

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**NİTRİL KAUÇUK/ARAMİD ELYAF KOMPOZİTLERİNİN
AKIŞ PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİNDE SIVI
KAUÇUK ETKİNLİĞİ**

SEMİHA SEDA ANNİKA

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NİTRİL KAUÇUK/ARAMİD ELYAF KOMPOZİTLERİNİN
AKIŞ PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİNDE SIVI
KAUÇUK ETKİNLİĞİ

SEMİHA SEDA ANNİKA

Doç Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Dr. Öğr. Üyesi Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Murat ŞEN
Jüri Üyesi, Hacettepe Üniversitesi



Tezin Savunulduğu Tarih: 15.02.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yönlendirmeleri ve verdiği desteği ile her zaman yardımcı olan, birlikte çalışmaktan gurur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdağül Karaağaç'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bölüm başkanımız Prof. Dr. Osman Bozdağ başta olmak üzere tüm bölüm hocalarıma eğitim hayatım boyunca bana verdikleri emek için teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasında RPA analizlerinde yardımcı olan DRC Kauçuk San. ve Tic. A.Ş'ye ve Goodrich analizlerinde yardımcı olan Tekno Kauçuğa teşekkür ederim.

Uzakta olduklarında bile desteklerini eksik bırakmayan sevgili annem ve babam Fadime Özgümüş ve Yaşar Özgümüş'e bu dönemde yanımda oldukları için teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana güveni ile beni cesaretlendiren biricik eşim İlker Annika ve varlığı ile beni motive eden oğlum Ali Toprak Annika'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ocak – 2019

Semiha Seda ANNİKA

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLOLAR DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
GİRİŞ.....	1
1. TEORİK KISIM	3
1.1. Kauçuklar	3
1.1.1. Doğal kauçuk.....	4
1.1.2. Sentetik kauçuklar.....	8
1.1.2.1. Poliizopren kauçuk (IR).....	9
1.1.2.2. Stiren bütadien kauçuk (SBR).....	10
1.1.2.3. Bütadien kauçuk (Polibütadien, BR)	11
1.1.2.4. Kloropren kauçuk (CR).....	12
1.1.2.5. Etilen- propilen kauçuk (EPM) ve Etilen-propilen-dien kauçuk (EPDM)	13
1.1.2.6. Bütil kauçuk (IIR).....	14
1.1.2.7. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)	15
1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri.....	17
1.2.1. Dolgu maddeleri	17
1.2.1.1. Dolgu maddelerinin tanımlanması.....	17
1.2.2. Yumuşatıcılar	18
1.2.3. Proses kolaylaştırıcılar	19
1.2.4. Koruyucular	19
1.2.4.1. Antioksidanlar ve antiozanatlar (Kimyasal koruyucular).....	20
1.2.4.2. Koruyucu vakslar (Fiziksel koruyucular).....	20
1.2.5. Vulkanizasyon sistemi bileşenleri	21
1.2.5.1. Kükürt	21
1.2.5.1.1. Kükürt vericiler	22
1.2.5.2. Hızlandırıcılar	23
1.2.5.3. Peroksitler.....	26
1.2.5.4. Geciktiriciler	26
1.2.6. Diğer Katkılar	27
1.2.7. Vulkanizasyon	28
1.3. Kauçuk Hamurunda Kullanılan Kısa Elyafklar	30
1.3.1. Doğal elyafklar	31
1.3.2. Aramid elyafklar.....	32
1.3.2.1. Meta-aramid	34
1.3.2.2. Para-aramid	34
1.3.3. Elyaf oluşumu ve üretimleri	34

1.3.4. Elyafın özellikleri ve performansı	38
1.3.5. Elyafın kullanım alanları.....	38
1.4. Sıvı Kauçuklar.....	39
1.4.1. Sıvı kauçukların özellikleri	39
1.4.2. Sıvı kauçukların sınıflandırılması.....	40
1.4.2.1. Standart izopren homopolimer sıvı kauçuklar (LIR).....	41
1.4.2.2. Blok kopolimer LIR sıvı kauçuklar	41
1.4.2.3. Karboksilatlanmış izopren (LIR) sıvı kauçuklar	42
1.4.2.4. Metakrilatlanmış izopren (LIR) sıvı kauçuklar	43
1.4.2.5. Hidrojenlenmiş izopren (LIR) sıvı kauçuklar	44
1.4.2.6. Lateks formunda emülsiyeye edilmiş izopren (LIR) sıvı kauçuklar.....	44
1.4.2.7. Bütadien homopolimer sıvı kauçuklar (LBR).....	45
1.4.2.8. L-SBR (St/Bd) rastgele kopolimer sıvı kauçuklar	45
1.4.3. Farnasen esaslı sıvı kauçuklar (LFR).....	46
1.5. Kauçuk Hamuru Hazırlama Ekipmanları	48
1.5.1. Açık mil (two roll mill)	48
1.5.2. Dahili karıştırıcı (Banbury)	48
1.6. Kauçuk Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Prensipleri	50
1.6.1. Reometre	50
1.6.2. Kauçuk proses analizörü (Rubber process analyzer, RPA)	52
1.6.3. Isıtmalı pres	54
1.6.4. Sertlik ölçer	54
1.6.5. Yoğunluk terazisi.....	55
1.6.6. Universal test cihazı.....	55
1.6.7. Yaşlandırma sistemi.....	57
1.6.8. Kalıcı deformasyon test sistemi.....	57
1.6.9. Dinamik mekanik analizör (DMA).....	58
1.6.10. Goodrich fleksometresi	60
2. LİTERATÜR TARAMASI	61
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	70
3.1. Malzemeler.....	70
3.2. Metot.....	71
3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama	71
3.2.2. Çiğ hamur karakterizasyonu.....	73
3.2.2.1. Reolojik özelliklerin ölçülmesi.....	73
3.2.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile dinamik karakterizasyon	74
3.2.4. Fiziksel testler.....	77
3.2.4.1. Sertlik testi.....	77
3.2.4.2. Yoğunluk	77
3.2.5. Mekanik özelliklerin ölçülmesi	77
3.2.5.1. Çekme testi.....	77
3.2.6. Dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesi.....	78
3.2.7. Kalıcı deformasyon.....	78
3.2.8. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü	78
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	79
4.1. Çiğ Hamur Karakterizasyonu.....	79

4.1.1. Reolojik özelliklerin değerlendirilmesi.....	79
4.1.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile ölçülen dinamik özellikler	83
4.1.2.1. Lee-Pawlowski-Coran Yaklaşımına göre ölçülen çaprazbağ yoğunluğu.....	83
4.1.2.2. Payne etkisi.....	85
4.3. Çalışılan Tüm Hamurların Vulkanizasyon Sonrasında Fiziksel Özellikleri	88
4.3.1. Sertlik	88
4.3.2. Kalıcı Deformasyon.....	91
4.4. Çalışılan Tüm Hamurların Vulkanizasyon Sonrasında Mekanik Özellikler	92
4.4.1. Çekme testi sonuçlarını değerlendirilmesi	92
4.5. Çalışılan Tüm Hamurların Vulkanizasyon Sonrası Dinamik-Mekanik Özellikleri	98
4.5.1. Frekans taraması	98
4.5.2. Sıcaklık taraması.....	101
4.7. Goodrich Flexometresinde Gerçekleştirilen Yorulma Testlerinin Değerlendirilmesi.....	104
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	108
KAYNAKLAR.....	110
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	118
ÖZGEÇMİŞ.....	119

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Doğal kauçuğun kimyasal yapısı.....	4
Şekil 1.2.	Doğal kauçuğun isimlendirilmesi.....	6
Şekil 1.3.	Bütadien kauçuğun kimyasal yapısı	8
Şekil 1.4.	Sentetik kauçuk kullanılarak üretilen örnek ürünler.....	9
Şekil 1.5.	Poliizopren kauçuk kimyasal yapısı	9
Şekil 1.6.	Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı.....	10
Şekil 1.7.	Bütadien kauçuk kimyasal yapısı	11
Şekil 1.8.	(a) Cis-bütadien ve (b) Trans-bütadien yapısı.....	11
Şekil 1.9.	Kloropren kauçuk kimyasal yapısı	12
Şekil 1.10.	Etilen ve propilenin kopolimerizasyon reaksiyonu	13
Şekil 1.11.	Etilen propilen dien kauçuk (EPDM) kauçuk sentez reaksiyonu	13
Şekil 1.12.	Bütül kauçuğun sentez reaksiyonu	14
Şekil 1.13.	Akrilonitril bütadien kauçuk kimyasal yapısı	15
Şekil 1.14.	Allilik hidrojenlerin konumu.....	21
Şekil 1.15.	S ₈ çözünür kükürt halkasının açılması	22
Şekil 1.16.	Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması	26
Şekil 1.17.	Geciktiricilerin kimyasal yapısı	27
Şekil 1.18.	Çinko varlığında kükürt vulkanizasyonu reaksiyonu	28
Şekil 1.19.	Karbon atomu modeli	28
Şekil 1.20.	Vulkanizasyon eğrisi	29
Şekil 1.21.	Elyafların sınıflandırılması	30
Şekil 1.22.	Aramid elyaf üretiminin şematik gösterimi	32
Şekil 1.23.	Aramid elyaf reaksiyonu	32
Şekil 1.24.	Para ve meta aramidlerin kimyasal yapıları (a)Meta-aramid:poli (m-fenilenizoftalamid) (b)Para-aramid: poli (p-fenilenteraftalamid).....	34
Şekil 1.25.	Para-aramid'lerden elyaf oluşumu	35
Şekil 1.26.	(a) Kevlar ve (b) Technora'nın üretim prosesleri	35
Şekil 1.27.	P-aramid üretimi için kuru-jet yaş çekim işleminin şematik gösterimi	36
Şekil 1.28.	Technora'nın üretim prosesi	37
Şekil 1.29.	Sıvı kauçukların molekül ağırlığı seviyesi.....	40
Şekil 1.30.	(a) LIR-310 (b) LIR- 390 sıvı kauçukların molekül yapısı	42
Şekil 1.31.	(a) LIR-403 (b)LIR- 410 sıvı kauçukların molekül yapısı	42
Şekil 1.32.	UC-102 M / UC-203 M sıvı kauçukların molekül yapısı	43
Şekil 1.33.	LIR-290 sıvı kauçukların molekül yapısı	44
Şekil 1.34.	LIR-700 sıvı kauçukların molekül yapısı	44
Şekil 1.35.	(a) LBR-302/LBR-307/LBR-305/LBR-300 (b) LBR-352/LBR-361 ticari sıvı kauçukların molekül yapısı	45
Şekil 1.36.	L-SBR-820 / L-SBR-841 sıvı kauçukların molekül yapısı	46
Şekil 1.37.	Trans-β-farnesenin molekül yapısı.....	46
Şekil 1.38.	LFR'nin molekül yapısı ve çaprazbağlanma sırasındaki davranışı	47

Şekil 1.39. Açık mil (Two roll mill)	48
Şekil 1.40. Dahili karıştırıcı (Banbury) şematik gösterimi.....	49
Şekil 1.41. Örnek Banbury rotorları.....	50
Şekil 1.42. Reometre cihazı	51
Şekil 1.43. Torsiyon reometresi (Oscillating disc rheometer, ODR) kalıp yapısı.....	51
Şekil 1.44. Rotorsuz reometre kalıp yapısı.....	52
Şekil 1.45. RPA’de uygulanan sinusoidal gerinimin şematik gösterimi	53
Şekil 1.46. Örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp geometrisi.....	54
Şekil 1.47. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi	54
Şekil 1.48. Üniversal çekme cihazı	55
Şekil 1.49. Çekme testinde kullanılan Tip 2 test numunesi.....	56
Şekil 1.50. Elastomerik bir malzemenin tipik gerilim-gerinim eğrisi.....	57
Şekil 1.51. Kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi	58
Şekil 1.52. DMA cihazının şematik gösterimi ve DMA numune taşıyıcısı	58
Şekil 1.53. DMA testine, test örneğinin uygulanan kuvvete karşı tepkisinin şematik gösterimi.....	59
Şekil 1.54. Goodrich flexometresinde numuneye uygulanan deformasyonun şematik gösterimi.....	60
Şekil 4.1. Elyaf takviyesi içermeyen hamurlarda sıvı kauçuk etkisi.....	80
Şekil 4.2. 2,5 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi.....	80
Şekil 4.3. 5 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi.....	81
Şekil 4.4. 10 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi.....	81
Şekil 4.5. 20 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi.....	82
Şekil 4.6. Elyaf içermeyen hamurlarda Payne etkisi.....	86
Şekil 4.7. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi	86
Şekil 4.8. 5 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi	87
Şekil 4.9. 10 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi	87
Şekil 4.10. 20 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi	88
Şekil 4.11. Elyaf içermeyen hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	89
Şekil 4.12. 2,5 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	89
Şekil 4.13. 5 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	90
Şekil 4.14. 10 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	90
Şekil 4.15. 20 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	91
Şekil 4.16. Elyaf içermeyen hamurlarda kopma dayanımı.....	93
Şekil 4.17. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı	94
Şekil 4.18. 5 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı	94
Şekil 4.19. 10 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı	95
Şekil 4.20. 20 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı	95
Şekil 4.21. Elyaf içermeyen hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri	96
Şekil 4.22. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri.....	96
Şekil 4.23. 5 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri.....	97
Şekil 4.24. 10 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri.....	97

Şekil 4.25. 20 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri.....	98
Şekil 4.26. Elyaf içermeyen hamurlarda depo modülleri	99
Şekil 4.27. 2,5 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri	100
Şekil 4.28. 5 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri	100
Şekil 4.29. 10 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri	101
Şekil 4.30. 20 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri	101
Şekil 4.31. Elyaf içermeyen hamurlarda sıcaklık taraması	102
Şekil 4.32. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması.....	103
Şekil 4.33. 5 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması.....	103
Şekil 4.34. 10 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması.....	104
Şekil 4.35. 20 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması.....	104
Şekil 4.36. Elyaf içermeyen vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları.....	105
Şekil 4.37. 2,5 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları.....	105
Şekil 4.38. 5 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları.....	106
Şekil 4.39. 10 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları.....	106
Şekil 4.40. 20 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları.....	107

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Doğal kauçuğun iyi ve kötü yönleri	5
Tablo 1.2.	Standart doğal kauçuk spesifikasyonları	7
Tablo 1.3.	Akrilonitril miktarlarındaki değişimin NBR üzerindeki etkisi	16
Tablo 1.4.	Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan hızlandırıcılar	25
Tablo 1.5.	P-aramid üretiminde ısıl işlemlerin mukavemete etkisi (Bütün örnekler yıkamadan sonra 150 °C 'de hava ile kurutulmuştur.)	37
Tablo 1.6.	Aramid elyafların genel kullanım alanları	38
Tablo 1.7.	Sıvı kauçuk tipleri	40
Tablo 1.8.	Bazı sıvı kauçukların tipik özellikleri.....	41
Tablo 1.9.	Ticari LIR çeşitleri ve özellikleri	41
Tablo 1.10.	Ticari LIR (izopren) blok kopolimer kauçukların tipik özellikleri	42
Tablo 1.11.	Ticari karboksilatlanmış LIR (izopren) kauçukların tipik özellikleri	43
Tablo 1.12.	Ticari metakrilatlanmış LIR sıvı kauçukların tipik özellikleri	43
Tablo 1.13.	Ticari hidrojenlenmiş LIR tipi sıvı kauçukların tipik özellikleri	44
Tablo 1.14.	Ticari LIR latekslerin tipik özellikleri.....	44
Tablo 1.15.	LBR kauçukların tipik özellikleri.....	45
Tablo 1.16.	Ticari L-SBR (St/Bd) rastgele kopolimer sıvı kauçukların tipik özellikleri	46
Tablo 1.17.	Ticari LFT-107'nin tipik özellikleri.....	47
Tablo 3.1.	Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler	70
Tablo 3.2.	Referans kauçuk hamuru bileşimi	71
Tablo 3.3.	Aramid elyaf takviyeli hamur bileşimleri.....	72
Tablo 3.4.	Sıvı kauçuk içeren hamur bileşimleri	73
Tablo 4.1.	Karışımların reolojik özellikleri.....	83
Tablo 4.2.	Çalışılan tüm hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları.....	84
Tablo 4.3.	Kalıcı deformasyon (%) sonuçları.....	92

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E'	: Depo modülü, (Pa)
E''	: Kayıp modülü, (Pa)
g_N	: Öncü faktör değeri
G'	: Depo modülü, (kPa)
G''	: Kayıp modülü, (kPa)
G_e^0	: 0,5 Hz'de pişmiş örnekten depo modülü , (kPa)
G_N^0	: 5 Hz'de pişmiş örnekten depo modülü , (kPa)
G_X	: Vulkanizasyon sırasındaki kimyasal çaprazbağlanmanın modüle katkısı, (kPa)
G_N^0	: Depo modülü, (kPa)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
ML	: Minimum viskozite, (dNm)
R	: Üniwersal gaz sabiti, (J/mol.K)
S'	: Elastik tork, (dNm)
S''	: Viskoz tork, (dNm)
T	: Mutlak test sıcaklığı, (°C)
Tan δ	: Faz açısının tanjantı
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
ts ₂	: Ön pişme süresi, (dk)
t ₅₀	: Vulkanizasyonun %50 gerçekleştiği süre, (dk)
t ₉₀	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
X _{chem}	: Kimyasal çaprazbağ konsantrasyonu
X _{phy}	: Fiziksel çaprazbağ konsantrasyonu
X _{tot}	: Toplam çaprazbağ konsantrasyonu

Kısaltmalar

6PPD	: N-(1,3-Dimetilbütil)-N'-Fenil-p-Fenilendiamin
ACM	: Poliakrilik Kauçuk
ACN	: Akrilonitril
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Derneği (American Society for Testing and Materials)
BD	: Benzofüran Türevi
BPH	: 2,2'-Methylene-Bis-(4-Methyl-6-Tert.Butylphenol),
BR	: Polibütadien Kauçuk
CLD	: Kaprolaktam Disulfid
CLD	: Çaprazbağ Yoğunluğu (Cross Link Density)
CR	: Kloropren Kauçuk
CRI	: Pişme Hız İndisi (Cure Rate Index)
CBS	: N-Sikloheksilbenzotiazol-2-Sulfanamid
DBP	: Dibütil Ftalat
DIN	: Alman Standardizasyon Enstitüsü (Deutsches Institut für Normung)

DINP	: Diisono Ftalat
DGEBA	: Diglisidil Eteri Bisfenol A
DMA	: Dinamik Mekanik Analizör
DNPD	: N-N'-Di- β -Naftil-p-Fenilendiamin
DOP	: Dioktil Ftalat
DOPD	: N,N'-Bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamin
DPG	: Difenil Guanidin
DPTT	: Dipentametilen Tiuram Tetrasülfid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (Differential Scanning Calorimetry)
DTDM	: Morfolin Disülfid
DTPD	: N,N'-(p-fenilen)Ditoluidin, N,N'-Di-(p-toli)-p-Fenilendiamin
EPM	: Etilen-Propilen Kauçuğu
EPDM	: Etilen-Propilen-Dien Kauçuğu
EVA	: Etilen-Vinil Asetat
FF	: İnce Fırın Siyahı
FEF	: Hızlı Ekstruzyon Siyahı (Fast Extrusion Furnace)
GPF	: Genel Amaçlı Fırın Siyahı
HAF	: Yüksek Aşınma Fırın Siyahı (High Abrasion Furnace)
HRF	: Hidratlanmış Siliko, Resorsinol ve Beksametil Tetramin
HVA-2	: N, N '-m-Fenilen Dimaleimid
IIR	: Bütül Kauçuk
IR	: İzopren Kauçuk
IPPD	: N-Izopropil-N'-Fenil-p-Fenilendiamin
IPD	: İzoforon Diamin
ISAF	: Süper Yüksek Aşınma Fırın Siyahı (Intermediate Super Abrasion Furnace)
ISO	: Uluslararası Standartlar Teşkilatı (International Organization for Standardization)
LR	: Sıvı Kauçuk (Liquid Rubber)
LBR	: Polibütadien Sıvı Kauçuğu
LIR	: Poliizopren Sıvı Kauçuğu
LFR	: Biyo-Bazlı Sıvı Kauçuk (Liquid Farnesene Rubber)
L-SBR	: Polistiren/Bütadien Sıvı Kauçuğu
MBT	: 2-Merkaptobenzotiazol
MBTS	: 2-2-Ditiobisbenzotiazol
MDR	: Rotorsuz Reometreler (Moving Die Rheometer)
MgO	: Magnezyum Oksit
MT	: Yarı Kuvvetlendirici Fırın Siyahı
MTBT	: N-Morfolinotiobenzotiazol
NBR	: Nitril Kauçuk
NDPA	: N-Nitrosodifenilamin
NR	: Doğal Kauçuk
ODR	: Torsiyon Reometreleri (Oscillating Disc Rheometer)
ODPA	: Oktilatlanmış Difenilamin
OTOS	: N-Oksietilen Tiocarbamil N-Oksietilen Sülfenamid
PA	: Ftalik Anhidrit
PAN	: Fenil- α -Naftilamin
PBN	: Fenil- β -Naftilamin

PPD	: P-Parafenilen Diamin
PPTA	: Poli(P-Fenilen Terephtalamid)
PVC	: Polivinil Klorür
RPA	: Kauçuk Proses Analizörü (Rubber Process Analyser)
RSS	: Ribbed Smoked Sheet
SAF	: Üstün Aşınma Fırın Siyahı
SAF	: Üstün Aşınma Fırın Siyahı
SEBS	: Stiren-Etilen-Bütülen-Stiren
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopisi
SEPS	: Stiren-Etilen-Propilen-Stiren
SBR	: Stiren-Bütadien Kauçuk
SBS	: Stiren-Butadiyen-Stiren
SIS	: Stiren -İzopren- Stiren
SIR	: Endonezya Üretimi Kauçuk
SMR	: Malezya Üretimi Kauçuk
SPH	: Stirenlenmiş Fenol
SRF	: Yarı Kuvvetlendirici Fırın Siyahı
SRF	: Yarı Kuvvetlendirici Fırın Siyahı
SSR	: Singapur Üretimi Kauçuk
S-SBR	: Çözelti Stiren-Bütadien Kauçuk
SVR	: Vietnam Üretimi Kauçuk
TBBS	: N-t-Bütülbentiazil-2-Sulfanamid
TBzTD	: Tetrabenzil Tiuram Disülfid
TMD	: Trimetil Heksametilen Diamin
TMQ	: Poli-1,2-Dihidro-2,2,4-Trimetil Kinolin
TMTD	: Tetrametil Tiuram Disülfid
TSR	: Kauçukların Teknik Özelliklerine Göre Sınıflandırılma (Technically Specified Rubber)
TTR	: Tayland Üretimi Kauçuk
UV	: Ultraviyole
WP	: Tahta Hamuru
ZnO	: Çinko Oksit

NİTRİL KAUÇUK/ARAMİD ELYAF KOMPOZİTLERİNİN AKIŞ PERFORMANSININ GELİŞTİRİLMESİNDE SIVI KAUÇUK ETKİNLİĞİ

ÖZET

Nitril Kauçuk (NBR), özellikle otomotiv sektöründe kauçuk hortum ve sızdırmazlık elemanlarının üretiminde en çok kullanılan kauçuklardandır. NBR'nin çığ mukavemeti, mekanik özellikleri, ısıl kararlılığı, soğukta esnekliği ve dinamik performansı sınırlı olduğundan, bu özelliklerin geliştirilmesinde kısa elyaf takviyesinden faydalanılabilir. Bununla birlikte, kısa elyaf takviyesi ile akış özellikleri kötüleşmekte, bu durum özellikle ekstrüzyon ve enjeksiyon ile kalıplama sistemlerinde sorun oluşturmaktadır. Plastikleştirici etkisinin yanısıra çaprazbağ yapısına katılarak mekanik ve dinamik özellikleri geliştirebilecek katkıların kullanımı, bu olumsuzluklara uygun bir çözüm olarak görülmektedir. Bu çalışmada, NBR matris içinde yüzey modifikasyonu sonrasında disperse edilmiş aramid elyaf esaslı ticari takviye malzemelerinin kullanıldığı NBR/Aramid kompozitlerinde sıvı kauçuk (Liquid Rubber, LR), katkısının hamurun akış özellikleri, çaprazbağ yoğunluğu ve vulkanizat özelliklerine olan etkisi değerlendirilmiştir.

Kauçuk hamurları dahili karıştırıcı ve açık mil sistemi senkronize kullanılarak hazırlanmıştır. Reolojik özellikler ve vulkanizasyon karakteristiği hareketli kalıp reometresi (MDR) ile çalışılmıştır. Polimer matris-dolgu etkileşimini değerlendirmek üzere Payne etkisi, kauçuk proses analizörü (RPA) ile ölçülmüştür. RPA kullanılarak, ayrıca kimyasal ve fiziksel çaprazbağ yoğunluğu Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımı uyarınca belirlenmiştir. Dinamik özellikler ve ısı birikimi (heat build-up) sırasıyla dinamik-mekanik test cihazı (DMA) ve Goodrich fleksometresi ile ölçülmüştür. Yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel ve mekanik özellikler ölçülmüş, yaşlanma ile gerçekleşen özellik kayıpları karşılaştırılmıştır.

Ön karıştırılmış aramid elyaf ilavesi ile NBR esaslı malzemelerin özellikle yüksek frekanslardaki dinamik özelliklerinin önemli ölçüde geliştiği görülmüştür. Elyaf takviyesi ile çaprazbağ yoğunluğundaki kayıplar, hamurların bütadien esaslı sıvı kauçuk ile hazırlanmasıyla giderilmiştir. Uygun oranlarda sıvı kauçuk kullanılmasıyla, yaşlanma sonrası fiziksel ve mekanik özelliklerde belirgin bir iyileşme elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aramid Elyaf, Nitril Kauçuk (NBR), Sıvı Kauçuk.

EFFECT OF LIQUID RUBBER ON IMPROVED PERFORMANCE OF NITRILE RUBBER/ARAMID FIBER COMPOSITES

ABSTRACT

Nitrile Rubber (NBR) is one of the most commonly used rubber for the production of rubber hoses and seals especially in the automotive sector. Since NBR has raw strength, mechanical properties, thermal stability, cold flexibility and dynamic performance, short fiber reinforcement can be used to improve these properties. However, with short fiber reinforcement, the flow properties deteriorate, which is particularly problematic in extrusion and injection molding systems. In addition to the plasticizer effect, the use of additives to improve the mechanical and dynamic-mechanical properties is considered as an effective solution to overcome these disadvantages. In this study, the effect of liquid rubber incorporation on the flow properties, crosslink density, and vulcanizate properties of NBR/Aramid composites prepared by using commercial an aramid fiber masterbatch.

Rubber compounds were prepared by using a Banbury mixer and two-roll mill, subsequently. Rheological properties and vulcanization characteristics were determined on a moving die rheometer (MDR). Polymer-filler interaction was evaluated via Payne effect measured on rubber process analyzer (RPA). Physical and chemical crosslink densities were calculated according to Lee-Pawlowski-Coran approach. Dynamic properties and heat build-up were measured by using a dynamic-mechanical analyzer (DMA) and Goodrich flexometer, respectively. Physical and mechanical properties of the vulcanizates were measured before and after thermal aging, thermal stability was investigated as retentions in these properties.

Masterbatch aramid fiber reinforcement was found to improve high-frequency dynamic performance of NBR based materials. Butadiene based liquid rubber incorporation could overcome crosslink density loss in NBR/Aramid fiber composites. Sufficient amount of liquid rubber in the compounds improved physical and mechanical properties after thermal aging.

Keywords: Aramid Fiber, Nitrile Rubber (NBR) , Liquid Rubber (LR)

GİRİŞ

Nitril kauçuk (NBR), yağ ve yakıtlara karşı dirençli en ucuz kauçuktur. Özellikle otomotiv sektöründe kauçuk hortum ve sızdırmazlık elemanlarının üretiminde, o-ring, conta, silindir kaplama (matbaa, tekstil sanayinde sert ve yumuşak silindir kaplamalar) ve konveyör bant üretiminde kullanılmaktadır. Nitril kauçukların özelliklerini en çok etkileyen parametre yapısındaki akrilonitril (ACN) oranıdır [1]. Kauçuk içerisindeki akrilonitril oranı ayarlanarak çok farklı amaçlarla kullanılabilen elastomerik malzemeler hazırlanabilir. Ticari olarak kullanılan nitril kauçuklarda akrilonitril oranı %18-50 arasında değişmektedir. Akrilonitrilin kopolimer içindeki görevi polarlığı arttırarak hidrokarbon esaslı yağ ve yakıtlarda şişmeyi azaltmaktır [2]. NBR ürünleri oldukça düşük viskozitedirler. Sıcak ve soğuk yöntem olmak üzere iki farklı yöntem ile üretilirler. Soğuk yöntemde sıcak yöntemle göre daha düşük daldanma elde edilir. Bu durumda işleme zorlaşırken daha iyi mekanik özellikler elde edilebilir. NBR'nin atmosferik yaşlanma, ısı yaşlanma, dielektrik özellikleri, çekme sırasında kristallenme gibi özellikleri zayıf olmasından dolayı çeşitli katkılarla desteklenmesi gerekmektedir. NBR'nin zayıf özelliklerini geliştirmek için karbon siyahı, çeşitli lifli kompozitler (ananas yaprağı, keten, kenevir vb.) ve nanopartiküller katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Bu özelliklerin geliştirilmesinde kısa elyaf takviyesinden faydalanılması da yöntemler arasındadır. Bu tez çalışmasında, kauçuk matriste ön karıştırılmış (masterbatch) aramid elyaf takviyesi ve elyafın işlevinin iyileştirilebilmesi amacıyla sıvı kauçukların kullanımı ele alınmıştır.

Bu çalışmada elyaf, %40 aramid elyaf , % 60 nitril kauçuktan oluşan bir ön karışım şeklinde kullanılmıştır. Aramid elyaflar genelde yüksek modül gerektiren malzemelerin üretiminde takviye olarak kullanılırlar. Diğer sentetik elyaflara nazaran çok daha az esnektirler. Bununla birlikte, aramid elyaf takviyesi yapılmış olan NBR kauçuğun akış özellikleri kötüleşmekte, bu durum özellikle ekstrüzyon ve enjeksiyon ile kalıplama sistemlerinde sorun oluşturmaktadır [3]. Plastikleştirici etkisinin yanısıra çaprazbağ yapısına katılarak mekanik özellikleri ve soğuk dayanımını

geliştirecek katkıların kullanımı, bu olumsuzluklara uygun bir çözüm olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, NBR/Aramid elyaf kompozitlerinde sıvı kauçuk katkısının akış özellikleri ve malzeme özelliklerine olan etkisi değerlendirilmiştir.

Sıvı kauçuklar, katı kauçuklarla birlikte vulkanize edilebilen plastikleştiricilerdir. “Reaktif plastikleştiriciler” olarak da adlandırılabilirler. Bu nedenle, LR'nin buharlaşarak veya yüzeye göçerek kaybolması riskleri oldukça düşüktür. Bununla birlikte, bir kısmı insan ve çevre sağlığına zararlı olan plastikleştiricilerin yerine kullanılabilme veya bu maddelerin kullanım miktarını azaltabilme potansiyeli sayesinde sıvı kauçuklar çevre dostu katkı olarak da değerlendirilmektedir [4].

LR, homopolimer (standart sınıf), kopolimer ve modifiye edilmiş tipte olabilirler. Modifiye edilmiş tipler hidrojenle doyurulmuş, karboksillenmiş, metakrilatlanmış, maleik anhidrit ile aşılınmış yapıda olabilirler. Sıvı kauçukların ana zinciri izopren, bütadien ve stirenden oluşmaktadır.

Bu çalışmada sıvı kauçuk varlığının NBR/Aramid elyaf matrisi üzerindeki reolojik, fiziksel ve mekanik özelliklerine olan etkisi de değerlendirilmiştir. Sıvı kauçuk ilavesi ile matris içerisindeki homojen dağılım, mekanik özelliklerin ve ara yüzey uyumunun iyileştirilmesi, NBR’de daha düşük yağ kullanımıyla yüzeye göçmeden performansın artırılması beklenmiştir.

Tez kapsamında birinci bölümde kauçukların ve kauçuk hamurunda kullanılan kimyasalların temel özellikleri hakkında bilgi verilmiştir ve çalışmada kullanılan cihazların çalışma prensiplerine değinilmiştir. İkinci bölümde literatürde NBR, aramid elyaf ve sıvı kauçukların birlikte ve ayrı kullanılarak değerlendirildiği çalışmalar özetlenmiştir. Üçüncü bölümde çalışmada kullanılan malzemeler tanıtılmış, hamur hazırlama ve karakterizasyon yöntemleri detaylandırılmıştır. Dördüncü bölümde bulgular paylaşılmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Beşinci bölümde ise çalışmada elde edilen tüm sonuçlar özetlenmiştir.

1. TEORİK KISIM

1.1. Kauçuklar

Kauçuk, tropikal ağaçlardan elde edilen doğal bir hammaddedir. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca 'caa-o-chu' dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde 'caa' odun-tahta, 'o-chu' ağlamak demektir. 'caa-o-chu' ağlayan ağaç anlamına gelmektedir. Bu ağaçlardan Brezilya kauçuk ağacı (*Hevea brasiliensis*) ismi verilen bir çeşidi ticari önem taşır. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan doğal kauçuk (NR) üretilmektedir. [5]

Kauçuğun elde edilmesine, ilk olarak Brezilya'da başlanmıştır. 19. asır başlarında yıllık üretim 30 ton iken bugün doğal kauçuk üretimi 5 milyon tona ulaşmıştır. Bunun yanısıra yılda 10 milyon ton da sentetik kauçuk üretilmektedir [6].

Yüzyıla yakın bir süreden beri kauçuk üretimi, teknik ve endüstri alanındaki gelişmelerle birlikte yürümüş, bunların ilerleme kat etmesini ivmelendirmiştir. Esneklik, aşınmaya dayanıklılık, su geçirmezlik gibi avantajlı özellikleri kauçuğu, çağdaş endüstrinin gözde hammaddelerinden birisi yapmıştır.

Doğal kauçuk ile benzer özellikler sergileyebilen malzemelerin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilen çalışmalar sırasında, çok sayıda ve farklı özelliklerde sentetik kauçuk geliştirilmiştir. Bu sayede kendisinden beklenen özellikleri sürekli olarak sağlayabilecek şekilde tasarlanabilen sentetik kauçuk esaslı malzemeler üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde sentetik kauçuk tüketiminde stiren bütadien kauçuk (SBR), etilen propilen dien kauçuk (EPDM) ve nitril kauçuk (NBR) başı çekmektedir.

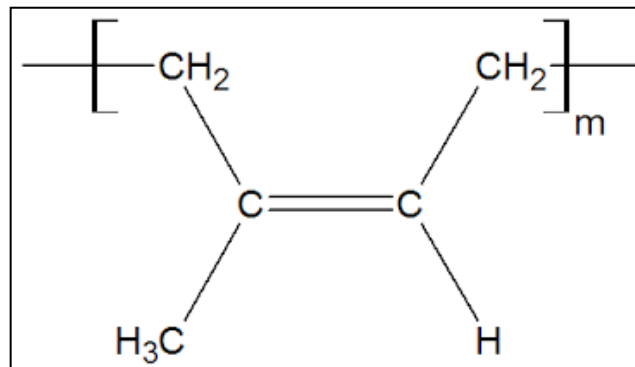
Kauçuğun tarihçesinde önemli kilometre taşları şöyle sıralanabilir: 1751 - İlk kez teknik anlamda kullanılmıştır. 1803 Paris'te ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur. 1839 - Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir [2]. 1888 - John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir. 1909 - Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiş ve dünyada ilk patenti alınmıştır. 1912 - Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği

üretmiştir. 1916 - İlk sentetik kauçuk tesisi 150 ton/ay kapasite ile üretime başlamıştır. 1929 - Hermann Staudinger bütadienden SBR ve NBR kauçuklarını elde etmiş ve bu kauçukların üretimine başlamıştır. 1937 - Amerikalı kimyagerler Sperks ve Thomas tarafından bütül kauçuk elde edilmiştir. 1963 – Etilen propilen dien kauçuğu (EPDM) ilk kez ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [7, 8, 9].

1.1.1. Doğal kauçuk

Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının özsuyundan elde edilen ve benzerlerine ismini veren hammaddedir. Brezilya'nın Amazon bölgesi ormanlarına has bir nebat olan bu ağaç, 20 – 30 metre boyunda, yuvarlak gövdeli, yaprakları tepesinde kümelenmiş şekildedir; humusu bol, yaş topraklarda yetişir. Kauçuk ağacının kabuğu özel bıçaklarla yarılarak akıtılan süt görünüşlü sıvıya “lateks” adı verilir. Lateksin içinde kauçuk dışında proteinli maddeler, nem ve kül bulunur.

Doğal kauçuğun ampirik formülü ilk defa 1826 yılında, Michael Faraday (1791-1867) tarafından C_5H_8 olarak ifade edilmiştir. 1835 yılında İskoç kimyacı William Gregory (1803-1858) lateksi damıtmış ve ham izopreni (2-metil-1,3 butadien ($CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$) elde etmiştir. 1838 yılında Fransız fizikçi ve eczacı Appolinaire Bouchardat da lateksi damıtarak saf olmayan izopren elde etmiş ve bu malzemeyi Caochene olarak adlandırmıştır. 1860 yılında ise İngiliz kimyacı Charles Hanson Greville Williams aynı yolla saf izopreni elde etmiş ve elde ettiği bu malzemeyi izopren olarak adlandırarak doğal kauçuğun izopren moleküllerinin lineer birleşmesinden meydana geldiğini ifade etmiştir. Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi yapı %99,9 cis 1-4 poliizoprendir.



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Doğal kauçuğun molekül ağırlığı 200.000-500.000 arasında değişmektedir. Her polimer zincirinde yaklaşık 3.000 ile 5.000 arasında izopren birimi mevcuttur. Geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahip olduğundan, mükemmel işlenebilme özellikleri gösterir [10].

Her izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve metilen grupları reaktif gruplardır. Çift bağlar vulkanizasyon sırasında kükürt reaksiyonu için gereklidir [11]. Bu bağlar, aynı zamanda doğal kauçuğun yaşlanmasına sebep olan oksijen ve ozon ile de reaksiyona girme özelliğine sahiptir. Doğal kauçuktan elde edilen ürünler, çok iyi elastikiyet özellikleri verir, fakat ısıya karşı dayanıksızdır. Doğal kauçuk elektriği iletmez; yağlar, organik çözücüler gibi apolar akışkanlara, derişik asit ve bazlara dayanımı düşüktür [1, 12]. Doğal kauçuğun iyi ve kötü özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Doğal kauçuğun iyi ve kötü yönleri

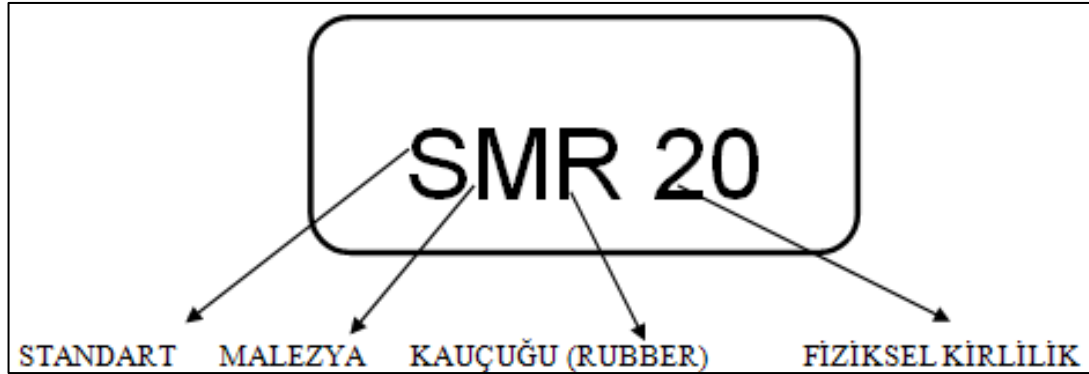
İYİ	KÖTÜ
Yüksek dayanıklılık	Hidrokarbonlara dayanıksızlık
Düşük deformasyon	Geniş gözenek yapısı
İyi dinamik özellikler	Hava ve ozona dayanıksızlık
Kolay işlenme	Değişken fiyat
Aşınmaya dayanım	Sıcağa dayanıksızlık
Polar sıvılara dayanıklılık	Düşük esneklik

Kauçuklar, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesi amacıyla çeşitli maddelerle karıştırılarak işlenirler. Kauçuk hamurunda, son ürünün esnekliğini ve çekme dayanımını arttırmak amacıyla karbon siyahı ya da çok ince öğütülmüş silika gibi dolgu maddeleri, renklendirici olarak titan dioksit, demir oksit ve organik boyalar, plastikleştirici ve yumuşatıcı olarak mineral yağlar, vazelin, yağ asitleri ve ağaç reçineleri, vulkanizasyonu hızlandırmak amacıyla kükürt ile birlikte merkaptobenzotiyazol gibi hızlandırıcılar, yaşlanma önleyici olarak da çeşitli amin ve fenol türevleri kullanılır [13].

Elastomer, uygulanan kuvvetin kaldırılması sonucunda belli bir zaman dilimi içinde orijinal boyuna dönebilen makromoleküler malzeme olarak tanımlanmaktadır.

Kauçuklar ise vulkanize olduktan sonra elastomer sınıfında yer alan maddelerdir [14]. Kauçuğun günlük yaşamda kullanımı Charles Goodyear'ın (1800-1860), 1843 yılında, vulkanizasyon işlemini keşfi ile artmıştır. Önce Goodyear (1843) ve daha sonra Hancock (1844) kauçuğun sıcakta yumuşaması ve soğukta gevrekleşmesi gibi kullanımdaki zorlukları gidermek amacıyla kauçuğa kükürt katmışlar ve şekillendirmeden sonra 130-140°C sıcaklığa kadar ısıtmışlardır. Yapmış oldukları bu işlem literatürde vulkanizasyon olarak adlandırılmıştır. Kükürt miktarı düşükse (%0,5-5) yumuşak kauçuk, yüksekse (%30 gibi), çaprazbağ sayısı çok yüksek olan sert kauçuk elde edilir. Bu işlemi, kauçuğun kükürtle ısıtma işlemidir. Bu işlemde polimer zincirleri kükürt atomları aracılığı ile çaprazbağlanırlar. Çaprazbağlar kauçuğun elastik davranış sergilemesini ve çeşitli deformasyon türlerine karşı çok daha dayanıklı olmasını sağlar [15].

Doğal kauçuk üretildiği yere göre teknik olarak da çeşitli isimler alır. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR , Vietnam üretimi SVR ve Singapur üretimi SSR adını alır [11]. Kauçuk balyaları üzerinde Şekil 1.2.'deki gibi çeşitli etiketler bulunur. Bu etiketler kauçuğun orjini ve özellikleri hakkında bazı bilgiler verir.



Şekil 1.2. Doğal kauçuğun isimlendirilmesi

Rakamlar ise 10.000'de fiziksel kirlilik oranını ifade eder. Bu etiketteki ifadeye göre kauçuk balyasında 10.000'de 20 oranında kirlilik vardır. Tablo 1.2'de doğal kauçuk türleri sergiledikleri fiziksel özelliklere göre sınıflandırılmıştır.

Tablo 1.2. Standart doğal kauçuk spesifikasyonları [9]

	RSS-1	SIR-5	TSR-5	TSR-20	SMR-5	SMR-10	SMR-20	SVR-5	SVR-10	SVR-20
Safsızlık (%)	0,05	0,05	0,04	0,2	0,05	0,1	0,2	0,05	0,08	0,16
Kül miktarı(%)	0,5	0,5	0,6	1	0,6	0,75	1	0,5	0,08	0,16
Uçucu madde	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Wallace plastikliği (%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Plastiklik kayıp indeksi (PRI,%)	70	70	60	40	60	50	40	60	50	40

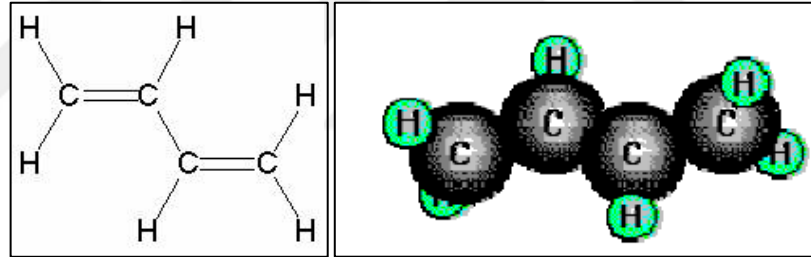
Adlandırmasında yer alan kodların sayısal değeri ne kadar düşükse o kadar temiz bir kauçuk olduğu anlaşılmaktadır.

