişkisi, (b) Delta G' değerleri.....	44
Şekil 4.6.	LSBR ilaveli hamurlarda Payne etkisi (a) Gerinim-G' ilişkisi, (b) Delta G' değerleri.....	45
Şekil 4.7.	LIR ilaveli hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları	46
Şekil 4.8.	LBR ilaveli hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları	46
Şekil 4.9.	LSBR ilaveli hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları	47
Şekil 4.10.	LIR ilaveli vulkanizatların mekanik özellikleri (a) kopma dayanımı (b) %100 modül değerleri	49

Şekil 4.11	LBR ilaveli vulkanizatların mekanik özellikleri (a) kopma dayanımı (b) %100 modül değerleri.....	50
Şekil 4.12	LSBR ilaveli vulkanizatların mekanik özellikleri (a) kopma dayanımı (b) %100 modül değerleri.....	51
Şekil 4.13.	LIR ilaveli vulkanizatların TGA termogramları	52
Şekil 4.14.	LBR ilaveli vulkanizatların TGA termogramları	53
Şekil 4.15.	LSBR ilaveli vulkanizatların TGA termogramları.....	53
Şekil 4.16.	LIR ilaveli vulkanizatların farklı pişirme koşulları için H-yapışma kuvvetleri.....	55
Şekil 4.17.	LBR ilaveli vulkanizatların farklı pişirme koşulları için H-yapışma kuvvetleri.....	56
Şekil 4.18.	LSBR ilaveli vulkanizatların farklı pişirme koşulları için H-yapışma kuvvetleri	56
Şekil 4.19.	LIR ilaveli vulkanizatların farklı şartlardaki yüzey yapışma kuvveti	58
Şekil 4.20.	LBR ilaveli vulkanizatların farklı şartlardaki yüzey yapışma kuvveti	58
Şekil 4.21.	LSBR ilaveli vulkanizatların farklı şartlardaki yüzey yapışma kuvveti	58
Şekil 4.22.	Işık Mikroskobu Görüntüleri.....	62

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Kuraray Co. Ltd. Tarafından üretilen sıvı kauçuk tipleri	4
Tablo 1.2. Fırın tipi karbon karalarının sınıflandırılması.....	8
Tablo 3.1. Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan kimyasallar.....	27
Tablo 3.2. Birinci grup hamur reçeteleri.....	29
Tablo 3.3. İkinci grup hamur reçeteleri.....	30
Tablo 3.4. Üçüncü grup hamur reçeteleri.....	30
Tablo 3.5. Gösterge sıvıların yüzey gerilimi değerleri (mN/m).....	36
Tablo 4.1. Kauçuk hamurlarının önemli reolojik özellikleri.....	39
Tablo 4.2. Isayev&Deng kinetik modeline göre hesaplanan kinetik verileri.....	42
Tablo 4.3. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri.....	48
Tablo 4.4. Vulkanizatların karakteristik ısı özellikleri	54
Tablo 4.5. Gösterge sıvıları kullanılarak ölçülen ortalama temas açısı değerleri	59
Tablo 4.6. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası yüzey enerjisi bileşenleri	60
Tablo 4.7. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası termodinamik yapışma işi değerleri	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

G'	: Depo modülü, (kPa)
G''	: Kayıp modülü, (kPa)
α	: Çaprazbağlanma derecesi
κ	: Sıcaklık katsayısı
λ	: Gerinim değeri
σ	: Gerilim (MPa)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
ML	: Minimum viskozite, (dNm)
R	: Üniversal gaz sabiti, (J/mol.K)
S'	: Elastik tork, (dNm)
S''	: Viskoz tork, (dNm)
Tan δ	: Faz açısının tanjantı
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
ts2	: Ön pişme süresi, (dk)
t50	: Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dk)
t90	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
Xchem	: Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu
Xphy	: Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu
Xtot	: Toplam çaprazbağ yoğunluğu
Ve	: Çaprazbağ yoğunluğu, (mol/m ³)

Kısaltmalar

6PPD	: N-(1,3-Dimetilbütül)-N'-Fenil-p-Fenilendiamin
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzeme Derneği)
BR	: Polibütadien Kauçuk
CLD	: Cross Link Density (Çaprazbağ Yoğunluğu)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)
CBS	: N-Sikloheksilbenzotiazol-2-Sulfanamid
DCBS	: N,N-Dicyclohexyl -2- benzothiazolesulfenamide
DPG	: Difenil Guanidin
DPTT	: Dipentametilen Tiuram Tetrasülfid
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
FF	: İnce Fırın Siyahı
FEF	: Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstruzyon Siyahı)
GPF	: Genel Amaçlı Fırın Siyahı
HAF	: High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
HRF	: Hidratlanmış Siliko, Resorsinol ve Beksametil Tetramin
HVA-2	: N, N'-m-Fenilen Dimaleimid
IIR	: Bütül Kauçuk
IR	: İzopren Kauçuk
IPPD	: N-Izopropil-N'-Fenil-p-Fenilendiamin

IPD	: İzoforon Diamin
ISAF	: Intermediate Super Abrasion Furnace (Süper Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)
LR	: Liquid Rubber (Sıvı Kauçuk)
LBR	: Polibütadien Sıvı Kauçuğu
LIR	: Poliizopren Sıvı Kauçuğu
LSBR	: Polistiren/Bütadien Sıvı Kauçuğu
MBT	: 2-Merkaptobenzotiazol
MBTS	: 2-2-Ditiobisbenzotiazol
MDR	: Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometreler)
MT	: Yarı Kuvvetlendirici Fırın Siyahı
MTBT	: N-Morfolinotiobenzotiazol
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
PPD	: P-Parafenilen Diamin
RPA	: Rubber Process Analyser (Kauçuk Proses Analizörü)
RSS	: Ribbed Smoked Sheet
SAF	: Super Abrasion Furnace (Üstün Aşınma Fırın Siyahı)
ISAF	: Intermediate Super Abrasion Furnace (Üstün Aşınma Fırın Siyahı)
SBR	: Stiren-Bütadien Kauçuk
SIR	: Standart Endonezya Kauçuğu
SMR	: Standart Malezya Kauçuğu
TBBS	: N-t-Bütilbenzotiazil-2-Sulfanamid
TBzTD	: Tetrabenzil Tiuram Disülfid
TMQ	: Poli-1,2-Dihidro-2,2,4-Trimetil Kinolin
TMTD	: Tetrametil Tiuram Disülfid
TSR	: Technically Specified Rubber (Kauçukların Teknik Özelliklerine Göre Sınıflandırılma)
ZnO	: Çinko Oksit

KORD KAPLAMA HAMURLARINDA ARAYÜZEY GELİŞTİRME AMAÇLI SIVI KAUÇUK KULLANIMI

ÖZET

Lastiğin maruz kaldığı yükün taşınması işlemini üstlenen gövde yapısı, lastik bileşenlerinin en önemlileri arasındadır. Lastiğin çalışma koşullarında ısı, basınç ve yük altında dinamik zorlamalar sonucu kauçuk ve kord katmanlarının birbirinden ayrılma problemi meydana gelmekte ve lastiklerin çalışma ömürlerinin azaldığı görülmektedir. Bu tez kapsamında, lastiklerde gövde katmanında kullanılan takviye edici kordların lastik gövdesine tutunmasından sorumlu olan kaplama hamurlarının takviye edici polyester kord ile yapışma performansının geliştirilmesinde sıvı kauçukların etkinliği değerlendirilmiştir. Bu sayede, otomobil ve büyük ağır vasıta lastiklerinde laminasyon hatalarının önüne geçilerek lastik çalışma ömürlerinin arttırılabileceği öngörülmüştür.

Çalışmanın ilk aşamasında, seçilen referans hamura farklı tipte sıvı kauçuklar sabit oranda eklenerek alternatif kauçuk hamurları hazırlanmıştır. İkinci aşamada, yine sabit sıvı kauçuk oranında çalışılmış, pişirici sistemin değiştirilmesi durumunda sıvı kauçukların etkinliği tekrar incelenmiştir. Üçüncü aşamada, benzer etkilerin daha düşük oranda sıvı kauçuk kullanılarak elde edilebilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla hazırlanan kauçuk hamurlarının vulkanizasyon öncesi reolojik ve dinamik özellikleri, vulkanizasyon sonrasında ise morfolojik, fiziko-mekanik ve ısıl özellikleri yaşlandırma öncesi ve sonrası olmak üzere karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Kauçuk-kord arayüzey etkileşimi H-yapışma ve yüzey yapışma testi ile belirlenmiştir ve temas açısı ölçümleri ile hesaplanan termodinamik yapışma işi sonuçları ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Yapışma performansının değerlendirilmesi amacıyla örnekler 150°C’de 30 dakika ve 150 dakika olmak üzere iki farklı sürede vulkanize edilmiştir. Burada amaç, kaplanmış kordların hem kısa, hem de uzun sürede pişirilen lastiklerin üretiminde kullanıldığı durumları ayrı ayrı temsil edebilmektir. Kısa süreli pişirmede uygun sıvı kauçuk ilavesi ve optimum pişirici sistem seçimi ile yapışma performansında %20 kadar bir artış sağlanarak 28 N düzeyine ulaşabildiği görülmüştür. Uzun süre pişirme durumunda ise sıvı izopren kauçuk ve sıvı stiren-bütadien kauçuk ilavesi ile 2 kata varan oranlarda yüksek yapışma kuvveti elde edilebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lastik, Polimerik Kord, Sıvı Kauçuk, Yapışma.

EVALUATING LIQUID RUBBERS FOR IMPROVING CORD-RUBBER INTERPHASE

ABSTRACT

Tyre carcass, which is responsible of load bearing, is an essential parts of the tyre. Due to heat, pressure and dynamic loads during their service life, tyres are exposed to lamination failures between rubber compounds and reinforcing polymeric cords. This is a major problem to reduce service life of a tyre. In this thesis, liquid rubbers were evaluated to improve adhesion between reinforcing polyester cords and skim rubber compound. It was aimed to prevent/reduce lamination failures in automobile and heavy vehicle tyres and to increase their service life.

In the first stage of the study, alternative rubber compounds were prepared by incorporating various type of liquid rubbers into a reference compound. In the second stage, amount of liquid rubbers was kept constant and their effect was studied in the case of various curative levels. Then, using lower level of liquid rubbers to meet equivalent contribution was investigated in the third stage of the study. Rheological and dynamic properties of the uncured rubber compounds were studied along with morphological, physico-mechanical and thermal properties of them after vulcanization. Cord-rubber interphase was investigated with H-adhesion and T-peel adhesion tests. Adhesion force and thermodynamic work of adhesion values were evaluated comparatively to seek possible correlation between them.

Adhesion test samples were prepared by curing for 30 and 150 minutes at 150°C to simulate both short and long term curing of different type size of tyres. For short term cured samples, 20% increase in adhesion performance could be obtained by using appropriate liquid rubber and sufficient level of curatives. Besides, liquid isoprene rubber and liquid styrene-butadiene rubber could provide almost double the value of adhesion forces in the case of long term cured test samples.

Keywords: Tyre, Polymeric Cord, Liquid Rubber, Adhesion.

GİRİŞ

Kauçuk esaslı malzemeler, başta otomotiv sektörü olmak üzere inşaat, havacılık, sağlık, madencilik, makine, giyim, ayakkabıcılık ve benzeri çeşitli sektörlerde kullanılmaktadır. Boru, hortum, konveyör bant, deprem izolatörleri, titreşim sönümleyici takozlar ve körükler gibi pek çok ürünün hammaddesini kauçuklar oluşturmaktadır. En yaygın kullanıldığı alan ise araç lastikleridir.

1800'lü yılların sonlarına doğru kauçuğun pnömatik lastiklerde kullanımına başlanması kauçuk sanayii için bir dönüm noktası olmuştur. Her geçen gün büyüyen ve gelişen lastik sektöründe, kauçuk hamurlarında kullanılan yeni katkıları ile son üründen elde edilebilen özellikler gelişmiş, proses koşulları iyileşmiştir. Bunların yanı sıra, kullanılan katkıları üretim maliyetini düşürmekte de etkili olabilmektedir.

Lastiği oluşturan bileşenlerden, özellikle lastiğin maruz kaldığı yükün taşınması görevini üstlenen gövde yapısı çok önemlidir. Bu yapıya "karkas" da denilmektedir. Karkası oluşturan katları kauçuk kaplı kord bezlerinden oluşur. Kord bezleri kalenderleme işlemiyle kauçuk hamuru ile kaplanarak lastik yapımında kullanılacak hale gelmektedir. Bu işleme "laminasyon" adı verilir. Lastiğin çalışması sırasında ısı, basınç ve yük altında dinamik zorlamalar sonucu kauçuk ve kord katmanlarının birbirinden ayrılması sık yaşanan, lastik ömrünü azaltan hayati bir problemdir. Aynı zamanda hamur bileşimindeki bazı katkıların yüzeye göç etmesi sonucu hamur kararlılığının bozulması da laminasyon hatalarını doğurabilmektedir.

Bu tez kapsamında, lastiklerde gövde katmanında kullanılan takviye edici kordların lastik gövdesine tutunmasından sorumlu olan kaplama hamurlarının kordları ile yapışma performansının geliştirilmesinde sıvı kauçukların etkinliği değerlendirilmiştir. Bu sayede, otomobil ve büyük ağır vasıta lastiklerinde laminasyon hatalarının önüne geçilerek lastik çalışma ömürlerinin arttırılabileceği öngörülmüştür. Çalışmanın ilk aşamasında, seçilen referans hamura farklı tipte sıvı kauçukları sabit oranda eklenerek alternatif kauçuk hamurları hazırlanmıştır. İkinci aşamada, yine sabit sıvı kauçuk oranında çalışılmış, pişirici sistemin değiştirilmesi durumunda sıvı

kauçukların etkinliği tekrar incelenmiştir. Üçüncü aşamada, benzer etkilerin daha düşük oranda sıvı kauçuk kullanılarak elde edilebilmesi hedeflenmiştir.



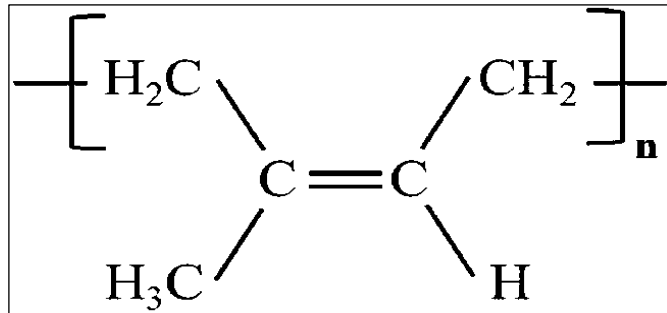
1. TEORİK BİLGİ

Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan kauçuk hamuru bileşenleri hakkında kısaca bilgi verilmiş, deneysel çalışmada kullanılan ekipmanlar ve karakterizasyon yöntemlerinden bahsedilmiştir.

1.1. Doğal Kauçuk (NR)

Kimyasal yapısı cis-1,4-poliizopren olan doğal kauçuk, tropikal iklimde yetişebilen Hevea Brasiliensis ağacının özsuyundan (doğal lateks) elde edilmektedir. 1400'lü yılların sonlarına doğru Christopher Columbus, Haiti yerlilerin top yapımında kauçuk kullandığını görmüştür. 1700'lü yıllarda Fransız kimyacı kauçuğu terebentin yağı ve eter içinde eritmiş, daha sonraları kauçuk silgi olarak kullanmaya başlamıştır. 1800'lü yıllarda Charles Goodyear tesadüfen doğal kauçuğun kükürt ile çapraz bağlanabildiğini (vulkanizasyon) keşfetmiştir ve bu keşif ile kauçuk sektöründe bir devrim meydana gelmiştir [1].

Ampirik formülü, 1826 yılında Michael Faraday tarafından C_5H_8 (Şekil 1.1) olarak tanımlanan doğal kauçuğun molekül ağırlığı 200.000-400.000 g/mol aralığındadır. Yüksek esneklik ve yapışma performansı sayesinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Apolar yapısından dolayı yağ ve yakıtlara karşı dayanımı zayıftır ancak alkol ve eterlere karşı üstün dayanım göstermektedir. Ana zincirinde mevcut olan çift bağlardan dolayı ise ozon, UV, oksijen ve ısı dayanımı kötüdür [2, 3].



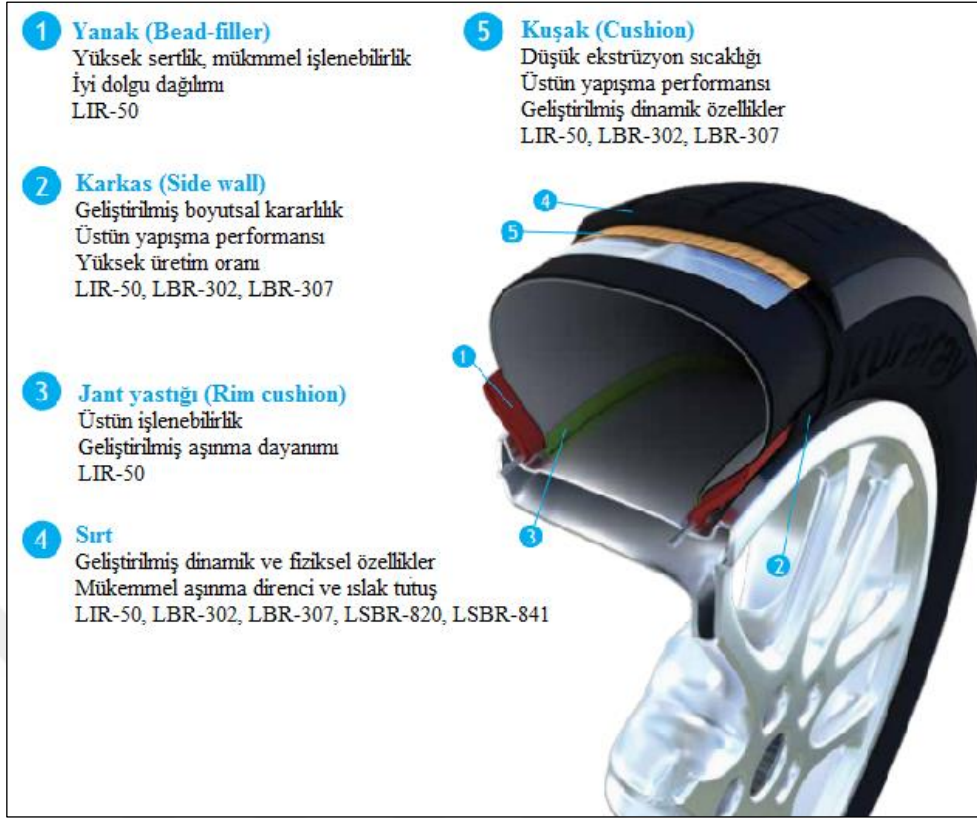
Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

1.2. Sıvı Kauçuklar (LR)

Sıvı kauçuklar, düşük molekül ağırlığı ve dar molekül ağırlığı dağılımına sahip, viskoz sıvı formunda üretilen özel sentetik kauçuk çeşitleridir. Şeffaf görünümde, çoğunluğu kokusuz ve düşük uçucu organik bileşen salınımına neden olduğundan çevre dostu hammaddelerdir. Ticari olarak sadece Japonya merkezli Kuraray Co. Ltd. tarafından, izopren (LIR), bütadien (LBR) ve stiren-bütadien (LSBR) olmak üzere üç farklı grupta sıvı kauçuk üretimi yapılmaktadır. Ana zincir üç farklı tipte olmakla birlikte, farklı molekül ağırlığı ve farklı yan gruplara sahip çok sayıda sıvı kauçuk tipine ticari olarak ulaşılabilmektedir. Bu kauçuklar ana hatlarıyla Tablo 1.1’de verilmiştir [4]. Şekil 1.2’de ise araç lastiği üretiminde kullanılması önerilen sıvı kauçuk tipleri gösterilmektedir [4].

Tablo 1.1. Kuraray Co. Ltd. Tarafından üretilen sıvı kauçuk tipleri [4]

Sınıf	Molekül ağırlığı (g/mol)	Özgül ağırlık (g/ml)	Tg (°C)
LIR-30	28.000	0,91	-63
LIR-50	54.000	0,91	-63
LIR-310	32.000	0,92	-63
LIR-390	48.000	0,88	-95
LIR-410	30.000	0,92	-59
LIR-290	31.000	0,86	-59
LIR-700	28.000	-	-63
LBR-307	8.000	0,89	-95
LBR-305	26.000	0,90	-95
LSBR-820	8.500	0,95	-14
LSBR-841	10.000	0,96	-6
LNR-352	9.000	0,89	-60

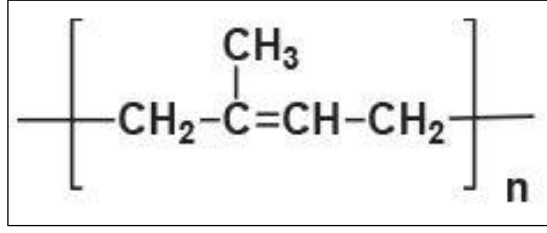


Şekil 1.2. Lastiğin farklı yapılarında kullanılan sıvı kauçuklar [4]

Sıvı kauçuklar temel olarak katıldıkları polimerik matriste plastikleştiriciler gibi davranarak viskoziteyi düşürür ve böylece işlenebilirliği kolaylaştırırlar. Standart olarak kullanılan plastikleştiricilerden farklı olarak yüzeye göçme eğilimleri çok düşüktür. Klasik kauçuklar gibi vulkanizasyon işlemi ile çapraz bağlanabilir ve düşük camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerine sahip olduklarından kauçuksu özelliklerin geliştirilmesine katkı sağlarlar [4]. Aşağıda, bu tez kapsamında kullanılan 3 tip sıvı kauçuk ana hatlarıyla tanıtılmıştır.

- LIR-50

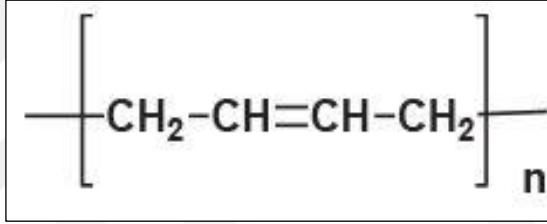
Homopolimer yapısında olan LIR-50 (Şekil 1.3), 54000 g/mol molekül ağırlığına ve -63°C T_g 'ye sahiptir. NR, isopren kauçuk (IR), stiren-bütadien kauçuk (SBR), bütadien kauçuk (BR) ve bütül kauçuk (IIR) ile iyi karışabilir ve üstün yapışma performansına sahiptir. Lastik, konveyör bant, otomotiv sızdırmazlık ürünleri, fren balataları gibi geniş bir alanda kullanılabilir [4].



Şekil 1.3. LIR-50'nin kimyasal yapısı [4]

- LBR-305

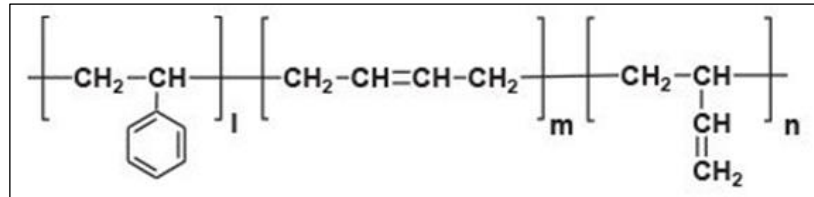
Bütadien homopolimeri olarak üretilen LBR-305 (Şekil 1.4), 26000 g/mol molekül ağırlığına ve -95°C Tg'ye sahiptir. NR, IR, SBR ve BR gibi kauçuklarla birlikte vulkanize edilebilir. Geniş sıcaklık aralığında iyi yapışma özellikleri göstermektedir. Otomotiv sızdırmazlık elemanlarında, basınca duyarlı yapıştırıcılarda ve koajan olarak EPDM'in peroksit vulkanizasyonda kullanılmaktadır [4].



Şekil 1.4. LBR-305'in kimyasal yapısı [4]

- LSBR-820

Stiren ve bütadienin kopolimeri olan LSBR-820 (Şekil 1.4), 8500 g/mol molekül ağırlığına ve -14°C Tg'ye sahiptir. S-SBR ve E-SBR ile yüksek uyumluluk sergilemektedir. Aromatik ve alifatik fonksiyonel gruplara sahiptir. Otomotiv sızdırmazlık elemanları, kaplamalar, araç lastiği ve sönümlenme malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır [4].



