

**DOĞAL KAUCUK/BÜTADIEN KAUCUK ESASLI SİLECEK
LASTIĐI MALZEMELERİNİN
HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL
RUBBER/BUTADIENE RUBBER BASED WINDSHIELD
WIPER BLADE MATERIALS**

ARTA BABAPOUR

Prof. Dr. Murat ŞEN

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Bađdagöl Karaağaç

İkinci Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliđinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüđü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2013

ARTA BABAPOUR'un hazırladığı "DOĞAL KAUÇUK/BÜTADİEN KAUÇUK ESASLI SİLECEK LASTİĞİ MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU" adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan

(Prof. Dr. Veli Deniz)

Danışman

(Prof. Dr. Murat ŞEN)

Üye

(Prof. Dr. Ali Güner)

Üye

(Doç. Dr. Pınar Akkaş Kavaklı)

Üye

(Doç. Dr. Hatice Kaplan Can)

Bu tez Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof.Dr. Fatma SEVİN DÜZ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Sevgili Aileme,

ETİK

Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada:

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

Beyan ederim.

15.08.2013

ARTA BABAPOUR

ÖZET

DOĞAL KAUÇUK/BÜTADİEN KAUÇUK ESASLI SİLECEK LASTİĞİ MALZEMELERİNİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Arta BABAPOUR

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Murat ŞEN

(İkinci Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç)

Ağustos 2013, 108 sayfa

Bu tezin temel amacı Renault-Fluence otomobiller için doğal kauçuk (NR)/bütadien kauçuk (BR) karışımı kullanılarak soğuk iklim koşullarında da rahatlıkla kullanılacak yeni nesil silecek lastiklerinin hazırlanması ve bu lastiklerin performansına NR/BR oranının ve dolgu maddelerinin etkisinin aydınlatılmasıdır. Tez kapsamında önce Oyak-Renault fabrikalarında üretilen ve Fluence model otomobillerde kullanılan silecek lastiklerinin fiziko-mekanik özellikleri, ısı ve ozona karşı dayanım davranışları incelenmiştir. Mevcut silecek lastiklerinin öncelikle sertlik değeri belirlenmiştir, mekanik analizler sonunda lastiklerin kopmadaki uzama ve kopma dayanımları tayin edilmiş ve kalıcı deformasyon değerleri bulunmuştur. Lastiklerin ısı yaşlanma davranışı, ozon dayanımı, sertlik, kalıcı deformasyon, aşınma kaybı ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında elde edilen tüm bu sonuçlar tezin ikinci aşamasında hazırlanan yeni silecek lastiklerinin özelliklerinin belirlenmesi için veri bankası olarak kullanılmıştır.

Tezin ikinci aşamasında önce NR esaslı farklı karbon siyahı oranlarına sahip referans reçeteler hazırlanmıştır. Mevcut lastiklerin ve/veya Renault tarafından belirlenmiş limitlere sahip lastiğin elde edilmesi için gerekli olan uygun karbon siyahı oranı belirlendikten sonra değişik oranlarda NR/BR ve farklı tipte karbon siyahı (N330, N660, N990) kullanılarak bir dizi lastik hamuru hazırlanmıştır.

Tüm karışımlar laboratuvar tipi iç karıştırıcı kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen hamurlar daha sonra Hareketli Kalıp Reometresi (MDR) kullanılarak farklı sıcaklıklarda pişirilmiştir ve elde edilen tork-zaman grafiklerinden kauçuğun reolojik parametreleri belirlenmiştir. Reometre eğrileri farklı modellere göre analiz edilmiş ve vulkanizasyon sıcaklığının vulkanizasyon hızı üzerindeki etkisi ve NR/BR oranı ile dolgu maddelerinin vulkanizasyon aktivasyon enerjisi üzerindeki etkisi aydınlatılmıştır. Hazırlanan hamurlar, reolojik çalışmalar sonunda elde edilen bilgiler ışığında belirlenen sıcaklık ve sürelerde sıcak pres kullanılarak pişirilmiştir. Vulkanize olmuş bu örneklerle mevcut sileceklere uygulanan tüm fiziksel ve fiziko mekanik testler ve yaşlandırma testleri uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar mevcut silecek lastikleri için elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Hazırlanan lastiklerin mevcut malzemelerden zayıf özellikleri varsa bu özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla hamur bileşiminde ve/veya işleme koşullarında değişiklik yapılarak bu eksikliğin giderilmesine çalışılmıştır. Tüm bu analizlerin sonucunda NR/BR karışımı kullanarak yeni silecek lastiklerinin hazırlanması için en uygun hamur bileşimi, dolgu maddesi oranları ve tipi ve en uygun işleme koşulları belirlenmiştir. Belirlenen bu oranlar kullanılarak geleneksel (conventional) ve düz bıçak (flat blade) olarak isimlendirilen formlarda prototip silecek lastikleri üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal kauçuk, bütadien kauçuk, silecek lastiği, vulkanizasyon, karbon siyahı