Doğal kauçuğun 2/3'ü araç lastiği üretiminde kullanılmaktadır. Otomobil lastiklerinin sırt ve yanak kısmında doğal kauçuk kullanımı göreceli olarak daha düşüktür. İşlenebilirliğin yanısıra aşınma dayanımı ve ıslak tutuş özelliklerinin yeterli seviyede olabilmesi için bu kısımlarda doğal kauçukla birlikte ya da doğal kauçuk kullanılmaksızın SBR ve BR kullanımı yaygındır. Astar katmanında doğal kauçuk kullanılırsa basınçlı hava gözeneklerden kolayca çıkar. Bu yüzden astarda asla doğal kauçuk kullanılmaz. Kord bezi kaplama katmanında mekanik dayanımın ve yapışmanın yüksek olması istenir. Bu katmanda en uygun seçenek doğal kauçuktur. Bununla birlikte kamyon, iş makinası gibi büyük araç lastikleri ise büyük ölçüde doğal kauçuktan üretilir.

Doğal kauçuğun kullanım alanları, konveyör bant, demir yolu desteği, hortum, yapıştırıcı imalatı, ayakkabı tabanı, sünger imalatı, kablo, gıda sanayinde contalar, otomotiv parçaları, sağlık ürünleri, yer döşemesi ve lateks ürünler (eldiven, emzik, top) olarak sıralanabilir.

1.1.2. Sentetik kauçuklar

Doğal kauçuk üstün özellikleri nedeniyle günümüzde değerini hala korumaktadır. Ancak sentetik kauçukların ihtiyaca göre farklı özelliklerde üretilebiliyor olması, doğal değişkenlik içermemesi nedeni ile sürdürülebilir özellikler gibi avantajları endüstriyel uygulamalarda daha yaygın ve sık kullanılabilen malzemeler haline gelmesini sağlamıştır. 1909 yılında ise Almanya'da Bayer firmasında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiştir. Alman kimyacılar petrolden elde ettikleri bütadieni polimerleştirerek doğal kauçuğa benzer özellikler sergileyen ilk sentetik kauçuğu üretmişlerdir. Şekil 1.3.'de bütadienin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.3. Bütadien kauçuğun kimyasal yapısı

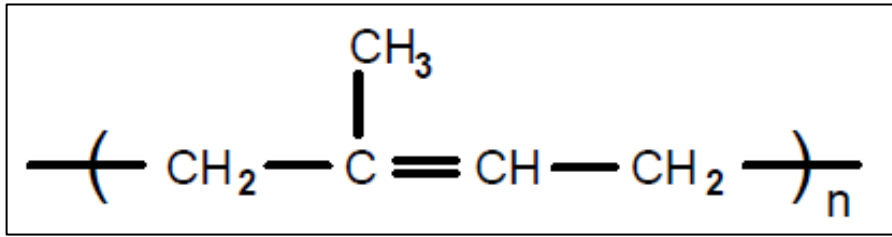
Sentetik kauçuğun üretilmesi ile sektör çok hızlı bir şekilde büyümeye başlamıştır. Sentetik kauçuklardan üretilen malzemeler hayatımızın vazgeçilmezleri arasına girmiştir. Sektörde üretilen malzemelerin bir kısmı Şekil 1.4.'de örnekleri verilmiş olan lastik körükler, contalar, sıcak ve soğuk su hortumları, bulaşık ve çamaşır makinesi parçaları, akaryakıt ve fren hortumları, cam silecekleri, transmisyon kayışları, aks körükleri, radyatör ve hava hortumları, kapı ve cam profilleri, salınım, titreşim takozları, izolasyon (yalıtım) elemanları, konveyör bantlar, ayakkabı ökçe, pençe ve tabanı, gıda ve sağlık sanayi ve elektronik sanayinde de izolasyon amaçlı kullanılan yapıştırıcılar önemli örnekler arasında sayılabilir.



Şekil 1.4. Sentetik kauçuk kullanılarak üretilen örnek ürünler

1.1.2.1. Poliizopren kauçuk (IR)

Poliizopren, yapılan çalışmalar sonucunda doğal kauçuğun yerine bulunan sentetik bir kauçuktur. 1954 yılında Goodrich, daha sonra Firestone, izoprenin doğal kauçuk özellikleri taşıdığını görmüştür ve üretim yapmaya başlamıştır. Şekil 1.5’de kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.5. Poliizopren kauçuk kimyasal yapısı

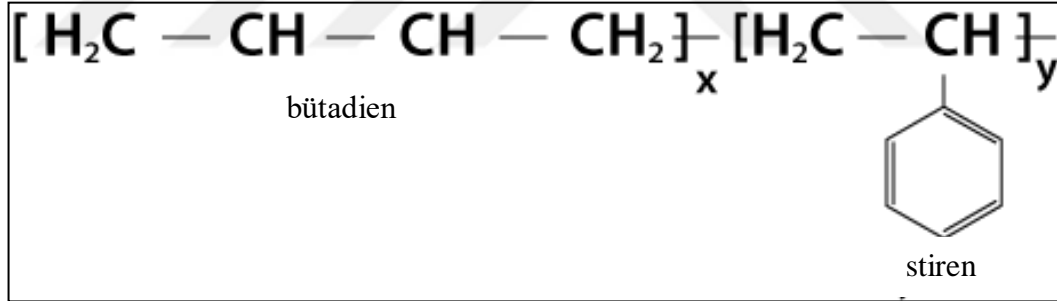
Günümüzde poliizopren, genellikle lityum veya Zeigler-Natta katalizörleri kullanılarak üretilmektedir. Poliizopren, cis ve trans izomerlerinin her ikisini de içermektedir. Cis-1,4-poliizopren, yumuşak elastik bir kauçuktur. Trans-2,4-poliizopren ise sert kristalin bir polimerdir ve golf topları gibi sert eşyaların yapımında kullanılır. Yüksek molekül ağırlığına sahiptirler. Mastikasyon yapılmadan önceki molekül ağırlıkları 500.000’den fazladır.

Sentetik poliizoprendeki cis-1,4 yapısı, doğal kauçuktan %1,5 kadar düşüktür. Bu küçük fark nedeniyle sentetik poliizopren, doğal kauçuktan daha yavaş vulkanize olur ve sıcakta mekanik dayanımı daha zayıftır. Kopma dayanımı ve elastikiyeti iyidir, suda daha az şişer, işlenmesi kolaydır ve renk stabilitesi iyidir. Ancak doğal kauçuğa göre yapışma özellikleri kötüdür. Kalitesi daha az değişkendir ve kokusuz bir hammaddedir.

Üretilen poliizoprenin yarından fazlası otomobil lastiği imalatında kullanılır. Kalan kısım ise konveyör bant, conta, ayakkabı tabanı ve yer döşeme malzemesi üretiminde, kauçuk ip, biberon emziği yapımında ve sağlık sektöründe kullanılmaktadır.

1.1.2.2. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

1929 yılında E. Tchukur ve A. Bock isimli kimyacılar tarafından keşfedilmiştir. SBR, stiren ve bütadienin kopolimeridir (Şekil 1.6) ve en fazla üretilen sentetik kauçuktur.



Şekil 1.6. Stiren bütadien kauçuğun kimyasal yapısı

Polimer zinciri genellikle %25 stiren, %75 bütadien içerir. Yapı olarak düzensizdir; bu durum da kristallenmeyi engeller. Çözelti ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilmektedir. Çözelti polimerizasyonu ile üretilen S-SBR ve emülsiyon polimerizasyonu ile üretilenler E-SBR olarak adlandırılırlar. E-SBR, ML (1+4) @100°C koşullarında 30 ile 120 MU arasında değişebilen Mooney viskozitesi ve 250.000–800.000 arasında ortalama molekül ağırlığı değerlerine sahiptir.

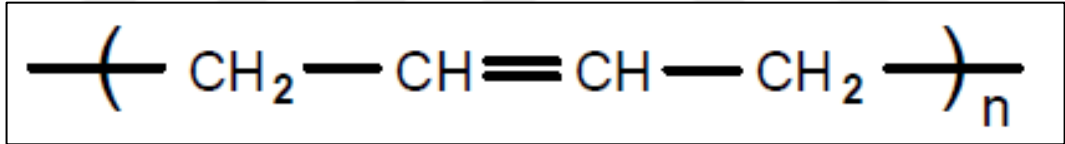
Çoğu zaman doğal kauçuğun yerine kullanılmaktadır. SBR kauçuk ile hamur hazırlama işlemi, doğal kauçuğa göre kolaydır. Aşınma, yaşlanma ve ısıya karşı dayanımı doğal kauçuktan daha iyidir. Elastik davranışı doğal kauçuk kadar iyi

değildir. Seyreltik asit ve bazlara dayanıklıdır. SBR, az polar yapıda bir dien kauçuğudur, bu yüzden polar olmayan diğer tüm dien kauçuklarla her oranda karıştırılabilir. Yakıt ve yağlara dayanıklı değildir. Ozon ve atmosferik koşullara dayanımı iyidir.

SBR kauçuklar genel maksat kauçuğu olarak birçok alanda uygulama bulunabilmektedir. İçerisinde % 25 oranında stiren bulunduran SBR, araç lastiklerinin yola temas eden kısımlarında kullanılır. Bunun dışında teknik parçaların üretiminde, hortum, konveyör kayışı, spor malzemeleri, ayakkabı tabanı ve yapıştırıcı imalatında kullanılmaktadır [10,11].

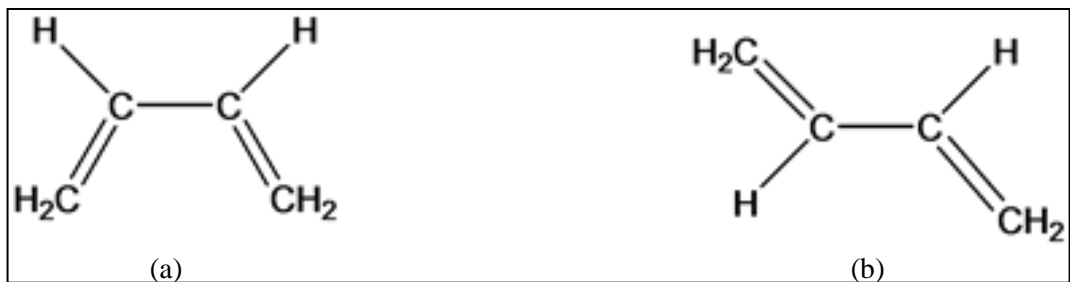
1.1.2.3. Bütadien kauçuk (Polibütadien, BR)

İlk üretimi 1930'lu yıllarda olmasına rağmen, lastik sanayinde kullanımı 1960'lı yıllarda başlamıştır. Bütadien kauçuk, bütadienin çözelti polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Tekrarlanan birim bütadiendir. Molekül ağırlığı 250.000–300.000 arasındadır. Şekil 1.7'de polibütadienin kimyasal yapısı verilmiştir.



Şekil 1.7. Bütadien kauçuk kimyasal yapısı

Bütadienin polimerizasyonu sonucu, çift bağlar uzayda Şekil 1.8'de olduğu gibi iki yapı oluşturmaktadır.



Şekil 1.8. (a) Cis-bütadien ve (b) Trans-bütadien yapısı

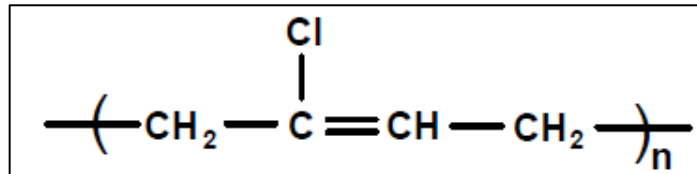
Stiren bütadien kauçuktan sonra kullanımı en fazla olan sentetik kauçuk bütadien kauçuktur. Kopma mukavemeti değerleri oldukça düşük olduğu için doğal kauçuk ve stiren bütadien kauçukla birlikte kullanılır. Doğal kauçuk ve stiren bütadien kauçukla

birlikte kullanılmasının bir başka nedeni işlenme zorluğudur. Bu şekilde hamurdaki karbon siyahı ve yağ miktarı artırılabilir, ekstrüzyon ve kalıpta akma özellikleri iyileştirilebilir, parça boyutları daha iyi korunabilir. Aşınma ve çatlamaya karşı çok dirençli olduğundan lastik sırt hamurlarında kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıklarda çok iyi elastik özellik verir. Dinamik ısı oluşumu doğal kauçuktan daha azdır. Hem düşük sıcaklıklardaki elastikiyeti, hem de düşük ısı oluşumu özelliği, doğal kauçuk ve SBR ile birlikte kullanımında avantaj sağlamaktadır.

Bütadien kauçuğun %90'ı araç lastiği üretiminde, konveyör bant ve hortum üretiminde, ayakkabı tabanı, golf topları ve yer döşemesi yapımında kullanılmaktadır.

1.1.2.4. Kloropren kauçuk (CR)

Kloropren kauçuk, 2-kloro-1,3-bütadien (kloropren) polimerizasyonu ile üretilir. İlk defa 1930 yılında Amerika'da, W.H Carothers ve arkadaşları tarafından kütle polimerizasyonu ile üretilmiştir ve "Duprene" adı altında yağa dayanıklı kauçuk olarak piyasaya sunulmuştur. Genel maksatlar için kullanılan ilk kloropren, 1939 yılında "Neopren GN" adıyla üretilmiştir. Şekil 1.9'da kloropren kauçuk kimyasal yapısı verilmiştir [16].



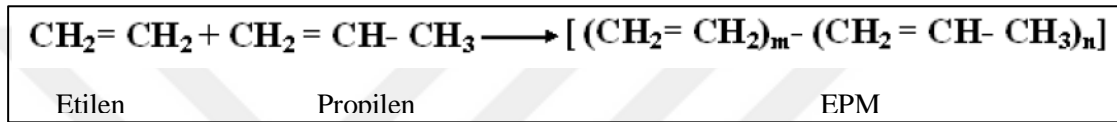
Şekil 1.9. Kloropren kauçuk kimyasal yapısı

Yapıda klor atomunun bulunması, polar özelliklerin artmasına neden olur. Polaritesinden dolayı, birçok yağa dayanıklıdır ve klor sayesinde yanmaya karşı direnç gösterir. Uygun karışımlar hazırlandığı zaman doğal kauçuk kadar olmasa da kloropren kauçuk da çok iyi elastikiyet özellikler verir. Aşınmaya karşı direnci ve mekanik özellikleri çok iyidir. Sıcağa, hava ve ozona karşı dayanıklıdır. Tekstil ve metale iyi yapışır. Su ve kimyasallara karşı uzun süre dayanıklıdır. Düşük gaz geçirgenliği özelliği verir.

Fren hortumları imalatında, motor takozları, conta, silecek lastikleri yapımında, elektrik kablolarının imalatında, kimyasal madde içeren tankların kaplamalarında, deniz malzemelerin üretiminde ve V kayışı imalatında yaygın olarak kullanılır.

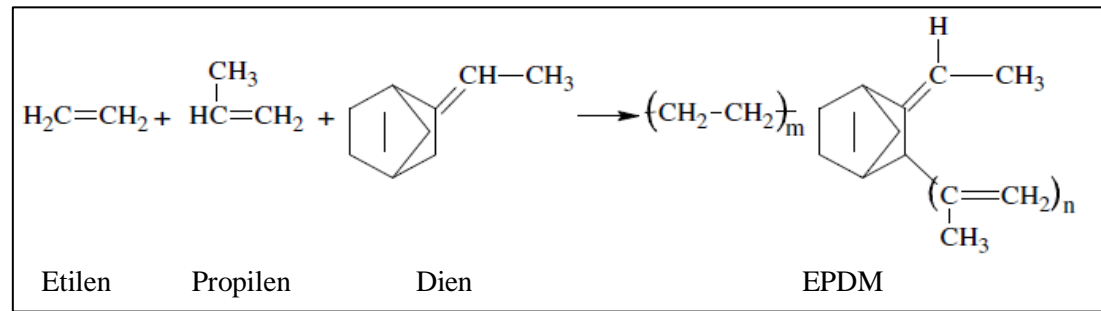
1.1.2.5. Etilen- propilen kauçuk (EPM) ve Etilen-propilen-dien kauçuk (EPDM)

EPM kauçuk, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile ilk defa 1963 yılında üretilmeye başlamıştır. Şekil 1.10'da polimerizasyon reaksiyonu verilmiştir. Elde edilen polimer tamamen doymuş bir yapıya sahiptir. Bu özellik kauçuğun ısı, oksijen, ozon ve hava şartlarına karşı yüksek direnç göstermesini sağlar.



Şekil 1.10 Etilen ve propilenin kopolimerizasyon reaksiyonu

EPDM, etilen ve propilenin yanı sıra üçüncü bir dienin reaksiyona girmesi ile elde edilir (Şekil 1.11). Bu durumda diğer kükürt ve kükürt verici sistemlerle de vulkanizasyon imkanı olmaktadır.



Şekil 1.11. Etilen propilen dien kauçuk (EPDM) kauçuk sentez reaksiyonu [16]

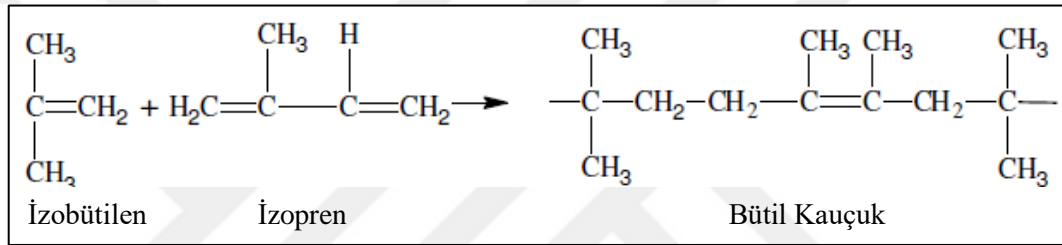
EPDM kauçuk, düşük sıcaklıkta çok iyi esnekliğe, iyi kimyasal direnç ve iyi elektrik izolasyon özelliğine sahiptir. Fosfat, ester, glikol esaslı fren yağları, su buharı, ozon ve hava koşullarına direnci iyidir. Yakıtlar ve petrol esaslı yağlara dayanımı zayıftır. Çok miktarda dolgu ve yağ alabilme yeteneğinden dolayı düşük maliyetli hamurlar verir. Dolgu uyumu mükemmeldir.

Genellikle kapı ve cam fitili üretiminde, sünger fitil üretiminde, radyatör ve ısıtma hortumları üretiminde, beyaz eşyalar için körük ve conta üretiminde, konveyör

kayışları üretiminde, tank kaplama ve silindir kaplama üretiminde kullanılmaktadır [16-21].

1.1.2.6. Bütül kauçuk (IIR)

Bütül kauçuk, izobütülen ve izopren monomerlerinden elde edilen bir kopolimer olup, izobütülen isopren kauçuğu olarak da bilinmektedir. Şekil 1.12’de bütül kauçuğun sentez reaksiyonu verilmiştir. 1937 yılında Standart Oil Development Şirketinden (Exxon) Robert M. Thomas ve William J. Sparks tarafından, izobütülen içerisine %0,5-3,0 arasında katılan isoprenin düşük sıcaklıkta (-157°C) kopolimerizasyonu ile doymamış bir yapı elde edilmesiyle geliştirilmiştir.



Şekil 1.12. Bütül kauçuğun sentez reaksiyonu [16]

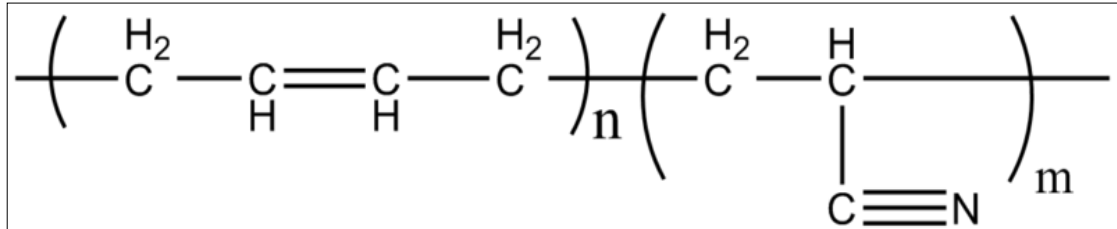
İzoprende bulunan çift bağlar, kükürt vulkanizasyonu için gerekli doymamışlığı sağlar. Doymamışlık oranına göre bütül kauçuğunun kullanım alanları değişmektedir. Molce yüzde 1,5–2,0 arası doymamışlık içeren bütül türleri en yaygın kullanıma sahip türlerdir ve hızlı vulkanize olabilmektedirler. Yapıdaki çift bağlar aynı zamanda klor, brom gibi halojenlerle reaksiyona girerek bromobütül ve klorobütül gibi farklı bütül kauçuk alternatifleri üretilebilmektedir. Halobütiller vulkanizasyon koşullarını iyileştirmek için kullanılırlar. Halojenler ile hazırlanan bütül kauçuklar, ozon dayanımı, kimyasal ve ısı dayanımı açısından avantajlıdır. Bütül kauçuğun üstün özelliği olan düşük gaz geçirgenliği yanı sıra, ozon, hava ve neme karşı oldukça iyi dayanım göstermesi ve dielektrik özelliği de önemli avantajları arasındadır. Asit-baz dayanımı, hayvansal ve bitkisel yağlara ve bazı esterlere karşı dayanımı oldukça iyidir. Aşınma, yorulma ve yırtılmaya dayanıklıdır. Halobütillerin, bütül kauçuğa göre daha hızlı pişme sağlaması sonucu NR, SBR, NBR, CR, EPDM gibi diğer elastomerler ile karıştırılarak kullanılmaları mümkündür

Molekül ağırlığı ortalama olarak 300.000-500.000 arasında olup, Mooney viskozitesi ML (1+4) 100 °C 'da 40 ile 70 MU arasında değişmektedir.

Molce %0,6-1,2 arasında doymamışlık içeren bütül türleri sulama hortumu üretiminde, tank kaplamalarında, orta ve yüksek voltaj kablo üretiminde kullanılmaktadır. Molce %1,5-2,0 arasında doymamışlık içerenler ise iç lastik üretiminde, pişirme torbası (bladder) üretiminde, yapıştırıcı üretiminde, düşük voltaj izolasyon malzemesi üretiminde, sönümleme elemanı ve spor malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır. Molce %2,0 üzerinde doymamışlık içerenler ise sünger üretiminde, konveyör kayış üretiminde, ayakkabı tabanı ve mekanik parça üretiminde kullanılmaktadır [16, 17, 19, 20, 22]

1.1.2.7. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

Akrilonitril ile bütadienin kopolimerizasyonu sonucu elde edilir. Şekil 1.13'de Akrilonitril bütadien kauçuk kimyasal yapısı verilmiştir. Nitril kauçuk olarak da bilinir. İlk defa 1930'lu yıllarda Almanya'da I.G. Farben firmasında çalışan Erich Kondrad ve Eduard Tschunker tarafından sentezlenmiştir. Ticari olarak üretimi 1934 yılında Almanya'da başlamıştır.



Şekil 1.13. Akrilonitril bütadien kauçuk kimyasal yapısı

NBR kauçuk, akrilonitril ve bütadienin emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. Yöntem, SBR'nin emülsiyon polimerizasyonu prosesine oldukça benzerdir. Nitril kauçuğun özelliklerini belirleyen parametreler akrilonitril (ACN) içeriği, polimerizasyon sıcaklığı, polimerizasyonda kullanılan stabilizatörler, ortalama molekül ağırlığı ve Mooney viskozitesidir. ACN oranı ayarlanarak çok farklı amaçlarda kullanılacak elastomerler hazırlanabilir. Bu oran %18-50 arasında değişmektedir. ACN'in kopolimer içindeki görevi polarlık kazandırarak hidrokarbonlarda çözünürlüğü azaltmaktır [23]. ACN oranına göre değişen özellikler Tablo 1.3'de verilmiştir.

Tablo 1.3. Akrilonitril miktarlarındaki değişimin NBR üzerindeki etkisi

Akrilonitril oranı arttıkça	Akrilonitril oranı azaldıkça
Mineral ve bitkisel yağlara dayanıklılık artar	Düşük sıcaklıklarda dayanım azalır
Yakıtlara ve aromatik hidrokarbonlara dayanıklılık artar	Elastikiyet azalır
Zayıf asit ve bazlara dayanıklılık artar	Gaz geçirgenliği azalır
Yoğunluk artar	Kalıcı deformasyon değerleri kötüleşir
Sertlik artar	
Pişme hızı artar	
İşlenebilirlik iyileşir	
Mekanik özellikler iyileşir	

NBR ürünleri oldukça düşük viskozitedirler. Soğuk üretim ile sıcak üretime göre daha düşük dallanma elde edilir. Bu durum işlenmeyi zorlaştırır. NBR, çekme sırasında kristellenmez ve yüksek dayanım için başka katkı maddeleri kullanılmalıdır. Güçlendirici dolgularla desteklendiğinde, vulkanizatları çok iyi mekanik özellik gösterir. Çekme dayanımı 25 MPa'a kadar çıkabilir. Isıl direnci NR ve SBR'ye göre daha iyidir. Doymamış bir kauçuk olduğundan ozona, UV'ye ve oksijene karşı dayanıksızdır. Dinamik özellikleri ve kalıcı deformasyon özellikleri iyidir. Yağ ve yakıtlara dayanımı çok iyidir; bu amaçla kullanılacak en ucuz kauçuktur. NBR'nin doğal kauçuğa göre aşınma, yorulma, yaşlanma dayanımı daha iyidir; fakat yırtılma dayanımı ve elektriksel yalıtıkanlığı daha zayıftır.

Yağ ve yakıtlara karşı dayanım göstermesi nedeniyle o-ring üretiminde, sızdırmaz conta üretiminde, kaplin üretiminde, membran üretiminde, silindir kaplama (matbaa, tekstil sanayinde sert ve yumuşak silindir kaplamaları), yakıt ve yağ hortumu üretiminde, pnömatik ve hidrolik hortum üretiminde, bağlantı elemanı üretiminde, gıda ile temas eden parça uygulamalarında, kazan, boru ve pompa kaplamalarında, konveyör bant üretiminde, tel kablo izolasyonunda, vals kaplama üretiminde, aşınmaya dayanıklı parçaların üretiminde, iş elbisesi ve ayakkabı tabanı (bot) üretiminde, lastik kliş ve mühür üretiminde kullanılmaktadır [16-21].

1.2. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

Kauçuk ürünlerinin hayatın hemen her alanında çok önemli yerleri vardır. Kauçuklar genellikle tek başlarına işlenmeye yatkın polimerler değildir, içlerine farklı görevleri olan katkı maddeleri karıştırılarak işlenebilecek hale getirilirler. Kauçuk karışımı hazırlamak için istenilen özelliklere göre, kauçuk ile diğer hammaddeler ve katkı maddelerinden oluşan bir reçete hazırlanır. Bu reçetede başlıca kauçuk, dolgu maddeleri, yumuşatıcılar, proses kolaylaştırıcılar, yaşlanma önleyiciler, aktivatörler, hızlandırıcılar, pişirici ve diğer katkı maddeleri (boya, koku vericiler vb.) yer alır.

1.2.1. Dolgu maddeleri

Kauçuklarda dolgu kullanımı neredeyse kauçukların tarihçesi kadar eskidir [24]. Dolgu maddeleri (filler), kauçuklara kuru toz halinde katılan çok küçük tane boyutlu maddelerdir ve güçlendirici (reinforcing) veya ucuzlatıcı (non-reinforcing) dolgu maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Güçlendirici türde olanlar, kauçuk hamurunun fiziksel ve mekanik özelliklerinde kuvvetlendirici etkiler yaparken, ucuzlatıcı türde olanlar genellikle formülasyonu ucuzlatmak ve bazı proses işlemlerinde iyileştirici özellikler sağlamaktadır.

Aktif dolgu maddeleri (güçlendirici) arasında yer alan temel türler karbon siyahı ve çöktürülmüş silikalardır. Yarı aktif dolgu maddeleri kısmen güçlendirici olarak da adlandırılırlar ve sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat, talk, kaolin gibi dolgu maddeleri bu grupta yer alır. Kalsiyum karbonat (tebeşir) ve kil gibi dolgu maddeleri ise inaktif (ucuzlatıcı) dolgu maddeleri grubundadırlar.

1.2.1.1. Dolgu maddelerinin tanımlanması

Kauçuklarda kullanılan dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikler spesifik gravite, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapısıdır. Bunlara ek olarak dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkisi bakımından ısıtıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı, kül miktarı, suda çözünebilen madde miktarı, asidik veya bazik olması ve nem miktarı özelliklerinin bilinmesinde fayda vardır.

1.2.2. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, kauçuk sanayinde, dolgu maddeleri ile birlikte hamurun iskeletini oluşturur. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan hamur bileşenidir. Proses yağları olarak da adlandırılırlar. Yumuşatıcılar, polimer ve dolgu maddelerini ısıtarak karıştırma sırasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır. Bu şekilde mekanik aşınmalar azaltılmış olur. Karıştırma sırasında, hamur viskozitesini düşürerek karıştırma enerjisini azaltır. Bu şekilde enerji tasarrufu sağlanmış olur. Dolgu maddelerinin ve kimyasallarının hamur içerisinde kolayca dağılmasını sağlayarak, homojen karışımlar oluşturmaya yararlar. Karıştırma sırasında ulaşılan sıcaklığı düşürerek ön vulkanizasyon (scorch) tehlikesini azaltırlar. Yüksek oranda dolgu maddeleri ile birlikte kullanıldığında, karışımın maliyetini düşürür. Bununla birlikte yumuşatıcı miktarının artması ile hamurun fiziksel ve mekanik özellikleri olumsuz etkilenir.

Kaynağına göre proses yağları petrol türevli, tabii ve sentetik yağlar olmak üzere üç farklı grupta ele alınır. Petrol türevli mineral yağlar ucuz olmaları ve kolaylıkla polimer yapısına katılmaları nedeniyle en çok kullanılan yağ grubudur. Karbon atomlarının diziliş şekillerine göre üçe ayrılır; parafinik yağlar, naftenik yağlar, aromatik yağlar. Tabii yağlar, hayvansal ve bitkisel yağlar olmak üzere iki kısma ayrılır. Pamuk yağı, ay çiçek yağı, fındık yağı gibi bitkisel yağlar ile don yağı gibi hayvansal yağlar bu gruptadır. En temel avantajları ekstrüzyonu kolaylaştırması ve yüzey parlaklığı vermesidir. Sentetik yağlar fiyatlarının pahalı olması nedeniyle mineral yağlara göre daha az miktarda kullanılır. Polar yapıda olduklarından, genellikle polar NBR ve CR karışımlarında kullanılır. Hem karışımın fiziksel özelliklerine, hem de işlenebilme özelliklerine önemli etkiler yaparlar. Kauçuk hamurlarında genellikle 5-30 phr oranında kullanılırlar. Çeşitli fosfat, eter, tiyoeter ve ester gruplarından oluşmuş yağlardır. Dioktil ftalat (DOP), dibutil ftalat (DBP), diisono ftalat (DINP) en çok kullanılan sentetik yağlardır.

Proses yağlarının seçiminde polimer yapısına uyum ve polarite dışında dikkat edilmesi gereken başka özellikler de vardır. Yağın asitliği, karbonat içeriği ve uçuculuğu önemlidir. Yağların asidik yapıda olmaması gerekir; çünkü asitler

vulkanizasyonu geciktirirler. Yağda doymamış karbonatların bulunması, vulkanizasyon derecesini düşürür. Uçucu yağlar zamanla sertliğe sebep olur [25].

1.2.3. Proses kolaylaştırıcılar

Kauçuk malzeme üretimi, hammaddenin depolama anından, mamulün oluşumuna kadar, bir seri işlemi kapsamaktadır. Her üretim kademesinde değişik zorluklar çıkabilmektedir. Bu zorlukları gidermek amacı ile proses kolaylaştırıcılar ya da diğer bir ifade ile proses yardımcı maddeleri geliştirilmiştir. Proses yardımcı maddelerinin işlevleri yumuşatıcılara benzediği halde, karışıma düşük oranda katılmaları ve fiziksel özelliklere çok az tesir etmeleri nedeniyle farklılıklar göstermektedir. Proses yardımcı maddelerini şu şekilde sınıflandırabiliriz; dağıtıcılar (dispergatörler), akışkanlık artırıcı maddeler, mastikasyon yardımcıları (peptizerler), yapışkanlık artırıcılar, homojene edici maddeler, kalıp ayırıcılar, özel amaçlı sentetik yumuşatıcılar [17, 26- 28].

1.2.4. Koruyucular

Yaşlanma, kauçuk malzemenin kimyasal bir etki olmaksızın zaman içerisinde kısmen ya da tamamen bozulmasını ifade eden bir terimdir. Bozulmayla beraber meydana gelen değişiklikler, çatlama, kırılma, sertleşme ve yorulma sonucu oluşabilecek durumları kapsamaktadır. Kauçuk esaslı ürünleri yaşlanma etkilerinden korumak veya bu etkiyi yavaşlatmak için, hamurlara koruyucu kimyasallar ilave edilmekte ve ürünün servis süresi uzatılmaktadır. Bu yaşlanmanın en önemli sebebi, kauçukların polimer ana zincirinde bulunan çift bağların varlığıdır. Çift bağlar oksijen, ozon ve diğer aktif maddeler ile tepkimeler sonucunda kauçukların özelliklerinde farklılaşmaya neden olmaktadır. Bununla beraber, yaşlanmada yüksek sıcaklıkta oksidasyon, ağır metallerin oksidasyonu, hidroliz ya da buhar etkisi ve radyasyon yolu ile meydana gelen çatlaklar gibi farklı nedenler sıralanabilmektedir. Kauçuk esaslı ürünün yaşlanmasına sebep olan dış faktörlerden biri olan oksijen, polimer zincirinde kesilmelere neden olur ve bu durum yumuşama şeklinde kendini göstermektedir. Oksijen, bazı durumlarda yeni çaprazbağ oluşumuna da neden olabilir; bu durumda ise ürün sertleşir. Gerilme altında olan doymamış kauçuk esaslı ürünler ozona karşı duyarlılık göstermekte ve gerilme doğrultusunda dik yönde ozon çatlakları oluşmaktadır. Diğer dış faktörlerden olan

sıcaklık ve nem, ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırmaktadır. Isı, aynı şekilde oksijenin etkisini arttırıcı etkiye sahiptir. Bir diğer dış faktör olan yorulma, uzun süreli mekanik gerilmelere veya dinamik kuvvetlere maruz kalan kauçuk ürünlerin yüzeylerinde çatlaklar meydana gelmesi ile sonuçlanır. Koruyucular yapılarına göre, yukarıda sözü geçen dış faktörlerden biri veya birkaç tanesine karşı koruma sağlamaktadır. Genellikle koruyucular, fiziksel koruyucular (koruyucu vakslar) ve kimyasal koruyucular olarak iki gruba ayrılmaktadır [26, 29].

1.2.4.1. Antioksidanlar ve antiozanatlar (Kimyasal koruyucular)

Meydana gelen bozunma reaksiyonları sonucu oluşan serbest radikalleri bağlayarak veya açığa çıkan peroksitler ve hidroperoksitlerin yeni serbest radikaller oluşturmasına neden olmadan veya yeni bir bozunma reaksiyonu başlatmadan, zararsız moleküllere ayrışmasını sağlamak amacı ile kullanılmaktadırlar [21, 30, 31]. Bozunma, kauçuk türüne bağlı olarak üründe sertleşme veya yumuşamaya neden olmaktadır [32]. Genelde, koruyucular kauçuk hamuruna 1-5 phr arasında katılmaktadır. Kauçuk matrisine bağlı olarak bütün yaşlanma etkilerine karşı maksimum koruma sağlamak için bir koruyucu sistem bilinmemektedir [33].

Antioksidanlar, aminler ve amin türevi koruyucular, fenol türevli koruyucular olarak iki gruba ayırmaktadır. Genellikle fenolik tipte antioksidanlar son üründe renk değişimine neden olmamaktadır; fakat amin türünde olan antioksidanlar renk değişimi etkisine sahiptir. Aynı zamanda antioksidanlar, uçuculuk ve erime noktasına göre de tanımlanmaktadır [29, 31, 34-36].

1.2.4.2. Koruyucu vakslar (Fiziksel koruyucular)

Koruyucu vakslar, statik şartlar altında ozona karşı koruma sağlayan bir katkı türüdür. Vakslar matristen yüzeye sürekli göç ederek kauçuk malzeme yüzeyinde konsantrasyon dengesini sağlayacak şekilde bir film tabakası oluşturmaktadır [35-37]. Bu amaçla alkanlar, izoalkanlar ve siklo-alifatik hidrokarbonların karışımları olan mikrokristalin vakslar ve parafin hidrokarbonlar ile alkanların karışımı olan parafin vakslar kullanılmaktadır [17, 31, 35]. Genellikle, düşük molekül ağırlıklı parafinler, yüksek molekül ağırlıklı parafinler ve mikrokristalin vaksların bir karışımından meydana gelen statik koruyucu vakslar kullanılmaktadır [37].

Mikrokristalin vakslar, kauçuk hamuru yüzeyine parafin vakslara göre daha yavaş göç ederek, yüksek servis sıcaklığında ve uzun dönemde daha iyi koruma sağlamaktadır. Ama parafin vakslar tam tersine düşük servis sıcaklıklarında ve ürünün kısa dönem kullanımı sırasında daha etkilidirler [29]. Yaklaşık 2 mikron kalınlığında koruyucu film tabakası oluşturan parafin vakslar, vulkanizasyon esnasında ve sonrasında oluşmaktadır [35, 36, 38].

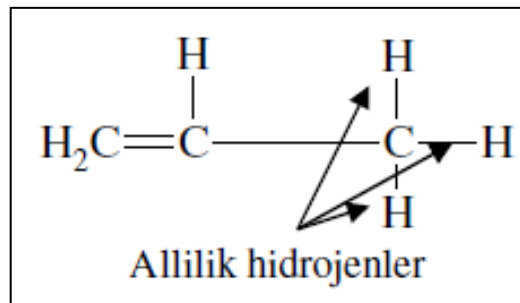
1.2.5. Vulkanizasyon sistemi bileşenleri

Kauçuk malzemenin çok sayıda dayanım özelliği çaprazbağ yoğunluğu ve tipi, seçilen vulkanizasyon sistemi ile doğrudan ilgilidir. Yaygın vulkanizasyon sistemi bileşenleri, kükürt, hızlandırıcılar, peroksitler ve geciktiriciler olarak dört grupta toplanmaktadır.

1.2.5.1. Kükürt

Kükürt, bilinen en önemli vulkanizasyon ajanıdır. Elastomer uygulamaları için 0,25-5 phr aralığında, ebonit uygulamaları için ise 25-40 phr aralığında kullanılır. Sadece kükürt kullanılarak yapılan vulkanizasyon çok zaman alması, yan reaksiyonların oluşumu ve üründe istenmeyen sonuçlar (yüzeyde kuma gibi) doğurabildiği için pratikte pek uygulanmaz. Kullanılacak kükürdün seçiminde kükürt yüzey alanı, çözünürlüğü, çalışma sıcaklığı ve kükürt türüne dikkat edilmelidir [1,39].

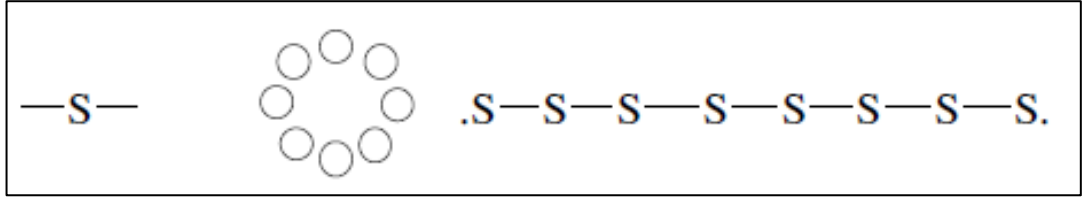
Kükürt molekülünün kauçuk ile etkin bir şekilde çaprazbağ oluşturması için, kauçuk yapısında çift bağı komşu olan karbona bağlı hidrojenler olan, allilik hidrojenlerin (Şekil 1.14) varlığı önemlidir.



Şekil 1.14. Allilik hidrojenlerin konumu

BR, SBR, NR ve IR gibi genel amaçlı dien kauçuklar bu temel şartı karşılamaktadır. Allilik hidrojen sayısı ne kadar fazla ise, vulkanizasyonun aktivasyon enerjisi o kadar

düşüktür. Vulkanizasyon için, çözünür kükürt (halkalı rombik kristaller; S₈) ve çözünmez kükürt (polimerik kükürt; amorf) olmak üzere, iki tür kükürt kullanılmaktadır [29]. Kükürt halkaları, kükürtlü vulkanizasyon sisteminde kükürt bağlarını oluşturabilmesi için bu kükürt halkaları açılmalı ve aktif kükürt oluşturmalıdır (Şekil 1.15). Bu halka açılması genellikle hızlandırıcılardan oluşan negatif iyonlar tarafından sağlanmaktadır [40,41].



Şekil 1.15. S₈ çözünür kükürt halkasının açılması [21]

Yalnız başına kükürt ile vulkanizasyon oldukça verimsiz olmaktadır. Örneğin 140°C'de 100 birim kauçuk başına (per hundred rubber; phr), 8 birim kükürt oranında 5 saatlik vulkanizasyon süresine ihtiyaç duyulmaktadır. Her çaprazbağ başına, 40 ile 55 kükürt atomunun iki kauçuk zinciri arasında bir bağ yapısında yer aldığı polisülfür çaprazbağlar, askıda kükürt zincirleri ve halkalı sülfür yapıları oluşmaktadır. Kükürtün çoğu, polimer zincirleri arasındaki çaprazbağlara katılmamıştır. Ayrıca bu tür kükürt vulkanizasyonları sonucu oluşan çaprazbağ yapıları kararsızdır ve bu yolla üretilen malzeme çok düşük yaşlanma dayanımına sahiptir. Kükürt ile çaprazbağ oluşturma etkinliğini artırmak için, çinko oksit eklenmesi ile vulkanizasyon süresi 3 saatte inmektedir. Buna en az 0,5 phr hızlandırıcı eklenirse, diğer bileşenlerin miktarları sabit kalmak koşulu ile vulkanizasyon süresi 1 ile 3 dakikaya inmektedir [21].

1.2.5.1.1. Kükürt vericiler

Vulkanizasyon için gerekli kükürt, bazen doğrudan kükürt ile değil, ısı etkisi ile bozduğunda ortama serbest kükürt veren kimyasallar tarafından da karşılanabilir. Yüksek oranda kükürt kullanımını tolere edemeyecek olan reçetelerde kullanımları uygundur.

Monosülfidik yapı oluşumunu sağlarlar. Eş zamanlı vulkanizasyon hızlandırıcısı olarak sistemde yer alırlar. Tetrametil tiuram disülfid (TMTD), morfolin disülfid

(DTDM), kaprolaktam disülfid (CLD), dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT), N-oksietilen tiocarbamil N-oksietilen sülfenamid (OTOS), tetrabenzil tiuram disülfid (TBzTD) gibi örnekleri mevcuttur. DTDM en yüksek çaprazbağ yoğunluğunu verir. OTOS' un oluşturduğu çaprazbağlar en yüksek ısı ve geri dönme kararlılığına sahiptir [1,39].

1.2.5.2. Hızlandırıcılar

1906 yılında, Önslager tarafından anilinin kükürt üzerindeki hızlandırıcı etkisi fark edilmiştir. Karbon disülfür ile olan reaksiyon ürünü tiyokarbamilid ilk kez 1907 yılında hızlandırıcı olarak tanıtılmıştır ve devam eden çalışmalarda guanidin türü hızlandırıcılar geliştirilmiştir. Tiuram ve dithiokarbamatlar ilk kez 1919 yılında hızlandırıcı olarak kullanılmıştır [29].