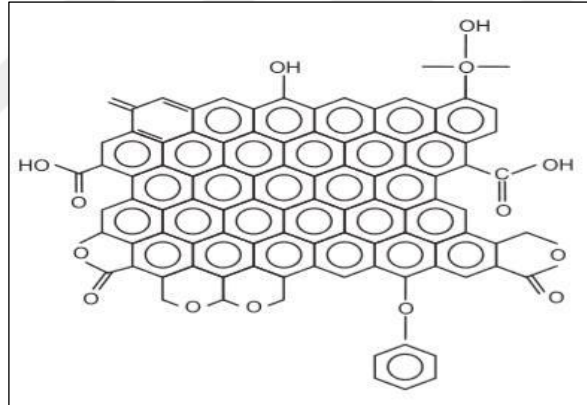
Şekil 1.5. LSBR-820'nin kimyasal yapısı [4]

1.3. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri, kauçuk hamurlarına fiziksel özellikleri iyileştirmek, işlenebilirliği geliştirmek vb. amaçlarla veya karışımı ucuzlatmak amacıyla ilave edilen küçük tane boyutlu ve toz halinde bulunan maddelerdir. Dolgu maddeleri spesifik gravite, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapı özellikleri ile tanımlanırlar. Kauçuk hamurundaki güçlendirici etkisine göre; aktif dolgu maddeleri (karbon karası ve silika), yarı-aktif dolgu maddeleri (talk, kaolin ve kalsiyum silikat) ve aktif olmayan dolgu maddeleri (kalsiyum karbonat ve kil) olarak sınıflandırılmaktadır [2, 5].

1.3.1. Karbon karası (CB)

1904 yılında İngiltere’de Mote tarafından aktif bir dolgu maddesi olarak kullanılabileceği keşfedilmiş ve kauçuk hamurlarına katılarak malzemenin çekme dayanımı, sertlik ve modül gibi özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. Şekil 1.6’da karbon karasının kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.6. Karbon karasının kimyasal yapısı [6]

Endüstriyel amaçlı üretimi gerçekleştirilen ilk karbon karası, yağların yakılması sonrasında oluşan isten elde edilmiştir. Daha sonra doğal gazın metal katalizör varlığında yakılması ile üretilmiştir. Ancak kullanılan bu iki yöntemin de yüksek maliyetli olmasından ve düşük kapasitede karbon karası üretimine olanak tanınmasından dolayı alternatif yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Günümüzde kullanılan karbon karaları elde edilme yöntemlerine göre termal siyahlar (T), fırın siyahları (F), kanal siyahları (C), lampblack yöntemi ile elde edilen karbon siyahları ve asetilenin bozundurulması ile üretilen karbon siyahları olarak

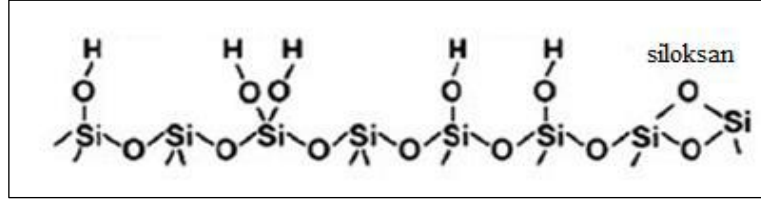
sınıflandırılmaktadırlar. Fırın siyahları yüksek yüzey alanına sahip olduğundan kauçuk matrisle kolay etkileşime girerek, kauçuk hamurunu diğer karbon karası tiplerine göre daha yüksek oranda takviye edici özelliğe sahiptirler. Termal siyahların takviye etme özellikleri fırın siyahlarına göre kötü olsa da, genel kullanıma uygun olduğundan kauçuk endüstrisinde çokça kullanılan bir karbon siyahı türüdür. Karbon siyahları ASTM D-1765 standardına göre sınıflandırılmaktadır ve Tablo 1.2’de kauçuk endüstrisinde kullanılan fırın siyahlarının parçacık boyutu ve yüzey alanına göre ASTM sınıflandırılması gösterilmektedir [5, 6].

Tablo 1.2. Fırın tipi karbon karalarının sınıflandırılması [6]

ASTM tanımı	Ürün adı	Özellik	Parçacık boyutu (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)
N110	SAF	Üstün aşınma fırın siyahı	11-19	121-150
N220	ISAF	Orta üstün aşınma fırın siyahı	20-25	100-120
N330	HAF	Yüksek aşınma fırın siyahı	26-30	70-99
N440	FF	İnce fırın siyahı	31-39	50-69
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı	40-48	40-49
N660	GBF	Genel amaçlı fırın siyahı	49-60	33-39
N770	SRF	Yarı kuvvetlendirici fırın siyahı	61-100	21-32

1.3.2. Silika

Cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silis, önce katı sodyum silikata daha sonra su ile çözülerek sıvı sodyum silikata dönüştürülür. Sodyum silikat, sülfürik asitle reaksiyona sokularak amorf silika elde edilir. Ortamdan süzülerek ayrılan silika kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir. Silikalar, karbon siyahı kadar küçük tane boyutuna ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Bu nedenle karbon siyahlarından sonra en yüksek kuvvetlendirici etkiye sahip dolgu maddeleri olarak tanımlanırlar [5]. Şekil 1.7’de silika yüzeyinin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.7. Silika yüzeyinin kimyasal yapısı

1.4. Proses Kolaylaştırıcılar

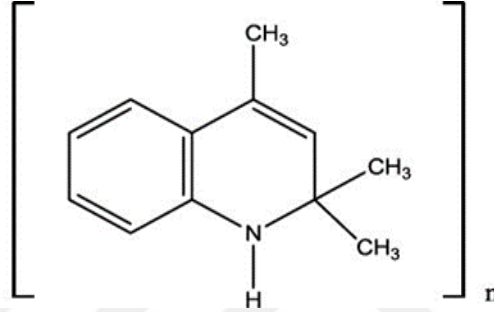
Proses kolaylaştırıcıların kullanım amacı genel olarak, kauçuk ve dolgu maddelerini ıslatarak karışım hazırlama esnasında sürtünmeyi ve dolayısıyla mekanik aşınmayı azaltmak ve kauçuğun viskozitesini düşürerek işlenebilirliği kolaylaştırmaktadır. Bunlara ek olarak, karışımın sıcaklığını düşürerek erken pışmeyi önlemek yoluyla karışım güvenliğine katkı sağlarlar. Karışımında kullanılan dolgu maddeleri ve kimyasalların karışım içerisinde dağılımına olanak sağlayarak homojen bir hamur elde etmeye yardımcı olurlar. Proses kolaylaştırıcılar genel olarak düşük molekül ağırlığına sahip yağlardan oluşur; böylece kauçuk zincirlerinin arasına kolayca girerek zincir hareketliliği sağlar ve viskoziteyi düşürerek hem zaman hem de maliyet tasarrufu sağlarlar. Petrol türevli yağlar, ucuz olmaları ve çoğu kauçuk tipi ile uyumlu olmalarından dolayı en çok kullanılan proses yağı çeşididir; parafinik, naftanik ve aromatik olarak sınıflandırılırlar. Doğal yağlar da bitkisel ve hayvansal olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Bitkisel yağlara örnek olarak fındık yağı gibi bitkilerden elde edilen yağlar verilebilir iken, hayvansal yağlar don yağı gibi hayvansal ürünlerden elde edilen yağlardır. Sentetik yağlar, çok fazla çeşidi olmasına rağmen pahalı oldukları için kauçuk endüstrisinde sınırlı miktarda kullanılmaktadır [6].

1.5. Koruyucular

Malzemenin ozon, oksijen ve ısı gibi dış etkenlerden kaynaklı fiziksel ve/veya kimyasal deformasyona uğraması “bozunma” olarak tanımlanmaktadır. Kauçuk ana zincirinde bulunan çift bağlar, oksijen ve ozon gibi aktif maddelerin ataklarına karşı savunmasız kalmaktadır. Buna ek olarak, kauçuk esaslı malzemelerde dinamik koşullar altında bozunma kaynaklı kırılma, çatlama ve sertleşme gibi ürün performansını olumsuz etkileyecek durumlar görülebilmektedir. Bu problemleri ortadan kaldırmak ya da azaltmak amacı ile kauçuk hamuruna bazı kimyasal maddeler eklenmektedir. Koruyucu olarak tanımlanan bu kimyasal maddeler, kullanım

sırasındaki problemlerin en az birine veya birkaçına karşı malzemeyi koruyabilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, fiziksel koruyucu olarak vakslar ve kimyasal olarak ozon ve oksijen ataklarına karşı koruyucu özelliğe sahip antioksidant ve antiozonatlar kullanılmaktadır.

Antioksidanlar, oksidatif bozunmayı önlemek için doğal ve sentetik olarak üretilen koruyucu maddelerdir. Fosfitler, fenoller ve hidrokinonlar renk veren (lekeleyen) antioksidanlar sınıfında yer alırken, dihidrokinon ve difenilaminler renklendirmeyen antioksidanlardır. TMQ, kauçuk hamurlarında (Şekil 1.8) en yaygın kullanılan antioksidan çeşididir [1, 6].



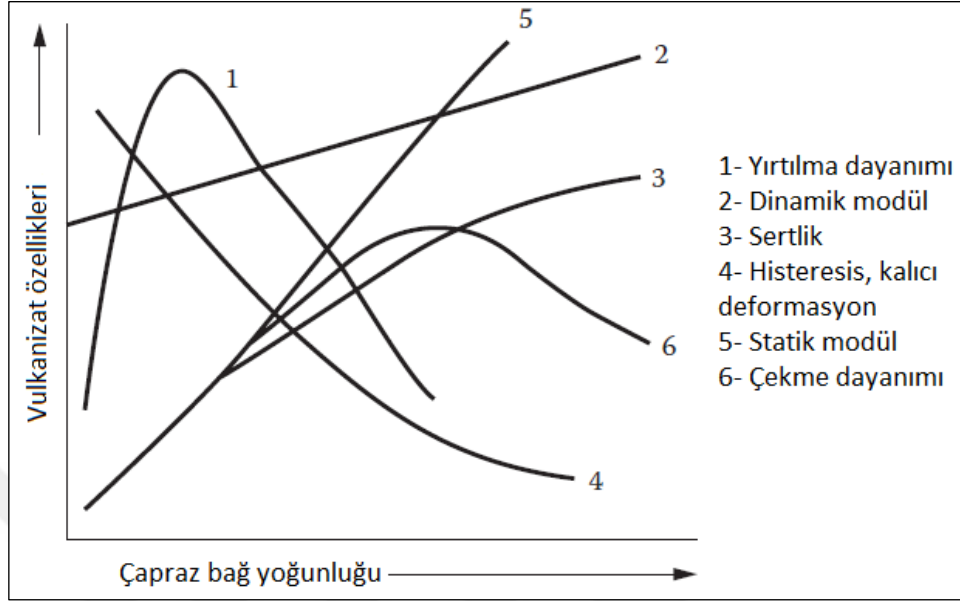
Şekil 1.8. TMQ'nun kimyasal yapısı

Kauçuk ürünlerinin ozon, oksijen ve ısı karşısındaki dayanımını arttırmak için antiozonatlar kullanılmaktadır. Parafenildiaminler (PPD) tek kimyasal antiozonant türüdür ve dialkil PPD, alkil-aril PPD, diaril PPD olmak üzere üç çeşidi vardır. En çok kullanılan tipi N-1,3-dimetilbütil-N-fenil-p-fenilendiamindir (IPPD).

1.6. Vulkanizasyon

Vulkanizasyon, kauçuk molekülleri ve pişirici ajanların (kükürt, peroksit, metal oksit vb.) kimyasal olarak reaksiyonu sonucunda çaprazbağların meydana gelmesi olayıdır. Vulkanizasyon sonucunda elastik hale gelen malzemede başlangıca göre üstün mekanik özellikler görülmektedir. Vulkanizasyon sonrası oluşan malzeme ısıtıldığında sınırlı düzeyde yumuşayan, çözücülerde çözünmeyen, sert, ısı ve ışık etkisinde bozunmalara karşı dayanımı ham kauçuğa göre daha yüksek ve endüstriyel olarak kullanılabilir bir hale gelir. Vulkanizasyon işlemi vulkanizasyon ajanı, aktivatörler ve hızlandırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Şekil 1.8'de

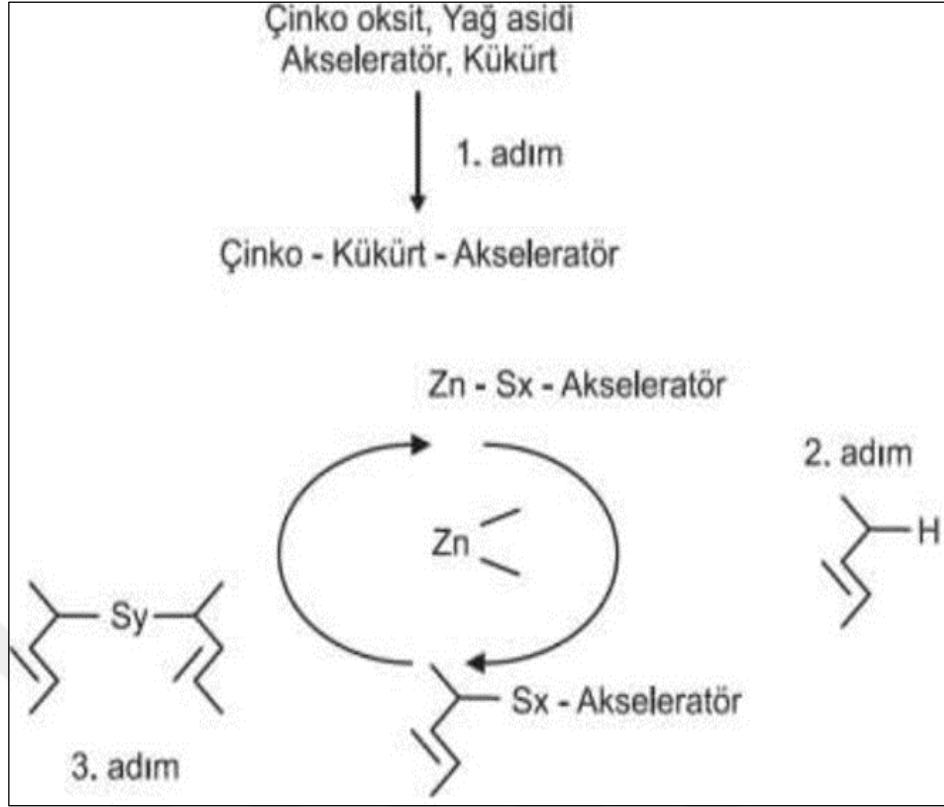
çaprazbağ yoğunluğunun kauçuğun özellikleri üzerindeki etkisi gösterilmektedir [1, 7].



Şekil 1.9. Çaprazbağ yoğunluğunun vulkanizat özelliklerine etkisi [1]

1.6.1. Aktivatörler

Aktivatörler, temel kullanım amacı vulkanizasyon reaksiyonunun etkinliğini arttırmak olan, bunun yanısıra malzemenin aşınma ve yırtılma dayanımını da geliştiren organik ve/veya inorganik maddelerdir. Aktivatörler, inorganik bileşikler ve organik asitler olmak üzere iki alt başlıkta tanımlanırlar. İnorganik bileşikleri çinko oksit, magnezyum oksit, kırmızı kurşun oksit ve sönmüş kireç gibi metal oksitler oluşturmaktadır. Çinko oksit, kauçuk hamurundaki çözünürlüğünü arttırmak amacıyla genellikle yağ asidi ile birlikte kullanılan en yaygın aktivatördür. Bu amaçla genellikle zayıf organik asitler kullanılmaktadır. Organik asitler, tekli yağ asidi veya stearik asit, oleik asit, laurik asit, palmitik asit, miristik asit, hidrojenlenmiş palm, hint, balık ve bezir yağı tipi karışımlardan oluşmaktadır. Çinko oksit veya diğer metal oksitler, yağ asitleri ile tuz bileşikleri oluşturup hızlandırıcılar ile bir ara kompleks yapı meydana getirmektedirler. Şekil 1.9'da kükürt vulkanizasyonu sırasında çinko oksitin rolünü gösteren mekanizma verilmiştir [8].



Şekil 1.10. Çinko oksitin kükürt vulkanizasyonundaki yeri [8]

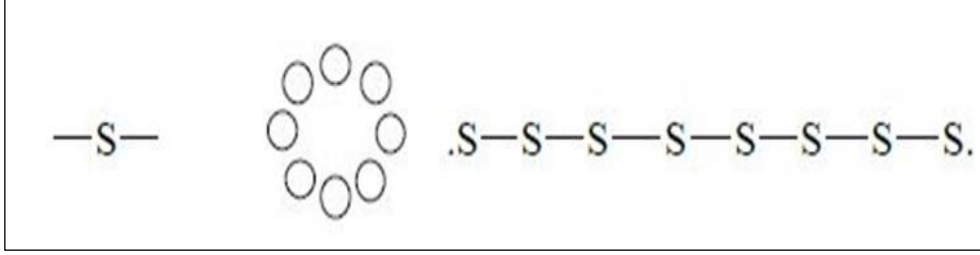
1.6.2. Hızlandırıcılar

Kauçukların kükürt vulkanizasyonunda reaksiyon hızını ve çapraz bağlanma verimini önemli ölçüde arttıran katkı maddeleridir. Reaksiyon hızını arttırarak, vulkanizasyon işleminin daha düşük maliyetle gerçekleşmesini sağlarlar. Kimyasal yapılarına göre vulkanizasyon sırasında etkileri farklıdır. Hızlandırıcıların temel görevi karışımda serbest halde bulunan kükürdü polimer zincirine taşıyarak vulkanizasyonu tetiklemektir. Bu bağlamda vulkanizasyon hızı artar ve vulkanizasyon süresi büyük ölçüde kısalmır. Aynı zamanda hızlandırıcılar kükürdün karışım matrisi içerisindeki etkisini arttırarak kükürt kullanımını azaltır. Böylece kükürt oranının azalmasıyla istenmeyen yan reaksiyonların büyük ölçüde önüne geçilerek karışımın mekanik ve dinamik özelliklerini geliştirmekte etkin rol oynarlar [8].

1.6.3. Kükürt

Uzun polimer zincirleri arasında çaprazbağlar oluşturarak kauçuğun elastik bir yapı kazanmasını sağlar. Kükürt, monoklinik ve rombik kükürt olmak üzere iki farklı kristal yapıda bulunmaktadır. Rombik kükürt kristalleri, monoklinik kristallere göre daha

kararlı bir yapıdadır (Şekil 1.10). Rombik kükürt yapısı 96°C'ye kadar bozulmadan kalabilmektedir. Rombik kükürt farklı kauçuk türlerinde farklı çözünme oranlarına sahiptir. NR ve SBR gibi kauçuk türlerinde oda sıcaklığında kolaylıkla karıştırılabilirken, BR ve akrilonitril bütadien kauçuk (nitril kauçuk, NBR) içinde homojen karıştırılabilmesi için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerekmektedir [8].



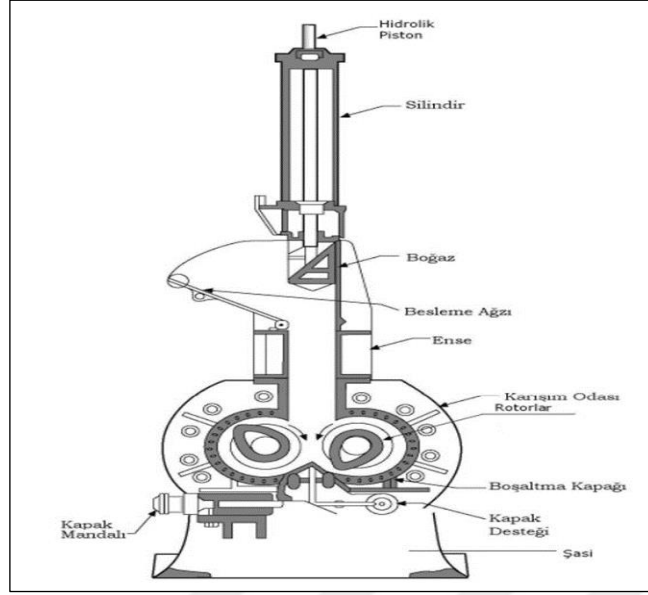
Şekil 1.11. Rombik kükürt halkasının açılması [8]

1.7. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.7.1. Kauçuk hamurunun hazırlanması ve kalıplanmasında kullanılan ekipmanlar

1.7.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury)

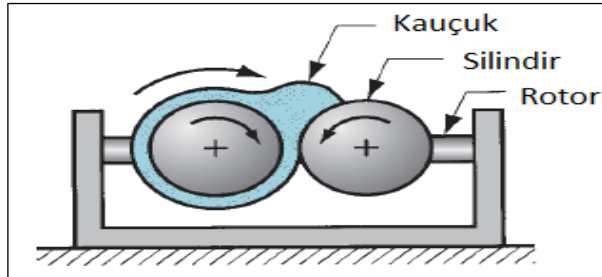
Banbury, kauçuk karışımları için özel olarak tasarlanmış ve endüstriyel amaçlı kauçuk hamuru hazırlamada en uygun karıştırıcı tipidir. Besleme kapağından beslenen malzeme, rotorlar tarafından ezilerek karışım sağlanırken üstten de malzemeye basınç uygulayarak karışım zamanını optimum düzeye çeken çekiç sistemi mevcuttur (Şekil 1.11). Karbon karası ve yağ beslemesi genellikle tartım bandından sisteme otomatik olarak yapılmaktadır. Böylece oluşan kirlilik en aza indirilmektedir. Banbury sistemlerinin günümüzde bilgisayar yazılımları ile kontrolü mümkün olduğundan karışım prosesi sürekli takip edilebilmektedir. Böylece karışım sırasında harcanan enerjinin kontrolü ve üretilen ürünün anlık sıcaklık takibi yapılarak karışım optimizasyonu sağlanmaktadır. Karışımın sıcaklık ve/veya zaman kontrolü sağlandığında ürün kaybının önüne geçildiğinden işletme maliyeti olumlu etkilemektedir [9].



Şekil 1.12. Dahili karıştırıcı [2]

1.7.1.2. Çift silindirli açık mil

Birbirine zıt yönde ve farklı hızlarda dönen iki paralel milden oluşan sistem, beslenen kauçuk ve diğer hammaddeleri kayma gerilmesi etkisi ile sıkıştırıp ezerek karıştırma imkanı sağlamaktadır (Şekil 1.12). Karışım süresinin uzun olması, karışım esnasında ortamda oluşan kirlilik ve düşük kapasite gibi birçok dezavantajdan dolayı endüstriyel olarak kauçuk hamuru hazırlanmasında tercih edilmemektedir [2, 9].