ABSTRACT

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL RUBBER/BUTADIENE RUBBER BASED WINDSHIELD WIPER BLADE MATERIALS

ARTA BABAPOUR

Master of Science, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Murat ŞEN

(Co-Supervisor: Assist Prof. Dr. Bağdagül Karaağaç)

April 2013, 108 pages

The main purpose of this thesis is to prepare new generation cold climate wiper blade for Renault-Fluence automobiles using Natural rubber (NR)/ Butadiene (BR) blends and also to examine the effects of NR/BR ratio along with filler effects on wiper performance. In the scope of thesis and as a primary step physico-mechanic properties and thermal and ozone resistance of wipers which are manufactured in Turkey and are in use in Renault-Fluence were examined. Hardness, elongation at break, tensile strength and compression set values of currently in use wiper blade were determined. Thermal aging behavior, ozone resistance, hardness, compression set, abrasion loss and mechanical properties of rubber compounds were determined and elucidated. All the results of the first phase of the study have been used as a data base in preparation of the new wiper blades material in the second phase.

In the second phase, first the NR based formulary with different carbon black ratios has been prepared. After determination of carbon black ratio for available rubber compounds and / or the ones within the limits of Renault Co. , various amounts of NR / BR and different types of carbon black (N330, N660, N990) have been used to prepare a series of rubber compounds.

All compounds were prepared using laboratory type internal mixer. The resulting rubber compound was then cured at different temperatures obtained using Moving

Die Rheometer (MDR) torque-time plots; rheological parameters of the compounds were determined. Rheometer curves were analyzed according to different kinetic models and the relationship between cure temperature and the cure rate, and also NR / BR and filler ratios, and effect of the activation energy of curing were highlighted. Compounds were cured using a hot press in the light of the information obtained from rheological studies. All these results were compared with the results of currently in-use wiper blade materials. When the prepared material had poor properties compared to currently in-use material, attempts were made to overcome these shortcoming by changing compound composition or processing conditions. As a result of all of these assays, the optimal composition and conditions for preparation of the wiper blade material using NR/BR blends were determined. These ratios were used for manufacturing conventional and flat wiper blade prototypes.

Keywords: Natural rubber, Butadiene rubber, Wiper blade, Vulcanization, Carbon black

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren, tezimin yönlendirilmesi ve yürütülmesi sırasında büyük emeği geçen ve yakın ilgisiyle beni sürekli destekleyen değerli hocam Prof. Dr. Murat Şen'e çok teşekkür ederim.

Proje çalışmalarım sırasında yönlendirici katkılarından dolayı, Prof. Dr. Veli Deniz'e ve Yrd. Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a ayrıca teşekkür ederim.

Kıymetli yönlendirmeleri ve önerileri için Prof. Dr. Olgun Güven'e yardımlarını her zaman benden esirgemeyen Prof. Dr. Dilek Şolpan Özbay ve Doç. Dr. Pınar Akkaş Kavaklı'ya; çalışmalarım sürecinde bana her aşamada yardımcı olan Elif Dikicier'e, Farzad Ahmadzadeh Nobari Azar ve yardımları ve arkadaşlıkları için Feyza Genç, Meshude Akbulut, Tahsin Çağlayan, Semiha Duygu Işık, Ayşe Bakar, Dr. Murat Barsbay ve Dr. Murat Torun'a; Çalışmalarım süresince manevi olarak destek veren Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü Polimer Ana Bilim dalındaki tüm öğretim üyelerine ve araştırmacılara sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER.....	xi
ŞEKİLLER.....	xiv
2. GENEL BİLGİ	3
2.1. Cam Sileceği	3
2.2. Lastik Hamuru	4
2.3. Kauçuk	4
2.3.1. Kauçuğun Tarihçesi	5
2.3.2. Doğal Kauçuk	5
2.3.3. Sentetik Kauçuklar	6
2.4. Kimyasal Yumuşatıcılar	8
2.5. Dolgu Maddeleri	8
2.5.1. Karbon Siyahları	9
2.5.2. Karbon Siyahı Dışındaki Dolgu Maddeleri	12
2.6. Yumuşatıcılar.....	12
2.7. Koruyucu Maddeler	13
2.8. Aktivatörler	15
2.8.1. Çinko Oksit	16
2.9. Hızlandırıcılar.....	16
2.10. Geciktiriciler.....	18
2.11. Lastik Hamuru Hazırlama.....	18
2.12. Vulkanizasyon	20

