

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KINANIN FARKLI KÜKÜRTLÜ VULKANİZASYON
SİSTEMLERİNDEKİ ANTiOKSİDAN ETKİSİ**

BEGÜM KURTOĞLU

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

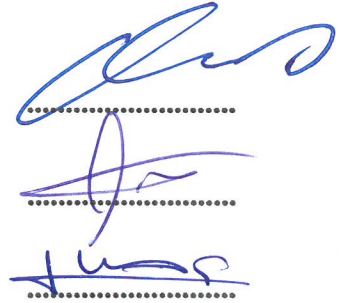
POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KINANIN FARKLI KÜKÜRTLÜ VULKANİZASYON
SİSTEMLERİNDEKİ ANTIOKSİDAN ETKİSİ

BEGÜM KURTOĞLU

Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Mehmet Atilla TAŞDELEN
Jüri Üyesi, Yalova Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 27.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bilgi ve tecrübesiyle beni her zaman aydınlatan, çok sevdiğim, öğrencisi olmaktan onur duyduğum, değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül KARAĞAÇ'a bana yardımları, sunduğu fırsatlar ve duyduğu güven için sonsuz teşekkür ederim.

Yüksek lisans dönemimde deneysel çalışmalarında yardımlarını benden esirgemeyen Şehriban ÖNCEL KAYA, Tuba ÜNÜGÜL, Kamran FARZULLAZADE, Davut AKSÜT ve Muharrem PARLAK'a teşekkür ederim.

Başarılı olmamda çok büyük emeği geçen, bana güvenen annem Semahat Aysun KURTOĞLU, babam Abdurrahman KURTOĞLU, kardeşlerim Hasan KURTOĞLU ve Kaan KURTOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu tez çalışmasını A2-2018/073 proje kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimine teşekkür ederim.

Ocak-2019

Begüm KURTOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
TABLolar DİZİNİ	vii
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR	viii
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
GİRİŞ	1
1. TEORİK KISIM	3
1.1. Kauçuğun Tarihçesi	3
1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri	5
1.2.1. Doğal kauçuk	5
1.2.2. Sentetik kauçuklar	7
1.2.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR)	8
1.2.2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)	8
1.2.2.3. Bütadien kauçuk (BR)	9
1.2.2.4. Bütil kauçuk (IIR)	10
1.2.2.5. Halobutil kauçuklar (CIIR, BIIR)	10
1.2.2.6. Neopren (CR)	11
1.2.2.7. Etilen propilen dien kauçuğu (EPDM)	11
1.2.2.8. Poliizopren (IR)	13
1.2.3. Dolgu maddeleri	13
1.2.3.1. Karbon siyahı	13
1.2.3.2. Silika	15
1.2.3.3. Kalsiyum karbonat	15
1.2.4. Proses yağları	15
1.2.5. Yaşlanma önleyiciler	16
1.2.5.1. Antioksidanlar	16
1.2.5.2. Antiozonantlar	19
1.2.6. Aktivatörler	19
1.2.7. Hızlandırıcılar	19
1.2.8. Kükürt vericiler	21
1.2.9. Geciktiriciler	21
1.2.10. Pişiriciler	21
1.2.10.1. Kükürtle vulkanizasyon	22
1.2.10.2. Peroksit vulkanizasyonu	23
1.2.11. Reçine vulkanizasyonu	24
1.2.12. Proses kolaylaştırıcı	24
1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlama	25
1.3.1. Banbury	25
1.3.2. Mil	26
1.3.3. Reolojik karakterizasyon	27
1.3.4. Fiziksel ve mekanik karakterizasyon	28
1.3.4.1. Sertlik	28
1.3.4.2. Kalıcı deformasyon	28
1.3.4.3. Çekme – Kopma Testi	29
1.3.4.4. Aşınma testi	29

1.3.4.5. Sıcaklık taramalı gerilme testi.....	29
1.4. Kauçuk Esaslı Malzemelerde Yaşlanma.....	33
1.4.1. Oksidasyon	33
1.4.2. Antioksidant mekanizmaları.....	34
1.4.2.1. Fenolik antioksidanlar.....	34
1.4.2.2. Aromatik amin antioksidanları.....	36
1.4.3. Yaşlanmanın karakterizasyonunda kullanılan yöntemler	38
1.5. Kına	39
1.5.2. Kınanın kullanıldığı alanlar	40
2. LİTERATÜR TARAMASI	42
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	48
3.1. Malzemeler.....	48
3.2. Deneysel Yöntemler	48
3.2.1. Kauçuk karışımı hazırlama.....	49
3.2.2. Reolojik karakterizasyon.....	50
3.2.3. Vulkanizasyon işlemi	52
3.2.4. Fiziksel ve mekanik karakterizasyon	53
3.2.4.1. Sertlik.....	53
3.2.4.2. Kalıcı deformasyon.....	54
3.2.4.3. Çekme – kopma testi	54
3.2.4.4. Aşınma testi.....	55
3.2.5. Isıl yaşlandırma.....	56
3.2.6. Sıcaklık taramalı gerilme testi	56
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	57
4.1. Reolojik Özellikler	57
4.2. Mekanik Özellikler	58
4.3. İzotermal ve İzotermal Olmayan Gerilme-Durulma Davranışları	67
5. SONUÇLAR.....	74
KAYNAKLAR.....	75
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Malzeme sınıfları ve kauçuk türleri	4
Şekil 1.2. Lateksin Hevea brasiliensis ağacından toplanması	5
Şekil 1.3. Doğal Kauçuğun kimyasal yapısı	6
Şekil 1.4. SBR'nin kimyasal yapısı	8
Şekil 1.5. NBR kauçuğun kimyasal yapısı	9
Şekil 1.6. Polibütadien kauçuğun kimyasal yapısı	9
Şekil 1.7. Bütil kauçuğun kimyasal yapısı	10
Şekil 1.8. Halobütil kauçukların kimyasal yapısı	11
Şekil 1.9. Neoprenin kimyasal yapısı	11
Şekil 1.10. Etilen-propilen-disiklopentadien kauçuklarının kimyasal yapısı	12
Şekil 1.11. Etilen-propilen-etiliden norbornen kauçuklarının kimyasal yapısı	12
Şekil 1.12. Etilen-propilen-1,4-hekzadien kauçuklarının kimyasal yapısı	12
Şekil 1.13. a) 1,2-, b) 3,4-, c) cis-1,4-, d) trans-1,4 izopren monomerine sahip poliizoprenin kimyasal yapıları	13
Şekil 1.15. Silikanın kimyasal yapısı	15
Şekil 1.16. BHT'nin kimyasal yapısı	17
Şekil 1.17. Bisfenolik antioksidan örnekleri	17
Şekil 1.18. Hidrokinon türevleri	17
Şekil 1.19. Tri-nonilfenil-fosfit (TNP) kimyasal yapısı	18
Şekil 1.20. Amin bazlı antioksidanlar: a) Fenil naftilamin, b) difenilamin, c) parafenilendiamin ve d) dihidrokinolin	18
Şekil 1.21. Parafenilendiaminlerin genel yapısı	19
Şekil 1.22. Bazı hızlandırıcıların kimyasal yapıları	20
Şekil 1.23.Çapraz bağ çeşitleri ve zincir modifikasyonları.....	23
Şekil 1.24. Peroksitle çapraz bağlanma mekanizması	24
Şekil 1.25. Resol reçinesinin kimyasal yapısı	24
Şekil 1.26. Banbury makinasının şekli	25
Şekil 1.27. Tanjential rotor tipi	26
Şekil 1.28. İntermesh rotor tipi	26
Şekil 1.29. Milin şekli	26
Şekil 1.30. Reometre eğrisi	27
Şekil 1.31. Kalıcı Deformasyon Düzenegi	28
Şekil 1.32. Çekme testinin şematik gösterimi	29
Şekil 1.33. TSSR cihazı	30
Şekil 1.34. TSSR testinin ilk adımında numunenin şeklinin değişmesi	31
Şekil 1.35. TSSR testinin 2. adımında izotermal gevşeme 23°de 2 saat uygulandığında çizilen grafik örneği	31
Şekil 1.36. TSSR testinin 3. adımındaki sabit ısıtma oranı ile sıcaklık taraması	32

Şekil 1.37. TSSR testinin 3. adımda sabit ısıtma oranı ılısıcaklık taraması sonucu oluşan grafik örneği	32
Şekil 1.38. Oksidasyon reaksiyonunun mekanizması	33
Şekil 1.39. Fenolik antioksidanların koruma mekanizması	35
Şekil 1.40. 2,6-di-t-bütilhidroksitolüen (BHT) kullanılarak gerçekleştirilen koruma mekanizması	36
Şekil 1.41. N, NV-dialkildifenil aminlerin zincir sonlandırma mekanizması	37
Şekil 1.42. Rezonans yapıları ve TMQ'nun transformasyon ürünleri ile gösterilen antioksidasyon mekanizması	38
Şekil 1.43. Öğütülmeden sonra kına yaprakları (I) ve Kına yaprağı (II)	39
Şekil 1.44. Lawsons'un (2-hidroksi-1,4- naftokinon) kimyasal yapısı	40
Şekil 3.1. Tanjential rotora sahip 2 litre hacimli hamurların hazırlandığı banbury	50
Şekil 3.2. Alpha marka Reometre Cihazı	51
Şekil 3.3. Yoğunluk Cihazı	52
Şekil 3.4. Hidrolik Pres	53
Şekil 3.5. Shore A ile ölçen sertlik cihazı	53
Şekil 3.6. Kalıcı Deformasyon Düzeneği	54
Şekil 3.7. İnstron marka çekme cihazı	55
Şekil 3.8. Aşınma test cihazı	55
Şekil 3.9. Yaşlandırma testi için kullanılan etüv	56
Şekil 4.1. Hamurların reometre eğrileri (a) CV kodlu hamurlar, (b) EV kodlu hamurlar	57
Şekil 4.2. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)	59
Şekil 4.3. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)	59
Şekil 4.4. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri (MPa)	60
Şekil 4.5. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri (MPa)	61
Şekil 4.6. CV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saat ölçülen kalıcı deformasyonları (%)	62
Şekil 4.7. EV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saat ölçülen kalıcı deformasyonları (%)	62
Şekil 4.8. CV vulkanizatların 70 saat 70°C'de ölçülen kalıcı deformasyonları (%)	63
Şekil 4.9. EV vulkanizatların 70 saat 70°C'de ölçülen kalıcı deformasyonları (%)	63
Şekil 4.10. CV vulkanizatlarının aşınma kayıpları (mm ³)	64
Şekil 4.11. EV vulkanizatlarının aşınma kayıpları (mm ³)	65
Şekil 4.12. CV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi sertlik değerleri (Shore A)	65
Şekil 4.13. EV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi sertlik değerleri (Shore A)	66
Şekil 4.14. CV vulkanizasyon sistemi için 70°C'de 70 saat ısıtılarak yaşlandırılmış numunelerin sertlik değerleri (Shore A)	66

Şekil 4.15. EV vulkanizasyon sistemi için 70°C’de 70 saat ısıtılmış numunelerin sertlik değerleri (Shore A)	67
Şekil 4.16. CV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri	68
Şekil 4.17. EV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri	68
Şekil 4.18. CV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri	69
Şekil 4.19. EV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri	70



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Taze lateks bileşimi	5
Tablo 1.2. Doğal kauçuğun tip ve özellikleri	7
Tablo 1.3. ASTM D-1765 fırın siyahlarının sınıflandırılması ve en çok kullanılan fırın siyahları	14
Tablo 1.4. Kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar	16
Tablo 1.5. Hızlandırıcı tipleri ve özellikleri	21
Tablo 1.6. CV,SEV ve EV sistemleri için hızlandırıcı ve kükürt seviyeleri	22
Tablo 1.7. CV, SEV ve EV sistemleri için vulkanizat yapıları ve özellikleri	23
Tablo 1.8. Kınanın kökeni	40
Tablo 3.1. Kauçuk hamur formülasyonları	49
Tablo 4.1. Hamurların önemli reolojik özellikleri	57
Tablo 4.2. CV-Ref ve CV-H3 vulkanizatlarının karakteristik sıcaklıkları (°C)	69
Tablo 4.3. EV-Ref ve EV-H3 vulkanizatlarının karakteristik sıcaklıkları (°C)	70
Tablo 4.4. Hazırlanan tüm formülasyonlar için orjinal vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları (mol/m ³)	71
Tablo 4.5. Orjinal ve yaşlanmış vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları (mol/m ³)	72

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

g	: Gram
L	: Litre
m ³	: Metreküp
°C	: Santigrat Derece

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerikan Test ve Malzemeler Derneği)
BHT	: Butylated hydroxytoluene (2,6-di-t-butil-p-kresol)
BIIR	: Bromobutyl Rubber (Bromobütül Kauçuk)
BR	: Polybutadiene Rubber (Polibütadien Kauçuk)
CIIR	: Chlorobutyl Rubber (Klorobütül Kauçuğu)
CR	: Chloroprene Rubber (Polikloropren Kauçuğu)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndisi)
CV	: Conventional Vulcanization (Geleneksel Vulkanizasyon)
DSC	: Differential Scanning Calorimetry (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre)
EPDM	: Ethylene Propylene Diene Monomer (Etilen Propilen Dien Kopolimer)
EPM	: Ethylene Propylene Rubber (Etilen Propilen Kopolimer)
E-SBR	: Emulsion Styrene Butadiene Rubber (Emülsiyon Stiren Bütadien Kauçuk)
EV	: Efficient Vulcanization (Etkin Vulkanizasyon)
FEF	: Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstruzyon Siyahı)
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektrometresi
GR	: Guayule Rubber (Guayule Kauçuğu)
HAF	: High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma Fırın Siyahı)
HNBR	: Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (Hidrojene Nitril Kauçuk)
IIR	: Isobutylene Isoprene Rubber (Bütül Kauçuk)
IR	: Isoprene Rubber (Sentetik Poliisopren Kauçuğu)
ISAF	: Intermediate Super Abrasion Furnace (Süper Yüksek Aşınma)
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Örgütü)
MDR	: Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometreler)
MH	: Maximum Tork (Maksimum Tork)
ML	: Minimum Tork (Minimum Tork)
NBR	: Acrylonitrile Butadiene Rubber (Nitril Kauçuk)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
rpm	: Rounds Per Minute (Dakikadaki devir sayısı)
phr	: Part Per Hundred Rubber (Yüz birim kauçuk başına)
SBR	: Styrene Butadiene Rubber (Stiren Bütadien Kauçuğu)
S-SBR	: Solution Styrene Butadiene Rubber (Çözelti Stiren Bütadien Kauçuk)
SEV	: Semi Efficient Vulcanization (Yarı Etkin Vulkanizasyon)

- t90 : Maksimum tork değerinin %90'ına ulaştığı zaman (dak.)
TMQ : Poli-1,2-Dihidro-2,2,4-Trimetil Kinolin
TMTD : Tetrametil Tiuram Disülfid
TNP : 2,4,6-Tri Nitro Phenol (Tri Nonil-Fenil Fosfit)
ts2 : Ön vulkanizasyon yanma (scorch) zamanı (dak.)
TSSR :Temperature Scanning Stress Relaxation (Sıcaklık tarama stres gevşeme ölçüm cihazı)
ZnO : Çinko oksit
6PPD : N-(1,3-Dimetilbütil)- N'-fenil-p-fenilendiamin



KINANIN FARKLI KÜKÜRTLÜ VULKANİZASYON SİSTEMLERİNDEKİ ANTİOKSİDAN ETKİSİ

ÖZET

Doğal kauçuk (NR), mekanik özelliklerinin iyi olması, yapışkanlığı, yüksek elastikiyeti, yüksek yırtılma direnci ve düşük ısı birikimi sayesinde oldukça geniş kullanım alanına sahiptir. Bununla birlikte, ana zincirinde yer alan yüksek doymamışlık nedeni ile oksijen ve ozon dayanımının az olması, NR esaslı hamurlarda antioksidan kullanımını zorunlu kılar. Doğal kauçuğun oksidatif bozunması zaman içinde malzemenin performansının kötüleşmesinin yanında fiziksel ve mekanik özelliklerinin de değişmesine neden olur. Doğal kauçuğun korunmasında kullanılan temel antioksidanlar amin esaslı ve fenolik sentetik antioksidanlardır. Bunların üretimleri sırasında sebep oldukları çevresel problemlerden dolayı başta Avrupa ülkeleri olmak üzere çok sayıda ülkede üretimleri terkedilmiştir. Sentetik antioksidanlara yakın performans gösteren doğal muadillerinin bulunması için çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Özellikle doğal kauçuğun korunmasında kullanılan en yaygın sentetik antioksidan 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolindir (TMQ). Bu çalışmada, alternatif bir doğal antioksidan olan kınanın, TMQ yerine kullanılabilirliği, doğal kauçuğun etkin (EV) ve konvansiyonel (CV) vulkanizasyon sistemleri için karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Sentetik antioksidan içeren NR hamurlarının reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri, aynı amaçla farklı oranlarda kına kullanılan NR hamurları ile karşılaştırılmıştır. Hazırlanan vulkanizatların çaprazbağ yoğunluğu ve ısı etkisinde gerilme-durulma (stress-relaxation) davranışları sıcaklık taramalı gerilme-durulma (TSSR) testleri ile aydınlatılmıştır. Kına, kükürtlü vulkanizasyon sistemi ile pişirilen doğal kauçuk esaslı malzemelerde alternatif ve doğal bir antioksidan olarak başarılı şekilde kullanılabilmiştir. Malzemenin kısa ve uzun dönem yaşlanma davranışları üzerinde pişirme sisteminin oldukça etkili olduğu görülmüştür. Bu etki, farklı vulkanizasyon sistemleri için çaprazbağ kararlılığında gerçekleşen değişkenliğe bağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Doğal Kauçuk, Kına, Yaşlanma.

ANTIOXIDANT EFFECT OF HENNA FOR VARIOUS SULPHUR CURING SYSTEMS

ABSTRACT

Natural Rubber (NR) has been used in lots of applications which require high flexibility and good mechanical properties. However, poor resistance against ozone and oxygen is a drawback for NR. Oxidative aging of NR leads to the deterioration in the physical and mechanical properties. Using various antioxidants during compounding is common way to improve the aging resistance and so service life of NR. In rubber and tire industries, the most widespread used antioxidants are phenolic and amine based synthetic antioxidants and 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinoline (TMQ). However, synthetic antioxidants cause some environmental problems during their production processes; like the other rubber compounding ingredients, antioxidants tend to be replaced by natural alternatives. In this study, henna has been evaluated as a natural antioxidant in NR based rubber compounds for efficient (EV) and conventional (CV) vulcanization systems.

Performance of henna was evaluated in terms of rheological, mechanical and aging properties of henna containing compounds. Aging properties were also investigated for short and long term thermal aging experiments. Temperature scanning stress relaxation (TSSR) tests were performed for understanding the relation between antioxidant type and vulcanization system by means of crosslink density and relaxation behaviour of the materials. It has been concluded that, henna could be used as a powerful alternative antioxidant for sulphur vulcanization of natural rubber matrix. Short and long term performances of henna were also found to be related to vulcanization system. This variation has been attributed to crosslink stability for different vulcanization systems.

Keywords: Antioxidant, Natural Rubber, Henna, Aging.

GİRİŞ

Modernleşen ve teknolojik açıdan hızla büyüyen çağımızda kauçuklar; başta araba lastikleri, izolasyon malzemeleri, dinamik uygulamalarda titreşim önleyiciler, körükler, beyaz eşya sektörü, kablo ve kılıf uygulamaları gibi oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Kauçuk hamuru tasarlanırken; hamur bileşiminde yer alan polimer matrisin diğer bileşenlerle uyumluluğu, dolgu maddesi çeşidi ve miktarı, karışmayı kolaylaştıran proses yağı, pişirici sistemin bütünlüğü ve dış etkenlerden koruyarak malzemenin bozunmasını geciktiren yaşlanma önleyiciler (stabilizatörler), malzemeden beklenen performans dikkate alınarak özenle seçilmelidir.

Kauçuk endüstrisinde doğal kauçuk, iyi mekanik ve dinamik özellikleri, kauçuk ve metale yapışma kabiliyeti gibi üstün özellikleri nedeniyle en çok tercih edilen hammaddeler arasında yer almaktadır. Geniş bir yelpazede vulkanizat özelliklerinin sağlanabilmesi, ana zincirde bolca bulunan çift bağlar ile verimli vulkanizasyon ve ucuzluğu nedeniyle doğal kauçuk vulkanizasyonunda en çok tercih edilen pişirme sistemi kükürt vulkanizasyonudur. Doğal kauçuk ana zincirinde yer alan yüksek doymamışlık, kükürtle etkin bir vulkanizasyonu mümkün kılmakla birlikte malzemenin dış etkiler eşliğinde hızlı bir şekilde yaşlanmasına da neden olur. Bu nedenle, doğal kauçuk esaslı hamurlarda antioksidan seçimi konusunda hem akademik, hem de endüstriyel düzeyde çok sayıda çalışma mevcuttur. Doğal kauçuğun korunmasında kullanılan temel antioksidanlar amin esaslı ve fenolik sentetik antioksidanlardır. Bunların üretimleri sırasında sebep oldukları çevresel problemlerden dolayı başta Avrupa ülkeleri olmak üzere çok sayıda ülkede üretimleri terkedilmiştir. Sentetik antioksidanlara yakın performans gösteren doğal muadillerinin arayışı, özellikle son dönemlerde kauçuk bilim ve teknolojisi alanında önem verilen konulardandır. Doğal kauçuğun korunmasında kullanılan en yaygın sentetik antioksidan 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolindir (TMQ). Bu çalışmada, alternatif bir doğal antioksidan olan kınanın, TMQ yerine kullanılabilirliği, doğal kauçuğun etkin (EV) ve konvansiyonel (CV) vulkanizasyon sistemleri için karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Sentetik antioksidan içeren NR

hamurlarının reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri, aynı amaçla farklı oranlarda kına kullanılan NR hamurları ile karşılaştırılmıştır. Hazırlanan vulkanizatların çapraz bağ yoğunluğu ve ısı etkisinde gerilme-durulma (stress-relaxation) davranışları sıcaklık taramalı gerilme-durulma (TSSR) testleri ile aydınlatılmıştır.

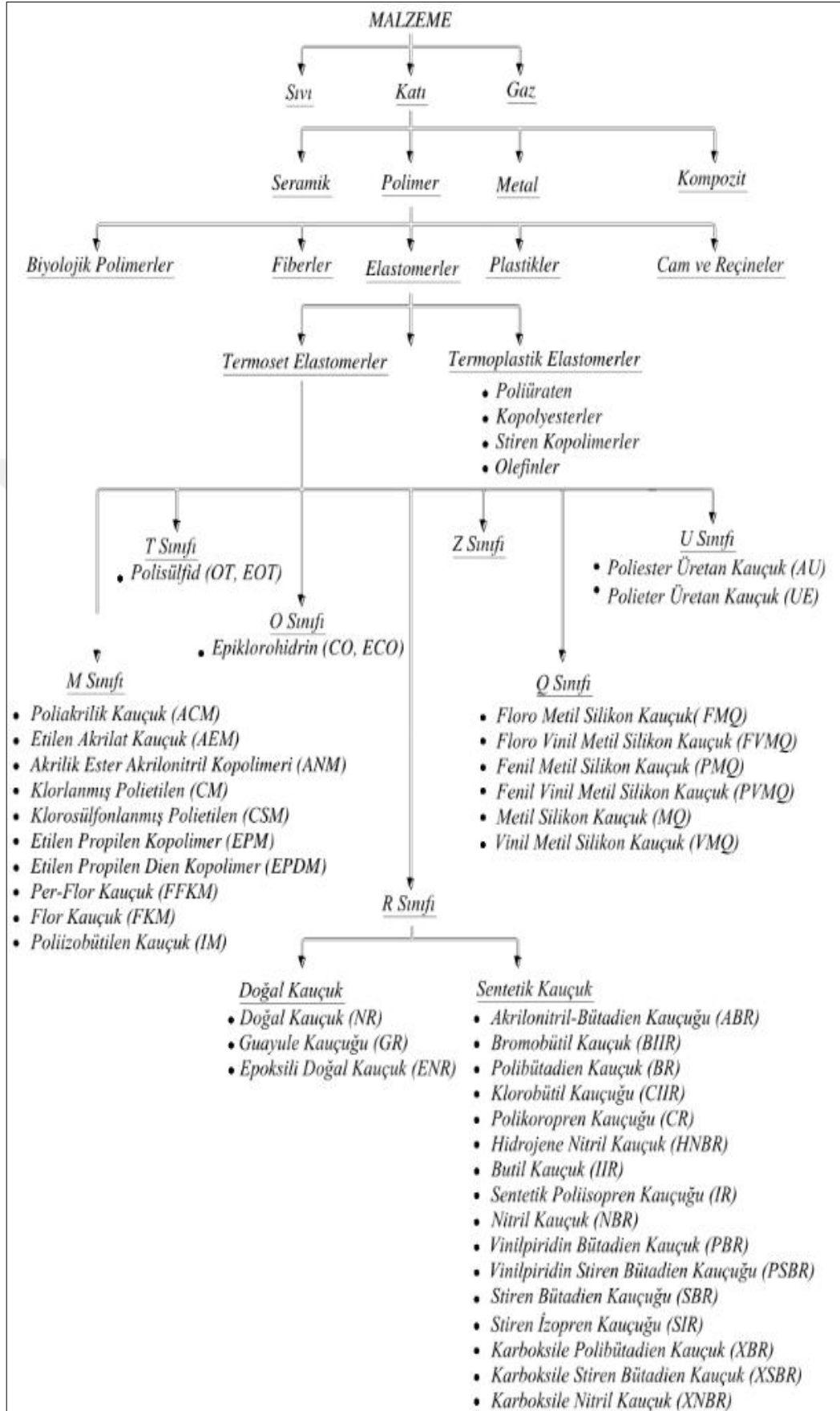
Birinci bölümde kauçuk hamurunun bileşenlerinden, hamur hazırlama prosesinden, deneysel çalışmada kullanılan ekipmanlardan bahsedilmiş ve kına hakkında temel bilgiler verilmiştir. İkinci bölümde doğal kauçuğun korunması, alternatif doğal antioksidanlar, pişirici sistemin yaşlanma üzerindeki etkileri ve oldukça yeni bir karakterizasyon tekniği olan Sıcaklık Taramalı Gerilme-Durulma (TSSR) Analizi hakkında güncel literatür özetlenmiştir. Üçüncü bölümde deneysel çalışmada kullanılan malzemeler, hamur hazırlama ve uygulanan karakterizasyon adımları detaylandırılmıştır. Dördüncü bölümde tez kapsamında elde edilen bulgular sistematik olarak değerlendirilmiştir. Beşinci bölümde ise tez çalışması ana hatlarıyla özetlenmiş ve önemli bulgular hatırlatılmıştır.

1. TEORİK KISIM

1.1. Kauçuğun Tarihçesi

Christopher Columbus'un Amerika'yı keşfinden sonra, bazı Avrupalı kâşifler Amerika'da yaşayan yerli halkın Amazon vadilerinde yetişen *Hevea brasiliensis* ağaçlarından elde edilen lateksi kullandıklarını fark ettiler. Orta ve Güney Amerika'da yaşayan yerli halkın kumaşları ve botları ağaçlardan elde edilen lateks ile kaplayıp kurutarak suya dayanıklı hale getirerek kullandıklarını ayrıca spor için sıçrayan top olarak kullandıklarını gördüler. 1839 yılında kauçuğun ısı etkisiyle kükürt ile çapraz bağlı yapı oluşturarak sertleşmesini, yani vulkanizasyonu keşfeden Charles Goodyear ile kauçuk dünyasında büyük bir adım atıldı [1]. Vulkanizasyonun keşfiyle birlikte, kauçuğun çok daha yüksek dayanımlı ve elastik bir malzeme olarak kullanılması mümkün oldu.

John Boyd Dunlop'un 1888'de İngiltere'de ilk havalı lastiği üretip patentlemesiyle birlikte bisiklet çağını başlattığı ve otomobil çağının önünü açtığı bilinmektedir. Kauçuğa olan talebin artmasıyla birlikte Sri Lanka, Malezya, Singapur ve Doğu Hindistan'da lateks üretmek amacıyla çok sayıda tesis kurulmuş ve sonraları doğal kauçuğun sentetik alternatiflerinin geliştirilmesi üzerine arayışlar başlamıştır [1]. İkinci Dünya savaşıdan önce Almanya ve Rusya'da geliştirilen teknolojilerle birlikte, önce polibütadien (BR), daha sonra stiren-bütadien kauçuk (SBR) üretilmiştir. SBR yanısıra kloropren (neopren, CR), bütül kauçuk (IIR) ve nitril kauçuk (NBR) gibi çeşitli sentetik kauçuklarda sentezlenerek ticarileşmeleri üzerine çalışıldığı bilinmektedir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan kauçuklar NR, SBR, NBR, BR, IIR, klorlu ve bromlu bütül kauçuk (CIIR, BIIR), etilen-propilen-dien kauçuk (EPDM), silikon kauçuk (MQ) ve doğal kauçuğun sentetik izomeri olan poliizopren (IR) olarak sayılabilir. Bunların dışında, özel amaçlı ve göreceli olarak küçük miktarlarda tüketilen de çok sayıda sentetik kauçuk türü mevcuttur. Şekil 1.1'de malzeme grupları sınıflandırılmış ve kauçukların arasında yer aldığı malzeme sınıfları ve kauçuk türleri detaylandırılmıştır.



Şekil 1.1. Malzeme sınıfları ve kauçuk türleri [3]

1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

1.2.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuğu elde edebilmek için Euphorbiaceae ailesinden *Hevea brasiliensis* türü ağacın kabuğuna spiral şekilde eğimli yol açılır ve süte benzeyen beyaz renkli lateks çıkarılır [2]. Şekil 1.2’de lateks toplama işlemine ait bir fotoğraf verilmiştir [2].