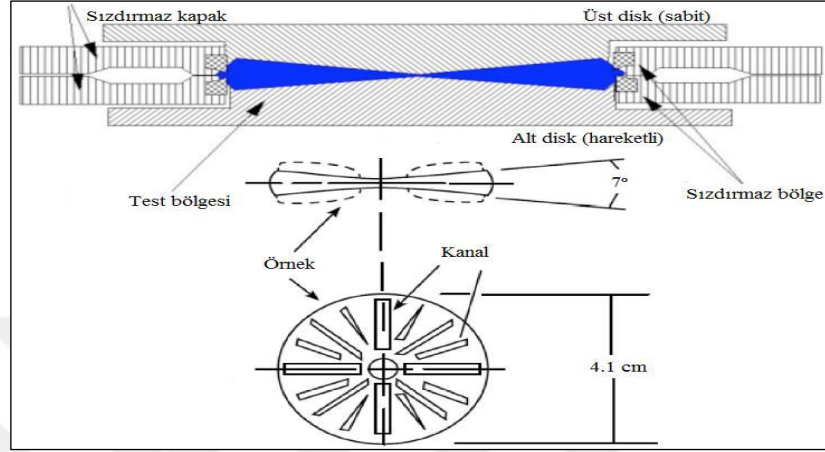
Şekil 1.13. Çift silindirli açık mil [9]

1.7.2. Kauçuk hamuru karakterizasyon yöntemleri ve kullanılan ekipmanlar

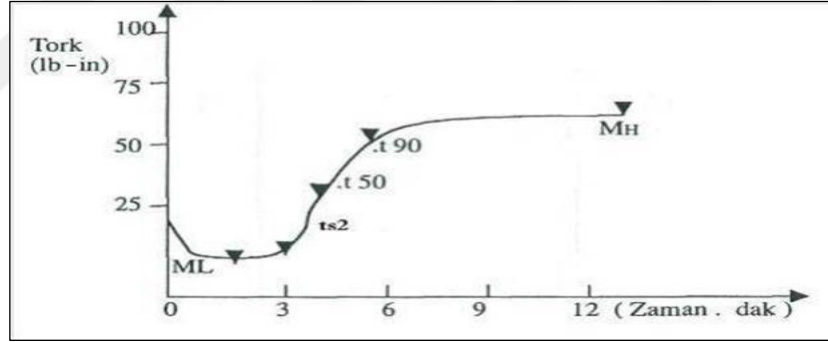
1.7.2.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Hareketli kalıp reometresi, özel tasarlanmış kalıp arasına konulan kauçuk hamurunun sabit sıcaklık, sabit basınç ve sabit deformasyon altında akış özelliklerini ölçerek pişme eğrilerinin elde edilmesini sağlamaktadır. Alt kalıp hareketli, üst kalıp ise

sabittir. Hamur örneğinin, sabit sıcaklıkta belirlenen süre boyunca vulkanizasyonu sırasında akış özelliklerinde oluşan değişim cihaz tarafından tork türünden ölçülür ve zamana karşı kaydedilerek vulkanizasyon eğrisi oluşturulur. Şekil 1.13'te reometre kalıp geometrisi ve Şekil 1.14'de örnek bir reometre eğrisi verilmiştir.



Şekil 1.14. Reometre kalıbının şematik görünümü [1]



Şekil 1.15. Örnek bir reometre eğrisi

ML en düşük tork değeri olup kauçuk hamurunun viskozitesi ile ilişkili bir büyüklüktür. Pişme tamamlandığında reometre eğrisi platoya ulaşmaktadır. Bu nokta maksimum tork değerine (MH) karşılık gelmektedir. MH ve ML arasında kalan kısım vulkanizasyon bölgesi olarak adlandırılmaktadır. MH ve ML değeri arasındaki fark, pişme genliği (cure extent) olarak tanımlanmaktadır ve doğrudan çaprazbağ yoğunluğu ile orantılıdır. En düşük tork değerinden 2 Mooney (Mooney unit, MU) tork artışının gerçekleştiği süre ön pişme süresi (scorch time, t_{s2}) olarak tanımlanmaktadır. t_{50} ve t_{90} gibi değerler, malzemenin pişme zamanı, pişme süresi ve çaprazbağlanma oranı hakkında bilgi vermektedir. t_{50} , çaprazbağların %50'sinin

oluştugu süredir. t_{90} çaprazbağların %90'ının oluştuğu süredir ve optimum pişme süresi olarak tanımlanmaktadır [1, 2].

1.7.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA)

Kauçuk proses analizörü kauçuk hamurlarının pişme öncesinde, pişme sırasında ve sonrasında reolojik ve dinamik viskoelastik özelliklerin ölçülmesine olanak tanır. Farklı sıcaklık (genellikle 40-200°C), frekans (genellikle 0,033-33,33 Hz) ve gerinim (genellikle % 1,4-1200 ya da $\pm 0,1^\circ\text{arc}-\pm 90^\circ\text{arc}$) aralıklarında çalışmaktadır. Elde edilen verilere göre kauçukların işlenebilirliği, pişme özellikleri, pişme hızı ve davranışı hakkında önemli bilgiler verir. Buna ek olarak RPA'da sıcaklık, zaman, frekans ve gerinim taraması yapılarak dolgu dağılımının karakterize edilmesi, ham kauçukların ve hamurların gerilim-gevşeme özellikleri, Mooney viskoziteleri, hammadde kopolimer oranları, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, hamur ve vulkanizatlarda Payne etkisi ve çaprazbağ yoğunluğu ölçümü gibi çok geniş bir yelpazede ölçüm yapılabilmektedir [10].

Kauçuk matrisindeki dolgular ve polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşimler sonucu vulkanizasyon öncesinde de hamur üzerinden ölçülebilen ve fiziksel çaprazbağ olarak adlandırılan etkileşimler mevcuttur. RPA'da, Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre yapılan analizlerle fiziksel çaprazbağların ve vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların ayrı ayrı ölçülebilmesi mümkündür. Böylece, vulkanizasyon stokiyometrisinin daha iyi anlaşılabilmesi mümkündür. Eşitlik (1.1)'de gösterildiği gibi toplam çaprazbağ yoğunluğu (X_{toplam}), kimyasal (X_{kimyasal}) ve fiziksel (X_{fiziksel}) çaprazbağların toplamına eşittir.

$$X_{\text{toplam}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \quad (1.1)$$

İlk olarak % 3,5 sabit gerinim, 100°C ve 5 Hz'de hamur üzerinden ölçülen depo modülü değeri kullanılarak fiziksel çaprazbağ yoğunluğu hesaplanabilir. Ölçülen depo modülü değeri Eşitlik (1.2)'de $G'_{\text{hamur}} (@5 \text{ Hz})$ olarak ifade edilmiştir. Ölçüm sonrasında hamur örneği RPA içerisinde, seçilen vulkanizasyon sıcaklığında, 1,67 Hz ve %7 deformasyonda vulkanize edilir. Vulkanizat üzerinden % 3,5'lik sabit gerinim, 100°C ve 0,5 Hz'de ölçülen depo modülü değeri toplam çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkilidir ve

bu noktadaki depo modülü değeri Eşitlik (1.2) ve Eşitlik (1.3)'teki G' vulkanizat(@0,5 Hz) ifadesine karşı gelmektedir.

$$X_{kimyasal} = [G'_{vulkanizat (@0.5 \text{ Hz})} - G'_{hamur (@5 \text{ Hz})}] / 2RT \quad (1.2)$$

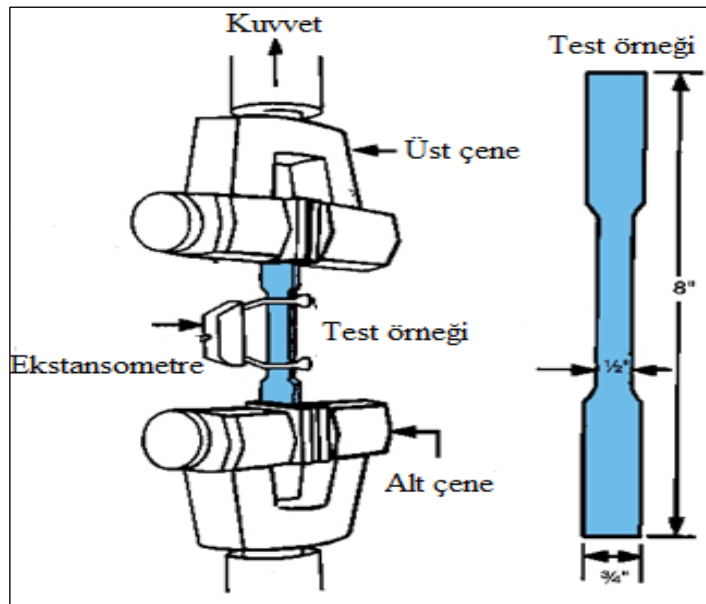
$$X_{toplam} = [G'_{vulkanizat (@0.5 \text{ Hz})}] / 2RT \quad (1.3)$$

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

1.7.3. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri

1.7.3.1. Çekme testi

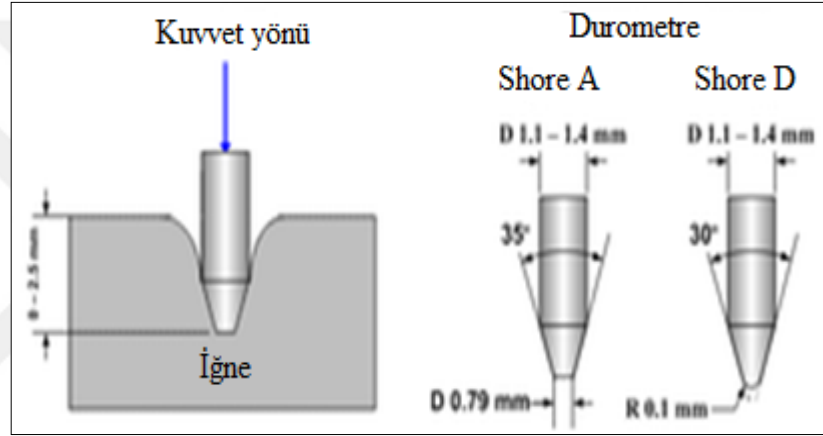
Kauçuk esaslı malzemelerin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde (çekme dayanımı, kopmada uzama ve gerilme modülü gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.15'de çekme testinin gerçekleştirildiği universal çekme test cihazının çene geometrisi şematik olarak verilmiştir. Kauçuk hamuru 2 mm kalınlığında pişirildikten sonra özel tasarlanmış kalıplarda standart ölçülerde ve genellikle papyon şeklinde kesilir. Papyon örnekler iki çene arasına sıkıştırılarak statik deformasyona maruz bırakılır; malzeme kopana kadar test devam ettirilir, kopana kadar ve koptuğu andaki kuvvet kaydedilir [2].



Şekil 1.16. Ünlversal test cihazı çene geometrisi

1.7.3.2. Sertlik ölçümü

Sertlik, bir malzemenin kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına, çizmesine, kalıcı şekil değiştirme etkisine karşı gösterdiği dirençtir. ISO 7619 standartına göre kuvvet iğneye bir yay yardımı ile uygulanıyor ise ölçülen sertliğe durometre sertliği denir. Şekil 1.16’da durometre sertliği ölçümünün şematik gösterimi verilmektedir. Plastik ve kauçuklar için yaygın olarak durometre yöntemi kullanılmaktadır. Batıcı iğne ince uçlu konik bir silindir şeklindedir. Kauçuklar gibi yumuşak malzemeler için Shore A başlığı, plastikler için ise Shore D başlığı kullanılmaktadır.



Şekil 1.17. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi

1.7.3.3. Kalıcı deformasyon testi

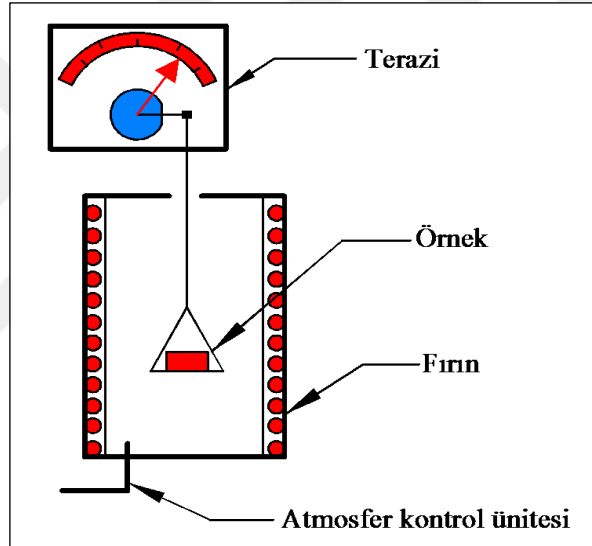
Bu testte, standart olarak silindirik şekilde hazırlanmış kauçuk vulkanizatlar iki plaka arasında konularak %25 oranında sıkıştırılmaktadır. Sıkıştırma yapmadan önce örneğin kalınlığı ölçülür. Sıkıştırma süresi ve sıcaklığı farklılık gösterebilir. Sıkıştırma işlemi bittikten sonra plakalar açılır, örneğin kendini toparlaması için oda sıcaklığında yarım saat bekletilir ve kalınlık tekrar ölçülür. Kalıcı deformasyon değeri, sıkıştırma öncesi ve sonrası kalınlık değerlerinden yola çıkılarak Eşitlik (1.4)’deki gibi hesaplanmaktadır.

$$\% \text{ Kalıcı deformasyon} = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} \times 100 \quad (1.4)$$

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

1.7.3.4. Termogravimetrik analiz (TGA)

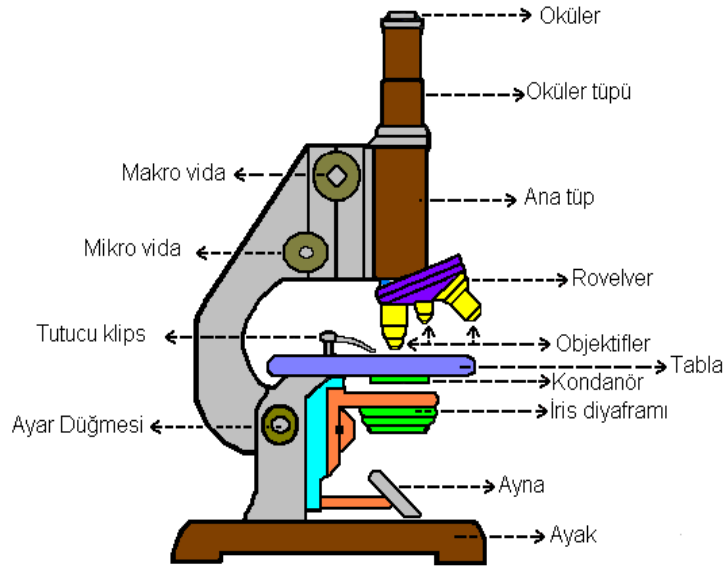
Termogravimetrik analiz, belirlenen gaz atmosferinde sıcaklığa karşı örneğin kütlesinde meydana gelen değişimin takip edildiği bir ısı analiz yöntemidir. Test sonucunda “termogram” olarak adlandırılan sıcaklığa karşı malzemenin kütle değişimini veren grafikler elde edilmektedir. TGA, örnekte meydana gelebilecek bozunma ve oksidasyon tepkimeleri, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi fiziksel değişimler hakkında bilgi vermektedir. Bir termogravimetrik analiz cihazı (Şekil 1.18), temel olarak mikro hassasiyette bir terazi, fırın, inert ya da bazen reaktif bir atmosfer oluşturmaya yarayan bir atmosfer kontrol ünitesi ve enstrümental kontrol sağlayan bir bilgisayar sisteminden oluşur [11].



Şekil 1.18. TGA cihazının şematik gösterimi

1.7.3.5. Işık mikroskobu

Işık mikroskobu, çeşitli merceklerin kullanılması ve bu merceklerin düzenlenmesi ile objelerin görüntülerinin büyütülmesine olanak veren ve sıklıkla malzemenin üç boyutlu yapısının incelenmesinde kullanılan bir ekipmandır (Şekil 1.18). Mikroskoplarda, çözünürlük ve görüntü büyütülmesi, ışık ve mikroskop lensleri ile sağlanmaktadır. Lensler, kullanılan ışığı çeşitli amaçlar için yönlendirmemizi sağlamaktadır. Görüntünün mikroskop ile görülebilmesi için, yüksek düzeyde kontrast gerekmektedir. Kontrastın, ışık yoğunluğu ve ışığın lenslerden geçme açısı değiştirilerek, ayarlanması mümkündür.



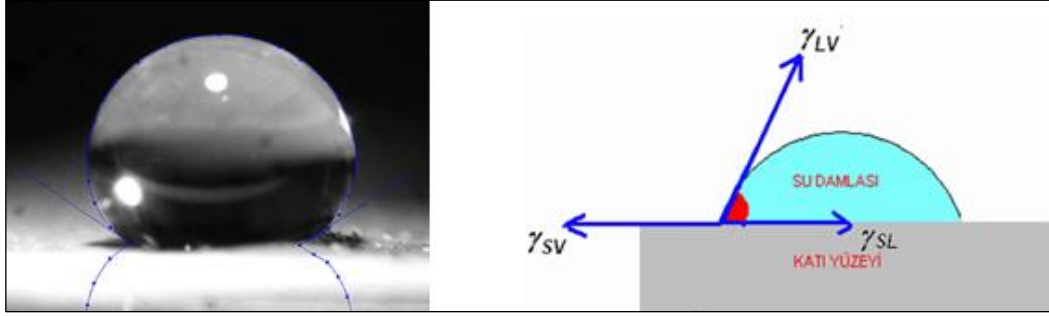
Şekil 1.19. Işık mikroskobu cihazının şematik gösterimi

1.7.3.6. Temas açısı ölçümü ve termodinamik yapışma işinin belirlenmesi

Katı bir yüzey için serbest yüzey enerjisi malzeme yüzeyi için ıslanma ve fazlar arasındaki adhezyon hakkında bilgi vermektedir. Herhangi bir kimyasal ya da fiziksel işlemde serbest yüzey enerjisinin hesaplanması prosesin optimizasyonunda önemli bir yere sahiptir. Serbest yüzey enerjisi, herhangi bir katı madde içerisinde bulunan moleküllerin yüzeye taşınıp yeni yüzey oluşturmak için harcadığı enerjidir.

Katı yüzeylerin serbest yüzey enerjisinin hesaplanması sıvılarda yapılan tensiyometre ölçümlerinde olduğu gibi doğrudan yapılmaz. Bunun nedeni katı maddelerin rijit yapıları nedeniyle ölçüm için yeni bir yüzey oluşturulamamasıdır. Bu nedenden dolayı katı yüzeylerde, serbest yüzey enerjisinin ölçümünde ara yüzeyde ölçülen temas açısı değeri kullanılarak ve Young eşitliği baz alınarak çeşitli metotlar geliştirilmiştir.

Temas açısı, bir sıvının katı bir yüzey ile yaptığı açı olarak tanımlanır ve yüzey özelliklerine bağlı olarak değişik değerler alır. Yüzey enerjisi, yüzey heterojenliği ve katı yüzey ile temas ettiğinde, katı-sıvı-buhar arayüzey değme açısı Θ ile karakterize edilir. Bu değme açısı katı-buhar (γ_{sv}), sıvı-buhar (γ_{lv}) ve katı-sıvı (γ_{sl}), arayüzey gerilimleri arasındaki lateral kuvvetlerin dengesidir ve Young-Dupree eşitliği (Eşitlik (1.6)) ile verilir. Şekil 1.21'de katı-sıvı arayüzeyinde temas açısının oluşumu gösterilmektedir.



Şekil 1.20. Katı-sıvı arayüzey temas açısı oluşumu

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cdot \cos \Theta \quad (1.6)$$

Burada;

Θ : katı-sıvı arayüzey temas açısı,

γ_{sv} : katı-buhar yüzey gerilimi,

γ_{sl} : katı-sıvı yüzey gerilimi

γ_{lv} : sıvı-buhar yüzey gerilimi olarak tanımlanmaktadır.

Temas açısının büyüklüğü kohezyon ile adhezyon kuvvetleri arasındaki farka bağlıdır. Sıvı molekülerinin kendi arasındaki çekim kuvveti (kohezyon kuvvetleri), sıvı ile katı yüzey arasındaki çekim kuvvetinden (adhezyon kuvvetleri) ne kadar büyükse temas açısı değeri de o kadar büyük olur. Bu değer küçük olması yüzeyin ıslatılabilir olduğunu gösterir. Temas açısı 35^0 'den küçük ise yüzeyin hidrofilik, 90^0 'den büyük ise hidrofobik ve $35-90^0$ arasında ise kısmen ıslatılabilir olduğu kabul edilir.

Van Oss, Good ve Chaudhury tarafından geliştirilen yaklaşıma göre, katı bir yüzey iki bileşenden meydana gelir. Bunlardan ilki Lifshitz-van der Waals etkileşimleridir (γ_s^{LW}) ve tüm elektron alıcı-verici etkileşimleri (hidrojen bağı gibi) kapsayan asit-baz etkileşimleridir (γ_s^{AB}). Böylece katı bir yüzey için toplam yüzey enerjisinin, bu iki bileşenin toplamına eşit olduğu söylenebilir ve Eşitlik (1.7)'de gösterilmektedir [12, 13].

$$\gamma_s^{TOT} = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} \quad (1.7)$$

γ_s^{AB} , elektron alıcı parameter olan γ_s^+ ve elektron verici parameter olan γ_s^- terimlerinden meydana gelmektedir. Tüm bunların sonucunda, Oss-Good-Chaudhury tarafından katıların yüzey serbest enerjilerinin belirlenmesinde Eşitlik (1.8)'deki denklik önerilmiştir.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 [(\gamma_L^{LW} \gamma_s^{LW})^{1/2} + (\gamma_L^+ \gamma_s^-)^{1/2} + (\gamma_L^- \gamma_s^+)^{1/2}] \quad (1.8)$$

Eşitlik (1.8)'deki katı örneğe ait γ_s^{LW} terimi, γ_L ve γ_L^{LW} değerleri bilinen apolar bir sıvının katı üzerindeki temas açısı ölçümü ile hesaplanabilir. Apolar özellikteki sıvının katıyla yaptığı asit-baz etkileşiminin ihmal edilebilir düzeyde olmasından dolayı Eşitlik (1.8), Eşitlik (1.9)'daki gibi sadeleştirilir ve γ_s^{LW} değeri hesaplanabilir.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_L^{LW} \gamma_s^{LW})^{1/2} \quad (1.9)$$

γ_s^{LW} değerinin hesaplanmasından sonra, γ_L^+ ve γ_L^- değerleri bilinen iki farklı polar sıvının katı yüzeyindeki temas açısı ölçüldükten sonra Eşitlik (1.7) kullanılarak γ_s^+ ve γ_s^- değerlerinin bilinmediği iki bilinmeyenli iki denklem elde edildikten sonra bu iki denlem çözülerek γ_s^+ ve γ_s^- değerleri hesaplanır. Eşitlik (1.10)'a göre de katı ve sıvı arasındaki termodinamik yapışma işi (W_a^{TOT}) hesaplanabilmektedir [12, 13].

$$W_a^{TOT} = \gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 [(\gamma_L^{LW} \gamma_s^{LW})^{1/2} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_s^- \gamma_L^+)^{1/2}] \quad (1.10)$$

2. LİTERATÜR TARAMASI

Tez kapsamında yapılan literatür araştırması iki başlık altında toplanmıştır. İlk grupta sıvı kauçukların polimer matrisine ilavesinin değerlendirildiği çalışmalar özetlenmiştir. Bu çalışmalarda sıvı kauçukların genellikle plastikleştirici olarak kullanıldığı görülmektedir. İkinci grupta doğal kauçuğun yapışma performansının geliştirilmesi üzerine yönelik yapılan çalışmalar incelenmiştir. Genellikle yüksek oranlarda kullanılan reçineler ve doğal kauçuğun veya tekstil kordların yüzeyinin kimyasal modifikasyonu ile doğal kauçuğun yapışma performansının geliştirildiği görülmüştür.

2.1. Sıvı Kauçukların Polimer Matrisin Modifikasyonunda Değerlendirildiği Çalışmalar

Dahlan ve ark. yaptıkları çalışmada, NR/lineer düşük yoğunluklu polietilen (LLDPE) karışımlarında sıvı doğal kauçuğun (LNR) uyumlaştırıcı etkisini incelemişlerdir [14]. Karışımların ısı ve morfolojik özelliklerine dayandırarak LNR'nin uyumlaştırıcı etkisini kanıtlamışlardır. SEM görüntülerinden, %25 LNR ilavesinin NR ve LLDPE fazları arasında güçlü etkileşimlere neden olmasından kaynaklı homojen faz morfolojisinin elde edildiğini ifade etmişlerdir.

Nakazono ve Matsumoto yaptıkları çalışmada, SBR matrisine plastikleştirici olarak LBR) ve LSBR ilavesinin yaşlandırma öncesi ve yaşlandırma sonrası mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir [15]. Isıl yaşlandırma öncesi ve sonrası vulkanizatların sertlik, %100 modül, depo modülü (E') ve sönümlenme faktörü ($\tan \delta$) değerlerini incelemişlerdir. Şişme testi ile kauçuk örneklerin çaprazbağ yoğunluğunu ölçmüş, sıvı kauçuk ilavesinin referans malzemenin mekanik özelliklerini olumsuz etkilediğini söylemiş ve bu düşüşü çaprazbağ yoğunluğundaki düşüşe bağlamışlardır. Ancak plastikleştirici olarak sıvı kauçukların kullanımı ile ısı yaşlandırma sonrasında kauçuk matrisinin çaprazbağ yapısının korunmasından kaynaklı olarak ürün özelliklerinde iyileşme olduğunu ifade etmişlerdir.