2.12.1. Kükürt Vulkanizasyonu	21
2.13. Vulkanizasyon Kinetiği	23
2.13.1. Birinci Derece Kinetik Model	24
2.13.2. n'inci Derece Kinetik Model.....	25
3. DENEYSEL KISIM	26
3.1. Kullanılan Malzemeler	26
3.2. Deneysel Ölçümler	26
3.2.1. Reometre	26
3.2.2. Kalıcı Deformasyon Testi.....	28
3.2.3. Sertlik Testi	29
3.2.4. Çekme Deneyleri	29
3.2.5. Isıl Yaşlanma Testi.....	31
3.2.6. Aşınma Testi	31
3.2.7. Yırtılma Testi.....	32
3.2.8. Ozon Dayanımı Testi	32
3.3. Yöntem	33
3.3.1. Lastik Hamurun Hazırlanmasında Kullanılan Cihazlar	33
3.3.1.1. İç Karıştırıcı	33
3.3.1.2. Laboratuvar Presi	33
3.3.2. Lastik Hamuru Hazırlama Yöntemi	34
3.3.3. Lastik Reçeteleri	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
4.1. Mevcut Silecek Lastiklerinin Karakterizasyonu	38
4.1.1. Mevcut Silecek Lastiklerinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertlik Özellikleri	38
4.1.2. Mevcut Silecek Lastiklerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri	39

4.1.3. Mevcut Silecek Lastiklerinin Yırtılma Direnci	41
4.1.4. Mevcut Silecek Lastiklerinin Aşınma Kaybı.....	41
4.1.5. Mevcut Silecek Lastiklerinin Ozon Dayanımı	41
4.2. NR Temelli Kıyaslama Hamurunun Hazırlanması	41
4.2.1. NR Hamurunun Reolojik Özellikleri.....	42
4.2.2. NR Hamurunun Vulkanizasyon Kinetiğinin İncelenmesi	43
4.2.3. NR Lastiğinin Isıl Yaşlanma Sonrası Sertlik Özellikleri	47
4.2.4. NR Lastiğinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri ...	47
4.2.5 NR Lastiğinin Yırtılma Direnci	48
4.2.6. NR Lastiğinin Kalıcı Deformasyonu	48
4.2.7. NR Lastiğinin Aşınma Kaybı	49
4.2.8. NR Lastiğinin Ozon Dayanımı.....	49
4.2.9. NR Lastiğinin ve Yerli Üretim Silecek Lastiklerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması	49
4.3. NR/BR Hamurlarının Hazırlanması	51
4.3.1. NR/BR Hamurlarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi	51
4.3.2. NR/BR Hamurlarının Vulkanizasyon Kinetiğinin İncelenmesi	55
4.3.3. NR/BR Lastiklerinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertliğinin Değişimi	62
4.3.4. NR/BR Lastiklerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri	63
4.3.5. NR/BR Lastiklerinin Yırtılma Direnci	68
4.3.6. NR/BR Lastiklerinin Kalıcı Deformasyonu.....	68
4.3.7. NR/BR Lastiklerinin Aşınma Kaybı.....	69
4.3.8. NR/BR Lastiklerinin Ozon Dayanımı	70
4.4. Karbon Siyahının Türünün NR/BR Lastiklerinin Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Etkisi	71
4.4.1. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Hamurunun Reolojik Özellikleri Üzerindeki Etkisi	71

4.4.2. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Hamurunun Vulkanizasyon Kinetiği Üzerindeki Etkisi	74
4.4.3. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertlik Özellikleri Üzerindeki Etkisi	81
4.4.4. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Isıl Yaşlanma Öncesi Ve Sonrası Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi	82
4.4.5. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Yırtılma Direnci Üzerindeki Etkisi	86
4.4.6. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Kalıcı Deformasyon Üzerindeki Etkisi	86
4.4.7. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Aşınma Kaybı Üzerindeki Etkisi	87
4.4.8. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Ozon Dayanımı Üzerindeki Etkisi	88
4.5. NRBR Lastiklerinin Ozon Direncinin Arttırılması Amacıyla Yapılan Çalışmalar.....	88
4.5.1. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Hamurlarının Reolojik Özellikleri	88
4.5.2. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Ozon Dayanımı.	90
4.5.3. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertlik Özellikleri.	91
4.5.4. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri.....	91
4.5.5. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Yırtılma Direnci.	94
4.5.6. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Kalıcı Deformasyonu.	95
4.5.7. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Aşınma Kaybı Sonuçları.	95
4.6. Tez Kapsamında Geliştirilen NR/BR Silecek Lastiklerinin ve Yerli Üretim Silecek Lastiklerinin Karşılaştırılması.....	96
4.7. Prototip Silecek Lastiklerinin Hazırlanması	98
5. SONUÇLAR	100