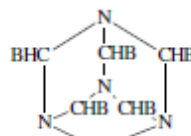
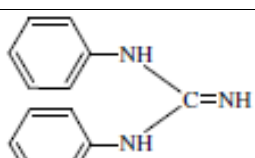
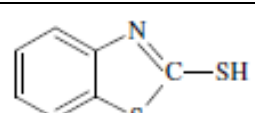
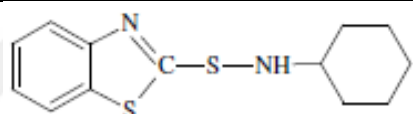
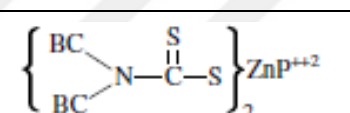
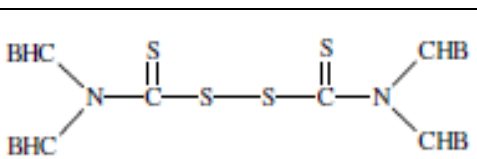
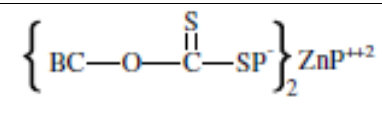
İstenilen vulkanizasyon sıcaklığında, vulkanizasyon sistemleri daha hızlı ve daha etkin bir çaprazbağlanma vermesi yanında, ön pişme mukavemeti de sağlamalıdır. Özellikle, kauçuk hamurları karıştırılırken, ekstrüzyon veya kalenderleme işlemi esnasında çaprazbağlanma oluşmamalıdır. İlk geciktirici etkili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

Organik hızlandırıcılar, genellikle inorganik olanlardan daha yaygın kullanılmaktadır. Organik hızlandırıcıların temel etkileri şöyle sıralanabilmektedir: Çaprazbağlanma reaksiyonunu hızlandırarak daha düşük maliyetler ile kauçuk ürünler üretilmektedir. Farklı hızlandırıcı karışımları kullanılarak, ön pişme süresi (scorch time) ve vulkanizasyon süreleri istenilen sürelerde tutulmakta, daha az kükürt kullanımı gerekeceğinden kükürt nedeniyle oluşan bazı yan reaksiyonların daha az meydana gelmesi sağlanmakta, bu şekilde kauçuk ürünün yorulma dayanımında artış sağlanabilmektedir.

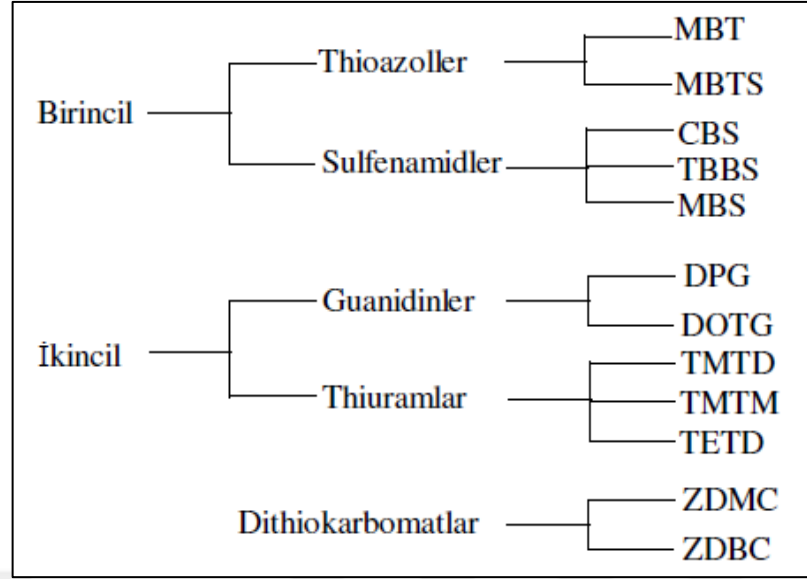
Hızlandırıcılar ultra hızlı, çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere dört grupta toplanmakta ve sınıflandırmaları için kimyasal yapıları temel alınmaktadır. Organik bazlı hızlandırıcılar kimyasal yapılarına göre guanidinler, sülfenamidler, tiyazoller, merkaptolar, ditiyokarbamatlar, ksantatlar ve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

Ön pişme dayanımı ve istenilen vulkanizasyon reaksiyon hızını birlikte elde edebilmek için farklı hızlandırıcılar birlikte kullanılmaktadır. Özellikle, aynı sınıfta iki hızlandırıcı beraber kullanıldığında, vulkanizasyon özellikleri bu iki hızlandırıcının yalnız başına kullanılması durumunda elde edilen sonuçların ortalaması olarak kendini göstermektedir. Fakat farklı sınıflarda hızlandırıcıların kullanılması halinde genel bir kaide gözlemlenmemektedir. Ön pişme süresinin kontrol altında tutulmasının yanında, hızlandırıcıların miktarı, hızlandırıcıların tipi kadar yüksek önem arz etmektedir. Hızlandırıcı miktarları arttırıldığı zaman, elde edilen çaprazbağlanma derecesi artmakta, fakat genellikle hızlandırıcı konsantrasyonunun ön pişme süresi üzerine az bir etkisi bulunmaktadır. Kauçuk sanayisinde en yaygın kullanılan hızlandırıcılar Tablo 1.4'de verilmiştir [29, 40, 42-44].

Tablo 1.4. Kauçuk endüstrisinde en çok kullanılan hızlandırıcılar

Sınıf	Örnek	Özellikler
Aldehid Aminler	 <p>Heksametilen tetramin (HMT)</p>	-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı -Kendiliğinden vulkanize olan yapıştırıcılarda kullanılmaktadır.
Guanidinler	 <p>1,3 Difenil guanidin (DPG)</p>	-Thiazoller, sülfanamidler ve tiuramlar için ikincil hızlandırıcılar
Benzothiazol	 <p>Merkapto benzo thiazol (MBT)</p>	-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı -Genel amaçlı kullanım
Sülfanamidler	 <p>N-sikloheksil-2 benzotiazilsülfanamid (CBS)</p>	-Orta hızlandırıcı -Güvenli proses edilebilirlik
Dithio karbamatlar	 <p>Çinko dietil karbamat (ZDEC)</p>	-NR ve sentetik kauçuklar için birincil hızlandırıcı -Güvenli proses edilebilirlik -Ultra hızlandırıcı
Tiuramlar	 <p>Tetra metil tiuram disülfür (TMTD)</p>	-Hızlı pres vulkanizasyonu için uygun -Özellikle IIR ve CR için güvenli -Ultra hızlandırıcı
Ksantatlar	 <p>Çinko butil ksantat (ZBX)</p>	-Düşük sıcaklıklı, ultra hızlandırıcı

Fonksiyonel olarak sınıflandırmada hızlandırıcılar birincil hızlandırıcılar ve ikincil hızlandırıcı olarak ayrılmaktadır (Şekil 1.16).



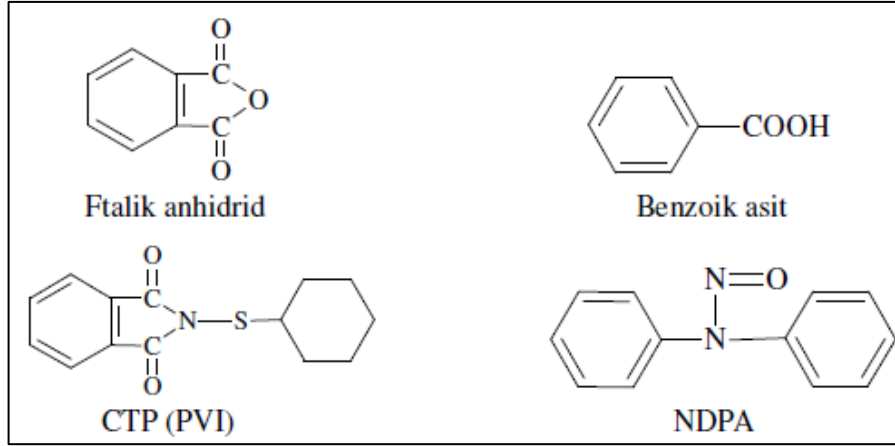
Şekil 1.16. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması [34]

1.2.5.3. Peroksitler

Peroksitle yapılan çaprazbağlanma C-C şeklinde bağ oluşumu ile sonuçlanır. Kükürlü vulkanizasyon tiplerine nazaran bağ enerjisi daha yüksektir. Bu da, vulkanizatların yüksek sıcaklıklara dayanım ve kalıcı deformasyon özelliklerinin daha iyi olmasını sağlar. Peroksidin bozunma sıcaklığı pişme hızı için belirleyici etkendir [1].

1.2.5.4. Geciktiriciler

Kauçukların kükürt ile vulkanizasyonunda ön pişme süresinin kısa olması durumunda, kauçuk hamuru işleme veya şekillendirme esnasında, istenenden erken bir dönemde pişer ve bu noktadan itibaren kullanılamaz. Bu durumda hamur bileşimine geciktiriciler de eklenmektedir. Bu katkı maddeleri, hızlandırıcıların aktivitesini proses veya depolama süresi boyunca düşürmekte ve ön pişmeyi önlemektedirler. Geciktiriciler genelde, salisilik asit, ftalilik anhidrit (PA) gibi organik asitler olup, kauçuk hamurunun pH değerini düşürerek vulkanizasyonu geciktirmektedirler. . En yaygın bilineni ftalilik anhidrittir (PA); N-nitrosodifenilamin (NDPA) ve tiyosülfenamid de geciktiriciler sınıfındadır (Şekil 1.17) [26, 29].



Şekil 1.17. Geciktiricilerin kimyasal yapısı [29]

1.2.6. Diğer Katkılar

Hızlandırıcıların en uygun etkiyi göstermesi açısından aktivatörler kullanılmaktadır. Etkinlikleri, tiplerine göre farklılık göstermekte ve bu katkı maddelerin başında metal oksitler ve yağ asitleri gelmektedir. Aktivatörlerin en önemlisi çinko oksit (ZnO) ve stearik asit bileşimleridir. Çinko oksitin kauçuk hamuruna katılma oranı genellikle 2-10 phr arasında değişmektedir. Çinko oksit, kauçuk hamurunda ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış, daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır. Özel durumlarda başka aktivatörler de kullanılır. Örneğin, kloropren kauçuğu için magnezyum oksit (MgO) ve kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$) kullanılmaktadır [8, 20, 29, 30].

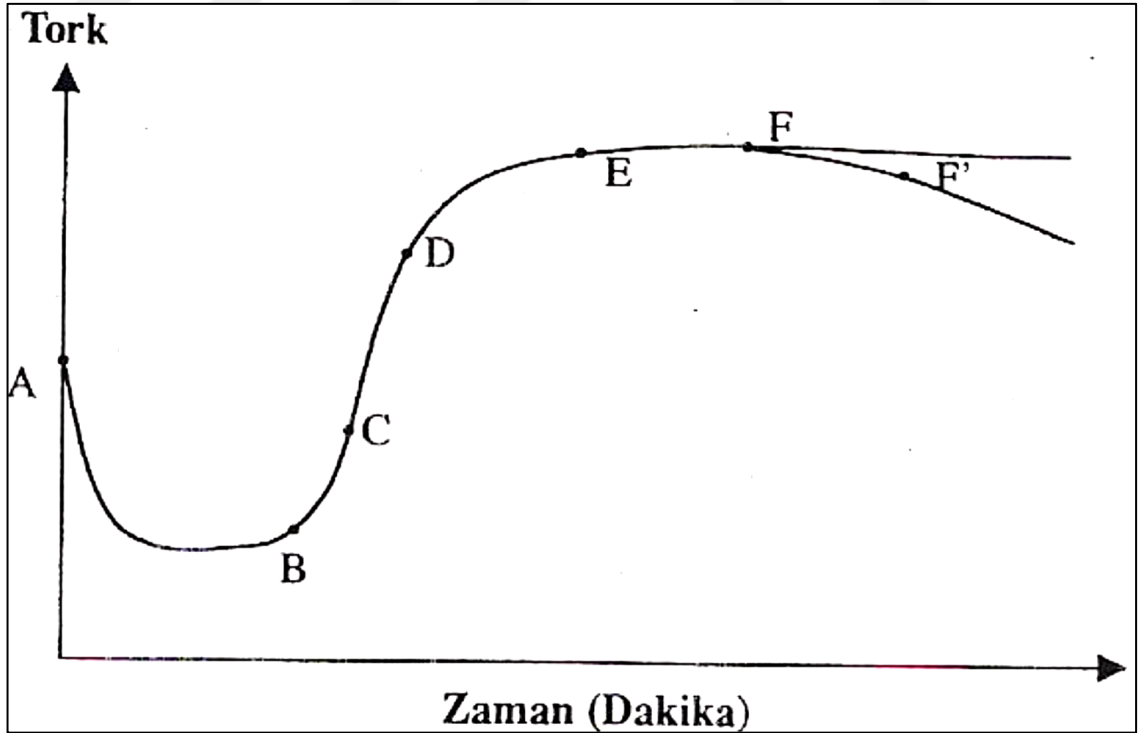
Aktif çinko oksit, kimyasal yolla elde edilen bir çinko oksit türüdür. Açık renk ve şeffaf malzemelerin üretiminde kullanılmaktadır. Transparan çinko oksit, beyaz ya da şeffaf kauçuk hamuru ürünlerin üretiminde kullanılır ve çinko karbonat ($ZnCO_3$) ile çinko hidroksitin ($Zn(OH)_2$) karışımıdır. Çaprazbağ oluşturmak ve ara reaksiyonları aktive etmek için, çözünen çinko iyonlarının hızlandırıcılar ile reaksiyona girdikleri düşünülmektedir. Çinko oksit varlığında hızlandırıcılar aktive olarak vulkanizasyon hızını daha etkin arttırmaktadır. Çinko oksit genellikle yağ asiti ile birlikte, kauçuk hamurundaki çözünürlüğünü arttırmakta ve çözünebilir sabun oluşturmak üzere, en yaygın kullanılan aktivatör katkı maddesidir [26, 29].

Vulkanizasyon ortamında serbest halde bulunan çinko atomları hızlandırıcıları aktive ederek ısı etkisiyle açılan kükürt halkaları ile birleşmesini ve aktif kükürtleyici komplekslerin oluşmasını sağlar. Çinko varlığında bu kompleksler kontrollü kükürt

homojen bir şekilde kauçuk molekülleri arasına dağılarak, polimer molekülleri tarafından sarılır. Bu şekilde oluşan bağlanmalar, kauçuk yapısının sağlamlaşmasını sağlar (çiğ hamur mukavemeti, green strength).

Hamur çiğ ve plastik olduğu halde mukavemeti artmıştır. Model ipin belirli yerlerinden komşu iplere veya kendisinin başka noktalarına köprüler atılmış olsun. Bu işlem en boy gibi iki boyutta olursa bir bez ya da halı dokumasındaki çözümlü ve atkı modelini andırır. Bunun üç ya da daha fazla boyutlusunu, her yönde olanını gözümüzde canlandırabiliriz. Kauçuk hamuru ısıtılarak bir enerji yüküne maruz kalırsa, bu çok yönlü atkılarla polimer birbirine bağlanır ve hamur plastik halden elastik hale dönüşür. Elastik haldeki bu yapı, bir dış kuvvete maruz bırakılırsa bile bu kuvvete karşı bir direnç gösterir ve kuvvet ortadan kaldırılırsa, eski haline dönmeye çalışır.

Plastik haldeki kauçuk hamurunun, dışarıdan uygulanan bir enerji ile elastik hale dönüşme işlemine vulkanizasyon denir. Şekil 1.20.'de verilen vulkanizasyon eğrisinde hamurun vulkanizasyon özellikleri anlaşılır. A, B, C, D, E, F, F' harfleri ile verilmiş noktaların tanımları aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.20. Vulkanizasyon eğrisi [8]

AB : Akma bölgesi (Hamur plastiktir, yumuşar ve kalıba akar)

BC : Ön pişme bölgesi (Kükürt halkası açılarak polimeri etkilemeye başlamıştır)

CD : Pişme bölgesi (Çaprazbağlanmaların başladığı bölge, kükürt halkası açılıp yeni bağlar kuruyor)

DE : Optimum pişme bölgesi (Vulkanizasyon için en uygun zamanın okunduğu bölge)

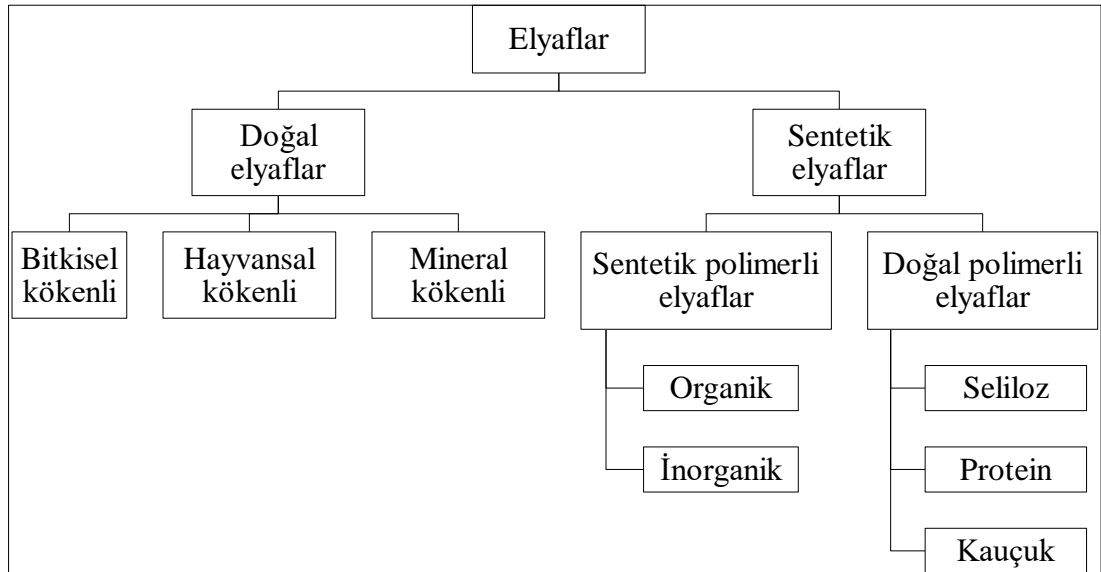
EF : Plato bölgesi (Vulkanizasyon veriminde önemli bir değişiklik olmaz)

EF ' : Reversiyon bölgesi (Çaprazbağların parçalanması, ana zincirde hasar nedeni ile mekanik özelliklerin bozulması)

Bu eğrinin en önemli parçası CD parçasıdır. CD parçasının eğimi, vulkanizasyon hızını verir. Eğri ne kadar dik ise, vulkanizasyon o kadar hızlı olur. Tercih edilen uzun akma zamanı ve dik CD eğrisidir.

1.3. Kauçuk Hamurunda Kullanılan Kısa Elyaf lar

Elyaf lar, iplik veya halat üretiminde kullanıldığı gibi, çeşitli malzemelerin takviyesinde de kullanılmaktadır. Elyaf lar, doğal elyaf lar ve sentetik elyaf lar olarak iki sınıfa ayrılmaktadır. Şekil 1.21’de elyaf lar temel düzeyde sınıflandırılmıştır.



Şekil 1.21. Elyaf ların sınıflandırılması [9]

Doğal elyaflar genellikle kaynağına göre bitkisel kökenli, hayvansal kökenli veya mineral kökenli olarak ayrılmakta iken, sentetik elyaflar sentetik polimerli elyaflar ve doğal polimerli elyaflar olarak sınıflandırılmaktadırlar. İlk kullanılan elyaflar, pamuk, yün, ipek, keten, kenevir ipi ve sisal sicimleri gibi doğal elyaflar olmuştur. İlk kullanılan sentetik elyafların cam elyaf olduğu düşünülmektedir. Günümüzde, doğal ve sentetik elyaflar çeşitli malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için kullanılmaktadır [9,39].

Elyaf takviyeli kompozit malzemeler pek çok mühendislik uygulamasında yapı elemanı olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi kompozit malzemelerin yüksek özgül dayanımlı, yüksek özgül modüllü, iyi sönüm özellikli ve yüksek yorulma dayanımlı olmalarıdır. Kompozitler genel olarak dayanıklı sürekli elyafların nispeten daha yumuşak matris malzeme içine koyulmasıyla elde edilir. Bu şekilde dayanıklı ve hafif yapılar elde edilir. Uygulamalarda maliyeti azaltmak ve karmaşık şekilli yapılar elde edebilmek için kısa elyafli kompozitler kullanılabilir. Pratik uygulamalarda kısa elyaf kullanımı gitgide yaygınlaşmaktadır. Yükleme koşullarına bağlı olarak kısa elyaf şekli partiküllerden sürekli elyaflara veya kısa elyaflara değişmektedir.

Son yıllarda enjeksiyon kalıplama, hacim kalıplılığı ve üç boyutlu örgüleme yöntemlerinin gelişmesiyle çeşitli şekillerdeki kısa elyafların bir araya getirilmesi sağlanmıştır. Kısa elyaf ile desteklenmiş kompozitlerin popülerlik kazanmasıyla bu tür kompozitleri daha iyi anlamak gerekliliği ortaya çıkmıştır. Kısa elyaf içeren kompozitlerin başlıca özellikleri istenilen mukavemet ve rijitlik değerlerine erişim, kısa elyafların istenilen şekilde yönlendirilmesi sonucunda yorulma ömrünün artırılması, hasar modlarının kontrol edilmesidir.

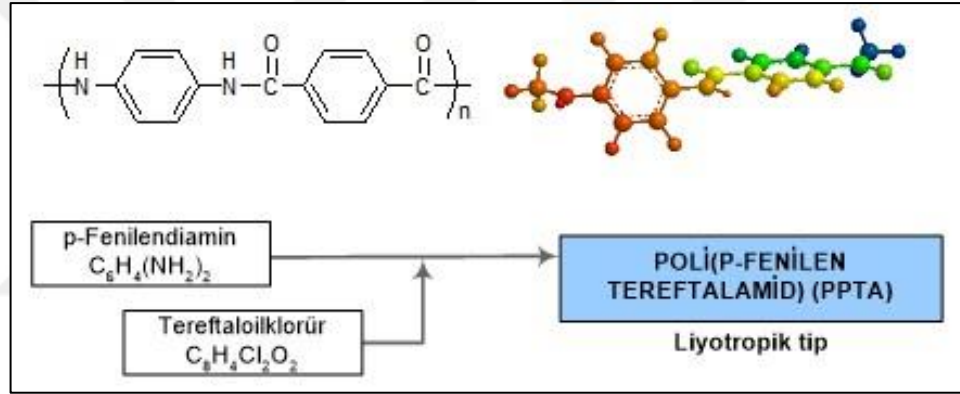
1.3.1. Doğal elyaflar

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

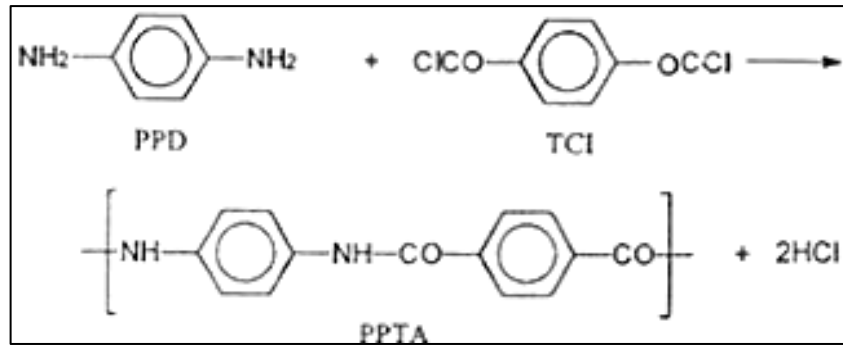
Doğal elyaflar, yüksek modül, dayanım ve düşük yoğunluk özellikleri sayesinde özellikle otomotiv ve mobilya endüstrisinde olmak üzere, çok sayıda kompozit malzemenin dayanımını arttırmak amacıyla kullanılmaktadır [27, 46]. Örneğin Hindistan cevizi elyafları yapı malzemelerinde, gemi halat takımı ve balık ağlarının üretiminde tercih edilmektedir [9, 47].

1.3.2. Aramid elyaflar

Sentetik elyaf türü olan aramid elyaflar, dialkil amid çözeltisinde düşük sıcaklıkta polikondenzasyon ile p-fenilendiamin ve tereftaloil klorür monomerlerinin bir araya getirilmesi sonucu üretilir. Şekil 1.22 ve Şekil 1.23’de aramid elyaf oluşumu şematik ve mekanizmasal olarak verilmiştir.



Şekil 1.22. Aramid elyaf üretiminin şematik gösterimi



Şekil 1.23. Aramid elyaf reaksiyonu

Aramid elyaflar C, O, N ve H’den oluşan aromatik bir bileşiktir. Aramid elyaflar anizotrop bir sıvı çözeltilerden jet kurutuculu ıslak sarmal proses ile elde edilir. Kevlar ve Twaron ticari isimleridir. Polimer ilkin yıkanır ve sülfürik asitte çözülür; polimer yapısından dolayı çözülmüş halde kısmen yönlendirilmiş haldedir. Polimer çözeltisi

küçük boşluklu kalıplardan ekstrüzyon işlemine maruz bırakılır. Elyaf lar tekrar yıkanarak kurutulur ve istenen şekillerde sarılır veya örülür.

Aromatik polyamidler sınıfı alifatik polyamidlerden tamamen farklı özellikler gösterdiği için bunlara Amerika Federal Ticaret Komisyonu tarafından 1974’de “Aramid” ismi verilmiştir. Ticari olarak ilk aramid lifi A.B.D.’de DuPont tarafından 1965’de tanıtılmıştır. Bu meta-aramid’in ismi Nomex’tir [48].

McIntyre yüksek performanslı elyaf ları genel olarak iki gruba ayırmıştır (1988). Birinci grup alev almaz elyaf ları, ikinci grup yüksek mukavemetli ve yüksek modüllü elyaf ları kapsamaktadır. Aramidler grubunda her iki sınıfa da uyabilecek elyaf lar bulunmaktadır [4].

Şu anda ticari başarı gösterebilmiş iki çeşit aramid bulunmaktadır. Birinci grup yine meta-aramid grubuna girer ve orta düzeyde bir modül ve mukavemete sahip olmasına rağmen mükemmel bir ısı dayanımı vardır. 600 –800 °C ‘ye kadar bozunma veya erime gözlenmez. Isıya ve elektriğe karşı koruma gereken uygulamalarda mükemmel bir performans sergiler. Dupont’un Nomex’i ve Teijin firmasının Conex’i buna örnektir. Bu aramidler McIntyre’in ilk sınıfına koyulabilir [49].

İkinci sınıfa giren aramidler ise DuPont’un 1970’lerin başında tanıttığı para-aramid elyaf larından Kevlar’dır. Bu elyaf yüksek modüllü ve mukavemetli elyaf lar sınıfında yüksek sıcaklığa da dayanabilen bir elyaf olarak göze çarpıyordu. O günkü piyasa koşullarında “asbest gibi ısıya dayanıklı ve cam kadar sert” bir elyaf üretmek piyasadaki büyük bir boşluğu doldurmak manasına geliyordu [50].

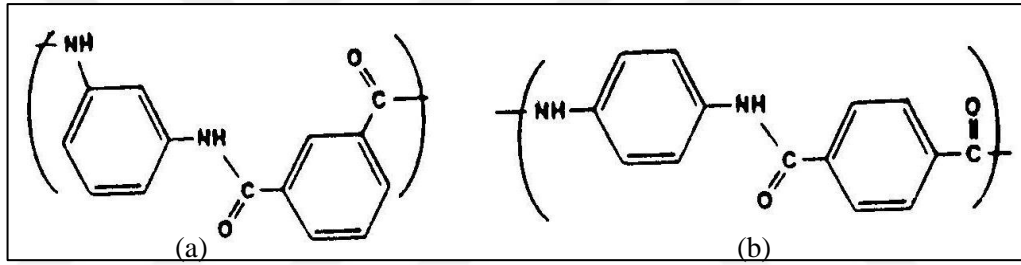
1992 yılında p-aramid liflerinin toplam tüketimi 18.000 ton idi. Bu büyük bir rakam gibi görünmesine rağmen o günkü kapasitenin ancak yarısına eşitti. Dupont’un aramidleri poly(p-phenylene terephalamide) yapıtaşlı olup çeşitli özelliklerde tipleri bulunmaktadır. Bunlar Kevlar 29 , Kevlar 49 , Kevlar 149 ve Kevlar 981’dir. Dupont dışına Akzo Nobel firması Twaron adlı ürünüyle Teijin firması da kopolimer bir aramid olan Technora ile piyasaya dahil oldu. Technora poli(p-fenilen tereftalamid) ile poli(3,4-oksidifenilen tereftalamid) ‘in kopolimerleşmesinden oluşuyordu. Bu sektörde sonraları Hoechst de Technora’ya yapı olarak çok benzeyen bir ürün ile piyasaya dahil oldu [49].

1.3.2.1. Meta-aramid

Meta – aramidler genelde ısı dayanımları ile göze çarpan liflerdir. Bu yüzden ısı ve alev dayanıklı koruyucu elbiselerin üretiminde ve çeşitli ısı ve elektriksel izolasyon uygulamalarında sıkça kullanılırlar. Bu liflerin en önemlisi DuPont firmasının ürettiği Nomex'tir. Teijin firması da Conex isimli bir ürün ile bu piyasada yer almaktadır.

1.3.2.2. Para-aramid

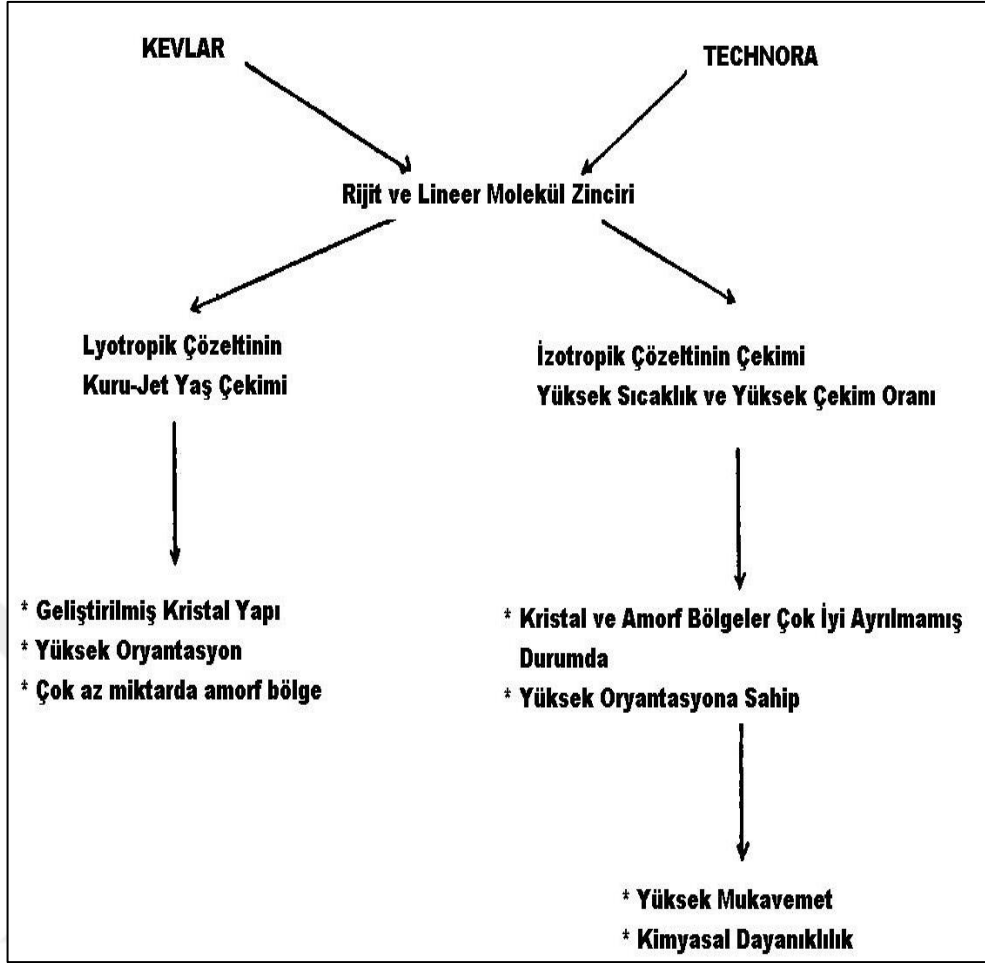
Para – aramidler genellikle yüksek mukavemet gerektiren uygulamalarda kullanım alanı bulmuşlardır. Para – aramidlerin kimyasal yapıları Şekil 1.24 'de görülmektedir.



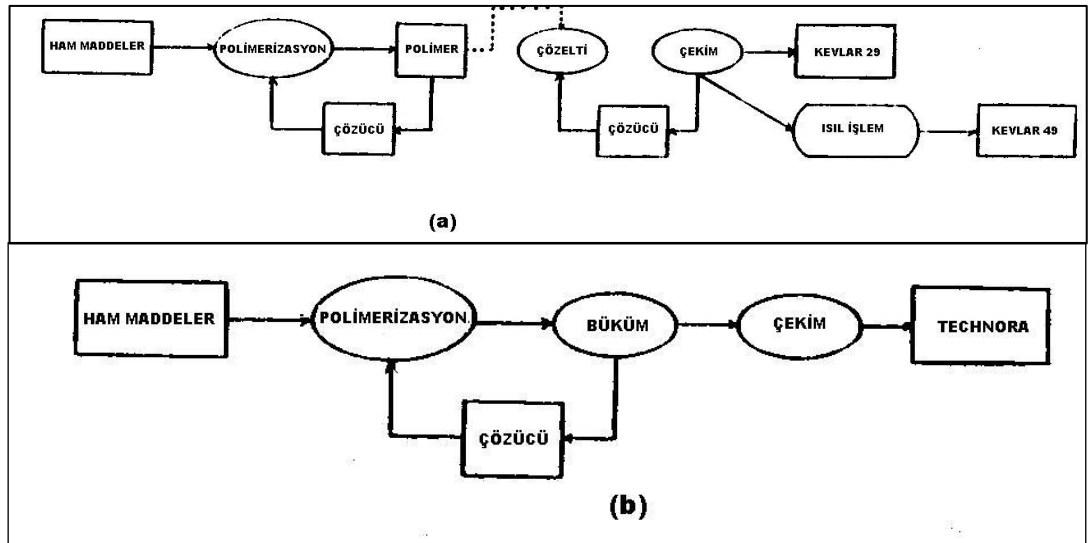
Şekil 1.24. Para ve meta aramidlerin kimyasal yapıları (a)Meta-aramid:poli (m-fenilenizoftalamid) (b)Para-aramid: poli (p-fenilenteraftalamid)

1.3.3. Elyaf oluşumu ve üretimleri

Şekil 1.25'de p-aramid polimerlerinin genel üretim şeması görülmektedir. Şekil 1.26'da ise Kevlar ve Technora'nın üretim şemaları görülmektedir.

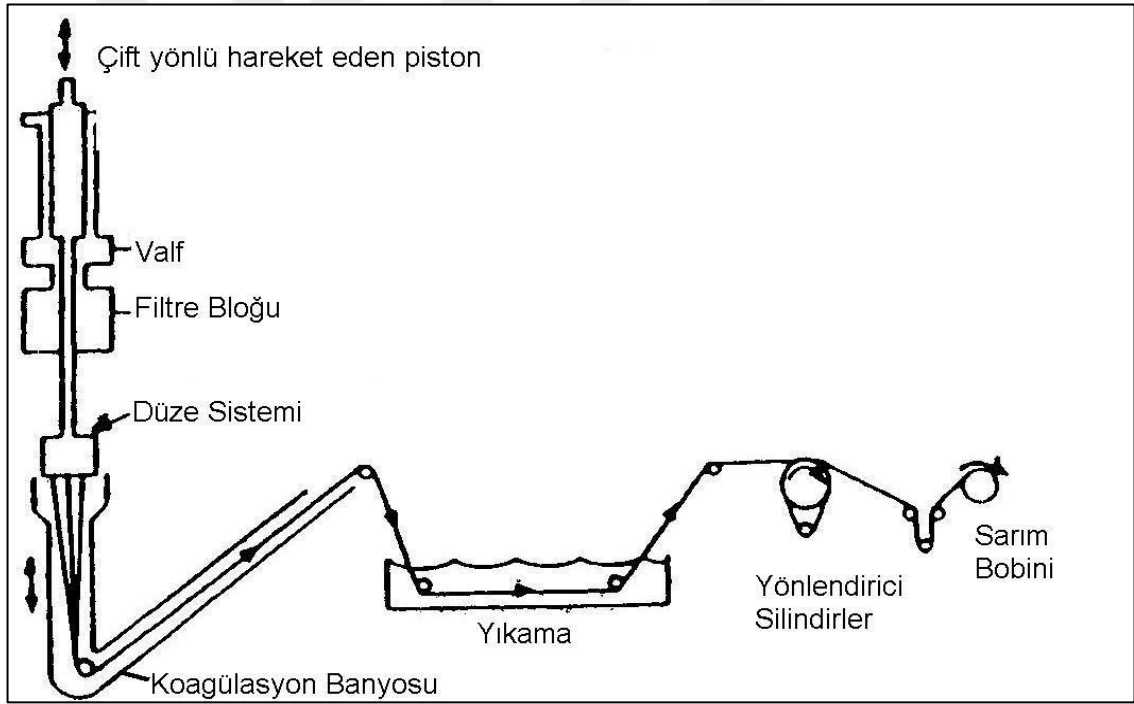


Şekil 1.25. Para-aramid'lerden elyaf oluşumu [49]



Şekil 1.26. (a) Kevlar ve (b) Technora'nın üretim prosesleri [49]

Kevlar para-fenilen diamin ve tereftaloil klorit'ten üretilmektedir. Bu maddeler önce bir çözücü ile eritiler, daha sonra üzerlerine kuvvetli bir asit olan H_2SO_4 ilave edilir. Bu karışımın konsantrasyonu çok önemlidir. Genel olarak konsantrasyon artışı ile, oluşan elyafın mukavemeti doğru orantılı olarak artar. Fakat mukavemet konusunda çekim prosesi ve viskozite de dikkate alınması gereken hususlardır. Bu eriyikten 70 – 90 °C sıcaklıkta filamentler çekilir. Buradan sonra kısa bir havalandırmayı izleyen koagülasyon banyosuna tabi tutulurlar. Bu banyo su veya seyreltik sülfürik asitten oluşabilir. Banyo sıcaklığının 25 °C olması uygundur. Çok yüksek mukavemetli elyaf üretilmek istenirse bu sıcaklık 5 °C kadar arttırılabilir. Bu banyodan sonra elyaflar yıkanır, kurutulur ve bobine sarılır. Şekil 1.27'de kuru-jet yaş çekim sistemi ile p-aramidlerin üretimini göstermektedir. Müteakip ısıl işlem Kevlar'a değişik şekillerde uygulanabilir.



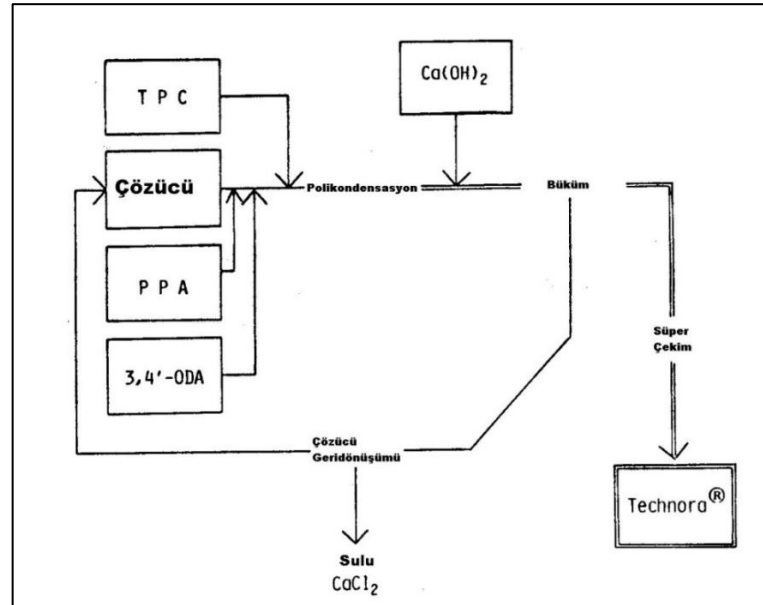
Şekil 1.27. P-aramid üretimi için kuru-jet yaş çekim işleminin şematik gösterimi [50]

Genelde ısıl işlem, gergin haldeki materyalin sıcak azot atmosferi içinden 150 – 550 °C 'lerde geçmesi ile uygulanır. Isıl işlem şartları mukavemet özelliklerine direkt olarak etkimektedir [51]. Bu etki Tablo 1.5'deki değerler ile görülmektedir.

Tablo 1.5. P-aramid üretiminde ısıl işlemlerin mukavemete etkisi (Bütün örnekler yıkamadan sonra 150 °C 'de hava ile kurutulmuştur.)

Sıcaklık °C	Süre (s)	Gerilim (g/dtex)	Mukavemet (GPa)	Modül (GPa)	Uzama (%)
Çekim ile aynı sıcaklıkta	-	-	3,46	87,1	4,3
250	3	5,4	3,61	107,1	3,5
400	3	3,6	2,81	114,1	2,7
550	6	1,8	2,85	133,8	2,1

Technora , para-fenilen diamin ve 3,4 ODA (diaminodifeniller) 'in tereftaloil klorit ile çözelti içinde tepkimesi ve polikondensasyonu ile oluşur. Technora'nın üretim prosesi Şekil 1.43 'te verilmiştir. Bu karışım Ca(OH)_2 veya CaO ile çekime uygun sabit bir eriyik elde etmek için nötralize edilir. Çekim işlemi N-metil pirolidon veya kalsiyum klorit içeren sulu bir koagülasyon banyosu içerisinde ve yüksek sıcaklıkta yapılır. Bu sıcaklık 500 °C civarındadır ve çekim oranı yaklaşık 10'dur. Ozawa ve Matsuda bu şartlarda yapılan bir üretimde kristal en yüksek gerilim altındaki kristal bölgelerde bölgesel olarak molekül zincirlerinin yapıştığını belirtmişlerdir [25]. Bu yapıdaki bozuklukların oluşmasını önler ve mukavemet ve modülde ciddi bir artış sağlar.



Şekil 1.28. Technora'nın üretim prosesi [49]

1.3.4. Elyafaların özellikleri ve performansı

P-aramid elyafaların özelliklerini etkileyen en önemli faktör son kullanım amaçlarıdır. Zira son kullanım amacına göre elyaf özellikleri belirlenir ve buna uygun elyaf seçilir. Bu konuda elyaf yapısı ile mekanik özellikler arası ilişkiyi anlamak önemlidir. Mukavemet, uzama, sertlik gibi özellikler üzerinde ufak değişiklikler yapılarak elyaf son kullanıma daha uygun bir hale getirilebilir. Örneğin PPTA'nın teorik modülü 1500 dN/tex iken bugün ticari olarak üretilen lifler 440 – 900 dN/tex değerleri arasında değişmektedir. Bu, üretim sırasındaki çekim gerilimi ve sıcaklığın değişik olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca teorik olarak p-aramid elyafaların mukavemetleri 120 dN/tex civarındadır. Fakat ticari olarak üretilen p-aramid elyafaların ortalama mukavemeti 21 dN/tex'dir. 25 dN/tex mukavemetli tipler uzay endüstrisinde kullanılmaktadır.

1.3.5. Elyafaların kullanım alanları

P-aramid elyafalar genelde yüksek mukavemet ve modüllerine uygun olarak dinamik enerji sönmülemde kullanılırlar. En iyi bilinen uygulama balistik malzeme üretimidir. P-aramid elyafaların genel kullanım alanları Tablo 1.6'da listelenmiştir.