Nakazono ve ark. yaptıkları diğerk bir çalışmada, SBR hamuruna sıvı stiren bütadien kauçuk (LPSB), sıvı polibütadien kauçuk (LPB), sıvı poliizopren kauçuk (LPI) ve sıvı hidrojenlenmiş poliizopren kauçuk (LHPI) olmak üzere dört farklı tipte sıvı kauçuk ilave edilerek hazırlanan harmanların standart proses kolaylaştırıcı ile hazırlanan harmanlara göre dinamik ve mekanik özellikleri karşılaştırmışlardır [16]. Sıvı kauçukların plastikleştirici olarak kullanabileceği, ısıl yaşlandırma sırasında proses yağının buharlaşmasından kaynaklı mekanik özellikleri düşürdüğü, bunun aksine sıvı kauçuk katkılı harmanlarda ısıl yaşlandırma sonrası mekanik özelliklerin korunduğunu gözlemlemişlerdir. LPSB kullanılan vulkanizatlar üstün ürün özellikleri sergilemiştir. LPI ve LPHI ilaveli vulkanizatlarda zamanla faz ayrımının olduğu, ancak LPSB ve LPB ilaveli vulkanizatlarda homojen faz dağılımının elde edildiğini ve bunun LPSB ve LPB'nin kimyasal açıdan SBR ile uyumlu olmasından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Li ve ark. yaptıkları çalışmada, emülsiyon sitiren bütadien kauçuğuna (ESBR) 3 phr LIR ilavesinin dinamik-mekanik özellikler üzerindeki etkisini incelemişlerdir [17]. Farklı molekül ağırlığına ve fonksiyonel gruplara sahip üç farklı LIR (LIR-50, LIR-290 ve LIR-403) kullanmışlardır. DMA'da farklı frekanslarda (1 Hz ve 10 Hz) yapılan sıcaklık taraması sonuçları incelendiğinde, referans reçeteye göre sıvı kauçuk ilavesi ile vulkanizatların tan δ değerlerinde azalma olduğu görülmektedir. tan δ değerindeki bu azalma sıvı kauçuk ilavesinin kauçuk matrisinin elastik özelliklerini geliştirmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Buna ek olarak DMA'da gerinim taraması ile kauçuk-dolgu etkileşimini (Payne etkisini) incelemişlerdir ve sıvı kauçuk ilavesinin sıvı kauçuğun aprazbağlanmayı arttırarak bu etkileşimi geliştirdiğini gözlemlemişlerdir. Sıvı kauçuğun, ana kauçuk matrisinde plastikleştirici etki göstermesinin yanında matrisin çaprazbağ yoğunluğuna olumlu katkı sağlayarak dinamik özellikleri geliştirdiğini bildirmişlerdir.

He ve ark. yaptıkları çalışmada, silika ile takviye edilmiş NR hamurlarınafarklı oranlarda (0, 2,5, 5, 7,5, 10 phr) LNR ilavesinin reolojik, dinamik, mekanik ve morfolojik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir [18]. Reolojik zellikler incelendiğinde LNR ilaveli karışımlarda pişme genliğinde artış olduğu görülmüştür ve bunun nedeninin silikada bulunan silanol gruplarının LNR'deki fonksiyonel gruplar ile etkileşime girmesinden kaynaklı çaprazbağ yoğunluğu artışı olabileceğini

bildirmişlerdir. Buna ek olarak, sıvı kauçuk ilavesinin pişme hız endeksini artırması yoluyla LNR vulkanizasyonunu olumlu etkilediğini ifade etmişlerdir. 5 phr LNR ilavesi kauçuk-dolgu etkileşimini ve mekanik özellikleri (kopma ve yırtılma dayanımı) iyileştirmiştir. Dinamik özellikler değerlendirildiğinde, LNR ilavesi ile sönümlenme faktöründe azalma olduğu ve böylece kauçuğun ıslak tutuş ve yuvarlanma direnci performanslarında iyileşme sağlandığını bildirmişlerdir.

Koçyiğit yaptığı çalışmada, yüksek sıcaklık dinamik uygulamalarında kullanılmak üzere etilen propilen dien monomer kauçuk (EPDM) esaslı kauçuk hamurlarına iki farklı tipte sıvı kauçuk ilavesinin (LBR ve LIR) işlenebilirlik ve çaprazbağ yapısı üzerindeki etkisini incelemiştir [19]. Sıvı kauçukları plastikleştirici olarak tek başına ve proses yağı ile birlikte kullanılarak kauçuk hamurları hazırlamıştır. Sıvı kauçuk ilavesinin kauçuk hamurunun viskozitesini düşürdüğü ve çaprazbağ yoğunluğunu arttırdığını bildirmiştir. Ancak sıvı kauçukların proses yağı ile birlikte kullanıldığı hamurlarda çaprazbağ yoğunluğunun düştüğü görülmüştür. LBR kullanılan hamurlarda LIR kullanılan hamurlara kıyasla pişme hızının arttığını ve bunun nedeninin LIR'in yüksek reaktivitesinden kaynaklı kükürt ile girdiği reaksiyonlar sonucu vulkanizasyonu geciktirmesi olduğunu bildirmiştir.

2.2. Doğal Kauçuğun Yapışma Etkinliği Üzerine Yapılan Çalışmalar

Bibi ve ark. yaptıkları çalışmada, NR ve Nylon elyafın kimyasal modifikasyonunun NR-Nylon elyaf arayüzey yapışması üzerindeki etkisini incelemişlerdir [20]. NR'da bulunan çift bağları %60 oranına kadar epoksi ile fonksiyonleştirmişlerdir. Nylon elyafın kimyasal modifikasyonunu sebakol klorür veya fosfor pentaklorür kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal modifikasyon öncesi ve sonrası yapılan testler sonucunda, modifikasyonlar ile arayüzey yapışmasının geliştirildiğini ve kauçuğun fonksiyonelleştirilmesi ile geleneksel vulkanizata kıyasla ısıl bozunmanın iyileştirildiğini bildirmişlerdir.

Poh ve Ong yaptıkları çalışmada, SBR/NR harmanlarına farklı oranlarda fenol formaldehit reçinesi ilavesinin yapışma özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir [21]. 20 phr SBR, 80 phr NR ve 40 phr reçine kullanılarak hazırlanan kauçuk harmanında maksimum yapışma performansının elde edildiği ve SBR miktarı arttıkça yapışmanın düştüğünü bildirmişlerdir. Soyulma testi sonuçları incelendiğinde, 60 phr

SBR ve 40 phr reçine kullanılan karışımın en yüksek soyulma dayanımına sahip olduğu ve bunun nedeninin karışımın yüksek ıslanabilirliğinden kaynaklı homojen faz morfolojisinin elde edilmesi olduğunu ifade etmişlerdir.

Chumsamrong ve Mondobyai yaptıkları çalışmada, doğal kauçuk lateksin n-bütül akrilat (BA) ve metil metakrilat (MMA) ile aşılmasının yapışma performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir [22]. Latekse dört farklı oranda (80/20, 70/30, 60/40 ve 50/50) BA/MMA karışımı aşılamışlardır. Aşılanmış karışımların soyulma testi sonrası yapışma etkinliğinin aşılammış karışımlara kıyasla daha yüksek olduğu ve aşılamanın, yapışma performansına ek olarak ısı dayanımı da olumlu etkilediğini bildirmişlerdir.

Poh ve Lim yaptıkları çalışmada, NR harmanlarına iki farklı tipte epokside doğal kauçuk (ENR-25 ve ENR50) ilavesinin yapışma performansı üzerindeki etkisini incelemişlerdir [23]. Yapışkanlığı arttırmak üzere 40 phr kumaron reçinesini kullanmışlardır. En yüksek soyulma mukavemetini 60/40 ve 80/20 NR/ENR-25 harmanlarında elde etmişlerdir. Bunun nedeninin, bu oranlardaki karışımlarda ıslatılabilirliğin artması sayesinde homojen dağılımın elde edilebilmesi ve yapışmanın bu durumdan olumlu etkilenmesi olduğunu ifade etmişlerdir.

Dong ve diğ. yaptıkları çalışmada, hidrofobik olan NR matrisi ve hidrofilik olan Nylon elyaf arasındaki arayüzey yapışma performansına uyumlaştırıcı olarak maleik anhidrit aşılanmış NR (NR-g-MAH) ilevsinin etkisini incelemişlerdir [24]. Bu etkiyi, NR-g-MAH'ın yapısındaki anhidrit gruplarının ve Nylon elyafın yapısındaki amin gruplarının güçlü etkileşimler kurmasına bağlamışlardır.

Literatür çalışmaları değerlendirildiğinde, sıvı kauçukların polimer matrisi içerisinde plastikleştirici olarak kullanıldığı ve doğal kauçuğun tekstil elyaflara yapışma etkinliğinin çoğunlukla yüzey modifikasyonu ile gerçekleştirildiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında özgün olarak, farklı fonksiyonel gruplara sahip üç farklı tipte sıvı kauçuk (LIR, LBR ve LSBR) kullanılarak doğal kauçuğun yapışma performansının geliştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Sıvı kauçukların literatürde yapışma performansının geliştirilmesi üzerine herhangi bir çalışmanın yapılmamış olması, bu tez çalışmasının bilimsel literatüre sağlayabileceği katkıyı arttırdığı düşünülmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Tez çalışması kapsamında kullanılan doğal kauçuk Ptp.Nusantara III Gunung Para firmasından, SIR-10 standart kodu ile temin edilmiştir. CBR-1203 kodlu polibütadien kauçuk Lanxess ve LIR-50, LBR-305, LSBR-820 kodlu sıvı kauçuklar Kuraray firmasından satın alınmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan N326 kodlu karbon karası OMSK firmasından temin edilmiştir. Tablo 3.1’de kauçuk hamurunda kullanılan diğer kimyasalların ticari kodları ve temin edilen firmalar verilmiştir.

Tablo 3.1. Kauçuk hamuru hazırlamada kullanılan kimyasallar

Malzeme	Temin edilen firma	Ticari kodu
Silika	Ege Kimya	Egesil BM 30
Parafinik Yağ	Alkim Petro Kimya	Aksoil PRO1100
Mediaplast-40	Kettliz-Cheme	Mediaplast-40
SP1068	SI GROUP	SP1068
Resorsinol	Indspec Chemical Corporation	Resorcinol Technical Grade Flake
Çinko Sterat	Melos	Zinc Stearat
TMQ	Lanxess	Vulkanox HS/LG
IPPD	Lanxess	Vulkanox 4020/LG
Kükürt	Lanxess	IS80
DCBS	Lanxess	Vulkacit DZ/EG-C
CBS/CZ	Lanxess	Vulkacit CZ/EG-C
HMT80	Lanxess	HEXA-80
PVI	Lanxess	Vulkalent G

3.2. Yöntem

Çalışma kapsamında referans hamur ve üç farklı tip sıvı kauçuk kullanılarak hazırlanan hamurlar olmak üzere toplamda 11 karışım hazırlanmıştır. Hamurlar üç ana grup halinde değerlendirilmiştir. İlk aşamada referans reçeteye 10 phr oranında sıvı kauçuk eklenerek karışımlar hazırlanmış ve sonuçları incelenmiştir. İkinci aşamada, sıvı kauçuk oranı sabit tutularak pişirici sistem bileşenlerinin miktarları %15

arttırılarak yeni hamurlar hazırlanmıştır. Üçüncü aşamada, ikinci aşamadaki pişirici sistem değişikliğinin yanısıra sıvı kauçuk miktarları 5 phr'a düşürülerek değerlendirme yapılmıştır. Bununla birlikte hamurlar, içerdiği sıvı kauçuk tiplerine göre gruplandırılarak raporlanmıştır. Üç aşamadan da elde edilen en başarılı hamurlar göz önünde bulundurularak optimum olması hedeflenen ek bir hamur daha hazırlanmış ve tüm özellikler birlikte değerlendirilmiştir.

3.2.1. Kauçuk hamurlarının hazırlanması

Kauçuk hamurları, laboratuvar tipi dahili karıştırıcı (Banbury) kullanılarak üç kademe hazırlanmıştır (Şekil 3.1). Birinci kademe kauçuklar, karbon karası, proses kolaylaştırıcı ve aktivatör sistem ilave edilerek 170°C'ye kadar çıkılmıştır. Hamur boşaltılarak beklemeye alınmış, bu sırada soğutulmuştur. İkinci kademe silika, koruyucu sistem ve uyumlaştırıcı eklenerek karıştırma devam ettirilmiş ve sıcaklık 160°C'ye kadar çıkarılmıştır. Hamur tekrar boşaltılarak soğutulmuştur. Üçüncü kademe hamura herhangi bir kimyasal ilavesi olmaksızın 160°C'de milled işleme tabi tutulmuştur. Üçüncü kademedden sonra hamura çift silindri açığa milde pişirici sistem ve sıvı kauçuklar ilave edilmiş, homojenizasyonu sağlanan hamur levha haline getirilmiştir (Şekil 3.2). Tablo 3.2'de LIR kullanılarak hazırlanan birinci grup hamur reçeteleri, Tablo 3.3'te LBR kullanılarak hazırlanan ikinci grup hamur reçeteleri ve Tablo 3.4'de LSBR kullanılarak hazırlanan üçüncü grup hamur reçeteleri verilmiştir.



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi çift silindirli açık mil

Tablo 3.2. Birinci grup hamur reçeteleri

Malzeme	REF	LIR-1	LIR-2	LIR-3
	Miktar (phr)			
NR	80	80	80	80
CBR1203	20	20	20	20
LIR-50	-	10	10	5
CB	53	53	53	53
Silika	7,50	7,50	7,50	7,50
Parafinik Yağ	7	7	7	7
Mediaplast-40	2,50	2,50	2,50	2,50
SP1068	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1
IPPD	1	1	1	1
HMT80	1,04	1,04	1,04	1,04
PVI	0,40	0,40	0,40	0,40
Aktivatör	1,50	1,50	1,73	1,73
Resorsinol	2,60	2,60	2,60	2,60
Kükürt	4,20	4,20	4,83	4,83
DCBS	1,20	1,20	1,38	1,38
CBS	0,50	0,50	0,58	0,58

Tablo 3.3. İkinci grup hamur reçeteleri

Malzeme	REF	LBR-1	LBR -2	LBR -3
	Miktar (phr)			
NR	80	80	80	80
CBR1203	20	20	20	20
LBR-305	-	10	10	5
CB	53	53	53	53
Silika	7,50	7,50	7,50	7,50
Parafinik Yağ	7	7	7	7
Mediaplast-40	2,50	2,50	2,50	2,50
SP1068	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1
IPPD	1	1	1	1
HMT80	1,04	1,04	1,04	1,04
PVI	0,40	0,40	0,40	0,40
Aktivatör	1,50	1,50	1,73	1,73
Resorsinol	2,60	2,60	2,60	2,60
Kükürt	4,20	4,20	4,83	4,83
DCBS	1,20	1,20	1,38	1,38
CBS	0,50	0,50	0,58	0,58

Tablo 3.4. Üçüncü grup hamur reçeteleri

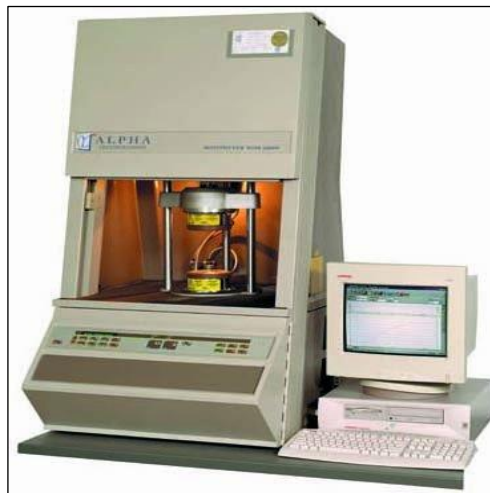
Malzeme	REF	LSBR-1	LSBR -2	LSBR -3	LSBR-4
	Miktar (phr)				
NR	80	80	80	80	80
CBR1203	20	20	20	20	20
LSBR-820	-	10	10	5	5
CB	53	53	53	53	53
Silika	7,50	7,50	7,50	7,50	7,50

Tablo 3.4. (Devam) Üçüncü grup hamur reçeteleri

Parafinik Yağ	7	7	7	7	7
Mediaplast-40	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
SP1068	1	1	1	1	1
TMQ	1	1	1	1	1
IPPD	1	1	1	1	1
HMT80	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04
PVI	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
Aktivatör	1,50	1,50	1,73	1,73	1,62
Resorsinol	2,60	2,60	2,60	2,60	2,60
Kükürt	4,20	4,20	4,83	4,83	4,52
DCBS	1,20	1,20	1,38	1,38	1,29
CBS	0,50	0,50	0,58	0,58	0,54

3.2.2. Reolojik özelliklerin belirlenmesi

Kauçuk hamurlarının reolojik özelliklerini belirlemek için Alpha marka MDR 2000 model hareketli kalıp reometresi kullanılmıştır. Ölçümler, ASTM D5289 standardına uygun olarak 150°C’de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen reometre eğrilerinden ML, MH, t_{s2} , t_{90} ve pişme genliği gibi önemli reolojik büyüklükler ölçülmüştür. Şekil 3.3’te reolojik ölçümlerde kullanılan reometre cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Alpha marka reometre cihazı

Hazırlanan hamurların yoğunlukları Brabender marka Elastest cihazı kullanılarak belirlenmiştir. 50-100 gr arasında örnek kullanılarak 6 bar basınç altında sıkıştırılan hamurun hacmi hesaplanmış ve kullanılan numunenin ağırlığı ile oranlayarak hamur yoğunluğu belirlenmiştir.

3.2.3. Sıcak preste vulkanizasyon

Kauçuk hamurları, 150°C ve 150 bar basınçta çalışan hidrolik sıcak preste, reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki kalıplar kullanılarak vulkanize edilmiştir.

3.2.4. Isıl yaşlandırma

Vulkanize olmuş örnekler ASTM D573 standardı uyarınca hava sirkülasyonlu etüvde 70°C'de 70 saat boyunca ısıtılarak yaşlandırmaya tabi tutulmuştur ve yaşlandırma sonrası fiziko-mekanik testler tekrarlanarak yaşlandırma öncesi sonuçlar ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

3.2.5. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile gerçekleştirilen testler

Kauçuk-dolgu etkileşimini belirlemek için Şekil 3.4'te gösterilen Alpha Technologies RPA 2000 model RPA cihazında Payne testi yapılmıştır. Tüm kauçuk hamurlarında 1 Hz sabit frekans ve 100°C sabit sıcaklıkta %7-280 arasında 50 farklı deformasyon değerinde G' ölçülerek Payne etkisi araştırılmıştır.

Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hamurların fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının hesaplanması amacıyla kauçuk hamurları RPA kalıbına konularak cihaz ilk aşamada 100°C, 5 Hz ve %3,5 deformasyonda ölçüm almadan 1 dakika boyunca çalıştırılmıştır. Daha sonra 100°C, 5 Hz ve %3,5 deformasyonda 5 dk boyunca G' değerleri ölçülmüştür. Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu çiğ hamurdan ölçülen G' değerlerinden hesaplanmıştır. Hamurlar ölçüm kalıbındayken, 150°C'de her hamurun pişme süresi boyunca 1,67 Hz ve %7 deformasyonda pişirilmiştir. Piştikten sonra 100°C'ye soğutulmuş ve 0,5 Hz'de %3,5 deformasyonda ölçüm almadan cihaz 1 dk çalıştırılmıştır. Son olarak 100°C, 0,5 Hz ve %3,5 deformasyonda 5 dk boyunca G' değerleri ölçülmüştür. Toplam çaprazbağ yoğunluğu pişmiş hamurdan ölçülen G' değerinden hesaplanmıştır. Kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ise toplam ve fiziksel çaprazbağ yoğunlukları arasındaki farktan hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. RPA cihazı

3.2.6. Fiziko-mekanik özelliklerin belirlenmesi

3.2.6.1. Çekme testi

Vulkanizatların çekme testi ASTM D412 standartına göre Zwick Roell Z010 marka universal test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yaşlandırma öncesi ve sonrası kopma dayanımı, kopmada uzama ve modül değerleri ölçülmüş, testler her vulkanizat seti için 5 kez tekrarlanarak ortalama değerleri raporlanmıştır.

3.2.6.2. Sertlik

ASTM D2240 standartına göre Zwick Roell durometre kullanılarak, 6 mm kalınlıktaki silindirik örneklerden yaşlandırma öncesi ve sonrasında sertlik ölçümü gerçekleştirilmiştir. Her örneğin 3 farklı yerinden 5 kez olmak üzere Shore A cinsinden okunan sertlik değerlerinin ortalamaları raporlanmıştır.

3.2.7. Isıl özelliklerin belirlenmesi

3.2.7.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Vulkanizatların ısıl karalıkları ASTM D6370 standartına göre, Mettler Toledo marka TGA cihazı (Şekil 3.5) kullanılarak belirlenmiştir. Analizler, 30-600°C sıcaklık aralığında 10°C/dk ısıtma hızında azot ortamında gerçekleştirilmiştir.

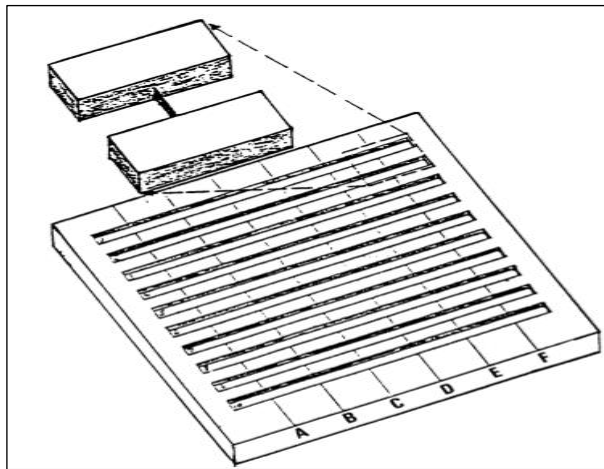


Şekil 3.5. TGA cihazı

3.2.8. Yapışma performansının belirlenmesi

3.2.8.1. H-yapışma testi

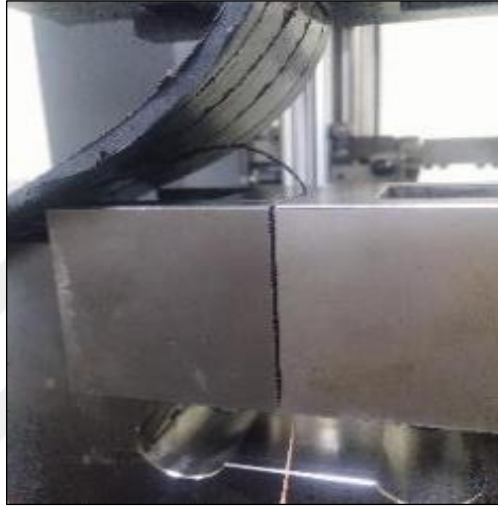
Kauçuk-kord arasındaki arayüzey yapışma dayanımını belirlemek için ASTM D4776 standartına göre H-yapışma testi yapılmıştır. Kauçuk hamuru 2 cm derinliğindeki ince oluklara sahip özel kalıplara (Şekil 3.6) koyulmuş, kordlar hamura dik olacak şekilde yerleştirilmiş ve uçlarına 50 gramlık ağırlıklar bağlanarak ön germe işlemi uygulanmıştır. Şeritler halinde kesilmiş ikinci kat kauçuk hamurları kordun üstüne yerleştirilerek 150°C’de hidrolik preste iki farklı sürede (30 dk ve 150 dk) vulkanize edilmiştir. Presten çıkarılan örnekler soğutulduktan sonra H şeklinde kesilmiş ve H-yapışma testleri, Zwick Roell Z010 çekme cihazında özel çeneler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. H-yapışma test kalıbı

3.2.8.2. Yüzey yapışma (peel adhesion, soyulma) testi

Soyulma testleri ASTM D413 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 5 mm kalınlığındaki vulkanize olmuş iki kauçuk plaka arasına 1,2 mm kalınlığında kauçuk hamuru ve 2 cm aralıklarla 4 tane kord ipliği yerleştirilir. Hidrolik preste, her hamur için 150°C’de reometreden elde edilen optimum pişme süresine göre vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilir. Vulkanize olmuş örnekler soğuduktan sonra Zwick Roell Z010 test cihazında 50 mm/dk çekme hızında çekilerek test edilir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Yüzey yapışma test düzeneği

3.2.8.3. Temas açısı yöntemi ile termodinamik yapışma işinin belirlenmesi

Hamur ve vulkanizatların temas açısı ölçümleri KSV Attension Theta Lite model tensiyometre (Şekil 3.8) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Liftshitz-van der Waals etkileşimleri için gösterge sıvısı olarak bromonaftalin (apolar), asit-baz komponentinin belirlenmesi için etilen glikol (polar) ve deiyonize su (polar) kullanılmıştır. Tablo 3.5’te gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri verilmiştir [25]. Örnek yüzeyi üzerine her bir gösterge sıvısından 10 µl damlatılarak, her örneğin ön ve arka yüzeyinden üçer farklı noktadan olmak üzere 6’şar ölçüm alınmış ve ortalama değerler raporlanmıştır. Temas açısı değerleri ilgili eşitliklerde yerleştirilerek yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi büyüklükleri hesaplanmıştır.