ÇİZELGELER

Sayfa

Çizelge 2.1. Kullanılan katalizöre göre polibütadien'in yapısı.....	7
Çizelge 2.2. Lastik sanayinde en çok kullanılan fırın siyahları.....	11
Çizelge 2.3. Lastik sanayinde en çok kullanılan koruyucular [8].....	15
Çizelge 2.4. Lastik sanayinde en çok kullanılan hızlandırıcılar.....	17
Çizelge 3.1. NR esaslı temel hamur bileşimleri.	35
Çizelge 3.2. NR/BR hamur bileşimleri.	36
Çizelge 3.3. Farklı karbon siyahı türleriyle (N330,N660,N990) hazırlanan NRBR20 hamur bileşimleri.	36
Çizelge 3.4. Farklı koruyucu tür ve miktarları ile hazırlanan NRBR20(N330) hamur bileşimleri.	37
Çizelge 4.1. Renault firması tarafından silecek lastikleri için belirlenen özellikler ve sayısal değerleri.	38
Çizelge 4.2. Mevcut silecek lastiklerinin ısıl yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.	39
Çizelge 4.3. Mevcut silecek lastiklerinin ısıl yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.	40
Çizelge 4.4. Mevcut silecek lastiklerinin ısıl yaşlanma sonrası mekanik özelliklerindeki % değişim.	40
Çizelge 4.5. Farklı oranlarda N330 karbon siyahı ile hazırlanan temel NR hamurlarının sertlik sonuçları.	41
Çizelge 4.6. NR hamurun reolojik özellikleri.	43
Çizelge 4.7. NR hamurunun 1. derece modeline göre farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri.....	45
Çizelge 4.8. NR hamurunun 160-180 °C aralığında n'inci derece modeline göre hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi.....	46
Çizelge 4.9. Temel NR lastiklerinin ısıl yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlikleri.	47
Çizelge 4.10. Temel NR lastiklerinin, ısıl yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.	48
Çizelge 4.11. Temel NR lastiklerinin kalıcı deformasyon değerleri.....	49

Çizelge 4.12. Temel NR lastiklerinin özelliklerinin yerli üretim lastiklerin özellikleri ile karşılaştırılması.	51
Çizelge 4.13. NR/ BR ile hamurlarının reolojik özellikleri.....	54
Çizelge 4.14. NR/BR hamurlarının 160-180 °C aralığında birinci derece kinetik modele göre hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi değerleri.	58
Çizelge 4.15. NR/BR hamurlarının 160-180 °C aralığında n'inci derece kinetik modele göre elde edilen hız sabitleri, tepkime mertebesi ve aktivasyon enerjisi değerleri.	61
Çizelge 4.16. NR/BR hamurlarının ısı yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.	63
Çizelge 4.17. NR/BR lastiklerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.....	66
Çizelge 4.18. NR/BR lastiklerinin ısı yaşlandırma sonrası mekanik özelliklerinin % değişimi.	67
Çizelge 4.19. NR ve NR/BR lastiklerinin yırtılma direnci.	68
Çizelge 4.20. NR/BR lastiklerinin kalıcı deformasyon değerleri.....	69
Çizelge 4.21. NR/BR lastiklerinde aşınma kaybı değerleri.	69
Çizelge 4.22. NR/BR lastiklerinin ozon dayanımı.	70
Çizelge 4.23. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 hamurlarının reolojik özellikleri.	73
Çizelge 4.24. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 hamurlarının 160-180 °C aralığında 1. derece kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri.....	77
Çizelge 4.25. Farklı miktarlarda BR ile hazırlanan hamurlarının 160-180 °C aralığında n'inci derece modele göre hız sabitleri, tepkime mertebesi ve aktivasyon enerjisi değerleri.	80
Çizelge 4.26. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.....	81
Çizelge 4.27. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.....	84
Çizelge 4.28. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerindeki % değişim.	85
Çizelge 4.29. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin yırtılma dayanımları.....	86

Çizelge 4.30. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin kalıcı deformasyon testi sonuçları.	86
Çizelge 4.31. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin aşınma kaybı test sonuçları.....	87
Çizelge 4.32. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ozon dayanımları.	88
Çizelge 4.33. Farklı ozon koruyucular kullanarak hazırlanan NR/BR hamurunun reolojik özellikleri.	90
Çizelge 4.34. Farklı anti ozonantlar ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ozon dayanımları.	90
Çizelge 4.35. Farklı anti ozonantlar ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin sertlikleri	91
Çizelge 4.36. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.	93
Çizelge 4.37. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerindeki % değişim.	94
Çizelge 4.38. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin yırtılma dayanımları.....	94
Çizelge 4.39. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin kalıcı deformasyon testi sonuçları.	95
Çizelge 4.40 Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin aşınma kaybı testi sonuçları.	95
Çizelge 4.41 NRBR lastiklerinin özelliklerinin yerli üretim lastiklerin özellikleri ile karşılaştırılması.	97