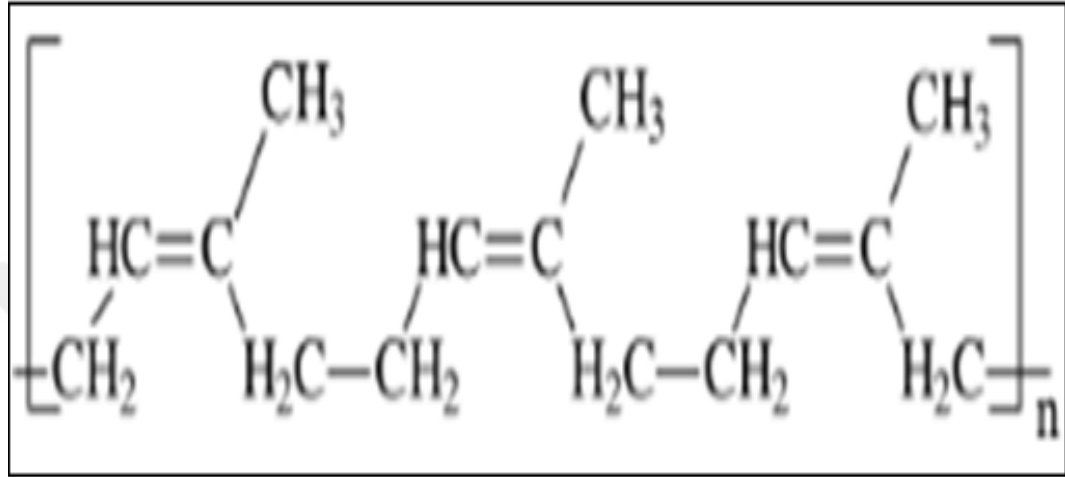
Şekil 1.2. Lateksin *Hevea brasiliensis* ağacından toplanması [2]

Lateks derişikleştirme, pıhtılaştırma, susuzlaştırma, kurutma, temizleme, harmanlama ve koruma gibi bir dizi aşamadan geçirilerek kullanılacak hale getirilir [1]. Doğal kauçuk, bitkisel yapılı ve geçirdiği bir dizi işlemler nedeniyle, saflık (renk ve yabancı madde varlığı), viskozite, viskozite kararlılığı, oksidasyon direnci ve işlenebilme kolaylığına dayalı çeşitli sınıflarda satılmaktadır. Sıvı lateksin ortalama bileşimi Tablo 1.1’de verilmiştir [2].

Tablo 1.1. Taze lateks bileşimi [2]

Miktar	Yüzdece Oran
Kauçuk	30-40
Protein	1-1,5
Reçine	1,5-3,0
Mineral	0,7-0,9
Karbonhidrat	0,8-1,0
Su	55-60

Amerika ve Güneydoğu Asya gibi yerlerde yetişen özel bir tür olan *Hevea brasiliensis* türü ağaçtan sütümsü sıvı (lateks) olarak elde edilen doğal kauçuk yapısında %99 oranında cis-1,4 poliizopren bulundurur ve 100.000 ila 1.000.000 arasında moleküler ağırlığa sahip olan bir polimerdir [1,2,4]. Şekil 1.3'te doğal kauçuğun kimyasal yapısı verilmiştir [4].



Şekil 1.3. Doğal Kauçuğun kimyasal yapısı [4]

Doğal kauçuk, yapışma kabiliyeti, yırtılma direnci ve düşük ısı birikimi sayesinde oldukça geniş kullanım alanına sahip olup, çoğunlukla araç lastiklerinde kullanılır. Doğal kauçuk ayrıca hortumlar, konveyör bantları, dayanıklı yük taşıyıcılar, şok veya titreşim sönümleyici parçalar, mesnetler, spor malzemeleri ve medikal alanda kullanılan eldivenler gibi endüstriyel mühendislik ürünlerinde sıkça kullanılır [1,2,4].

Doğal kauçuk tipleri uluslararası standartlar ile belirtilen teknik şartlara, örneğin kir içeriğine, kül içeriğine, azot, uçucu madde v.b. miktarlarına göre sistematik olarak derecelendirilir. Üretici ülkeler bu özellikler ve limitlere bağlı kalarak üretim yaparlar. Günümüzde Standart Malezya Kauçuğu (SMR), Standart Endonezya Kauçuğu (SIR), Standart Tayland Kauçuğu (STR), Standart Hindistan Kauçuğu (ISNR), Standart Sri Lanka Kauçuğu (SLR), Standart Singapur Kauçuğu (SSR) ve Standart Papua Yeni Gine Kauçuğu (PNGCR) uygun teknik özelliklerde üretilerek satılmaktadır. Üretim yerlerinin dışında, belirlenen standartlara uygun tiplerin de ticari isimleri içinde belirtilmesi gerekir. Bu tiplere ait özellik limitleri ve tip kodları Tablo 1.2'de verilmiştir [3].

Tablo 1.2. Doğal kauçuğun tip ve özellikleri [3]

Özellik	Tip kodu Sınıfı				
	L	CV	5	10	20
Kirlilik Miktarı (ağırlıkça %)	0,05	0,05	0,05	0,10	0,20
Kül Miktarı (ağırlıkça %)	0,60	0,60	0,60	0,75	1,00
Nitrojen (ağırlıkça %)	0,65	0,65	0,65	0,65	0,65
Uçucu madde miktarı (ağırlıkça maksimum %)	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Wallace Plastiklik değeri (Po) (minimum)	30	-	30	30	30
PRI (minimum)	60	60	60	50	40

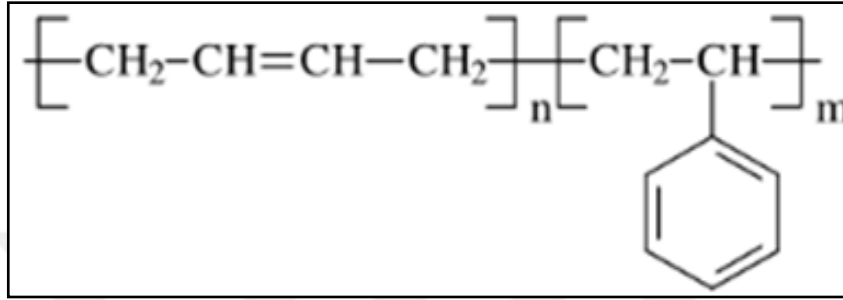
1.2.2. Sentetik kauçuklar

Ticari kauçukların üretiminde etkili olan maliyet-performans ilişkisinin yanında kimyasal kararlılık, yüksek sıcaklığa dayanım, yağ direnci, hava geçirgenliği, oksijen ve ozona dayanım performansı gibi ihtiyaçların karşılanması için sentezlenen kauçuklar da bulunmaktadır. Her bir uygulamada kullanılacak ürün performansına göre çok sayıda çeşidin içinden uygun olan sentetik kauçuk seçimi yapılarak reçete tasarlanır.

Çoğu sentetik kauçuk, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. Genel olarak emülsiyon polimerizasyonu daha geniş molekül ağırlığı dağılımı ve daha iyi işlenebilirlik sağlarken, çözelti polimerizasyonu ise genellikle daha dar molekül ağırlığı dağılımı ve vulkanizasyon sonrası daha iyi fiziksel özellikler sunmaktadır [1].

1.2.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

SBR, genel amaçlı olarak kullanılan bir kauçuk türüdür. Hem emülsiyon, hem de çözelti polimerizasyonu ile yaygın olarak üretilmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen SBR kauçukta genellikle %20-25 oranında stiren bulunur. Şekil 1.4'te SBR'nin kimyasal yapısı verilmiştir [4].

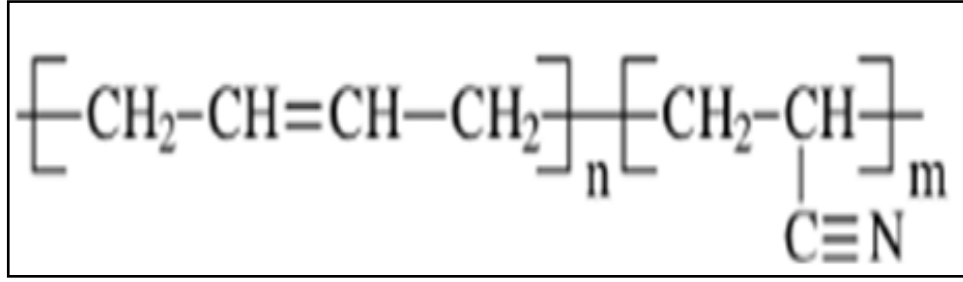


Şekil 1.4. SBR'nin kimyasal yapısı [4]

SBR'nin yağ eklenerek üretilen tipleri piyasada yoğun talep görmektedir. Yağ varlığı, fiziksel özelliklerden ödün vermeden işleme özelliklerini geliştirir. SBR, doğal kauçuk ile kıyaslandığında genellikle daha iyi aşınma ve çatlak başlatma direnci, daha yüksek ısı dayanım gösterir. Uygulama alanları arasında binek otomobil lastikleri, özellikle üstün çekiş istenen lastikler için sırt hamurları, ayakkabı tabanları, tel ve kablo kılıfları, konveyör kayışları, hortumlar ve genel amaçlı mekanik parçalar sayılabilir [1].

1.2.2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

Nitril kauçuk (NBR) 2-propennitril (akrilonitril, ACN) ve çeşitli bütadien monomerlerinin (1,2-bütadien ve 1,3-bütadien) emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen doymamış bir polimerdir [3]. En önemli özelliği, yüksek polaritesi sayesinde çoğu yağ ve çözücüye karşı üstün dayanıklılığıdır. Kullanılacak NBR tipi, malzemeden beklenen yağ dayanımının düzeyine göre yapılır. NR ve SBR gibi genel amaçlı kauçuklarla harmanlanarak, bu kauçukların yağ dayanımı, bariyer özellikleri, aşınma direnci ve ısı kararlılığını geliştirebilir. Bununla birlikte, polarite farkı nedeni ile birçok kauçuk türü ile uyumsuz olması karıştırma sürecini zorlaştırır. Polaritesi, yapısındaki ACN oranına bağlı olarak değişir [1]. Şekil 1.5'te NBR'nin kimyasal yapısı görülmektedir [4].

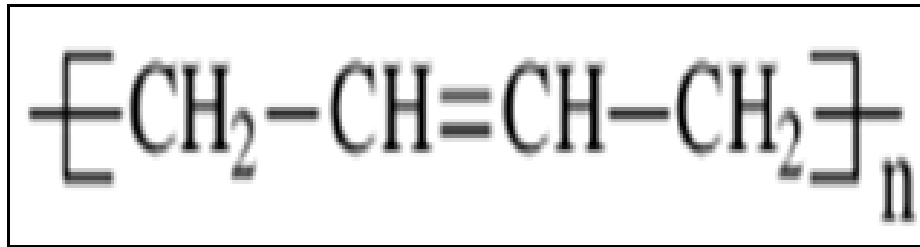


Şekil 1.5. NBR kauçuğun kimyasal yapısı [4]

Ticari nitril kauçuklarında akrilonitril:bütadien oranı 18:82 ile 45:55 arasında olabilmektedir. Akrilonitril içeriği arttıkça yağ direnci, çözücü direnci, kopma dayanımı, sertlik, aşınma direnci, ısıl direnç ve geçirimsizlik özellikleri iyileşmektedir [1]. Nitril kauçuğun poli(vinil klorür) (PVC) ile termodinamik olarak uyumlu olması sayesinde, PVC/NBR harmanları, kablo kılıflama başta olmak üzere, hortum, astar ve mühür üretimi gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılabilir [1,2].

1.2.2.3. Bütadien kauçuk (BR)

Butadien kauçuk (BR) ya da diğer adıyla polibütadien, 1,3-butadien monomerinin çeşitli katalizörlerle (Neobidyum, Kobalt, Nikel, Titanyum ve Lityum) polimerizasyonu ile üretilen sentetik bir kauçuktur. Şekil 1.6'da polibütadienin kimyasal yapısı verilmiştir [4].

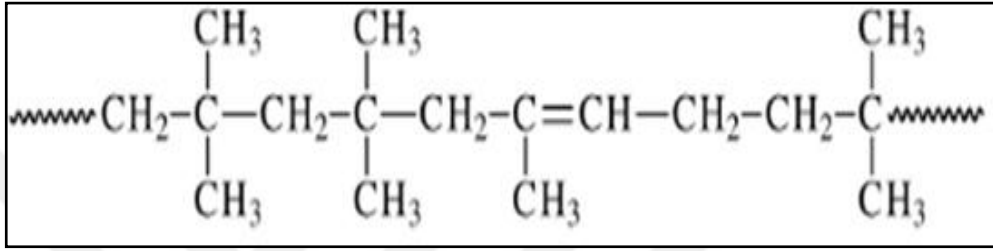


Şekil 1.6. Polibütadien kauçuğun kimyasal yapısı [4]

Farklı katalizörler kullanılarak farklı cis, trans ve vinil yapıları olan butadien kauçuk elde edilebilir; farklı konfigürasyonlar sayesinde doğal kauçuk ve çoğu diğer ticari elastomere kıyasla çok daha düşük (-100 °C) camsı geçiş sıcaklığına sahiptir. Polibütadien'in en büyük hacimli kullanımı otomobil lastiklerinde lastik sırtlarının histerezisini (ısı oluşumu), aşınma direncini ve çatlağın oluşma direncini artırmak için SBR veya doğal kauçuk ile beraber kullanılır [1,4].

1.2.2.4. Bütül kauçuk (IIR)

Bütül kauçuk, izobütülen kopolimeri ve %1-3 izopren yapısı bulunduran katyonik çözelti polimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Poliisobütülen zincirinin moleküler yapısı çoğu elastomere kıyasla deformasyon sonucu daha az esneme ve gecikmeli elastik tepki sağladığından dolayı titreşim sönümlenme ve darbe emme uygulamalarında kullanımı yaygındır [1]. Bütül kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 1.7'de verilmiştir [4].

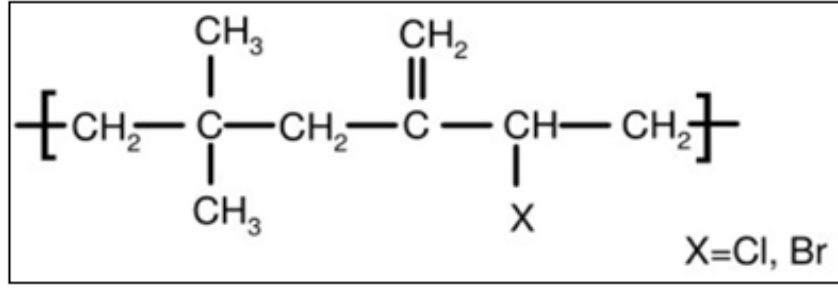


Şekil 1.7. Bütül kauçuğun kimyasal yapısı [4]

Bütül kauçuğun en önemli özelliği gaz moleküllerinin difüzyonuna karşı çok dirençli olmasıdır. Bu sayede ticari olarak hava geçirimsizliği özelliğinin iyi olması istenen, lastiğin jant ile temas ettiği astar katmanında, hava yastıkları ve süspansiyon körüklerinde, çatı levhası, hava ve ozon direnci gerektiren kablo yalıtımı uygulamalarında tercih edilir [1,4].

1.2.2.5. Halobütül kauçuklar (CIIR, BIIR)

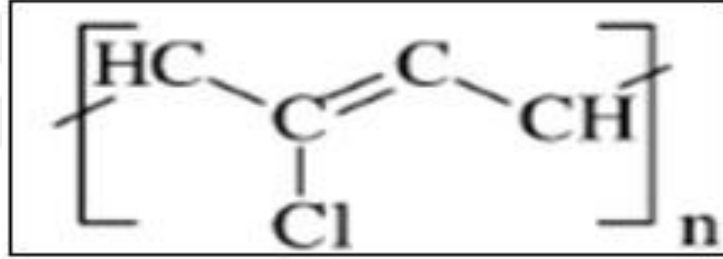
Halojenasyon yöntemiyle üretilen halobütül kauçuklarda izopren ünitesinin allilik çift bağına bitişik olarak bir klor veya brom bulunur [1]. Halojen varlığı, düşük doymamışlık nedeniyle geç ve zor pişme sergileyen bütül kauçuğuna daha kolay pişme ve yapışma kabiliyeti kazandırır. Halobütül kauçuklar ayrıca üstün hava geçirimsizlik, kimyasal, nem ve ozon direnci, titreşim sönümlenme özelliği avantajlarını da taşımaya devam ederler. Yüksek yük taşıyan çelik kuşaklı kamyon lastiklerinde %100 bromobutil astar hamurları kullanılır. Metal oksit ile vullanizasyon sonucu biyolojik olarak inert ürünler üretilebilmesi sayesinde, bulaşık makinesi buhar hortumları, kimyasallara dayanıklı tank iç kaplamaları ve ısıya dayanıklı taşıyıcı bantlarda da halojenli bütül kauçuklar tercih edilebilir [1,4]. Şekil 1.8'te halojenli bütül kauçukların genel yapısı görülmektedir [5].



Şekil 1.8. Halobütil kauçukların kimyasal yapısı [5]

1.2.2.6. Neopren (CR)

Neopren, kimyasal yapısı 2-kloro-1,3-bütadien olan, emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Bileşimi %88-92 trans, %7-12 cis şeklindedir [4]. Şekil 1.9'da neoprenin kimyasal yapısı görülmektedir [4].



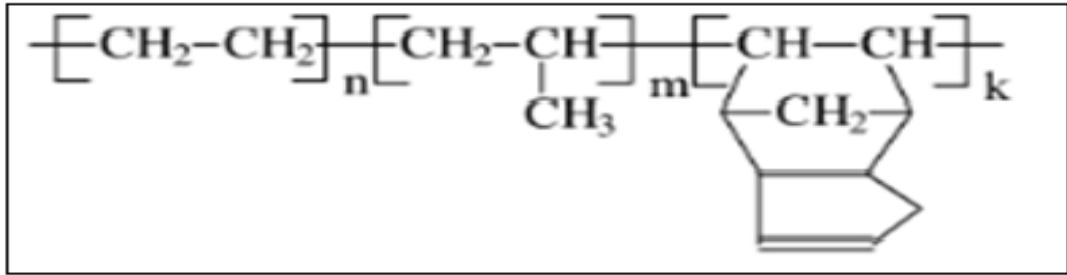
Şekil 1.9. Neoprenin kimyasal yapısı [4]

Polimer yapısındaki klorun varlığı yağ, hava, ozon ve ısıya direnci arttırdığından neopren, yaygın olarak her türlü tel ve kablo kılıflaması, güç iletim ve konveyör kayışı üretimi, köprü ve yapı yatakları, contalar, ayakkabı tabanı, çatı kaplamaları ve kumaş kaplama gibi çok geniş bir alanda kullanılır [1].

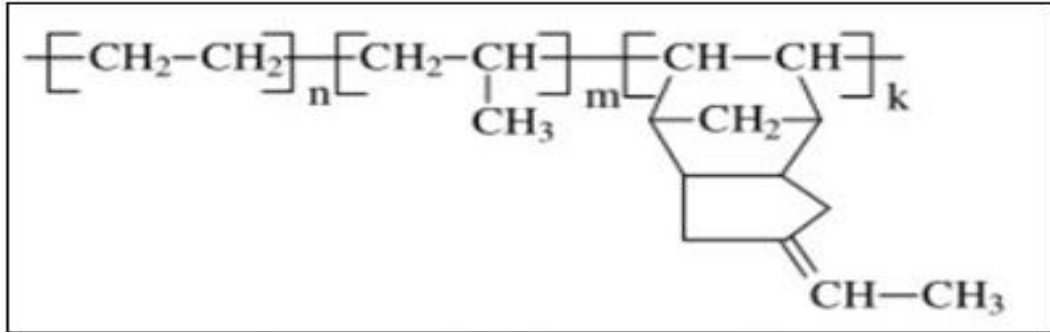
1.2.2.7. Etilen propilen dien kauçuğu (EPDM)

İlk ticari etilen propilen kauçukları, Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak çözelti içinde etilen ve propilenin rastgele kopolimerleştirilmesi ile üretilmiştir. Polimer ana zinciri tamamen doymuş yapıda olduğundan oksidasyon, ozon, ısı ve bazı polar sıvılara karşı oldukça dirençlidirler [4]. Etilen propilen kauçuğunun tamamen doymuş ana zincir yapısı nedeniyle klasik vulkanizasyon yöntemleriyle çapraz bağlanması mümkün değildir. Polimerizasyon sırasında ortama zincire doymamışlık kazandırabilecek bir dien monomerinin eklenmesi ile etilen propilen dien terpolimeri

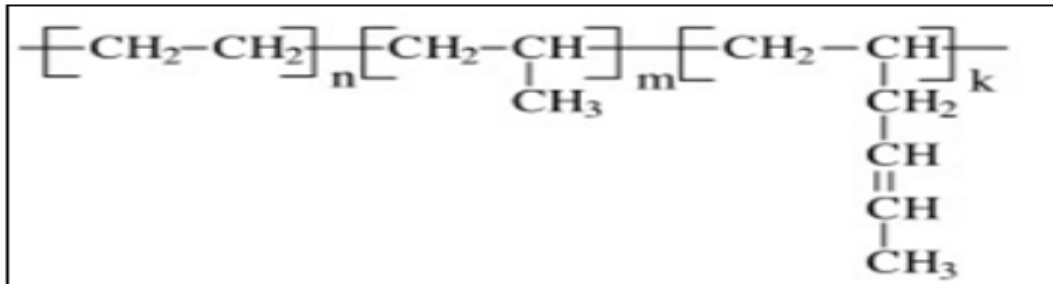
(EPDM) üretilmiştir. Dien grubu olarak birden fazla monomer eklenmesi mümkün olsa da en yaygın kullanılan dien monomeri etiliden norbornendir (ENB). EPDM, yapısına katılan ENB oranına göre kükürt ve/veya peroksit ile vulkanize olabilir. EPDM'nin etilen içeriği yüksek olduğunda kristalin yapısı sayesinde daha iyi fiziksel özelliklere sahip olur, ancak işlemesi zorlaşır. EPDM, mükemmel ozon ve oksidasyon direnci, iyi elektriksel özellikleri ve yüksek ısı direncinin istenildiği uygulamalarda yaygın olarak kullanılır. Bu uygulamalara örnek olarak otomotiv sızdırmazlık elemanları ve hortumlar verilebilir [1]. Şekil 1.10, Şekil 1.11 ve Şekil 1.12 'de farklı dien monomerleri ile sentezlenen EPDM türlerinin kimyasal yapıları verilmiştir [4].



Şekil 1.10. Etilen-propilen-disiklopentadien kauçuklarının kimyasal yapısı [4]



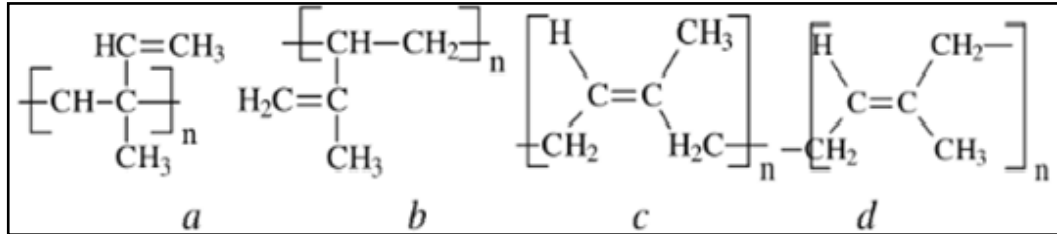
Şekil 1.11. Etilen-propilen-etiliden norbornen kauçuklarının kimyasal yapısı [4]



Şekil 1.12. Etilen-propilen-1,4-hekzadien kauçuklarının kimyasal yapısı [4]

1.2.2.8. Poliizopren (IR)

Poliizopren, doğal kauçuğun yapısal birimi olan izopren monomerinin çözültü polimerizasyonu yöntemiyle dört farklı izomerik formda polimerleştirilmesi ile üretilir. Bu formlar Şekil 1.13'te gösterilmektedir [4].



Şekil 1.13. a) 1,2-, b) 3,4-, c) cis-1,4-, d) trans-1,4 izopren monomerine sahip poliizoprenin kimyasal yapıları [4]

"Stereospesifik" katalizörler olarak Lityum katalizörü ve Ziegler-Natta katalizörü kullanılarak sırasıyla %90- %98,5 oranında cis 1,4 yapısı olan poliizopren elde edilir. Poliizopren yüksek gerilme mukavemeti, yüksek yırtılma direnci ve düşük histerezis sergileyebilir. Doğal kauçuğa benzer özellikler sergilemekle birlikte, sentetik olması nedeniyle yapısında doğal proteinler gibi alerjen maddeler bulunmaz. Bu sayede biberon emziği, süt tüpleri ve hasta örtüleri gibi tıbbi ürünler ve gıda ile temas eden malzemelerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [1,4].

1.2.3. Dolgu maddeleri

Karbon siyahı, silika, kalsiyum karbonat, talk gibi maddeler takviye edici özelliği, renkli ya da renksiz oluşu, doğal ya da sentetik oluşu ve maliyet gibi özellikleri birlikte değerlendirilerek kauçuk hamurlarında yer alırlar.

1.2.3.1. Karbon siyahı

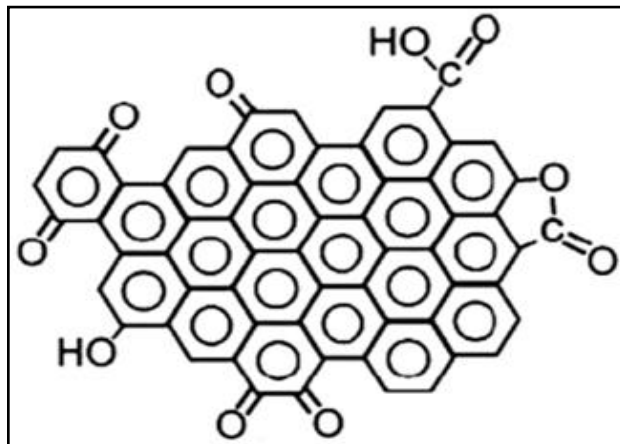
Karbon siyahı kauçuğun fiziksel özelliklerini önemli ölçüde geliştiren takviye edici bir dolgu maddesidir. Kauçuk endüstrisinde kullanımı oldukça yaygın ve fazladır. Karbon siyahı üretim süreci reaksiyon, filtrasyon/ayırma, peletleme, kurutma gibi işlemlerden geçer. Her işlem ekonomik üretim sağlamak ve müşteri beklentilerini karşılamak için önemlidir. Kauçuk hamur reçetesinde istenilen ürünün özelliklerine göre yüzey alanı ve tanecik büyüklüğü de dikkate alınarak; kullanılacak ürün performansına, takviye gereksinimlerine ve maliyete bağlı olarak karbon siyahı

kullanılabilir. Günümüzde sektörde çok kullanılan fırın siyahları Tablo 1.3'te sınıflandırılmıştır [6].

Tablo 1.3. ASTM D-1765 fırın siyahlarının sınıflandırılması ve en çok kullanılan fırın siyahları [6]

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

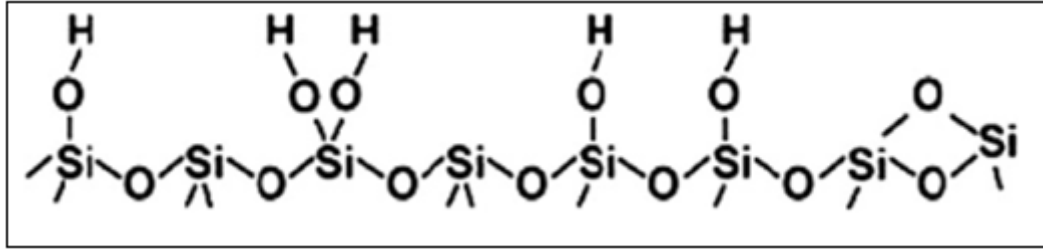
Şekil 1.14'te karbon siyahının kimyasal yapısı görülmektedir [7].



Şekil 1.14. Karbon siyahının kimyasal yapısı [7]

1.2.3.2. Silika

Sentetik silikanın yüzeyi silanol olarak adlandırılan hidroksil gruplarını içerdiğinden su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturma eğilimindedir. Sentetik silislerin özellikleri dekarbon siyahında olduğu gibi, tanecik büyüklüğü ve tanecik şekli ile ilişkili olup aynı zamanda silanol grubu yoğunluğuna da bağlıdır [5]. Çöktürülmüş silisler, takviye edici dolgu maddeleri grubunun en ekonomik çeşididir. Silikanın reçetede kullanılması birçok uygulamada benzersiz yırtılma mukavemeti, yapışma, aşınma direnci, renk ve göreceli olarak düşük reçete maliyeti verir [7,8]. Şekil 1.15'te silikanın kimyasal yapısı görülmektedir [7].



Şekil 1.15. Silikanın kimyasal yapısı [7]

1.2.3.3. Kalsiyum karbonat

Endüstriyel uygulamalarda kullanılan kalsiyum karbonatın çoğu, dünya çapında yaygın olarak bulunan kireçtaşından üretilir. Genellikle polimerlerde dolgu olarak kullanılmak üzere sadece beyaz ve parlak kireçtaşları çıkarılır. Parçacık büyüklüğüne göre sınıflandırılır. Daha ince kalsiyum karbonat türleri çöktürme yöntemi ile kimyasal olarak üretilir. Kalsiyum karbonatın parçacık büyüklüğü ve şekli, işleme yöntemi değişkenleri tarafından kontrol edilebilir. Kauçuk hamurlarında sadece maliyet azaltma amacıyla kullanılır [5].

1.2.4. Proses yağları

Proses yağlarının kauçuk hamurlarında kullanım amacı viskoziteyi düşürmek, işlemeyi kolaylaştırmak, maliyeti azaltmak ve enerji tasarrufu sağlamaktır. Karıştırma aşamasında sıcaklık artışını düşürdüğünden ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır. Kauçuk hamurunda kullanılan proses yağları ana bileşen olan kauçuk matris ile uyumlu olmalıdır. Ayrıca yağların asidik yapıda olması vulkanizasyonu geciktireceğinden seçim sırasında pH değerleri mutlaka göz önünde

bulundurulmalıdır [9]. Proses yağları petrolden elde edilen yağlar (mineral yağlar), sentetik yağlar ve doğal yağlar olmak üzere üç grupta değerlendirilir. Kauçuk hamurlarında en çok kullanılan yağ türü mineral yağlardır. Reçete tasarımında mineral yağ gruplarından naftenik, parafinik ve aromatik yağ, kauçuk ile uyumuna bakılarak seçilir. Uyumluluk kauçuk matris ile yağ arasındaki polarite başta olmak üzere, kimyasal yapılarının benzerliği ve hamur viskozitesinin yağ viskozitesi ile uygunluğu ifade eder. Tablo 1.4'te kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar listelenmiştir [10].

Tablo 1.4. Kauçuk tipleri ve uyumlu olduğu yağlar [2,10]

	SBR	BR	EPDM	CR	NR
Parafinik	Uyumlu	Uyumlu	Uyumlu	Uyumsuz	Uyumlu
Naftenik	Uyumlu	Orta uyumlu	Orta uyumlu	Uyumlu	Uyumlu
Aromatik	Uyumlu	Uyumlu	Uyumsuz	Uyumlu	Uyumlu

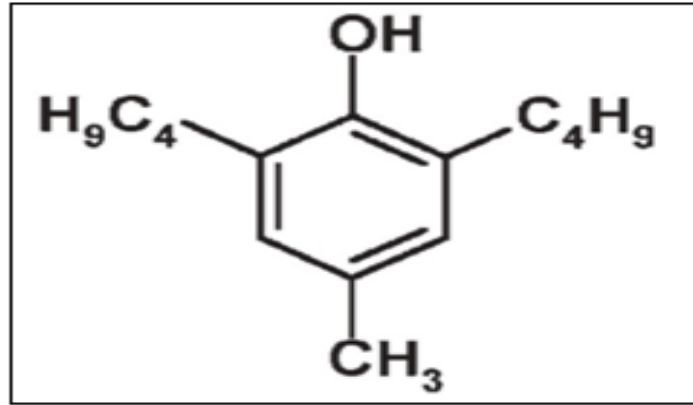
1.2.5. Yaşlanma önleyiciler

Kauçuk esaslı ürünlerde kullanım sırasında oksijen, ozon, ısı, ışık ve mekanik deformasyon gibi bir dizi etkene dayalı oluşan ve geri dönüşü olmayan değişiklikler meydana gelmektedir. Bu değişiklikler mekanik özelliklerde kayıp oluşturabilir ve yüzey görünümünü bozabilir. İstenmeyen değişikliklerin olmaması için kauçuk reçetesine genelde 1-4 phr yaşlanma önleyici eklenmektedir [2].