Şekil 3.8. Tensiyometre cihazı

Tablo 3.5. Gösterge sıvıların yüzey gerilimi değerleri (mN/m) [25]

Yüzey gerilimi	Bromonaftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
γ_L^{TOT}	44,6	48,0	72,8
γ_L^{LW}	44,6	29,0	21,8
γ_L^{AB}	-	19,0	51,0
γ_L^-	-	47,0	25,5
γ_L^+	-	1,92	25,5

3.2.9. Işık mikroskobu ile arayüzey analizi

Vulkanizatların arayüzey etkileşimleri MicroDirect 1080p HDMI model dijital ışık mikroskobu (Şekil 3.9) kullanılarak incelenmiştir. Görüntüler H-yapışma testi sonrası elyaf yüzeylerinden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Deneysel çalışmada kullanılan ışık mikroskobu

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

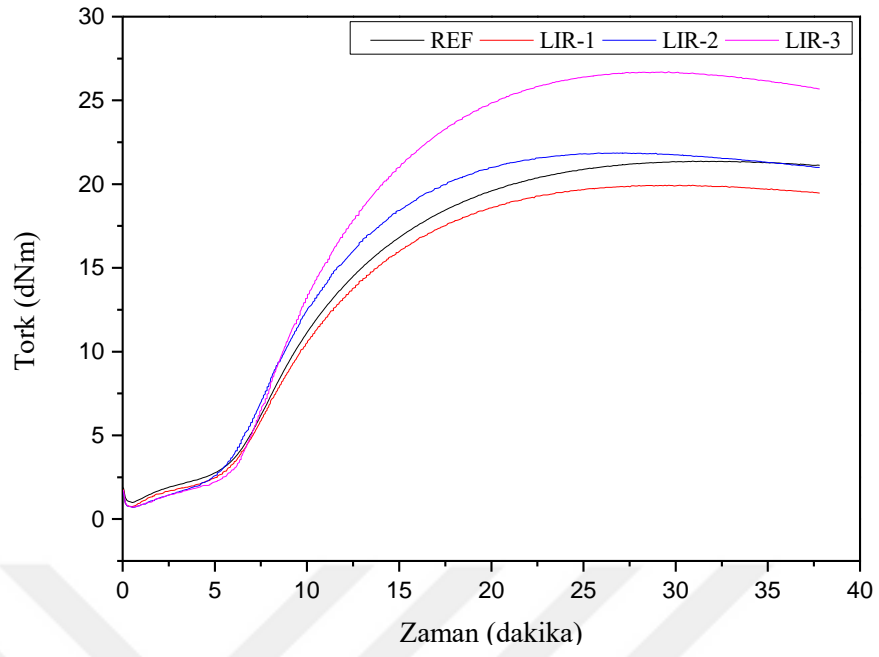
Bu tez çalışmasında sıvı kauçuklar kullanılarak, kauçuk hamuru ile kord arasındaki yapışmanın iyileştirilmesi ve ısıyla yaşlanma sırasında daha kararlı özellikler sergileyen kauçuk hamurlarının elde edilmesi hedeflenmiştir. Doğal kauçuk esaslı bir referans hamurunda, farklı kimyasal bileşim ve molekül ağırlıklarında yeni nesil sıvı kauçukların yapışma performansına etkisi değerlendirilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında referans reçeteye 10 phr oranında farklı sıvı kauçuk eklenerek hazırlanan hamurlar test edilmiştir. İkinci aşamada, sıvı kauçuk oranı sabit tutularak pişirici sistem bileşenleri %15 oranında artırılarak yeni hamurlar hazırlanmıştır. Üçüncü aşamada, ikinci aşama gerçekleştirilen değişikliğe ek olarak sıvı kauçuk miktarları 5 phr'a düşürülmüş ve benzer değerlendirmeler yapılmıştır. Bulgular, hamurlar içerdiği sıvı kauçuk türüne göre gruplandırılarak raporlanmış ve değerlendirilmiştir. Hazırlanan hamurlardan tüm özellikler açısından optimum olduğu düşünülen biri seçilerek bu hamur sıvı kauçuk ve pişirici sistem bileşenleri küçük modifikasyonlarla optimize edilmeye çalışılmıştır.

4.1. Hamurların Reolojik Özellikleri

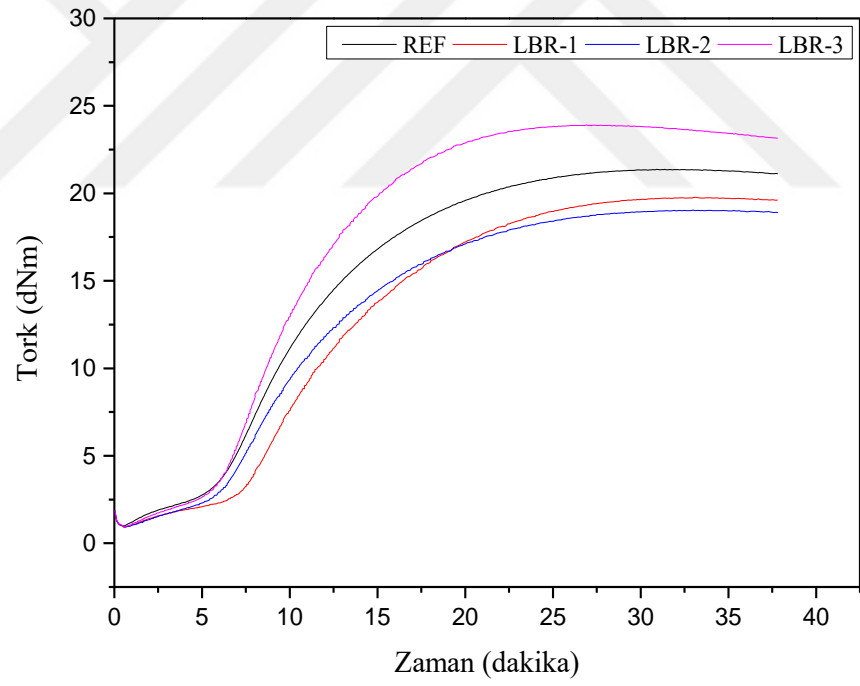
LIR-50, LBR-305 ve LSBR-820 sıvı kauçukları ile hazırlanan hamurların reometre eğrileri sırası ile Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Minimum tork değeri (ML), maksimum tork değeri (MH), ön pişme süresi (t_{s2}) ve optimum pişme süresi (t_{90}) gibi önemli reolojik özellikler reometre eğrilerinden okunmuştur ve bu değerler kullanılarak Eşiklik (4.1) ve Eşitlik (4.2)'de gösterilen pişme genliği (CE) ve pişme hız endeksi (CRI) büyüklükleri hesaplanmıştır [26]. Tablo 4.1'de önemli reolojik özellikler verilmiştir.

$$\text{Pişme genliği} = \text{MH} - \text{ML} \quad (4.1)$$

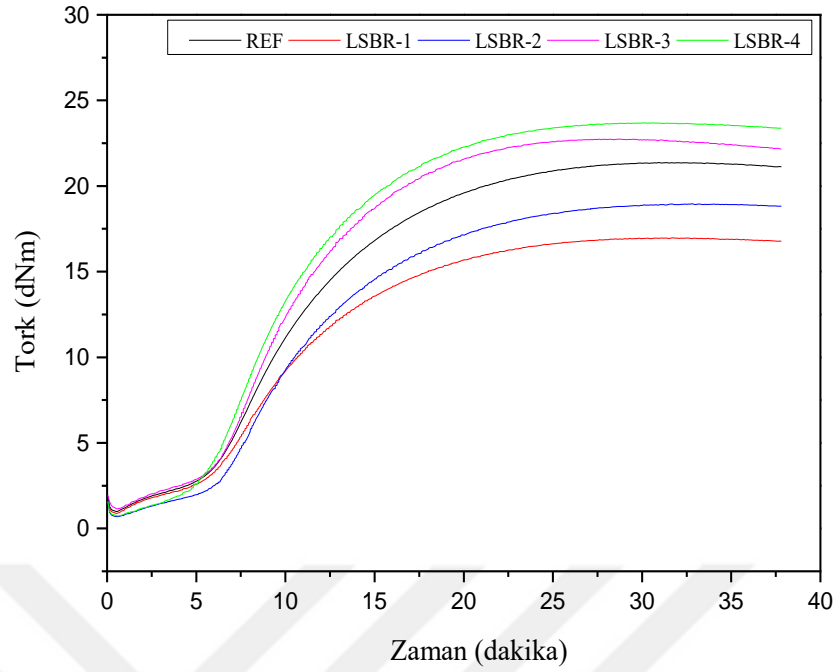
$$\text{Pişme hız endeksi} = 100 / (t_{90} - t_{s2}) \quad (4.2)$$



Şekil 4.1. LIR ile hazırlanan hamurlarının reometre eğrileri



Şekil 4.2. LBR ile hazırlanan hamurlarının reometre eğrileri



Şekil 4.3. LSBR ile hazırlanan hamurlarının reometre eğrileri

Tablo 4.1. Kauçuk hamurlarının önemli reolojik özellikleri

Bileşim	ML (dNm)	MH (dNm)	t_{s2} (dk)	t_{90} (dk)	MH-ML (dNm)	CRI (dk ⁻¹)
REF	1,55	21,24	0,65	4,70	19,59	119
LIR-1	1,03	19,43	0,65	4,60	18,40	127
LIR-2	0,81	21,32	0,64	4,17	20,51	135
LIR-3	0,60	24,50	0,66	4,31	23,90	133
LBR-1	0,92	20,71	0,66	4,89	19,79	118
LBR-2	0,82	18,82	0,64	4,91	18,00	114
LBR-3	0,87	21,79	0,65	4,11	20,92	141
LSBR-1	1,15	16,77	0,64	4,60	15,62	125
LSBR-2	0,76	17,86	0,66	4,88	17,10	122
LSBR-3	1,22	21,30	0,62	4,20	20,08	139
LSBR-4	0,64	21,45	0,66	4,03	20,81	133

Tablo 4.1 incelendiğinde sıvı kauçuk ilavesinin ML değerini azalttığı ve buna bağlı olarak işlenebilirliği kolaylaştırdığı görülmektedir. İşlenebilirliğin iyileşmesi sıvı

kauçukların proses kolaylaştırıcı etkisine bağlanmaktadır. Ayrıca, sıvı kauçuk ilavesinin açık milde yapılması nedeniyle, aynı homojenliği sağlayabilmek üzere zaman zaman karıştırma sürelerinde değişiklik olabildiği görülmüştür. Sıvı kauçuk kullanılan hamurların ML değerlerindeki düzensizliğin kısmen bu durumdan da kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Pişme genliği değerleri kıyaslandığında, LIR ve LSBR ilaveli hamurlarda pişirici sistemin %15 artırılması ile pişme genliğinde anlamlı bir artış olduğu, ancak LBR ilaveli hamurlarda tam tersi bir davranış sergilendiği görülmektedir. Bu bulgu, daha önce literatürde de bahsedilen durumlar ile örtüşmektedir [15]. Sıvı kauçuk oranının 5 phr'a düşürülmesi ile tüm sıvı kauçuk tiplerinde, güvenli çalışma ve optimum pişme sürelerinde anlamlı bir değişim olmamakla birlikte pişme genliğinde artış olduğu görülmektedir. Pişme hız endeksi verileri incelendiğinde, LBR hariç tüm hamurlarda referans hamura kıyasla vulkanizasyonun daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum, LBR'nin çaprazbağlanma reaksiyonuna sadece ana zincir üzerindeki doymamış gruplar üzerinden girmesine bağlanmaktadır [16]. LIR ve LSBR'de kauçuk matris ile etkileşimin hem ana zincirdeki doymamış gruplar üzerinden, hem de sarkaç gruplar üzerinden gerçekleştirmesinin çapraz bağlanmayı ve reaksiyon hızını arttırdığı düşünülmektedir.

4.2. Hamurların Vulkanizasyon Kinetiği

Hamurların 150°C, 170°C, 180°C ve 190°C'de çekilen reometre eğrilerini oluşturan zaman-dönüşüm verileri Isayev&Deng kinetik modeli uyarınca [27] değerlendirilmiştir. Origin Pro9® programı kullanılarak lineer olmayan eğri uydurma analizi ile reaksiyon mertebesi (n) ve hız sabitleri (k) bulunmuştur. Farklı sıcaklıklar için bulunan hız sabitleri kullanılarak Eşitlik (4.4)'de verilen Arrhenius denklemi uyarınca tüm hamurların vulkanizasyon aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri hesaplanmıştır. Tüm kinetik parametreler Tablo 4.2'de verilmiştir.

$$\alpha = [k(t-t_0)]^n / 1 + [k(t-t_s)]^n \quad (4.3)$$

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4.4)$$

Isayev & Deng kinetik modeline göre reaksiyon mertebesinin 1'in üzerinde değerlere sahip olduğunda kauçuk zinciri üzerindeki çapraz bağlanma bölgelerinin yanı sıra

başka reaktif grupların da vulkanizasyon reaksiyonuna katıldığı ifade edilmektedir [28, 29]. Tablo 4.2'deki reaksiyon mertebeleri incelendiğinde sıcaklık artışı ile reaksiyon mertebesinde anlamlı bir değişiklik olmadığı ve bazı sapmalar dışında mertebenin 3'ten büyük değerler aldığı görülmektedir. Bununla birlikte, hamura sıvı kauçukların ilavesi durumunda reaksiyon stokiyometrisinin değiştiği, mertebenin genel olarak artış eğiliminde olduğu söylenebilir.

Sıvı kauçuk türleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde, LIR içeren hamurların tamamında tüm vulkanizasyon sıcaklıklarında benzer davranış sergilediği görülmektedir. 10 phr LIR kullanımında pişirici sistem bileşenlerinin oransal artışı ile reaksiyon mertebesi de %10'a kadar artmaktadır. Eklenen pişiricilerin reaksiyonda tükenmeye devam ettiği, bir başka deyişle LIR'nin reaksiyona katılmaya devam ettiği anlaşılmaktadır. Tablo 4.2'den, LBR hamurları için bu durumun farklı seyrettiği görülmektedir. Her sıcaklık için, 10 phr LBR ve düşük seviyede pişirici kullanıldığında en yüksek reaksiyon mertebesi elde edilmiş, aynı LBR miktarı için pişirici sistem bileşenlerinin miktarının artışı ile mertebe referans hamurdan daha düşük seviyelere gelmiştir. Yüksek miktarda pişirici kullanıldığı durum için LBR miktarı 5 phr'a düşürüldüğünde birinci duruma kıyasla hafifçe düşük olmakla birlikte, ikinci durumdan daha yüksek reaksiyon mertebesi değerleri elde edilmiştir. Bu bulgular, LBR hamurlarında pişme genliği bulguları ile de benzerlikler taşımaktadır. LBR'nin artan pişirici oranlarında, bütadien kauçuğun toplamda daha yavaş çapraz bağlanabildiği de göz önünde bulundurularak, vulkanizasyonu olumsuz etkilediği anlaşılmaktadır. Yine Tablo 4.2'den de görüldüğü gibi, LBR hamurlarında hız sabitlerinin diğer hamurlara göre belirgin şekilde düşük oluşu bu görüşü desteklemektedir. LSBR ilavesi durumunda da ilk 3 hamur için LIR ile benzer değerlendirmeler yapılabilir. Bununla birlikte LSBR, düşük seviyede pişirici kullanıldığında referans hamura kıyasla daha düşük reaksiyon mertebesi vermektedir. Bu durum, stiren-bütadien kauçuğun, referans hamur matrisindeki kauçuklara kıyasla daha düşük seviyede çaprazbağ oluşturma yeteneğine bağlanmaktadır ve doğal bir sonuç olarak değerlendirilmiştir. LSBR-4 hamurunda ise diğer LSBR hamurlarına yakın pişme hızı elde edilirken pişme genliğinin de en yüksek değerler arasında olduğu görülmüştür.

Tablo 4.2. Isayev&Deng kinetik modeline göre hesaplanan kinetik verileri

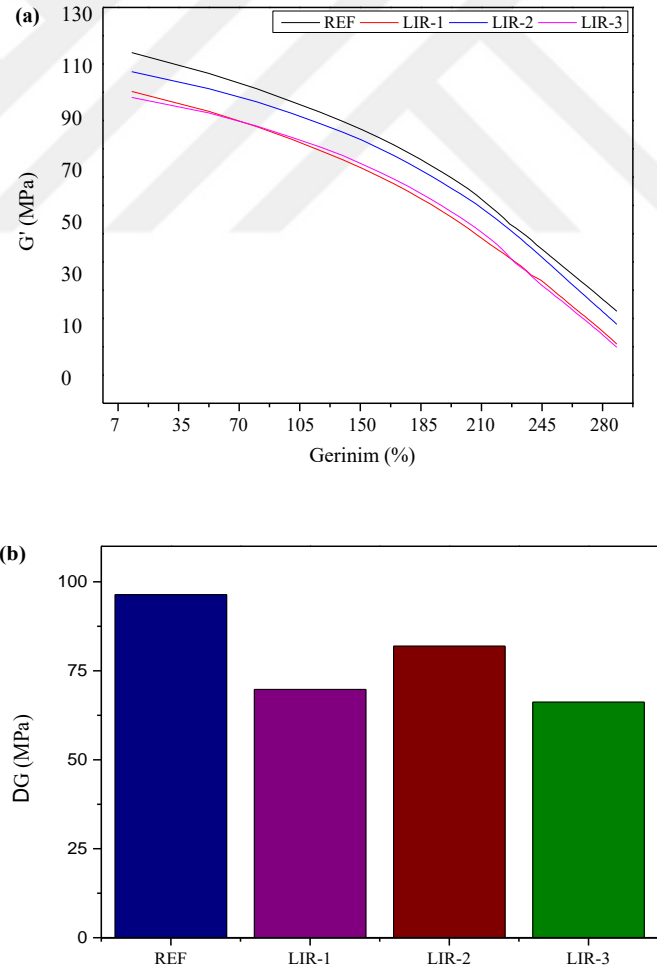
Bileşim	150°C		170°C		180°C		190°C		R ²	Ea (kJ/mol)
	k	n	k	n	k	n	k	n		
REF	0,00067	3,23	0,08	3,21	0,25	4,06	7,78	3,13	0,95	24,33
LIR-1	0,00066	3,28	0,09	3,18	0,15	4,44	8,53	3,14	0,93	24,06
LIR-2	0,00070	3,41	3,41	3,36	0,58	4,15	11,55	3,47	0,96	22,74
LIR-3	0,00017	3,76	0,06	3,55	0,27	4,36	9,97	3,45	0,95	28,59
LBR-1	0,00003	4,10	0,02	3,83	0,21	4,00	5,04	3,49	0,95	31,87
LBR-2	0,00067	3,15	0,08	3,09	0,34	3,63	6,67	3,06	0,96	24,21
LBR-3	0,00028	3,73	0,07	3,52	0,40	4,17	11,09	3,42	0,95	27,83
LSBR-1	0,00130	3,01	0,11	2,93	0,34	3,78	7,96	2,88	0,95	22,67
LSBR-2	0,00032	3,46	0,07	3,31	0,24	4,04	7,64	3,25	0,95	26,23
LSBR-3	0,00025	3,73	0,12	3,19	0,20	4,56	11,94	3,38	0,91	27,29
LSBR-4	0,00130	3,01	0,07	3,31	0,20	4,56	7,64	3,25	0,96	22,59

Reaksiyon aktivasyon enerjisi, vulkanizasyonun başlayabilmesi için gerekli olan enerji seviyesini ifade etmektedir. Bu bağlamda değerlendirdiğimizde, pişirici sistemde değişiklik yapmaksızın 10 phr sıvı kauçuk ilavesi durumunda, LIR'nin referans hamurun aktivasyon enerjisinde herhangi bir değişime neden olmadığı, LBR'nin reaksiyonun başlaması için gereken eşiği arttırdığını, LSBR'nin ise bu eşiği bir miktar düşürdüğü görülmektedir. LIR ve LBR'de pişirici miktarı oransal olarak arttırıldığında aktivasyon enerjisi de düşmüştür. Bu düşüş, LBR'de daha belirgindir. Aktivasyon enerjisindeki değişimler, hamurların pişme genlikleri ile uyumludur. Düşük aktivasyon enerjisine sahip olan hamurlarda genel olarak pişme genliği değerleri ve pişme hızları daha yüksektir.

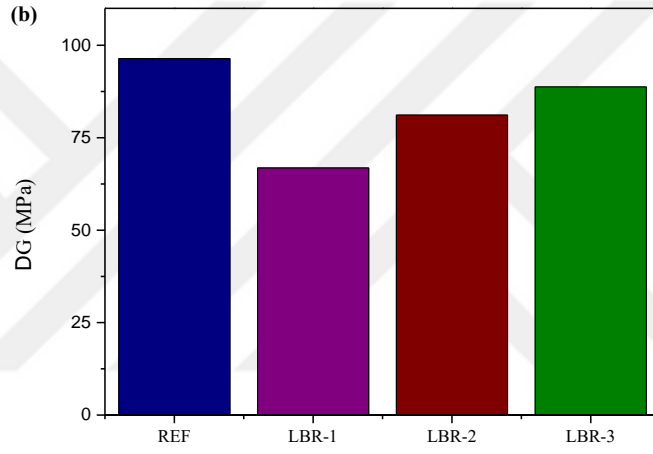
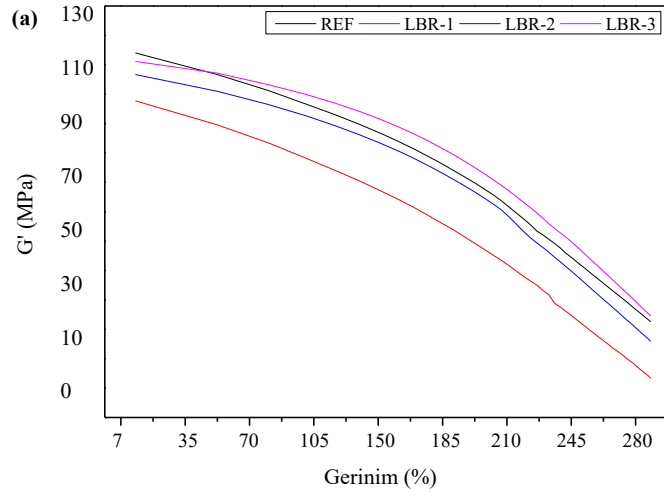
4.3. RPA İle Ölçülen Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi

4.3.1. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi

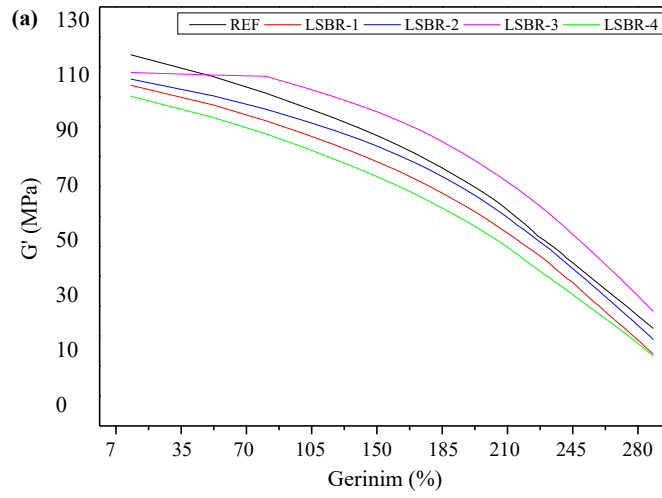
Payne etkisi, polimer-dolgu etkileşimini ve dolgu dağılım etkinliğinin değerlendirilmesinde kullanılan bir özelliktir. Malzemenin yüksek ve düşük gerinim koşullarında depo modülleri arasındaki fark olarak tanımlanmaktadır. Payne etkisi ne kadar düşük ise polimer-dolgu etkileşimi o kadar iyidir ve bunun tam tersi dolgu-dolgu etkileşimi kötüdür [30]. LIR-50, LBR-305 ve LSBR-820 sıvı kauçukları ile hazırlanan hamurlarda ölçülen Payne etkisi sırası ile Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekillerde (a) ile gösterilen grafiklerde gerinime karşı depo modülü değişimleri, (b) ile gösterilen grafiklerde ise test sırasındaki minimum ve maksimum gerinim koşullarında ölçülen depo modülleri arasındaki fark (ΔG) gösterilmektedir.