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Fluence model otomobillerde kullanılan silecek bıçak tipleri.....	3
Şekil 2.2. Doğal kauçuğun yapısı.	6
Şekil 2.3. 1,3-bütadien.....	7
Şekil 2.4. Bütadienin polimerizasyonu sonucu oluşabilecek yapılar.	7
Şekil 2.5. Karbon siyahının yapısı.	10
Şekil 2.6. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki görevi.	16
Şekil 2.7. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.	18
Şekil 2.8. Kauçuk hamurunun hazırlanmasında kullanılan mil tipi açık karıştırıcı. 19	
Şekil 2.9. İç karıştırıcı (Internal mixer).	20
Şekil 2.10. Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen fiziksel özellikler [8].	21
Şekil 2.11. Kükürt yapılarının şematik gösterimi.	21
Şekil 2.12. Çeşitli çapraz bağlanma türleri.....	22
Şekil 2.13. Örnek reometre eğrisi.	23
Şekil 3.1. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi.	27
Şekil 3.2. Vulkanizasyon Eğrisi [34].....	27
Şekil 3.3. Kalıcı deformasyon düzeneği.	28
Şekil 3.4. Sertlik ölçer (Shore A tipi).	29
Şekil 3.5. Zwick Z010 Universal test cihazı.	30
Şekil 3.6. Çekme testi numunesi [38].	30
Şekil 3.7. Isıl yaşlanma testlerinin yapıldığı etüv.	31
Şekil 3.8. Aşınma cihazı.	32
Şekil 3.9. Yırtılma testi numunesi.	32
Şekil 3.10. Ozon testi sonunda gözlenen çatlakların derecelendirilmesi.	33
Şekil 3.11. Met-Gür Marka iç karıştırıcı.	33

Şekil 3.12. Laboratuvar presi.....	34
Şekil 4.1. NR hamurunun farklı sıcaklıklarda elde edilen reometre eğrileri.	42
Şekil 4.2. NR hamurunun farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.	44
Şekil 4.3. NR hamurunun $\alpha = 0,25-0,45$ bölgesinde $\ln\alpha$ - zaman grafikleri.....	44
Şekil 4.4. NR hamurunun birinci derece kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrisi.	45
Şekil 4.5. NR hamurunun n'inci kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrisi.....	47
Şekil 4.6. NRBR10 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.	52
Şekil 4.7. NRBR20 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.	52
Şekil 4.8. NRBR30 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.	53
Şekil 4.9. NRBR40 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.	53
Şekil 4.10. a) NRBR10, b) NRBR20, c) NRBR30 ve d) NRBR40 hamurlarının dönüşüm- zaman eğrileri.....	55
Şekil 4.11. a) NRBR10, b) NRBR20, c) NRBR30 ve d) NRBR40 hamurlarının $\alpha = 0,25-0,45$ bölgesindeki $\ln\alpha$ - zaman grafikleri.....	56
Şekil 4.12. a) NRBR10, b) NRBR20, c) NRBR30 ve d) NRBR40 hamurlarının birinci derece kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri.	57
Şekil 4.13. NR/BR hamurların birinci derecevulkanizasyon kinetiği modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin BR oranı ile değişimi.	58
Şekil 4.14. NR/BR hamurların n'inci kinetik modeline göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri.	60
Şekil 4.15. NR/BR hamurlarının n'inci derece vulkanizasyon kinetiği modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin BR oranı ile değişimi.....	62
Şekil 4.16. 70 °C'de ısıl yaşlanmış NR/BR lastiklerinde elastik modül değerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.	64
Şekil 4.17. 70 °C'de ısıl yaşlanmış NR/BR lastiklerinin kopma dayanımı değerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.	64
Şekil 4.18. 70 °C'de ısıl yaşlanmış NR/BR lastiklerinin kopmadaki % uzama değerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.....	65

Şekil 4.19. NR/BR lastiklerinin sertliğinin BR miktarı ile değişimi.	70
Şekil 4.20. N330 kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurunun vulkanizasyon eğrisi.....	72
Şekil 4.21. N660 kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurunun vulkanizasyon eğrisi.....	72
Şekil 4.22. N990 kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurunun vulkanizasyon eğrisi.....	73
Şekil 4.23. a) N330 b) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.	74
Şekil 4.24. a) N330 b) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının, $\alpha = 0,25-0,45$ bölgesinde, $\ln\alpha$ - zaman grafikleri.	75
Şekil 4.25. a) N330 b) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının, birinci derece kinetik modeline göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri.....	76
Şekil 4.26. birinci derece vulkanizasyon kinetiği modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisinin karbon siyahı türüne göre değişimi.....	78
Şekil 4.27. a) N330) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının, n'inci kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri.....	79
Şekil 4.28. Farklı karbon siyahı türlerinin, n'inci derece vulkanizasyon kinetiği modeline göre aktivasyon enerjisi üzerine etkisi.	81
Şekil 4.29. NRBR20 karışımında farklı karbon siyahı türlerinin, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılarak yaşlandırılması sonucunda elde edilen elastik modül değeri üzerine etkisi.	82
Şekil 4.30. NRBR20 karışımında farklı karbon siyahı türlerinin, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılarak yaşlandırılması sonucunda elde edilen kopma dayanımı değeri üzerine etkisi.	83
Şekil 4.31. NRBR20 karışımında farklı karbon siyahı türlerinin, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılarak yaşlandırılması sonucunda elde edilen kopmadaki uzama değeri üzerine etkisi.	83
Şekil 4.32 NRBR20 lastiklerinde farklı karbon siyahı türünün aşınma kaybı üzerine etkisi.....	87
Şekil 4.33. Farklı ozon koruyucu kullanarak hazırlanan NR/BR hamurunun vulkanizasyon eğrileri.....	89