Tablo 1.6. Aramid elyafaların genel kullanım alanları [4, 49-51]

Koruyucu malzeme olarak	Balistik koruma
	Kesilmeye karşı koruma (güvenlik eldivenleri ve yüksek riskli iş ve sporlardaki ayakkabı ve kıyafetler)
	Yüksek sıcaklığa karşı koruma (serpintiden korunma gibi)
Endüstriyel malzeme olarak	Filtre kumaşları (ısıya dayanıklı ve sit geçirmez olarak)
	Dokuma kayışları, dar kumaşlar
	İnşaat mühendisliği malzemeleri (elektrik şebekesi destekleme, bağlayıcı torbalar, deniz yatağının çökmesini önleyici kumaşlar vs.)
	Halat, kord, kablo ve kordon
	Yüksek performans dokusuz yüzeyler (ısı geçirmez keçeler)

Tablo 1.6. Aramid elyafların genel kullanım alanları [4, 49-51] (Devamı)

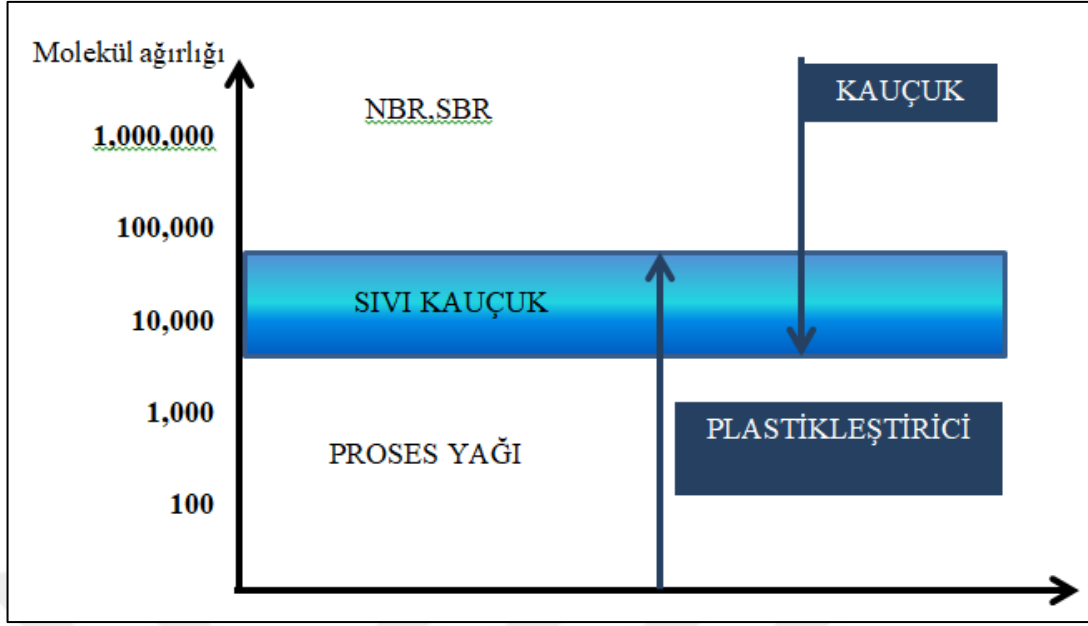
Elyaf destekli plastik kompozitler	Termoset plastik kompozitler (uçak parçaları, spor eşyaları, basınç kapları, elektrik devre kartları)
	Termoplastik kompozitler (iş makinası ve elektronik ekipman parçaları)
Asbest ikamesi olan malzemeler	Motor contaları
	Sürtünme elemanları (fren ve debriyaj balataları)
	Paketleme (bez paket)
Çimento güçlendirici malzeme olarak	İnşaat mühendisliği malzemeleri (endüstriyel malzemeler dışında kalanlar, boru veya önceden gerilime uğratılmış kiriş)
	Bina malzemeleri (taban ve tavan yapıları)

1.4. Sıvı Kauçuklar

Plastikleştiriciler kauçuk ve yapıştırıcı endüstrisinin anahtar bileşenlerinden biridir. Bir yandan sertliği azaltmak, işlenebilirliği geliştirmek ve hammadde maliyetini azaltmak için plastikleştiriciler kullanılır. Diğer taraftan, mekanik özellikler plastikleştirici içeriği ile bozulur. Buna ek olarak plastikleştiriciler, zamanla buharlaşma veya yüzeye göç nedeniyle malzeme özelliklerinde değişikliklere neden olurlar. Sıvı kauçuklar (Liquid Rubber, LR), katı kauçuklarla birlikte vulkanize edilebilen plastikleştiricilerdir. Bu nedenle, LR'nin buharlaşma ve yüzeye göç sorunlarına maruz kalması pek olası değildir. Sonuç olarak, LR'nin temiz plastikleştiriciler olabilme potansiyeli vardır [52].

1.4.1. Sıvı kauçukların özellikleri

Sıvı kauçuklar düşük moleküler ağırlıklı polimerlerdir. Moleküler ağırlığı, Şekil 1.29'da gösterildiği gibi katı kauçuk ve plastikleştirici arasındadır. Bu nedenle LR, hem kauçukların hem de plastikleştiricilerin karakteristiklerine, yani katı kauçuklar ile birlikte vulkanize edilebilirliğe ve mükemmel plastikleştirici etkilere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı “reaktif plastikleştirici” olarak adlandırılabilirler [53].



Şekil 1.29. Sıvı kauçukların molekül ağırlığı seviyesi

1.4.2. Sıvı kauçukların sınıflandırılması

LR, homopolimer (standart sınıf), kopolimer ve hidrojene, karboksillenmiş, emülsiyeye edilmiş ve metakrilatlanmış olmak üzere değiştirilmiş tiplerde bulunabilir. Bu polimerler izopren, bütadien ve stirenden oluşmaktadır. Tablo 1.7’de sıvı kauçukların sınıflandırması verilmiştir. Tipik sıvı kauçuklar Tablo 1.8’de listelenmiştir [53-55].

Tablo 1.7. Sıvı kauçuk tipleri

İzopren	LIR Standart (Homopolimer)
	LIR Blok Kopolimer
	LIR Karboksilatlanmış
	LIR UV-Kurutmalı (Metakrilatlanmış)
	LIR Hidrojenik
	LIR Lateks (Emülsifikasyon)
Bütadien	LBR Standart (Homopolimer)
Stiren Bütadien Rastgele Kopolimer	L-SBR (St/Bd) Rastgele Kopolimer

Tablo 1.8. Bazı sıvı kauçukların tipik özellikleri

Sınıf	Yapı	Molekül Ağırlığı	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g), °C
LIR-50	Poliizopren	54.000	-63
LBR-300	Polibütadien	44.000	-95
LBR-305	Polibütadien	26.000	-95
LBR-307	Polibütadien	8.000	-95

1.4.2.1. Standart izopren homopolimer sıvı kauçuklar (LIR)

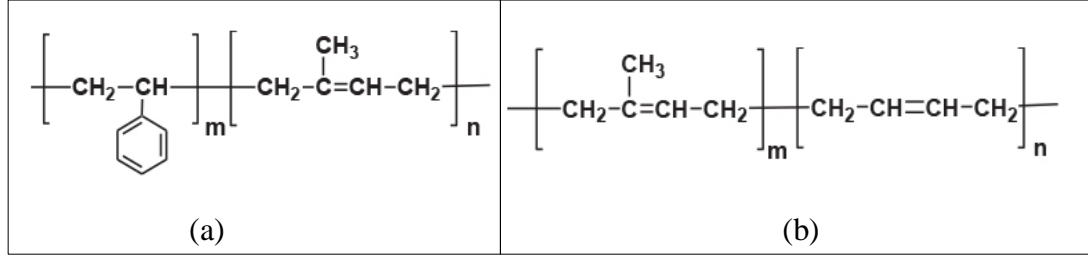
LIR sıvı kauçukları reaktif plastikleştiricidirler. NR, IR, SBR, BR, IIR vb. kauçuklar ile kullanılabilirler. Uygulama alanı olarak; lastik, konveyör bant, kauçuk eşya, basınca duyarlı yapıştırıcı, otomotiv dolgu macunu, kaplama ve yapıştırıcı, baskı (matbaa) plakaları üretiminde plastikleştirici olarak, fren balataları, taşlama taşları vb. için bağlayıcı olarak kullanılabilir. Tablo 1.9. 'da LIR kauçukların tipik özellikleri verilmiştir [56].

Tablo 1.9. Ticari LIR çeşitleri ve özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)
K-10	-	10.000	3	-63
LIR-30	-	28.000	70	-63
LIR-50	-	54.000	500	-63

1.4.2.2. Blok kopolimer LIR sıvı kauçuklar

LIR (izopren) esaslı blok kopolimer (Şekil 1.30) sıvı kauçuklar sıcak eriyik yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Uygulama alanlarına örnek olarak otomotiv dolgu macunu üretimi, kaplama ve yapıştırıcılar verilebilir. Tablo 1.10 'da LIR blok kopolimer kauçukların tipik özellikleri verilmiştir.



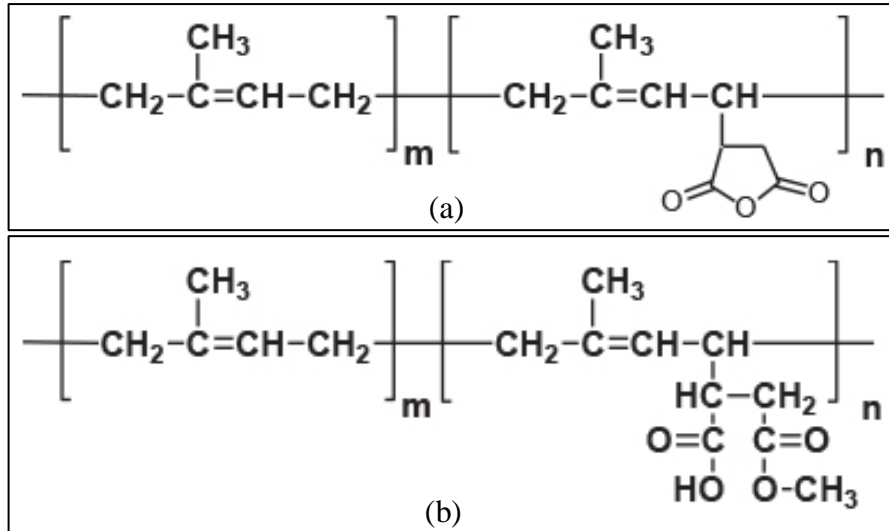
Şekil 1.30. (a) LIR-310 (b) LIR- 390 sıvı kauçukların molekül yapısı [56]

Tablo 1.10. Ticari LIR (izopren) blok kopolimer kauçukların tipik özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg, °C
LIR-310	-	32.000	1400	-63
LIR-390	-	48.000	400	-95

1.4.2.3. Karboksilatlanmış izopren (LIR) sıvı kauçuklar

Karboksilatlanmış LIR (Şekil 1.31) sıvı kauçukları metallere ve elyaflara yapışmayı artırıcı özelliği vardır. Uygulama alanı olarak; otomotiv dolgu macunu, kaplama ve yapıştırıcı üretimi, fren balataları, taşlama taşları sayılabilir. Tablo 1.11'de karboksilatlanmış LIR kauçukların tipik özellikleri verilmiştir.



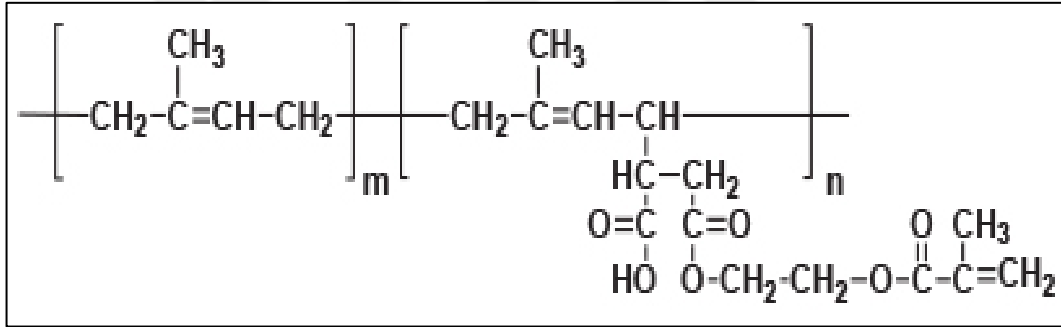
Şekil 1.31. (a) LIR-403 (b)LIR- 410 sıvı kauçukların molekül yapısı [56]

Tablo 1.11. Ticari karboksilatlanmış LIR (izopren) kauçukların tipik özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg, °C
LIR-403	3	34.000	200	-60
LIR-410	10	30.000	430	-59

1.4.2.4. Metakrilatlanmış izopren (LIR) sıvı kauçuklar

Metakrilatlanmış LIR (Şekil 1.32) sıvı kauçukların düşük sıcaklıklardaki reaktivitesi öne çıkan özellikleri arasındadır. UV etkisinde çaprazbağlanabilir ve basınca duyarlı yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Tablo 1.12'de metakrilatlanmış LIR kauçukların tipik özellikleri verilmiştir.



Şekil 1.32. UC-102 M / UC-203 M sıvı kauçukların molekül yapısı [56]

Tablo 1.12. Ticari metakrilatlanmış LIR sıvı kauçukların tipik özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg, °C
UC-102M	2	17.000	30	-60
UC-203M	3	35.000	190	-60

1.4.2.5. Hidrojenlenmiş izopren (LIR) sıvı kauçuklar

Hidrojenlenmiş LIR (Şekil 1.33) kauçukları da reaktif plastikleştiriciler arasında yer alır. EPDM ile kullanılabilir; ve ısı ve hava koşullarına direnci yüksektir. Tablo 1.13'de hidrojenlenmiş LIR kauçukların tipik özellikleri verilmiştir.



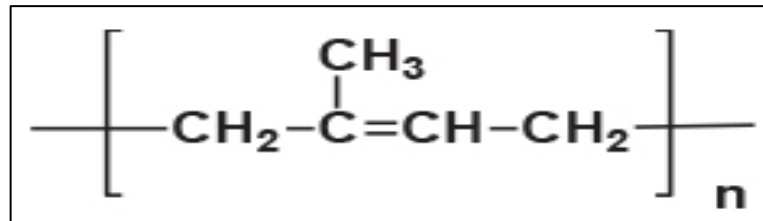
Şekil 1.33. LIR-290 sıvı kauçukların molekül yapısı [56]

Tablo 1.13. Ticari hidrojenlenmiş LIR tipi sıvı kauçukların tipik özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)
LIR-290	-	31.000	1200	-59

1.4.2.6. Lateks formunda emülsiyeye edilmiş izopren (LIR) sıvı kauçuklar

LIR lateks (Şekil 1.34) sıvı kauçukları NR ve SBR lateks ile iyi uyum gösterir ve reaktif bir plastikleştiricidir. Tablo 1.14'de LIR latekslerin tipik özellikleri verilmiştir.



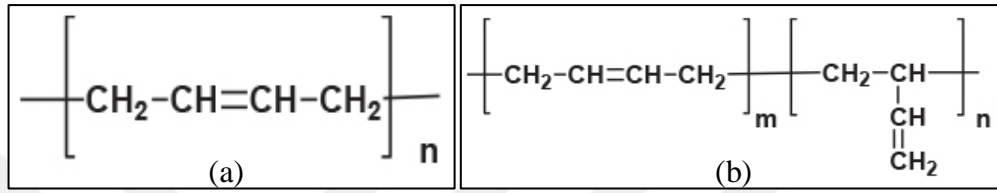
Şekil 1.34. LIR-700 sıvı kauçukların molekül yapısı [56]

Tablo 1.14. Ticari LIR latekslerin tipik özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)
LIR-700	-	28.000	7,5	-63

1.4.2.7. Bütadien homopolimer sıvı kauçuklar (LBR)

LBR (Şekil 1.35) sıvı kauçuklar reaktif plastikleştiricilerdir. NR, IR, SBR, BR vb. kauçuklar ile birlikte kullanılabilir. Vinil içeriği %5-70 arasındadır; EPDM'in peroksitle çaprazbağlanmasında koajan olarak kullanılabilir. Lastik üretiminde ve baskı (matbaa) plakaları için plastikleştirici olarak, otomotiv dolgu macunu ve sıcak eriyik yapıştırıcı olarak kullanılabilir. Ayrıca termoset PU ile modifiye edilebilir. Tablo 1.15 'de LBR kauçukların tipik özellikleri verilmiştir.



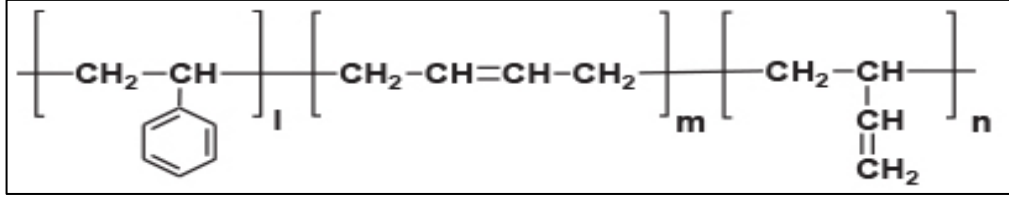
Şekil 1.35. (a) LBR-302/LBR-307/LBR-305/LBR-300 (b) LBR-352/LBR-361 ticari sıvı kauçukların molekül yapısı [56]

Tablo 1.15. LBR kauçukların tipik özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (Tg, °C)
LBR-302	-	5.500	0,6	-85
LBR-307	-	8. 000	1,5	-95
LBR-305	-	26.000	40	-95
LBR-300	-	45.000	280	-95
LBR-352	-	9.000	6	-60
LBR-361	-	5.500	5,5	-49

1.4.2.8. L-SBR (St/Bd) rastgele kopolimer sıvı kauçuklar

L-SBR (Şekil 1.36) sıvı kauçukları S-SBR ve E-SBR ile iyi bir uyum sergileyebilir. Kısmen hidrojenlenmiş sınıfta yer alırlar. En yaygın kullanım alanı lastik üretimidir. Tablo 1.16'da L-SBR rastgele kopolimer kauçukların tipik özellikleri verilmiştir.



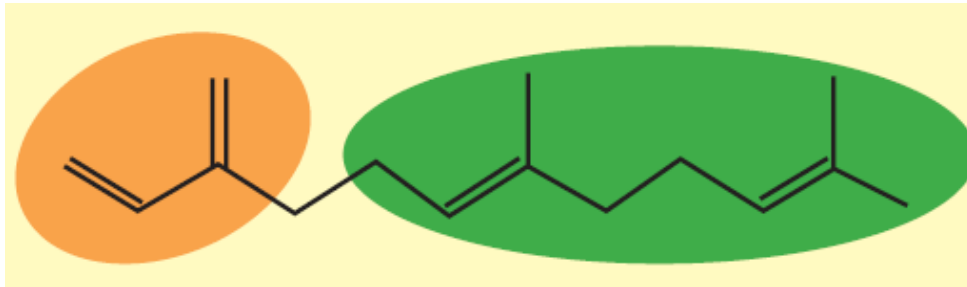
Şekil 1.36. L-SBR-820 / L-SBR-841 sıvı kauçukların molekül yapısı [56]

Tablo 1.16. Ticari L-SBR (St/Bd) rastgele kopolimer sıvı kauçukların tipik özellikleri

Sınıf	Molekül Başına Fonksiyonel Grup Sayısı	Molekül Ağırlığı	Viskozite (38 °C'de, Pa.s)	Camsı Geçiş Sıcaklığı (T _g , °C)
L-SBR-820	-	8.500	350	-14
L-SBR-841	-	10.000	100 (60 °C'de)	-6

1.4.3. Farnasen esashlı sıvı kauçuklar (LFR)

LFR, yenilenebilir bir monomer olan beta-farnesenden sentezlenir. Bu sentez işlemi, özel maya türlerinin şeker kamışı gibi şeker kaynaklarını beta-farnesene dönüştürdüğü özel bir fermantasyon işlemidir. Şekil 1.37'de turuncu renkte vurgulanan, trans-β-farnesenin konjuge dien baş grubudur. Bu grup, farnasenin anyonik, radikal, katyonik ve koordinasyon polimerizasyonu yöntemleriyle polimerize edilmesini sağlar [57]. Yeşil renkte vurgulanan kuyruk trans-β-farneseni, izopren ve butadien gibi mevcut petrol kaynaklı monomerlerden ayırır.



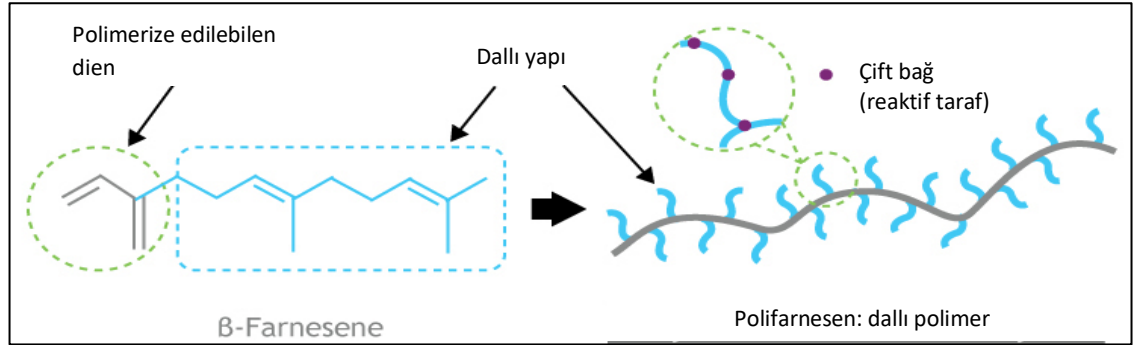
Şekil 1.37. Trans-β-farnesenin molekül yapısı

Ticari olarak ulaşılabilen LFR-107'nin tipik özellikleri Tablo 1.17' de verilmiştir [52].

Tablo 1.17. Ticari LFT-107'nin tipik özellikleri

Özellik	Değer	Birim
Molekül ağırlığı	135 000	Dalton
Camsı geçiş sıcaklığı (Tg)	-71	°C
Viskozite (38 °C'de)	69	Pa.s
Yoğunluk	0,90	
Görünüm	Viskoz sıvı	

Polimerize olmuş farnasenin viskozitesi, sıvı izopren kauçuğa kıyasla çok daha düşüktür. Kauçuk hamurlarında katkı maddesi olarak kullanıldığında düşük sıcaklıklarda bile mükemmel esneklik sağlar ve buz tutuş performansını artırır [58]. LFR, vulkanizasyon sırasında ana kauçuk matris ile hızlı bir şekilde reaksiyona girer ve diğer plastikleştirici ve yağlar gibi zamanla lastik yüzeyine göçerek sertleşmeye neden olmaz. Bu sayede, lastik performansı uzun vadede de korunur. Farnesen esaslı sıvı kauçuğun molekül yapısı ve çaprazbağlanmaya katılma mekanizması şematik olarak Şekil 1.38'de görülmektedir.



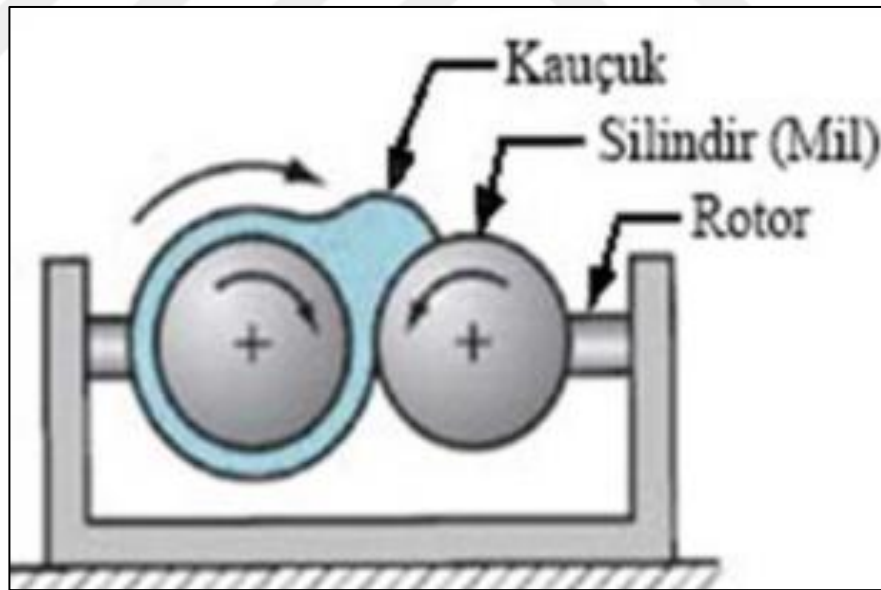
Şekil 1.38. LFR'nin molekül yapısı ve çaprazbağlanma sırasındaki davranışı [59]

LFR, yüksek düzeyde dallanmış yapısı ile fırça tipi bir polimerdir. Her bir dalın ucunda oldukça reaktif bir çift bağ içerir. Bu sayede ana kauçuk matris ile oldukça yoğun bir çaprazbağ yapısı oluşturur. En yaygın kullanım alanı lastik sırt hamurlarıdır [59].

1.5. Kauçuk Hamuru Hazırlama Ekipmanları

1.5.1. Açık mil (two roll mill)

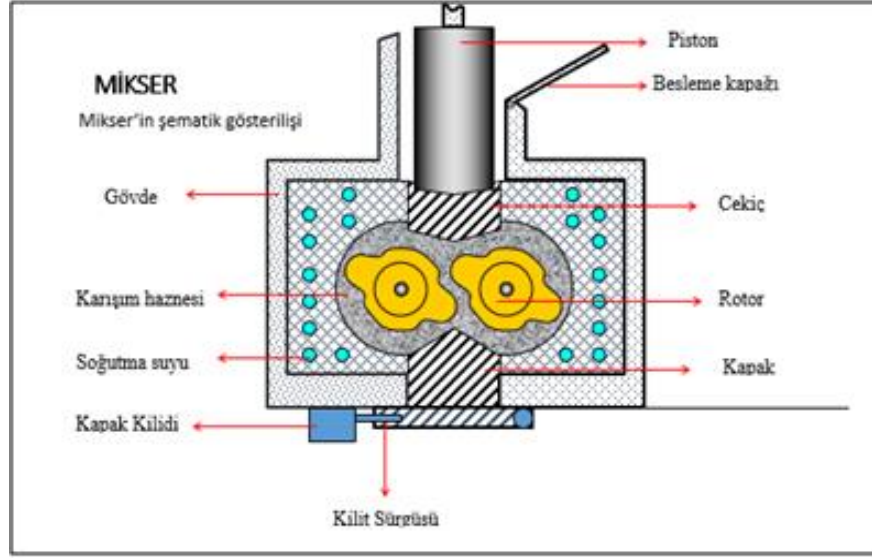
Açık mil, (Şekil 1.39) ayarlanabilir ara mesafesi olan ve birbirine ters yönde ve farklı hızlarda dönen iki paralel silindirden oluşur. Aralarına atılan kauçuk ve diğer hamur bileşenlerinin karışmasını sağlar. Karışmayı sağlayan temel etki, silindirlerin farklı hızlarda dönmesi nedeniyle oluşan kayma gerilmesidir. Friksiyon oranı (millerin dönme hızları oranı) 1:1,1'den 1:1,22'ye kadar değişebilir. Sık rastlanan friksiyon oranı genel işlemler için 1:1,05'dir. Mil uzunlukları laboratuvar milleri için 305 mm'den, üretim için 2134 mm'ye kadar değişir. Sık rastlanan ölçüler 1524 ve 2134 mm'dir [60]. Ancak açık miller uzun karıştırma süreleri, kirli bir işlem olması ve dahili karıştırıcılara göre polimer zincirinde daha fazla kırılmaya neden olması nedeniyle ana karıştırma adımında tercih edilmeyen sistemlerdir. Günümüzde endüstriyel olarak dahili karıştırıcıyla hazırlanan karışımların homojenizasyon işlemi için kullanılır [61, 62].



Şekil 1.39. Açık mil (Two roll mill)

1.5.2. Dahili karıştırıcı (Banbury)

Dahili karıştırıcı (Banbury) üç ana bölümden oluşur; besleme ünitesi, karışım ünitesi ve motor/şanzıman tertibatı. Bu bölümler Şekil 1.40'da şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1.40. Dahili karıştırıcı (Banbury) şematik gösterimi

Banbury, açık millere benzer şekilde ikiz helezon rotorlardan oluşur. Besleme ünitesi besleme ağzından ham maddelerin karışım ünitesine verildikleri kısımdır. Bu kimyasallar bir piston (ram, çekiç) vasıtasıyla karışım ünitesinde sıkıştırılırlar. Karışım ünitesi kapalı bir gövdeden, karıştırıcı rotorlardan ve karışımın dışarı atılabilmesi için bir kapaktan oluşur. Bu sırada, karıştırıcının üst kısmında bulunan çekiç tarafından uygulanan basınç ile hamur bileşenlerinin karıştırma alanında kalması ve birbiri içine daha hızlı nüfuz etmeleri sağlanır. Karışım tamamlandığında alt kapak açılarak malzeme dışarı alınır [61].

Banbury, hamurun mile kıyasla çok daha hızlı hazırlanmasına olanak tanır. İşlemin daha temiz gerçekleşmesini ve operatör hassasiyetin etkisinin azalmasını sağlar. Ancak karıştırma kapalı bir ortamda gerçekleştiği için milde yapılan karışımlar gibi fiziksel bir kontrol yapılamaz. Karıştırma alanındaki duvarlar içerisinden akışkan geçirilerek sıcaklık kontrolü sağlanmaktadır. Sıcaklık kontrolü ön pişme güvenliği için önemlidir. Diğer değişkenler ise akım değişimleri ölçülerek kontrol edilir [63].

Banbury karıştırıcının rotorları iç içe dönen bir tasarımda yapıldıysa karışım iki rotor arasında gerçekleşir (intermeshing rotor). Diğer bir tür ise karışımın rotor ve yan duvar arasında gerçekleştiği tanjantsal rotorlu (tangential rotor) Banbury'lerdir. Karıştırılacak kauçuk türüne ve hamurdan beklenen özelliklere uygun rotor seçmek karıştırma verimini artırır [2].

Rotorlar birbirlerine ters yönde ve ekseriyetle farklı hızlarda hareket ederler ve böylece sürekli bir kayma hareketi sağlarlar. Şekil 1.41’de bir rotor örneğinin görseli verilmiştir. Yüksek karıştırma hızı ve hassas sıcaklık kontrolü ile yüksek kaliteli karışımların kısa zamanda hazırlanmasını sağlarlar [60].



Şekil 1.41. Örnek Banbury rotorları

1.6. Kauçuk Malzeme Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar ve Çalışma Prensipleri

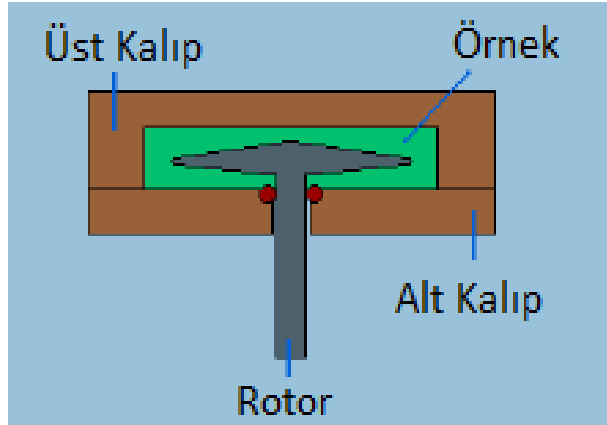
1.6.1. Reometre

Reometre, kauçuk hamuruna yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerinimi uygulayarak, vulkanizasyon sürecindeki karakteristik özellikleri belirler ve vulkanizasyon eğrisini kaydeder. İki çeşit reometre vardır; torsiyon reometreleri (Oscillating disc rheometer, ODR) ve rotorsuz (hareketli kalıp) reometreler (Moving die rheometer, MDR). Yaygın olarak kullanılan MDR tipi reometre cihazının görseli Şekil 1.42’de verilmiştir.



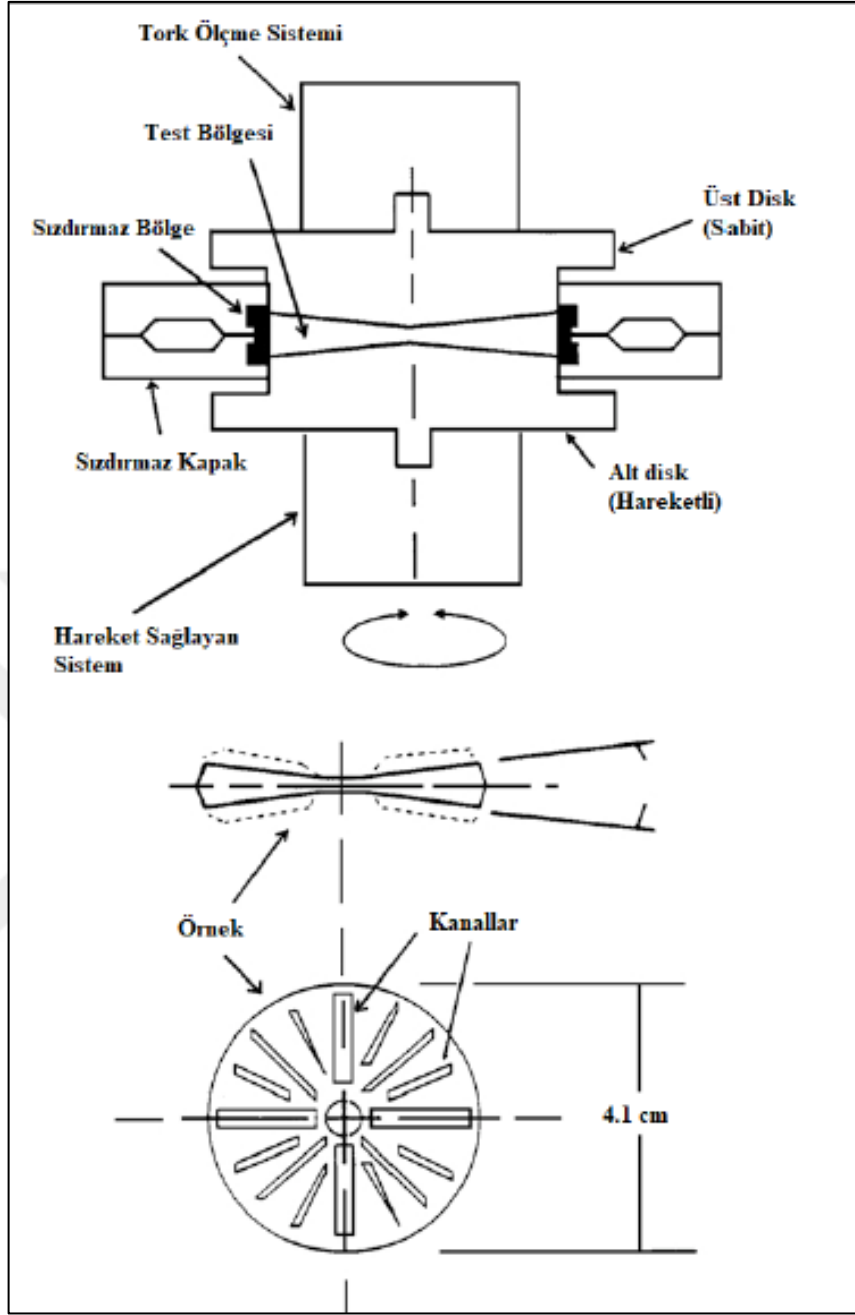
Şekil 1.42. Reometre cihazı

Torsiyon reometresinde (Şekil 1.43) kauçuk örnek, belirlenen sıcaklıktaki alt ve üst kalıp arasındaki boşlukta yer alır. Rotor, kauçuk örneğin içerisinde 1-3°'lik bir salınımla döner.



Şekil 1.43. Torsiyon reometresi (Oscillating disc rheometer, ODR) kalıp yapısı

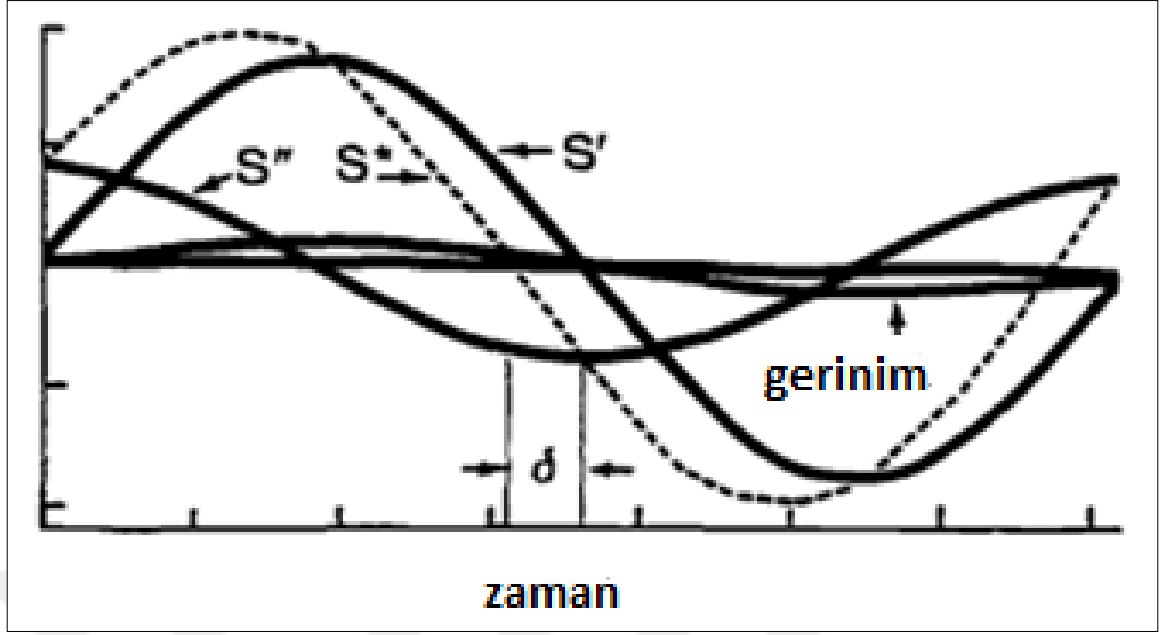
Rotorsuz reometrede (Şekil 1.44) kauçuk örnek, belirlenen sıcaklıktaki alt kalıba yerleştirilir. Üst kalıp kapandıktan sonra, alt kalıp 0,5°'lik bir salınımla döner. Her iki cihazda da, çaprazbağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artış, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir [39, 64, 65].



Şekil 1.44. Rotorsuz reometre kalıp yapısı

1.6.2. Kauçuk proses analizörü (Rubber process analyzer, RPA)

RPA’da numuneye sinusoidal torsiyonel bir gerinim uygulanır ve sonucunda sinusoidal bir tork oluşur. Bu sırada numunenin viskoelastik özellikleri ölçülür. RPA’de uygulanan sinusoidal gerinim şematik olarak Şekil 1.45’de gösterilmektedir [66].



Şekil 1.45. RPA'de uygulanan sinusoidal gerininin şematik gösterimi [66]

RPA dizayn olarak klasik reometrelere benzer, ancak içerisinde onu farklı kılan bir takım özellikler mevcuttur. Robotik motoru sayesinde çeşitli frekans ve gerininimlerde sinusoidal salınım üretir. Numuneye sinusoidal olarak uygulanan bu farklı gerininimler bir eksantrik (devri hareketi yatay harekete çeviren tertibat, salgılı kasnak) yardımı ile uygulanır.

Bileşke kuvvet numunenin zıt uçlarından, bir dinometre ya da elektronik ölçüm cihazı yardımı ile ölçülür. Başlangıç gerininimi ve sonuç gerininimi arasındaki açısal uzaklık mekanik ya da elektronik metotlarla ölçülür. Sinusoidal gerininim ve sonuçta oluşan tork, zamanın ya da açının fonksiyonu olarak Şekil 1.45'deki gibi grafiğe aktarılır. Maksimum elastik tork, maksimum viskoz tork ve ölçülen tork, faz açısı ve trigonometrik formüller kullanılarak hesaplanır. Faz açısının tanjantı (viskoz davranışın elastik davranışa oranı) sönümlenme ya da histerisinin ölçülmesi için kullanılır. G''/G' veya S''/S' değerine eşittir.

Çeşitli sıcaklık, gerininim ve frekansta tarama yapılabilir. Hem ham kauçuklar hem de hamurlar için kullanılabilir. Tek bir test söz konusu olmadığı için tek bir çıktı da yoktur [39, 67, 68]. Şekil 1.46'da örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp yapısı verilmiştir.



Şekil 1.46. Örnek bir RPA cihazı kabini ve kalıp geometrisi

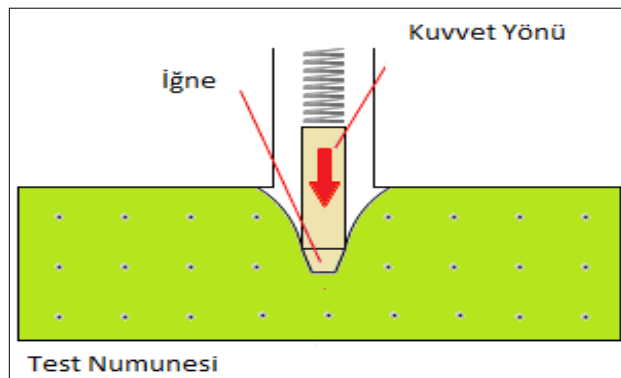
1.6.3. Isıtmalı pres

Hazırlanan hamurların seçilen kalıplar içerisinde, istenen sıcaklık ve basınç altında vulkanize edilmesi amacıyla kullanılır. Basınç, genellikle hidrolik olarak sağlanır. Isıtma ise alt ve üst plaka aracılığı ile ve elektriksel dirençler kullanılarak sağlanır.

1.6.4. Sertlik ölçer

Sertlik, daha sert bir malzemeye göre mukayese edilen bir malzeme özelliğidir. “Bir malzemenin, kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına, çizmesine vb. karşı gösterdiği direnç” şeklinde tanımlanması mümkündür [69].

Rijit bir iğne tarafından vulkanizata uygulanan deformasyona vulkanizatın gösterdiği direnç ölçülerek hesaplanır. Eğer iğneye kuvvet bir yay yardımı ile uygulanıyorsa bu yöntem "Durometre" yöntemi olarak adlandırılır. ISO 7619 standardı bu yöntemi tanımlamaktadır [39]. Şekil 1.47’de testin şematik gösterimi mevcuttur.



Şekil 1.47. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi

1.6.5. Yoğunluk terazisi

Yoğunluk, en basit anlatımla belirli bir sıcaklıkta kütlenin hacme oranıdır. Vulkanizatın yoğunluğu Arşimed prensibine göre hesaplanır [8]. ISO 2781'e göre deney parçası en az 2,5 g kütleli, düzgün yüzeyli, çatlak ve toz içermeyen bir kauçuk parçasından oluşmalıdır. En az üç deney yapılmalı ve bütün deneylerde vulkanizasyon ve deney arasındaki süre en az 16 saat olmalıdır [70].

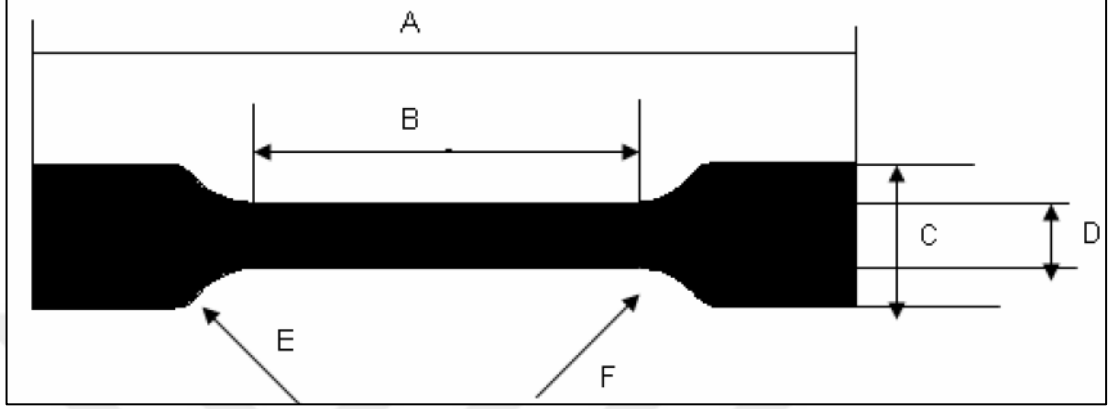
1.6.6. Universal test cihazı

Malzemelerin çekme, sıkıştırma gibi dış etkenler sonucunda gösterdikleri tepkileri incelemek ve bu şekilde malzemenin mekanik özelliklerini anlamak için bazı mekanik testler uygulanır. Böylelikle malzemelerin, test yapılan koşullara benzer ortamlarda test edilen mekanik özellikler açısından kullanışlı olup olmadıkları anlaşılır. Bu amaçla uygulanan testlerden en önemlisi çekme testidir. Çekme testinde malzemelerin statik deformasyon altındaki dayanımlarını belirlemek amacıyla kullanılan en temel cihaz üniversal test cihazıdır. Şekil 1.48'de tipik bir üniversal test cihazı verilmiştir.