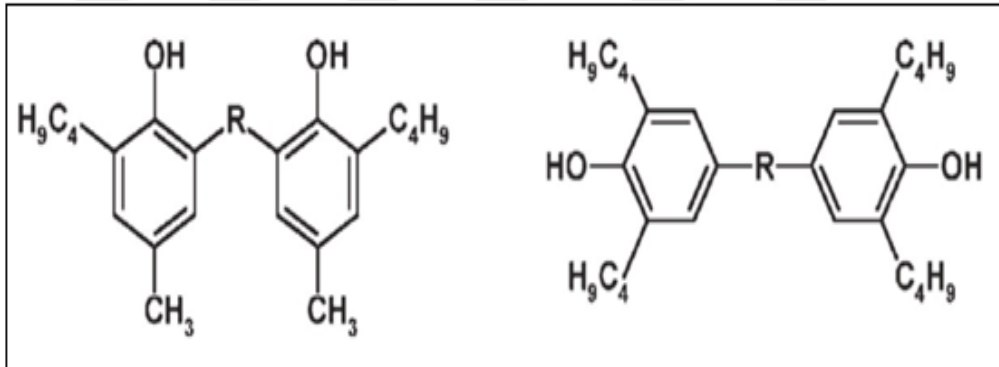
1.2.5.1 Antioksidanlar

Polimer malzemeler kullanımları sırasında mutlaka oksijen etkisine maruz kalırlar ve oksijenin polimer zincirinde meydana getirdiği değişiklikler nedeniyle ürün çalışma performansı olumsuz etkilenir [5]. Kauçuklarda, ana zincir üzerinde doymamışlık olması kükürt ile vulkanizasyonu mümkün kılarken, aynı zamanda oksije etkisine dayanımı da azaltır. Bu etki en çok doğal kauçukta karşımıza çıkar ve antioksidanların gelişimi, kauçuk endüstrisinin gelişimi sırasında doğal kauçuğun korunması amacıyla hızlanmıştır [11,12].

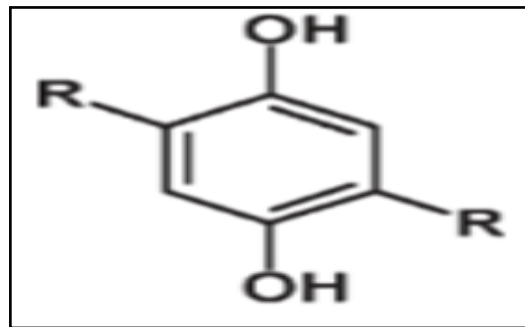
Fenolik antioksidantlar renk vermedikleri için beyaz ve açık renkli vulkanizatlarda tercih edilir. Bu grup, monofenoller, bisfenoller, tiyobisfenoller, polifenoller ve hidrokinon türevlerini içerir. Sıklıkla BHT olarak anılan 2,6-di-t-butil-p-kresol, en yaygın kullanılan fenolik antioksidandır. Şekil 1.16'da BHT'nin kimyasal yapısı verilmiştir. Şekil 1.17 ve Şekil 1.18'de sırasıyla bisfenolik ve hidrokinon türevi antioksidan örnekleri görülmektedir [2].



Şekil 1.16. BHT'nin kimyasal yapısı [2]

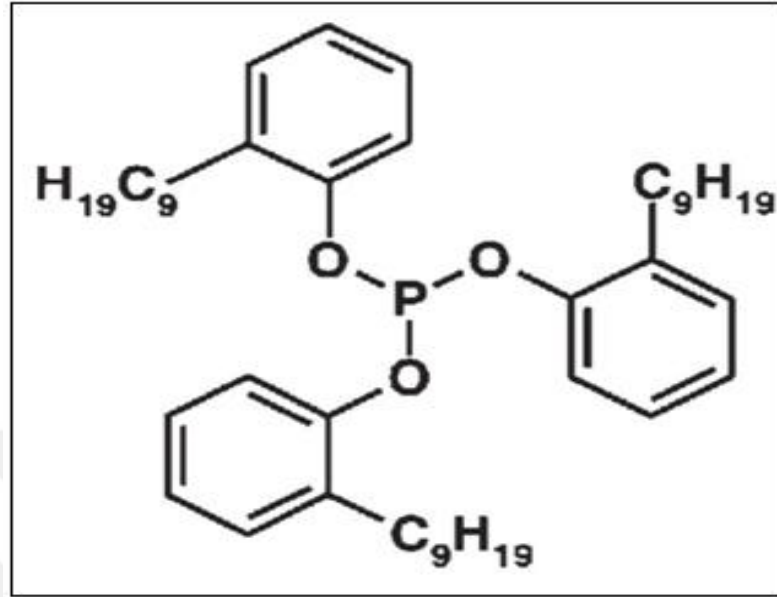


Şekil 1.17. Bisfenolik antioksidan örnekleri [2]



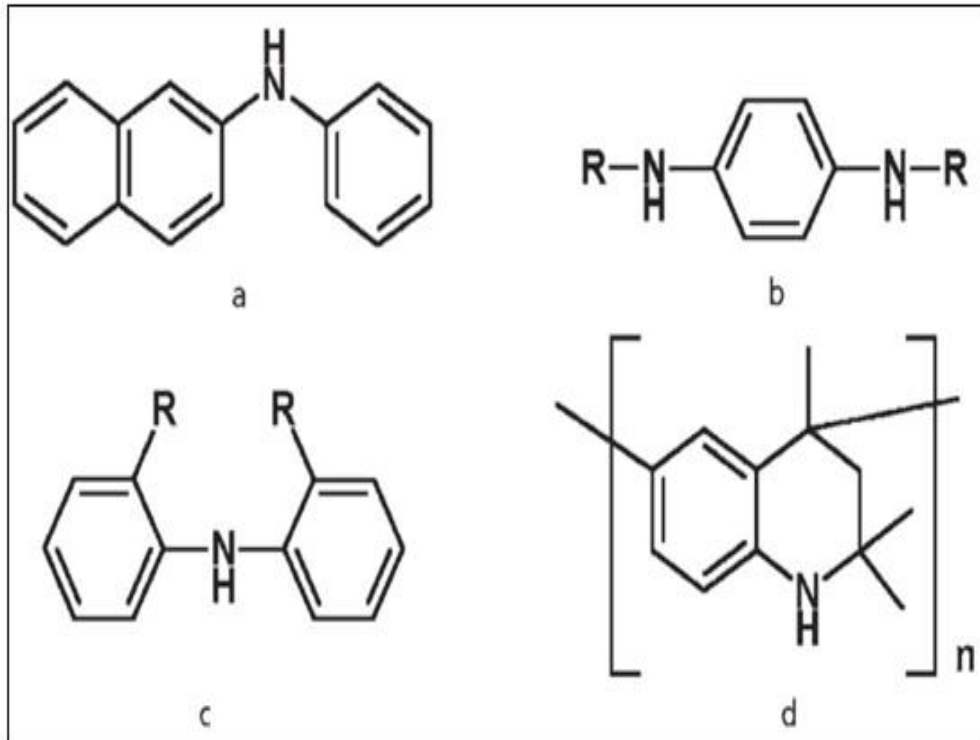
Şekil 1.18. Hidrokinon türevleri [2]

Fosfitler, leke yapmayan antioksidanlar sınıfındadır. Bu sınıfın en yaygın kullanılanı tri-nonilfenil-fosfittir (TNP). Şekil 1.19’da TNP’nin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.19. Tri-nonilfenil-fosfit (TNP) kimyasal yapısı [2]

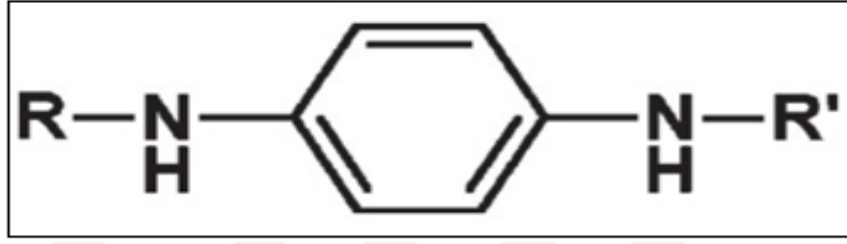
Amin bazlı antioksidanlar etkili kauçuk antioksidanlardır ve leke yapabilirler. Şekil 1.20’de amin bazlı antioksidanların bazılarının kimyasal yapıları verilmiştir [2].



Şekil 1.20. Amin bazlı antioksidanlar: a) Fenil naftilamin, b) difenilamin, c) parafenilendiamin ve d) dihidrokinolin [2]

1.2.5.2. Antiozonantlar

Ozon, kauçuk esaslı malzemeleri oksijene kıyasla çok daha hızlı bozar ve ozon etkisi malzeme yüzeyinde doğrudan gözlenir [13]. Kauçuk hamurunda antiozonantların eklenmesiyle ozon saldırısına karşı dirençte belirgin bir iyileşme sağlanır. En yaygın kullanılan antiozonantlar parafenilendiamin yapısına sahiptirler. Şekil 1.21’de parafenilendiaminlerin kimyasal yapısı verilmiştir [2].



Şekil 1.21. Parafenilendiaminlerin genel yapısı [2]

1.2.6. Aktivatörler

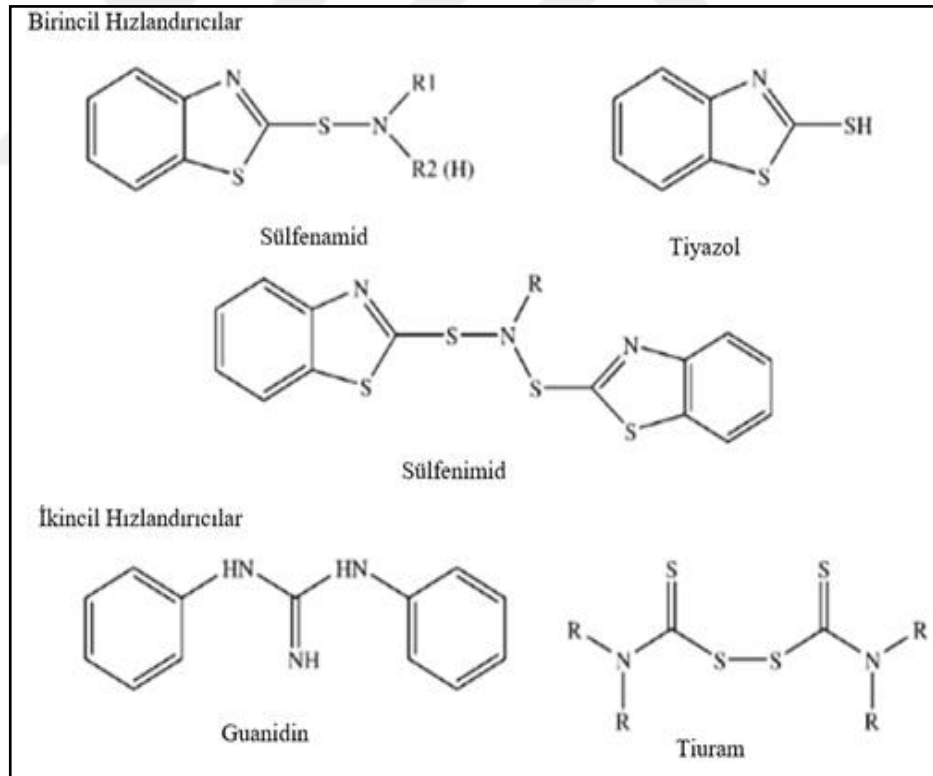
Vulkanizasyon sırasında pişiricinin polimer ile reaksiyona girme hızını arttıran hızlandırıcıların aktive edilmesinde etkilidirler. Bu amaçla genellikle metal oksitleri kullanılır. Yağ asidi çinkoyu elastomerde çözünür hale getirdiğinden, kauçuk hamurlarında aktivatör olarak en yaygın kombinasyon çinko oksit ve stearik asittir [1]. Vulkanizasyonun keşfedilmesiyle, reçetede 100 (phr) kauçuk, 8 (phr) kükürt kullanıldığında vulkanizasyon işlemi 140 °C’de 5 saat sürerken, çinko oksit ilavesi ile 3 saate kadar kısaldığı, 0,5-2 phr kadar düşük konsantrasyonlarda bile hızlandırıcı eklendiğinde 1-3 dakika gibi kısa sürelerde vulkanizasyonun tamamlandığı anlaşılmıştır. Aktivatörler hızlandırıcıların etkisini artıran maddeler olduğundan hızlandırıcı-aktive edici çiftleri, vulkanizasyon zamanını kısaltırken, verimli vulkanizasyon sıcaklığını da düşürürler. Bu sayede vulkanizasyon sırasında kauçuk ana zincirinin degradasyonunu azaltarak mekanik özelliklerindeki zayıflamayı engeller. Metal oksitlere örnek olarak çinko oksit ve magnezyum oksit verilirken; yağ asitlerine örnek olarak stearik asit ve oleik asit verilebilir [14].

1.2.7. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, vulkanizasyon sırasında kükürdü kauçuk zinciri üzerinde uygun aktif noktalara taşıyarak reaksiyon hızını ve verimini arttıran katkı maddeleridir. İşlevleri,

aktivatör kullanımı ile arttırılabilir [1]. Hızlandırıcılar (a) inorganik ve organik olarak, (b) asidik ve bazik olarak, (c) kimyasal çeşidine göre, (d) yavaş, orta, hızlı ve ultra hızlı olmak üzere vulkanizasyon hızına göre farklı başlıklarda sınıflandırılabilirler [4].

İşlevsel olarak hızlandırıcılar ayrıca iki geniş kategoriye ayrılabilir: Birincil ve ikincil hızlandırıcılar. Birincil hızlandırıcılar: Merkaptobazlı hızlandırıcılardır. Nispeten düşük çapraz bağ yoğunluğu verirler. Bununla birlikte, bir vulkanizasyon platosu sergilerler ve ön pişme (scorch) güvenliğini geliştirirler. Sülfenamidler ve tiyazoller birincil hızlandırıcılara örnektir. İkincil hızlandırıcılar: Hamur bileşiminde birincil hızlandırıcılarla birlikte, genellikle daha az miktarda kullanılırlar. Guanidinler, tiuramlar, ditiyokarbamatlar, ditiyofosfatlar ikincil hızlandırıcılara örnektir [4]. Hızlandırıcı çiftlerinin seçimi ön pişme güvenliği, pişme hızı, oluşacak çapraz bağların uzunluğu ve sayısını doğrudan etkiler.



Şekil 1.22. Bazı hızlandırıcıların kimyasal yapıları [15]

Hızlandırıcı tiplerinin özellikleri Tablo 1.5'te karşılaştırılmış ve bazı yaygın hızlandırıcıların kimyasal yapıları Şekil 1.22'de verilmiştir [15].

Tablo 1.5. Hızlandırıcı tipleri ve özellikleri [15]

Hızlandırıcı Tipi	Ön pişme(Scorch) güvenliği	Vulkanizasyonu hızlandırma etkisi	Çağrazbağ uzunluğu	Örnekler
Hiçbiri	-	çok yavaş	çok uzun değil	-
Guanidinler	orta	orta	orta-uzun	DPG DOTG
Merkaptobenzotiazoller	orta	orta	orta	MBT ZMBT
Sülfenamidler	uzun	hızlı	kısa-orta	TBBS CBS
Tiuramlar	kısa	çok hızlı	kısa	TMTD, TMTM
Ditiyokarbamatlar	en az	çok hızlı	kısa	ZDEC ZDMC

1.2.8. Kükürt vericiler

Kükürt vericiler, ısıl dayanımı yüksek vulkanizatların üretiminde tercih edilirler. Kükürt ile birlikte hızlandırıcı olarak ya da tek başına kükürt kaynağı olarak kullanılan katkı maddeleridir. Isı etkisinde parçalanarak reaksiyon ortamına kontrollü kükürt sağlarlar. TMTM, TMTD gibi hızlandırıcılar bu gruptadırlar [5].

1.2.9. Geciktiriciler

İstenilen ön pişme (scorch) güvenliği için sağlamak için kullanılan geciktiriciler genelde asidik katkılardır. Benzoik asit, salisilik asit, ftalik anhidrid gibi maddeler, hızlandırıcıların aktivitesine müdahale eder ve ön pişmeyi geciktirir. Bununla birlikte, vulkanizasyon hızını da düşürürler [5].

1.2.10. Pişiriciler

Vulkanizasyon, polimer molekülleri arasında kovalent bağlar hidrojen bağları gibi güçlü bağlar oluşturarak zincirleri birbirinden bağımsız hareket edemeyecek bir forma getirme tepkimesidir. Vulkanizasyon sonrası polimerin birçok özelliğini ciddi ölçüde değiştirir. Vulkanizasyon yöntemleri uygulanan proses ve/veya kullanılan katkı maddelerine göre sınıflandırılarak 6 ana başlıkta toplanabilir: Kükürt vulkanizasyonu, Peroksit vulkanizasyonu, Reçine vulkanizasyonu, Metal oksit vulkanizasyonu, Silan vulkanizasyonu ve radyasyon ile vulkanizasyon [14].

1.2.10.1. Kükürtle vulkanizasyon

Çapraz bağlayıcı olarak kükürt ve organik hızlandırıcıların kullanıldığı vulkanizasyon yöntemidir. Karmaşık bir mekanizması olmakla birlikte geniş bir kullanım alanı vardır ve diğer yöntemlere kıyasla daha ucuzdur.

Malzemenin vulkanizasyon sonrası özelliklerini en çok etkileyen değişkenlerden biri vulkanizasyon sırasında oluşan kükürt çapraz bağlarının sıklığı ve uzunluğudur. Bağ tiplerini kontrol edebilmek üzere 3 farklı kükürt vulkanizasyonu tipi uygulanmaktadır: Etkin (EV), Yarı-etkin (Semi-EV) ve Konvansiyonel (CV) vulkanizasyon sistemleri.

Etkin vulkanizasyon (EV): EV sistemleri, düşük seviyede kükürt ve yüksek seviyede hızlandırıcı varlığında gerçekleştirilen vulkanizasyon sistemidir. Bu sayede kısa ve sık kükürt bağları oluşturulur. Vulkanizatlarda yüksek bir ısıl dayanım, düşük kalıcı deformasyon ve yüksek geri dönme (reversion) direnci istendiği durumlarda uygulanır.

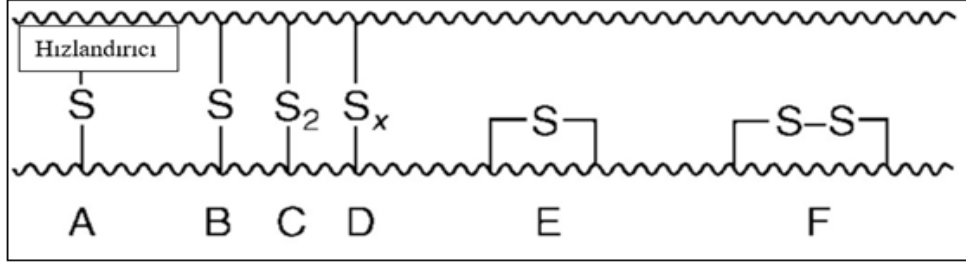
Yarı-etkin vulkanizasyon (SEV): Vulkanizatların optimum ısıl, mekanik ve dinamik özelliklere sahip olabilmesi için hem kükürt, hem de hızlandırıcıların ortalama düzeylerde kullanıldığı vulkanizasyon sistemidir.

Konvansiyonel vulkanizasyon (CV): Bu yöntemde kükürt miktarı yüksek ve hızlandırıcı seviyesi düşüktür. CV sistemleri ile daha yüksek esneklik ve iyi dinamik özellikler elde edilebilir, ancak ısıl dayanım kötüdür ve vulkanizasyon sırasında geri dönme eğilimi fazladır. Daha uzun (polisülfid) çapraz bağlar, daha iyi gerilme ve yırtılma dayanımı sağlar ve yorulma özelliklerini geliştirir [15]. Tablo 1.6'da vulkanizasyon sistemlerine göre kullanılacak kükürt ve hızlandırıcı miktarları verilmiştir [15].

Tablo 1.6. CV,SEV ve EV sistemleri için hızlandırıcı ve kükürt seviyeleri [15]

CV, SEV ve EV Sistemleri için hızlandırıcı ve kükürt seviyeleri			
Tip	Kükürt(phr)	Hızlandırıcı(phr)	Hızlandırıcı/Kükürt Oranı
EV	0,4-0,8	2,0-5,0	2,5-12
SEV	1,0-1,7	1,2-2,4	0,7-2,5
CV	2,0-3,5	0,4-1,2	0,1-0,6

Şekil 1.23'te vulkanizasyon sırasında oluşabilecek çapraz bağ tipleri verilmiştir [16].



Şekil 1.23. Çapraz bağ çeşitleri ve zincir modifikasyonları; A hızlandırıcı kalıntı asılı olan yapı, B monosülfidik çapraz bağ ile sonlandırılan asılı bir sülfid grubudur, (EV sistemleri mono-disülfidik yapı), C disülfid çapraz bağ, D polisülfür çapraz bağ ($x > 2$), E siklik monosülfidik çapraz bağ, F çapraz bağ ve/veya hızlandırıcı kalıntısı asılı olan siklik polisülfidik yapı [16]

CV, SEV, EV sistemleri için vulkanizat yapıları ve özellikleri Tablo 1.7'de verilmiştir.

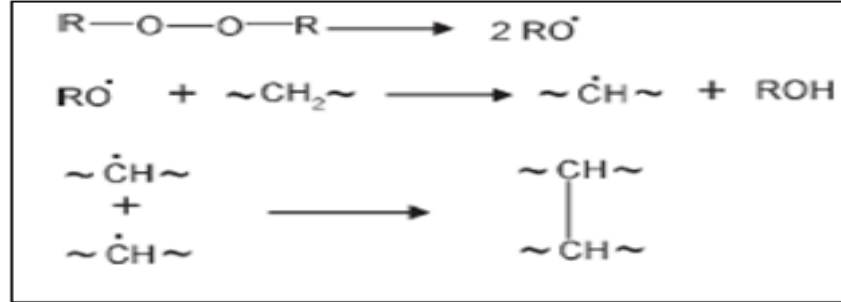
Tablo 1.7. CV, SEV ve EV sistemleri için vulkanizat yapıları ve özellikleri [14,15]

CV, SEV ve EV sistemleri için vulkanizat yapıları ve özellikleri			
Özellik	EV	SEV	CV
Polisülfidik ve disülfidik çaprazbağlar (%)	20	50	95
Monosülfidik çaprazbağlar (%)	80	50	5
Geri dönme(reversiyon) direnci	Yüksek	Orta	Düşük
Isıl yaşlanma direnci	Yüksek	Orta	Düşük
Yorulma direnci	Düşük	Orta	Yüksek
Isı birikmesi (Heat build-up)	Düşük	Orta	Yüksek
Yırtılma direnci	Düşük	Orta	Yüksek
Kalıcı deformasyon (%)	Düşük	Orta	Yüksek
Halkalı (siklik)kükürtfraksiyonu	Düşük	Orta	Yüksek

1.2.10.2. Peroksit vulkanizasyonu

Doymuş kauçuklar kükürt ve hızlandırıcılarla çapraz bağlanamadıklarından, peroksit vulkanizasyonu bu kauçuklar için uygun bir yöntem olarak kullanılabilir. Peroksitler parçalandığında kuvvetli radikaller oluştururlar ve bunlar polimer zinciri üzerinden H atomu kopararak zincirler üzerinde aktif noktalar oluştururlar. Zincirler bu noktalar üzerinden C-C bağları ile çapraz bağlanabilirler. C-C çapraz bağları oldukça kararlıdır [8]. Geri dönme olmaksızın hızlı vulkanizasyon, doymuş kauçukların yanı sıra doymamış kauçukların da çapraz bağlanabilme olanağı,

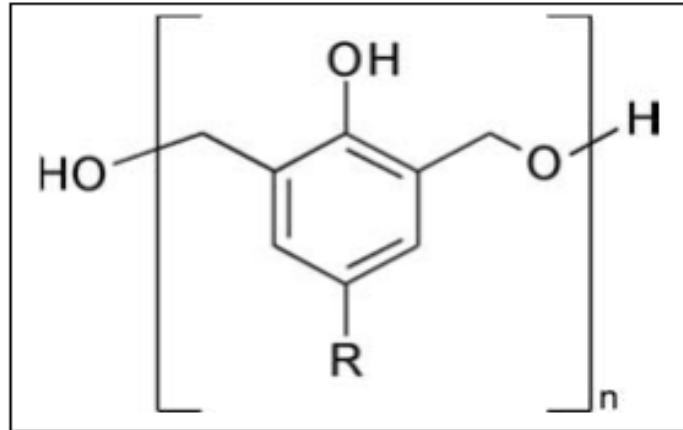
vulkanizatların yüksek ısıl dayanımı, kalıcı deformasyonu düşük malzeme üretimi peroksit vulkanizasyonu sisteminin avantajları arasında sayılabilir [17,18]. Şekil 1.25'te peroksit vulkanizasyonunun mekanizması şematik olarak verilmiştir [17].



Şekil 1.24. Peroksitle çapraz bağlanma mekanizması [17]

1.2.11. Reçine vulkanizasyonu

Fenolik reçineler temelde resoller ve novalaklar olarak iki ana sınıfa ayrılırlar. Resoller genellikle reaktif metilol gruplarının ve dimetilen-eter birimleri içerirken, novalaklar metilol fonksiyonel grubu içermez ve dolayısıyla çapraz bağlayıcı olarak görev yapamaz. Para pozisyonunda sübstitüe edilmiş bir alkil grubu içeren çapraz bağlanmamış bir reçinenin tipik yapısı Şekil 1.26'da gösterilmektedir [17].



Şekil 1.25. Resol reçinesinin kimyasal yapısı [17]

1.2.12. Proses kolaylaştırıcı

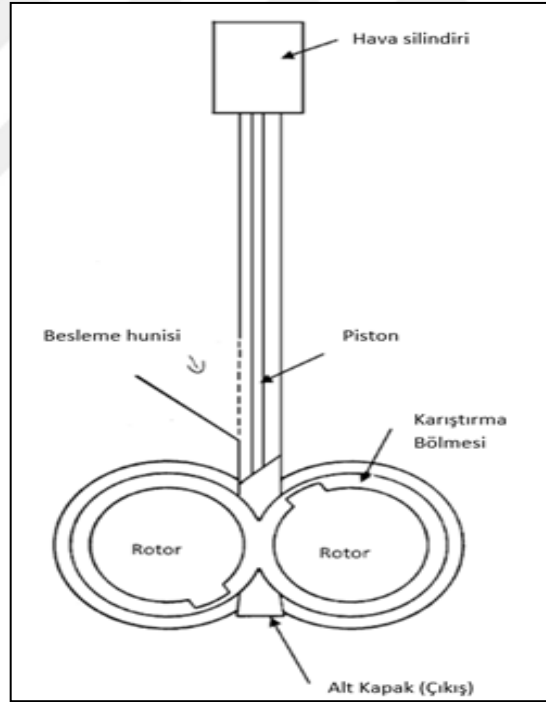
Kauçuk hamuru enjeksiyon, ekstrüzyon gibi proseslerde işlenirken daha iyi dağılım sağlamak, güç tüketimini azaltmak ve akış özelliklerini iyileştirmek için proses yardımcıları kullanılır. Peptikleştirici ve vizkozite azaltıcılar, petrol yağları, yağlı asit

sabunları ve sıvı kauçuklar proses kolaylaştırıcı olarak kauçuk hamuru reçetesine eklenebilir [19].

1.3. Kauçuk Hamuru Hazırlama

1.3.1. Banbury

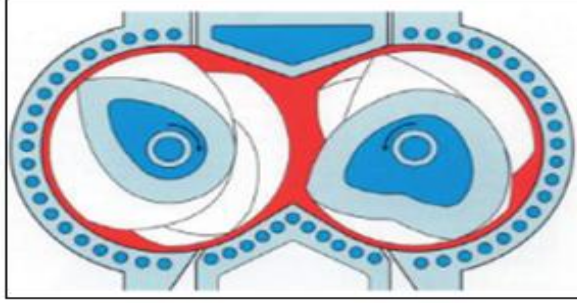
Fernley H.Banbury tarafından geliştirilen banbury mikserinin karıştırma prensibi, hamurda iyi dağılım sağlaması için kullanılmaktadır. Karışımın dağıtılması için malzemenin karıştırma haznesi etrafına ve bir rotordan diğerine aktarılmasına dayanır [20]. Hamurun bileşenleri kauçuğun kütlesi boyunca homojen olarak dağıtılmalı ve homojen özellikler elde etmek için parçacık büyüklüğü yeterince küçük olmalıdır [21].



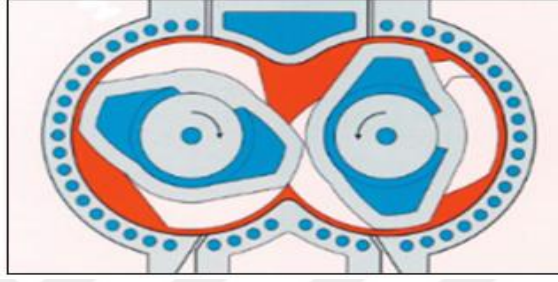
Şekil 1.26. Banbury makinasının şekli

Kayma gerilmeleri yeterince yüksek olduğunda, parçacıkların kolayca kırılması durumunda, laminar kesme karışımındaki toplam kesme gerilmesi, karıştırma derecesini belirler [21,22].

Tanjential ve intermesh en çok kullanılan rotor tipleridir.