Şekil 4.34. Farklı ozon koruyucuların, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılarak yaşlandırılması sonucunda elde edilen elastik modül değeri üzerine etkisi...	92
Şekil 4.35. Farklı ozon koruyucuların, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılarak yaşlandırılması sonucunda elde edilen kopma dayanımı değerleri üzerine etkisi.....	92
Şekil 4.36. Farklı ozon koruyucuların, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılarak yaşlandırılması sonucunda elde edilen kopmada uzama (%) değeri üzerine etkisi.....	93
Şekil 4.37. NRBR20-4 hamuru kullanılarak üretilen prototip silecek lastiklerin lastik kısmı.....	99
Şekil 4.38. NRBR20-4 hamuru kullanılarak üretilen prototip sileceklerin silecek koluna monte edilmiş hali.....	99

KISALTMALAR

NR:	Doğal Kauçuk (Natural Rubber)
BR:	Bütadien Kauçuk (Butadiene Rubber)
CB:	Karbon Siyahı (Carbon Black)
MDR:	Moving Die Rheometer (Hareketli Kalıp Reometresi)
TGA:	Termogravimetrik Analiz
MPa:	Mega Pascal
DNPD:	N,N'-Di- β -naftil-p-fenilendiamin
DTPD:	N,N'-Ditolil-p-fenilendiamin
77PD:	N,N'-Bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamin
DOPD:	N,N'-Bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamin
IPPD:	N-Izopropil-N'-fenil-p-fenilendiamin
6PPD:	N-(1,3-Dimetilbütil) - N'-fenil-p-fenilendiamin
ETMQ:	6-Etoksi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin
PBN:	Fenil- β -naftilamin
ODPA:	Octylated difenilamin
TMQ:	2,2,4-Trimetil-1,2-dihidrokinolin, polimerleřtirilmiř
SPH:	Stirenlenmiř fenol
BD:	Benzofüran türevi
BHT:	2,6-Di-tert. Butil-p-kresol
MBI:	2-Merkaptobenzimidazol
α :	Çapraz bağlanma derecesi
ZnO:	Çinko oksid
PVI:	Ön vulkanizasyon geciktirici
t_{s2} :	Ön vulkanizasyon (scorch) zamanı (dak.)

M_L :	Minimum tork (Nm veya lb _f in'tir.)
M_H :	Maksimum tork (Nm veya lb _f in)
t_{90} :	Maksimum tork değerinin %90'ına ulaştığı zaman (dak.)
Rh:	Vulkanizasyon indeksi
phr:	Yüz kısım kauçuk başına (Part per hundred rubber)
pphm:	Yüz milyonda bir (Parts per hunderd million)

1. GİRİŞ

Mary Anderson 1902 yılında New York'a bir yolculuğu sırasında camların üzerinde biriken sulardan ve kardan kurtulmak amacıyla bir cam silme aleti geliştirmeye karar vermiş, ilk birkaç tasarım denemesinden sonra kabın içerisinden yönetilen, temel olarak el kuvveti ile camı temizleyen lastik başlı bir cihazın patentini almıştır. 1903 yılında yerel bir işletmeye patenti satması ile cihazın seri üretimi başlamış, 1916 yılında tüm Amerikan araçlarında standart bir özellik haline gelmiştir.

Elektrik ile çalışan silecek, 1921 yılında Fred ve William Folbert tarafından üretilmeye başlanmıştır. Daha sonrasında 1960'lı yıllarda üzerindeki lastik kısımları değiştirilebilir modeller kullanılmaya başlanmıştır [1].

Günümüzde cam sileceklerinde kullanılan silecek lastikleri genellikle doğal veya sentetik poliizopren, polibütadien, etilen-propilen-dien kauçuğu, kloropren(neopren) veya bunların karışımlarından üretilmektedir. Bir kauçuk malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ve çevre şartlarına karşı dayanımları malzemenin yapımında kullanılan kauçuk malzemenin yanı sıra bu malzemenin hazırlanması sırasında kullanılan karbon siyahı, parafinik veya aromatik yağlar, çapraz bağlayıcı, hızlandırıcı ve kararlı kılıcı maddelerin tipine ve oranına bağlı olarak değişim gösterir.