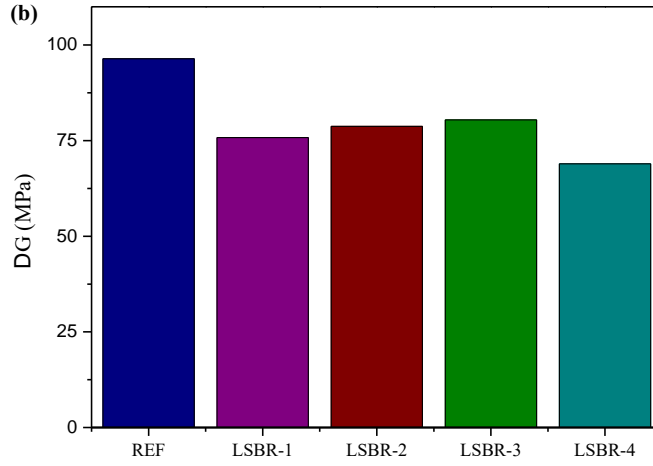


Şekil 4.4. LIR ilaveli hamurlarda Payne etkisi (a) Gerinim- G' ilişkisi, (b) Delta G' değerleri



Şekil 4.5. LBR ilaveli hamurlarda Payne etkisi (a) Gerinim-G' ilişkisi, (b) Delta G' değerleri



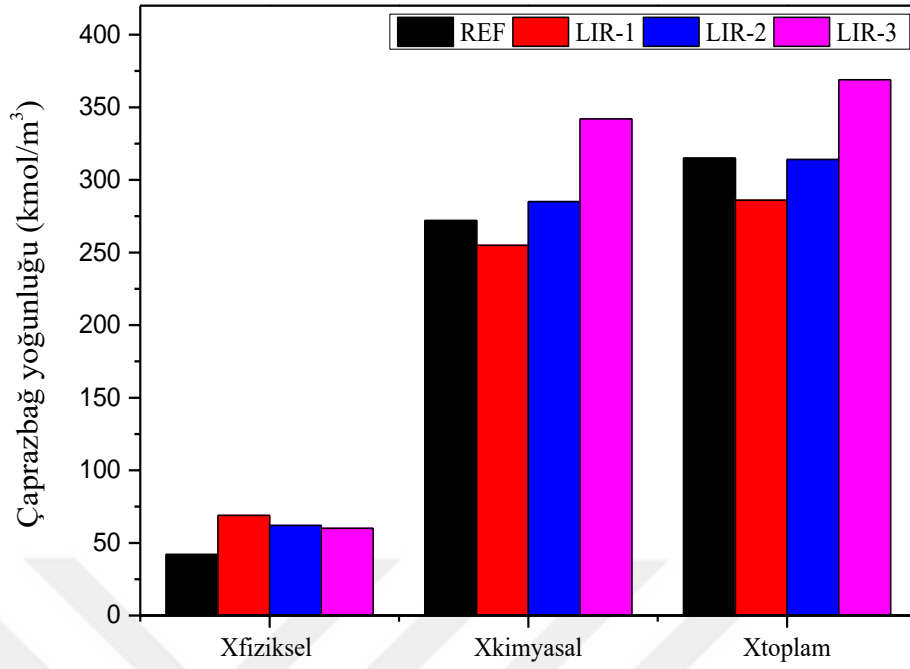


Şekil 4.6. LSBR ilaveli hamurlarda Payne etkisi
(a) Gerinim-G' ilişkisi, (b) Delta G' değerleri

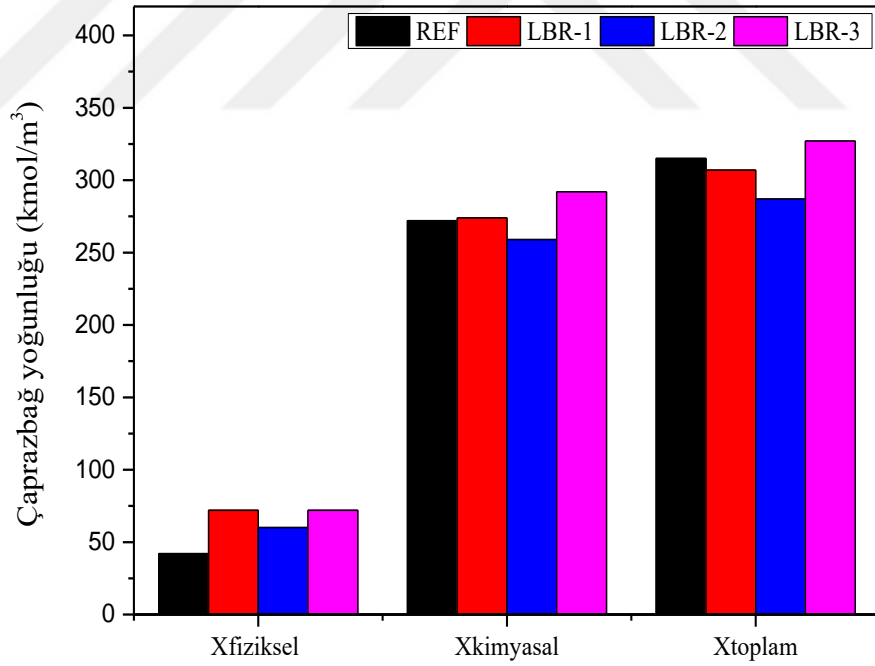
Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'daki Payne grafikleri incelendiğinde, sıvı kauçuk ilaveli hamurlarda Payne etkisinde referans hamura kıyasla %25'e kadar düşüş olduğu, bir başka deyişle, sıvı kauçuk ilavesi ile kauçuk-dolgu etkileşiminin önemli ölçüde iyileştiği görülmektedir. Payne etkisindeki bu azalma iki farklı etkiye bağlanmıştır. Birincisi, sıvı kauçukların düşük molekül ağırlıklı yapısından dolayı plastikleştirici etki yaparak hamur homojenliğini iyileştirmesi, ikincisi ise homojen fazda çapraz bağlanma reaksiyonuna katılarak dolgu ve kauçuk arasındaki etkileşimi iyileştirmesidir [31]. Sıvı kauçuk miktarının Payne etkisine etkisi değerlendirildiğinde (1 ve 3 kodlu hamurlar), 10 phr sıvı kauçuk varlığının olumlu bir katkısının olmadığı, hatta LBR'nin miktarı 5 phr'dan 10 phr'a çıktığında Payne etkisinde artış olduğu görülmektedir. Bu durum, Tablo 4.1'de de görülen hızlı viskozite düşüşüne, düşük viskozite koşullarında karbon karasının dispersiyon başarısının azalması ihtimaline bağlanmaktadır [32].

4.3.2. Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunluğu ölçümü

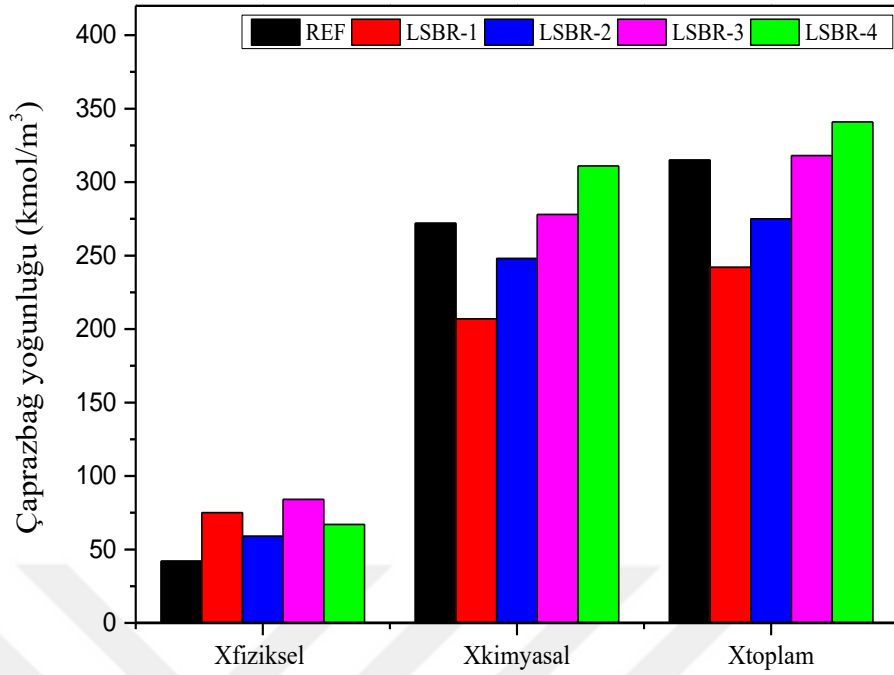
Hazırlanan kauçuk hamurlarının fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ayrı ayrı olmak üzere Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre RPA ölçümleriyle belirlenmiş, sonuçlar LIR-50, LBR-305 ve LSBR-820 sıvı kauçukları ile hazırlanan hamurlar için sırası ile Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.7. LIR ilaveli hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları



Şekil 4.8. LBR ilaveli hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları



Şekil 4.9. LSBR ilaveli hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları

Kauçuk hamurlarında henüz vulkanizasyon gerçekleşmeden, dolgu-polimer etkileşiminden (karıştırma sırasında oluşan bağlı kauçuk) ve yüksek molekül ağırlıklı kauçuklarda daha sık olmak üzere zincir dolanmalarından kaynaklı çaprazbağ etkisi sergileyen ancak gerçekte bir kovalent bağ sonucu oluşmayan fiziksel çapraz bağlar gözlenmektedir. Bu büyüklük, genellikle kauçuk ve dolgunun etkileşiminin yüksek olduğu hamurlarda daha yüksek ölçülmektedir. Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan, sıvı kauçuk ilavesi ile birlikte fiziksel çaprazbağ miktarında referans hamura göre kaydadeğer bir artış olduğu görülmektedir. Bu durum, Payne testi sonuçları ile de örtüşmektedir.

Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımında kimyasal çaprazbağ yoğunluğu olarak verilen büyüklük, vulkanizasyon sırasında oluşan kovalent çaprazbağları ifade etmektedir [33]. İlgili şekiller değerlendirildiğinde, reometre eğrilerinden elde edilen pişme genliği değerleri ile benzer eğilimde değişmesi beklenen kimyasal çaprazbağ yoğunluğu büyüklüklerinin farklı bir değişim sergilediği görülmektedir. Bu durum, iki analizin (reometre ve RPA analizleri) kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ölçümü aşamasında farklı dinamik koşullarda gerçekleştirildiği de göz önünde bulundurularak, birbirinden oldukça farklı viskozite değerlerine sahip hamurların kıyaslanmasında Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımının bir eksikliği olarak görülebileceği şeklinde

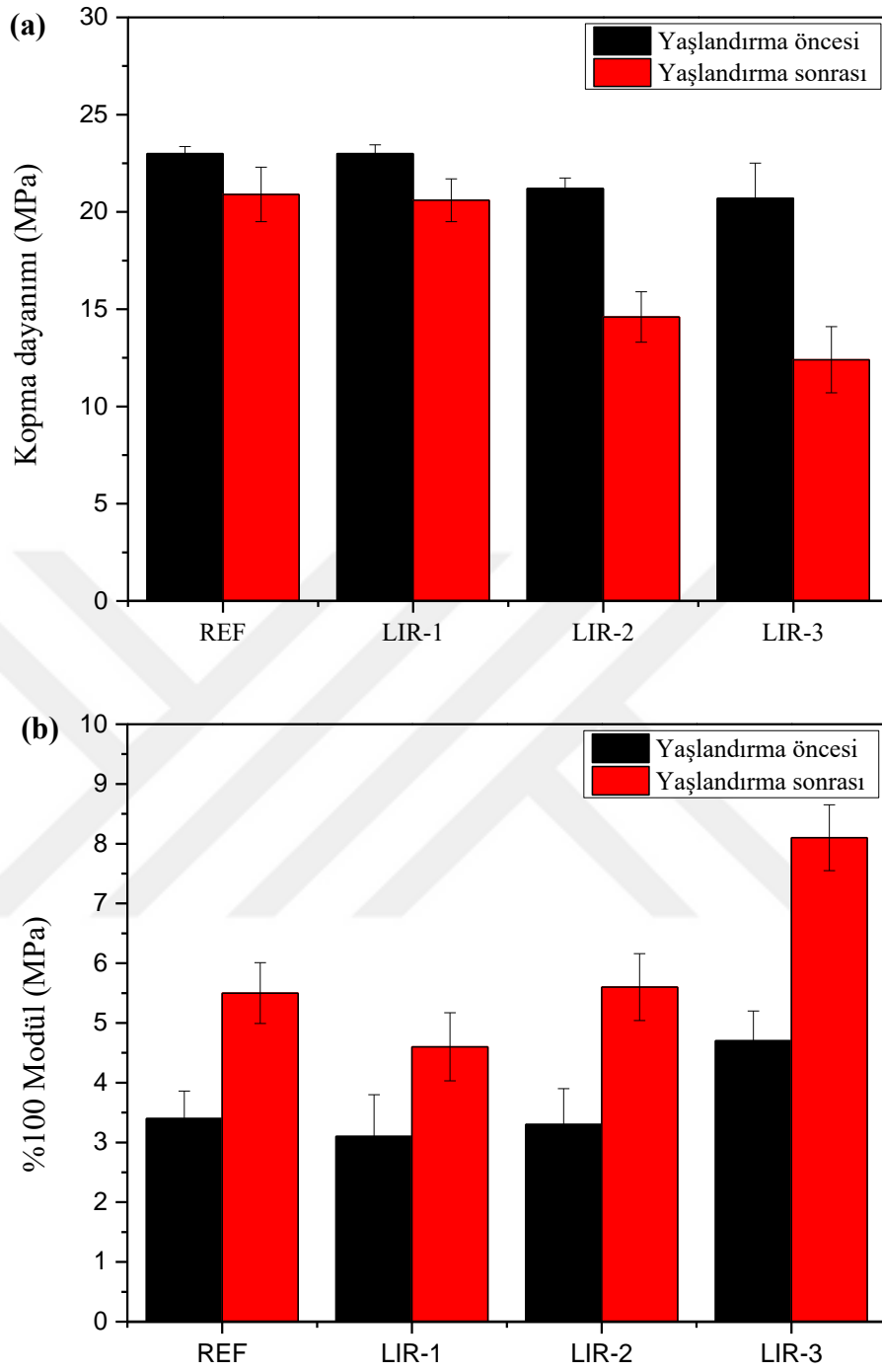
değerlendirilmiştir. Bu yaklaşıma ait literatürde benzer bir çalışmanın olmaması nedeniyle yapılan değerlendirmenin kesinleştirilebilmesi için bu tez kapsamına alınmayan detaylı çalışmaların yapılması gerektiği düşünülmektedir.

4.4. Vulkanizatların Fiziko-Mekanik Özellikleri

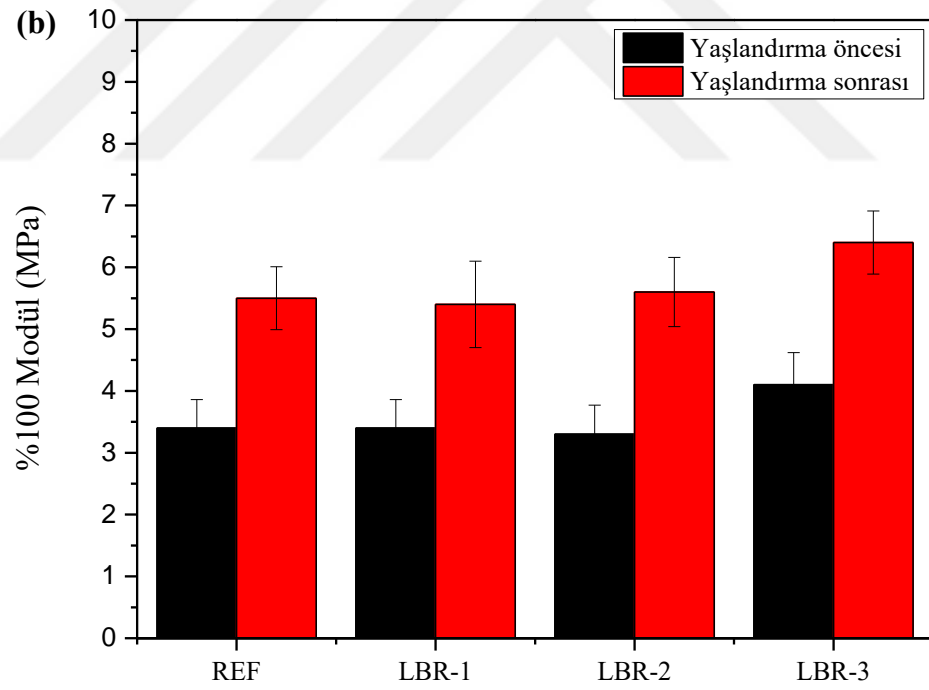
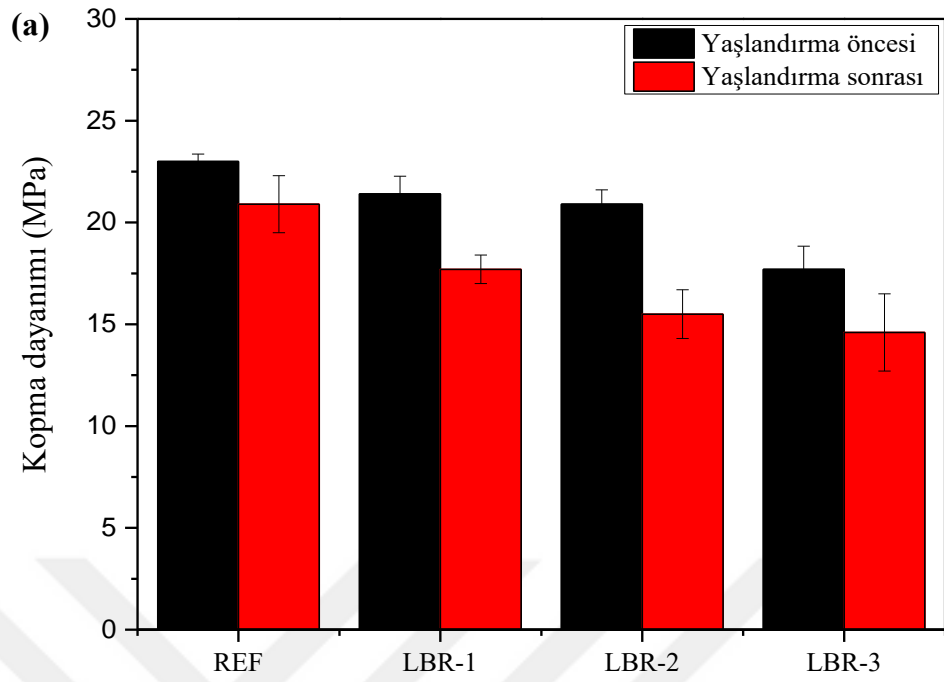
Vulkanizatların fiziko-mekanik özelliklerini belirlemek için yaşlandırma öncesi ve yaşlandırma sonrası çekme ve sertlik testleri yapılmıştır. Isıl yaşlandırma 70°C’de 70 saat koşullarında hava sirkülasyonlu ortamda gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.3’de vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve yaşlandırma sonrasındaki çekme ve sertlik testi sonuçları, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de kopma dayanımı ve %100 modül değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.3. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri

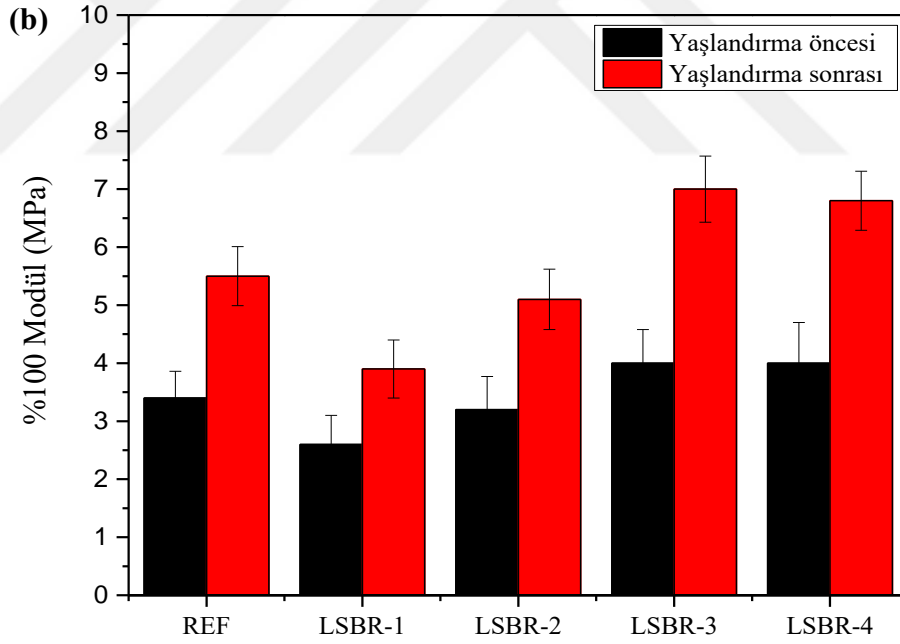
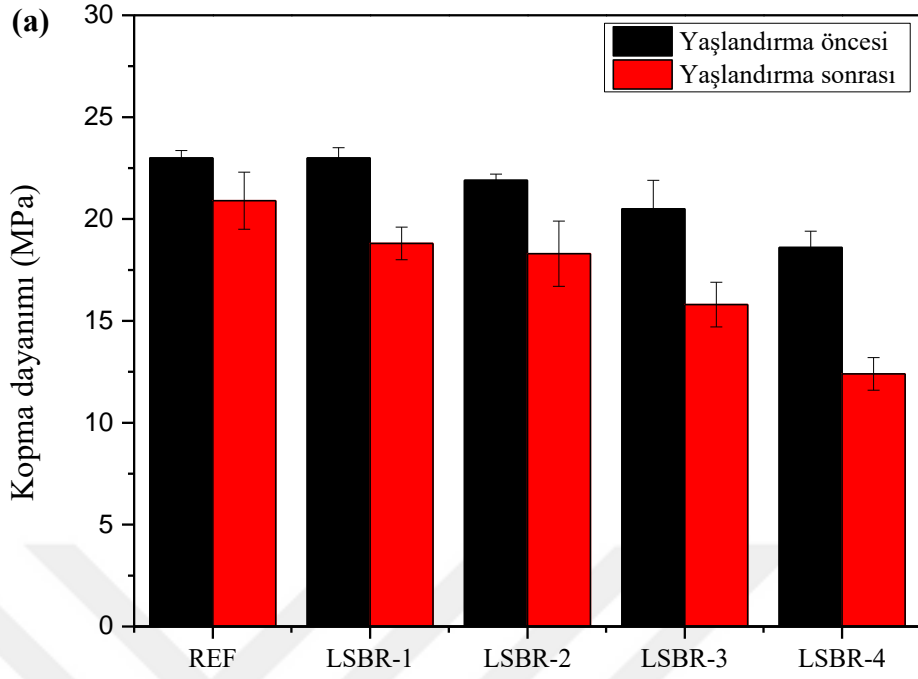
	REF	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LBR-1	LBR-2	LBR-3	LSBR-1	LSBR-2	LSBR-3	LSBR-4
Yaşlandırma öncesi											
Kopma dayanımı (MPa)	23,0	23,0	21,2	20,7	21,4	20,9	17,7	23,0	21,9	20,5	18,6
Kopmada uzama (%)	498	530	452	365	449	450	348	543	476	387	370
%100 Modül (MPa)	3,4	3,1	3,3	4,7	3,4	3,3	4,1	2,6	3,2	4,0	4,0
Sertlik (Shore A)	72	70	69	75	70	69	73	66	70	73	72
70°C 70 saat yaşlandırma sonrası											
Kopma dayanımı (MPa)	20,9	20,6	14,6	12,4	17,7	15,5	14,6	18,8	18,3	15,8	12,4
Kopmada uzama (%)	344	210	237	150	289	250	209	382	314	212	177
%100 Modül (MPa)	5,5	4,6	5,6	8,1	5,4	5,6	6,4	3,9	5,1	7,0	6,8
Sertlik (Shore A)	79	72	77	78	75	78	77	72	77	78	80