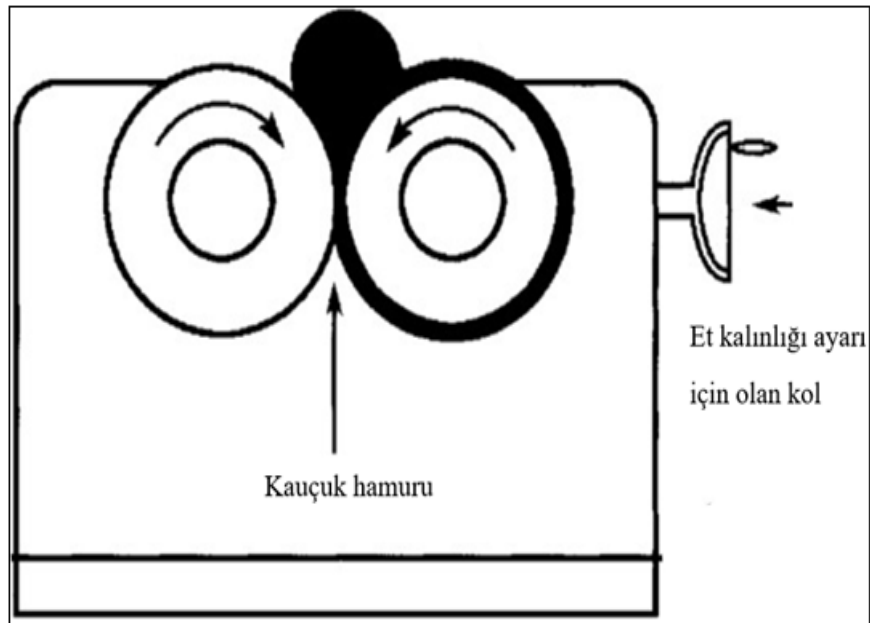
Şekil 1.27. Tanjential rotor tipi [22]



Şekil 1.28. İntermesh rotor tipi [22]

1.3.2. Mil

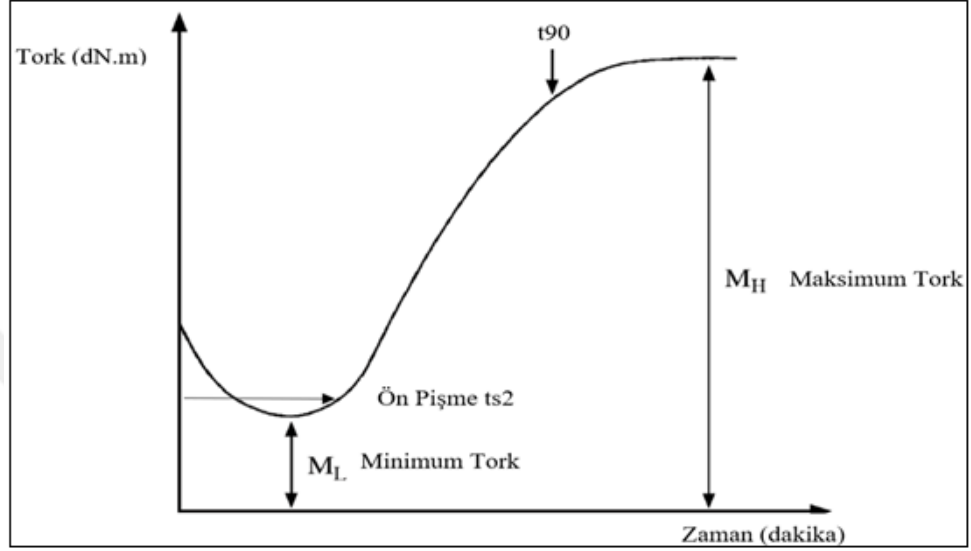
Günümüzde kauçuk hamuru oluşturmak için yaygın olarak kullanılan milde iki silindir bulunur. Kauçuk hamurunu bir silindir üzerinde tutmak için 1: 1,05 ile 1:1,2 arasında bir sürtünme (frikasyon) oranına sahiptir [20]. Milin şekli Şekil 1.29'da verilmiştir.



Şekil 1.29. Milin şekli [23]

1.3.3. Reolojik karakterizasyon

Kauçukların vulkanizasyon özellikleri genelde bir reometre kullanılarak izlenir. Reometre şemasında tork zamana karşı çizilir. Şekil 1.30'da gösterilen bir reometre eğrisidir.



Şekil 1.30. Reometre eğrisi [24]

Reometre eğrisi vulkanizasyonu karşılaştırmak için kullanılan bir dizi özellik sergilemektedir. ts2: En düşük tork biriminde (ML) 2 Mooney birime erişme süresidir. Bu ön pişme (scorch) güvenliğini ifade etmenin başka bir yoludur. t90 (Denklem 1.1), %90 vulkanizasyonu elde etmek için gereken süre olarak tanımlanır. Matematiksel olarak,

$$t90 = \frac{90}{100} \times [MH - ML] + ML \quad (1.1)$$

Eğrinin eğimi (cure extent), zamana bağlı tork değerinde bir artış, vulkanizasyon oranını verir. Pişme hız indisi (cure rate index, CRI), denklem 1.2 ile hesaplanır ve vulkanizasyon hızı hakkında bilgi verir.

$$CRI = \frac{100}{(t90 - ts2)} \quad (1.2)$$

MDR 2000 döner kalıp reometresi (Moving die reometer, MDR) her bir karışım için ts2, t90, ML, MH, pişme genliği (cure extent), pişme hız indisi (cure rate index, CRI) özelliklerini ölçer.

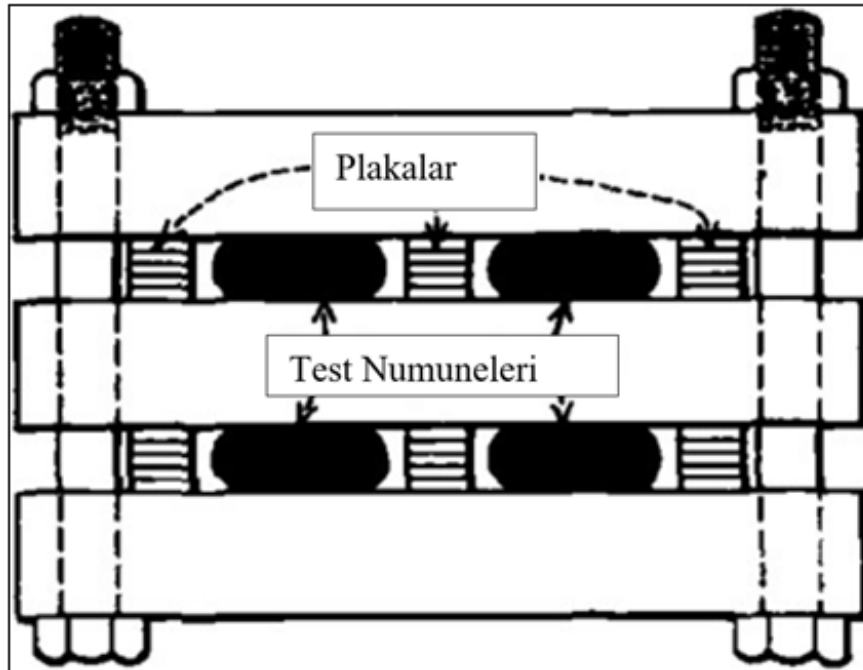
1.3.4. Fiziksel ve mekanik karakterizasyon

1.3.4.1. Sertlik

Kauçuk vulkanizatlarının sertliğini ölçmeyi sağlayan küt uçlu iğneye sahip sertlik cihazı, 6 mm et kalınlığındaki düzeye düzgün, temiz ve yere paralel duran vulkanizata uygulandığında vulkanizatın deformasyona gösterdiği direnç ölçülerek hesaplandığı bilinir. İğneye uygulanan kuvvet bir yay yardımı ile olmaktadır. Manuel olduğu için iğne vulkanizata temas ettikten sonra 3 saniye beklenir ve ölçüm not edilir.

1.3.4.2. Kalıcı deformasyon

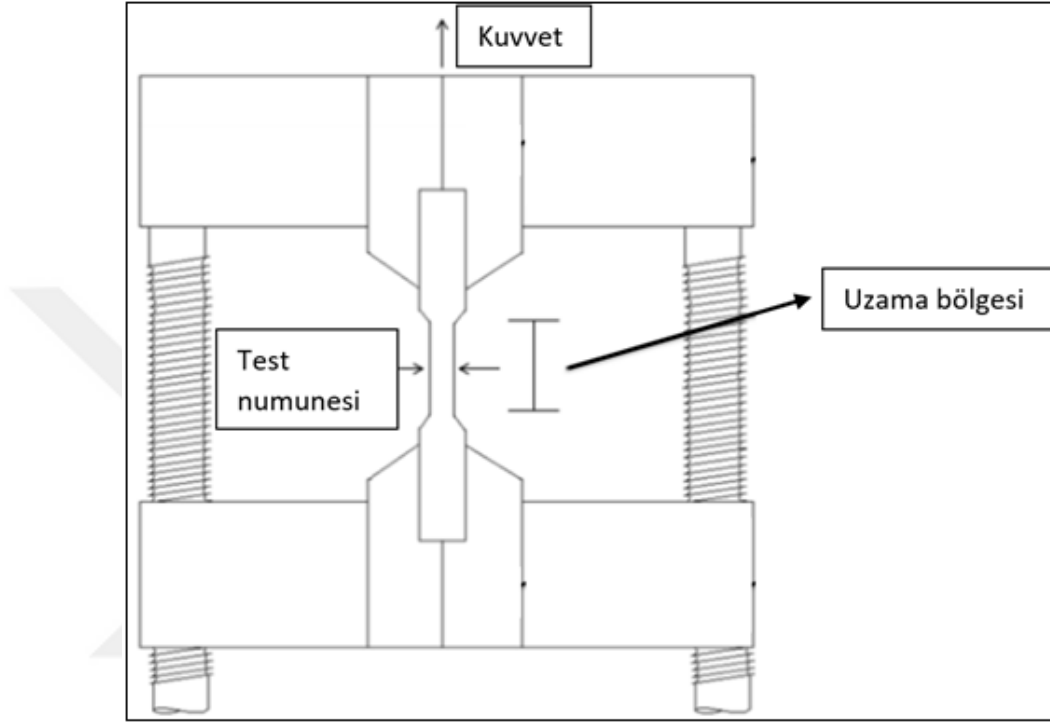
Kalıcı deformasyon testi için 6 mm et kalınlığındaki vulkanizat numuneleri 15 mm çapında kesilir. Numunelerin kalıcı deformasyonunu hesaplayabilmek için numunenin et kalınlığı ölçümleri komparatör yardımıyla ile ölçülür. Numuneler iki plaka arasında bulunan numune boyunun %25 az yüksekliğine sahip demir plaka seviyesinde sıkıştırma uygulanır. Testlerin bitinde kalıptan çıkarılan numuneler yarım saat bekletilir ve numunelerin kalınlıkları tekrar ölçülür ve formülde yerine konularak kalıcı deformasyon hesaplanır. Kalıcı deformasyon düzeneğini Şekil 1.31’de gösterilmiştir.



Şekil 1.31. Kalıcı Deformasyon Düzeneği [25]

1.3.4.3. Çekme – kopma testi

Test numunesi uygun standarda göre kesilir ve çekme testi sayesinde karışımların kopma dayanımı, kopmada uzama, %100 modül ve %300 gibi değerleri hesaplanır. Çekme- kopma testi düzeneği Şekil 1.32’de gösterilmiştir.



Şekil 1.32. Çekme testinin şematik gösterimi [26]

1.3.4.4. Aşınma testi

Aşınma testinde 6 mm et kalınlığındaki, 15 mm çapında numuneler cihaza uygun şekilde yerleştirilerek 40 metre yol alarak (42 devir) numunenin yüzeyinden kopan parçaların mm^3 cinsinden hesaplanması ile birim kayıp ölçülür.

1.3.4.5. Sıcaklık taramalı gerilme testi

Sıcaklık tarama stres gevşetme (TSSR) kauçuk ağların çapraz bağlanma yoğunluğunu belirlemek ve ayrıca çapraz bağların kimyasal yapısı hakkında bilgi elde etmek için yeni bir yöntem sunmaktır. Yöntem, mekanik stres gevşetme ölçümlerine ve elastik elastikiyeti teorisine dayanır. Sürekli gerilmeye gerilme, yani gerilme gevşemesi, tüm polimerler, özellikle kauçuk için büyük öneme sahiptir. Bu nedenle, iyi tanımlanmış koşullar altında stres gevşemesini karakterize etmek için

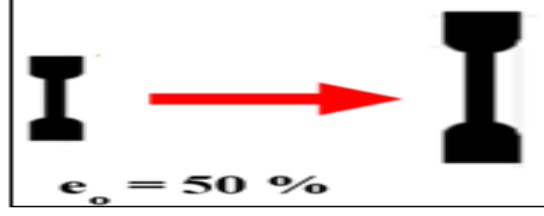
çeşitli test yöntemleri mevcuttur. Sıcaklık taramalı stres gevşeme (TSSR) testi sırasında, sıcaklık genellikle sabit tutulurken, gevşeme modülü zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Doğrusal visko-elastiklik teorisine dayanarak, gevşeme spektrumunun zamanın logaritmasına göre farklılaştırılmasıyla gevşeme spektrumu ilk yaklaşımda elde edilebilir. Sıcaklık tarama stres gevşeme (TSSR) ölçümleriyle son zamanlarda alternatif bir strateji ortaya konmuştur. Geleneksel izotermal testlerin aksine, TSSR ölçümleri sırasında sıcaklık sabit tutulmakta, daha sonra sabit bir ısıtma hızı ile doğrusal olarak artmaktadır. Stres gevşeme davranışından ayrı olarak, TSSR testleri, kauçuk elastik özellikleri ve çapraz bağlanma yoğunluğu hakkında ek bilgiler ortaya koymaktadır. İyi bilinen kauçuk elastikiyet teorisine göre, gerilme oranı sabit tutulduğunda, mekanik stres ideal bir kauçuk ağı durumunda mutlak sıcaklık ve çapraz bağlanma yoğunluğu ile orantılıdır. Bu nedenle, son zamanlarda bildirildiği gibi, numunenin çapraz bağlanma yoğunluğunu harici stres artışından hesaplamak mümkündür [27,28]. TSSR cihazı Şekil 1.33’de gösterilmiştir.



Şekil 1.33. TSSR cihazı [29]

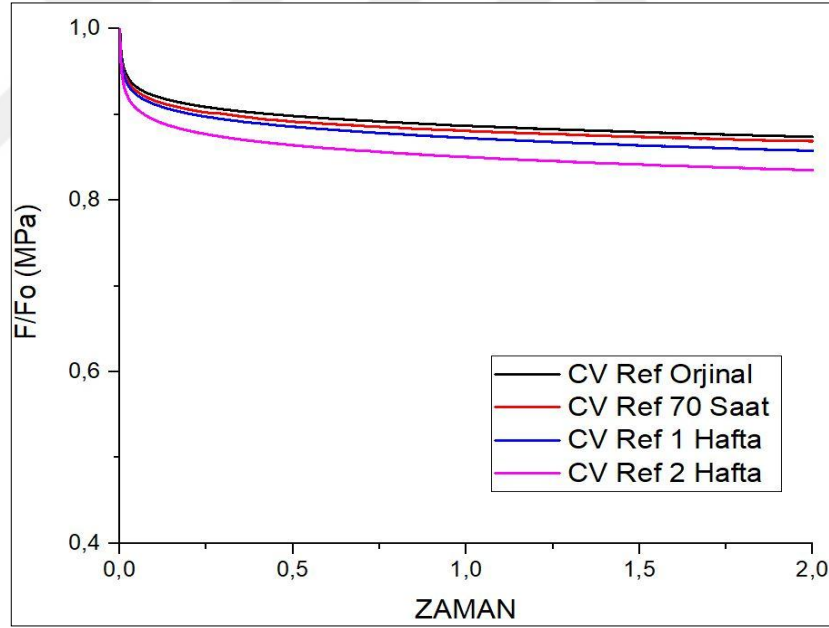
TSSR testinde cihazın test odasına vulkanizat numune yerleştirilir. Numuneye ön gerinim uygulanır. Çapraz bağ yoğunluğu ölçümü esas alınan uygulamalarda bu gerinim %50 olarak optimize edilmiştir [30].

TSSR testinin 1.adımda 23 °C de gerilim uygulanır. TSSR testinin ilk adımında numunenin şeklinin değişmesi Şekil 1.34’de gösterilmiştir.



Şekil 1.34. TSSR testinin ilk adımında numunenin şeklinin değişmesi

TSSR testinin 2. adımında izotermal gevşeme 23 °C’de 2 saat boyunca vulkanizat %50 gerinime tabi tutulur. Gevşeme prosesinin önemli kısmı bu süreçte gerçekleşir. Sabit gerinimde gerilim değerleri zamana karşı kaydedilir. Bu test verileriyle oluşabilecek örnek grafik Şekil 1.35’de TSSR testinin 2. adımında izotermal gevşeme 23°C de 2 saat uygulandığında çizilen grafik örneğinde verilmiştir.

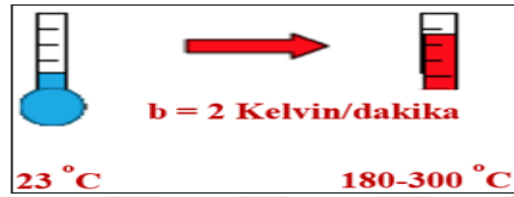


Şekil 1.35. TSSR testinin 2. adımında izotermal gevşeme 23°C’de 2 saat uygulandığında çizilen grafik örneği

TSSR testinin 3. adımında sabit ısıtma oranı ile sıcaklık taraması yapılır. TSSR testinde sıcaklık artmaya başladıkça vulkanizat numunelerin gerilim değeri entropiden dolayı az miktarda artmaktadır. Gerilim eğrisindeki artış, çapraz bağ yapısından kaynaklanmaktadır. Sıcaklık eşik noktasını geçtikten sonragerilim değeri azalır. Nedeni gerilim gevşemesine neden olan zincir kesilmelerdir. Başlama

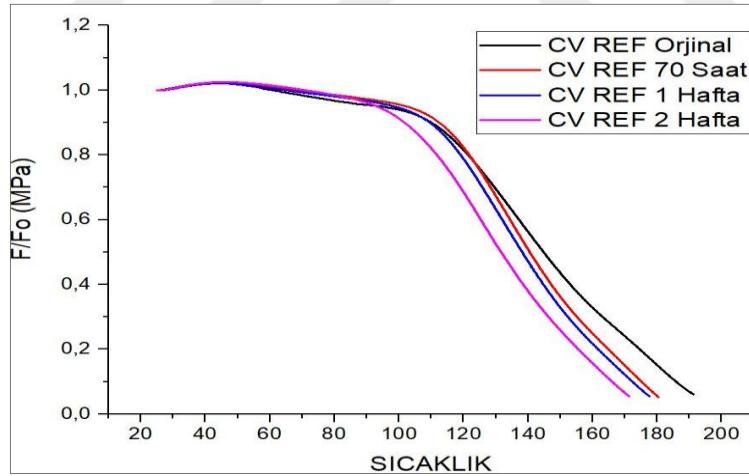
noktasından sonra gerilimin ufak miktarda artması dar bir sıcaklık aralığında gözlemlenir. Grafikteki bu artışın eğiminden ise çapraz bağ yoğunluğu hesap edilebilir [31]. Numune ayarlanabilen bir hızla (Örneğin 2 °C/dk) ısıtılır sıcaklık kauçuk esaslı malzemeler için en çok 300 °C'dir. Bu sırada da gerilim, zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir.

TSSR testinin 3. adımda sabit ısıtma oranı ile sıcaklık taraması Şekil 1.36'da verilmiştir.



Şekil 1.36. TSSR testinin 3. adımındaki sabit ısıtma oranı ile sıcaklık taraması

TSSR testinin 3. adımda sabit ısıtma oranı ile sıcaklık taraması sonucu oluşan grafik örneği Şekil 1.37'de verilmiştir.



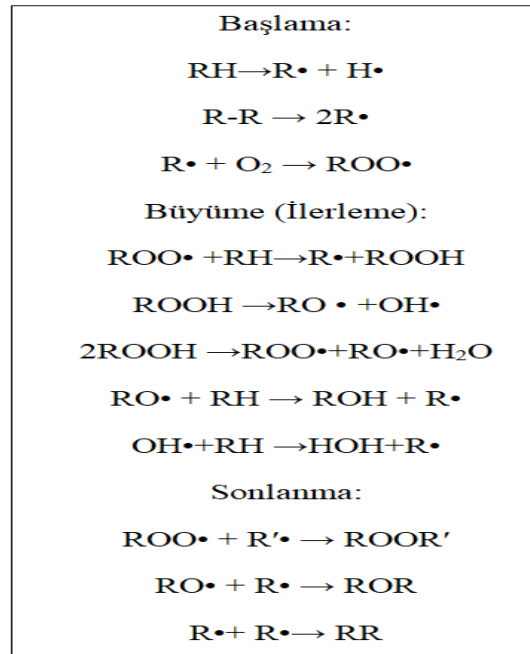
Şekil 1.37. TSSR testinin 3. adımda sabit ısıtma oranı ile sıcaklık taraması sonucu oluşan grafik örneği

TSSR indeksi izotermal olmayan faz eğrisinin altında kalan alandır ve indeks ne kadar büyükse, malzeme o kadar kauçuksu özellik sergiler. TSSR grafiklerinden elde edilen T10, T50, T90 gibi sıcaklık limitleri, malzemenin ısı dayanımı hakkında fikir veren karakteristik özelliklerdir. İzotermal olmayan fazın başlangıcında, gevşeme eğrisi artan sıcaklık etkisiyle artış gösterir. Bu artan bölgenin eğimi kauçuk elastisite teorisine göre çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkilidir.

1.4. Kauçuk Esaslı Malzemelerde Yaşlanma

1.4.1. Oksidasyon

Polimer oksidasyonunun ilk ciddi çalışmaları Bolland ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [17]. Önerilen mekanizmaya göre oksidatif bozunma, başlatılabilen serbest radikalik bir süreçtir. Termal, mekanik, fotokimyasal, radyasyon kimyasal, biyolojik ve kimyasal etkilerle gerçekleşebilir. Genel olarak, bozunma, ana zinciri boyunca C-H ve C-C bağlarının kırılmasıyla başlar. Kararsız karbon radikalleri (R) oluşur ve bu radikaller, oksijen ile reaksiyona girerek, peroksi radikallerini (ROO•) oluşturur. İlerleme aşamasında peroksi radikalleri hidroperoksitlere dönüşürler. Hidroperoksitler çok daha kararsız yapılardır ve alkoksi (RO•) ve hidroksi (HO•) radikalleri vermek üzere hızlı bir şekilde bozunurlar ve bozunma sürecini otokatalitik hale dönüştürür. Tüm bu reaksiyonlar, kauçuğun tipine ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak zincir kesmesine ve/veya yeni çapraz bağların oluşmasına yol açar. Doğal kauçuk moleküllerinde, yan zincirdeki metil gruplarının varlığı, tersiyer bir hidroperoksit oluşumuna neden olur [32,33,34,35]. Şekil 1.38' de, oksidasyon reaksiyonunun mekanizması verilmiştir [34].



Şekil 1.38. Oksidasyon reaksiyonunun mekanizması [34]

Oksidasyonun seyri, ilgili C-H bağı ayrışma enerjisine bağlıdır. İlk radikal oluşumu en zayıf bağ kopmasıyla başlar [34]. Aşağıda C-H bağ alternatiflerinin ayrışma enerjileri verilmiştir [17,33,34]:

R-CH₂-H 98,0 kcal (birincil bağlanma, en sağlam bağ yapısı)

R₂-CH-H 94,5 kcal (ikincil bağlanma)

R₃-C-H 91,0 kcal (tersiyer bağlanma)

RCH=CH-CRH-H 85,0 kcal (allilik bağ, en zayıf bağ yapısı)

Doğal kauçuğun bozunmaya yatkınlığı, kauçuk endüstrisinde karşılaşılan temel sorunlardan biridir. Ana zincirdeki yüksek doymamışlık, malzemeleri ısıya daha duyarlı hale getirir, çünkü C=C bağındaki p-bağlarını kırmak üzere aktif radikalleri oluşturmak için gerekli olan enerji nispeten düşüktür. Bu, ana zincir kırılması nedeniyle moleküler ağırlığın azalmasına ve mekanik özelliklerde belirgin bir bozulmaya neden olur. Oksidasyon, ortam sıcaklıklarında oldukça yavaş gerçekleşir; ancak artan sıcaklıklar ile çok daha hızlıdır. Kauçuk moleküllerinin kimyasal değişimlerini ve oksidatif bozunma kaynaklı aldehit, keton, alkol ve eter grupları gibi degradasyon ürünlerinin varlığını analiz etmek için FTIR spektroskopisi kullanılabilir [17, 33, 34]. Oksidasyon işleminin hızı, kauçuk vulkanizatların ömrünü uzatmak için kullanılabilen antioksidanların eklenmesiyle engellenir veya geciktirilir. Genel olarak antioksidanlar, kararlı uç gruplar oluşturmak için peroksitlerle veya oksidatif bozunma işlemini başlatan diğer serbest radikallerle reaksiyona girebilir.

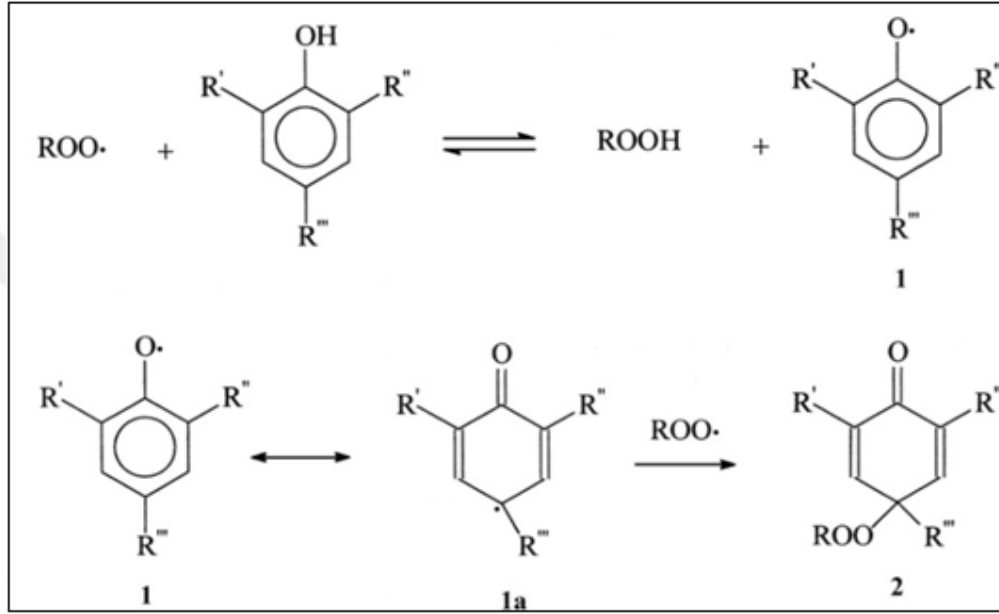
1.4.2. Antioksidan mekanizmaları

Ticari olarak kullanılan antioksidanlar fenolik antioksidanlar, aromatik amin esaslı antioksidanlar ve hidroperoksit tutucu antioksidanlar olmak üzere üç ana kategoriye ayrılabilir. Antioksidanların performansı aynı zamanda kimyasal reaktivitesi, hızı, polimerlerin yüzeyine göçü ve uçuculuğu ile ilgilidir.

1.4.2.1. Fenolik antioksidanlar

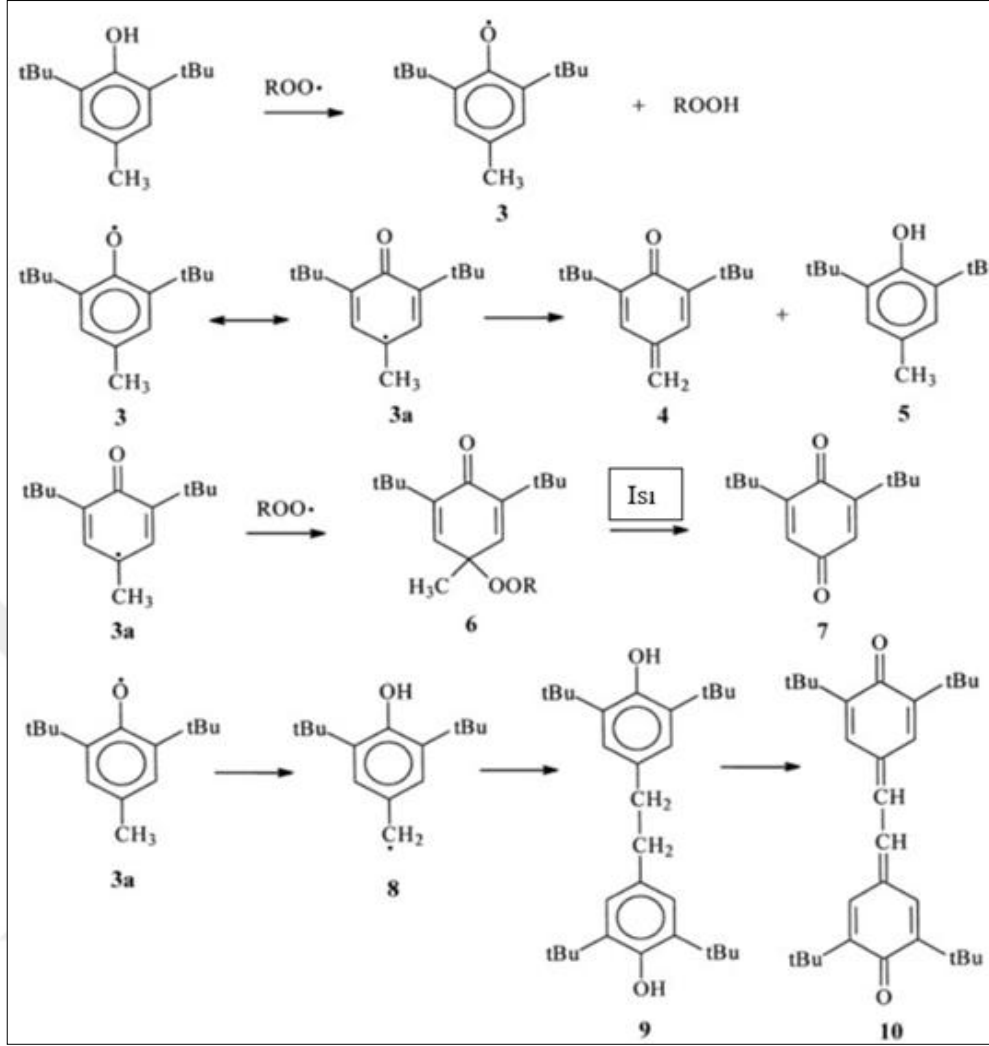
Zincir sonlandırıcı olarak işlev gören fenolik antioksidanlar genel olarak leke bırakmazlar ve renk değiştirmediklerinden açık renkli kauçuk ürünlerin üretiminde

tercih edilirler. Alkilperoksi radikalleri (ROO•) öncelikle fenolikler antioksidanların yapısında bulunan reaktif hidrojene saldırır. Elde edilen fenoksi radikali 1, elektron değişimi ile kararlı hale gelir ve rezonans yapıları 1 ve 1a ile gösterilir. Alkilperoksi radikalinin 1a ile reaksiyonu, kararlı 2 türünü üretir [35]. Fenolik antioksidan tarafından zincir sonlandırma sürecini göstermek için yaygın olarak kullanılan basitleştirilmiş bir mekanizma, Şekil 1.39'da gösterilmiştir [35].