Şekil 1.48. Üniversal çekme cihazı [71]

Çekme testinde standartlara göre hazırlanmış örnek, çekme aletinin iki çenesi arasına yerleştirilir. Örnek, sabit deformasyon hızında çekilirken deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülür. Uzamaya karşı gerilme verisi kaydedilir. Deney, test örneği kopana kadar sürdürülebilir. Şekil 1.49’da örnek bir test numunesi şekli verilmiştir.



Şekil 1.49. Çekme testinde kullanılan Tip 2 test numunesi

A: Toplam uzunluk ; 7,5 mm

B: Dar kısmın uzunluğu ; 25 mm

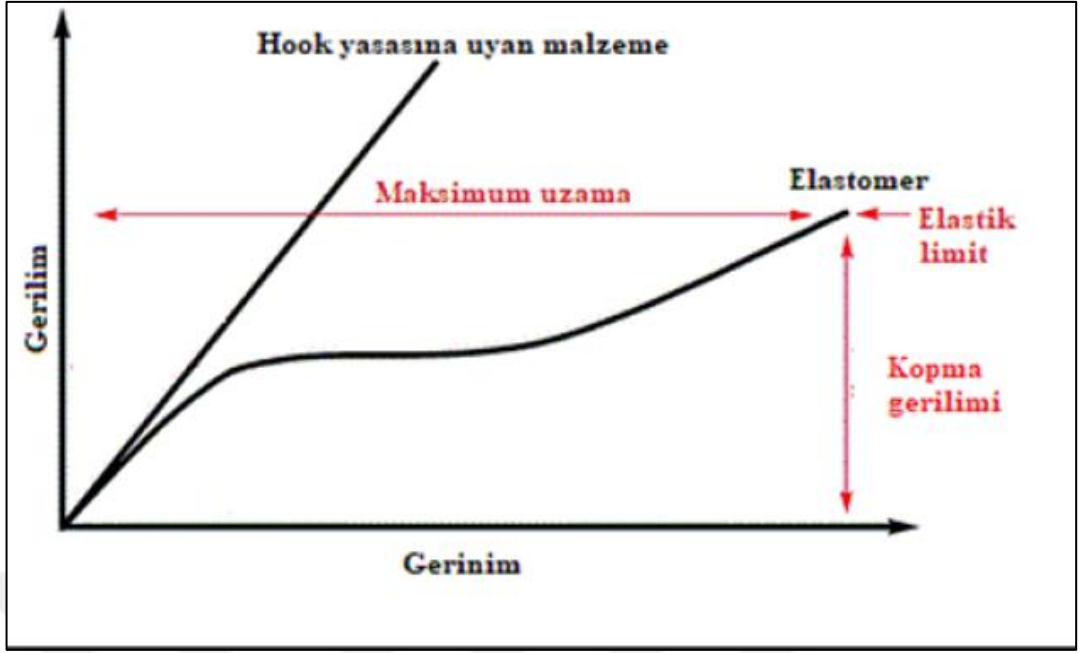
C: Uçların genişliği ; 1,25 mm

D: Dar kısmın genişliği ; 4 mm

E: Kavis yarıçapı (dış) ; 8 mm

F: Kavis yarıçapı (iç) ; 12,5 mm

Çekme testi sonucunda malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama miktarı ve elastik modülü gibi önemli mekanik özellikleri elde edilir. Ayrıca çekme testi sırasında gerilimin uzama miktarına karşı grafiğe geçirilmesi ile de malzemenin karakterini yansıtan gerilim-gerinim eğrileri elde edilebilir [72]. Örneğin pişirilmesi sırasındaki yanlışlıklar, safsızlıklar ve kötü karbon siyahı dağılımı, sonuçları etkileyen parametrelerdendir. Kauçuklarda çekme testi yapılırken genellikle ISO 37 ve ASTM D 412 standartları referans alınır [39,73,74]. Şekil 1.50’de tipik bir gerilim-gerinim eğrisi üzerindeki önemli noktalar görülmektedir.



Şekil 1.50. Elastomerik bir malzemenin tipik gerilim-gerinim eğrisi

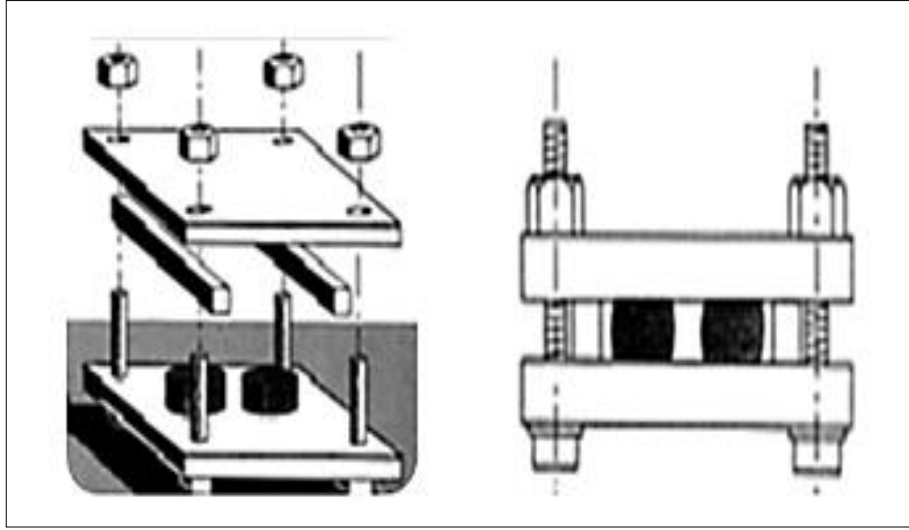
1.6.7. Yaşlandırma sistemi

Isıl yaşlandırma testi elastomerlerin hızlandırılmış yaşlanmaya karşı dirençlerini ölçmek için tasarlanmıştır. Farklı fiziksel özellikler laboratuvar ortamında yaşlandırma öncesi ve sonrasında test edilir ve aralarındaki fark hesaplanarak değerlendirilir [75].

1.6.8. Kalıcı deformasyon test sistemi

Bu test metodunda standart olarak silindirik şekilde hazırlanmış vulkanizatlar iki plaka arasına konular ve baskı uygulanır. Sonuçlar, numunenin şekli, ön şartlandırma ve deformasyon hızına bağlı olarak değişir [39].

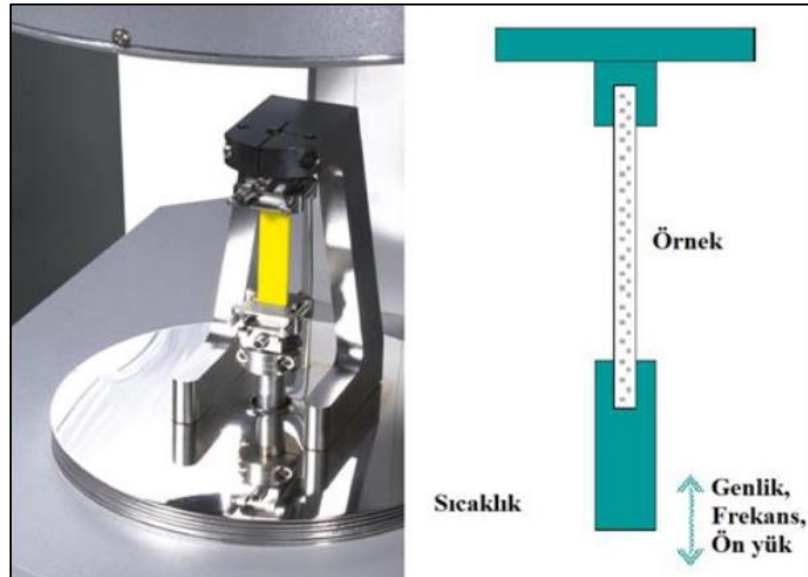
ISO 815-1 standardı bu testi tanımlamaktadır. Bu standartta vulkanizatların ortam şartlarında ya da yüksek sıcaklıklarda kalıcı deformasyon karakteristiklerinin belirlenmesi açıklanmıştır. Kalınlığı bilinen test parçası laboratuvar sıcaklığında ya da belirlenen yüksek sıcaklıklarda sıkıştırılır. Test sonucunda serbest bırakılan parçanın toparlanma süreci (30 dk) sonunda kalınlığı tekrar ölçülür ve aradaki fark kalıcı deformasyonu ifade eder [76]. Şekil 1.51’de kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.51. Kalıcı deformasyon testinin şematik gösterimi

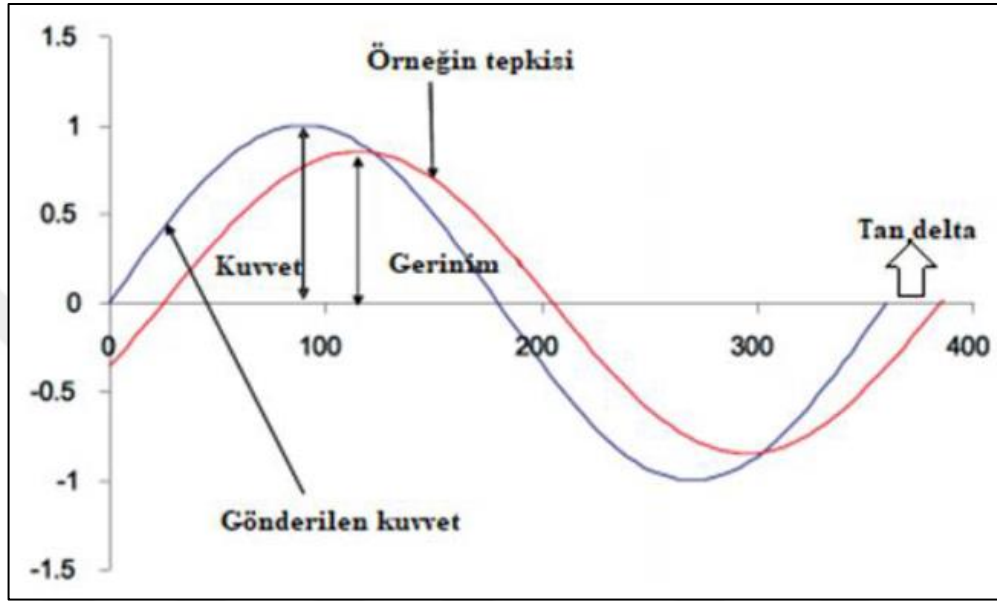
1.6.9. Dinamik mekanik analizör (DMA)

Dinamik mekanik analiz yöntemi, numune üzerinde küçük bir gerilim döngüsünün uygulandığı bir tekniktir. Bu teknik ile numunenin gerilime, sıcaklığa ve frekansa karşı gösterdiği tepki ölçülür. Bir başka deyişle malzeme üzerine bir enerji uygulanmakta ve malzemenin uygulanan enerjinin ne kadarlık bir bölümünü geri ilettiği ölçülmektedir. Aradaki fark ise kayıp olan enerjiyi temsil etmektedir. Şekil 1.52’de DMA cihazının şematik gösterimi ve DMA numune taşıyıcısı gösterilmiştir.



Şekil 1.52. DMA cihazının şematik gösterimi ve DMA numune taşıyıcısı

Viskoelastik malzemelerin mekanik özellikleri sıcaklık, frekans ve zamana göre belirlenebilir. Yapı-morfoloji ilişkisi hakkında da bilgi almak mümkündür. Dinamik mekanik analizin bir diğer avantajı ise uygulanan kuvvet sıklığı, uygulan kuvvet ve sıcaklığın istenilen aralıklarda test edilebilmesidir [77]. Tipik bir DMA testinde uygulanan kuvvet ve örneğin tepkisi şematik olarak Şekil 1.53’de ifade edilmiştir.



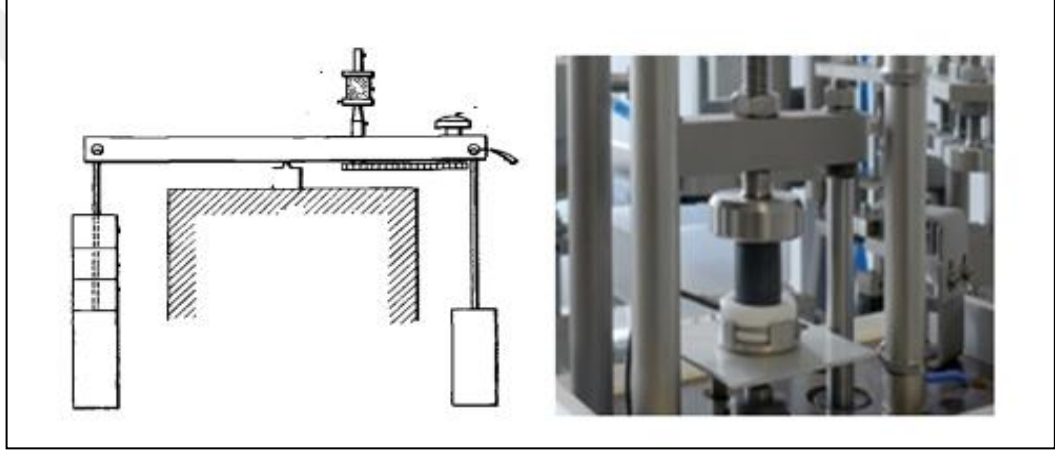
Şekil 1.53. DMA testine, test örneğinin uygulanan kuvvete karşı tepkisinin şematik gösterimi

Bir malzeme üzerine yük uygulandığında, deformasyon gerçekleşir. Eğer malzeme ideal elastik bir malzeme ise, uygulanan yük kaldırıldığında deformasyon tamamen kaybolur. Buna elastik deformasyon denir. Elastik deformasyon, malzemeye uygulanan yük ile doğru orantılıdır ve yük uygulandığında gecikmeksizin deformasyon görülür ve yük kaldırıldığında da tamamen kaybolur. Bazı malzemelerde ise, örneğin polimerlerde, deformasyon doğrusal değildir ve uygulanan yüke göre gecikmeli gerçekleşir. Elastik davranışın karşıtı viskoz davranıştır. DMA’da viskoelastik davranışı ölçmek mümkündür.

Daha genel bir tanımla, DMA sertliği ve sönümü ölçer. Ölçümler sinusoidal kuvvet uygulanarak alındığı için, modül iki bileşenden oluşur. Sinusoidal kuvvetin eş fazlı bileşeni depo modülünü, dışarı fazlı bileşeni ise kayıp modülü verir. Depo modülü (E') numunenin elastik davranışını gösterirken, kayıp modül (E'') malzemenin viskoz davranışını belirtir. Kayıp modülün depo modülüne oranı ise sönümü, yani tan delta değerini verir [72].

1.6.10. Goodrich fleksometresi

Bir vulkanizat ne kadar çok pişirilirse pişirilsin halen viskoz içerik bulundurmaktadır. Bu viskoz içerik sebebi ile vulkanizata deformasyon uygulandığında, enerjinin bir kısmı ısı enerjisi olarak kaybolur, bu ısı malzemenin ısınmasına yol açar. Bu test cihazı ile standart boyutlarda bir numuneye çevrimsel bir deformasyon uygulanır. Deformasyonun uygulandığı frekans ve ortamın sıcaklığı sabittir. Numunenin temas yüzeylerinde ısıl çift bulunur ve deformasyon süresince değişen sıcaklığı ölçer. Şekil 1.54’de numuneye uygulanan deformasyonun görseli verilmiştir [77-79].



Şekil 1.54. Goodrich flexometresinde numuneye uygulanan deformasyonun şematik gösterimi

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatür incelendiğinde, kauçuk esaslı malzemelerin çeşitli takviye edici malzemeler ve plastikleştirici olarak sıvı kauçuk çeşitleri kullanılarak mekanik, dinamik, termal ve yüzey özelliklerinin incelendiği çalışmalara rastlanmıştır.

Neilsen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kauçuk hamurlarını takviye etmek için kısa elyaf kullanımını incelemişlerdir [80]. Çalışmada kısa elyaf çeşidi olarak Rhenogran WP (selüloz elyaf) ve Rhenogran P91-P95 (aramid elyaf) kullanılmıştır. Kısa elyafların diğer takviye edici malzemelerden farklı olduğunun göstergesi olarak, yüksek gerilim uygulandığında parça bütünlüğü korunması ve genel olarak iyi bir dispersiyona sahip olmasına dikkat çekmişlerdir. Buna karşın zayıf dispersiyon sergileyen veya aglomere olan dolgu tanecikleri kauçuk örneklerine aynı kuvvet uygulandığında, kauçuk ve dolgu arayüzeyinde kopma gözlemişlerdir. İyi dağılmış kısa elyafların kırılmaya karşı direnç oluşturduğunu göstermişlerdir. Çalışılan her iki elyaf türü de kauçuğun modülünü ve gerilme direncini arttırmıştır. Ayrıca aramid elyaf, sürekli elyaflara kıyasla son derece yüksek en-boy oranı ile bile en yüksek takviye derecesi vermiştir.

Pittayavinai ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, kısa aramid elyaf ile takviye edilmiş doğal kauçuk ve akrilonitril kauçuğun özelliklerini karşılaştırmışlardır [81]. Çalışmada üç farklı yönden değerlendirme yapılmıştır: Aramid elyafın takviye düzeyinin NR ile NBR için karşılaştırılması, kauçuğun polaritesinin elyafın takviye düzeyi üzerindeki etkisinin incelenmesi, takviye edici olarak daha az çalışılan elyaf tipleri üzerinde durulması. Hamurlar, tek başına aramid elyaf ile ve aramid elyaf ile karbon karası birlikte kullanılarak hazırlanmıştır. Kontrol hamuru; karbon karası kullanılmaksızın 2, 5 ve 10 phr aramid elyaf eklenerek hazırlanan hamurlar; 10, 20 ve 30 phr kullanılarak her bir oran için 2, 5 ve 10 phr aramid elyaf katılması ile hazırlanan hamurlar olmak üzere toplam 13 hamur üzerinde çalışılmıştır. Pişirme sistemi olarak geleneksel kükürt vulkanizasyonu uygulanmıştır. Aramid elyafın, hem polar, hem de apolar kauçuklar için iyi bir takviye sağladığı, nitril kauçukta ise

bu takviyenin daha yüksek düzeylerde olduğu görülmüştür. Aramid elyafın, yüksek deformasyon düzeylerinde bile, kauçuk ile oluşturulan arayüzeyin oldukça güçlü olması sayesinde, karbon karasına kıyasla daha iyi bir takviye sağladığı, kauçuk esaslı ve yüksek performanslı mühendislik malzemelerinin üretiminde aramid elyaf takviyesinin iyi bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır.

Helaly ve arkadaşlarının yapmış oldukları araştırmada; kısa aramid elyaf içeren NBR'nin mekanik ve ultrasonik özellikleri değerlendirilmiştir [82]. Çalışmada dolgu maddesi olarak kaolin, takviye edici elyaf olarak aramid, kauçuk ve elyaf arasında uyumlaştırıcı olarak hidratlanmış silika, resorsinol ve hekzametilen tetramin farklı oranlarda ve farklı kombinasyonlarda kullanılmıştır. Hamurların reolojik, fiziksel, mekanik ve ultrasonik özellikleri standart test yöntemleri ile belirlenmiştir. Kompozitlerin tüm özellikleri, elyaf içeriği ağırlıkça 30 phr'ye kadar arttıkça gelişmiştir. Kauçuk matris ve elyaf arayüzeyi yanı sıra kompozitlerin ses emici potansiyelini değerlendirmek için boyuna ve enine ultrasonik özellikleri ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) analizleri kauçuğun içindeki elyaf dağılımının tatmin edici düzeyde olduğunu göstermiştir. Yaşlama sonrası mekanik özellikleri regresyon analizi ile belirlenmiştir. Elyaf oranı arttıkça mekanik özellikler iyileşirken yorulma dayanımının azaldığı gözlemlenmiştir.

Mohammed ve arkadaşlarının yapmış oldukları araştırmada kısa aramid elyaf ile takviye edilmiş nitril kauçuğun bazı özelliklerinin iyileştirilmesini amaçlamışlardır [83]. Hamurlarda ortak olan bileşenler NBR, çinko oksit, stearik asit, MBTS, TMTD ve kükürttür. Aramid, resorsinol, hekzametilen tetramin, hidratlanmış silika karbon karası miktarları değiştirilerek etkileri değerlendirilmiştir. Kompozitlerin mekanik özellikleri; gerilme direnci, sertlik, %100 uzamada modül ve kalıcı deformasyon aramid elyaf eklenmesiyle gelişmiştir. Kompozitlerin ısıl kararlılığı, yaşlanma sonrası mekanik özellikleri ve sıvılarda şişme direnci aramid takviyesiyle iyileşmiştir. Reçine içeren kompozitlerde ısıl dayanımın daha yüksek olması, reçinenin yaşlanma sırasında yeni çaprazbağların oluşumunu desteklemesine bağlanmıştır.

Li ve arkadaşlarının yapmış oldukları araştırmada; stiren bütadien kauçuk hamurlarında sıvı izopren kauçuk varlığının dinamik-mekanik özellikler üzerindeki

etkilerini değerlendirmiştir [84]. SBR'nin tek başına kullanıldığı hamur referans alınmış, LIR-50, LIR-290 ve LIR-403 3'er phr olmak üzere toplam 4 hamur hazırlanmıştır. Denge şişme deneyleri sonucunda genel amaçlı sıvı kauçuklar grubunda yer alan LIR-403 ve LIR-50'nin vulkanizatlarda çaprazbağ yoğunluğunu arttırdığı görülmüştür. Vulkanizasyon sonrası DMA ile sıcaklık taraması testleri yapılmıştır. SBR'ye LIR eklenmesiyle -30-0 °C sıcaklıkları arasında tan δ değerlerinin arttığı, 60-80 °C sıcaklıkları arasında ise daha düşük tan δ değerleri elde edildiği görülmüştür. 3 phr gibi düşük oranlarda dahi LIR-403 varlığında dinamik özelliklerin belirgin şekilde iyileşmesi önemli bir katkı olarak değerlendirilmiştir.

Braum ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; silika varlığında sıvı kauçuk eklenmesinin lastik hamurlarındaki etkisi değerlendirmiştir [85]. Bu çalışmanın temel amacı, epoksilenmiş sıvı polibütadienleri kullanarak polimer-silika arayüzeyini geliştirmek, bu çözümlü lastik sırt dönme direnci ve ıslak tutuş özelliklerinin optimizasyonunda kullanmaktır. Değişik oranlarda LBR ve silikan kombinasyonları ile 11 farklı hamur hazırlanmıştır. Mikro yapı analizlerinden, epoksilenmiş sıvı polibütadien kauçuğun silikanın yüzeyini kaplayarak dolgu dağılımını iyileştirdiği ve hamurun işlenmesini kolaylaştırdığı sonucuna varılmıştır. Silan bağlayıcı olarak bis-(trietoksisililpropil) tetrasülfür kullanılarak dinamik-mekanik özellikler geliştirilmiş, bu sayede düşük sıcaklık esnekliği sayesinde ıslak tutuş, histeresisteki düşüş sayesinde dönme direnci geliştirilmiştir. Uygulanan yöntemin, performans, güvenlik ve yakıt tasarrufu özelliklerini bir arada taşıyabilen sırt hamurları için iyi bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır.

Sprenger ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmada; reaktif sıvı kauçuk ve nano boyutta silika ile modifiye edilmiş bir epoksi reçine matrisi ve karbon elyaf takviyeli kompozitleri incelemiştir [86]. Karbon elyaflar takviyeli epoksi reçinelerin sıvı kauçuklar ile modifikasyonunu hedeflemiştir. Ayrıca, 20 nm boyutunda ve çok dar bir parçacık boyutu dağılımına sahip modifiye silika eklenmesi sonucu malzeme özellikleri değerlendirilmiştir. Otomotiv uygulamaları için uygun olan, DGEBA / IPD / TMD, karbon elyaf takviyeli tabakalarının varlığında hızlı kürlenmiş epoksi reçine sistemi geliştirilmiştir. Matrisin hem reaktif sıvı kauçuk hem de silika nanoparçacıkları ile modifikasyonu, tabakaların etkinliğini arttırmıştır. 1 tane referans olmak üzere, değişik miktarlarda karbon elyaf, sıvı kauçuk ve silika

nanoparçacıklarının eklenmesi ile toplamda 5 hamur hazırlanmıştır. Reaktif sıvı kauçuk ile modifiye edilen reçinede, camsı geçiş sıcaklığı düşerken, sertlik ve modülde kayıp gerçekleşmiştir. Silika nanoparçacıkları kullanıldığı durumda modüldeki kaybın azaldığı gözlemlenmiştir. Reaktif sıvı kauçuk varlığında gerçekleşen aglomerasyonun nedeni hızlı pişme sonucu kauçuk fazın ayrılması olduğu sonucuna varılmıştır.

Prukkaewkanjana ve arkadaşlarının yapmış oldukları araştırmada; ananas yaprağı elyafı ve karbon karası kullanılarak yüksek performanslı nitril kauçuk malzemeleri geliştirilmiştir [87]. 0-40 phr aralığında karbon karası ilavesi durumunda elyaf etkisi değerlendirilmiştir. Kompozitlerin kopma mukavemeti, kopma uzaması, modül ve yırtılma mukavemeti, hem elyaf eksenine paralel hem de elyaf eksenine dik yönlerde ölçülmüştür. Karbon siyahının eklenmesi, gerilim-gerinim eğrisinde başlangıç eğiminin ve kopma dayanımının artmasına yol açtığı görülmüştür. Her bir dolgu maddesinin, kompozitin gerilme davranışını bağımsız olarak etkilediği, yani yüksek gerilme bölgelerinde karbon karası önemli iken, ananas yaprağı elyafının düşük gerilme bölgelerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; NBR'nin hızlandırılmış termal yaşlandırma ortamındaki davranışı ve yaşlanma mekanizması araştırılmıştır [88]. Malzemeler farklı süreler boyunca hava sirkülasyonlu bir etüvde bekletilmiştir. Yaşlanma davranışı morfolojik analiz, çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri, mekanik testler ve kimyasal analiz ile değerlendirilmiştir. NBR'nin ısıl yaşlanması sırasında çaprazbağ oluşumu devam etmiştir. Yaşlanma sırasında çaprazbağ yoğunluğunun artmasıyla kopma mukavemeti başlangıçta artmış, devam eden yaşlanma sonrasında ise azalma eğilimine girmiştir. Yaşlanma sırasında hidroksil gruplarının derişiminin arttığı, katkı maddelerinin NBR numunelerinin yüzeyine doğru göç ettiği tespit edilmiştir.

Zhao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; doğal kauçuk / nitril kauçuk / epokside doğal kauçuk (ENR) üçlü kauçuk harmanlarının morfolojisi ve genel performansı değerlendirilmiştir [89]. ENR, NR ve NBR matrisleri arasında uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. İlk olarak NR ve ENR farklı oranlarda karıştırılmış, daha sonra NBR ile üçlü harmanlar oluşturulmuştur. Üçlü harmanların morfolojik, yapısal ve mekanik

özellikleri incelenmiştir. ENR, farklı polaritede iki kauçuğun uyumunu geliştirmiş, NBR fazının NR içinde topaklanma eğilimini azaltmıştır. “Benzer benzeri çözer” kuralına göre, polar yapıda olan ENR, ortamda NBR bulunduğunda artan polarite ile NR matrisinden NBR fazına doğru göç etmiştir. Harmanlarda NR’ın kristallenmesinden dolayı, malzemenin gerilme ve yırtılma mukavemeti iyileşmiştir. Epoksidasyon derecesi yüksek ENR kullanıldığında uyumlaştırıcı etkisi artmış, NBR NR matrisinde daha iyi dağılmış ve böylece harmanların gerilme özellikleri önemli ölçüde artmıştır.

Sousa ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; farklı kil tipleri ile hazırlanan NBR hamurlarının morfolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir [90]. NBR 3330 ve NBR 3350 olmak üzere iki farklı NBR tipi kullanılmıştır. 1, 3, 5, 7 phr bentonit, Cloisite 30B ve Cloisite Na kullanılarak iki farklı NBR tipi ile hazırlanan hamurlar X-ışını kırınımı analizi ile karakterize edilmiştir. Polimer zincirlerinin arasına reaktif olarak yerleşen nanokillerin mekanik özelliklerde belirgin bir artış gösterdiği görülmüştür.

Dief Allah ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; hibrit dolgu maddeleri ile takviye edilen nitril kauçuğun dielektrik, termal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir [91]. Önceki çalışmalarda NBR’nin elektrik iletkenliğinin mikrometre düzeyindeki tanecik boyutuna sahip silika ile geliştiği görülmüştür. Bu çalışmada ise, aynı amaçla endüstriyel atık olan kuvars ve dumanlanmış silika kullanılmıştır. NBR kompozitlerinin dielektrik karakteristikleri, dielektrik kuvvetinin ölçülmesiyle incelenmiştir. NBR içerisine 0, 5, 15, 25, 35, 45 phr silika/kuvars karışımı ve 5, 10, 15 phr mika eklenerek test hamurları hazırlanmıştır. Silika/kuvars karışımı nitril kauçuğun hem dielektrik özelliklerini hem de ısıl dayanımını geliştirmiştir. Ayrıca üretilen hamurların maliyeti, aynı performansı gösteren alternatif hamurlara kıyasla oldukça avantajlıdır. Bu sayede silika/kuvars takviyeli nitril hamurlarının elektrik kabloları, izolasyon yatakları, çatı levhaları, contalar ve konveyör bant üretimi için uygun bir hammadde olabileceği, ayrıca ciddi miktarda oluşan bir endüstriyel atığın bu yolla bertaraf edilebileceği önerilmiştir.

Jahromi ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; glisidil metakrilat aşılansız NBR (NBR-g-GMA) ile hazırlanan poliamid/kil nanokompozitlerin morfolojisi ve

mekanik özellikleri incelenmiştir [92]. % 1, 3 ve 5 oranında Cloisite 30B, % 5, 12,5 ve 20 oranında NBR, % 5, 12,5 ve 20 oranında NBR-g-GMA ve %100'e tamamlayacak şekilde PA6 ilavesi ile numuneler hazırlanmıştır. NBR-g-GMA içeren nanokompozitler, NBR içeren PA6 nanokompozitlere kıyasla daha homojen bulunmuştur. Bu nanokompozitlerde kilin tabakalı olarak dağıldığı görülmüştür. Termoplastik-elastomer arayüzeyinin iyileşmesi sonucu mekanik özelliklerde kaydadeğer bir iyileşme izlenmiştir.

Kubota ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; antistatik özellikte NBR/polieter bazlı malzemelerde akrilonitril gruplarının iletkenlik ve morfoloji üzerindeki etkisi incelenmiştir [93]. Polieter bazlı elektrolitler genellikle neme karşı çok hassastır, çünkü elektrolit hidrofilik polieter ve metal tuzundan oluşurlar. Bu çalışmada, NBR harmanlarında değişken nem ortamına karşı kararlılıklarını arttırmak için nano sıralı faz ayrımlı bir yapı oluşturulmuştur. Akrilonitril içeriği %18, %33, %43 ve %50 olmak üzere farklı NBR tipleri kullanılmıştır. FTIR çalışmalarında, ACN gruplarının K⁺ ile etkileşimi açıkça gözlenebilmiştir. %30 ve üzeri ACN içeren NBR karışımları, 10⁻⁶ S/cm'den daha yüksek iletkenliğe sahip bulunmuştur.

Jovanovic ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; karbon karası takviyeli NBR/EPDM harmanlarının vulkanizasyon kinetiği, mekanik özellikleri, morfolojik özellikleri ve ısıl kararlılığı incelenmiştir [94]. 80/20 oranında NBR/EPDM içerisine 60-100 phr olmak üzere farklı oranlarda karbon karası eklenerek farklı hamurlar hazırlanmıştır. Karbon miktarının artması ile minimum ve maksimum tork değerleri (MH ve ML), pişme genliği (ΔM) ve optimum pişme sürelerinin (t_{c90}) arttığı, ön pişme süresi (t_{s2}) ve pişme hız indeksinin (CRI) azaldığı görülmüştür. 80/20/70 (NBR/EPDM/CB) harmanının mekanik özellikleri, vulkanizasyon aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiştir. Bu hamur için aktivasyon enerjisinin, NBR ve EPDM kauçuklarının tek başlarına verdikleri aktivasyon enerjilerinden daha düşük bulunmuş, bu bileşimde vulkanizasyonun sinerjik etki ile gerçekleştiği yorumu yapılmıştır. Ayrıca bu hamurdan elde edilen vulkanizatların termal analizi sonucu elde edilen bozunma sıcaklıklarının (T_5 , T_{10} , T_{30}) belirgin düzeyde arttığı görülmüştür.

Pinedo ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; sızdırmazlık uygulamalarında kullanılan termoplastik poliüretan (TPU) ve NBR malzemelerde ısıl ve tribolojik özellikler incelenmiştir [95]. Bu çalışmada, TPU ve NBR conta yüzeylerinde sürtünme nedeniyle oluşan temas sıcaklıklarını araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda NBR, TPU ve “42CrMo4V” kodlu çelik kullanılmıştır. Sızdırmazlık malzemesinin tipi, kayma hızı, uygulanan yük ve çelik yüzey koşulları gibi deneysel parametrelerin etkisi incelenmiştir. TPU ve NBR'nin sürtünme davranışlarının tamamen farklı olduğu tespit edilmiştir. Her iki elastomerde üretilen sürtünme enerjisi benzer olsa da, bu enerjii dağıtma şekli farklıdır. TPU'nun aşınma enerjisi, NBR'nin yaklaşık dört katıdır, yani seçilen test koşullarında TPU'nun aşınma direnci daha yüksektir. Kayma hızının, malzemedeki sıcaklık artışını etkileyen en etkili parametre olduğu görülmüştür.

Razavizadeh ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; NBR'nin polietilen tereftalat (PET) kumaşa yapışması ve metilendifenildiizosiyanat (MDI) ile PET yüzey modifikasyonu incelenmiştir [96]. NBR, yakıt ve yağa dayanıklı lastik parçalar üretmek için mükemmel bir seçimdir, ancak kumaşlara yapışması zayıftır. Bu çalışmada NBR'nin yapışmasını artırmak için PET kumaşın UV etkisinde kimyasal modifikasyonu yoluna gidilmiştir. İlk olarak PET kumaş UV etkisinde karboksilatlanmış ve sonra MDI ile reaksiyona sokularak karboksil grupları üzerinden PET'e aşılmiştir. PET kumaşın karboksilasyonu, yüzey reaktivitesini artmış ve NBR'ye yapışmasını iyileştirmiştir. Yapışmadaki artışın, PET ve kauçuğun ara yüzünde iki güçlü kovalent bağın (-NH—CO- ve -NH—COO-) oluşmasından kaynaklandığı bulunmuştur.

Maroufkhani ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; poli(laktik asit) (PLA) ve NBR karışımlarının ACN içeriğinin morfoloji, uyumluluk ve mekanik özellikler üzerine etkisi incelenmiştir [97]. Bu çalışmada, PLA ve NBR harmanları eriyik karıştırma işlemi ile hazırlanmıştır. Artan ACN oranlarında arayüzey geriliminin de arttığı, buna göre düşük ACN oranlarında harmanların dah homojenliğini olduğu görülmüştür . Öte yandan, tüm harmanlar çok benzer camsı geçiş sıcaklıkları ve kristallik göstermişlerdir. PLA ve NBR'nin termodinamik uyumluluk derecesinin tokluğun gelişimini belirlediği sonucuna varılmıştır. Sadece ağırlıkça %10 NBR'nin

eklenmesiyle bile, PLA'nın kopma ve darbe mukavemetinde, kopma uzamasında çarpıcı gelişmeler gözlenmiştir.

Lazim ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; sıvı doğal kauçuk (LNR) kullanılarak yeniden kullanılabilir ve emici köpükler üretilmiş, bu köpükler su yüzeyinden yağ almada kullanılmıştır [98]. Üretilen makro gözenekli ve hidrofobik emici köpük, farklı çapraz bağlayıcı (S2C12) konsantrasyonlarında vulkanize edilmiştir. LNR'den üretilen köpüklerin gözenek hacmi 1,83-4,28 ml/g arasında değişmekte, birbirine bağlı açık hücreli yapıda ve hücre çapları 2,09-13,24 µm arasında değişmektedir. Köpükler dizel yakıt, zeytinyağı ve hidrolik yağ gibi yüksek viskoziteli yağlar dahil olmak üzere birçok yağ türünü hızlı bir şekilde emebilmiştir. Emilen yağın yaklaşık %90'ı geri alınabilmiş ve köpükler 20 emme döngüsünü gerçekleştirebilmiştir.

Rosli ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; NR/PLA karışımı teleçelik sıvı doğal kauçuk (TLNR) ile uyumlaştırılmış, üretilen kompozitin mekanik ve ısıl özellikleri incelenmiştir [99]. Bu çalışmada, NR/PLA harmanları farklı LNR bileşimleriyle hazırlanmıştır. PLA ve LNR arasındaki kimyasal etkileşim FTIR analizi ile gösterilmiş, harmanların gelişmiş mekanik ve darbe özellikleri bu kimyasal etkileşim ile açıklanmıştır. SEM görüntülerinden, arayüzey yapışma ve partikül boyutu gibi morfolojik özelliklerin, karışımların mekanik özelliklerini doğrudan etkileyen faktörler olduğu ortaya koyulmuştur. DSC analiziyle elde edilen Tg ve Tc değerleri, mekanik testlerle elde edilen sonuçlar ile uyuşmaktadır. Buna dayanarak, LNR'nin hem PLA için iyi bir çekirdeklenme ajanı hem de PLA ve NR için iyi bir uyumlulaştırıcı olduğu sonucuna varılmıştır.

Xu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada; sıvı nitril kauçuk (LNBR) ile modifiye edilmiş epoksi reçinelerin mekanik davranışı incelenmiştir [100]. Farklı LNBR içeriğine sahip reçinelerin karakterizasyonunda yarı-statik ve dinamik sıkıştırma deneylerinden faydalanılmıştır. Darbe dayanımında iyileşme sağlamasına rağmen diğer mekanik özelliklerde kayba neden olması nedeniyle LNBR'nin epoksi reçinelerde en çok %10 oranında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

İncelenen literatür özetle, NBR esaslı malzemelerin mekanik, dinamik-mekanik ve ısıl özelliklerinin geliştirilmesinde tanecik yapıları dolgular ve kesikli elyaflar olmak üzere çeşitli katkı maddelerinden faydalandığı görülmüştür. Bu katkıların ve

harmanlama yoluyla hazırlanan hamurlarda diğerkauçuklarla olan uyumun iyileştirilmesinde sıvı kauçuklardan faydalandığı çok sayıda çalışmaya da rastlanmıştır. Bunun yanısıra, sıvı kauçukların hamur hazırlamada kolaylık sağladığı, üretim hızını arttırdığına işaret eden bulgular da mevcuttur. Bu çalışmada, NBR esaslı malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesinde, kauçuk-elyaf arayüzeyinin geliştirilmesi üzere ticari olarak üretilmiş olan aramid elyaf önkarişımı (masterbatch) kullanılmıştır. Elyaf dağılımının geliştirilmesi, önkarişımın NBR matris ile birlikte işlenebilirliğinin geliştirilmesi ve uzun dönem plastikleştirici etkisinin korunması amaçlarıyla bütadien esaslı genel amaçlı bir sıvı kauçuk kullanılmıştır. Hamur ve vulkanizat özellikleri çok yönlü olarak değerlendirilerek, literatürün zenginleştirilmesi hedeflenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Malzemeler

Tablo 3.1’de deneysel çalışmada kullanılan malzemeler ve temin edildikleri firmalar belirtilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemeler

Malzeme Adı	Temin Edilen Firma/Ticari Kodu
NBR	Elkim Kauçuk /Krynac 3330
Aramid Elyaf Önkarışımı	Lanxes /Rhenogran P91-40/NBR
Karbon Karası	OMKS/ FEF N 550
Plastikleştirici	Struktol /Struktol KW 400
Aromatik Yağ	Petroyağ
Sıvı Kauçuk	Kuraray / LBR-305
Çinko oksit	Rubber Chem
Stearik asit	Rubber Chem
Magnezyum oksit	Rubber Chem
Ozon vaks	Rubber Chem
IPPD	Rubber Chem
TMTD	Rubber Chem
MBT	Rubber Chem
Kükürt	Rubber Chem

Çalışmada kullanılan aramid elyaf önkarışımı, Lanxes firmasının geliştirmiş olduğu ve henüz Türkiye’de ticarileşmemiş ürün olan, Rhenogran P91-40 NBR kodlu ürünüdür. %40 oranında aramid elyaf, %60 oranında nitril kauçuk içerecek şekilde ön karıştırma ve uyumlaştırma yoluyla üretilmiştir.

3.2. Metot

3.2.1. Kauçuk hamuru hazırlama

Hamur hazırlama işleminde 2 L brüt hacimli, 0,7 doldurma oranına ve 4 adet tanjantsal tip bıçağa sahip, Met-Gür marka Banbury tipi laboratuvar mikseri ve 1:1,1 friksiyon oranı ile çalışan açık mil kullanılmıştır. İlk olarak NBR uygun viskoziteye getirilmek üzere 2 dakika boyunca 25 rpm’de mastike edilmiştir. Sonrasında ise karbon siyahı, plastikleştirici ve proses yağı aynı anda mikseri atılarak 1 dakika boyunca 30 rpm’de karıştırılmıştır. Diğer kimyasallar, Tablo 3.2’de verilen sırayla eklenerek her biri için 30 saniye boyunca karışım yapılmıştır. Ön pişme güvenliğinin sağlanması adına pişiriciler karışıma en son eklenerek 1 dakika boyunca 30 rpm’de karıştırılıp hamur tamamlanmıştır. Hazırlanan hamurlar, açık mil yardımıyla levha haline getirilmiştir. Karıştırma sırasında hamur sıcaklığı en çok 80 °C olarak ölçülmüştür.

Tablo 3.2. Referans kauçuk hamuru bileşimi

	N1
NBR	100
P91-40/NBR	-
C/B FEF N 550	60
Struktol KW 400	15
Aromatik yağ	5
Çinko oksit	5
Stearik asit	1
Magnezyum oksit	1
Ozon vaks	2
IPPD	1,5
TMTD	3
MBT	1
HVA-2	-
Kükürt	0,5

Öncelikle N1 referans hamuru esas alınarak artan oranlarda aramid elyaf ile takviye edilen N1-2,5, N1-5, N1-10, N1-20 kodlu hamurlar hazırlanmıştır. Tablo 3.3’de adı geçen hamur bileşimleri verilmiştir.

Tablo 3.3. Aramid elyaf takviyeli hamur bileşimleri

	N1-2,5	N1-5	N1-10	N1-20
NBR	100	100	100	100
P91-40/NBR	2,5	5	10	20
C/B FEF N 550	60	60	60	60
Struktol KW 400	15	15	15	15
Aromatik Yağ	5	5	5	5
Çinko oksit	5	5	5	5
Stearik asit	1	1	1	1
Magnezyum oksit	1	1	1	1
Ozon vaks	2	2	2	2
IPPD	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	3	3	3	3
MBT	1	1	1	1
Kükürt	0,5	0,5	0,5	0,5

Hamur adlandırmasında N1 kodundan sonra belirtilen 2,5, 5, 10 ve 20 sayıları phr türünden olmak üzere hamurdaki aramid elyaf miktarını, L kodu ile birlikte verilen 5 ve 10 sayıları da hamura eklenen sıvı kauçuk miktarını (phr) belirtmektedir. Referans ve elyaf takviyeli hamurlara, modül değerlerinde belirgin değişiklik olmayacak düzeylerde (5 ve 10 phr) sıvı kauçuk (LBR-305) eklenerek 10 yeni hamur daha hazırlanmıştır. Hamurun bileşimleri Tablo 3.4’de verilmiştir.

Tablo 3.4. Sıvı kauçuk içeren hamur bileşimleri

	N1-L5	N1-L10	N1-2.5-L5	N1-2.5-L10	N1-5-L5	N1-5-L10	N1-10-L5	N1-10-L10	N1-20-L5	N1-20-L10
NBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
P91-40/NBR	0	0	2,5	2,5	5	5	10	10	20	20
C/B FEF N 550	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Struktol KW 400	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Aromatik Yağ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LBR-305	5	10	5	10	5	10	5	10	5	10
Çinko oksit	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik asit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Magnezyum oksit	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ozon vaks	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
IPPD	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TMTD	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
MBT	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Kükürt	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

3.2.2. Çiğ hamur karakterizasyonu

3.2.2.1. Reolojik özelliklerin ölçülmesi

Karışımların vulkanizasyon sırasındaki reolojik özelliklerini belirlemek için Alpha marka Pioneer MDR döner kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR) kullanılmıştır. Testler ISO 6502 standardına uygun olarak, 160°C’de gerçekleştirilmiş ve ML, MH, ts2, t50, t90, pişme genliği (cure extent), pişme hız indeksi (cure rate index, CRI) gibi özellikler ölçülmüştür. Her formülasyon için 3 numune test edilmiştir. Reolojik özellikler, bu üç testin ortalaması olarak raporlanmıştır.