Şekil 4.10 LIR ilaveli vulkanizatların mekanik özellikleri (a) kopma dayanımı (b) %100 modül değerleri



Şekil 4.11 LBR ilaveli vulkanizatların mekanik özellikleri (a) kopma dayanımı (b) %100 modül değerleri



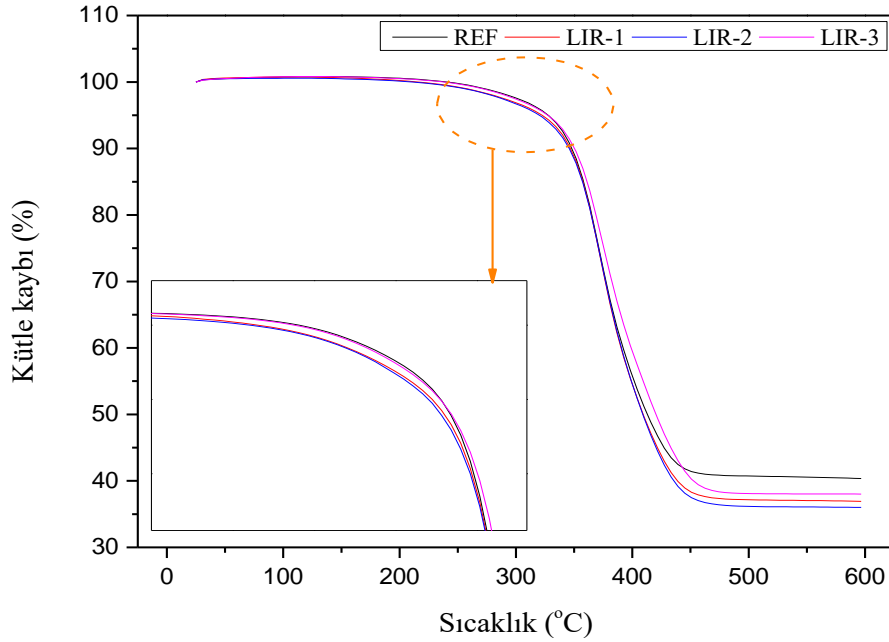
Şekil 4.12 LSBR ilaveli vulkanizatların mekanik özellikleri (a) kopma dayanımı (b) %100 modül değerleri

Tablo 4.3 ve Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'den orjinal (yaşlanma öncesi) verileri incelendiğinde, 10 phr sıvı kauçuk kullanımının kopma dayanımı üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığı, bu miktar 5 phr olduğunda ise dayanımın bir miktar kötüleştiği görülmektedir. 10 phr sıvı kauçuk için pişiricilerin miktarının artırılması ile de bu

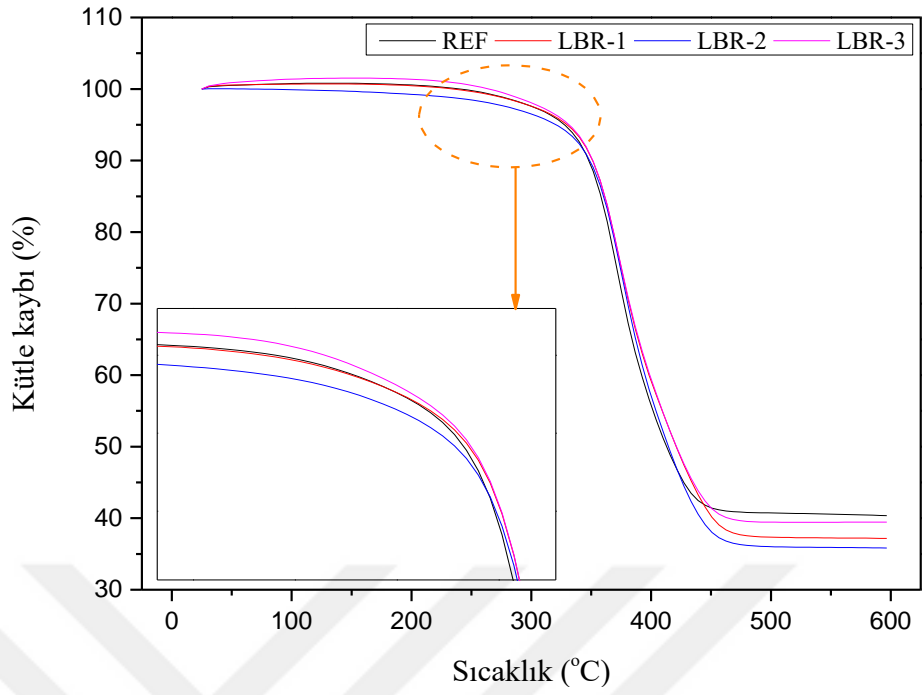
durum değişmemiştir. %100 gerilme modülü değerleri ise 5 phr sıvı kauçuk içeren (3 kodlu) tüm vulkanizatlarda belirgin bir artış göstermiştir. Bu bulgu, artan çaprazbağlanma düzeyi ile paralellik göstermektedir. 70°C’de 70 saat yaşlanma sonrası ise gerilme modülündeki değişimin referans örnek ile yarışabilir seviyede olduğu, kopma dayanımındaki kaybın ise daha yüksek olduğu, sıvı kauçuklar varlığında beklenen ilave pişme (post-cure) davranışının gerilme modülü ve sertlik değişimi verilerinden de anlaşılmasına rağmen, beklendiği şekilde, kopma dayanımını etkileyen bir mekanik performans artışına yansımadağı görülmektedir. Mekanik özellikler birlikte değerlendirildiğinde, sıvı kauçukların yapısındaki fonksiyonel grupların fazla kükürt ve/veya düşük sıvı kauçuk oranlarında daha başarılı bir etkileşime girebildiği, çalışmanın bu bölümü için de söylenebilir.

4.5. Vulkanizatların Isıl Özellikleri

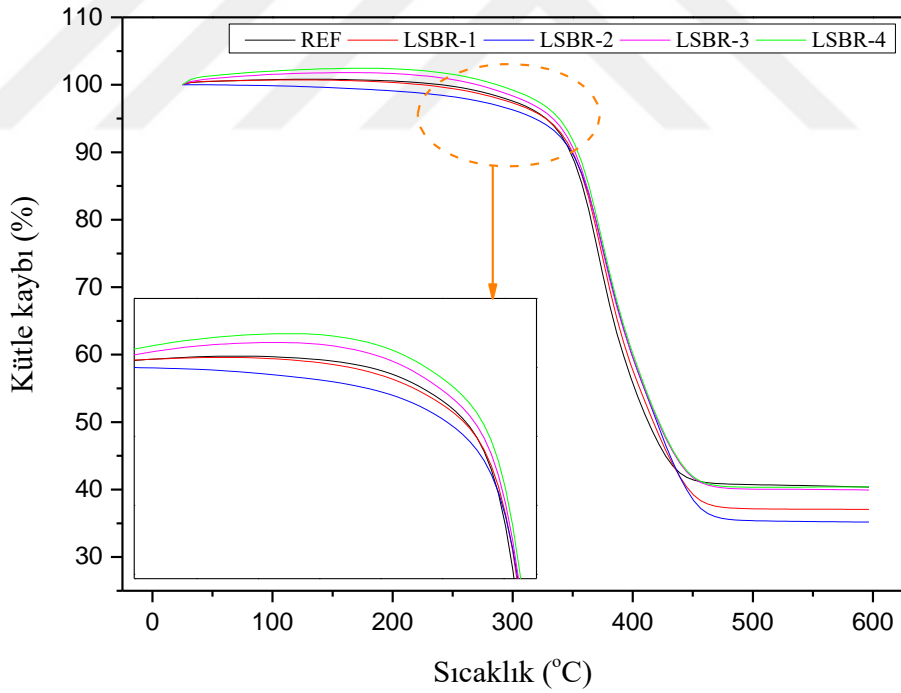
Vulkanizatların ısıl dayanımları termogravimetrik analiz (TGA) cihazı kullanılarak elde edilen termogramlardan değerlendirilmiştir. LIR-50, LBR-305 ve LSBR-820 ilaveli vulkanizatların TGA termogramları sırası ile Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15’de ve karakteristik bozunma sıcaklıkları (T_5 , T_{10} ve $T_{bozunma}$) Tablo 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.13. LIR ilaveli vulkanizatların TGA termogramları



Şekil 4.14. LBR ilaveli vulkanizatların TGA termogramları



Şekil 4.15. LSBR ilaveli vulkanizatların TGA termogramları

Tablo 4.4. Vulkanizatların karakteristik ısı özellikleri

Bileşim	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T _{bozunma} (°C)
REF	327,2	348,0	372,3
LIR-1	321,5	345,8	373,5
LIR-2	329,9	350,5	373,9
LIR-3	327,4	349,2	374,4
LBR-1	320,3	345,0	373,9
LBR-2	320,7	346,3	376,0
LBR-3	316,9	349,2	376,0
LSBR-1	326,7	350,4	374,6
LSBR-2	331,9	351,5	374,1
LSBR-3	333,0	351,5	375,2
LSBR-4	338,8	354,4	375,2

Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15 incelendiğinde vulkanizatların bozunmasının tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Termogramların türevinden (DTA spektrumları) elde edilen T_{bozunma} sıcaklıkları değerlendirildiğinde, Ref hamurun bozunma sıcaklığının 372,3°C’de olduğu ve diğer vulkanizatların bozunmasında 2-3°C yüksek sıcaklıklara doğru kayma olduğu görülmektedir. Bu etki sıvı kauçukların vulkanizatların ısı dayanımını hafifçe arttırdığını düşündürmektedir. Tablo 4.4’teki %5 (T₅) ve %10 (T₁₀) kütle kaybına karşı sıcaklık farklılıkları değerlendirildiğinde, LSBR ilaveli vulkanizatlarda ısı dayanımının Ref ve tüm vulkanizatlara göre yaklaşık 10°C daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. LSBR’nin ısı dayanımını artırması vulkanizasyon sırasında kauçuk matrise aynı zamanda yapısındaki aromatik gruplar üzerinden de tutunmasına bağlanmıştır [16].

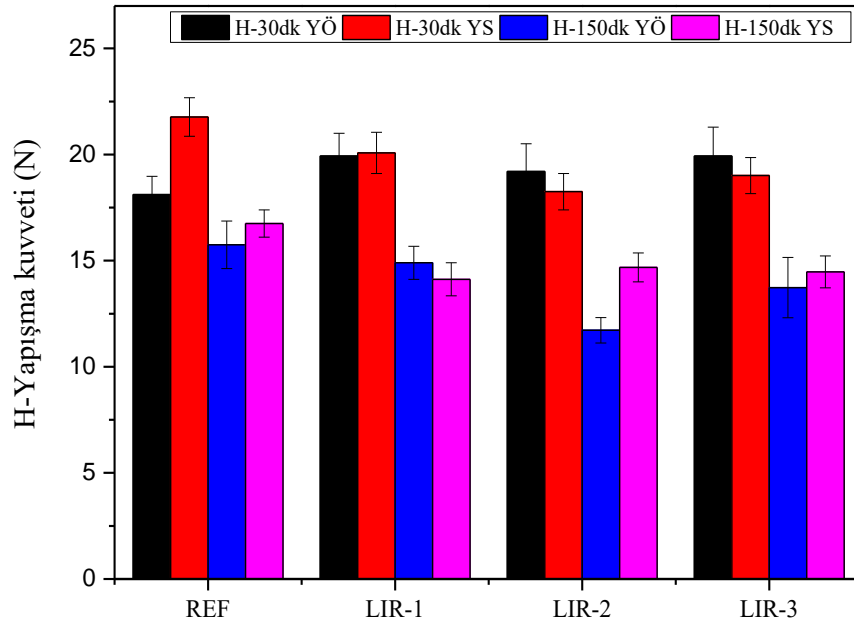
4.6. Yapışma Performansının İncelenmesi

Vulkanizatların yapışma performansı; H-yapışma testi, yüzey yapışma testi ve temas açısı ölçümleri ile termodinamik yapışma işinin belirlenmesi olmak üzere farklı testler yapılarak değerlendirilmiştir.

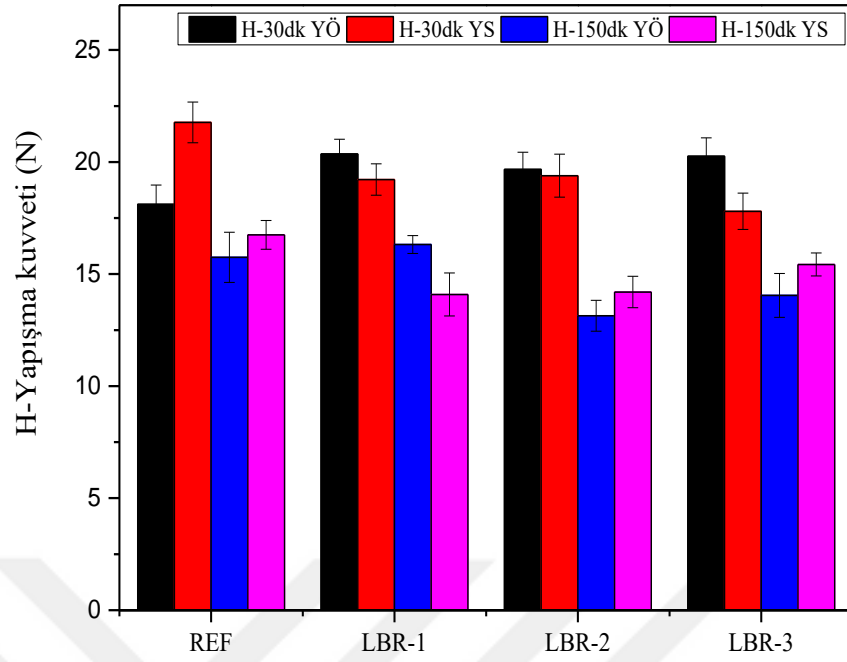
4.6.1. H-yapışma testi

H-yapışma testi için kullanılacak örnekler, yaşlandırma öncesi ve yaşlandırma sonrasında 150°C’de 30 dakika ve 150 dakika olmak üzere iki farklı sürede vulkanize edilmiştir. Burada amaç, kaplanmış kordların hem kısa, hem de uzun sürede pişirilen lastiklerin üretiminde kullanıldığı durumları ayrı ayrı temsil edebilmektir. LIR, LBR ve LSBR ilaveli vulkanizatların belirlenen vulkanizasyon ve yaşlandırma koşulları sonrasındaki kauçuk-PES elyaf arasındaki H-yapışma kuvvetinde meydana gelen değişimler sırası ile Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’de verilmiştir.

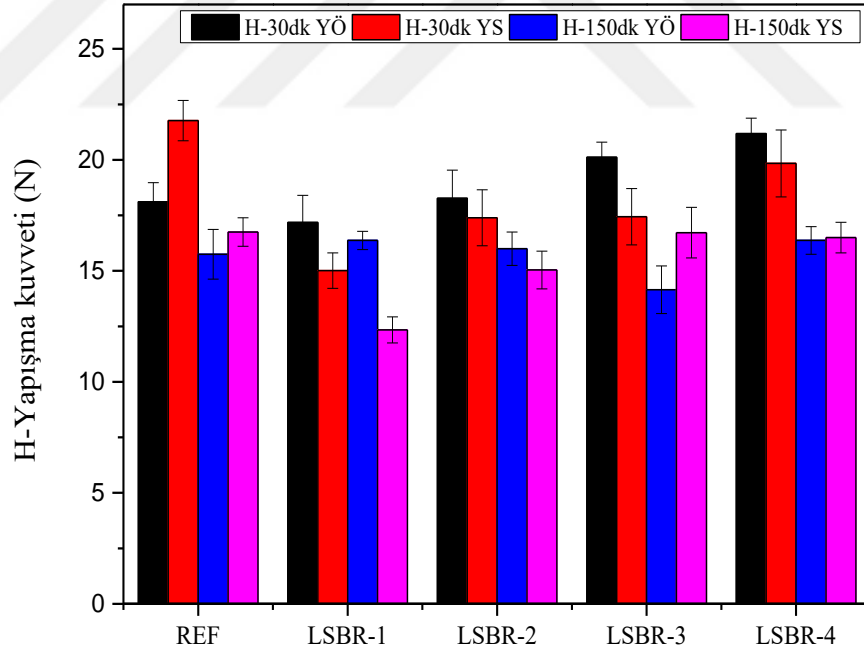
30 dakika pişirilen hamurlarda yaşlanma öncesi H-yapışma kuvvetleri kıyaslandığında, sıvı kauçuk ilaveli tüm vulkanizatların H-yapışma kuvvetlerinde az miktarda artış olduğu görülmektedir. Uzun süre (150 dk) pişirme durumu incelendiğinde ise sıvı kauçuk ilaveli hamurların H-yapışma kuvveti açısından genel olarak bir avantaj sağlamadığı, sadece LSBR ilavesi durumunda yaşlandırma sonrası da dahil olmak üzere bir miktar daha yüksek H-yapışma kuvveti elde edilebildiği söylenebilir. Önceki bölümlerde de değinildiği üzere, LSBR çapraz bağlanma sırasında kauçuk matris ile diğer sıvı kauçuklara kıyasla daha yüksek etkileşim gösterdiğinden bu durum kauçuk-elyaf arasında yapışma performansını da olumlu etkilemektedir.



Şekil 4.16. LIR ilaveli vulkanizatların farklı pişirme koşulları için H-yapışma kuvvetleri



Şekil 4.17. LBR ilaveli vulkanizatların farklı pişirme koşulları için H-yapışma kuvvetleri



Şekil 4.18. LSBR ilaveli vulkanizatların farklı pişirme koşulları için H-yapışma kuvvetleri

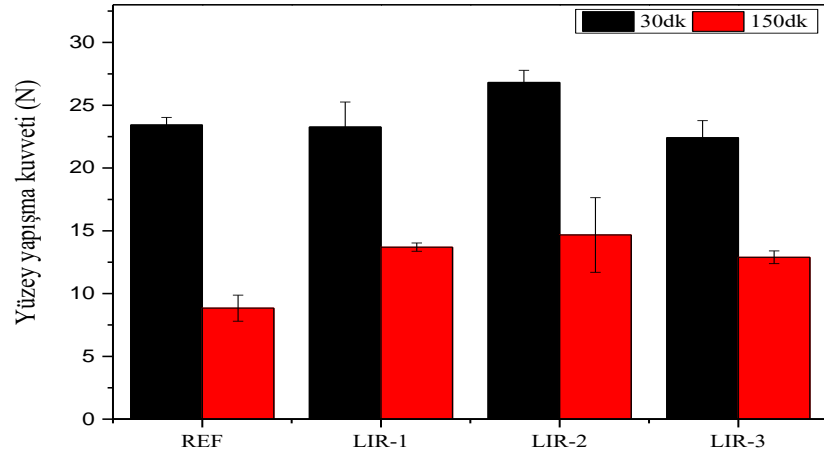
4.6.2. Yüzey yapışma (peel adhesion) testi

H-yapışma testi, her ne kadar kauçuk ve elyaf arasındaki yapışmanın karakterizasyonunda pratikliği nedeniyle tercih edilen bir test olsa da, lastik yapısında

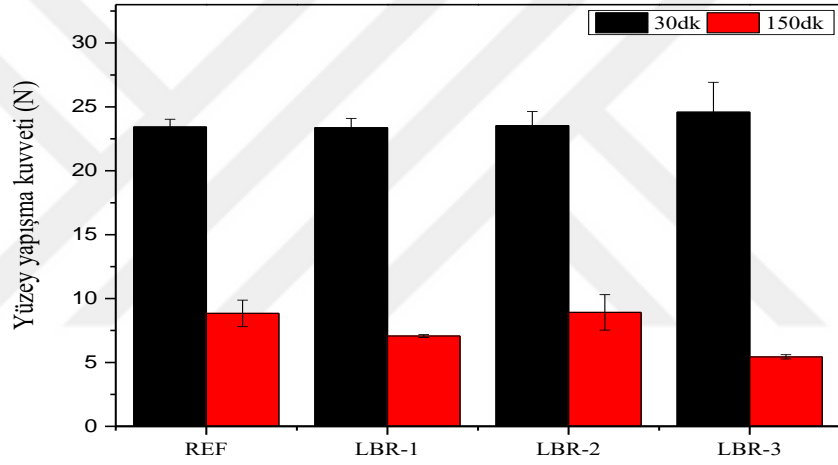
kord bezinin yapışmasını daha doğru simüle edebilmesi nedeniyle yüzey yapışma testi, pratik olmamakla birlikte yapışma performansında çok daha belirleyici bir testtir. Bu çalışmada, yüzey yapışma testi için kullanılacak örnekler, 150°C’de 30 dakika ve 150 dakika boyunca vulkanize edilmiştir. LIR, LBR ve LSBR ilaveli vulkanizatların belirlenen vulkanizasyon sürelerindeki kauçuk ve polyester elyaf arasındaki yüzey yapışma kuvvetinde meydana gelen değişimler sırası ile Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir.

Kısa sürede (30 dakika) pişirilen örnekler kıyaslandığında, LBR ve LSBR ilaveli hamurlarda referans hamur ile benzer yapışma kuvvetleri elde edilmekle birlikte, 10 phr LIR kullanımında yeterli oranda pişirici kullanıldığı zaman hamur yüzey yapışma performansında %20 kadar bir artış sağlanarak 28 N düzeyine ulaşabildiği görülmüştür.

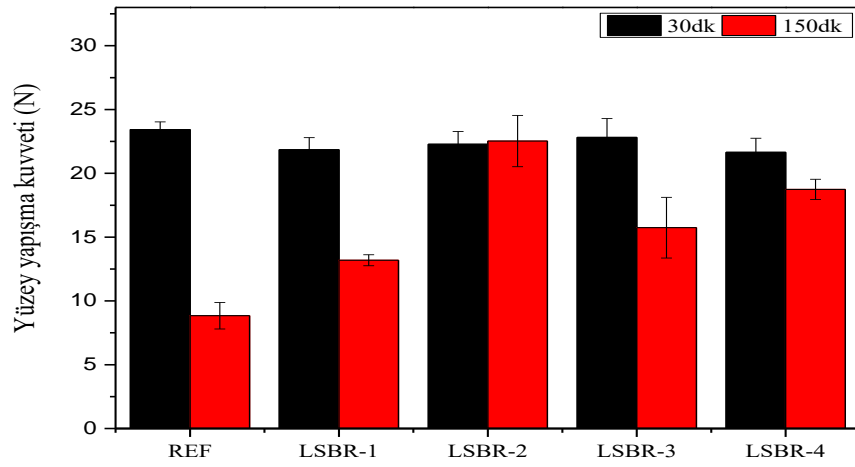
Yüzey yapışma testinde, H-yapışma testi sonuçlarından farklı olarak 30 dakika ve 150 dakika süre ile pişirilen örneklerin yapışma kuvvetlerinde belirgin farklar bulunmaktadır. NR esaslı olan hamurlarda artan pişirme sürelerinde reversiyonun gözlenmesi bu sırada parçalanan çapraz bağların bir kısmının yapışmayı da sağlayan bağlar olacağı düşünüldüğünde bu sonucun normal olduğu düşünülmektedir [34]. Bu durum, gerçek uygulamalarda lastik pişirme sürecinde karşılaşılan bir durumdur. Şekil 4.19-4.21 incelendiğinde, hem LIR, hem de LSBR ilavesi durumunda uzun (150 dakika) pişirme sonrasında 2 kata varan oranlarda arttığı görülmektedir. En yüksek yapışma kuvveti 10 phr sıvı kauçuk kullanılan ve yüksek oranda pişirici ile hazırlanana LSBR-2 hamurunda elde edilmiştir. LSBR’nin reversiyonu engelleyici etkisi olduğu bilinmektedir [35]. Yüksek oranda pişirici kullanıldığı durumda, daha kısa pişirme sürelerinde de aynı hamur için daha yüksek yapışma kuvveti elde edildiği görülmüştü. Bununla birlikte, yüksek miktarda pişirici kullanımının reversiyonu artırması nedeniyle kullanımının sınırlı olduğu da bilinmektedir. LSBR-2 kodlu hamurda, yeterli pişirici seviyesi ile sağlanabilen yüksek yapışma kuvvetinin, düşük reversiyon eğilimi sayesinde yüksek sıcaklıkta pişirme durumunda da korunabilmesi önemli bir avantaj olarak görülmüştür.