Silecek malzemesinin ömrü kullanım şartlarına, çevresel faktörlere, silecek kolunun tasarımına ve malzeme özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Silecek lastiği üzerinde zamanla; grafitin azalması, üzerine yabancı maddelerin toplanması, renk bozulması, deformasyon sonucu ayrılma ve yarıma gibi problemler görülmektedir. Çevresel olarak da değişik sıcaklıklarda kauçuk malzemenin farklı özellik göstermesi, aşırı sıcak, aşırı soğuk ve tozlu havalarda malzemenin fiziksel özelliklerinde değişimlere sebep olmaktadır. Malzemenin sertleşmesi, burulma açısının atak açısına etkisi, atak açısı dağılımı ve değişkenliği silecek sisteminde ses problemlerini ortaya çıkarmaktadır. Sileceklerde yaşlanma sonunda ortaya çıkan bu kaçınılmaz sonucun en aza indirilmesi, daha uzun kullanım süresine ve performansa sahip silecek malzemelerinin hazırlanması konusunda 1970'li yıllardan beri bir çok araştırma yapılmıştır ve araştırmalar halen devam etmektedir [2-4].

Türkiye’de OYAK-Renault tarafından üretilen Fluence model otomobilde tamamen yerli üretim ürünü olan silecek lastikleri kullanılmaktadır. Bu araç için müşterilerden gelen şikayetlerin başında silecek lastiğinin çok kısa sürede yıpranması ve camın silme kapasitesinin azalması sonucunda sık değiştirilme zorunluluğunun ortaya çıkmasıdır. Silecek lastiğinin kısa sürede yıpranması, kullanılan lastik malzemesinin veya sileceğin hazırlanması sırasında kullanılan katkı maddelerinin doğru seçilememesinden kaynaklanabilir.

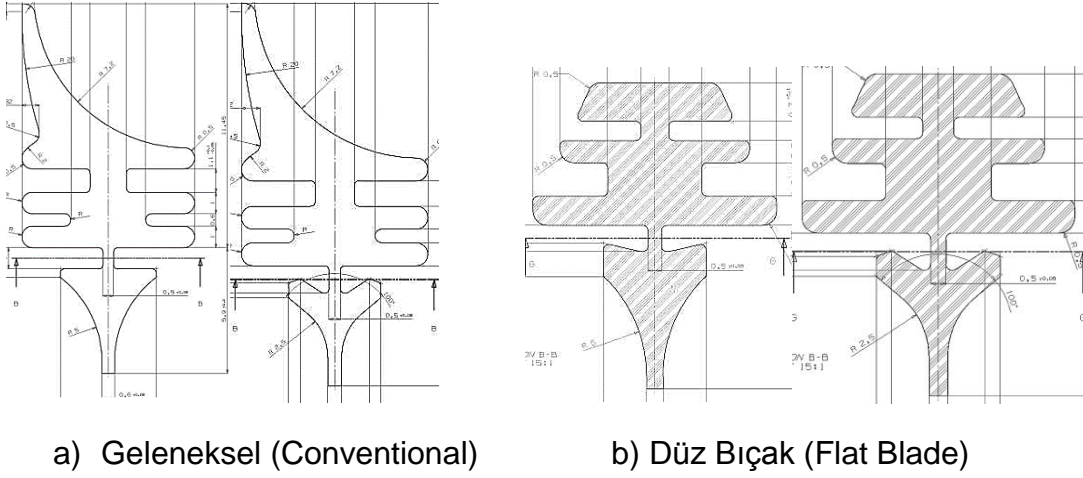
Bilim Teknoloji ve Sanayi Bakanlığı tarafından SAN-TEZ projesi kapsamında desteklenen bu tezde OYAK-Renault firmasının Fluence model araçlarında kullandığı silecek lastiklerinde gözlediği problemlerin aşılmasına ve mevcut silecek lastiklerinden daha üstün özelliklerde malzemelerin hazırlanması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİ

2.1. Cam Sileceği

Cam temizleme sistemi, güvenlik ve konfor için otomobilin çok önemli bir malzemesidir. Bir silecek sistemi silecek motoru, krank, silecek kolları ve silecek lastiğinden oluşmaktadır. Bu sistemin temizleme kalitesini etkileyen en önemli parçası, silecek lastiğidir. Silecek lastiği kir temizleme, su ve kar temizleme, yüksek ve düşük sıcaklıkta çalışma, cam temizleme kimyasallarına ve ozona karşı direnç gereksinimlerini karşılamalıdır.

Silecek bıçakları değişik kesitlerde üretilirler. Her üreticinin kendi bıçak geometrisi vardır. Bıçak geometrisinin teknolojik olarak istenilen seviyeye ulaşmasına rağmen farklı modeller üretilmeye devam etmektedir. OYAK-Renault firması tarafından üretilen Fluence model otomobillerde Geleneksel (Conventional) ve Düz Bıçak (Flat Blade) tipleri kullanılmaktadır (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Fluence model otomobillerde kullanılan silecek bıçak tipleri.