3.2.2.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile dinamik karakterizasyon

Karışımların belirli bir deformasyonda dinamik özelliklerinin belirlenmesi için Montech marka RPA 3000 model RPA test cihazı kullanılmıştır. RPA test cihazı ile vulkanizasyon sırasında, öncesinde ve sonrasında kompleks modül, $\tan \delta$, elastik modül, kayıp modül gibi önemli dinamik özellikler ölçülmüştür.

Detaylı bir inceleme için sabit gerinimde frekans tarama, sabit frekansta gerinim tarama ve Payne etkisi edilmiştir. Testler, ASTM D6204-12 esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

Frekans tarama testinde numuneler vulkanize edilmeden önce %7 gerinimde 0,1'den 33 Hz'e kadar 10 farklı frekansta test edilmiştir. 160 °C'de 1,67 Hz ve %7 gerinimde vulkanize edilmiş ve tekrar 100 °C'de %7 gerinimde 0,1'den 33 Hz'e kadar 10 farklı frekansta test edilmiştir.

Payne testinde ölçülen etki, elastomere kuvvet uygulanıp gerinimi artırıldığında dolgu maddesi tanecikleri ile polimer arasındaki bağların kopması sonucu malzemenin depo modülündeki düşme miktarıdır. Bu etkiye Payne etkisi denir. Bu çalışmada, hamur önce 160 °C'de 1,67 Hz' ve %7 gerinimde vulkanize edilmiş, 60 °C'de sabit frekansta (1 Hz) %1'den %240 gerinime kadar depo modülü değerleri ölçülerek kaydedilmiştir.

RPA cihazı kullanılarak yapılan diğer bir test ise Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca çaprazbağ yoğunluğu ölçülmüştür. Bu yaklaşım, vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların yoğunluğunun, vulkanizasyon öncesinde kauçuk hamurunda fiziksel etkiler nedeniyle mevcut olan çaprazbağlardan ayrı değerlendirilmesi esasına dayanır [101]. Sadece takviye sisteminin etkinliğinin veya vulkanizasyon sistemi ile eklenen çaprazbağların bağımsız değerlendirmesi için kullanılabilen bir yöntemdir.

Bu amaçla, hamura 100 °C'de sabit gerinimde (%3,5) 0,1 Hz'den 10 Hz'e kadar frekans taraması yapılmıştır. Burada 5 Hz'deki G' (depo modülü) ölçülmüş ve kaydedilmiştir. Hamur önceden belirlenen koşullarda vulkanize edilmiştir. Vulkanize edilen hamura yine 100 °C'de sabit gerinimde (%3,5) 0,1 Hz'den 10 Hz'e kadar frekans taraması yapılmıştır. 0,5 Hz'deki G' değeri ölçülmüş ve kaydedilmiştir. İki

farklı koşulda ölçülen depo modülü değerleri Lee-Pawlowski-Coran denklemine kullanılarak fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunluğu değerleri hesaplanmıştır.

Çaprazbağ yoğunluğu söz konusu olduğunda kimyasal ve fiziksel etkileşimleri doğrudan toplayarak Eşitlik 3.1'deki gibi ifade etmek mümkündür [101].

$$X_{\text{tot}} = X_{\text{kimyasal}} + X_{\text{fiziksel}} \quad (3.1.)$$

Burada X_{fiziksel} hamurda vulkanizasyondan önce zaten mevcut olan, zincir takılmalarından ve dolgu içeren hamurlarda ayrıca polimer-dolgu etkileşiminden kaynaklanan başlangıç çaprazbağ konsantrasyonudur. X_{kimyasal} vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların konsantrasyonu, X_{tot} ise görünür çaprazbağ konsantrasyonudur. Şişme ölçümleri, statik ve dinamik-mekanik testler ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri X_{tot} ile kıyaslanabilen büyüklüklerdir.

X_{fiziksel} büyüklüğü, hamurun çaprazbağ konsantrasyonu gibi düşünülebilir ve bu durumda çaprazbağ yoğunluğu, plato modülü ile ilişkilendirilebilir. Plato modülü, ağyapının topolojik ve sınırlamasal (constraint) etkiler, yani sadece fiziksel dolanmalar gibi etkileri ile ilişkilidir. Plato modülü, bu durumda Eşitlik (3.2) ile hesaplanabilir.

$$G_N^{\circ} = g_N v_{\text{fiziksel}} RT \quad (3.2)$$

Burada G_N° hamur için frekanstan bağımsız segmentin (plato bölgesi) depo modülü (G') değeridir. g_N , teorik temelden gelen öncü faktör değeri (front factor), R universal gaz sabiti, T mutlak test sıcaklığı ve v_{fiziksel} hamurun başlangıç çaprazbağ yoğunluğudur. Zincir uçlarının etkisi ihmal edilir ve 3 fonksiyonlu çaprazbağlanma noktaları göz önünde bulundurulursa Eşitlik (3.3.) elde edilir.

$$v_{\text{fiziksel}} = 2X_{\text{fiziksel}} \quad (3.3)$$

ve böylece Eşitlik (3.3)'ü, Eşitlik (3.2)'de yerine yazıldığında Eşitlik (3.4) elde edilir.

$$G_N^{\circ} = g_N 2X_{\text{fiziksel}} RT \quad (3.4)$$

Yüksek molekül ağırlıklı bir polimer için plato modülü, genellikle ortalama bir frekans bölgesinde bulunur.

Görünür çaprazbağ konsantrasyonu X_{tot} 'i bulmak için ise kauçuk elastisite teorisinden yola çıkılarak, sıfır frekanstaki eşdeğer depo modülü değerinden faydalanılır. Bu ilişki Eşitlik (3.5)'deki gibi ifade edilebilir.

$$G_e^{\circ} = g_e 2X_{fiziksel} RT \quad (3.5)$$

g_e değeri, Fantom bir ağyapı (bağlantı noktaları oynak) için 0,5; Affine (uçları tamamen sabitlenmiş) bir ağyapı için (H tipi) 1,0'dir. Böylece G_e° ifadesi aynı zamanda Eşitlik (3.6) ile ifade edilebilir.

$$G_e^{\circ} = G_X + G_N^0 \quad (3.6)$$

Burada G_X vulkanizasyon sırasındaki kimyasal çaprazbağlanmanın modüle katkısıdır; G_N^0 ise fiziksel takılmaların (topological constraints) modüle katkısıdır. Lee-Pawłowski-Coran yaklaşımına göre, RPA'da G_e° ve G_N^0 sırasıyla 0,5 Hz'de pişmiş örnekten ve 5 Hz'de hamurdan ölçülen kayma depo modülü değerlerine eşittir. Ölçüm, %3,5 gerinimde ve 100 °C'de 0,5-5 Hz arasında frekans taraması şeklinde yapılır. Test sıcaklığının 100 °C seçilmesinin sebebi, bu sıcaklıkta hamurun test hassasiyeti açısından uygun viskozitede olması ve henüz pişmeye başlamamasıdır. Teorik olarak ihmal edilebilir gerinim değerlerinde çalışmak daha doğrudur; fakat RPA'da bu frekans aralığı için yüksek sinyal/gürültü oranlarında çalışılabilen en düşük gerinim değeri %3,5 olarak daha önceden belirlenmiştir. Bu çalışmada g_e , g_N 'ye eşit alınmıştır, böylece Eşitlik (3.7) ve Eşitlik (3.8) elde edilmiştir.

$$G_e = G'_{pişmiş} (@0,5 \text{ Hz}) \quad (3.7)$$

$$G_N^0 = G'_{pişmemiş} (@5 \text{ Hz}) \quad (3.8)$$

Ara işlemler sonucunda nihai Eşitlik(3.9) elde edilir.

$$X_{kimyasal} = [G'_{pişmiş} (@0,5 \text{ Hz}) - G'_{pişmemiş} (@5 \text{ Hz})] / 2RT \quad (3.9)$$

Eşitlik (3.9) yardımıyla hesaplanan $G'_{pişmiş} (@0,5 \text{ Hz})$ değeri, diğer teknikler ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerine karşı gelen büyüklük olarak alınabilir.

3.2.3. Pişirme ve test plakalarının hazırlanması

Test plakaları, test standartlarına uygun boyutlardaki kalıplarda Yücel Makine marka hidrolik pres ile 150 °C’de ve 150 bar basınçta, hamurlar reometre eğrilerinden belirlenen optimum pişme süreleri boyunca vulkanize edilerek hazırlanmıştır. Standart kesme bıçakları yardımıyla, gerçekleştirilecek tüm testler için ilgili standarda uygun geometride test örnekleri kesilmiştir.

3.2.4. Fiziksel testler

3.2.4.1. Sertlik testi

Sertlik testi, Zwick Roell marka test cihazı ile oda sıcaklığında DIN ISO 7619-1 standardına göre gerçekleştirmiştir. Ölçülen sertlik değerleri Shore A skalasındadır. Sertlik değerleri, her örnek için 5 ölçümün ortalaması olarak raporlanmıştır.

3.2.4.2. Yoğunluk

Yoğunluk testi Sartorius marka yoğunluk kiti yardımı ile ISO 1183-1’e göre test gerçekleştirilmiştir. Numunelerin birbirine uzak 3 farklı bölgesinden ölçülen yoğunluk değerlerinin ortalaması raporlanmıştır.

3.2.5. Mekanik özelliklerin ölçülmesi

3.2.5.1. Çekme testi

2 mm kalınlığında hazırlanan test plakası iki kısma ayrılmış, birinci kısım yaşlanma öncesi ikinci kısım ise yaşlanma sonrası gerçekleştirilen testlerde kullanılmıştır. Yaşlandırma işlemi 100 °C etüvde bir hafta süre ile yapılmıştır. Ölçümler, oda sıcaklığında ve 500 mm/dk çekme hızı ile ASTM D 412 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Her bir numunenin kopma mukavemeti ve kopma uzaması, 5 numuneden elde edilen ortalama değerler olarak raporlanmıştır. Aynı işlemler yaşlandırma sonrası için tekrarlanarak kıyaslama yapılmıştır.

3.2.6. Dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesi

Dinamik-mekanik özelliklerin ölçümünde, Metravib DMA 50 model DMA cihazı kullanılmış, numuneler çalışılacak test konfigürasyonuna ve cihazın ölçüm aralığına uygun şekil faktörü esas alınarak hazırlanmıştır.

İki tip tarama gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 20-200 °C aralığında sıcaklık taraması yapılmıştır. Ölçümler germe modunda, 1 Hz sabit frekansta ve 0,001 m gerinim (displacement) koşullarında gerçekleştirilmiştir. Frekans taraması ise 60 °C sabit sıcaklıkta, germe modunda, 10^{-5} m sabit gerinimde, 0,1-100 Hz aralığında yapılmıştır.

3.2.7. Kalıcı deformasyon

Numunelerin kalıcı deformasyon özellikleri ASTM D395'e göre ölçülmüştür. Numuneler, %25 sıkıştırma uygulanarak 100 °C'de 72 saat ısıl yaşlandırmaya tabi tutulmuştur. Her karışım için 3'er numune test edilerek ortalama değerler raporlanmıştır.

3.2.8. Goodrich fleksometresinde ısı oluşumu ölçümü

Bu bölümde numuneler ISO 4666/3 standardına göre hazırlanmış, DOLI GMBH marka cihazda, 1 MPa önyük uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Kabinin ilk sıcaklığı 55°C, test süresi 25 dk, ön ısıtma süresi 30 dk, soğutma süresi 1 saat, darbe 4,45 mm olarak seçilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

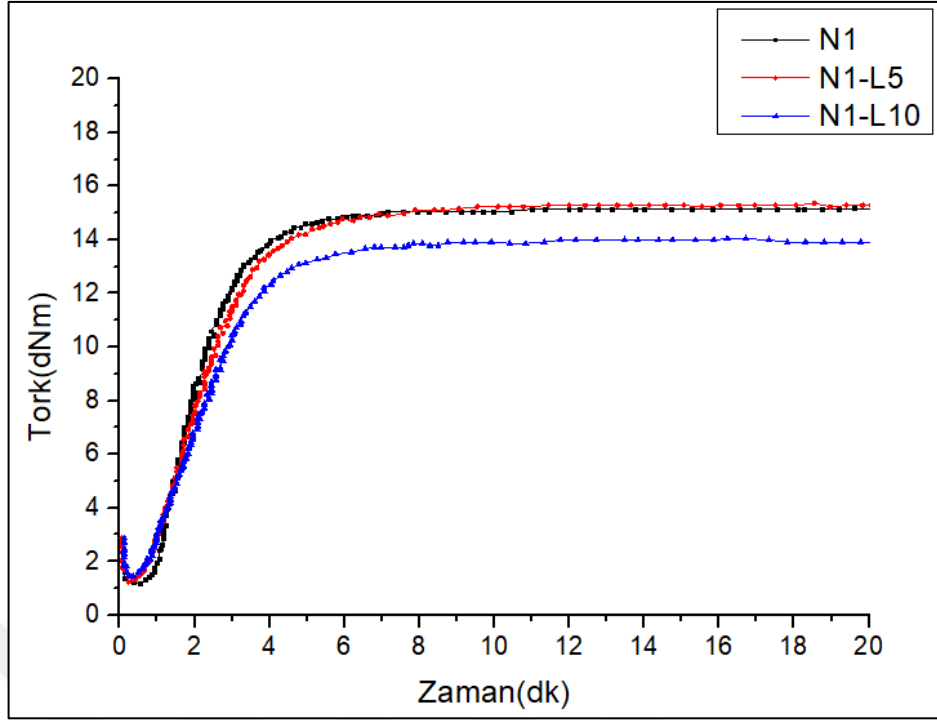
NBR'nin çığ mukavemeti, mekanik özellikleri, ısı kararlılığı, soğukta esnekliği ve dinamik performansı sınırlı olduğundan, bu özelliklerin geliştirilmesinde kısa elyaf takviyesinden faydalanılabilir. Bununla birlikte, kısa elyaf takviyesi ile akış özellikleri kötüleşmekte, bu durum özellikle ekstrüzyon ve enjeksiyon ile kalıplama sistemlerinde sorun oluşturmaktadır. Plastikleştirici etkisinin yanısıra çaprazbağ yapısına katılarak mekanik özellikleri geliştirecek katkıların kullanımı, bu olumsuzluklara uygun bir çözüm olarak görülmektedir.

Bu çalışmada, NBR matris içinde yüzey modifikasyonu sonrasında disperse edilmiş (dağıtılmış) aramid elyaf esaslı ticari takviye malzemelerinin kullanıldığı NBR/Aramid elyaf kompozitlerinde sıvı kauçuk katkısının akış özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda sıvı kauçuk varlığının ana matrisin reolojik, fiziksel ve mekanik özelliklerine olan etkisi de değerlendirilmiştir.

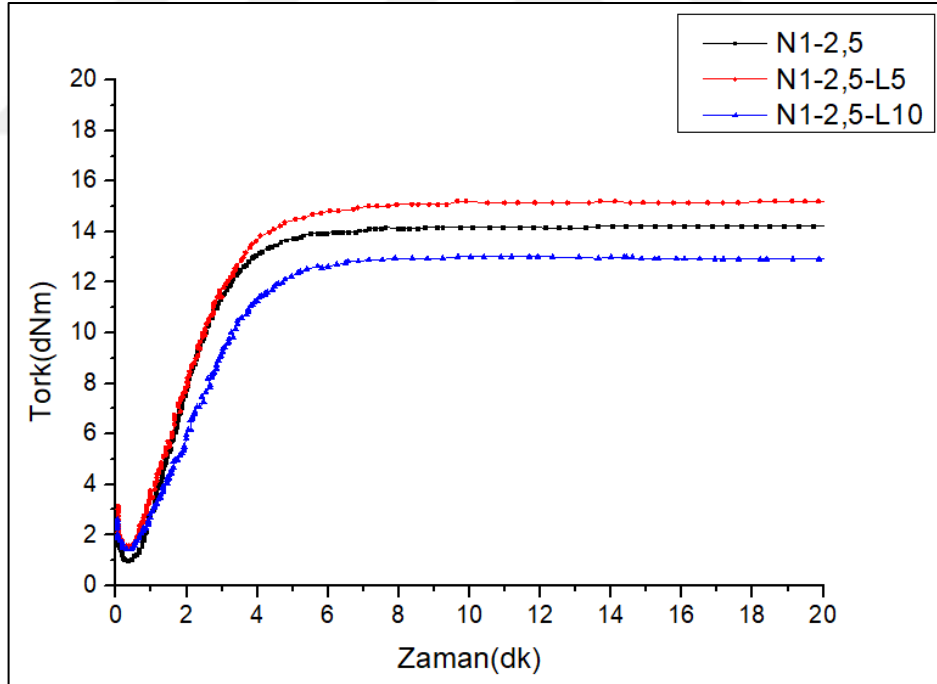
4.1. Çığ Hamur Karakterizasyonu

4.1.1. Reolojik özelliklerin değerlendirilmesi

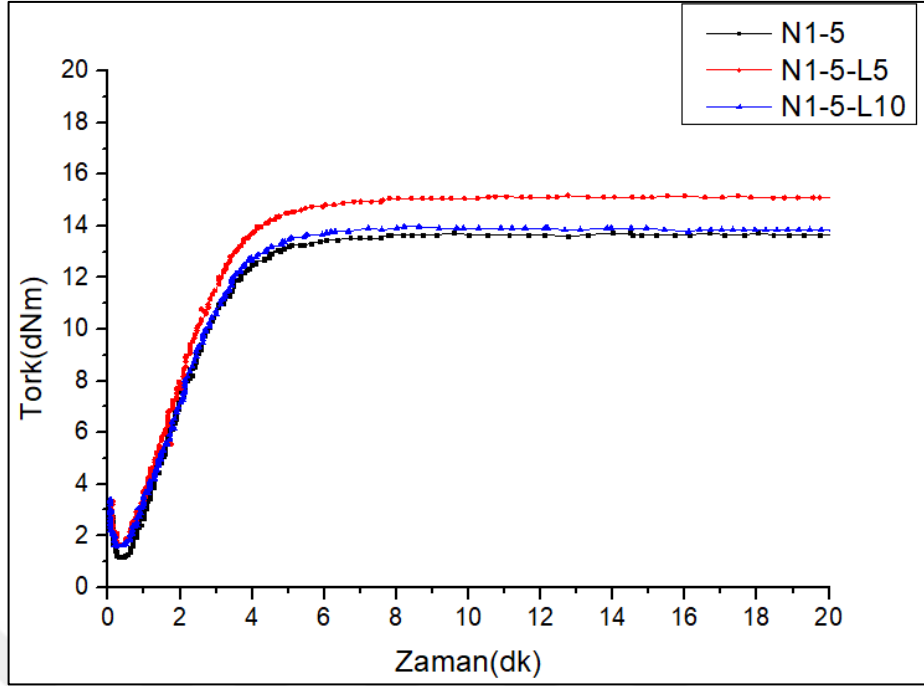
Çalışmanın bu bölümünde, üretilen tüm karışımların 160 °C'de ölçülen reolojik özellikleri değerlendirilmiştir. Hem N1 referans hamurunun, hem de elyaf katkılı hamurların reometre eğrileri artan oranlarda sıvı kauçuk içeren hamurların eğrileri ile birlikte değerlendirilerek Şekil 4.1-4.5 arasında verilmiştir. Ayrıca tüm hamurların önemli reolojik özellikleri Tablo 4.1'de özetlenmiştir.



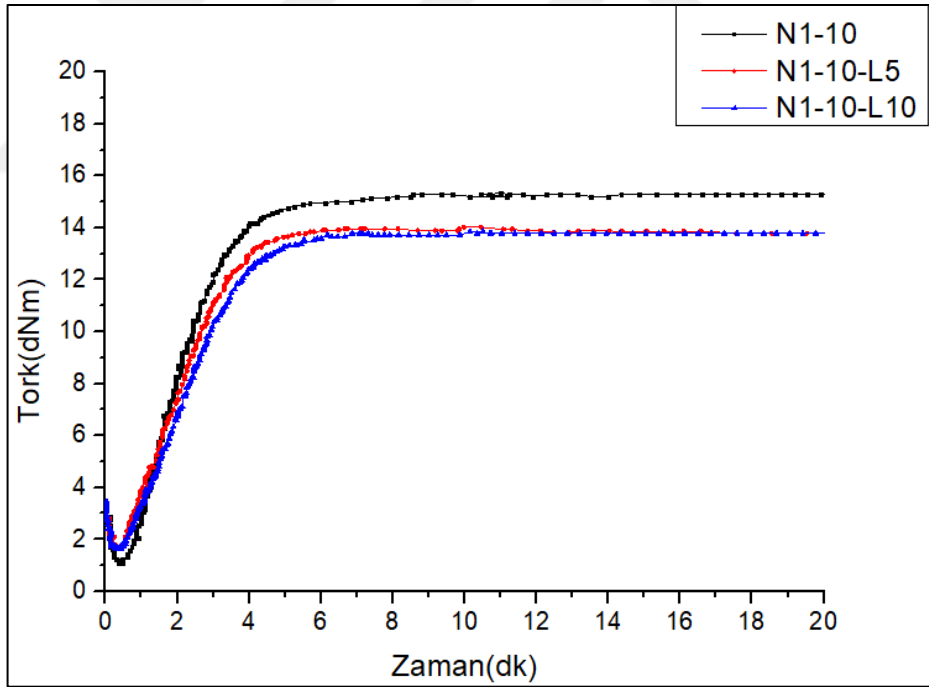
Şekil 4.1. Elyaf takviyesi içermeyen hamurlarda sıvı kauçuk etkisi



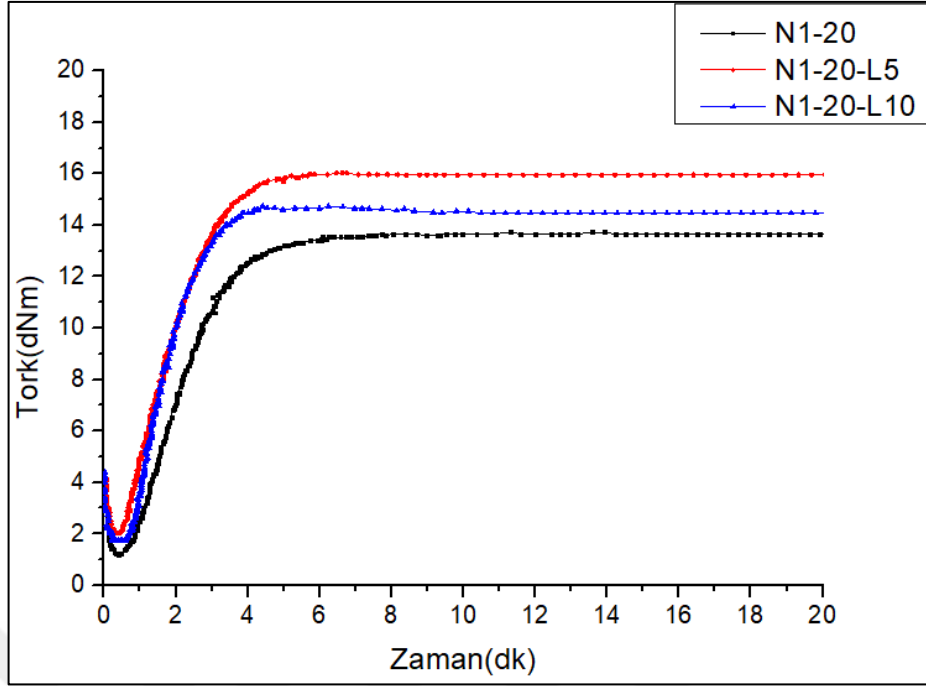
Şekil 4.2. 2,5 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi



Şekil 4.3. 5 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi



Şekil 4.4. 10 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi



Şekil 4.5. 20 phr elyaf takviyeli hamurlarda sıvı kauçuk etkisi

Reometre eğrileri ve reolojik özellikler değerlendirildiğinde, çalışılan NBR esaslı hamurlarda işlenebilirliğin ve depolama stabilitesinin elyaf takviyesinden kaydadeğer düzeyde etkilenmediği görülmüştür. Sıvı kauçuk ilavesi durumunda ise, elyaf varlığından bağımsız olarak hamur viskozitesinde artış gözlenmiştir. Elyaf içermeyen (N1, N1-L5, N1-L10) viskozite 1,16 dNm'den 1,37 dNm'ye kadar artmıştır. 20 phr elyaf içeren hamurlarda da sıvı kauçuk eklendiğinde viskozite 1,16 dNm ile 1,97 dNm arasında değişmektedir. Viskozitedeki artış hamuru hazırlamada enerji tüketimini arttırmakla birlikte işlenebilirlikteki değişimi değerlendirmede tek başına yeterli değildir.

Hem elyaf, hem de sıvı kauçuk takviyesi, referans hamurun pişme hızını %10-20 düzeyinde azaltmıştır. Bununla birlikte elyaf katkılı hamurlarda pişme hızının sıvı kauçuk ilavesinden etkilenmediği görülmüştür.

Elyaf içermeyen NBR hamurlarında, sıvı kauçuk eklenmesiyle beklenen aksine pişme genliği değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Düşüş, %10 seviyesindedir. Pişme genliği, elyaf ilavesi ile de düşmektedir. Bununla birlikte, elyaf eklenmesi ile düşen pişme genliği, aynı hamurlarda 5 phr sıvı kauçuk ilavesi ile gözlenen sinerjik etki sayesinde tekrar referans hamur seviyelerine ulaşmıştır.

Tablo 4.1. Karışımların reolojik özellikleri

	ML (dNm)	MH (dNm)	ts2 (dk)	t90(dk)	CE (dNm)	CRI
N1	1,16	15,30	1,09	3,72	14,15	40,45
N1-L5	1,28	15,18	1,06	4,36	13,90	30,36
N1-L10	1,37	13,78	1,10	4,32	12,41	31,12
N1-2,5	1,03	14,27	1,03	4,15	13,24	32,18
N1-2.5-L5	1,51	15,20	0,99	4,19	13,69	31,32
N1-2.5-L10	1,42	13,04	1,32	4,80	11,60	28,72
N1-5	1,18	14,12	1,03	3,97	13,02	33,98
N1-5-L5	1,61	15,20	0,95	4,01	13,59	32,68
N1-5-L10	1,49	13,78	1,05	4,06	12,29	33,15
N1-10	1,10	14,83	1,06	4,19	13,73	32,47
N1-10-L5	1,66	14,51	0,96	3,98	12,85	33,13
N1-10-L10	1,57	13,81	1,07	4,23	12,23	31,68
N1-20	1,16	13,67	1,11	3,81	12,51	37,00
N1-20-L5	1,97	15,58	0,86	3,56	13,61	37,07
N1-20-L10	1,76	14,79	0,90	3,25	13,03	42,55

4.1.2. Kauçuk proses analizörü (RPA) ile ölçülen dinamik özellikler

Bu bölümde, hamurlarda Lee-Pawlawski-Coran yaklaşımına göre ölçülen toplam ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları ve kauçuk-dolgu arasındaki etkileşim Payne etkisi aracılığı ile değerlendirilmiştir.

4.1.2.1. Lee-Pawlawski-Coran Yaklaşımına göre ölçülen çaprazbağ yoğunluğu

Tüm hamurlara ait toplam ve kimyasal çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Çalışılan tüm hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları

	Fiziksel CLD (mol/m³)	Kimyasal CLD (mol/m³)	Toplam CLD (mol/m³)
N1	67,91	152,97	220,88
N1-L5	66,95	138,62	197,19
N1-L10	68,11	149,87	218,53
N1-2,5	57,83	136,86	197,19
N1-2,5-L5	73,51	132,41	199,82
N1-2,5-L10	66,56	157,06	233,39
N1-5	58,76	146,02	206,28
N1-5-L5	75,55	145,78	218,49
N1-5-L10	70,90	169,14	248,56
N1-10	61,87	166,23	231,27
N1-10-L5	82,82	161,87	239,60
N1-10-L10	73,94	179,65	268,84
N1-20	63,35	158,48	228,33
N1-20-L5	92,18	172,91	265,82
N1-20-L10	84,27	193,56	297,55

2,5 phr hariç diğer oranlarda kimyasal çaprazbağ yoğunluğunda da hafif bir artış gözlenmiştir. Bu durum, aramid elyafın yapısındaki amino grupları üzerinden vulkanizasyon reaksiyonuna katılma ihtimalini işaret etmektedir [4]. Bununla birlikte, 2,5 phr ön-karıştırılmış elyaf kullanımı durumunda matrise eklenen elyafın yaklaşık 1 phr düzeyinde olduğu ve pratikte bu oranda homojen bir karışım elde edilmesinin oldukça güç olması nedeniyle göreceli olarak düşük çaprazbağ yoğunluğu değerleri elde edildiği düşünülmüştür.

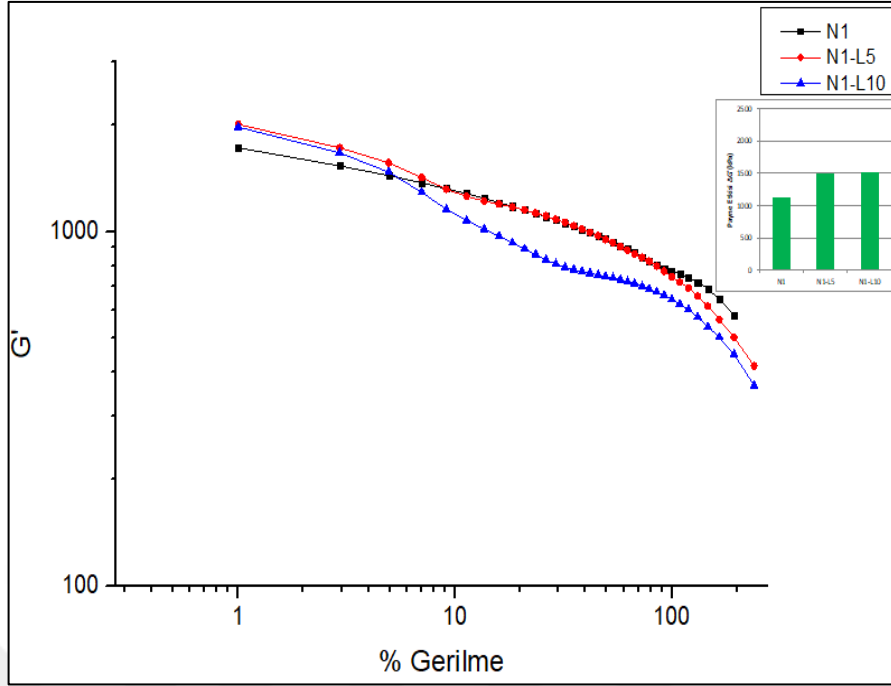
Referans hamura sıvı kauçuk eklenmesi durumunda çaprazbağ yoğunluğu değerlerinde kaydadeğer bir değişim ölçülememiştir. Elyaf katkılı hamurlarda da 5 phr sıvı kauçuk kullanımında çaprazbağ yoğunluğunda belirgin bir değişime neden olmamasına rağmen, sıvı kauçuk oranı 10 phr'a çıkarıldığında kimyasal çaprazbağ

yoğunluğunda %10-20 düzeyinde bir artış dikkati çekmektedir. Bu durum, artan sıvı kauçuk oranlarında, bu katkının doğrudan çaprazbağlanmaya eşlik ettiği, proses kolaylaştırıcı olarak görev yaparak dağılımı iyileştirmesinin yanısıra, diğer proses yardımcıları gibi vulkanizasyon sonrası modülü düşürmek yerine arttırdığı, bir başka deyişle malzemenin dayanımını geliştirdiği görülmektedir.

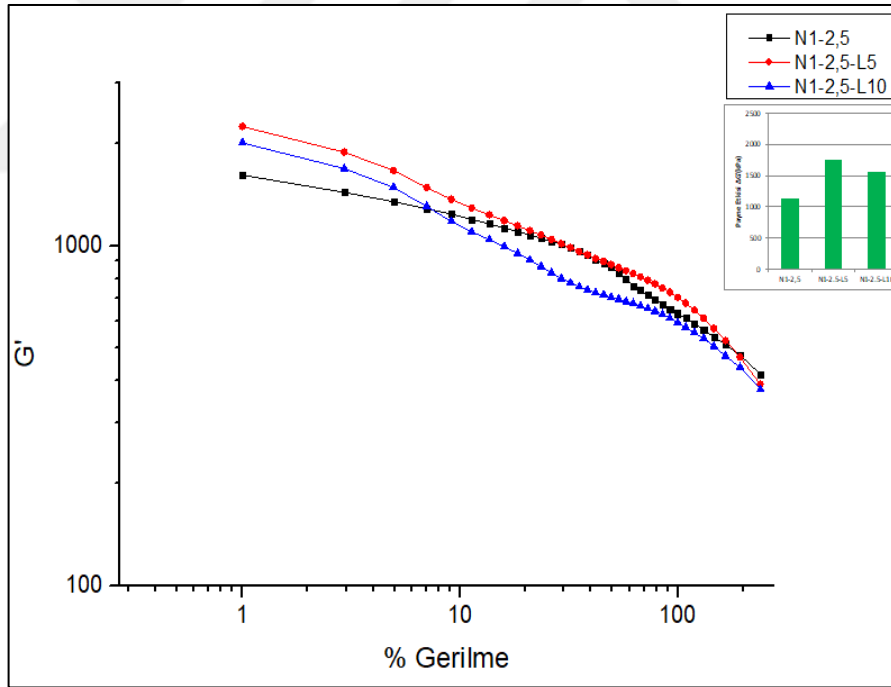
Bu bulgu, Li ve ark. tarafından yapılan, sıvı izopren kauçuk takviyeli SBR esaslı malzemelerin incelendiği çalışmada elde edilen bulgular ile de örtüşmektedir [84]. Bu çalışmada, denge şişme deneyleri sonucu, genel amaçlı sıvı kauçuklar olan LIR-403 ve LIR-50'nin eklenmesinden sonra vulkanizatların çaprazbağ yoğunluklarının belirgin şekilde arttırdığı görülmüştür.

4.1.2.2. Payne etkisi

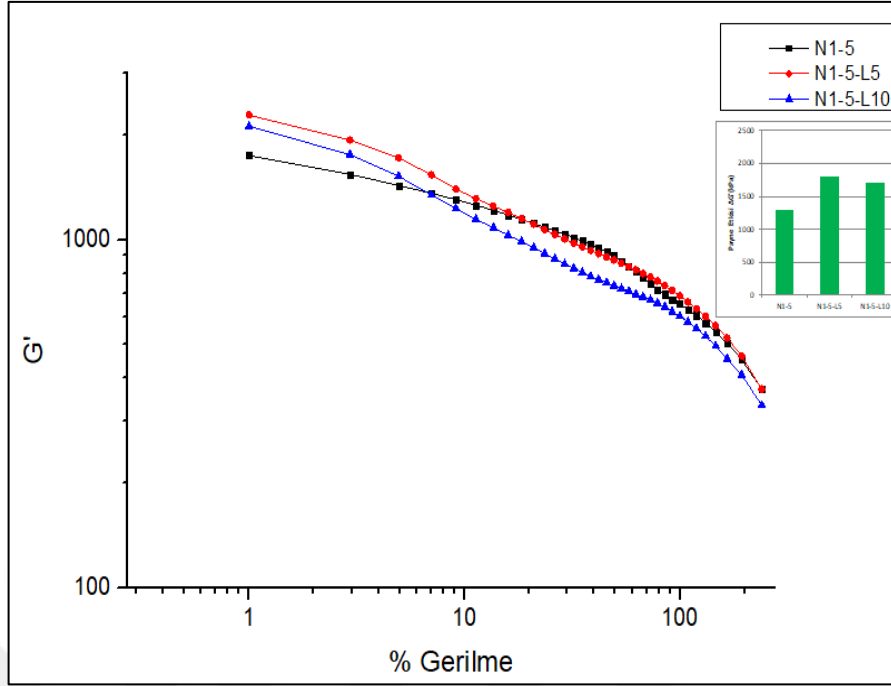
Payne etkisi, tüm elyaf oranları için değerlendirilmiş ve sonuçlar Şekil 4.6-4.10 arasında 5 grupta verilmiştir. Bu sonuçlar, sıvı kauçuk kullanımının, artan deformasyon miktarına karşı modül düşüşünde, farklı deformasyon aralıkları için farklı davranışlar sergilediğini göstermektedir. 10 phr sıvı kauçuk kullanımında düşük deformasyon bölgelerinde Payne etkisini arttığı görülmektedir. Artan deformasyonlarda Payne etkisinin daha doğru değerlendirilebildiği bilinmektedir ve bu durumda tüm vulkanizatlar için bu etki benzer seviyelerde ölçülmüştür. Artan elyaf oranlarında ise deformasyon düzeyleri farklı olduğunda bile çok yakın Payne sonuçları elde edilmiştir.



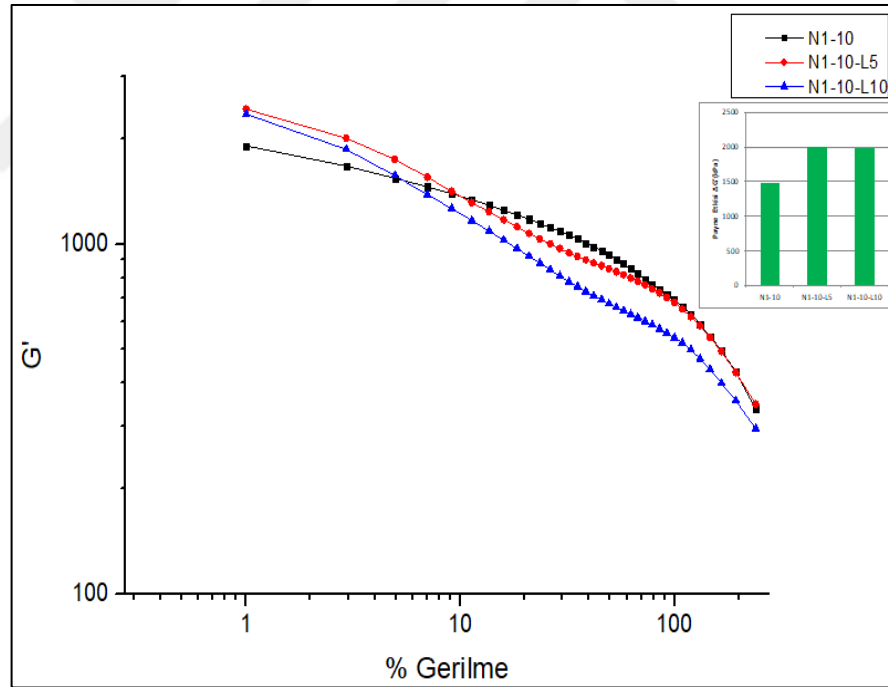
Şekil 4.6. Elyaf içermeyen hamurlarda Payne etkisi



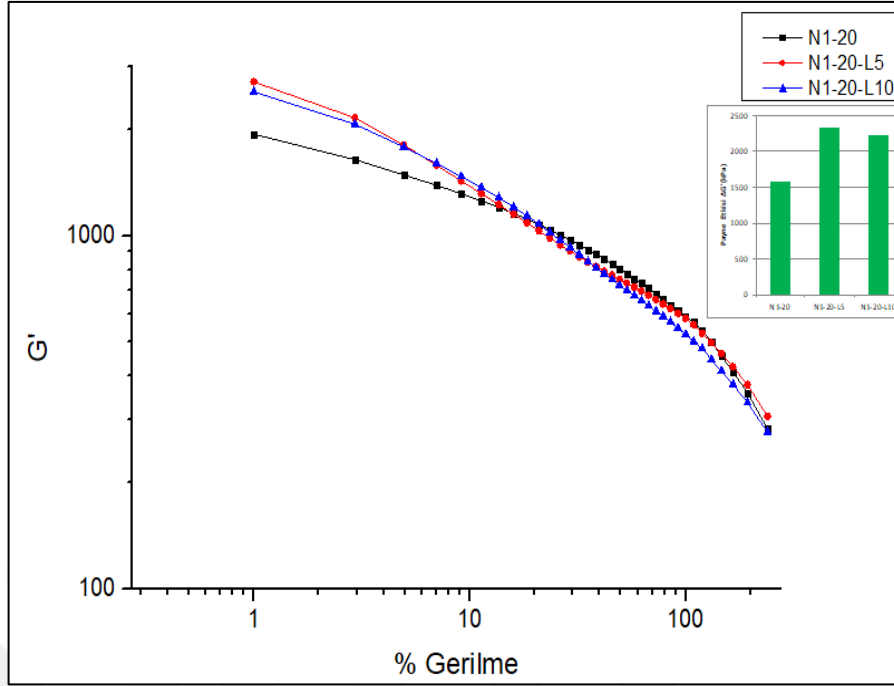
Şekil 4.7. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi



Şekil 4.8. 5 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi



Şekil 4.9. 10 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi

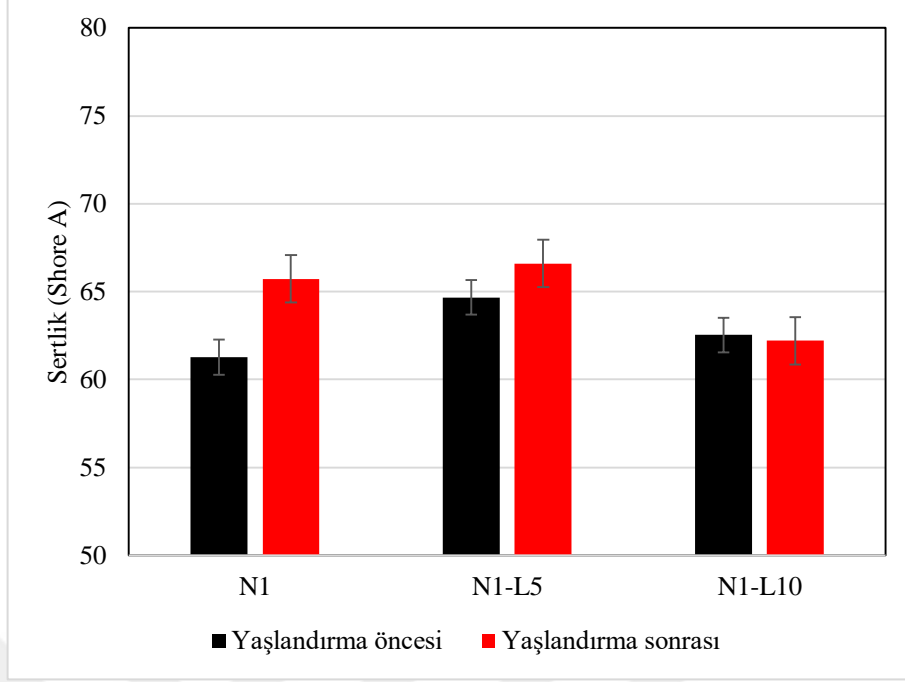


Şekil 4.10. 20 phr elyaf içeren hamurlarda Payne etkisi

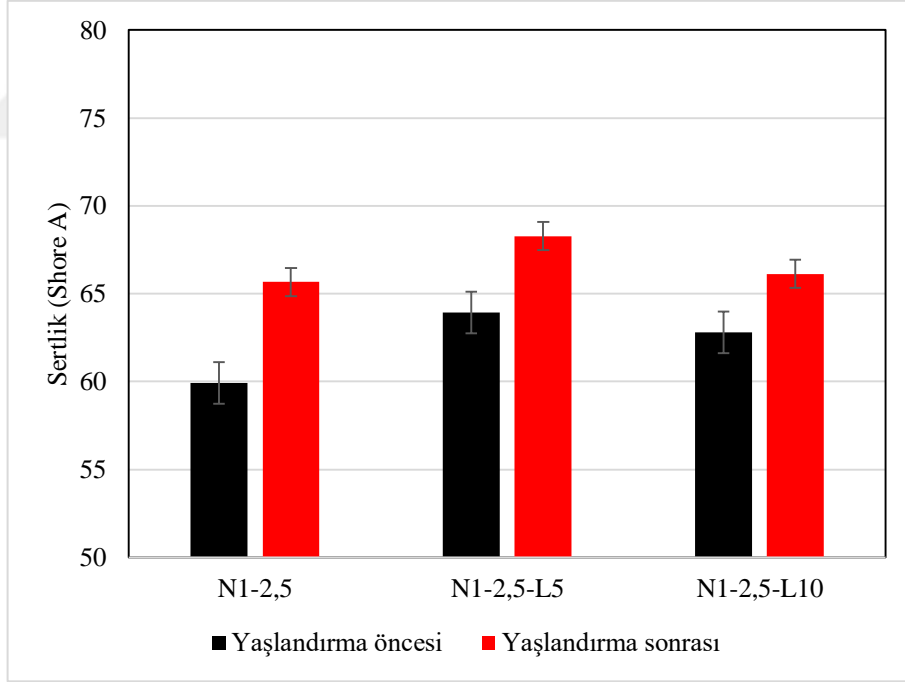
4.3. Çalışılan Tüm Hamurların Vulkanizasyon Sonrasında Fiziksel Özellikleri

4.3.1. Sertlik

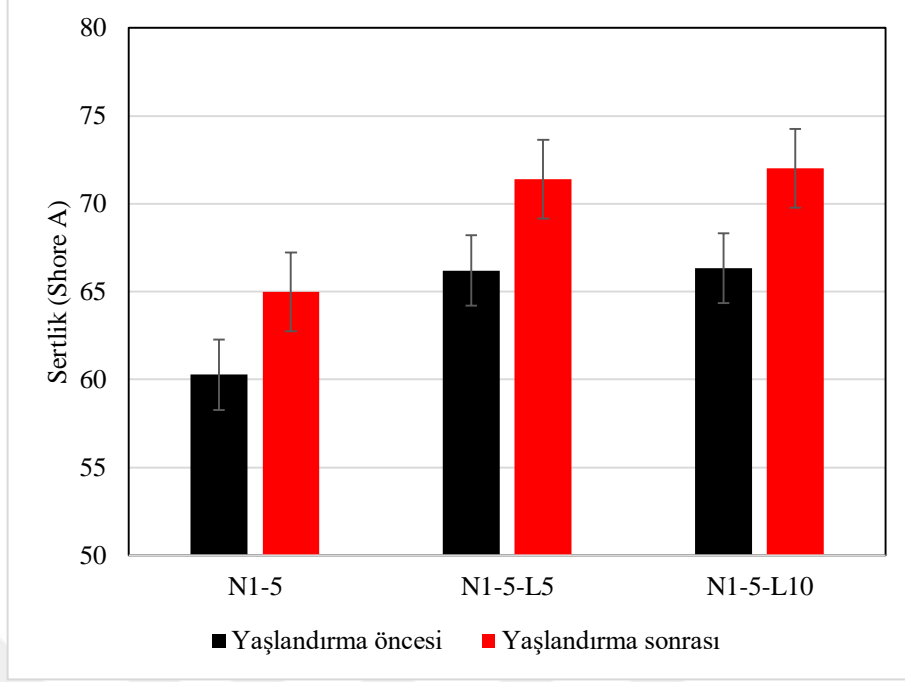
Vulkanize olduktan sonra 24 saat dinlendirilen numunelerin ve aynı test plakalarından kesildikten sonra 100 °C’de bir hafta yaşlandırılan numunelerin sertlikleri ölçülmüştür. Her bir hamur için 5 paralel ölçüm yapılmış ve ortalamaları yaşlandırma öncesi ve yaşlandırma sonrası sertlik değerleri olarak Şekil 4.11-4.15 arasında verilmiştir. Yaşlanma sonrası sertlik değişimleri değerlendirildiğinde, hem referans örneğin, hem de sıvı kauçuk eklenmemiş aramid elyaf katkılı örneklerin yaşlanma sonrası sertlik değişimlerinin 5-8 Shore A ve %10 düzeyinde olduğu görülmektedir. Sıvı kauçuk kullanımı ile, bu değişimin %5’in altına düşürülebildiği sonucuna varılmıştır. Özellikle yüksek başlangıç modülü veren elyaf katkılı malzemelerde, bu etkinin önemli bir avantaj olduğu düşünülmektedir.