Şekil 1.39. Fenolik antioksidanların koruma mekanizması [35]

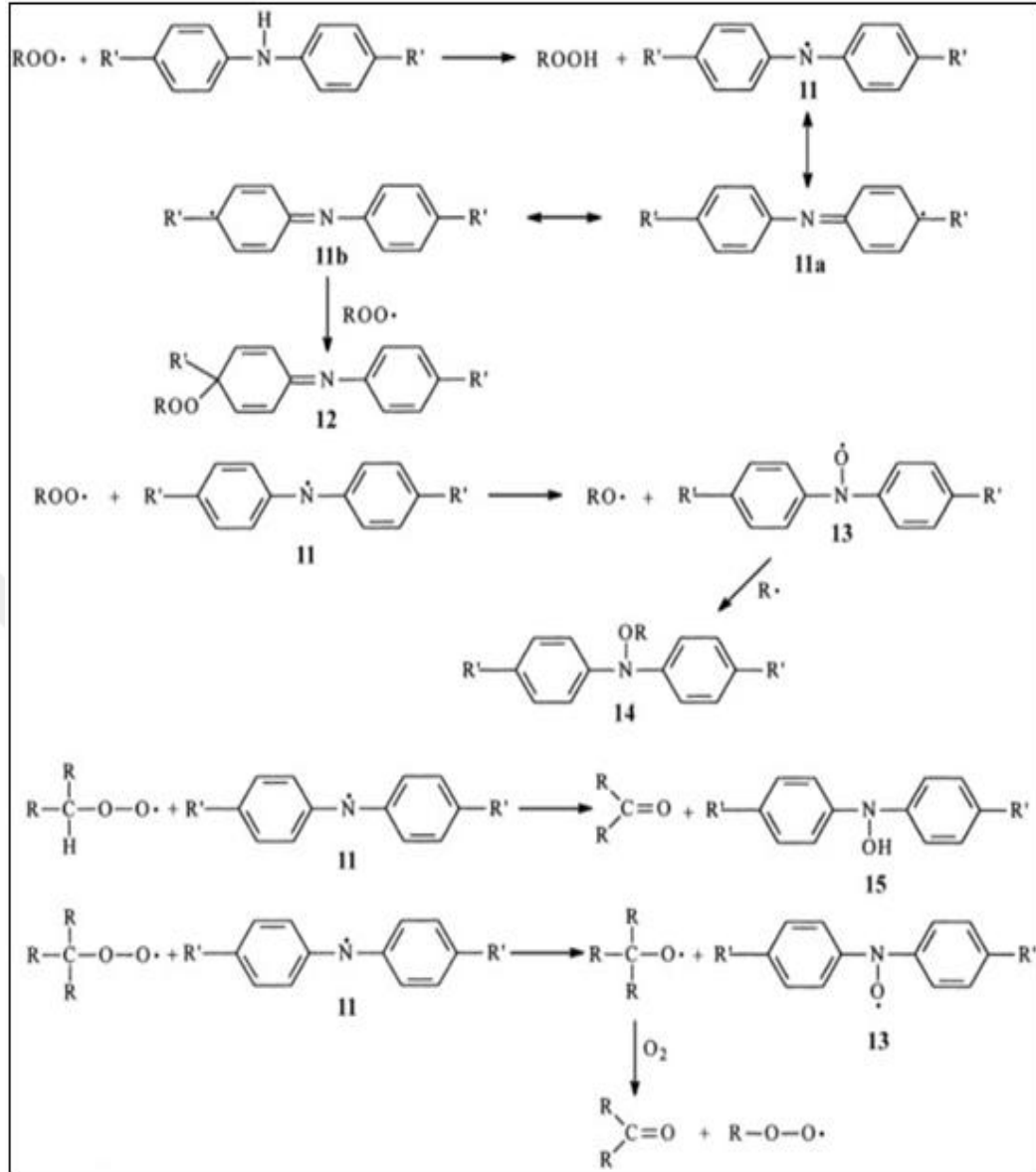
Alkilperoksi radikali, fenolik antioksidanlarda bulunan reaktif hidrojene saldırarak, karbon merkezli radikalle yerdeğiştirmesi yoluyla kararlı fenoksi radikali 3'ü verir. 3 ve 3a arasındaki meydana gelen bimoleküler reaksiyon sonucu 4 ve 5 nolu türler oluşur. 3a'nın termal olarak ayrışan alkilperoksi radikali formları 6 ile reaksiyonu kinon yapısındaki 7 ürününü oluşturur. Fenoksi radikali 3a, aynı zamanda 9 ve 10 nolu reaksiyon ürününü verir. Şekil 1.40'da örnek olarak 2,6-di-t-bütilhidroksitolüen (BHT) kullanılarak gerçekleşen koruma reaksiyonunun mekanizması verilmiştir [35,36].



Şekil 1.40. 2,6-di-t-bütilhidroksitolüen (BHT) kullanılarak gerçekleştirilen koruma mekanizması [35]

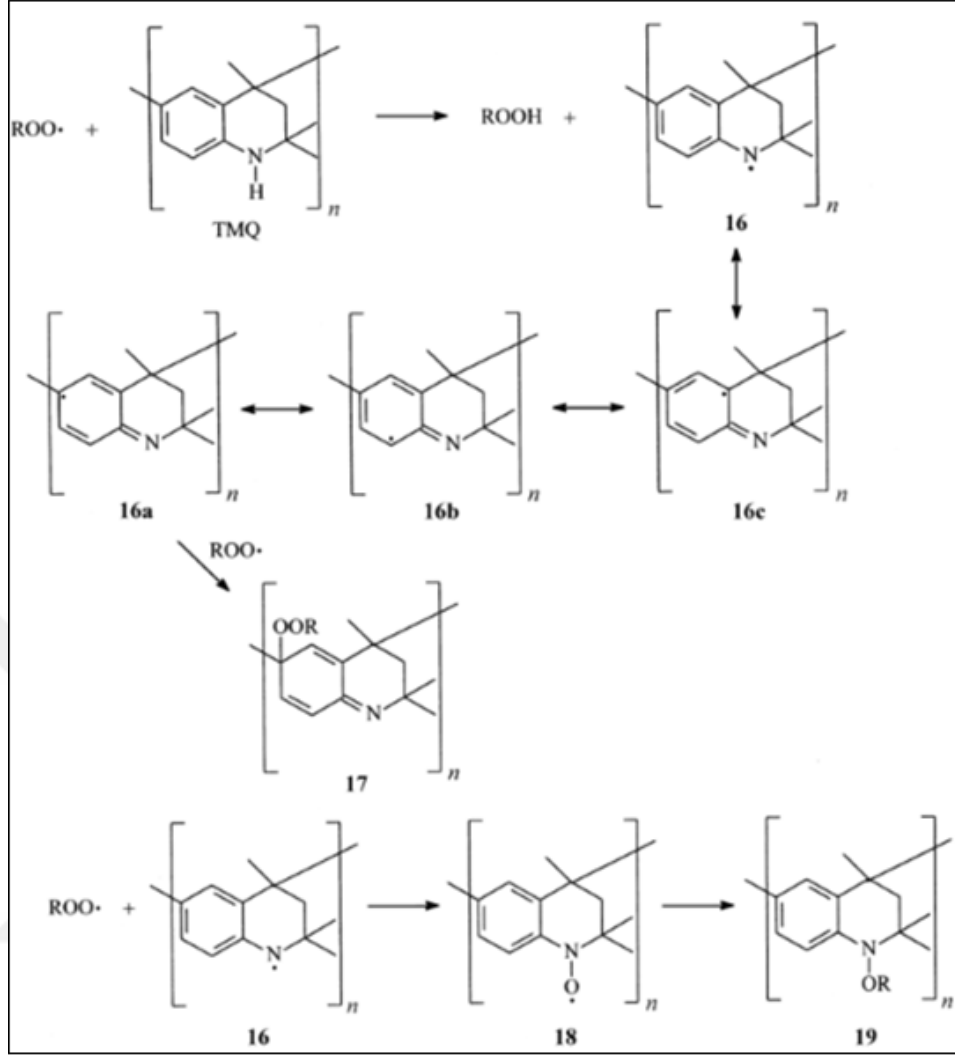
1.4.2.2. Aromatik amin antioksidanları

Amin esaslı antioksidanların çoğu renk verir ve açık renkli kauçuk ürünlerde kullanımları sınırlıdır. İkincil aromatik aminler tarafından zincir sonlandırmanın mekanizması, örnek olarak N,NV-dialkil difenil aminler üzerinden Şekil 1.40'da gösterilmiştir [35,36]. Elde edilen amin yapıları radikal rezonans yapıları 11, 11a ve 11b ile gösterildiği gibi elektron yerdeğiştirmesi ile kararlı hale gelir. Alkil peroksi radikalının 11b ile reaksiyonu, radikalik olmayan 12 nolu türü üretir. 11'in birincil alkilperoksi radikalleri ile reaksiyonu, serbest alkil radikalini yakalama ve kararlı bir ürün olan alkoksamin 14'ü üretebilen kararlı bir nitroksil radikaline (13) yol açar. Radikalın (11) ikincil ve tersiyer alkilperoksi radikalleri ile reaksiyonları, sırasıyla hidroksilamin (15) ve nitroksi (13) radikallerini üretir [35,36,37].



Şekil 1.41. N, NV-dialkildifenil aminlerin zincir sonlandırma mekanizması [35]

Yaygın olarak kullanılan bir başka ikincil amin 1,2-dihidro 2,2,4-trimetilkinolindir (TMQ). Rezonans yapıları ve dönüşüm ürünleri Şekil 1.41'de gösterilmiştir. Alkilperoksi radikalleri TMQ'dan reaktif hidrojenini alır ve elde edilen aminil radikali (16), elektron yer değiştirmesi (delokalizasyon) yoluyla kararlı hale gelir. Rezonans yapıları 16a, 16b ve 16c ile gösterilir. Bununla birlikte, dönüşmüş olan radikal ve radikal olmayan ürün 17'ye yol açan, alkilperoksi radikallerini yakalayabilir. Aminil radikali (16) ayrıca, nitroksi (18) radikalini oluşturmak üzere alkilperoksi radikallerini yakalar ve bu da alkoksiamin 19'u oluşturmak üzere alkil radikallerini yakalar [35].



Şekil 1.42. Rezonans yapıları ve TMQ'nun transformasyon ürünleri ile gösterilen antioksidasyon mekanizması [35]

1.4.3. Yaşlanmanın karakterizasyonunda kullanılan yöntemler

Vulkanizatın oksidasyona karşı direnci genellikle gerilme mukavemeti, kopmada uzama, sertlik, modül gibi çeşitli fiziksel ve mekanik özelliklerinde yaşlanma ile meydana gelen değişim ile ölçülür. Oksijen ile yaşlanması sonucu çoğunlukla çapraz bağ yoğunluğu artan kauçuk tipleri (BR, SBR, NBR gibi bütadien esaslı kauçuklar), için hızlandırılmış testler, nihai uzamada ve gerilme modülünde azalma ayrıca sertlikte artışlara yol açar. Doğal kauçukta ise yaşlanma genellikle çapraz bağların parçalanması mekanizması ile yürür.

Diferansiyel taramalı kolorimetri (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) gibi termoanalitik teknikler kauçuklarda oksidatif yaşlanmanın takibinde yaygın olarak

kullanılmaktadır. Kauçukların oksidatif kararlılığı ve çeşitli antioksidanların etkinliği, oksidasyon sırasında ısı değişimi (oksidasyon ekzotermi), oksidasyonun aktivasyon enerjisi, izotermal indüksiyon zamanı, oksidasyonun başlangıç sıcaklığı ve oksidasyon pik sıcaklığına bağlı olarak DSC ile değerlendirilebilir. C-nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi, Elektron spin rezonans spektroskopisi, Piroliz gaz kromatografisi- kütle spektrometresi (Piroliz GC-MS) ve Piroliz-Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi, X-ışını difraksiyonu (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM), vulkanizat üzerinden oksidasyonu incelemek için kullanılacak tekniklerdir [17]. Kauçuk moleküllerinin kimyasal değişimlerini ve oksidatif bozunma kaynaklı aldehit, keton, alkol ve eter grupları gibi degradasyon ürünlerinin varlığını analiz etmek için FTIR spektroskopisi kullanılabilir. Ayrıca TSSR cihazıyla ölçülen izotermal olmayan gerilme-durulma davranışı ve çapraz bağ yoğunluğu da oksidasyonun seyri hakkında fikir verir.

1.5. Kına

Sıcak ve kuru iklimlerde yetiştirilen bir bitki olan kına, Lythraceae ailesinin bir üyesidir. Kınanın ait olduğu bitki ailesinin kökeni Tablo 1.8’de verilmiştir [38]. Bitkinin kurutulmuş yaprakları, lawsone (2-hidroksi-1,4-naftokinon; CAS 83-72-7; HNQ) adı verilen pigmenti üretmek için toz haline getirilir ve yaprakları %1,85–1,87 oranında lawsone içerir. Saf kına yeşil-gri renklidir; nemlendiğinde turuncuya dönüşme eğilimindedir [39]. Kına yaprakları 1,5 ile 5 santimetre yüksekliğinde ve 0,5 ile 2 santimetre genişliğindedir ve gövdede birbiri ile karşıt olarak büyümektedir [40]. Şekil 1.42’de kına yaprağı öğütülmeden önce ve sonra olmak üzere gösterilmektedir [41].

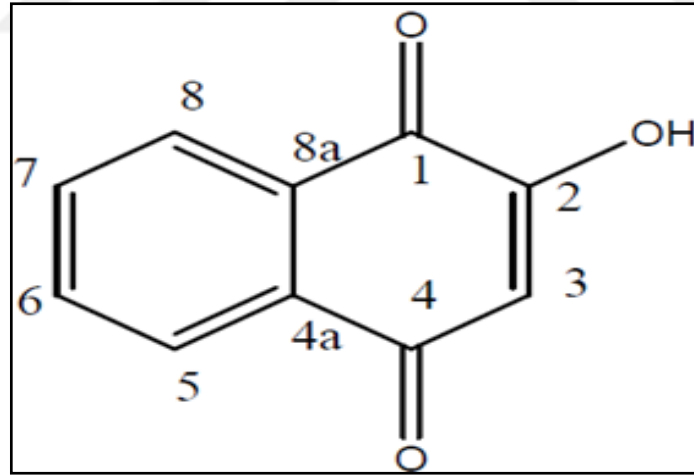


Şekil 1.43. Öğütülmeden sonra kına yaprakları (I) ve Kına yaprağı (II)

Lawsone, gallik asit, beyaz reçine, tanen ve ksantanlar ile birlikte kına yapraklarının aktif maddesidir [41]. Bileşiminin en büyük kısmını lawsone veya hennotanico asit olarak bilinen kırmızı-turuncu pigment oluşturur [42]. Lawsone'un kimyasal yapısı Şekil 1.43'de verilmiştir. Kapalı formülü $C_{10}H_6O_3$ 'tür ve molekül ağırlığı 174,16'dır [41,43].

Tablo 1.8. Kınanın kökeni [38]

Alem	Plantae
Şube	Magnoliophyta
Sınıf	Magnoliopsida
Takım	Myrtales
Aile	Lythraceae
Cins	Lawsonia
Tür	<i>L. inermis</i>



Şekil 1.44. Lawsone'un (2-hidroksi-1,4- naftokinon) kimyasal yapısı [44]

1.5.2. Kınanın kullanıldığı alanlar

Bangladeş, Hindistan, Pakistan, Mısır, Yemen, İran ve Afganistan'da en çok yetişen doğal boya kınası, çalı veya küçük bir bitkidir ve bu bitkinin toz yaprakları (sulu hamur halinde) genellikle cilt, el, kıl ve sakalları boyamak için bir çeşit kozmetik olarak kullanılır [45]. Ayrıca saç boyası, tekstil boyası, dövme, Güneş'ten korunma

losyonları, şampuan, dermatolojik losyonlar, korozyon önleme, antifungal, eczacılıkta kullanılır [45,46,47,48].



Şekil 1.45. Kınanın kullanım alanı ile ilgili bazı fotoğraflar [46,47,48]

2. LİTERATÜR TARAMASI

Kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ve etkili sonuçlar veren sentetik antioksidanların çevreye zararı sebebiyle, bu kimyasalların yerini alabilecek doğal antioksidanlar hakkında literatürde birçok çalışma mevcuttur. Karışım hazırlama esnasında, direkt olarak kauçuk hamuruna katılabilen ve doğadan elde edilen bitki ekstraktları ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Shuhaimi ve arkadaşları, TMQ içeren hamurlar ile palmiye ağacı yaprağı (NA) içeren doğal kauçuk (NR) matrisli hamurları, farklı pişirme sistemleri seçerek TMQ ve NA'nın antioksidan özelliklerini ve vulkanizasyon sisteminin bu özelliklere etkisini kıyaslamışlardır [49]. NR vulkanizasyonunda; etkin vulkanizasyon (EV), yarı etkin vulkanizasyon (SEV) ve konvansiyonel vulkanizasyon (CV) sistemleri ile pişirme yapılmış ve yaşlanma direncini değerlendirme amacıyla, kopma ve yırtılma dayanımı değerleri ölçülmüştür. Testler yaşlanma öncesinde ve sonrasında tekrarlanmıştır. SEV ve EV pişirici sistemleri ile vulkanize edilmiş alternatif doğal antioksidan varlığındaki doğal kauçuk vulkanizatları, antioksidan olarak TMQ içeren vulkanizatlar ile karşılaştırıldığında yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikler üzerinde benzer sonuçlar göstermekle birlikte doğal antioksidan içeren karışımların daha iyi sonuçları dikkat çekmiştir. CV pişirme sistemi ile doğal antioksidan varlığında hazırlanan NR karışımları ve TMQ varlığında hazırlanan karışımlar kıyaslandığında, palmiye ağacı yaprakları içeren karışımın daha zayıf antioksidan özellikler sergilediği gözlemlenmiştir. Bu durum, vulkanizatlardaki farklı çapraz bağ yapıları (mono, di ve polisülfidik) ile ilişkilendirilmiştir. Sonuç olarak, alternatif ve doğal bir antioksidan olan palmiye ağacı yapraklarının TMQ' ya iyi bir alternatif olabileceği ispatlanmıştır.

Komethi ve arkadaşları doğal kauçuk vulkanizatlarında palmiye ağacı (*Elaeis guineensis*) yaprağının yaşlanma geciktirici özelliğini araştırmışlardır [50]. Çalışma kapsamında, doğal bir antioksidan olan palmiye ağacı yaprakları ile trimetil kinolin (TMQ) ve bütillenmiş hidroksi toluen (BHT) ticari antioksidanlarının karşılaştırması

yapılarak yaşlanmaya karşı etkileri incelenmiştir. Antioksidanların yaşlanma direncine etkilerini belirlemek için üç farklı periyotta (4, 7 ve 14 gün boyunca) ve 70°C de yaşlanma işlemi gerçekleştirilmiş ve kopma, yırtılma testleri uygulanmıştır. Test sonuçları incelendiğinde; yaşlanma öncesinde doğal antioksidan olarak kullanılan palmye yaprağı, ticari antioksidanlar olan BHT-TMQ ile karşılaştırıldığında daha düşük kopma dayanımı, çapraz bağlanma yoğunluğu, yapışma mukavemeti, ancak yüksek yırtılma dayanımı göstermektedir. NR'nin, antioksidan olsun veya olmasın, yaşlanması sonucunda kauçuk yapısında bozunma ve bundan kaynaklı kopma ve yırtılma değerlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Kısa dönem yaşlanma sonrasında, tüm vulkanizatların mekanik özellikleri yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. Sonuç olarak; fenolik yapıdaki palmye ağacı yapraklarının, kauçuk hamurunda doğal, alternatif ve yaşlanma geciktirici özelliklere sahip olduğu ispatlanmıştır. Abad ve arkadaşları radyasyon vulkanizasyonlu doğal kauçuk latexinde (RVNRL) bazı aminoasitlerin ve tavuk tüyünden elde edilen keratinin antioksidan etkisi üzerine çalışmışlardır [51]. Çalışma sonucunda, bazı aminoasitlerin RVNRL üzerinde antioksidan etkisi gözlenmiştir. Bu aminoasitlerin kombinasyonu, antioksidan özelliklerini artırmıştır. Bu çalışmada ayrıca, tavuk tüyünün potansiyel antioksidan özelliği incelenmiş ve keratinin farklı yöntemlerle ekstraksiyonunun yaşlanma mekanizması üzerinde etkilerinin de farklı olduğu görülmüştür. Khalaf ve arkadaşları bitki ve hayvanlarda bulunan yüksek molekül ağırlıklı, lineer bir aminopolisakkarit olan kitosan türevli maddelerin farklı kauçuk karışımlarındaki antioksidan etkisini incelemişlerdir [52]. Hazırlanan NR ve NBR karışımlarında, ticari antioksidanlar (PBN ve IPPD) ve farklı miktarlardaki kitosan türevleri kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler, ısıl oksidatif yaşlanmaya maruz bırakılmış ve reolojik-mekanik özelliklerdeki değişim takip edilmiştir. İncelenen testler sonucunda, kitosan türevli antioksidanların NR ve NBR vulkanizatlarının yaşlanmasını önleyici özellikleri sebebiyle, ticari antioksidanlar olan PBN ve IPPD'ye iyi bir alternatif olabileceği gözlemlenmiştir. Kmiotek ve arkadaşları propolisin peroksit ile vulkanize edilmiş doğal kauçuk içerisinde; oksijen, ozon ve mikroorganizmalar varlığında dayanımını araştırmışlardır [53]. Kauçuk hamuruna 10 phr dolgu maddesine karşılık 1 phr propolis eklenerek testler gerçekleştirilmiştir. Karışım hazırlama esnasında, silika veya karbon siyahı dolgusu içeren doğal kauçuk hamuru ile propolisin uyumlu şekilde karıştığı gözlenmiştir.

Uygulanan testler sonucunda, NR matrisli karışımın yaşlanmasında propolisin direnç sağladığı dikkat çekmiştir. Ayrıca, propolisin antibakteriyel ve antifungal etkisi de gözlemlenmiştir. Ivan ve arkadaşları bazı doymuş ve doymamış kauçuk türlerinde, doğal antioksidan olan Vitamin A (β -carotene) ve Vitamin E (α -tocopherol) antioksidanlarını kullanmış ve sentetik bir antioksidan olan BHT (2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol) ile karşılaştırmıştır [54]. Çalışmadaki antioksidan özellik ve dayanım kinetiği, kızılötesi spektroskopisi ve kemilüminesans teknikleri kullanılarak takip edilmiştir. Antioksidan olarak kullanılan her iki vitamin ve bunların karışımları, elastomerler üzerinde iyi yaşlanma direnci etkisi oluşturmuştur. Pimolsiriphol ve arkadaşları NR vulkanizatlarında antioksidan kullanımının ve farklı pişirme sistemlerinin ısı yaşlanma dayanımı ve dinamik özelliklerine etkisini incelemiştir [55]. Çalışmada, doğal kauçuk karışımlarının ısı bozunma davranışları incelenmiş ve bu amaçla çaprazbağ yoğunluğu, kopma ve dinamik-mekanik özelliklerdeki değişimlerle ilişkilendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, doğal kauçuk vulkanizatlarının ısı yaşlanma özelliklerinin, ısı oksidatif yaşlanma sırasında çapraz bağ yoğunluğuna büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermektedir. Yaşlanma sıcaklığının artmasıyla kopma dayanımı, CV ve EV sistemleri ile pişirilmiş numuneler için 100°C'den daha yüksek sıcaklıklarda keskin düşüş göstermiştir. CV sistemi ile pişirilmiş vulkanizatların kopma dayanımlarındaki keskin düşüş, çok yüksek çapraz bağ yoğunluğu ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, amin bazlı antioksidan olan 6-PPD'nin eklenmesi, yaşlanma özelliklerini iyileştirmiştir. Sonuç olarak doğal kauçuk vulkanizatlarının yaşlanma özelliklerinin, değişen çaprazbağ yoğunluğuna güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür.

Vennemann ve arkadaşları farklı pişirme sistemlerinde (CV, SEV, EV) hazırlanan NR vulkanizatlarının, çapraz bağ yoğunluğu ve ağ yapısını sıcaklık taramalı stres gevşeme ölçüm cihazı (TSSR) ile belirlemiştir [56]. Bu çalışmada, kükürt ve hızlandırıcı oranının TSSR ölçümlerinden çıkarılan gevşeme spektrumu üzerinde güçlü bir etkisi olduğu bulunmuştur. Polisülfidik çapraz bağların 120°C'de gevşeme spektrumundaki pikinin, çapraz bağların bölünmesi ile ilgili olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca polisülfidik çapraz bağların yüzdesi ile kükürt/hızlandırıcı oranı arasındaki doğrusal bir ilişki olduğunu varsaymışlardır. Çapraz bağların türleri ve birim hacimdeki çapraz bağ sayısı, kauçukların özelliklerindeki anahtar parametre

olduğu düşünölmüştür. Çalışmanın yöntemi, mekanik stres gevşetme ölçümleri ve kauçuk elastikiyeti teorisine dayanmıştır. Geleneksel izotermal testlerin aksine, TSSR ölçümleri sırasında sıcaklık sabit tutulmamakta, fakat sabit bir ısıtma hızı ile doğrusal olarak artmaktadır. Stres gevşeme davranışından ayrı olarak TSSR testleri, lastik elastik özellikleri ve çapraz bağlanma yoğunluğu hakkında ek bilgiler ortaya koymuştur. Kauçuk elastikiyet teorisine göre, gerilme oranı sabit tutulduğunda, mekanik stres ideal bir kauçuk ağı durumunda mutlak sıcaklık ve çapraz bağlanma yoğunluğu ile orantılı olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, son zamanlarda bildirildiği gibi, numunenin çapraz bağlanma yoğunluğunu harici stres artışından hesaplamak mümkün olurken, sıcaklık belirli sınırlar içinde değişmiştir. Sonuç olarak; kükürt ile pişirilmiş vulkanizatlardan elde edilen gevşeme spektrumunun, pişirme sistemine güçlü bir şekilde bağlı olduğu görölmüştür. Kükürt ve hızlandırıcı oranı ile polisulfidik çapraz bağların miktarı arasında doğrusal bir ilişki bulunmuştur.

Bu tez çalışması kapsamında, doğal kauçuk karışımlarında kullanılmak üzere doğal ve alternatif antioksidan olarak kınanın (*Lawsonia inermis*) kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatürde, metallerde korozyon inhibitörü olarak kınanın kullanıldığı çalışmalar, bu tezin konusunu oluşturmada yönlendirici olmuştur. Söz konusu çalışmalardan bazıları seçilerek aşağıda özetlenmiştir.

Al-Sehaibani asidik ve alkali ortamdaki çelik ve alüminyum korozyondan korumak için kına yaprakları tozunu kullanmıştır [57]. Yapılan ağırlık kaybı testi sonuçları ile kınanın inhibisyon görevi ispatlanmış olup inhibisyon prosesini sağlayan temel bileşenlerin kına özündeki gallik asid, lawsone ve dextrose olduğu düşünölmüştür. Bu aktif bileşenler, kuru yaprak tozunun ağırlıkça %18' ini oluşturmaktadır. Ostovari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, asidik ortamdaki yumuşak çeliğe kına ekstraktının korozyon inhibisyonu olarak etkisi değerlendirilmiştir [58]. Kınanın temel bileşenleri olan lawsone, gallik asit ve tannik asitin yumuşak çelikteki inhibisyon etkisi, elektrokimyasal teknikler ve yüzey analizleri ile incelenmiştir. 1,2 g/l oranındaki kınanın en yüksek inhibisyon düzeyine ulaştığı (%92,06) gözlemlenmiştir. Ayrıca, lawsone'un inhibitör etkisinin diğer bileşenlerden daha fazla olduğu bulunmuştur. Pourriahi ve arkadaşları doğal antioksidan olan kına ve biberiye bitkilerini kullanarak paslanmaz çelikteki korozyon azaltıcı etkilerini incelemişlerdir [59]. Bu bitkilerin %3,5 NaCl çözeltisi içindeki 304L paslanmaz

çeliğin korozyonu üzerindeki inhibitör etkisi, elektrokimyasal teknikler ve yüzey analizi ile araştırılmıştır. Polarizasyon ölçümleri, araştırılan bileşiklerin karma tipte inhibitörler olduğunu ve inhibitör konsantrasyonunun artışı ile inhibisyon veriminde artış olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak %3,5 NaCl çözeltisi içindeki kına ve biberiye özleri, 304L paslanmaz çelik için korozyon engelleyici özellikler sergilemiş, bu nedenle her ikisi de tuzlu çözeltilerdeki paslanmaz çelik için uygun inhibitörler olarak kabul edilmiştir. Ek olarak, bu inhibitörlerin konsantrasyonlarındaki artış, korozif ortamlarda paslanmaz çeliğin daha yüksek bir korozyon direncine yol açmıştır. Yani, inhibitör konsantrasyonu ne kadar yüksekse, korozyon akımı yoğunluğu ve korozyon oranı o kadar düşük olmuştur. Kına ve biberiye özleri %3,5 NaCl çözeltisinde hafif çeliğin korozyonu için karışık tip inhibitörler olarak görev yaptığı anlaşılmıştır. Wan Nik ve arkadaşları deniz suyundaki alüminyum alaşımına kınanın korozyon önleme özelliklerini incelemişlerdir. Karakterizasyon yöntemi olarak ağırlık kaybı çalışması, Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR), Elektrokimyasal Empedans Spektrofotometre (EIS) ve adsorpsiyon izotermi kullanılan bu çalışmada; alüminyum alaşımı üzerinde koruyucu tabaka oluşturan lawsone'un adsorpsiyonu Langmuir adsorpsiyon izotermi ile uyumlu bulunmuştur [60]. Bu çalışma sonucunda kınanın deniz suyundaki alüminyum alaşımları için mükemmel bir doğal koruyucu olduğu görülmüştür.

Dananjaya ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, asidik ortamda Lawsone'un inhibitör olmasından dolayı hafif çeliğin korozyonu üzerine etkisini incelemişlerdir [61]. İnhibitörlerin kullanımı, korozyona karşı korumaiçin en pratik yöntemlerden biri olduğu düşünülerek lawsone, kına (*Lawsonia inermis*) bitkisinin ana aktif maddesi olan 2-hidroksi-1,4-naftokinon ekstrakte edilmiştir. Hafif çelik, asidik ortamda kolaylıkla korozyona uğrayan karbonlu (%0,16-0,25 karbonlu) bir demir alaşımıdır. Korozyon önleyici, korozyon kabiliyetini azaltmak için korozif ortama küçük miktarlarda eklenen bir maddedir. Hafif çelik korozyonunun 1,0 M hidroklorik asit korozyonu incelenmiştir. Lawsone'un 1,0 M HCl ortamındaki hafif çelik için iyi bir korozyon inhibitörü olarak davrandığı bulunmuştur. Engelleyici etki moleküllerin metal yüzey üzerindeki adsorpsiyonu açısından ele alındığında adsorpsiyonun hepsinde Langmuir izotermi bulunmuştur. Sonuç olarak kınanın, 1M HCl

içerisindeki hafif çeliğin korozyonu için etkili bir inhibitör olduğu ve düşük sıcaklıklarda inhibisyon veriminin arttığı bulunmuştur.