Şekil 4.19. LIR ilaveli vulkanizatların farklı şartlardaki yüzey yapışma kuvveti



Şekil 4.20. LBR ilaveli vulkanizatların farklı şartlardaki yüzey yapışma kuvveti



Şekil 4.21. LSBR ilaveli vulkanizatların farklı şartlardaki yüzey yapışma kuvveti

4.6.3. Temas açısı ölçümleri ile termodinamik yapışma işinin belirlenmesi

Termodinamik yapışma işi, polimerik kord ile kaplama hamuru fazları arasındaki kimyasal etkileşim ve buna bağlı olarak yapışma performansının değerlendirilmesi amacıyla hesaplanmıştır. Hesaplama, her bir hamur için vulkanizasyon öncesi ve vulkanizasyon sonrası olmak üzere yüzey enerjileri, dolayısıyla da yüzey temas açısı değerleri kullanılmıştır. Tüm hamurlar için üç farklı gösterge sıvısı ile elde edilen temas açıları Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5. Gösterge sıvıları kullanılarak ölçülen ortalama temas açısı değerleri

Temas Açısı (θ)						
Bileşim	Vulkanizasyon öncesi			Vulkanizasyon sonrası		
	Boromonaftalin	Etilen glikol	Su	Boromonaftalin	Etilen glikol	Su
REF	59,0	63,6	73,4	75,3	82,8	93,6
LIR-1	58,2	68,2	75,9	71,7	92,9	99,5
LIR-2	58,9	73,7	86,6	66,7	89,4	100,8
LIR-3	61,1	68,2	80,4	68,3	80,1	99,0
LBR-1	63,67	72,5	85,5	71,9	85,5	99,4
LBR-2	68,1	70,3	80,2	77,6	81,7	100,6
LBR-3	66,4	74,0	82,7	72,3	88,9	100,4
LSBR-1	65,1	63,0	84,9	72,0	87,1	100,5
LSBR-2	62,7	68,2	79,9	77,3	91,8	100,1
LSBR-3	63,1	70,6	85,9	79,2	83,3	99,6
LSBR-4	54,7	69,2	88,8	70,01	94,0	111,4

Tablo 4.5’deki sonuçlar değerlendirildiğinde, vulkanizasyon öncesi temas açısı değerlerinin vulkanizasyon sonrası değerlere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Kauçuk esaslı malzemeler vulkanizasyon öncesi daha viskoz yapıda olduğundan yüzeyde gösterge sıvılarının adhezyon kuvvetlerinin etkisi daha düşüktür; bu durum yüzey gerilimini düşürmekte ve buna bağlı olarak da yüzeyler gösterge sıvıları ile daha küçük temas açıları vermektedirler. Tablo 4.5’de ölçülen ortalama

temas açısı değerlerinden hareketle, Eşitlik (1.8) ve Eşitlik (1.9) kullanılarak vulkanizasyon öncesi ve vulkanizasyon sonrası yüzey enerjisi bileşenleri hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası yüzey enerjisi bileşenleri

Yüzey Enerjisi						
Bileşim	Vulkanizasyon öncesi			Vulkanizasyon sonrası		
	Asit-baz bileşeni γ_s^{AB} (mJ/m ²)	Dispersif bileşen γ_s^{LW} (mJ/m ²)	Toplam yüzey enerjisi γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	Asit-baz bileşeni γ_s^{AB} (mJ/m ²)	Dispersif bileşen γ_s^{LW} (mJ/m ²)	Toplam yüzey enerjisi γ_s^{TOT} (mJ/m ²)
REF	29,57	25,60	55,17	0,43	17,54	17,97
LIR-1	21,46	25,99	47,46	10,73	19,26	29,99
LIR-2	14,36	25,64	40,01	2,71	21,74	24,45
LIR-3	34,71	24,51	59,22	37,36	20,92	58,28
LBR-1	13,29	23,23	36,53	6,44	19,18	25,62
LBR-2	31,33	21,03	52,36	2,28	16,44	18,72
LBR-3	24,42	21,87	46,30	2,51	18,96	21,47
LSBR-1	29,35	22,49	51,85	6,89	19,09	25,99
LSBR-2	27,08	23,73	50,81	47,18	16,59	63,77
LSBR-3	19,60	23,51	43,11	2,72	15,70	18,43
LSBR-4	10,68	27,78	38,46	4,78	20,05	24,83

Tablo 4.6’yı farklı açılardan değerlendirmek mümkündür. İlk olarak, sıvı kauçuk içeren hamurların, vulkanizasyon sırasındaki toplam yüzey enerjilerindeki azalmanın referans hamura kıyasla çok daha az olduğudur. Bu bulgu, sıvı kauçukların kısa süreli (optimum pişme süresine kadar) vulkanizasyon sonrasında da reaktivitelerini devam ettirdiğini işaret etmektedir ve uzun süreli pişirme prosesleri için bir avantaj olarak değerlendirilebilir. Yüzey enerjilerinin büyük bir kısmının dispersif bileşen kaynaklı olması da bu bulguyu ayrıca desteklemektedir.

Tablo 4.6’da hesaplanan yüzey enerjisi değerlerini kullanarak Eşitlik (1.10) uyarınca hamurların, yüzey yapışma testinde kullanılan standart bir hamur ile termodinamik yapışma işi değerleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiştir.

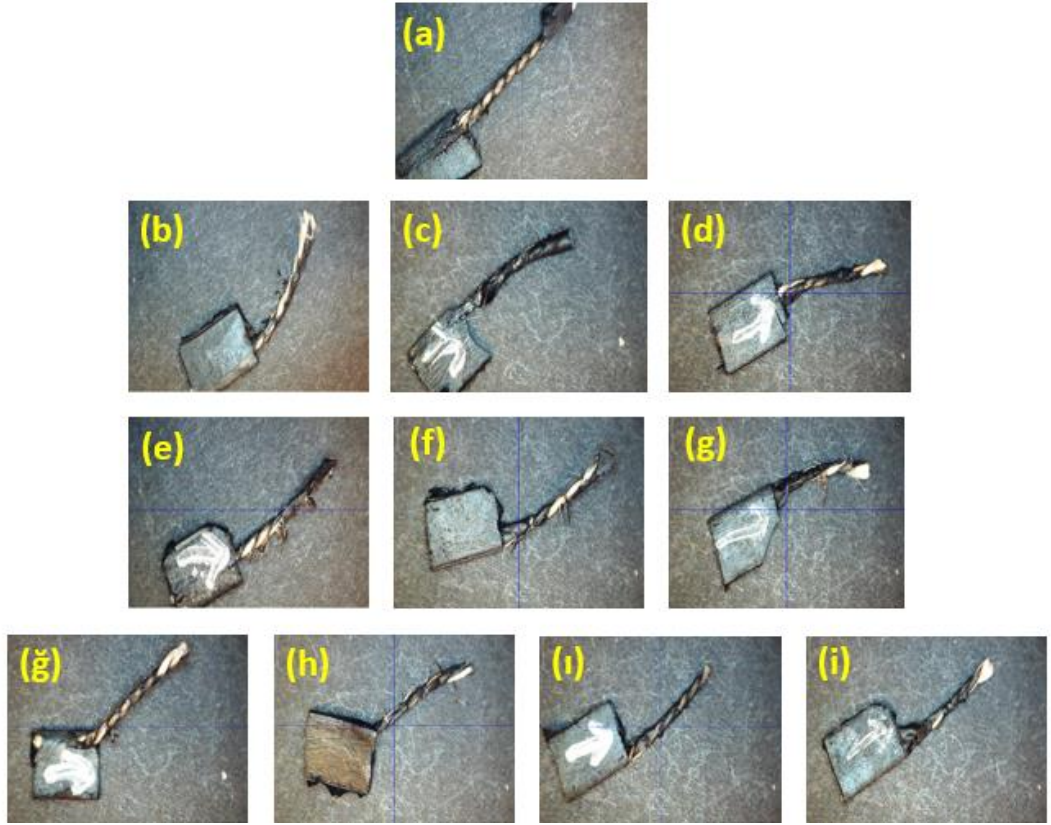
Tablo 4.7. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası termodinamik yapışma işi değerleri

Termodinamik Yapışma İşİ						
Bileşim	Vulkanizasyon öncesi			Vulkanizasyon sonrası		
	Asit-baz bileşeni W_a^{AD} (mJ/m ²)	Dispersif bileşen W_a^{LW} (mJ/m ²)	Yapışma işi W_a^{TOT} (mJ/m ²)	Asit-baz bileşeni W_a^{AD} (mJ/m ²)	Dispersif bileşen W_a^{LW} (mJ/m ²)	Yapışma işi W_a^{TOT} (mJ/m ²)
REF	38,75	48,48	87,23	16,86	40,12	56,98
LIR-1	33,11	48,84	81,95	23,08	43,73	66,81
LIR-2	11,60	48,51	60,12	11,60	42,43	54,03
LIR-3	43,05	47,43	90,48	43,05	40,97	84,02
LBR-1	17,88	46,18	64,06	17,88	40,27	58,15
LBR-2	10,65	43,94	54,58	10,65	41,71	52,36
LBR-3	11,17	44,81	55,98	11,17	48,26	59,43
LSBR-1	18,50	45,44	63,94	18,50	47,48	65,98
LSBR-2	48,38	46,67	95,06	48,39	45,83	94,21
LSBR-3	11,62	46,46	58,08	11,62	45,07	56,69
LSBR-4	15,39	50,49	65,88	15,39	43,25	58,64

Vulkanize olmamış hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri değerlendirildiğinde, yüzey yapışma kuvvetleri ile her durumda örtüşen bir korelasyon kurulamamakla birlikte, özellikle uzun süreli vulkanizasyon sonrasında en iyi yapışma değerini veren LSBR-2 hamurunun, yine en yüksek termodinamik yapışma işi değerini verdiği görülmektedir. Yine vulkanizasyon öncesi ve sonrasındaki yüzey yapışma işi değerleri arasında en az fark bulunan hamurlardan biri de LSBR-2 hamurudur. Bu hamurda, yapışma işine katkısı olan bileşenlerin yaklaşık eşit büyüklüklerde olduğu görülmektedir.

4.8. Işık Mikroskobu ile Yüzey Analizi

Tüm örneklerin H-yapışma testi sonrası elyaf-kaçuk arayüzey görüntüleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Kaçuk hamuru bileşiminde sıvı kauçuk kullanımı durumunda, referans hamura kıyasla farklı yapışma davranışları gözlenmiştir. LIR ve LBR ilavesinde bölgesel olarak daha iyi yapışma sergileyen örnekler olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, kullanıldığı her oranda elyaf-kaçuk yapışmasını iyileştiren tek sıvı kauçuk türü ise LSBR’dir. LSBR-4 örneğinde de, gerek H-yapışma testleri ile, gerekse soyulma testleri ile kanıtlandığı şekilde en yüksek arayüzey etkileşimin gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.22. Işık Mikroskobu Görüntüleri (a) Ref, (b) LIR-1, (c) LIR-2, (d) LIR-3, (e) LBR-1, (f) LBR-2, (g) LBR-3, (ğ) LSBR-1, (h) LSBR-2, (ı) LSBR-3, (i) LSBR-4.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, lastiklerde gövde katmanında kullanılan takviye edici kordların lastik gövdesine tutunmasından sorumlu olan kaplama hamurlarının kordlar ile yapışma performansının geliştirilmesinde sıvı kauçukların etkinliği, doğal kauçuk esaslı bir referans hamur ve farklı pişirici sistem oranları için değerlendirilmiştir.

Reolojik özellikler değerlendirildiğinde, en belirgin sonuçların sıvı kauçuk ilavesi ile işlenebilirliğin iyileşmesi ve yeterli pişirici oranında çalışıldığında LIR ve LSBR ilavesi ile pişme genliğindeki artış olduğu görülmüştür. Bu durum literatür ile ilişkilendirilerek, LIR ve LSBR’de kauçuk matris ile etkileşimin hem ana zincir üzerindeki doymamış gruplar üzerinden, hem de sarkaç gruplar üzerinden gerçekleşmesine bağlanmıştır. Kinetik çalışmalardan, kaplama hamurlarına sıvı kauçukların ilavesi durumunda reaksiyon stokiyometrisinin değiştiği, mertebenin genel olarak artış eğiliminde olduğu, LSBR kullanımında vulkanizasyon aktivasyon enerjisinin azaldığı görülmüştür.

Sıvı kauçuk ilaveli hamurlarda Payne etkisinde referans hamura kıyasla %25’e kadar düşmüş, bir başka deyişle, sıvı kauçuk ilavesi ile kauçuk-dolgu etkileşimi önemli ölçüde iyileşmiştir. Payne etkisindeki bu azalma, sıvı kauçukların düşük molekül ağırlıklı yapısından dolayı plastikleştirici etki yaparak hamur homojenliğini iyileştirmesi ve homojen fazda çapraz bağlanma reaksiyonuna katılarak dolgu ve kauçuk arasındaki etkileşimi iyileştirmeleri olmak üzere iki farklı etkiye bağlanmıştır. Aynı hamurlar için ölçülen fiziksel çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin daha yüksek olması da Payne testi sonuçları ile de örtüşmektedir.

Yaşlanma sonrası mekanik özelliklerin değerlendirilmesi ile, sıvı kauçuklar varlığında beklenen ilave pişme (post-cure) davranışının gerilme modülü ve sertlik değişimi verilerinden de anlaşılmasına rağmen, beklendiği şekilde, kopma dayanımını etkileyen bir mekanik performans artışına yansımadağı görülmektedir. Bozunma sıcaklıklarının kıyaslanması ile sıvı kauçukların genel olarak vulkanizatların ısı dayanımını hafifçe arttırdığı, LSBR ilaveli vulkanizatlarda ise ısı dayanımının tüm vulkanizatlara göre

yaklaşık 10°C daha yüksek sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. LSBR'nin ısı dayanımını arttırması vulkanizasyon sırasında kauçuk matrise aynı zamanda yapısındaki aromatik gruplar üzerinden de tutunmasına bağlanmıştır.

Sıvı kauçuk ilavesinin, sadece 30 dakika pişirilen hamurlarda H-yapışma kuvvetlerinde az miktarda artış sağladığı görülmüştür. Lastik yapısında kord bezinin yapışmasını daha doğru simüle edebilmesi nedeniyle çok daha belirleyici bir test olduğu düşünülen yüzey yapışma testi sonuçları kısa ve uzun süreli pişirme uygulamaları için ayrı ayrı değerlendirilmiştir. Kısa süreli pişirmede uygun sıvı kauçuk ilavesi ve optimum pişirici sistem seçimi ile yapışma performansında %20 kadar bir artış sağlanarak 28 N düzeyine ulaşabildiği görülmüştür. Uzun süre pişirme durumunda ise hem LIR, hem de LSBR ilavesi durumunda 2 kata varan oranlarda yüksek yapışma kuvveti elde edilebilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Coran A.Y., Vulcanization. Editors: Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., *Sci. Technol. Rubber*, 3rd ed., Elsevier, USA, 321–364, 2005.
- [2] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Ltd, UK, 1999.
- [3] Razak J.A., Ahmad S.H., Ratnam C.T., Mahamood M.A., Yaakub J., Mohamad N., Effects of EPDM-g MAH Compatibilizer and Internal Mixer Processing Parameters on the Properties of NR / EPDM Blends: An Analysis Using Response Surface Methodology. *J Appl Polym Sci.*, 2015, **42199**, 1–15.
- [4] Kuraray Liquid Rubber Stick to It – Kuraray Liquid Rubber. *Kuraray Co, Ltd.*, https://kuraray.com/uploads/5a8ac06d494af/Kuraray_Liquid_Rubber.pdf (Ziyaret Tarihi: 10 Mayıs, 2020).
- [5] Conzatti L., Costa G., Falqui L., Turturro A., Microscopic Imaging of Rubber Compounds. Editors: White J, De S., Naskar K, *Rubber Technol. Handb.* 1st ed., Smithers Rapra, UK, 1–28, 2009.
- [6] Rodgers B., Waddell W., The Science of Rubber Compounding. Editors: Mark J. E., Erman B., Eirich F., *Sci. Technol. Rubber.* 3th ed., Elsevier, USA, 417–471, 2005.
- [7] Datta R., Ingham A., Rubber Additives-Compounding Ingredients, Editors: White J., De S., *Rubber Technologist's Handbook*, 1st ed., Rapra Technology, UK, 189-214, 2001.
- [8] Ignatz-Hoover F., To B. H., Vulcanization, Editors: Rodgers B., *Rubber Compd. Chem. Appl.* Second ed., CRC Press, USA, p. 461–523, 2016.
- [9] Groover M., Rubber-Processing Technology. Editors: McDonald M., MArchione R., Melhorn A., *Fundamentals Mod. Manuf. Mater. Syst.* 4th ed., John Wiley&Sons, USA, 315–324, 2010.
- [10] Gmbh W., MonTech. https://www.rubber-testing.com/wp-content/uploads/EN_MonTech-Moving-Die-Rheometer_low.pdf. (Ziyaret Tarihi: 15 Mart 2020)
- [11] Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R., *Principles of instrumental analysis*, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, USA, 2007.
- [12] Erbil H.Y., *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, 1st ed., Blackwell Publishing, London, 2006.
- [13] Doganci M. D., Cansoy C. E., Ucar I. O., Erbil H. Y., Mielczarski E.,

- Mielczarski J. A., Combined XPS and Contact Angle Studies of Flat and Rough Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Films, *J Appl Polym Sci.*, 2011, **124**, 2100–2109.
- [14] Dahlan H. M., Zaman M. D. K., Ibrahim A., The Morphology and Thermal Properties of Liquid Natural Rubber (LNR)-Compatibilized 60/40 NR/LLDPE Blends, *Polym Test.*, 2002, **21**, 905–911.
- [15] Nakazono T., Matsumoto A., Mechanical Properties and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubbers Vulcanized Using Liquid Diene Polymers as the Plasticizer, *J Appl Polym Sci.*, 2010, **118**, 2314–2320.
- [16] Nakazono T., Ozaki A., Matsumoto A., Phase Separation and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates Using Liquid Polymers as Plasticizers Studied by Differential Scanning Calorimetry and Dynamic Mechanical Spectroscopy, *J Appl Polym Sci.*, 2011, **120**, 434-440.
- [17] Li Z., Ren W., Chen H., Zhang Y., Effect of Liquid Isoprene Rubber on Dynamic Mechanical Properties of Emulsion- Polymerized Styrene / Butadiene Rubber Vulcanizates, *Polym Int.*, 2012, 531–538.
- [18] He F., Yuan T., Li C., Sun L., Liao S., Interfacial Interactions and Properties of Natural Rubber – Silica Composites with Liquid Natural Rubber as a Compatibilizer and Prepared by a Wet-Compounding Method. *J Appl Polym Sci.*, 2018, **135** (30), 46457 (11).
- [19] Koçyiğit B., Sıvı kauçuklar ile hazırlanan EPDM esaslı malzemelerin özelliklerinin çok yönlü değerlendirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2019, 576549.
- [20] Bibi A. N., Boscott D. A., Butt T., Lehrle R. O. Y. S., Improving the Adhesion Between Rubber and Nylon by Either Epoxidation of the Rubber or Chemical Pre-Treatment of the Nylon, *Eur Polym J.*, 1988, **24**, 1127–1131.
- [21] Poh B. T., Ong L. N., Adhesion Properties of Styrene-Butadiene Rubber (SBR)/Standard Malaysian Rubber (SMR L)-Based Adhesives in the Presence of Phenol Formaldehyde Resin, *Express Polym Lett.*, 2007, **1**, 654–459.
- [22] Chumsamrong P., Mondobyai J., Preparation , Adhesive Performance and Stability of Natural Rubber Latex Grafted with n-Butyl Acrylate (BA) and Methyl Methacrylate (MMA), *Adv Mater Res.*, 2008, **50**, 1149–1152.
- [23] Poh B.T., Lim A.L., Adhesion Properties of Pressure-Sensitive Adhesives Prepared from SMR 10/ENR 25 , SMR 10/ENR 50, and ENR 25/ENR 50 Blends, *J Appl Polym Sci.*, 2008, **109**, 115–119.
- [24] Dong Z., Liu M., Jia D., Zhou Y., Synthesis of Natural Rubber-g-Maleic Anhydride and Its Use as a Compatibilizer in Natural Rubber/Short Nylon Fiber, *Chinese J Polym Sci.*, 2013, **31**, 1127–1138.
- [25] Fan C., Lee S., Surface Free Energy Effects in Sputter-Deposited WN_x Films,

Mater Trans., 2007, **48**, 2449–2453.

- [26] Uzan G., Uyamk N., Karaagac B., Itaconic Acid Modified Halloysite/Carbon Black Dual Filler System in Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites, *Elastom Und Kunststoffe Elastomers Plast.*, 2016, **69**, 38–44.
- [27] Khang T.H., Ariff Z.M., Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds Having Different Formulation Variables, *J Therm Anal Calorim.*, 2012, **109**, 1545–1553.
- [28] 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 MDR2000, *J Appl Polym Sci.*, 2013, **130**, 47–53.
- [29] Charoeythornkhajhornchai P., Samthong C., Somwangthanaroj A., Influence of Sulfenamide Accelerators on Cure Kinetics and Properties of Natural Rubber Foam, *J Appl Polym Sci.*, 2017, **134**, 1–8.
- [30] Clément F., Bokobza L., Monnerie L., Investigation of the Payne Effect and Its Temperature Dependence on Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. Part I: Experimental Results, *Rubber Chem Technol.*, 2005, **78**, 211–231.
- [31] Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., Guy L., Payne Effect in Silica-Filled Styrene–Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment, *J Polym Sci Part B Polym Phys.*, 2007, **45**, 286–298.
- [32] Yamada H., Manas-Zloczower I., Fekete D.L., The Influence of Matrix Viscosity and Interfacial Properties on the Dispersion Kinetics of Carbon Black Agglomerates. *Rubber Chem Technol.*, 1998, **71**, 1–16.
- [33] Lee S., Pawlowski H., Coran A.Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chem Technol.*, 1994, **67**, 854–864.
- [34] Öncel Ş., Kurtoğlu B., Karaağaç B., An Alternative Antioxidant for Sulfur-Vulcanized Natural Rubber: Henna, *J Elastomers Plast.*, 2019, **51**, 440–456.
- [35] Jamshidi M., Afshar F., Mohammadi N., Pourmahdian S., Study on Cord / Rubber Interface at Elevated Temperatures by H-Pull Test Method, *Appl Surf Sci.*, 2005, **249**, 208–215.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Çeltik F., Ersoy T., **Erenkaya M.**, Bora M. O., Karaağaç B., Improving Interface Between Polyester Cord And Rubber Compound By Using Reactive Liquid Rubbers, *Physical Organic Chemistry (GRS) 2019*, New Hampshire, USA, 22-23 June 2019.

Selçuk S. E., Karaağaç B., **Erenkaya M.**, Yetişken Ö., Evaluating Vulcanization Systems for Natural Rubber/Epoxidized Natural Rubber Based Compounds, *IRC2019*, London, 3-5 September, 2019



ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Kocaelinin İzmit ilçesinde doğdu. Orta öğretim hayatını Kocaeli’de tamamladı. 2004 Yılında Kocaeli Üniversitesinde Lastik Teknolojisi Meslek Yüksek Okulunu tamamladı. 2009 yılında askerlik hizmetini tamamladı. 2011 yılında çalışmaya başladığı Özka Lastik ve Kauçuk A.Ş.’den 2019 yılında ayrıldı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliğini tamamladı. 2018 yılında Yüksek Lisans eğitime başladı. Şu anda, 2019 yılında Arsan Kauçuk Plastik Makine A.Ş.’de başladığı göreve Arge Şefi olarak devam etmektedir.