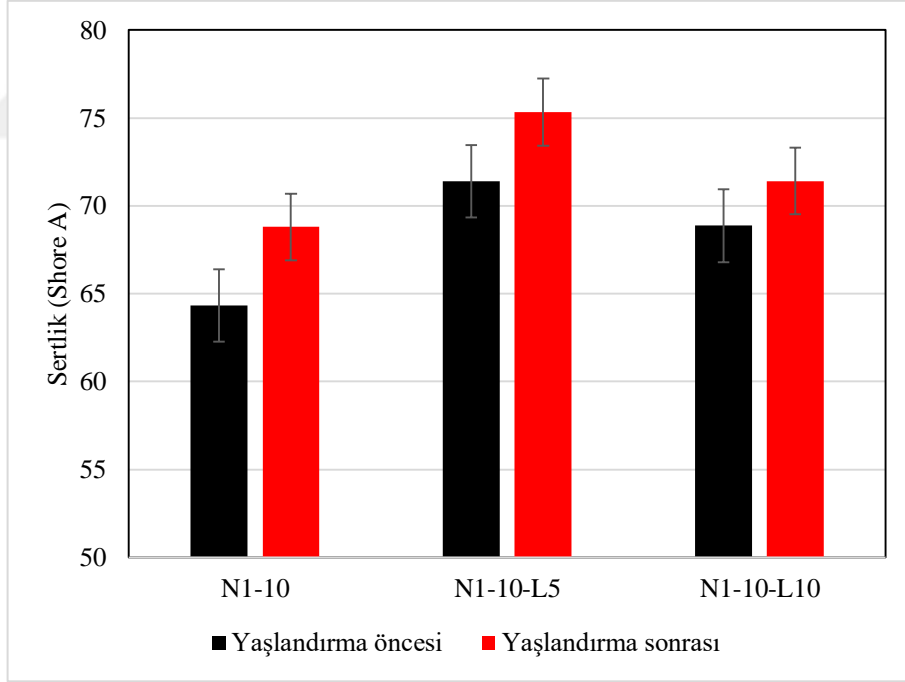
Şekil 4.11. Elyaf içermeyen hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri



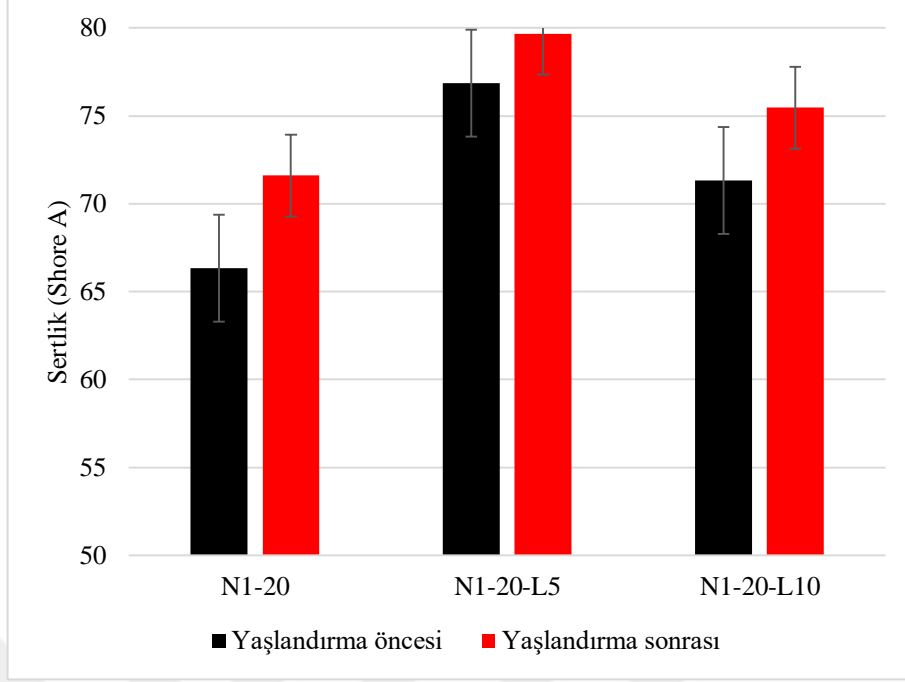
Şekil 4.12. 2,5 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri



Şekil 4.13. 5 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri



Şekil 4.14. 10 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri



Şekil 4.15. 20 phr elyaf içeren hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri

4.3.2. Kalıcı Deformasyon

Kalıcı deformasyon özellikleri de bir karışımın çalışma sıcaklığı aralığı hakkında önemli bilgiler verir. 6 mm kalınlığındaki numuneler kalıcı deformasyon test cihazına konulmadan önce ve Bölüm 3.2.7.'de belirtilen koşullarda deforme edildikten sonra ölçülmesi sonucu aradaki fark yüzde değişim olarak Tablo 4.3'te verilmiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde, sistematik bir değişimden bahsetmek mümkün olmamaktadır. Sıvı kauçuk kullanımı durumunda, seçilen çalışma sıcaklığında hamurun potansiyel çaprazbağ düzeyine ulaşamamasının bu duruma neden olabileceği düşünülmektedir.

Tablo 4.3. Kalıcı deformasyon (%) sonuçları

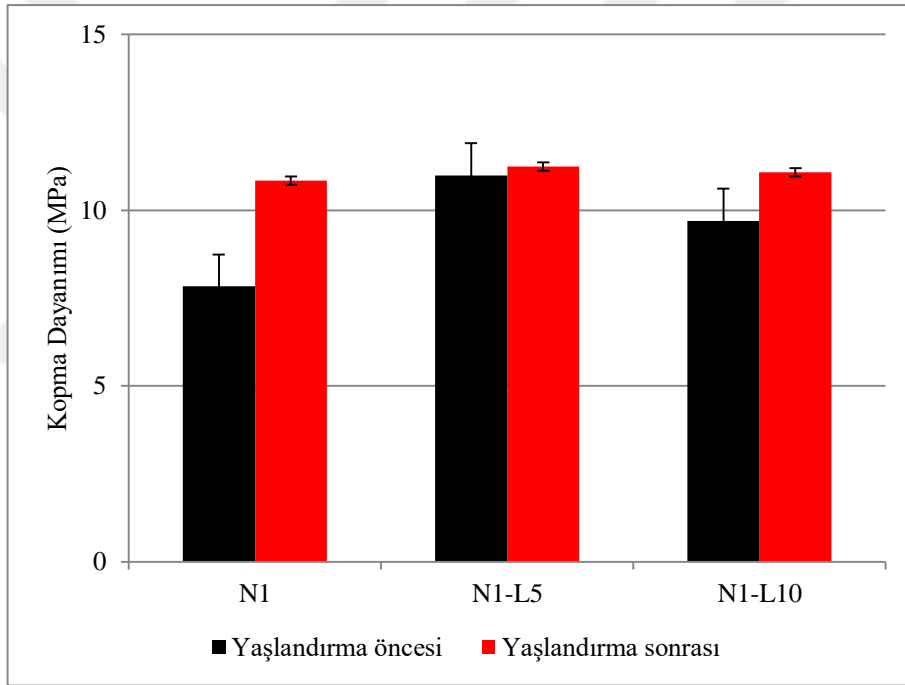
	Kalıcı deformasyon (%)
N1	10,99
N1-L5	10,44
N1-L10	10,69
N1-2,5	10,36
N1-2,5-L15	9,44
N1-2,5-L10	9,42
N1-5	10,36
N1-5-L5	10,74
N1-5-L10	10,74
N1-10	8,52
N1-10-L5	11,53
N1-10-L10	10,43
N1-20	10,93
N1-20-L5	13,37
N1-20-L10	12,76

4.4. Çalışılan Tüm Hamurların Vulkanizasyon Sonrasında Mekanik Özellikler

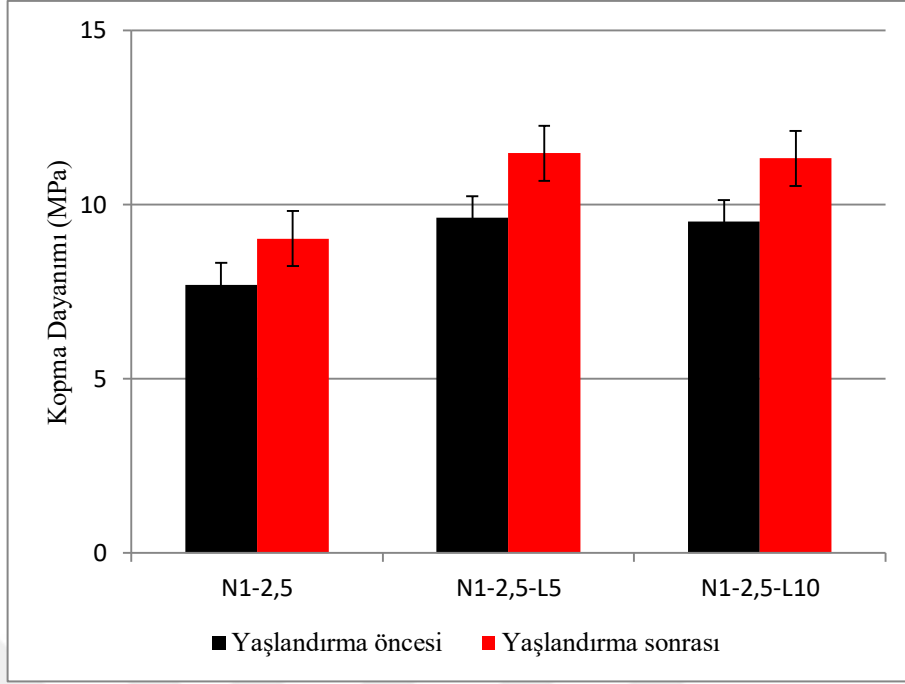
4.4.1. Çekme testi sonuçlarını değerlendirilmesi

N1 referans hamuru ve farklı oranlarda aramid elyaf takviyeli hamurlara sıvı kauçuk ilavesinin kopma dayanımı üzerindeki etkisi Şekil 4.16-4.20 arasında verilmiştir. %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri de aynı sistematikte Şekil 4.21-4.25 arasında görülmektedir. Aramid elyaf takviyesinin orjinal (yaşlanma öncesi) kopma dayanımı üzerinde anlamlı bir etkisi gözlenememiştir. Oysa RPA ile Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre gerçekleştirilen ölçümlerde hem fiziksel, hem de kimyasal çaprazbağ yoğunluğunun alyaf takviyesi ile arttığı sonucuna varılmıştı. Buradan, kauçuk matris ve aramid elyafın iyi tutunma sergilemelerine rağmen çekme sırasında bu etkileşimin, kopma için toplam kuvveti etkilemediğini işaret etmektedir. Bir başka

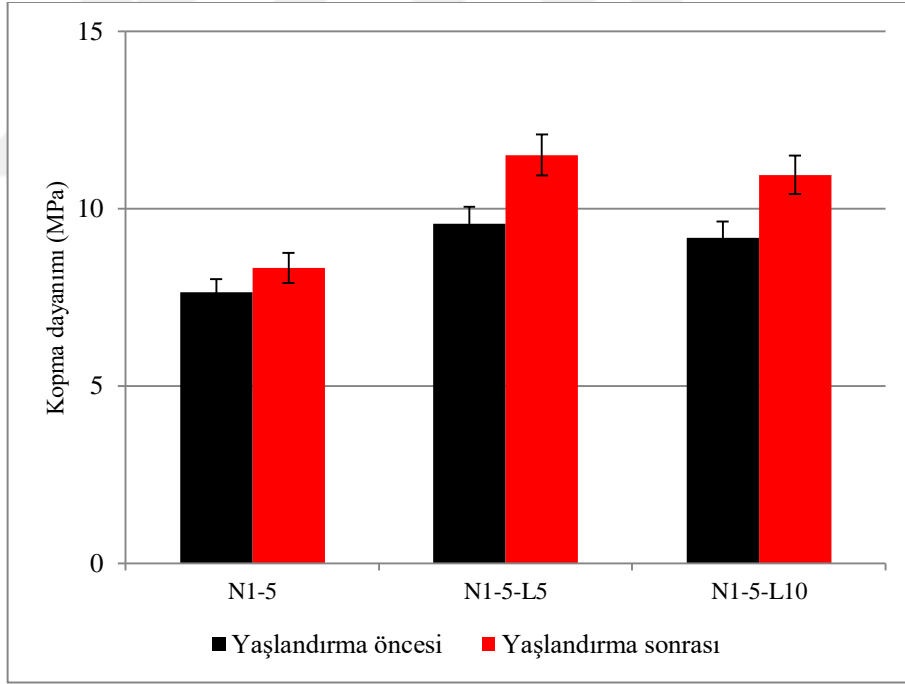
deyişle, yüksek deformasyonlarda kauçuk matris-aramid elyaf arasındaki etkileşimin zayıfladığı görülmüştür. Tüm elyaf oranları için sıvı kauçuk ilavesinin ise malzemenin kopma dayanımını geliştirdiği dikkat çekmektedir. Ayrıca, çalışılan tüm hamurlarda kopma dayanımında elde edilen eğilimin gerilme modülü için de geçerli olduğu görülmektedir. Modüldeki artış, sıvı kauçuk varlığında ek çaprazbağların oluştuğunu, sıvı kauçuğun hamur hazırlama aşamasında proses kolaylaştırıcı olarak görev yapmakla birlikte vulkanizasyon aşamasında çaprazbağ yapısına katıldığı bulgusunu doğrulamaktadır. Kopma dayanımındaki artış da, sıvı kauçuk varlığının aramid elyafın takviye etkinliğini yüksek deformasyon düzeylerinde dahi sürdürebilmesine katkı sağladığını göstermektedir.



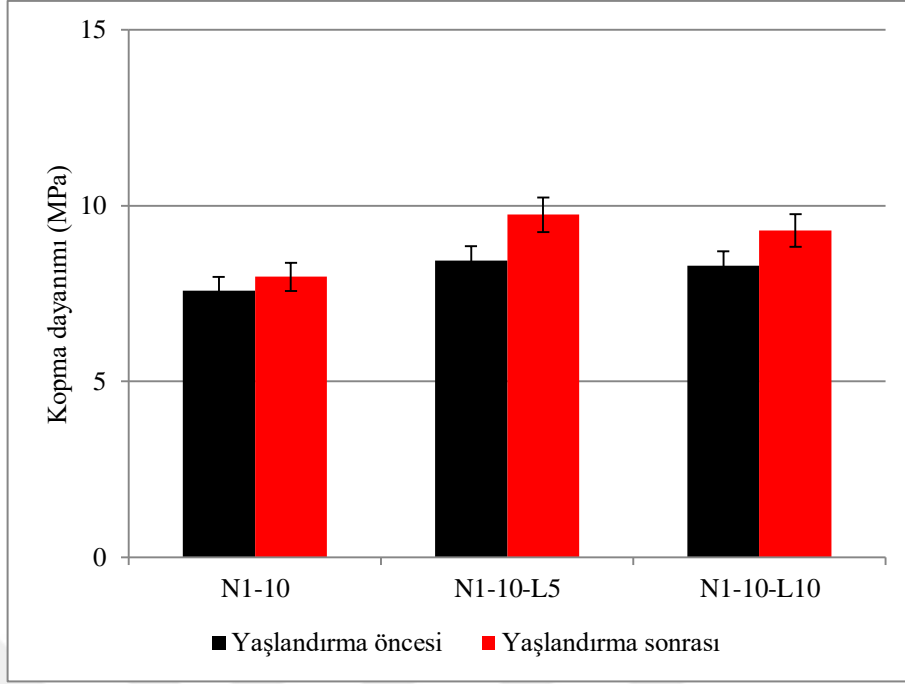
Şekil 4.16. Elyaf içermeyen hamurlarda kopma dayanımı



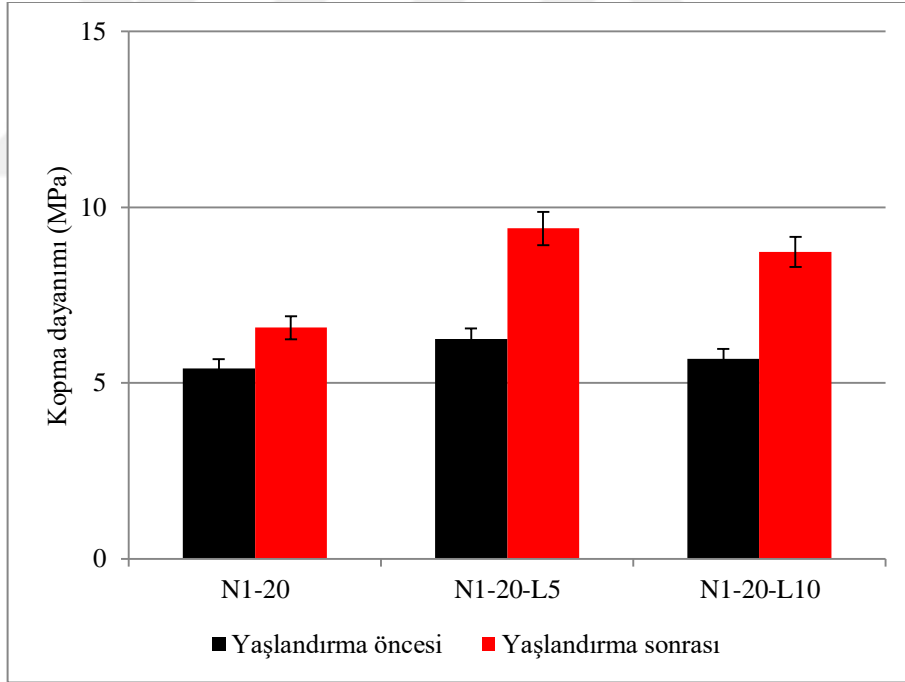
Şekil 4.17. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı



Şekil 4.18. 5 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı

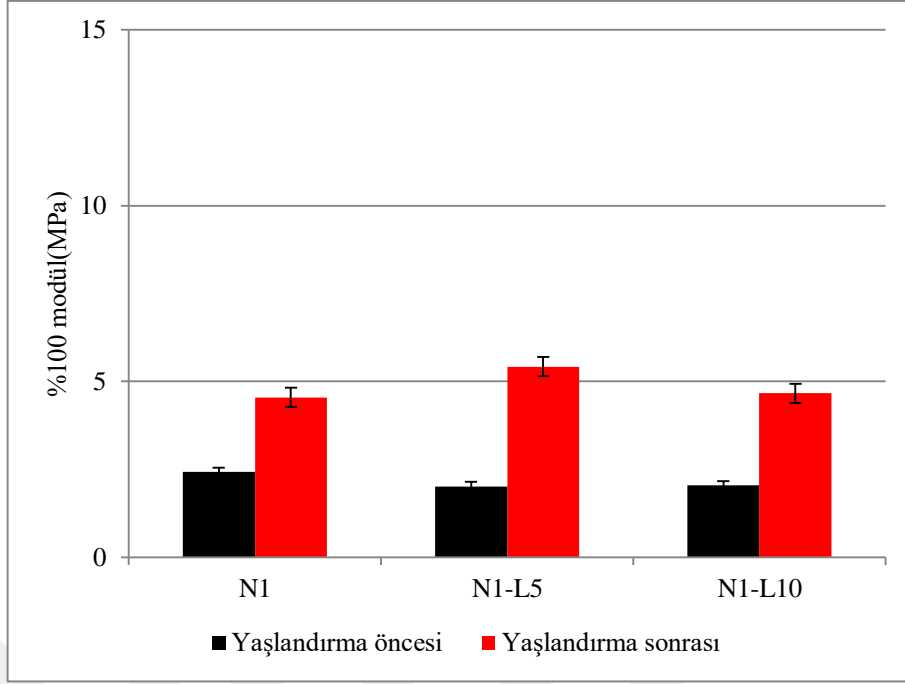


Şekil 4.19. 10 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı

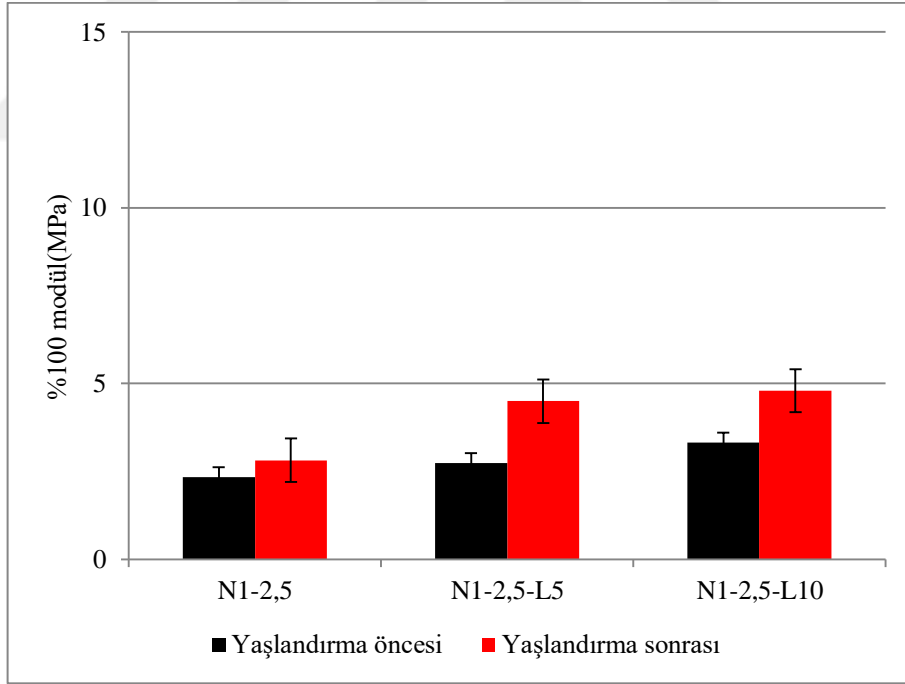


Şekil 4.20. 20 phr elyaf içeren hamurlarda kopma dayanımı

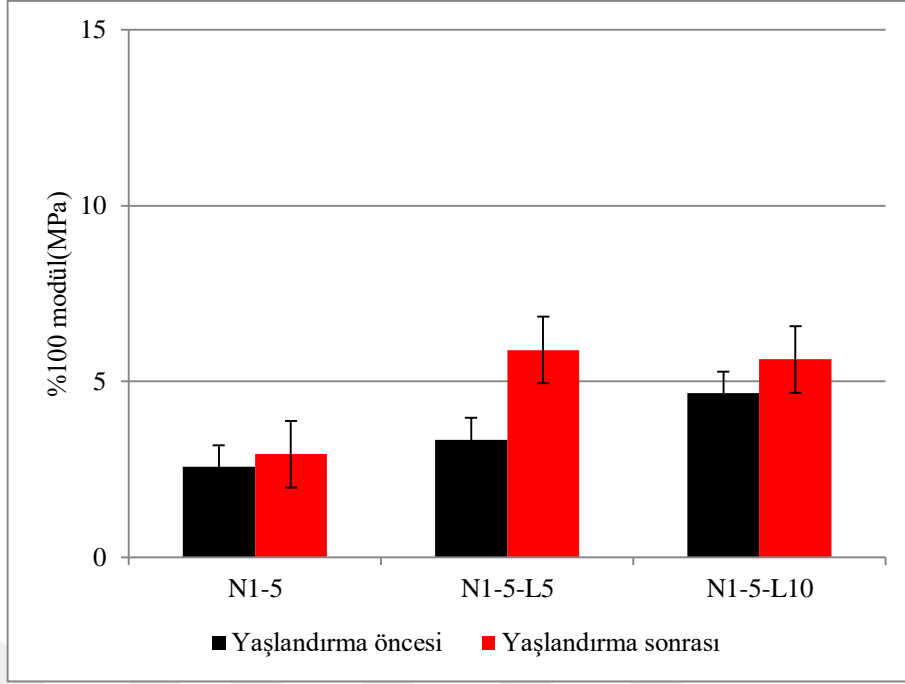
Matrise sıvı kauçuk ilavesi ile birlikte ilave pişme (post cure) oluşmaktadır. %100 Modül ve kopma dayanımı artmaktadır; bunun anlamı yaşlanma sırasında yeni çaprazbağlar oluştuğunu ifade etmektedir.



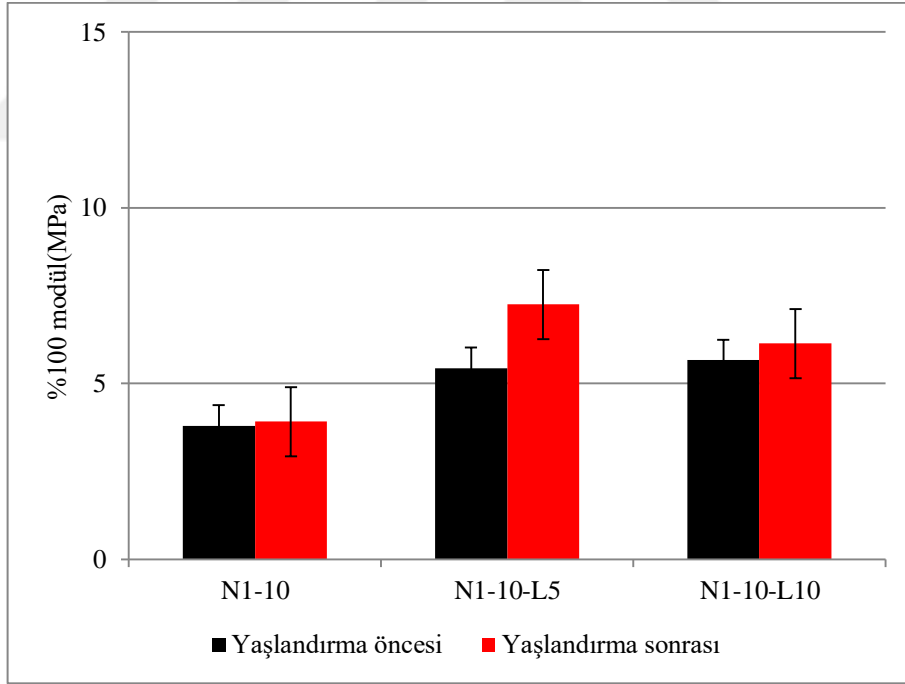
Şekil 4.21. Elyaf içermeyen hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri



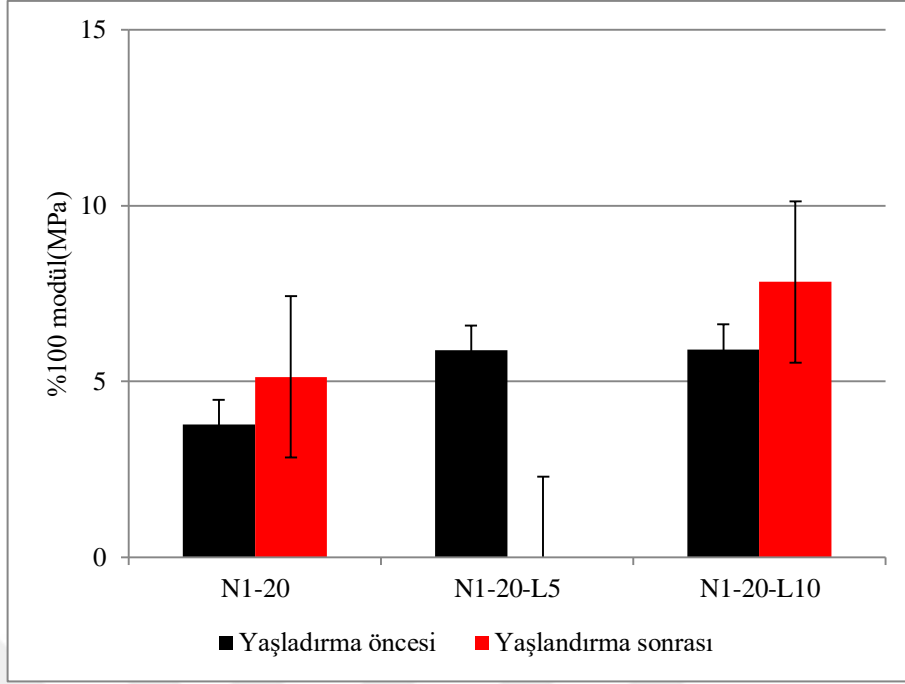
Şekil 4.22. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri



Şekil 4.23. 5 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri



Şekil 4.24. 10 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri



Şekil 4.25. 20 phr elyaf içeren hamurlarda %100 gerilme modülü değerleri

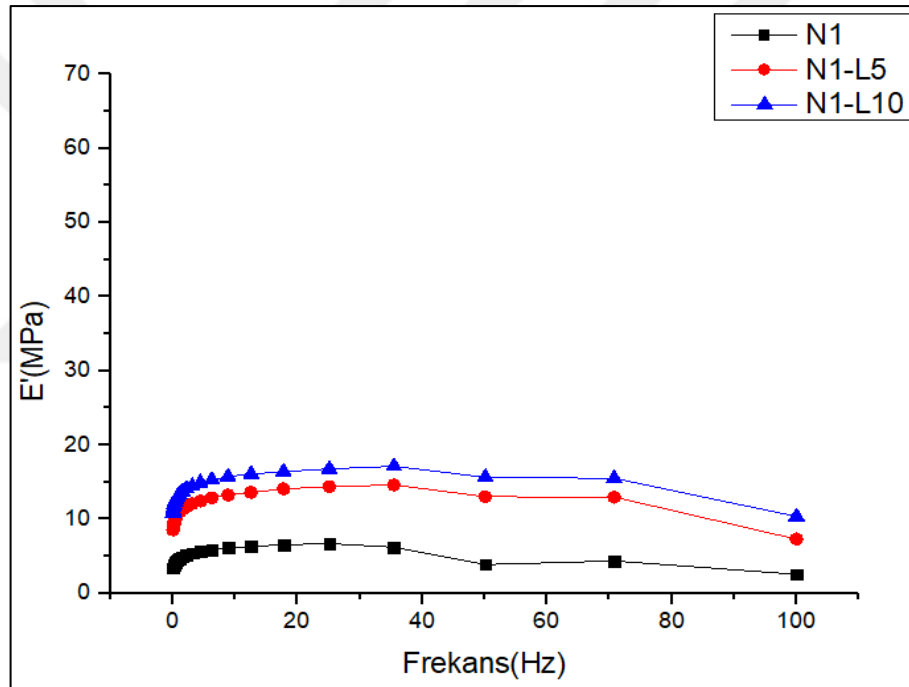
Isıl yaşlanma sonrası gerilme modülü ve kopma dayanımı değerlerinin tüm vulkanizatlar için arttığı görülmektedir. Bu durum, açık bir şekilde kullanılan nitril kauçuğun ilave pişme sergilemesi ile ilişkilidir. Bununla birlikte, tüm elyaf oranları için, sıvı kauçuk kullanımı durumunda ilave pişme etkisi daha belirgindir. Bu durum, sıvı kauçuğun, vulkanizasyonun tüm aşamalarında etkinliğini devam ettirdiğinin bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir.

4.5. Çalışılan Tüm Hamurların Vulkanizasyon Sonrası Dinamik-Mekanik Özellikleri

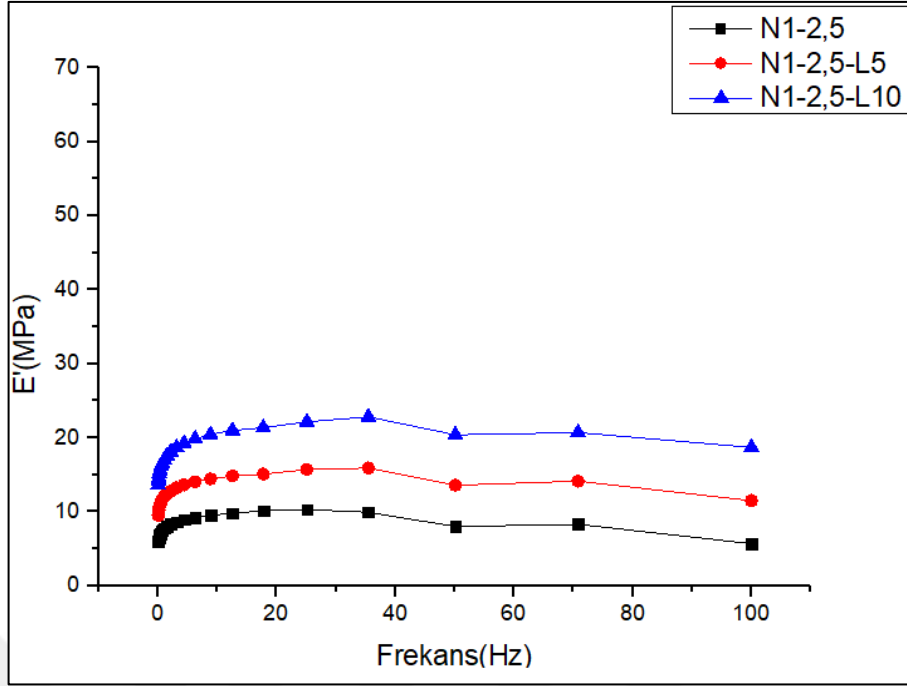
4.5.1. Frekans taraması

Malzemenin değişen frekanslara cevabının incelendiği frekans taraması testinde, dinamik uygulamalarda malzemelerin karşılaşacağı ortalama sıcaklık olarak kabul edilen 60°C esas alınmıştır. Bu testlerden elde edilen ilk bulgu, aramid elyaf kullanımının vulkanizat modülünü kaydadeğer miktarda arttırmasıdır. Bu artış, bazı gruplarda statik gerilme modülündeki artışın 2 katı civarına ulaşmaktadır. Elyaf içeriğine göre oluşturulan 5 grup vulkanizatın 0-100 Hz aralığında depo modülü değişimi Şekil 4.26-4.30 arasında verilmiştir. Sıvı kauçuk kullanımının dinamik modül üzerindeki etkisi değerlendirildiğinde, tüm elyaf oranlarında sıvı kauçuk

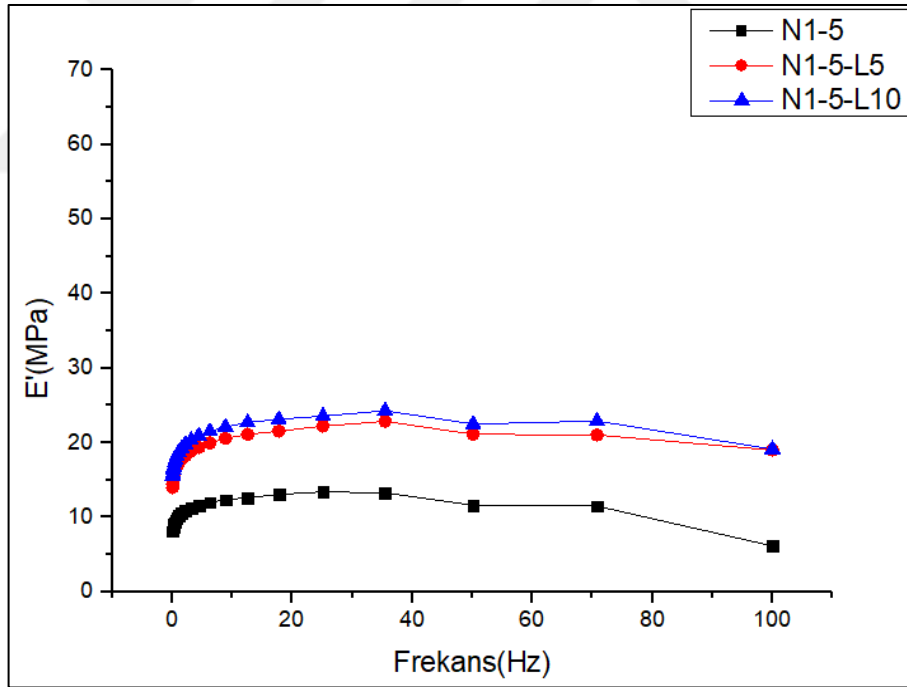
varlığında depo modülünün, geniş bir frekans aralığında belirgin şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, küçük sapmalar dışında modül artışının sıvı kauçuk miktarı ile paralel olduğu görülmüştür. Sıvı kauçuk ilavesinde, statik testlerde gözlenen modül artışı dinamik koşullarda çok daha belirgindir. Bu bulgu, özellikle nitril kauçuğun yoğun olarak kullanıldığı hortum gibi dinamik uygulamalarda proses kolaylaştırıcı olarak sıvı kauçuk kullanımının önemli bir avantaj sağlayacağını göstermektedir. Aramid elyaf gibi yüksek dayanım elde etmek üzere takviye malzemelerinin kullanıldığı uygulamalarda bu avantaj çok daha belirgin ve çok daha anlamlıdır. İlave olarak, sıvı kauçuk ilavesinin geniş bir frekans aralığında modül stabilitesini de geliştirdiği söylenebilir.