Bu tez çalışmasında, kına yapraklarının öğütülmesi sonucu doğrudan elde edilen toz kınanın, doğal kauçuk esaslı kauçuk malzemelerde alternatif bir doğal antioksidan olarak etkinliği değerlendirilmiştir. Değerlendirme, etkin (EV) ve konvansiyonel (CV) vulkanizasyon sistemleri ile pişirilen vulkanizatlar için ayrı ayrı yapılmıştır. Kınanın yaşlanma önlemedeki performansı, kauçuklarda yaygın olarak kullanılan bir antioksidan olan 2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin (TMQ) ile kıyaslanmıştır.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

Hamurun en önemli bileşeni olan ve reçetede 100 phr bulunan kauçuk matris olan doğal kauçuk (SVR20), Elkim Kauçuk firmasından satın alınmıştır. Takviye edici dolgu maddesi karbon karası HAF N660 ve proses yağı olarak Petroyağ firmasından Octopus N821 ticari kodu naftenik yağ kullanılmıştır. Aktardan temin edilen kına doğrudan kullanılmıştır. Çinko oksit, steraik asit aktivatörleri; TMQ, TMTD ve CBS hızlandırıcıları ve kükürt hamur bileşenleri olup kauçuk sektöründe yaygın olarak kullanılan ticari kimyasallardan kullanılmıştır.

3.2. Deneysel Yöntemler

ASTM D2084 standardına uygun olarak Alpha Pioneer marka hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılarak hamurların kodlarına göre reometre eğrileri çekilmiş, bu eğrileri kullanarak hamurların optimum pişme süreleri ve önemli reolojik özellikleri belirlenmiştir.

Reometre eğrisi kullanılarak hesaplama optimum pişmesi süresi ve sıcaklık dikkate alınarak hidrolik preste 160°C'de 15 MPa basınçta vulkanizasyon gerçekleştirilmiştir. Preste 2 mm ve 6 mm kalınlıkta olan vulkanizat plakalar standart kesme bıçakları yardımıyla numuneler özenle hazırlanmıştır. Her hamur kodundan numunelere çekme (ASTM D412), kalıcı deformasyon (ASTM D395), aşınma (ASTM D5963) ve sertlik (ASTM D2240) testleri uygulanmıştır. Ayrıca bazı test sonuçları için her hamur kodundaki vulkanizatlar farklı süreler boyunca 70°C'de hava sirkülasyonlu etüvde ısı yaşlandırmaya (ASTM D573) tabi tutulmuştur. Ayrıca antioksidan tipi ve pişirme sisteminin değerlendirilmesinde malzemenin çapraz bağ yoğunluğu ve durulma davranışlarından sıcaklık taramalı gerilme-durulma (TSSR) testleri yapılmıştır.

3.2.1. Kauçuk karışımı hazırlama

CV ve EV pişirme sistemlerinde referans olarak TMQ içeren hamurlar alınmış, bu hamurlara TMQ yerine farklı oranlarda kına eklenerek yeni hamurlar hazırlanmıştır. CV ve EV pişirici sistemle hazırlanan referans hamurlarında antioksidan olarak TMQ kullanılmıştır. H1, H2 ve H3 karışımlarında farklı miktarlarda antioksidan olarak kına konulmuştur. Kauçuk hamurları hazırlanıp, vulkanizat haline getirilip, testler yapılarak, sonuçlar incelenmiştir. Kauçuk hamurları reçetede miktarlara göre tartılıp, dizilmiştir. Çalışılan hamur formülasyonları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Kauçuk hamur formülasyonları

	CV Ref	CV-H1	CV-H2	CV-H3	EV-Ref	EV-H1	EV-H2	EV-H3
	Bileşim (phr)							
NR (SVR 20)	100	100	100	100	100	100	100	100
C/B (N660)	40	40	40	40	40	40	40	40
Proses yağı	6	6	6	6	6	6	6	6
Kına	-	H1	H2	H3	-	H1	H2	H3
Çinko oksit	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik asit	2	2	2	2	2	2	2	2
TMQ	2	-	-	-	2	-	-	-
CBS	0,5	0,5	0,5	0,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	0,75	0,75	0,75	0,75	2,25	2,25	2,25	2,25
Kükürt	2,5	2,5	2,5	2,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Reçetede bulunan bileşenler uygun oranda tartılarak, kauçuk hamurları önce brüt 2 litre kapasiteli ve 0,7 doldurma hacimli 4 adet tanjantsal rotor tipine sahip olan dâhili bir karıştırıcı olan Met-Gür marka banbury ile hazırlanmıştır. Hamurların hazırlandığı banbury Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Tanjential rotora sahip 2 litre hacimli hamurların hazırlandığı banbury

Kauçuk hamurundaki her bir bileşen etkin karışabilsin diye teker teker eklenmiştir. Dahili karıştırıcıya (banbury) öncelikle doğal kauçuk verilmiştir ve doğal kauçuk 2 dakika boyunca mastikasyon işlemine uğramıştır. Kauçuk endüstrisindeki en önemli operasyonlardan biri, karbon siyahının kauçuk matrikse karışmasıdır. Bunun için hemen ardından karbon siyahı ve yağ aynı anda eklenerek 1 dakika boyunca karıştırılmıştır. Sırasına göre aktivatörler ve hızlandırıcılar 30'ar saniye karıştırılarak eklenmiştir. Son olarak kükürt eklenerek 1 dakika boyunca banburyde karışım hazırlanmıştır. Dahili karıştırıcı tanjential rotor şekline sahiptir ve karışım bittiğinde alt kapak açılarak hamur alınır. Sonra ise iki silindri bir laboratuvar mili kullanılarak hazırlanmıştır. Hamur hemen açık mile götürülerek 6 mm de 2 tur milden geçirilir, daha sonra 4 mm ye ayarlanır ve milden 2 tur geçirilir. En son 2 mm ye ayarlanır ve milden 2 tur geçirilir. 2 mm et kalınlığında homojen bir hamur elde edilmiştir. Milden alınır ve hamur dinlendirilir.

3.2.2. Reolojik karakterizasyon

Kauçukların vulkanizasyon özellikleri genelde bir reometre kullanılarak izlenir. Şekil 3.2'de görülen markası Alpha olan MDR 2000 döner kalıp reometresi (Moving die reometer, MDR) her bir karışım için ASTM D2084 standardına uygun olarak 160°C de 10 dakika vulkanize edilmiştir. ts2, t90, ML, MH, pişme genliği (CE), pişme hız

indisi (CRI) özellikleri ölçülmüştür. Her karışım da üçer numune test edilerek, üç testin ortalaması alınmıştır. Ayrıca Reometre eğrisinin tork değerinin en yüksek olduğu MH değeri (platoya ulaştığı) yerde %100 çapraz bağladığı zamanı bulabilmek için Digit programından t100 değeri hesaplanarak, hesaplanan bu değere göre kalıptaki pişme süresi bulunur.



Şekil 3.2. Alpha marka Reometre Cihazı

Alpha MDR 2000 (Moving die reometer, MDR) döner kalıp reometresinden çıkan çapraz bağlanmış (vulkanize olmuş) numuneler kesilir. Şekil 3.3'te görülen suda yoğunluk ölçen yoğunluk cihazında her bir vulkanizatın yoğunluğu g/cm^3 cinsinden ölçülür. Ölçülen bu yoğunluk değeri, kalıba konulacak vulkanize edilecek olan kauçuk hamurunun kütlesini bulmak için; yoğunluk kütlenin hacme oranıdır mantığıyla, kalıbın hacmi hesaplanır ve yoğunluk ile çarpılarak belirlenir. ISO 1183-1 standartına uygun olarak test yapılmıştır.



Şekil 3.3. Yoğunluk Cihazı

3.2.3. Vulkanizasyon işlemi

Her bir hamur kodu için ayrı ayrı suda yoğunluk hesaplandıktan sonra, kullanılacak kalıbın hacmi hesaplanır ve hamurun yoğunluğu ile hamurun konulacağı kalıbın hacmi çarpılarak hidrolik pres kalıbına konulacak numunenin kaç gram konulacağı hesaplanır. Her bir hamur için terazi kullanılarak uygun miktarda kesilir ve üzerine hamurun ismi yazılarak gruplandırılır. Alpha Mdr 2000 cihazında 160°C’de 10 dk vulkanize edilen test numunelerinin eğrisi Digit programı kullanılarak MH değerine geldiği zaman hesaplanır ve bu hesaplanan süreye göre uygun kütlede kesilen her hamur kalıba yerleştirilerek hidrolik preste 160 °C’de vulkanize edilir. Hidrolik presin basıncı 15 MPa’dır ve üst çene hareketli alt çene sabittir. Pres Şekil 3.4’te gösterilmiştir.

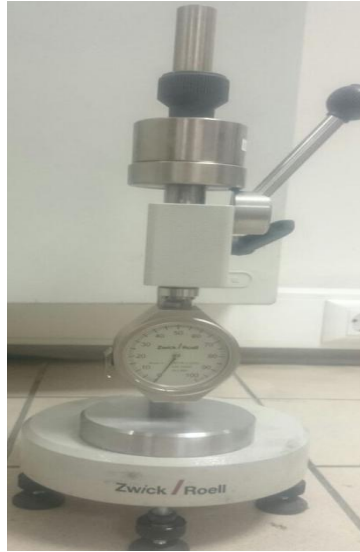


Şekil 3.4. Hidrolik Pres

3.2.4. Fiziksel ve mekanik karakterizasyon

3.2.4.1. Sertlik

Küt uçlu iğneye sahip sertlik cihazı, 6 mm et kalınlığındaki vulkanizata uygulandığında vulkanizatın deformasyona gösterdiği direnç ölçülerek hesaplandığı bilinir. İğneye uygulanan kuvvet bir yay yardımı ile olmaktadır. Manuel olduğu için iğne vulkanizata temas ettikten sonra 3 saniye beklenir ve ölçüm not edilir. Her numune için 5 farklı yerden ölçüm alınarak bu beş ölçümün ortalaması yazılır. Oda sıcaklığında ASTM D2240 standardına göre Shore A sertlik skalasında ölçüm yapılmıştır. Şekil 3.5'te gösterilen Shore A sertlik testi cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Shore A ile ölçen sertlik cihazı

3.2.4.2. Kalıcı deformasyon

Kalıcı deformasyon ölçümü için 6 mm et kalınlığındaki numuneler 15 mm çapında kesilir. Her bir karışım için 5'er numune kesilir. Numunelerin kalıcı deformasyonunu hesaplayabilmek için numunenin et kalınlığı ölçümleri komparatör yardımıyla ile ölçülür. Numuneler iki plaka arasında bulunan numune boyunun %25 az yüksekliğine sahip demir plaka seviyesinde sıkıştırma uygulanır. Laboratuvar koşullarında (23°C'de) 22 saat test yapılır. Ayrıca 70°C 'ye ayarlanmış etüvde 70 saat bekletilerek ısı yaşlandırılarak sıkıştırılır. Testlerin bitinde kalıptan çıkarılan numuneler yarım saat bekletilir ve numunelerin kalınlıkları tekrar ölçülür. Daha sonra formülde yerine konularak kalıcı deformasyon hesaplanmıştır. ASTM D395 standardına göre test uygulanmıştır. Şekil 3.6'da gösterilen test cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Kalıcı Deformasyon Düzeneği

3.2.4.3. Çekme – kopma testi

Çekme kopma testi için papyon numunelerini uygun ebatlarda kesme bıçağıyla kesilmiş daha sonra et kalınlıkları komparatör yardımıyla ölçülmüştür. Laboratuvar sıcaklığında yapılan testte Şekil 3.7'de görülen İnstron marka test cihazı kullanılmış ve 500 mm/dk çekme hızı ASTM D412 standardına uygun olarak test edilmiştir. İnstron marka çekme cihazındaki paket test programı sayesinde karışımların kopma dayanımı, uzama ve %100 modül değerleri hesaplanmıştır. Her bir karışımdan 8 numune test edilmiş ve birbirine yakın 5 sonucun ortalamaları test sonucu olarak kaydedilmiştir.



Şekil 3.7. İnstron marka çekme cihazı

3.2.4.4. Aşınma testi

Oda sıcaklığında bulunan Devotrans marka aşınma cihazı aşınma testi yapabilmek için 6 mm et kalınlığındaki numuneler 15 mm çapında kesildi ve ASTM D5963 method B (dönerek aşındırma) standardına göre 40 metre yol alarak 42 devir numune test edilmiştir. Her karışım için 5'er numuneden test yapılmıştır. Numunelerin ilk ağırlığı ile test yapıldıktan sonraki ağırlığı ölçüldü. Method B formülünde yerine konularak mm^3 cinsinden hesaplanmıştır. Çalışmada kullanılan cihaz Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Aşınma test cihazı

3.2.5. Isıl yaşlandırma

Numunelerin uygun süre ve sıcaklıkta ısıl yaşlandırılmasında kullanılan etüv Şekil 3.9'da görülmektedir. ASTM D 573 ısıl yaşlandırma standardına göre numuneler yaşlandırılmıştır. ASTM D 412 Standardına göre 2 mm et kalınlığına sahip uygun şekilde kesilen papyon numuneler 70°C'de 70 saat, 1 hafta, 2 hafta yaşlandırılmıştır ve çekme testi yapılmıştır. Ayrıca 6 mm et kalınlığına, 13 mm çapına sahip numuneler 70°C'de 70 saatte yaşlandırılarak sertlik ve kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır.



Şekil 3.9. Yaşlandırma testi için kullanılan etüv

3.2.6. Sıcaklık taramalı gerilme testi

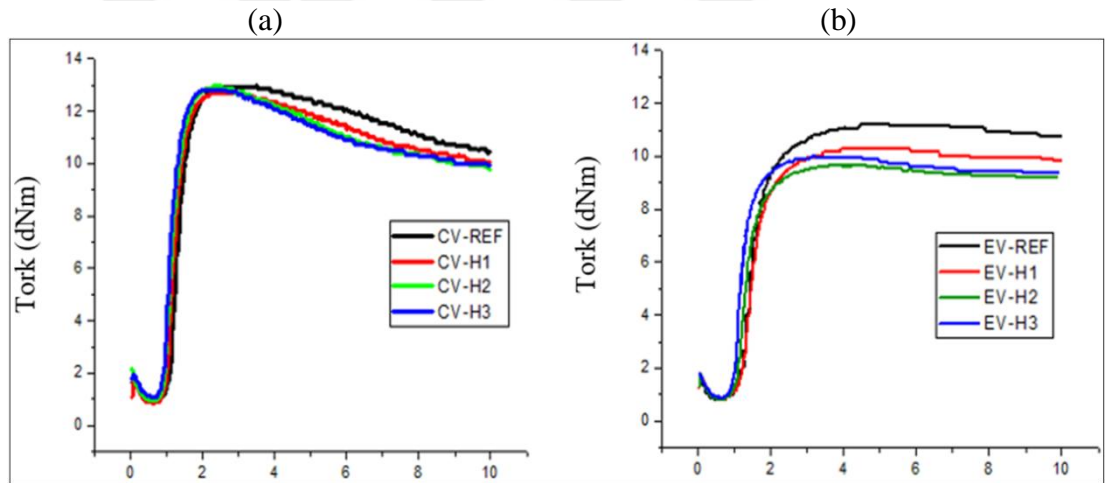
CV ve EV pişirici sistem ile hazırlanan referans hamurlarında antioksidan olarak TMQ ve farklı miktarlarda antioksidan olarak kına konulmuş kauçuk vulkanizat numuneleri TSSR testi için uygun ölçülerde kesme bıçağı ile kesilerek teste yerleştirilir. Sıcaklık tarama stres gevşetme (TSSR) kauçuk ağların çapraz bağlanma yoğunluğunu belirlemek ve ayrıca çapraz bağların kimyasal yapısı hakkında bilgi elde etmek kullanılmıştır. Geleneksel izotermal testlerin aksine, TSSR ölçümleri sırasında sıcaklık sabit tutulmamakta, daha sonra sabit bir ısıtma hızı ile doğrusal olarak artmaktadır. Stres gevşeme davranışından ayrı olarak, TSSR testleri, kauçuk elastik özellikleri ve çapraz bağlanma yoğunluğu hakkında ek bilgiler ortaya koyduğundan test sonuçları grafiğe aktarılmış ve uygun hesaplamalarla sonuçlar yorumlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kınanın doğal kauçukta yaşlanma önleyici olarak performansı, CV ve EV pişirme sistemleri için TMQ içeren referans hamurlar ile çok yönlü kıyaslanmıştır. Hamurların reolojik özellikleri ve pişme karakteristikleri, fiziksel ve mekanik özellikleri, gerilim-gevşeme özellikleri yaşlanma öncesi ve sonrası incelenmiştir.

4.1. Reolojik Özellikler

Tüm karışımların reometre eğrileri Şekil 4.1’de, önemli reolojik özellikleri ise Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Hamurların reometre eğrileri (a) CV kodlu hamurlar, (b) EV kodlu hamurlar

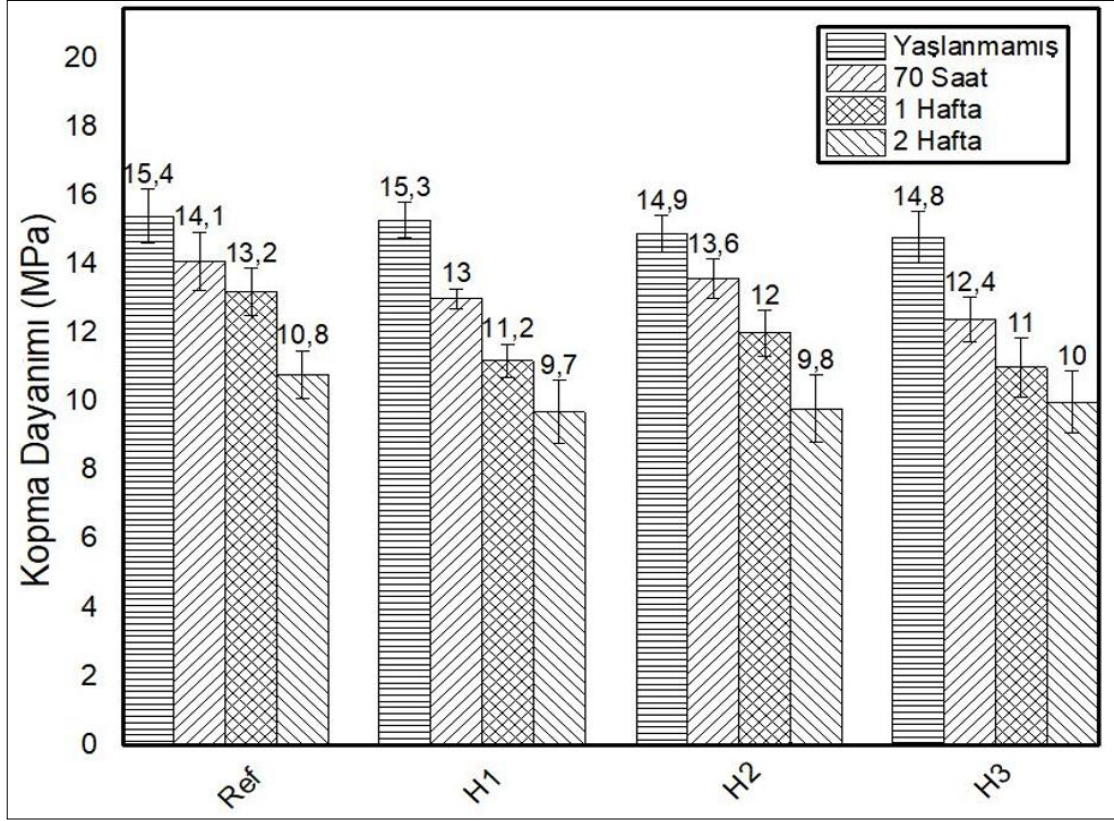
Tablo 4.1. Hamurların önemli reolojik özellikleri

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

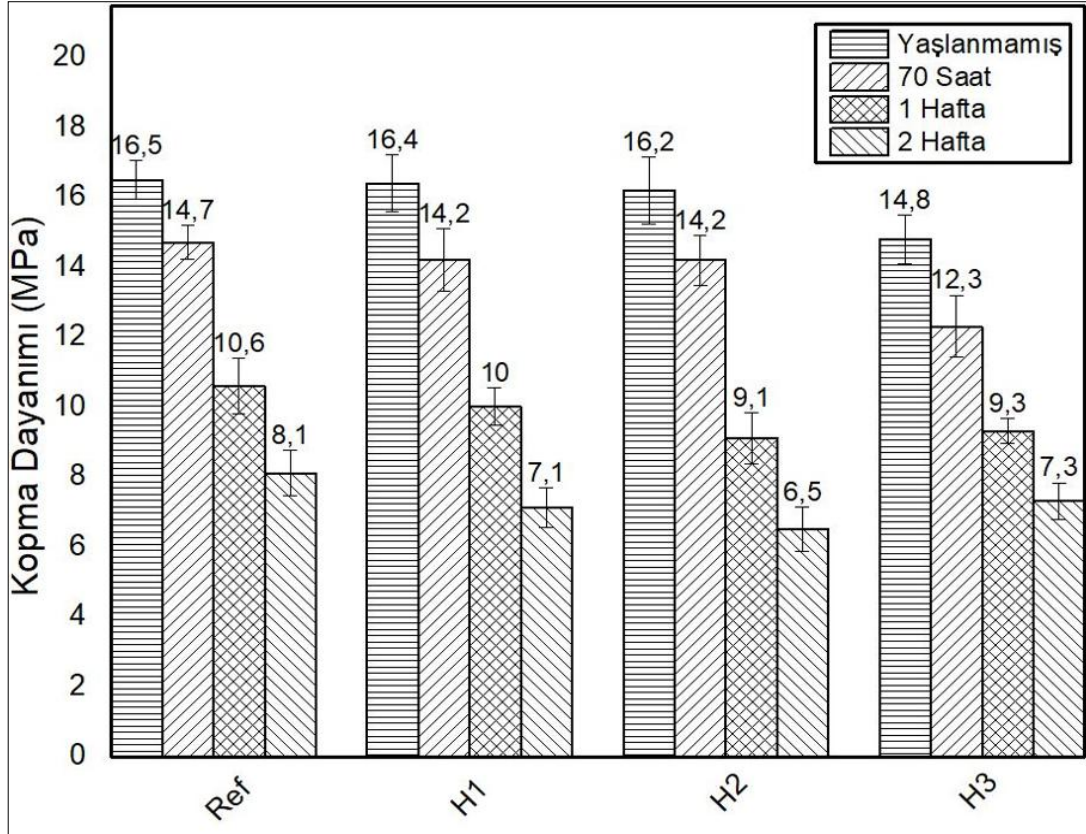
Tablo 4.1’de konvansiyonel ve etkin vulkanizasyon sistemleri için, maksimum ve minimum tork değerlerinin arasındaki farkı ifade eden pişme genliği, pişme hız indisi (CRI) ve ön pişme süresi (ts2) değerleri yer almaktadır. Pişme genliği değerleri incelendiğinde, yüksek oranda kükürt kullanılarak gerçekleştirilen konvansiyonel pişirme sistemi referans hamurunda %10 kadar daha yüksek çapraz bağ düzeyinin elde edildiği, kına içeren hamurlarda da elde edilen çapraz bağ düzeylerinin aynı kaldığı görülmüştür. Etkin vulkanizasyon sisteminde ise kına varlığında çapraz bağ düzeylerinde azalma göze çarpmaktadır. EV sisteminde, CV sistemine kıyasla oldukça yüksek oranda hızlandırıcı kullanılmaktadır. EV’de kına kullanımında sistematik olmayan çapraz bağ düzeyi değişimi, kınanın, vulkanizasyon sırasında olduğu bilinen aktif hızlandırıcı kompleksleri ile tepkimeye girerek çapraz bağlanma mekanizmasını değiştirmesine bağlanmaktadır. Bununla birlikte, muhtemel tepkimelerin gerçekleştiğinin ispatlanması ve mekanizmalarının ortaya koyulması için ilave karakterizasyon tekniklerine ihtiyaç bulunmaktadır. Kınanın vulkanizasyon hızı üzerindeki etkisini hem CRI, hem de ts2 verileri ile değerlendirmek mümkündür. Her iki vulkanizasyon sisteminde de kınanın etkisinin, tepkimeyi hızlandırma yönünde olduğu görülmüştür. EV sisteminde hız artışı, artan kına oranlarında CV sistemine göre daha belirgindir. Bu bulgu, EV sisteminde gözlenen düşük çapraz bağ düzeyi ile örtüşmektedir. Her iki vulkanizasyon sistemi için de, antioksidan olarak kına kullanımının, reolojik özellikler üzerinde oldukça düşük ve müdahale edilebilir değişikliklere neden olması, kınanın yüksek kullanım potansiyelini işaret etmesi nedeniyle olumlu bir bulgu olarak değerlendirilebilir.

4.2. Mekanik Özellikler

Vulkanizatların mekanik özellikleri, 70°C’de kısa ve uzun dönem yaşlanma etkilerini değerlendirebilmek amacıyla, yaşlanma öncesi ve sonrası birlikte raporlanmıştır. Kopma dayanımı, %100 gerilme modülü ve kalıcı deformasyon özellikleri, her iki pişirme sistemi için ayrı ayrı olmak üzere, sırasıyla Şekil 4.2-4.4 arasında verilmiştir. Şekil 4.2 ve Şekil 4.3 verilerine bakılırsa vulkanizatların yaşlanma öncesi kopma dayanımı değerlerine göre, hamur içerisinde kına varlığının kopma dayanımı üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı görülmektedir. Fakat artan kına oranında (H3 hamurları) inert dolgu etkisi nedeniyle mekanik özelliklerde düşüşe neden olmaya başladığı gözlenmiştir.

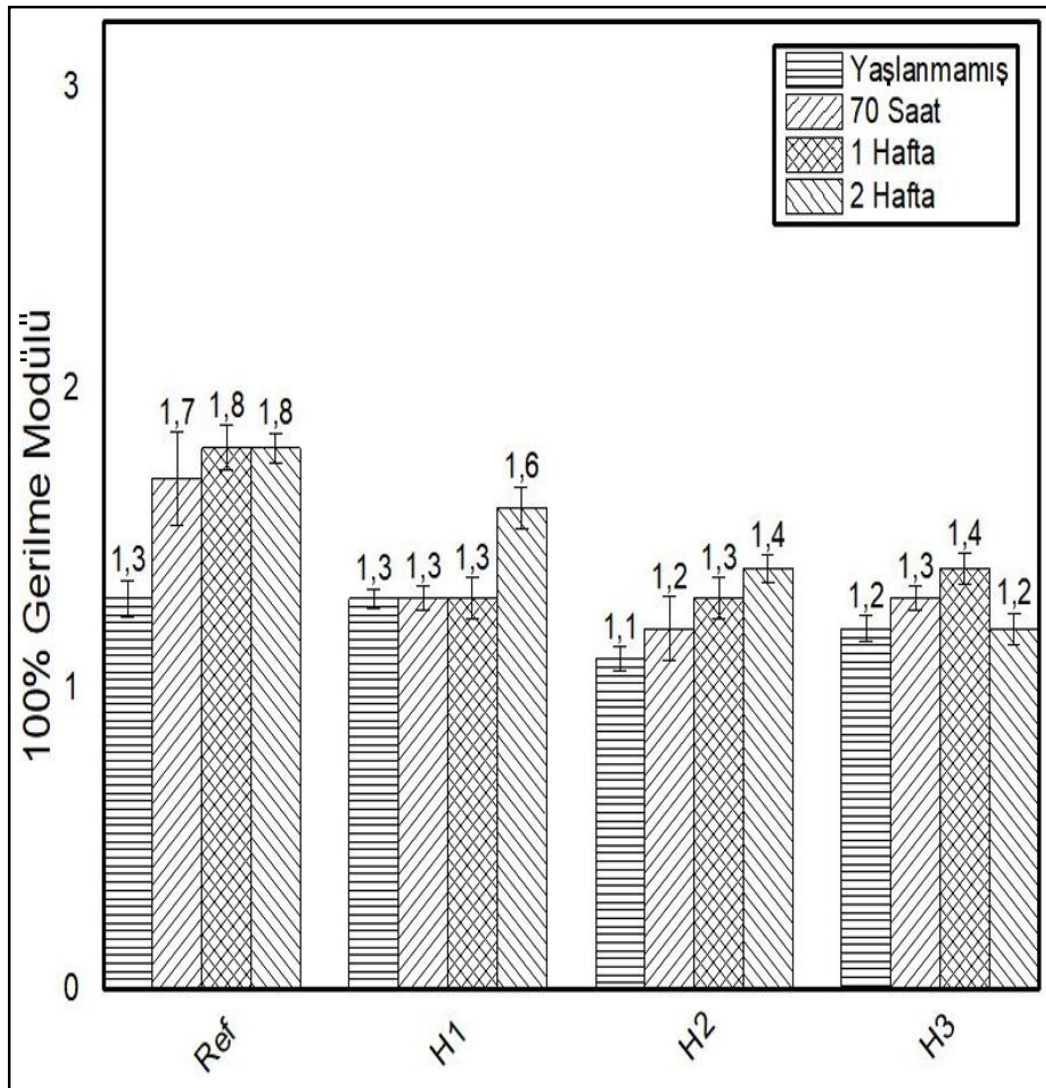


Şekil 4.2. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)

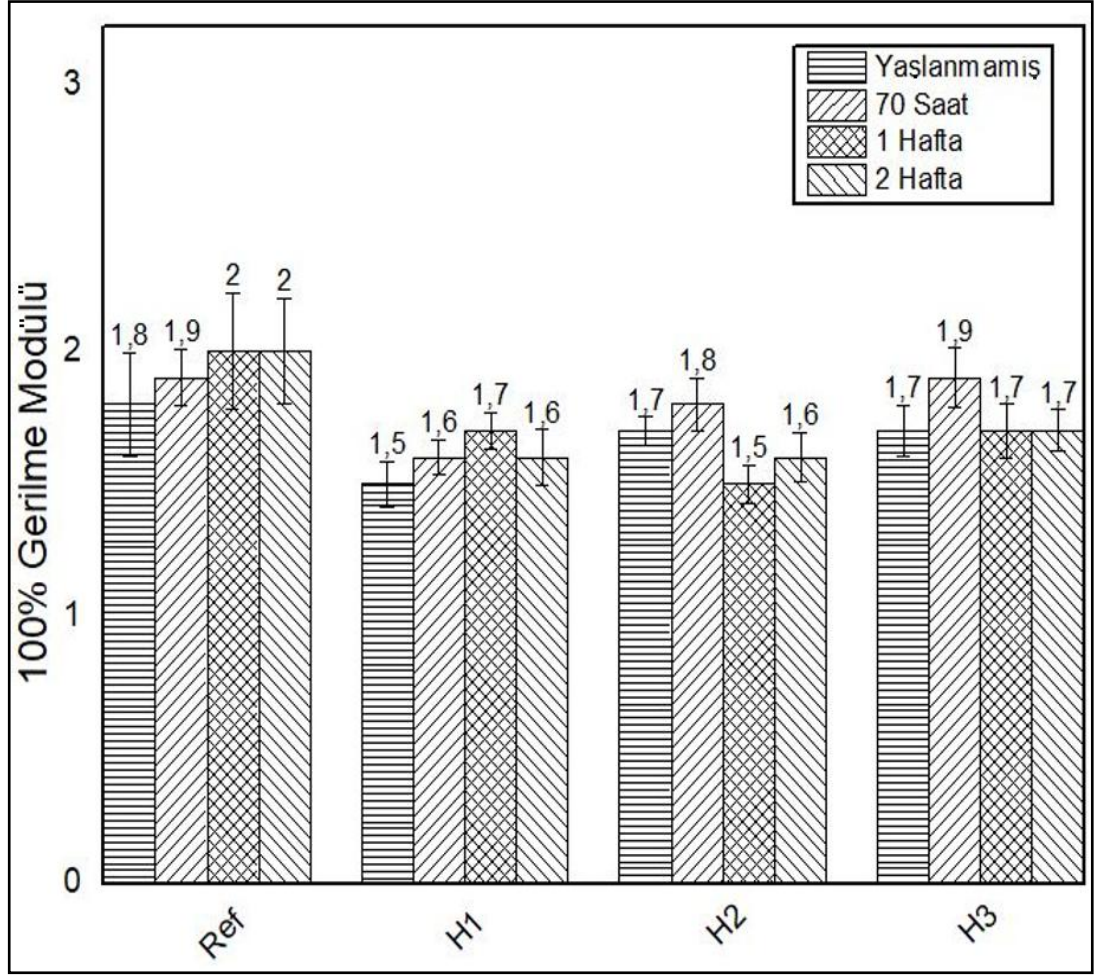


Şekil 4.3. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)

Formülasyon olarak Referans formülasyonların yaşlanma dayanımları incelendiğinde CV pişirme sisteminin, EV pişirme sistemine göre ısıl ve oksidatif yaşlanmaya karşı daha hassas olduğu görülmektedir. Özetle, mekanik özellikler açısından değerlendirildiğinde, kına içeren CV vulkanizatlarının yaşlanma dayanımının TMQ ile korunan vulkanizatlarınkine çok yakın olduğu söylenebilir. Hatta kına içeren vulkanizatlarda yaşlanma süresinin artmasıyla kopma dayanımlarında düşüşün %5-10 kadar daha yüksek olduğu görülmektedir. Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te tüm vulkanizatların %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri görülmektedir.