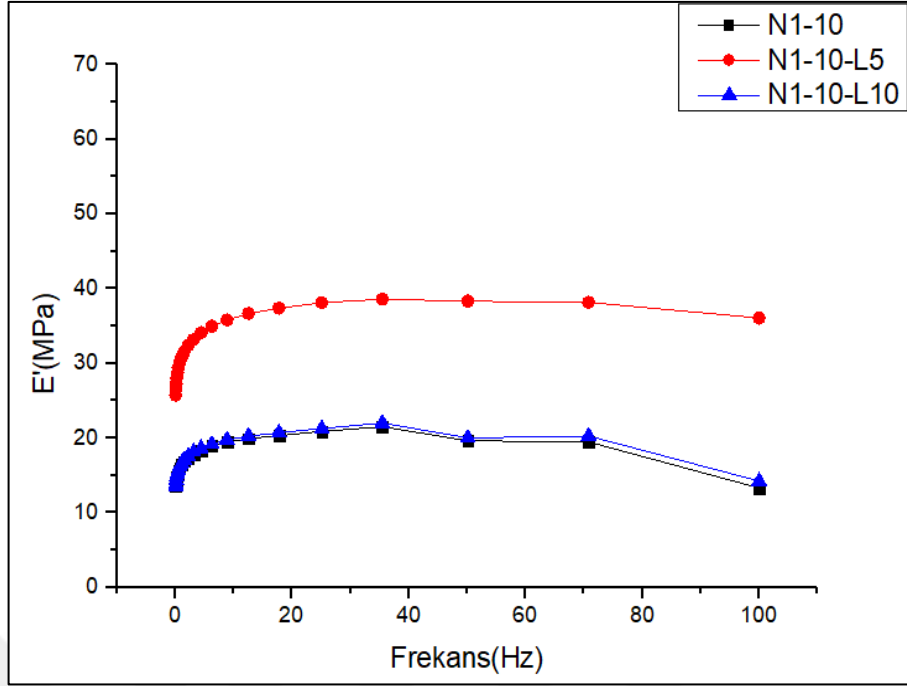
Şekil 4.26. Elyaf içermeyen hamurlarda depo modülleri



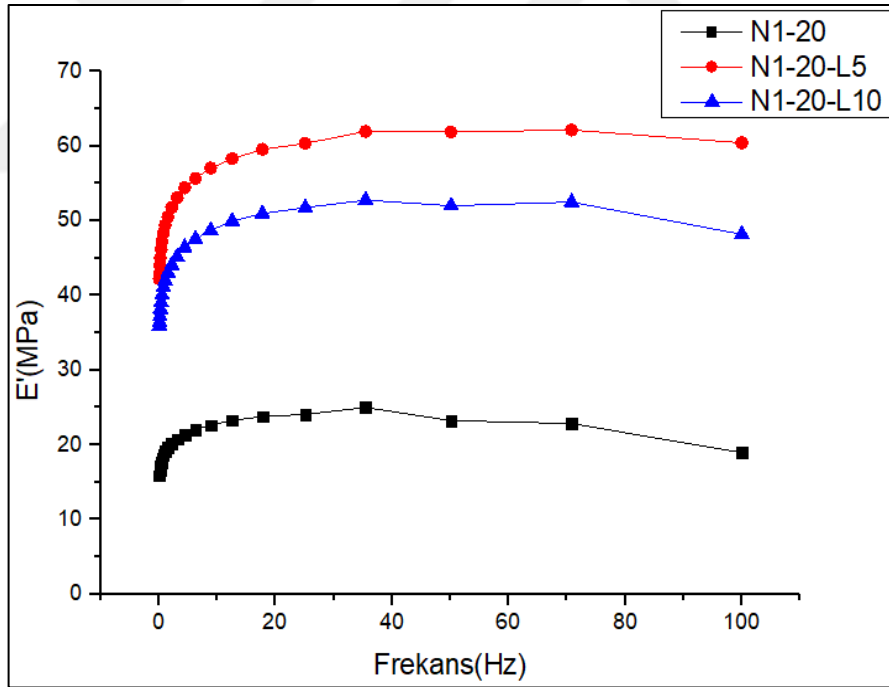
Şekil 4.27. 2,5 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri



Şekil 4.28. 5 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri



Şekil 4.29. 10 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri

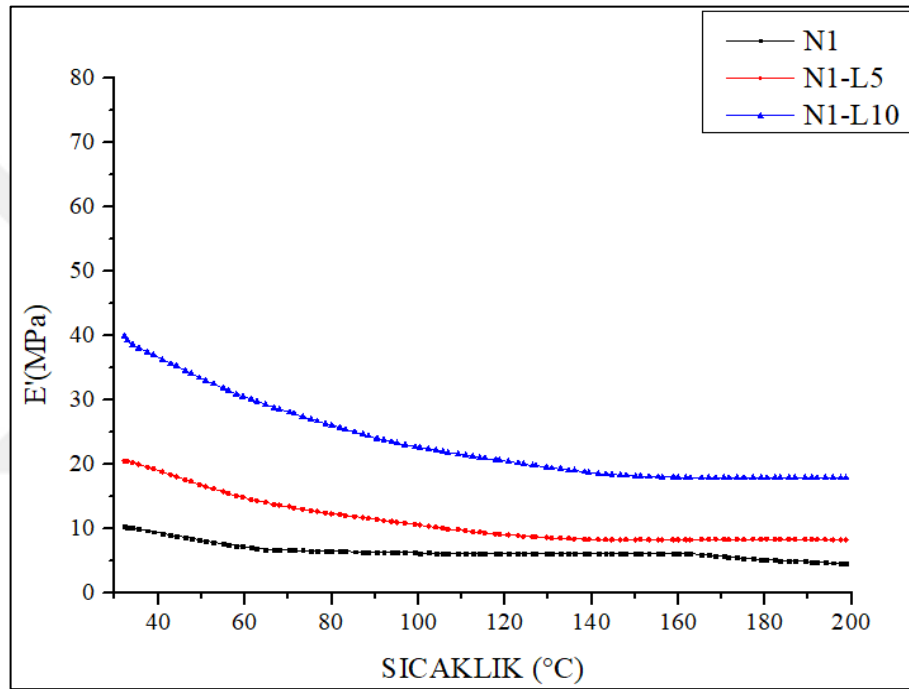


Şekil 4.30. 20 phr elyaf takviyeli hamurlarda depo modülleri

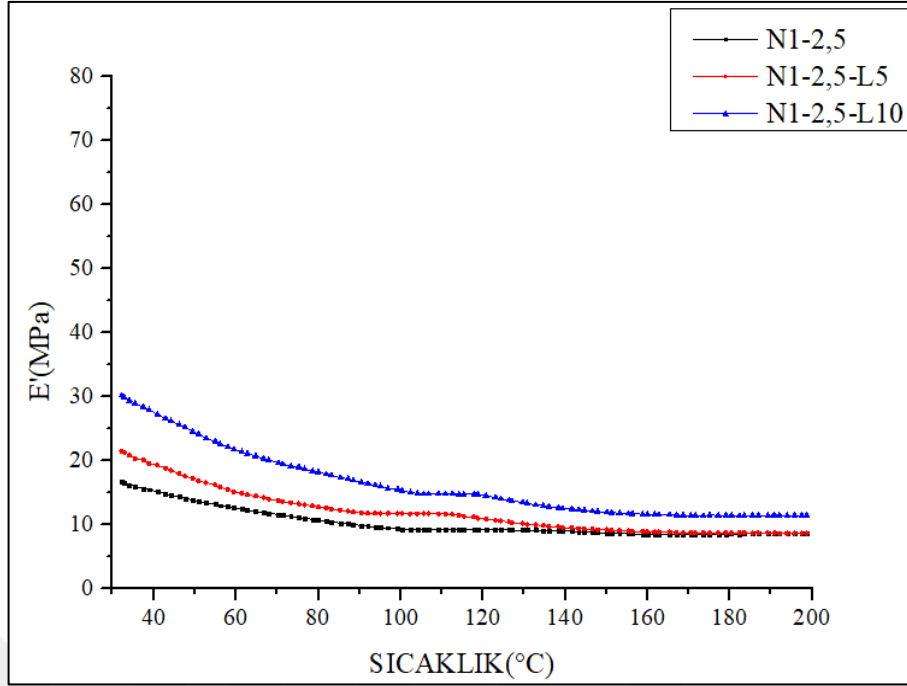
4.5.2. Sıcaklık taraması

30-200 °C aralığında gerçekleştirilen sıcaklık taraması testi sonuçları Şekil 4.31-4.35 arasında verilmiştir. Sıcaklık taraması testlerinden ilk bakışta çıkarılan sonuç, hem elyaf takviyesi, hem de sıvı kauçuk kullanımı durumunda dinamik depo modülü

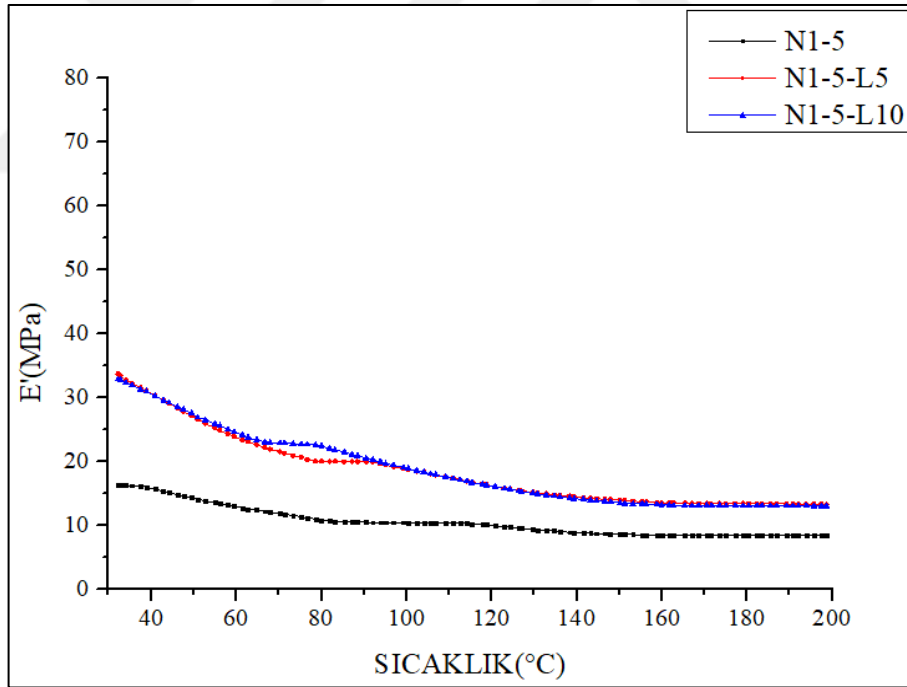
değerlerindeki belirgin artıştır. Referans hamurdan elde edilen vulkanizatın yüksek sıcaklıklarda oldukça düşük modül sergilemesi, yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanımının sınırlı olacağını işaret etmektedir. Elyaf takviyesi ile düşük sıcaklıklarda olduğu gibi yüksek sıcaklıklarda da referansa göre aynı oranda yüksek modül elde edildiği görülmektedir. Sıvı kauçuk ilavesi ile, hem oluşan ek çaprazbağlar sayesinde, hem de proses kolaylaştırma etkisi sayesinde elyaf-kauçuk etkileşiminin gelişmesi sonucu, yüksek sıcaklıklarda dayanımın daha geliştiği de görülmektedir.



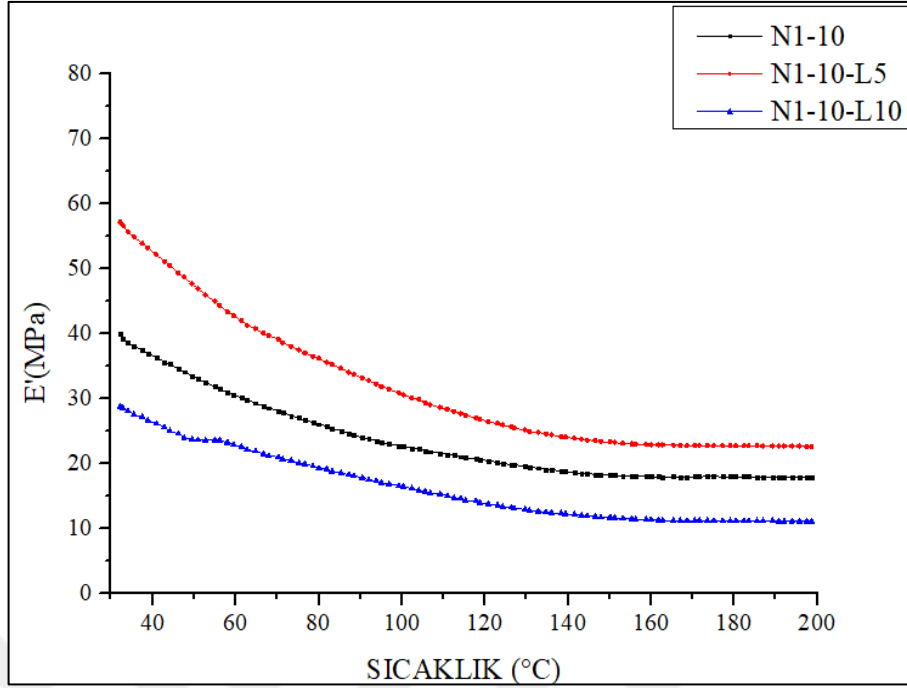
Şekil 4.31. Elyaf içermeyen hamurlarda sıcaklık taraması



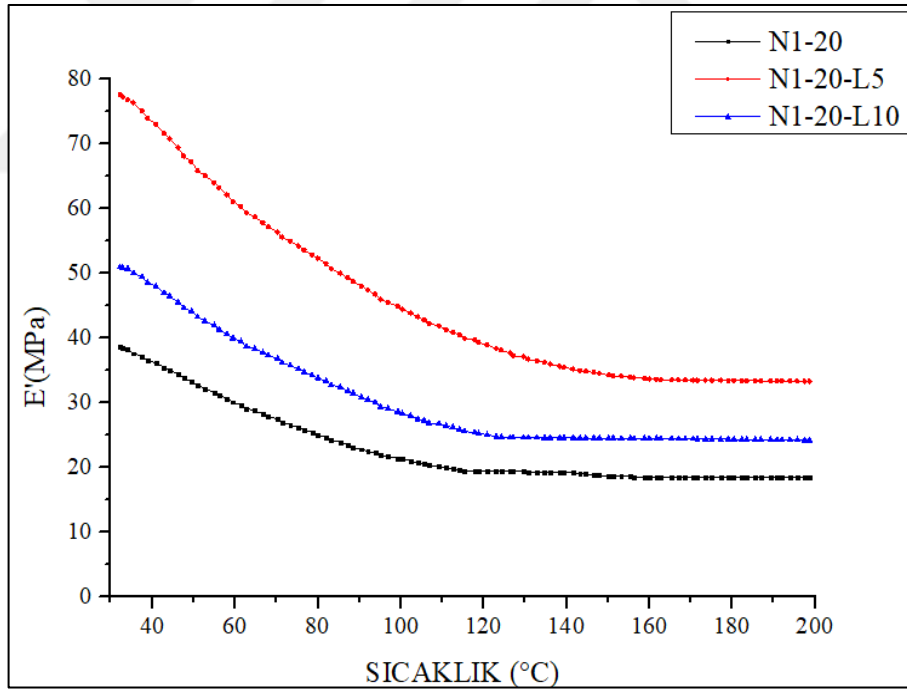
Şekil 4.32. 2,5 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması



Şekil 4.33. 5 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması



Şekil 4.34. 10 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması

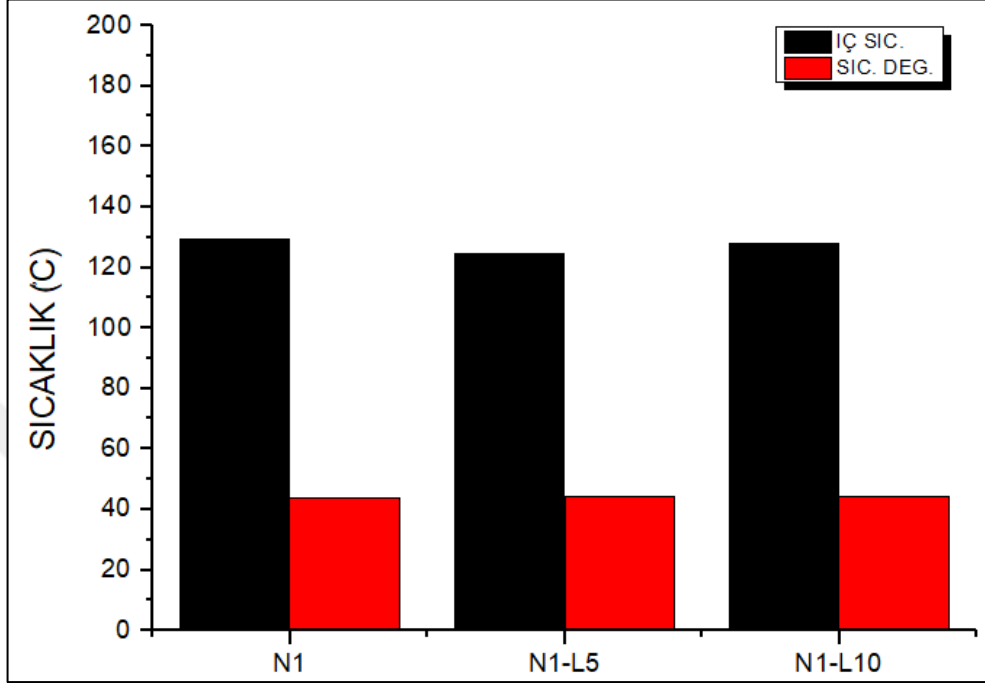


Şekil 4.35. 20 phr elyaf içeren hamurlarda sıcaklık taraması

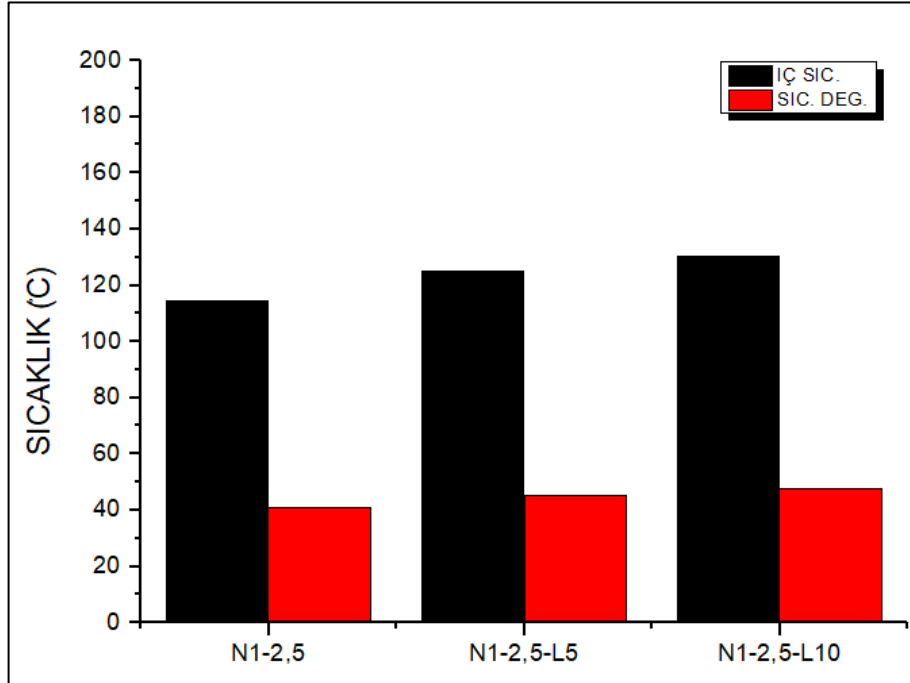
4.7. Goodrich Flexometresinde Gerçekleştirilen Yorulma Testlerinin Değerlendirilmesi

Kauçuk karışımları dinamik yük altındayken ısı oluştururlar. Bu ısı, malzeme üzerinde birikir; oksidasyon, dinamik yorulma gibi etkileri arttırarak malzemedeki

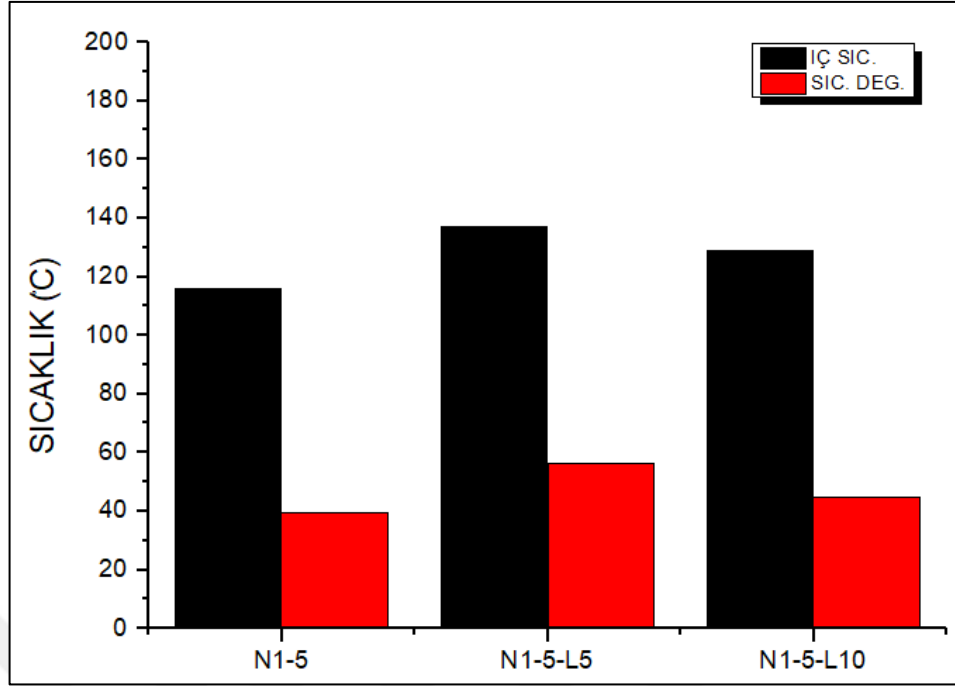
toplam deformasyonu arttırmaya başlar. Şekil 4.36-4.40 arasında vulkanizatların Goodrich flexometresinde gerçekleştirilen ısı oluşumu testi sonucu örneklerdeki sıcaklık artışı ve örneğin orta noktasında ulaşılan sıcaklık değerleri verilmiştir.



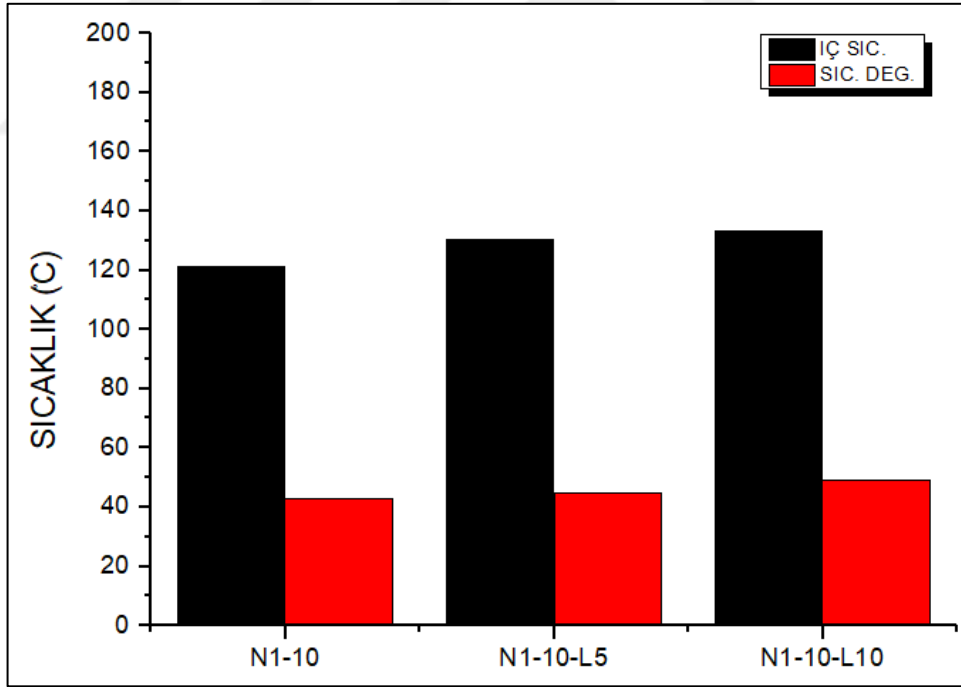
Şekil 4.36. Elyaf içermeyen vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları



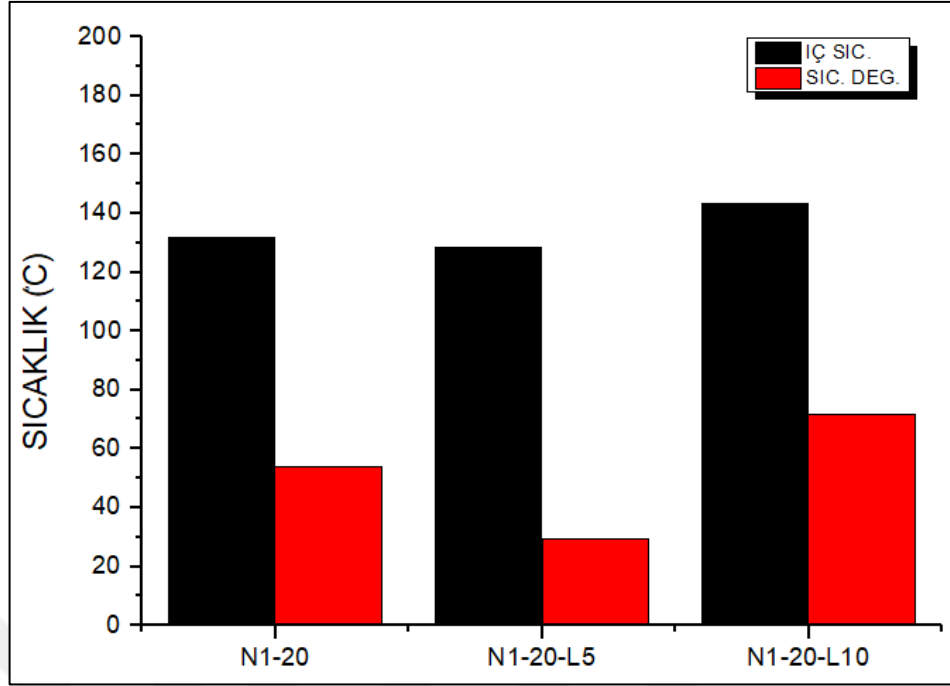
Şekil 4.37. 2,5 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları



Şekil 4.38. 5 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları



Şekil 4.39. 10 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları



Şekil 4.40. 20 phr elyaf içeren vulkanizatların Goodrich flexometre testi sonuçları

Orta nokta sıcaklıkları incelendiğinde, elyaf katkısının 20 phr yükleme dışında, malzemenin iç bölgelerinde erişilen sıcaklıkları düşürdüğü görülmektedir. Bu durum, elyafın ısıl iletkenliğinin kauçuk hamurunkinden yüksek olmasına bağlanmıştır [4] Malzemedeki ortalama sıcaklık artışı ise sabit kalmıştır. Sıvı kauçuk ilavesinin ise, hem iç sıcaklık değerlerinde, hem de sıcaklık artışı değerlerinde beklenen etkiyi sergilemediği görülmüştür. Bu durum, örnek kalınlığının 24,8 mm olması ve sıcak preste pişirme sırasında çaprazbağlanmanın tamamlanamamış olmasına bağlanmıştır. Çalışmanın devamında tekrar örnek hazırlanarak farklı pişme seviyelerinde testlerin tekrarlanması planlanmaktadır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, NBR matris içinde yüzey modifikasyonu sonrasında disperse edilmiş aramid elyaf esaslı ticari takviye malzemelerinin kullanıldığı NBR/Aramid kompozitlerinde sıvı kauçuk katkısının hamurun akış özellikleri, çaprazbağ yoğunluğu ve vulkanizat özelliklerine olan etkisi değerlendirilmiştir.

Kauçuk hamurları dahili karıştırıcı ve açık mil sistemi senkronize kullanılarak hazırlanmıştır. Reolojik özellikler ve vulkanizasyon karakteristiği MDR ile çalışılmıştır. Polimer matris-dolgu etkileşimini değerlendirmek üzere Payne etkisi, RPA ile ölçülmüştür. RPA kullanılarak, ayrıca kimyasal ve fiziksel çaprazbağ yoğunluğu Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca belirlenmiştir. Dinamik özellikler DMA'da ölçülen depo modülü değerleri ile, ısı birikimi Goodrich fleksometresinde ölçülen sıcaklık artışı ve iç sıcaklık değerlerinin takibi ile, ısı kararlılık ise yaşlanma öncesi ve sonrası fiziksel ve mekanik özelliklerdeki değişimin belirlenmesi yoluyla değerlendirilmiştir.

Hem elyaf, hem de sıvı kauçuk takviyesi, referans hamurun pişme hızını %10-20 düzeyinde azaltmıştır. Bununla birlikte elyaf katkılı hamurlarda pişme hızının sıvı kauçuk ilavesinden etkilenmediği görülmüştür. Sıvı kauçuğun doğrudan çaprazbağlanmaya eşlik ettiği, proses kolaylaştırıcı olarak görev yaparak dağılımı iyileştirmesinin yanısıra, diğer proses yardımcıları gibi vulkanizasyon sonrası modülü düşürmek yerine arttırdığı, bir başka deyişle malzemenin dayanımını geliştirdiği görülmüştür. Sıvı kauçuk kullanımı ile, yaşlanma sonrası sertlik değişimi %5'in altına düşürülebilmektedir; bu etkinin özellikle yüksek başlangıç modülü veren elyaf katkılı malzemelerde önemli bir avantaj olduğu düşünülmektedir.

Matrise sıvı kauçuk ilavesi ile ilave pişme (post cure) gerçekleştiği birçok test sonucu ile doğrulanmıştır. Bu sayede, üretilen malzemelerin yaşlanma sonrası mekanik ve dinamik-mekanik özellikleri gelişmiştir. Bununla birlikte, tez çalışması kapsamında kontrollü koşullarda ilave pişme gerçekleştirilerek malzeme özellikleri

değerlendirilememiştir. Bu kapsamda yeni ve genişletilmiş bir çalışma ile aramid elyaf ile takviye edilmiş NBR hamurlarda sıvı kauçuk etkinliğinin değerlendirilmesinde önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 1. Edition, Hanser Publishers, New York, 1989.
- [2] Santini R., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, PhD thesis, Malaysia Pahang University, Faculty of Chemical & Natural Resources Engineering, Pahang, 2010.
- [3] Begnoche B.C., Causa A.G., Keefe R.L., Techniques for Observing Microfailure in The Aramid Adhesive Rubber Interface, *Rubber Chemistry Technology*, 1987, **60**(4), 689-704,.
- [4] Mukhopadhyay, S.K., High Performance Fibres, The Textile Institute, DOI: 10.1080/00405009508631324.
- [5] <https://yoldaolmak.com/kaucuk-nedir.html> (Ziyaret Tarihi: 1 Eylül 2018).
- [6] <https://kaucukdergisi.com/dunyada-kaucuk-uretimi/> (Ziyaret Tarihi: 07.02.2019).
- [7] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Derleme Makalesi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **4**(1), 25-34, (2013).
- [8] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.
- [9] Kamarah S. R. A/P., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, Bachelor Thesis, University Malaysia Pahang, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Malaysia, 2010.
- [10] Savran H.Ö., *Elastomer Teknolojisi 2*, Kauçuk Der. Yayın., İstanbul, 2001.
- [11] Öztürk E., Farklı Kauçuk Karışımlarının Vulkanizasyonuna Hızlandırıcıların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2008.
- [12] Simpson B., Rubber, *Rubber Basics*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 75-114, 2002.

- [13] Anonim, *Ana Britanica Genel Kültür Ansiklopedisi, Cilt: 13*, Encyclopedia Britanica Inc., İstanbul, 1989.
- [14] ASTM D1566-15, Standard Terminology Relating to Rubber, *ASTM International*, West Conshohocken, 2015.
- [15] Güleç Ş., *Malzeme Ders Notlar*, İTÜ Makine Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul, 1990.
- [16] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler II: Sentetik Kauçuk, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 2006, **9**(1), 44-55,
- [17] Hamed G. R., Malzeme ve Kauçuk Terkipleri, Editör: Gent A. N., Nalbant Ş., *Kauçuk ile Mühendislik*, 2. baskı, Hanser Publications, Münih, 7-21, 2006.
- [18] Buchheim W., Baranwal Ph.D. K. C., May R., Samples R., Wilborn M., Lituri R., Deforte J., DeMello J., *The Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 2.*, 1st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill U.S.A., 2005.
- [19] Galiatsatos V., Lohse D. J., Ver Strate G.W., Wang S., Zhang R., Acrylonitrile Butadiene Elastomers, Editor: Mark J.E., *Polymer Data Handbook*, 3rd ed., Oxford University Press, Cincinnati, USA, 5-9, 1999.
- [20] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials, Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, 2010.
- [21] Dean J. A., Polymers, Rubbers, Fats, Oils, and Waxes, Editor: Esposito R., *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill Inc., USA, 829-885, 1999.
- [22] Baek N. C., *Rubber Compound & Processing Technic*, 1st ed., The Rubber Society of Korea, Korea, 7-9, 2008.
- [23] Savran Ö., *Elastomer Teknolojisi 1*, 1. Basım, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.
- [24] Simpson B., *Rubber Basics*, 1. Edition, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2002.
- [25] Çelikkanat A.B., Teknik Tekstiller, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 12-14, 2002.
- [26] Babapour A., Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 2013, 346083.
- [27] Brentinand R., Sarnacke P., *Rubber Compounds - A Market Opportunity Study*, 1st ed., Omni Tech International Ltd., Midland, MI, 2011.

- [28] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.
- [29] Niyogi U. K., *Polymer Sciens, Polymer Additives and Compounding – Additives for Rubber*, 1st ed., Division of Material Science Shri Ram Institute for Industrial Research, Delhi, 2007.
- [30] Blackley D.C., *Polymer Latices: Science and Technology*, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 2012.
- [31] Chen R., Yura J., *Center For Transportation Research Bureau of Engineering Research The University*, Wax Build-Up On The Surfaces of Natural Rubber Bridge Bearings, Texas, 1995.
- [32] Huntink N. M., *Durability of Rubber Products Development of New Antidegradants for Long-Term Protection*, 1st ed., Twente University Press, Hollanda, 2003.
- [33] Bhala M.J., Non-Migratory Antiozonant System For Natural Rubber, Doctoral Thesis, Loughborough University, Institute of Polymer Technology and Materials Engineering, England, 1997.
- [34] Stephens H. L., *The Compounding and Vulcanization of Rubber*, 2nd ed., Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, 1973.
- [35] Dick J. S., *How to Improve Rubber Compounds*, 2nd ed., Hanser Publishers, Almanya, 2014.
- [36] Joseph R., Madhusoodanan K.N., Sulekha P.B., Thomas K.T., New Oligomer-Bound Antioxidants for Improved Flex Crack Resistance and Ozone Resistance, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **77**(3), 403-416.
- [37] South J. T., Mechanical Properties And Durability of Natural Rubber Compounds And Composites, Doctoral Thesis, University of Virginia, Faculty of the Materials Engineering Science Polytechnic Institute, Virginia, USA, 2001.
- [38] Martin J. M., Yanez A., Surface Modifications and Adhesion of Vulcanized Rubber Containing an Excess Of Paraffin Wax Treated with 2 wt% Trichloroisocyanuric Solution at Different Temperature, *Award for Excellence in Adhesion Science Symposium*, USA, 2013.
- [39] Dick J. S., *Rubber Technology Compounding and Testing for Performance*, 1st ed., Hanser Publishers, Almanya, 2009.
- [40] Bakhshandeh G. R., Ghasemzadeh M., Semsarzadeh M. A., Effect of Carbon Black on Rate Constant and Activation Energy of Vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR Blends, *Iranian Polymer Journal*, 2005, **14**(6), 573-578.

- [41] Chouch S., Chang D., Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **61**, 449-454.
- [42] Choi S.S., Kim J. C., Influence of the Cure Systems on Long Time Thermal Aging Behaviors of NR Composites, *Macromolecular Research*, 2008, **16**(6), 561-566.
- [43] Ariff Z. M., Khang T. H., Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds Having Different Formulation Variables, *Journal of Therm Analysis and Calorimetry*, 2012, **109**, 1545-1553,
- [44] Azura A. R., Ahmad Z., Rohana Y. S., Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60), *Journal of Physical Science*, 2011, **22**(2), 1-14,
- [45] Chua K. S., Clarke J., Mascia L., Russo P., Cure Efficiency of Dodecyl Succinic Anhydride as a Cross-Linking Agent for Elastomer Blends Based on Epoxidized Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/APP.41448.
- [46] Sobhy M. S., Tammam M. T., The Influence of Fiber Length and Concentration on the Physical Properties of Wheat Husk Fibers Rubber Composites, *International Journal of Polymer Science*, DOI: 10.1155/2010/528173.
- [47] http://www.bayar.edu.tr/besergil/2_ticari_polimerler/ (Ziyaret tarihi: 02 Kasım 2015).
- [48] ISO 11092, Buğuya Karşı Korunmuş Kızgın Plaka Deneyi, Dupont, USA 2001.
- [49] Knoff W.F., Tanner D., Aramid Structure/Property Relationships and Their Role in Applications Development, *High Technology Fibers*, 1989, **44**(5), 567-577.
- [50] Hongu T., Phillips G.O., *New Fibres Ellis Horwood Series in Polymer Science & Technology*, 1st ed., Anybook Ltd., Lincoln, UK, 1993.
- [51] Karacan İ., Yüksek Performanslı Aramid Lifleri ve Özellikleri, *Tekstil Maraton Dergisi*, 2000, **46**, 14-26.
- [52] Chapman B., Hirata K., Iaconi J., Kanbara H., Koda D., Kuwahara S., McPhee D., Moriguchi N., Pillari L., Sasaki H., Tran H., Bio-Based Liquid Rubber for Tire Application, *Rubber World*, 2017, **256**(6), 50-55.
- [53] Böhm R., Maeda M., Liquid Rubber (LR) a Crosslinkable Plasticiser, *Rubber Fibers Plastics International*, 2009, **3**, 152.
- [54] Böhm R., Kilian D., Maeda M., Functionalised Liquid Rubber Materials, *Rubber Fibers Plastics International*, 2010, **5**, 238.

- [55] Chapman B.K., Hirata J.K., Kilian D., Kuwahara S., Effect of Crosslinkable Plasticizers, *Rubber Fibers Plastics International*, 2011, **6**, 212.
- [56] <https://www.elastomer.kuraray.com/klr/grades/> , (Ziyaret Tarihi: 15 Kasım 2018).
- [57] Chapman B.K., Hirata K., McPhee D., Moriguchi N., Schofer S., Uehara Y., Yamana Y., Liquid Rubber Utility in Tire Formulation, *Rubber World*, 2017, **256**(6), 52-54.
- [58] Evans W., *Practical Rubber Compounding and Processing*, 1st ed., Applied Science Publishers, USA, 44-52, 1981.
- [59] <https://www.elastomer.kuraray.com/klr/liquid-farnesene-rubber/>, (Ziyaret Tarihi: 15 Kasım 2018).
- [60] Demirtaş M., Alev Geciktirici Katkı Maddelerinin Kauçuk Malzemelerde Mekanik ve Yanma Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 2012.
- [61] Groover M.P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 140-162, 2010.
- [62] Buchheim W., Baranwal K.C., Deforte J., DeMello J., Lituri R., May R., Samples R., Wilborn M., *The Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 2*, 1st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill, 69-73, 2005.
- [63] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 32-35, 1999.
- [64] ISO 6502, Rubber Guide to The Use of Curemeters, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 1999.
- [65] ASTM D 5289–95, Standard Test Method for Rubber Property - Vulcanization Using Rotorless Cure Meters, *ASTM International*, Newyork, 2001.
- [66] BAYRAM A.T., Dinamik Uygulamalarda EPDM'in NR Yerine Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmit, 2016, 37.
- [67] Harris M., Piersol G., *Mechanical Properties of Rubber*, 5th ed., Shock and Vibration Handbook , New York, 1-18, 2002.
- [68] Dick J., *Basic Rubber Testing*, 1st ed., ASTM International, West Conshohocken, 43-46, 2003.
- [69] <http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/metal/moduller/sertlikolcmeyontemleri.pdf>, (Ziyaret Tarihi: 06 Kasım 2018).

- [70] ISO 2781, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Density, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2008.
- [71] <http://www.engineeringarchives.com> , (Ziyaret tarihi: 23Kasım 2018).
- [72] Yıldız S., Polilaktik Asitin Silikon Kauçukla Toklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323188.
- [73] Brydson A., Kluckow P., Saunders J., *Rubber and Plastics Testing*, 1st ed., Chapman&Hall, London, 140-145, 1963.
- [74] Landel R.F., Nielsen L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd ed., Marcel Dekker Publishing, New York, 3-7, 1994.
- [75] DIN 53508, Accelerated Ageing of Rubber, *Deutsches Institut für Normung*, Berlin, 2000.
- [76] ISO 815-1, Rubber Vulcanized or Thermoplastic - Determination of Compression Set - Part 1: At Ambient or Elevated Temperatures, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 2014.
- [77] Menard K.P., *Dynamic Mechanical Analysis: a Practical Introduction*, 2nd ed., **CRC Press**, New York, 45-55, 2008.
- [78] ASTM D 623, Standard Test Methods for Rubber Property Heat Generation and Flexing Fatigue In Compression, *ASTM International*, West Conshohocken, 2014.
- [79] ISO 4666-3, Rubber Vulcanized - Determination of Temperature Rise and Resistance to Fatigue in Flexometer Testing - Part 3: Compression Flexometer, *The International Organization for Standardization*, Switzerland, 1982.
- [80] Neilsen J., Monthey S., Oprisoni C., Predispersed Short Fibers: A Cost-Effective Way to Reinforce Rubber Compounds, *Rubber World*, 2018, **268**(4), 28-32.
- [81] Amornsakchai T., Pittayavinai P., Thanawan S., Comparative Study of Natural Rubber and Acrylonitrile Rubber Reinforced With Aligned Short Aramid Fiber, *Polymer Testing*, 2017, **64**, 109-116.
- [82] El-Latif L.A., El-Sabbagh S.H., Helaly F.M., , Evaluation of the Mechanical and Ultrasonic Properties of Butadiene-Acrylonitrile Rubber Containing Short Aramid Fibres, *Polymers & Polymer Composites*, 2004, **13**, 1-19.
- [83] Elangovan K., Sheik M. H., Subrahmanian V., Studies on Aramid Short Fibers Reinforced Acrylonitrile Butadiene Rubber Composites, *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2016, **4**(4), 458-463.

- [84] Chen H., Li Z., Ren W., Yeb L., Zhanga Y., Effect of Liquid Isoprene Rubber on Dynamic Mechanical Properties of Emulsionpolymerized Styrene/Butadiene Rubber Vulcanizates, *Society of Chemical Industry*, DOI 10.1002/pi.3198.
- [85] Braum M.V., Jacobi M.A.M., Silica Grafted with Epoxidized Liquid Polybutadienes: Its Behavior as Filler for Tire Tread Compounds, *Rubber Chemistry and Technology*, 2017, **90**(1), 173-194.
- [86] Altstaedt V., Kothmann M.H., Sprenger S., Carbon Fiber-Reinforced Composites Using an Epoxy Resin Matrix Modified With Reactive Liquid Rubber and Silica Nanoparticles, *Composites Science and Technology*, 2014, **105**, 86-95.
- [87] Prukkaewkanjana K., Thanawan S., Amornsakchai T., High Performance Hybrid Reinforcement of Nitrile Rubber Using Short Pineapple Leaf Fiber and Carbon Black, *Polymer Testing*, 2015, **45**, 76-82.
- [88] Li X., Liu J., Xu L., Zhang P., Investigation of Aging Behavior and Mechanism of Nitrile-Butadiene Rubber (NBR) in The Accelerated Thermal Aging Environment, *Polymer Testing*, 2016, **54**, 59-66.
- [89] Hui D., Jia L., Niu K., Peng Z., Zhang L., Zhao X., Xu Y., Morphology and Performance of NR/NBR/ENR Ternary Rubber Composites, *Composites Part B: Engineering*, 2016, **107**, 106-112.
- [90] Mantovani G., Scuracchio C., Sousa F., Mechanical Properties and Morphology of NBR With Different Clays, *Polymer Testing*, 2011, **30**, 819-820.
- [91] Allah M., Ali Z., Raslan M., Dielectric, Thermal and Morphological Characteristics of Nitrile Butadiene Rubber Under Effect Filler/Hybrid Filler, *Measurement*, 2018, **131**, 13-18.
- [92] Formela K., Goodarzi V., Hemmati F., Jahromi A., Jahromi H., Saeb M., Morphology and Mechanical Properties of Polyamide/Clay Nanocomposites Toughened With NBR/NBR-g-GMA: A Comparative Study, *Composites Part B: Engineering*, 2015, **90**, 478-484.
- [93] Kubota Y., Tominaga Y., Effect of Nitrile Groups on Conductivity and Morphology of NBR/Polyether-Based Electrolyte Blends for Antistatic Materials, *Materials Today Communications*, 2015, **4**, 124-129.
- [94] Cincovic M., Jovanovic V., Jovanovic S., Markovic G., Simendic J., Composites Based on Carbon Black Reinforced NBR/EPDM Rubber Blends, *Composites Part B: Engineering*, 2012, **45**, 333-340.
- [95] Anandb. M., Conted M., Hadfieldb M., Pinedoa B., Tzanakisc I., Thermal Analysis and Tribological Investigation on TPU and NBR Elastomers Applied to Sealing Applications, *Tribology International*, 2018, **127**, 24-36.

- [96] Jamshidi M., Razavizadeh M., Adhesion of Nitrile Rubber (NBR) to Polyethylene Terephthalate (PET) Fabric. Part 1: PET Surface Modification by Methylenediphenyldi-Isocyanate (MDI), *Applied Surface Science*, 2016, **360**, 429–435.
- [97] Katbab A., Liu W., Maroufkhani M., Zhang J., Polylactide (PLA) and Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR) Blends: The Effect of ACN Content on Morphology, Compatibility and Mechanical Properties, *Polymer*, 2017, **115**, 37-44.
- [98] Abdullah I., Azfaralariff A., Chin C., Lazim A., Musbah D., Mustapa M., Oil Removal from Water Surface Using Reusable and Absorptive Foams Via Simple Fabrication of Liquid Natural Rubber (LNR), *Polymer Testing*, 2019, **73**, 39–50.
- [99] Abdullah I., Ahmad I., Anuar F., Rosli N., Mechanical and Thermal Properties of Natural Rubber-Modified Poly(Lactic Acid) Compatibilized With Telechelic Liquid Natural Rubber, *Polymer Testing*, 2016, **54**, 196-202.
- [100] Gao S., Jin L., Niu S., Ou Za, Xu X., Zhang D., Mechanical Behavior of Liquid Nitrile Rubber-Modified Epoxy Resin: Experiments, Constitutive Model and Application, *International Journal of Mechanical Sciences*, 2019, **151**, 46-60.
- [101] Coran, A.Y., Lee, S., Pawlowsky, H., Method for Estimating The Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67**(5), 854-864.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Annika S.S.**, Karaağaç B., Nitril Kauçuk/Aramid Elyaf Kompozitlerinin Akış Ve Soğuk Performansının Geliştirilmesinde Sıvı Kauçuk Etkinliği, *7.Ulusal Polimer Bilimi ve Teknolojisi Kongresi*, Ankara, 9-12 Eylül 2018.



ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kırklareli’de doğdu. Lise öğrenimini Kocaeli Ondokuz Mayıs YDA Lisesi’nde tamamladı. 2006 yılında girdiği Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2010 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2015 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda başladığı Yüksek Lisans eğitimine halen devam etmektedir.

2011-2012 yılları arasında Gebze Gaz firmasında Mesul Müdür olarak görev aldı. 2012-2014 yılları arasında Görkem OSGB firmasında İş Güvenliği Uzmanı olarak görev aldı. 2014 yılında İş Güvenliği Uzmanı olarak göreve başladığı Artı Danışmanlık firmasında görevine halen devam etmektedir.