Şekil 4.4. CV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri (MPa)

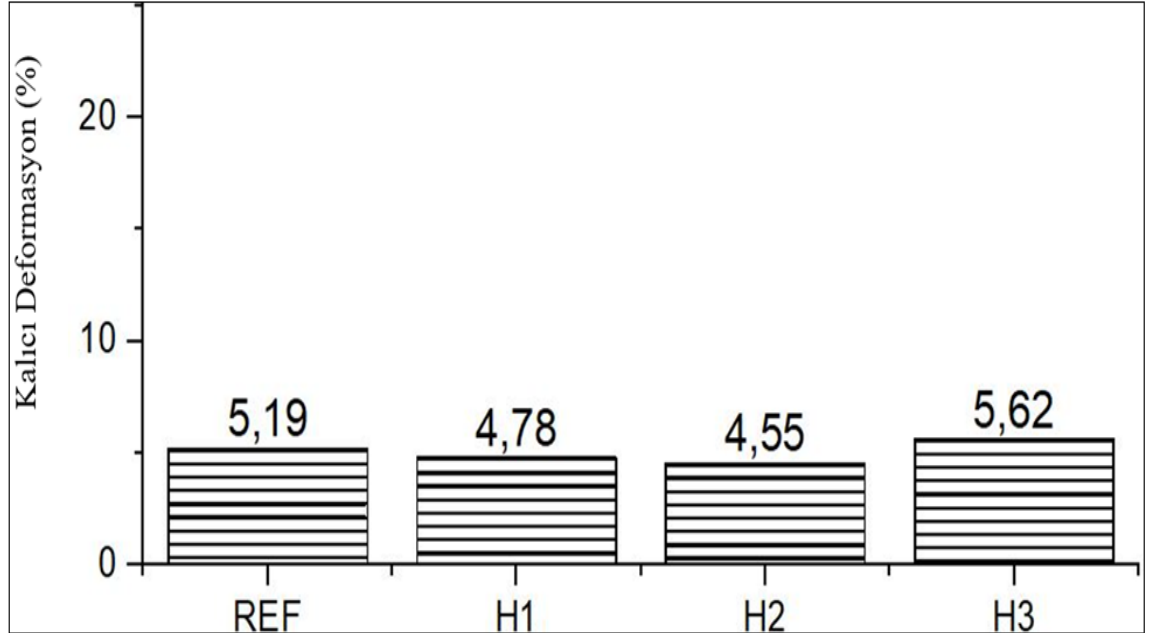


Şekil 4.5. EV vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülü değerleri (MPa)

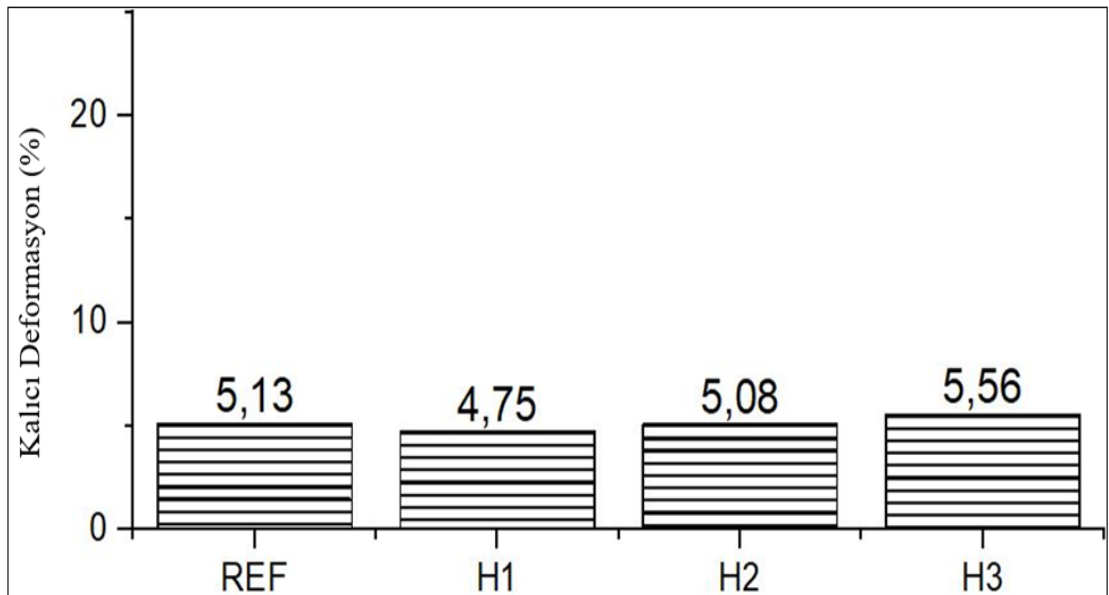
Tüm vulkanizatların Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de %100 uzamadaki gerilme modülü değerlerine göre vulkanizatların yaşlanma dayanımını belirlemede kopma dayanımına kıyasla daha ayırtedici bir özellik olup, CV ve EV pişirme sistemlerinde referans vulkanizatlar arasında kıyaslama yapıldığında, EV sistemi ile pişirilen numunelerin daha yüksek modül değerine sahip oldukları ve kopma dayanımlarına benzer olarak ısı yaşlanma ile modül değişimlerinin de CV sistemi ile vulkanize edilen numunelere kıyasla düşük olduğu sonucu çıkmıştır. CV pişirme sistemi ile vulkanize edilen numunelerde, kına varlığında modül artışının TMQ ile korunan vulkanizatlara göre bazı sapmalar haricinde, daha az olduğu görülmektedir. CV vulkanizasyon sistemi için kına kullanımında 70°C gibi ortalama yaşlanma sıcaklıkları ve kısa-orta dönem yaşlanma söz konusu olduğunda sentetik bir antioksidan olan TMQ’ya alternatif doğal bir antioksidan olarak başarılı bir şekilde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. EV pişirme sistemi ile hazırlanan numunelerde

yaşlanma ile modül artışı tüm yaşlanma süreleri için TMQ içeren numunelere kıyasla oldukça azdır ve bu durum tüm kına oranları için geçerlidir.

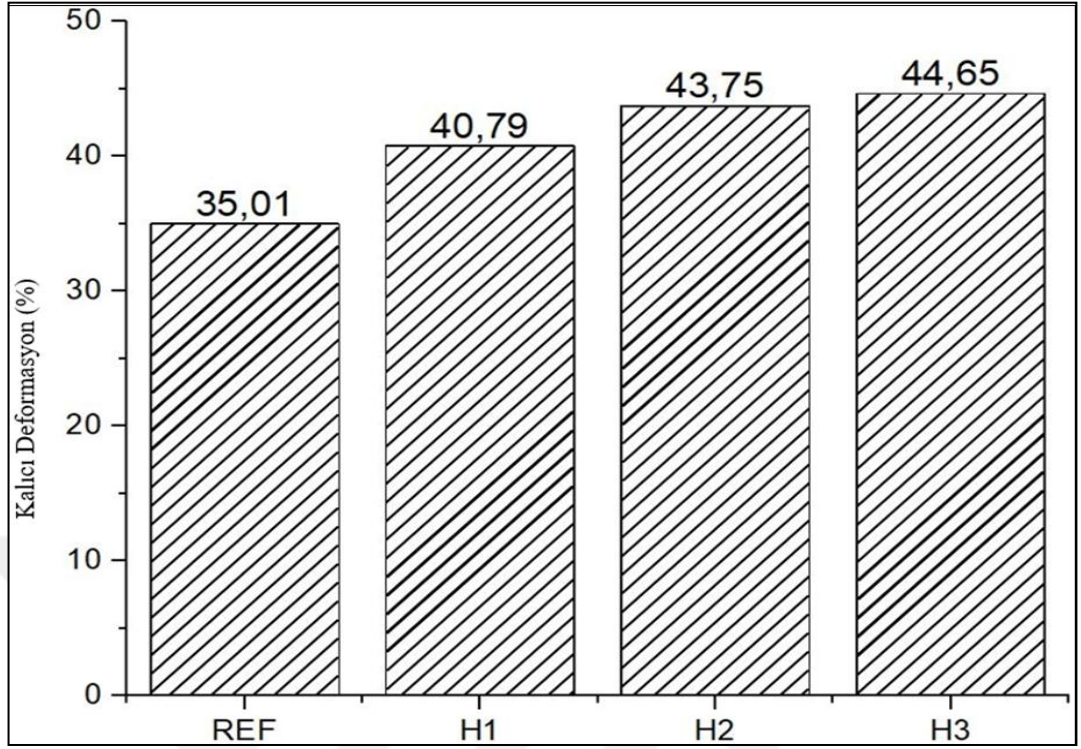
Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 CV ve EV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saat ölçülen kalıcı deformasyonları (%) verilmiştir. Ayrıca Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 CV ve EV vulkanizatların 70 saat 70°C’de ölçülen kalıcı deformasyonları (%) verilmiştir.



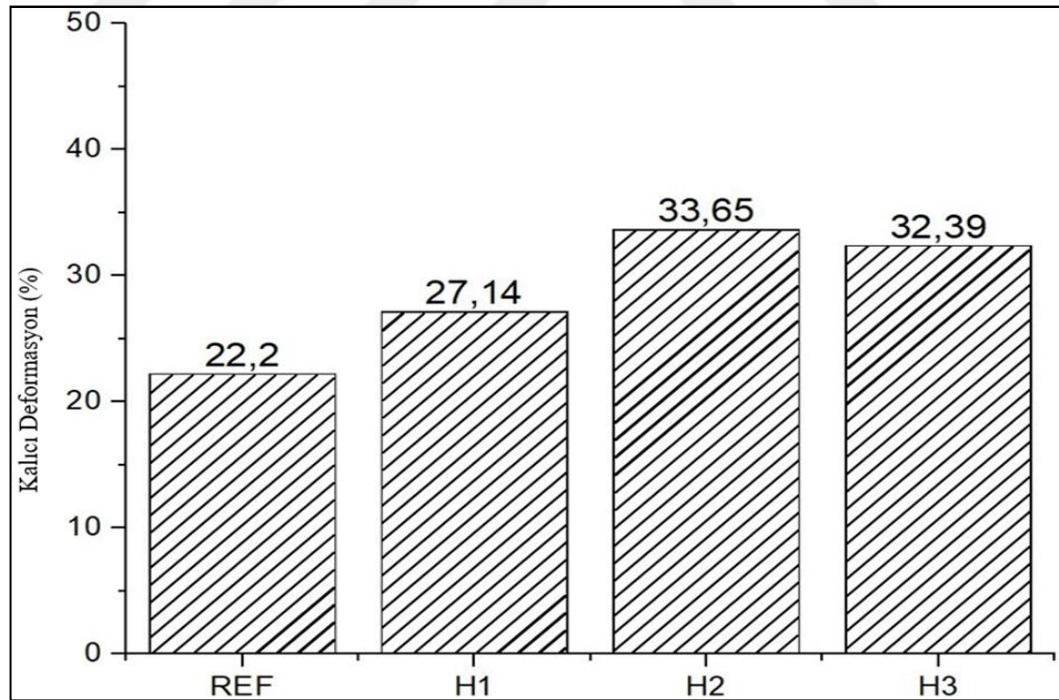
Şekil 4.6. CV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saat ölçülen kalıcı deformasyonları (%)



Şekil 4.7. EV vulkanizatların oda sıcaklığında 22 saat ölçülen kalıcı deformasyonları (%)



Şekil 4.8. CV vulkanizatların 70 saat 70°C’de ölçülen kalıcı deformasyonları (%)



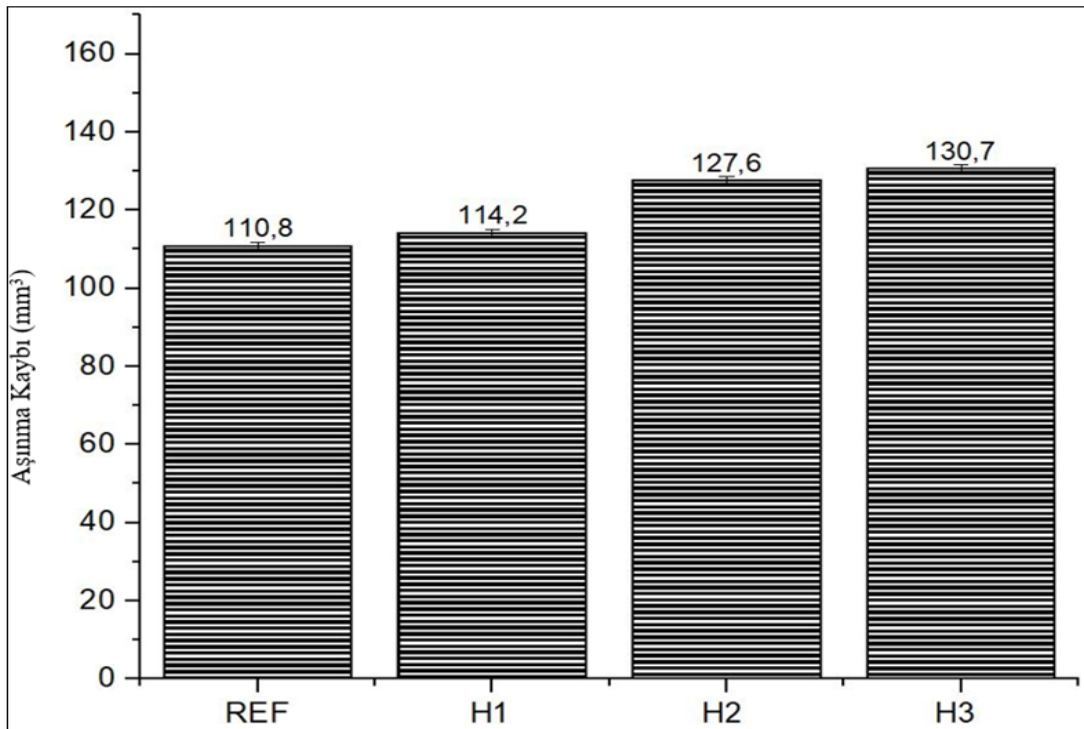
Şekil 4.9. EV vulkanizatların 70 saat 70°C’de ölçülen kalıcı deformasyonları (%)

Kalıcı deformasyon düzeyleri EV ve CV vulkanizasyon sistemleri için Referans vulkanizatlar karşılaştırıldığında özellikle yüksek ısıl yaşlanmaya tabi tutulmuş CV

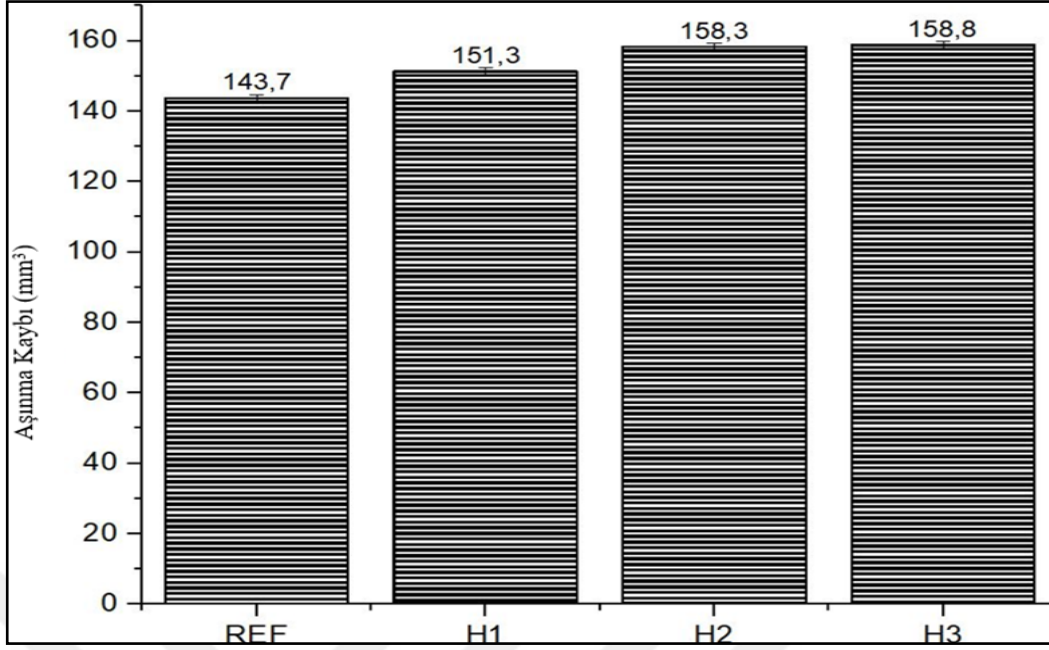
kodlu numunelerin belirgin şekilde yüksek kalıcı deformasyon sergiledikleri görülmektedir. Bu durum, CV sistemi ile vulkanize edilen numunelerin yapısındaki uzun kükürt çapraz bağlarının göreceli olarak zayıf kararlılığına bağlanmaktadır.

CV formülasyonlarında kullanılan kına, mekanik özelliklerdeki yaşlanma kaybı TMQ içeren formülasyonlar ile neredeyse aynı iken kalıcı deformasyon düzeyindeki artışın, kına varlığında hızlandırıcı reaksiyon mekanizması ile ilgili olduğu sonucuna varılabilir. Bu değerlendirmeye yönlendirilen başka bir bulgu ise formülasyon içindeki kına miktarının artmasıyla CV sistemi için ısıl yaşlandırma ile EV sistemine kıyasla kayıpların daha belirgin artmasıdır. CV pişirici sistemlerinde yüksek oranda hızlandırıcı kullanımı H kodlu kına içeren formülasyonlarda çapraz bağlanma düzeyinde düşüşü de beraberinde getirmektedir. Çapraz bağ düzeyinin düşük olması vulkanizatın elastik özelliklerinde de kayıp anlamına gelmektedir. Kalıcı deformasyonun artması da bu bulguyu desteklemektedir.

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11’de vulkanizatların aşınma kayıpları verilmiştir. Genel olarak değerlendirildiğinde, CV ile vulkanize edilen numunelerin aşınma kaybının daha az olduğu görülmektedir. Bununla birlikte H1, H2, H3 vulkanizatlarında kına miktarının artmasıyla aşınma kaybının hafifçe arttığı da farkedilmiştir.

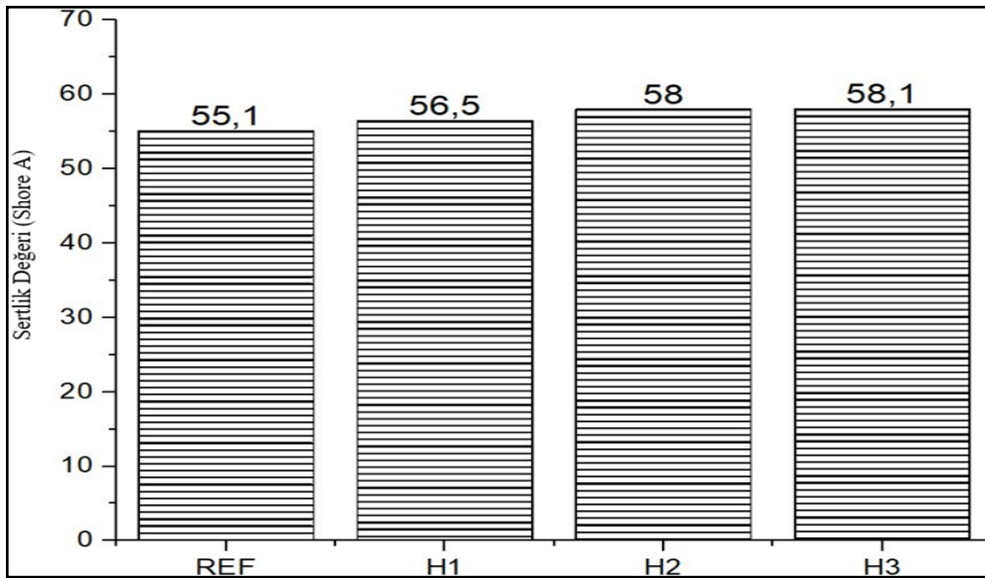


Şekil 4.10. CV vulkanizatlarının aşınma kayıpları (mm³)

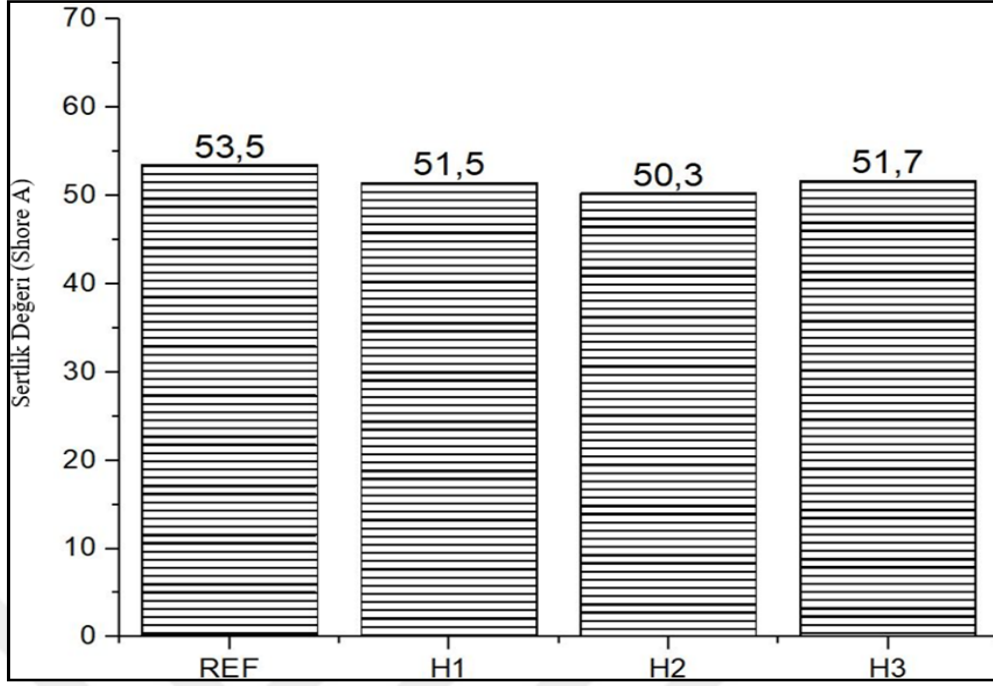


Şekil 4.11. EV vulkanizatlarının aşınma kayıpları (mm³)

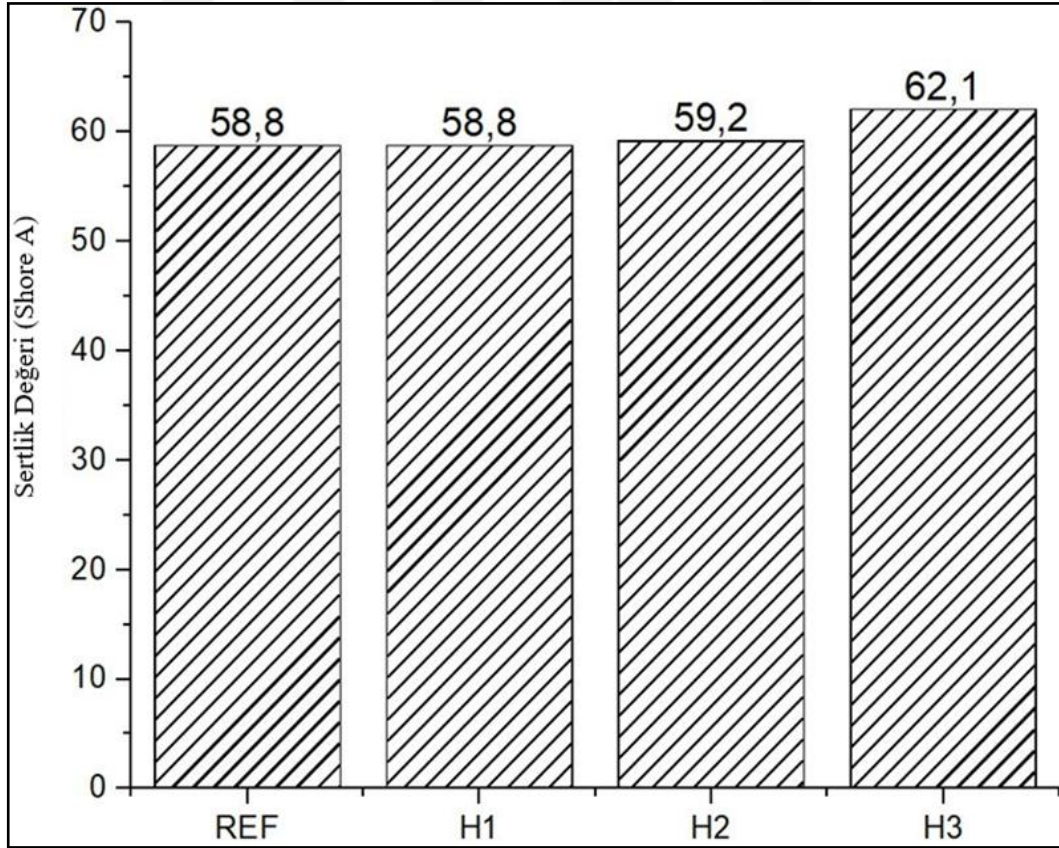
Şekil 4.12 ve Şekil 4.15 arasında vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri verilmiştir. Referans (TMQ içeren) hamurlar kıyaslandığında CV sistemi ile vulkanize edilen numunelerin EV sistemi ile vulkanize edilen numunelere göre daha yüksek sertlik değerine sahip olduğu görülmektedir. H vulkanizatları için de aynı durum geçerlidir. Tüm vulkanizatların ısıl yaşlandırmaya tabii tutulduktan sonra sertlik değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu sonuç, doğal kauçuk esaslı malzemeler için beklenen bir sonuçtur.



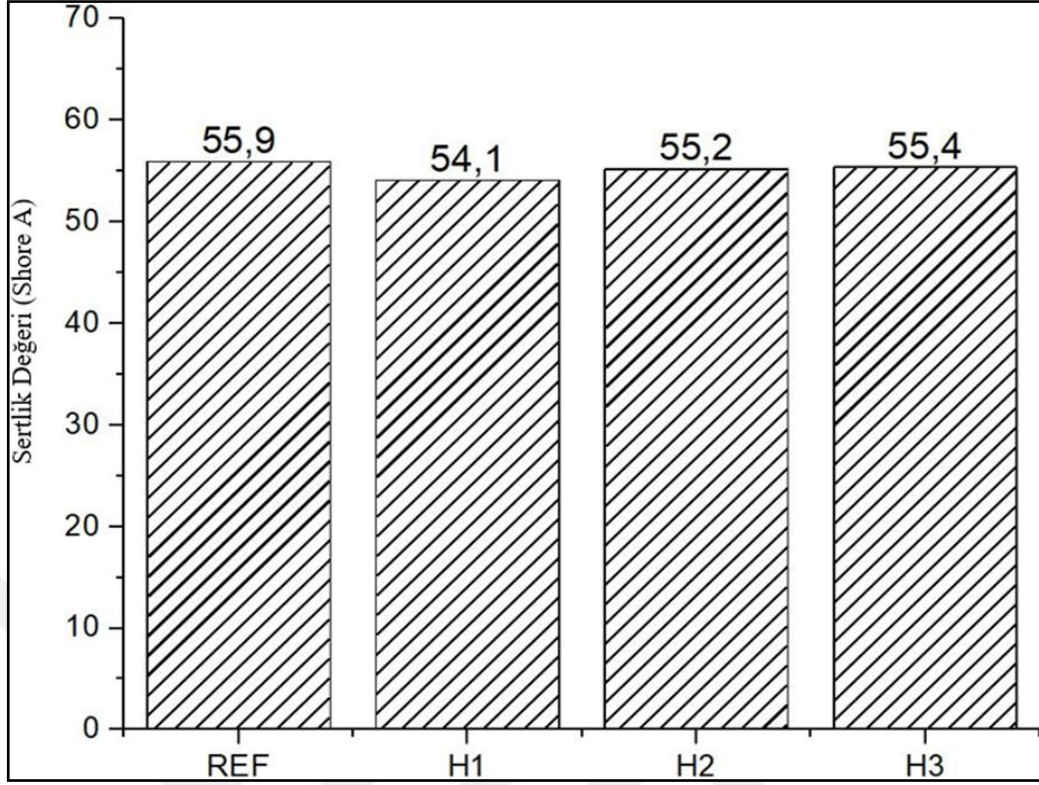
Şekil 4.12. CV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi sertlik değerleri (Shore A)



Şekil 4.13. EV vulkanizasyon sistemi için yaşlanma öncesi sertlik değerleri (Shore A)



Şekil 4.14. CV vulkanizasyon sistemi için 70°C'de 70 saat ısıl yaşlandırılmış numunelerin sertlik değerleri (Shore A)



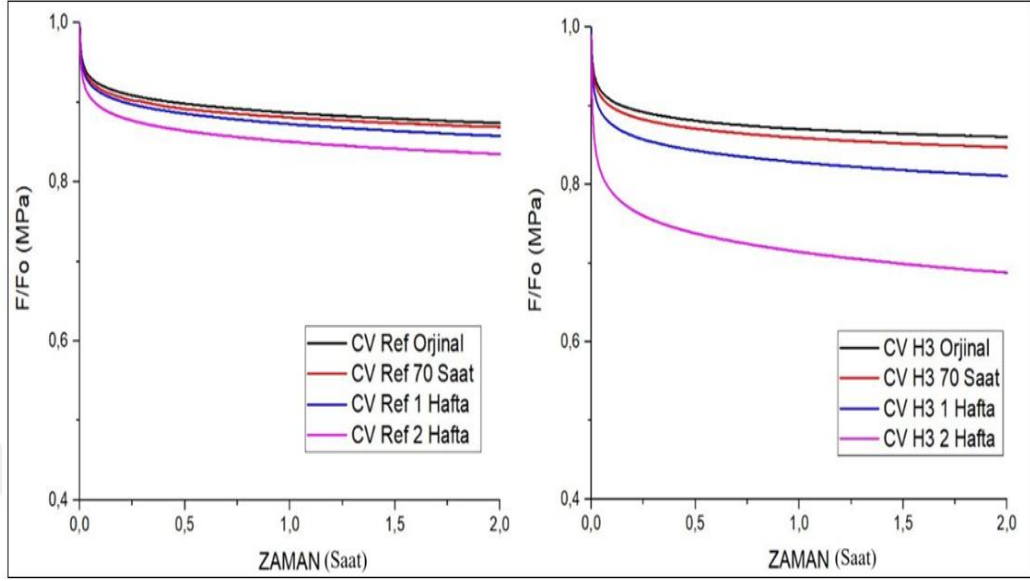
Şekil 4.15. EV vulkanizasyon sistemi için 70°C’de 70 saat ısıl yaşlandırılmış numunelerin sertlik değerleri (Shore A)

4.3. İzotermal ve İzotermal Olmayan Gerilme-Durulma Davranışları

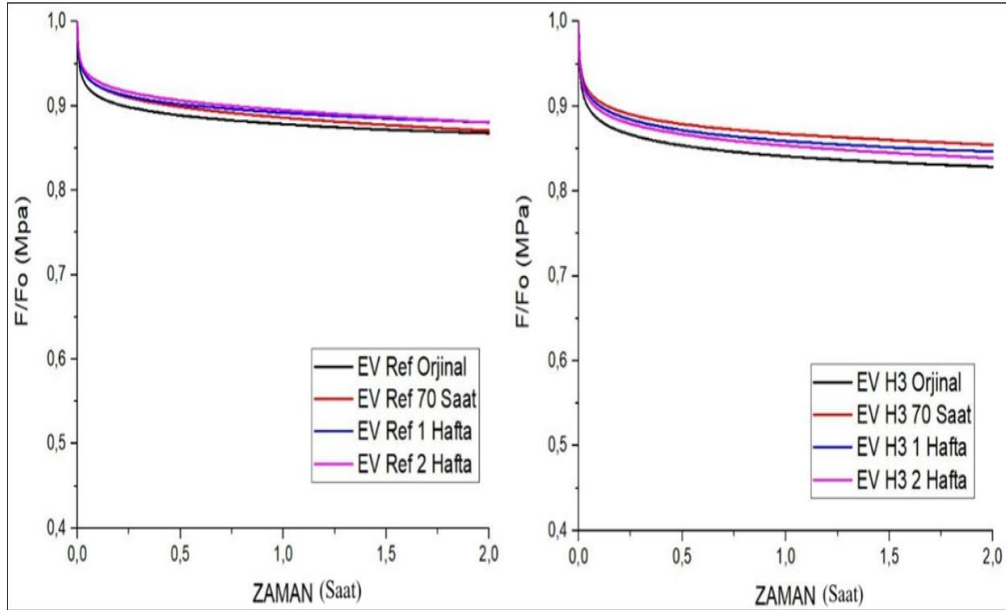
EV ve CV vulkanizasyon sistemleri için, antioksidan olarak yüksek oranda kına kullanılarak hazırlanan H3 kodlu vulkanizatlar ile 2 phr TMQ içeren REF kodlu vulkanizatların izotermal gevşeme eğrileri CV sistemi için Şekil 4.16 ve EV sistemi için Şekil 4.17’de, izotermal olmayan durulma davranışları da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

İzotermal gevşeme eğrileri zamana karşı normalize edilmiş gerilim verilerini içermektedir. CV vulkanizatlarının, hem yaşlanma öncesi, hem de yaşlanma sonrası oldukça benzer gevşeme hızı ve toplam gevşeme sergiledikleri söylenebilir. Bununla birlikte, CV-H3 numunesinde artan yaşlanma sürelerinde izotermal gevşemenin daha hızlı meydana geldiği görülmektedir. Bu bulgular, TMQ ve kınanın, CV sisteminde izotermal gevşeme üzerinde ihmal edilebilir farklar ortaya koyduğunu işaret etmektedir. EV sisteminde ise (Şekil 4.17) EV-H3 numunesi EV-Ref numunesine kıyasla keskin bir kuvvet düşüşü sergilemiştir. Bununla birlikte, her iki numune için

de yaşlanmış örneklerde yaşlanma sonrası modül ile ilişkilendirilebilen toplam gevşeme seviyesinin daha düşük olduğu görülmektedir.



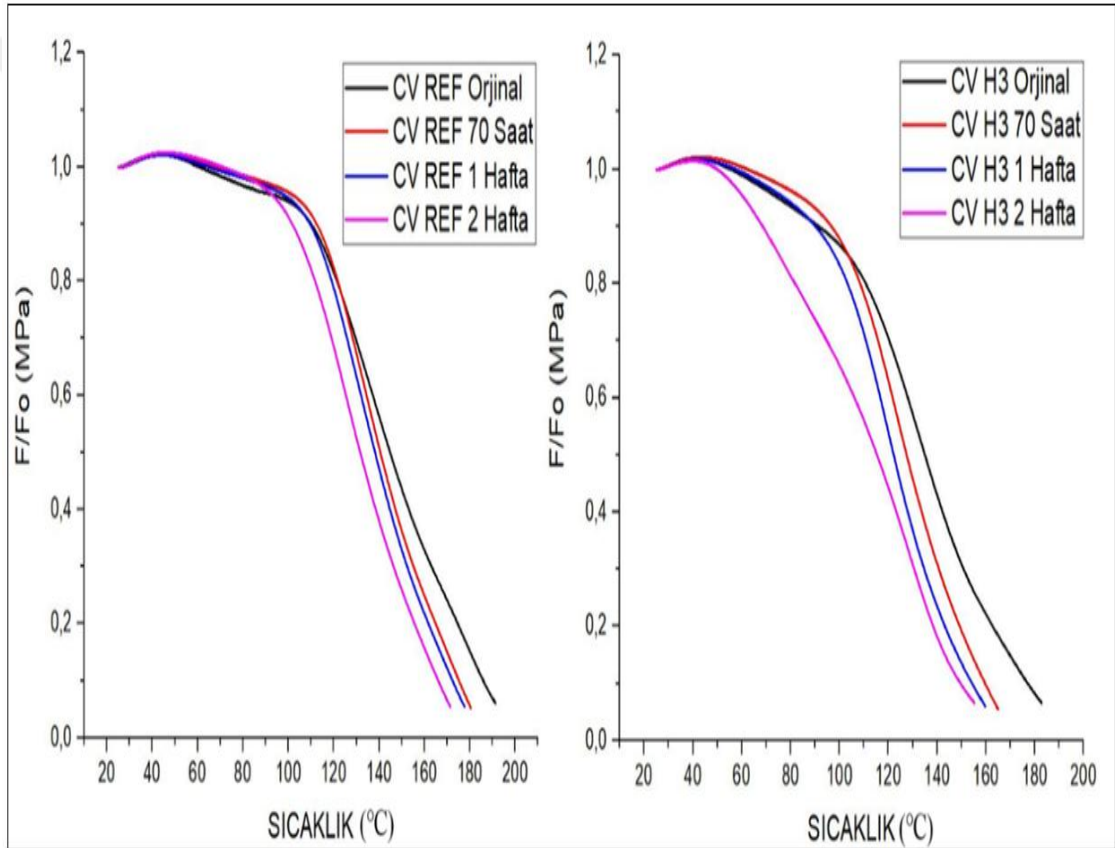
Şekil 4.16. CV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri



Şekil 4.17. EV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal TSSR eğrileri

Bu çalışmada oksidatif termal yaşlanma testleri 70 °C'de yapılmıştır. Bu nedenle, mekanik özelliklerdeki kayıp esas olarak, ana zincir bozulmasından ziyade elastomerik yapıdaki çapraz bağların kırılmasından ileri gelmektedir. Bununla birlikte, izotermal olmayan gerilim-gevşeme testi sonuçları ayrıca vulkanizatların

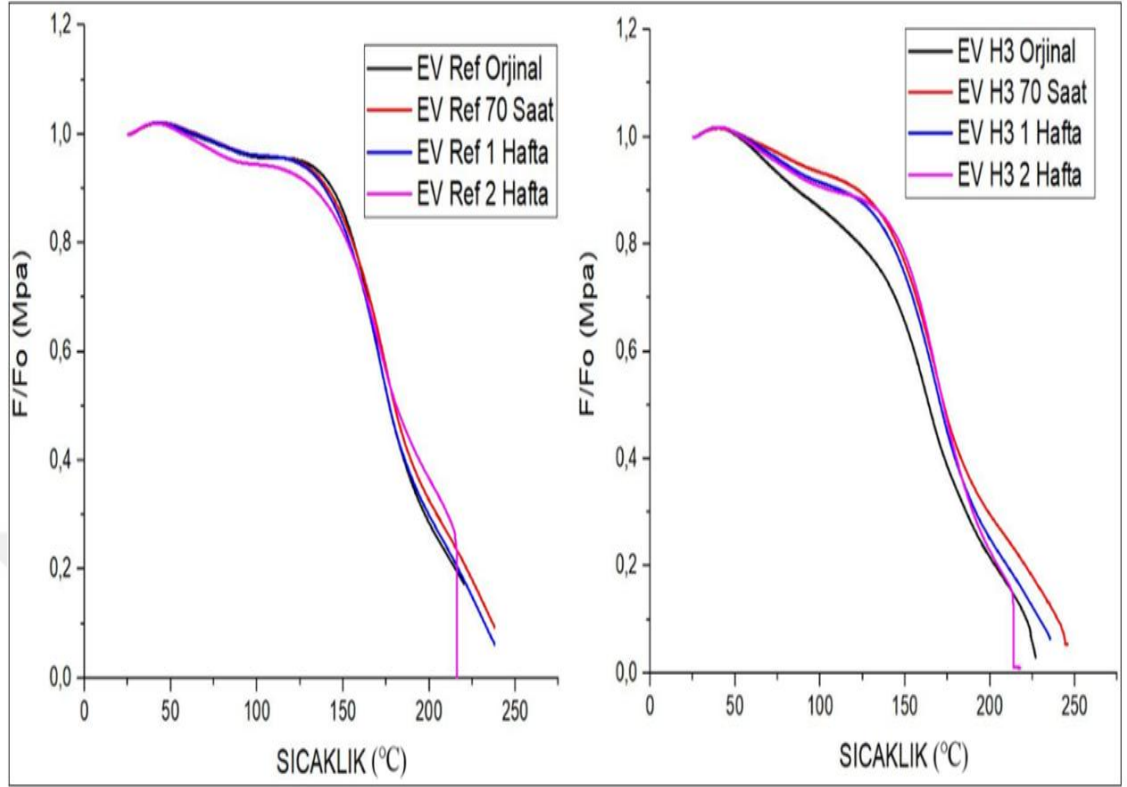
çapraz bağ ve ana zincir kırılmalarının peşpeşe meydana geldiği, daha geniş bir sıcaklık aralığındaki ısıl kararlılığı ile de ilişkilendirilebilir. Test koşulları dikkate alındığında, TSSR davranışının, numunenin hem çapraz bağ kararlılığı hem de ana zincir kesilmelerine karşı direncini ifade ettiği unutulmamalıdır. CV ve EV sistemleri için izotermal olmayan TSSR eğrileri sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.19’da görülmektedir. Aynı vulkanizatların, TSSR eğrilerinden okunan yaşlanma öncesi ve sonrası karakteristik sıcaklıkları sırasıyla Tablo 7 ve Tablo 8’de verilmiştir. %10, %30 ve %50 modül kaybını ifade eden T10, T30 ve T50 değerleri, baskın degradasyon yolunu tahmin etmekte kullanılmıştır.



Şekil 4.18. CV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri

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

	CV-Ref				CV-H3			
	Yaşlanmamış	70 saat	1 hafta	2 hafta	Yaşlanmamış	70 saat	1 hafta	2 hafta
T10	109,7	112,6	109,5	101,7	90,2	96,1	89,2	75,6
T30	129,9	128,4	125,8	118,9	120,7	116,1	110,9	99,8
T50	145,1	140,6	138,3	131,5	135,1	127,6	122,2	116,1



Şekil 4.19. EV vulkanizasyon sistemi için REF ve H3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan TSSR eğrileri

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

	EV-Ref				EV-H3			
	Yaşlan- mış	70 saat	1 hafta	2 hafta	Yaşlan- mış	70 saat	1 hafta	2 hafta
T10	133,7	139,7	141,5	144,1	87,1	122,9	111,9	106,4
T30	163,8	162,9	165,5	163,9	144,4	156,9	154,5	158,3
T50	181,1	177,0	180,1	176,8	163,9	172,9	170,9	172,7

Öncelikle yaşlanmamış CV numuneleri kıyaslanmıştır. Tablo 4.7'den görüleceği gibi CV-H3'ün karakteristik sıcaklıkları referans vulkanizatınkilerden %18, %7 ve %7 daha düşüktür. Bu bulgu, CV-H3'ün izotermal olmayan durulma sürecinin başlangıç evrelerinde kayda değer bir modül kaybı sergilediğini göstermektedir. Bununla birlikte, yaşlanmış örneklerde bu durum geçerli değildir ve kına ile TMQ'nun vulkanizatlarda eşdeğer koruma performansını işaret etmektedir.

Şekil 4.19'dan, EV pişirme sistemi için TMQ ile kınanın, vulkanizatların ısı yaşlanma sonrası izotermal olmayan durulma davranışı üzerinde oldukça benzer bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. İlginç bir şekilde, modül düşüşü EV-H3 için daha

düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. EV-Ref ve EV-H3'ün karakteristik sıcaklıkları arasındaki fark T10 için %35, T30 için %12 ve T50 için %10'dur. Ayrıca, gevşeme başlangıç aşamasında (T10) modül kaybı, yaşlanmış EV-H3 numunesi için daha düşük sıcaklıklara karşılık gelir. Bununla birlikte, yaşlanmış EV-H3 numunesi, durulmanın ilerleyen safhalarında, yani nispeten yüksek sıcaklıklarda, benzer ana zincir tepkisi ile ilişkilendirilen benzer karakteristik sıcaklık değerleri vermiştir. Tüm bu bulgular birlikte değerlendirildiğinde, kınanın, doğal kauçuğun yaşlanmaya karşı korunması için kullanıldığı durumda, her iki vulkanizasyon sisteminde de çapraz bağ yapısından çok ana zincirin korunmasında başarılı olduğu söylenebilir.

Çapraz bağ yoğunluğu, elastomerlerin gerilim-gevşemesi davranışları üzerinde etkili faktörlerden biridir. Bu noktadan hareketle, vulkanizatların orjinal (yaşlanmadan önceki) çapraz bağ yoğunlukları, izotermal olmayan durulma eğrilerinin başlangıç eğimi değerleri kullanılarak, kauçuk elastisite teorisi uyarınca hesaplanmıştır [62,63,64]. Sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir. Aynı hesaplama yaşlanmış numuneler için de yapılmış ve sonuçlar Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Hazırlanan tüm formülasyonlar için orjinal vulkanizatların çapraz bağ yoğunlukları (mol/m^3)

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

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

eder; bu aralıkta çapraz bağlanma ve ana zincir kesilmesi aynı anda meydana gelebilir.

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

Referans ve H3 kodlu vulkanizatların EV ve CV pişirici sistemlerinde farklı süreler boyunca yaşlandırıldıkları durumlar da değerlendirilerek, bu durumlarda ölçülen çapraz bağ yoğunlukları Tablo 4.5’te verilmiştir.

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

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

Tablo 4.5’te, CV sisteminde, referans vulkanizatın çapraz bağ yoğunluğu yaşlanma ile azalmasının nedeninin sahip olduğu uzun kükürt çapraz bağları olduğu düşünülmektedir. CV-H3 için ise, yaşlanma süresi uzadıkça bu parçalanmanın daha

fazla olduğu gör÷lmektedir. B÷ylelikle, Tablo 4.2'deki değişimin, çapraz bağ yoğunluğu düşüşü ile açıklanması mümkündür. Bununla birlikte, vulkanizatların yaşlanma sonrası özellik kayıplarının belirlenmesinde uygulanan test sıcaklığı 70°C iken, TSSR testinde ulaşılan sıcaklık çok daha yüksek düzeydedir (300°C). Çalışılan kauçuk matrisin NR olduğu düşün÷lürse, 90°C'den sonra gerçekleşen hızlı modül düşüşünün önemli bir diğer nedeninin de polimerdeki ana zincir degradasyonu olduğu söylenebilir. EV kodlu vulkanizatlarda ise hem referans hamurda, hem de H3 hamurunda ısıl yaşlanmanın çapraz bağ yoğunluğunu artırıcı yönde etki gösterdiği gör÷lmektedir.



5. SONUÇLAR

Kına, kükürtlü vulkanizasyon sistemi ile pişirilen doğal kauçuk esaslı malzemelerde başarılı bir alternatif antioksidan olarak kullanılabilmiştir. Malzemenin kısa ve uzun dönem yaşlanma davranışları üzerinde pişirme sisteminin etkili olduğu görülmüştür. Kauçuk için ortak bir sentetik antioksidan olan kınanın ve TMQ'nin yaşlanma karşıtı performansı, TMQ ve kınanın yapısal benzerliği açısından karşılaştırılmıştır. Doğal kauçuğun etkin (EV) ve konvansiyonel (CV) vulkanizasyon sistemleri için karşılaştırmalı olarak 2 litre hacme sahip banburyde hamurlar hazırlanıp, vulkanizat numuneler uygun test boyutlarında kesilmiştir. Her iki vulkanizasyon sisteminde de kınanın performansı reolojik, mekanik, yaşlanma ve TSSR özellikleri açısından karşılaştırıldı. Bununla birlikte, ortalama ve yüksek sıcaklık koşullarına olan dayanımı ayırt etmek için izotermal olmayan gerilim-durulma eğrileri ve aynı yöntem ile hesaplanan çapraz bağ yoğunlukları değerlendirilmiştir. Kınanın, ortalama sıcaklık koşullarında yaşlanma dayanımında CV ve EV sistemleri için etkisi benzer iken, artan yaşlanma sıcaklıklarında EV sistemi ile pişirilen vulkanizatlarda avantajlı bir antioksidan olduğu sonucuna varılmıştır. Bu etki, farklı vulkanizasyon sistemleri için çapraz bağ kararlılığında gerçekleşen değişkenliğe bağlanmıştır. Özetle kınanın hem konvansiyonel hem de etkili sülfür vulkanizasyonu için geleneksel antioksidanlara iyi bir doğal alternatif olduğu bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] Ciullo P.A., Hewitt N., *The Rubber Formulary*, 1st ed., Noyes Publisher, USA, 1999.
- [2] White J.R., De S.K., *Rubber Technologist's Handbook*, 1st ed., Rapra Technology Ltd., UK, 2001.
- [3] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2013, **4**(1), 25-34.
- [4] Dick J., *How to Improve Rubber Compounds*, 2. Edition, Hanser Publishers, Munich, 2014.
- [5] Davletbaeva I.M., Beskrovniy D.V., Gumerova O.R., *Chemistry, Technology And Properties Of Synthetic Rubber*, Knrtu Publishing, Kazan, 2013.
- [6] ASTM D 1765-06, Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Products, *ASTM International*, West Conshohocken, 2006.
- [7] Hassan H.H., Ateia E., Darwish N.A., Halim S.F., Abd El-Aziz A.K., Effect of Filler Concentration on the Physico-Mechanical Properties of Super Abrasion Furnace Black and Silica Loaded Styrene Butadiene Rubber, *Materials And Design*, 2012, **34**(1), 533-540.
- [8] Morton M., *Rubber Technology*, 3rd ed., Springer, Akron, 1999.
- [9] Brydson J.A., *Rubbery Materials and Their Compounds*, 1st ed., Springer, Netherlands, 1988.
- [10] Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 1st ed., Hanser Publishers, New York, 1989.
- [11] Mark J., Erman B., Roland M., *The Science And Technology of Rubber*, 4th ed., Academic Press, UK, 2013.
- [12] Simpson B., *Rubber Basics*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2002.
- [13] Mark J., Erman B., Eirich F., *Science and Technology Of Rubber*, 3rd ed., Academic Press, UK, 2005.
- [14] Mark J., Erman B., Eirich F., *Science And Technology Of Rubber*, 2nd ed., Academic Press, San Diego, 1994.
- [15] Datta R., *Rubber Curing Systems*, 1. Edition, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2002.

- [16] Mark H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, 4th ed., 2014.
- [17] White J.R., De S.K., *Rubber Technologist's Handbook*, Smithers Rapra Publishing, 2nd ed., 2009.
- [18] Franta I., *Elastomer and Rubber Compounding Materials*, 1st. ed., Elsevier Science Publishing Company, Newyork, 1989.
- [19] Whelan A., Lee K. S., *Developments in Rubber Technology*, 4th ed., Elsevier Science Publishing, 1987.
- [20] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, 2010.
- [21] Nakajima N., *The Science and Practice of Rubber Mixing*, Smithers Rapra Technology, 1st ed., 2000.
- [22] Limper A., *Mixing of Rubber Compounds*, Hanser Publishers, 1st ed., Munich, 2012.
- [23] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 1999.
- [24] Kovac F. J., *Tire Technology*, The Goodyear Tire & Rubber Company, 5th ed., 1978.
- [25] Dick J., *Basic Rubber Testing*, ASTM International, 1st ed., West Conshohocken, 2003.
- [26] Kemaloğlu Ő., Termal Ara Yüzey Malzemesi Olarak Kullanılabilecek Polimer/Bornitrür Mikro ve Nano Kompozitlerinin Üretim Teknolojilerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 259402.
- [27] Wu M., Vennemann N., *Rubber Fibres Plastic*, Rubber Fibres Plastics International, 2011, 8 (3), 18-28.
- [28] Vennemann N., Wu M., Heinz M., *Thermoelastic Properties and Relaxation Behavior of S-SBR/Silica Vulcanizates*, Rubber World, 2012, 246(6), 18-23.
- [29] http://www.mare.com.tr/images/portfolio/urunler_7_3_1.jpg/ (Ziyaret Tarihi: 01 Ocak 2019).
- [30] Vennemann N., *Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements*, InTech Publisher, 1st ed., China, 2012.

- [31] Chatterjee T., Vennemann N., Naskar, K., Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements: A Unique Perspective for Evaluation of The Thermomechanical Behavior of Shape Memory Polymer Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(2), 45680.
- [32] Ambelang J. C., Kline R. H., Antioxidants and Antiozonants for General Purpose Elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, 1963, **36**(5), 1450-1497.
- [33] Narathichat M., Sahakaro K., Nakason C., Assessment Degradation of Natural Rubber by Moving Die Processability Test and FTIR Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI 10.1002/app.31194.
- [34] <http://www.nocil.com/Downloadfile/ETechnicalNote-Antioxidants-Dec2010.pdf/> (Ziyaret Tarihi: 07 Haziran 2018).
- [35] Rodgers B., *Rubber Compounding Chemistry and Applications*, The Goodyear Tire & Rubber Company, Ohio, 2004.
- [36] Neri C., Costanzi S., Mechanism of Action of Phosphites in Polyolefin Stabilisation, *Polymer Degradation and Stability*, 1995, **49**(1), 65-69.
- [37] Simma K., Rempel L., Prasassarakich P., Improving Thermal and Ozone Stability of Skim Natural Rubber By Diimide Redection, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94(11), 1914–1923.
- [38] Yadav, S., Kumar, A., Dora, J., Essential Perspectives of Lawsonia Inermis, *International Journal of Pharmaceutical and Chemical Science*, 2013, **2**(2), 888-896.
- [39] Almeida P. J., Borrego L., Quantification of *p*-Phenylenediamine and 2-Hydroxy-1,4-Naphthoquinone in Henna Tattoos, *Contact Dermatitis*, DOI: 10.1111/j.1600-0536.2011.01992.
- [40] Makhija I. K., Dhananjaya D., Kumar, V. S., Devkar, R., Khamar, D., Manglani, N., Lawsonia Inermis-From Traditional Use to Scientific Assessment, *African Journal of Pharmaceutical Sciences and Pharmacy*, 2011, **2**(1), 145-165.
- [41] Bhuiyan A. R., Islam A., Ali A., Islam N., Color and Chemical Constitution of Natural Dye Henna (*Lawsonia Inermis* L) and Its Application in The Coloration of Textiles, *Journal Of Cleaner Production*, 2017, **167**(1), 14-22.
- [42] Rehman F., Adeel S., Qaiser S., Bhatti I. A., Shahid M., Dyeing Behaviour of Gamma Irradiated Cotton Fabric Using Lawson Dye Extracted from Henna Leaves (*Lawsonia Inermis*), *Radiation Physics and Chemistry*, 2012, **81**(11), 1752-1756.
- [43] Parfitt K., Martindale: The Complete Drug Reference, *British Journal of Clinical Pharmacology*, DOI: 10.1046/j.1365-2125.2000.00206.

- [44] Bhuiyan A. R., Islam A., Ali A., Islam N., Coloration of Polyester Fiber with Natural, Dye Henna (*Lawsonia inermis* L.) Without Using Mordant: A New Approach Towards A Cleaner Production, *Fashion and Textiles*, DOI: 10.1186/s40691-017-0121-1.
- [45] Yusuf M., Ahmad A., Shahid M., Khan M. I., Assessment of Colorimetric, Antibacterial and Antifungal Properties of Woollen Yarn Dyed with The Extract of The Leaves of Henna (*Lawsonia inermis*), *Journal of Cleaner Production*, 2012, **27**(1), 42-50.
- [46] <https://beautyhealth.tips/steps-to-prepare-henna-hair-pack/> (Ziyaret Tarihi: 01 Ocak 2019).
- [47] <https://medium.com/@heenaindia/benefits-and-applications-of-henna-powder-2acbf7b2a3e/> (Ziyaret Tarihi: 01 Ocak 2019).
- [48] <https://www.indiamart.com/proddetail/herbal-henna-powder-3639094433.html/> (Ziyaret Tarihi: 01 Ocak 2019).
- [49] Shuhaimi N. H., Ishak N. S., Othman N., Effect of Different Types of Vulcanization Systems on The Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates in The Presence of Oil Palm Leaves-Based Antioxidant, *Journal Of Elastomers and Plastics*, 2013, **46**(1), 747–764.
- [50] Komethi M., Othman N., Ismail H., Comparative Study on Natural Antioxidant As An Aging Retardant for Natural Rubber Vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **124**(2), 1490–500.
- [51] Abad L., Relleve L., Aranilla C., Natural Antioxidants for Radiation Vulcanization of Natural Rubber Latex, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **76**(1), 275–279.
- [52] Khalaf Al., Helaly F. M., El-Sawy S.M., Effect of Chitosan Derivatives As Rubber Antioxidants for Increasing Durability, *Research on Chemical Intermediates*, 2013, **40**, 1383–1401.
- [53] Kmiotek M., Piotrowska M., Propolis As An Antidegradant and Biocidal Agent for Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 135: 45911.
- [54] Ivan G., Giurginga M., Iftimie N., Natural Antioxidants for Thermo-Oxidative Stabilization of Elastomers, *Roumanian Journal of Chemistry*, 2006, **51**(3), 205.
- [55] Pimolsiriphol V., Saeoui P., Sirisinha C., Relationship Among Thermal Ageing Degradation, Dynamic Properties, Cure Systems and Antioxidants in Natural Rubber Vulcanisates, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2007, **46**(2), 113-121.

- [56] Vennemann N., Schwarze C., Determination of Crosslink Density and Network Structure of NR Vulcanizates by Means of TSSR, *Advanced Materials Research*, 2014, **844**(1), 482–485.
- [57] Al-Sehaibani H., Evaluation of Extracts of Henna Leaves as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for Metals, *Mater Werkstoff*, 2000, **31**(1), 1060–1063.
- [58] Ostovari A., Hoseinieh S., Peikari M., Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1 M HCl Solution by Henna Extract: A Comparative Study of The Inhibition by Henna and Its Constituents (Lawsonic Acid, Gallic Acid, α -D-Glucose and Tannic Acid, *Corrosion Science*, 2009, **51**(1), 1935–1949.
- [59] Pourriahi M., Nasr-Esfahani M., Motalebi A., Effect of Henna and Rosemary Extracts on The Corrosion of 304L Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, **50**(1), 525–533.
- [60] Nik W.B.W., Zulkifli F., Sulaiman O., Study of Henna (*Lawsonia inermis*) As Natural Corrosion Inhibitor for Aluminum Alloy in Seawater, *Materials Science and Engineering*, DOI: 10.1088/1757-899X/36/1/012043.
- [61] Dananjaya S.H.S., Edussuriya M., Dissanayake A.S., Inhibition Action of Lawsonic Acid on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Media, *The Online Journal of Science and Technology*, 2012, **2**(2), 32-36.
- [62] Norbert V., Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, *Thermoplastic Elastomers*, 2012, **1**(1), 347–370.
- [63] Srinivasan N., Vennemann N., New Test Method for the Characterisation of Filled Elastomers, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2005, **58**(1), 650–655.
- [64] Chatterjee T., Vennemann N., Naskar K., Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements: A Unique Perspective for Evaluation of the Thermomechanical Behavior of Shape-memory Polymer Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/polb.24568, 2018.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Kurtoğlu B.**, Karaağaç B., Ően M., *Antioxidant Effect Of Henna for Various Sulphur Curing Systems*, 5thInternational Polymeric Composites Symposium and Workshops, İzmir, TŐrkiye, 2-4 Kasım 2017.
- [2] **Kurtoğlu B.**, Öncel Ő., Karaağaç B., *An Alternative Antioxidant for Natural Rubber:Henna*, *Rubbercon*, Prague, Czech, 23-25 May 2017.
- [3] **Kurtoğlu B.**, Öncel Ő., Karaağaç B., *An Alternative Antioxidant for Sulfur-Vulcanized Natural Rubber: Henna*, *Journal of Elastomers & Plastics*, DOI: 10.1177/0095244318796594

ÖZGEÇMİŞ

Ağustos 1991 yılında doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2014 yılında Yalova Üniversitesi Polimer Mühendisliğinden, 2016 yılında Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesinden (açık öğretim) mezun oldu. 2016 yılında kazandığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Ana Bilim Dalından 2019 yılında mezun oldu.