Silecek lastiğinin farklı sıcaklıklarda silme kalitesinin yüksek olması için ana maddesi olan kauçuğun özellikleri önem taşımaktadır. Düşük sıcaklıklarda, lastiğin sertleşmesinden dolayı iyi bir silme kalitesi elde etmek zordur. Bu çalışmada doğal kauçuk ile bütadien kauçuğunu kullanarak düşük sıcaklıklarda sertleşme sorununun olmayacağı yeni silecek lastiklerinin hazırlanması amaçlanmıştır.

2.2. Lastik Hamuru

Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal olarak ayarlanmış kauçuk ve diğer hammaddeler topluluğu “Reçete” veya “Formül” olarak isimlendirilir [5]. İstenilen özelliklere ve kullanılan kauçuğun tipine bağlı olarak reçeteler değişmektedir. Lastik hamurunu oluşturan temel bileşenler aşağıda verilmiştir [5]:

- Kauçuk
- Dolgu maddeleri
- İşleme kolaylaştırıcıları
- Vulkanizasyon maddeleri
- Hızlandırıcılar
- Aktifleyiciler
- Geciktiriciler
- Yaşlanmayı önleyiciler ve koruyucular
- Yumuşatıcılar
- Şişiriciler
- Renklendiriciler
- Özel amaçlı maddeler

Lastik reçeteleri 100 kısım kauçuk miktarına (Part per hundred rubber) göre tasarlanır. Diğer hammaddelerin miktarı phr olarak hesaplanır [6].

2.3. Kauçuk

Kauçuklar çapraz bağlanmamış, ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir. Elastomerler grubunda yer alırlar. Elastomer genel olarak diğer malzemeler ile karşılaştırıldığında, düşük Young modülü ve yüksek akma gerilimine sahip olan, günümüzde geniş kullanım potansiyeli bulmuş malzemelerdir. Oda sıcaklığında ilk başlangıç boyunun en az iki misline uzatılabilen ve bu uzamayı sağlayan kuvvet ortadan kaldırıldığında hemen hemen ilk haline dönebilen polimerik malzemeler elastomer olarak tanımlanır [7]. Kauçuklar, aynı zamanda lastiklerin esas ham maddeleridir. Vulkanize olan kauçuğa lastik denir. Lastik, kauçuğa göre daha esnek bir üründür. Daha fazla uzar, kolay kopmaz ve mekanik dayanımı daha yüksektir. Kauçuklar araç lastiği, otomotiv yan sanayi, yapı sektörü, tekstil sektörlerinde yaygın uygulama alanları bulmuştur [8].

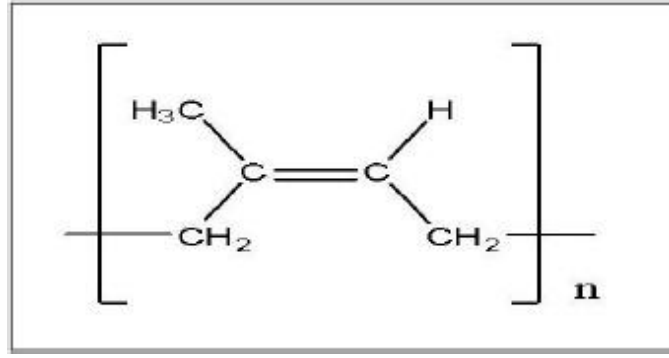
2.3.1. Kauçuğun Tarihçesi

Avrupalılar ilk defa kauçuk ile Christopher Columbus'un Amerika'ya,1493-1496 yılları arasındaki, ikinci seyahati esnasında karşılaşmışlardır. 19.yy.'da, üç önemli olay doğal kauçuğun tarihini değiştirmiş ve kauçuk endüstrisinin gelişim sürecinin temellerini atmıştır. 1820 yılında İngiliz Thomas Hancock' mastikasyon keşfiyle, kauçuğun yumuşatılması ile dolgu maddelerini bünyesine kolaylıkla alması ve modellenmesi gerçekleşmiştir. 1823' de Mackintosh su geçirmez giysiler yapmak için bazı yöntemler kullanmıştır. Fakat tüm bu gelişmelere rağmen kauçuk, güneş ışığında yumuşaması ve soğukta sertleşmesi nedeniyle yaygın biçimde kullanılamamıştır. Bu sorun, Charles Goodyear 'ın 1839'da vulkanizasyonu keşfi ile ortadan kalkmıştır. Goodyear, kauçuğun kükürtle çapraz bağlanabileceğini keşfettikten [9] sonra pek çok endüstriyel ürün için uygun özelliklere sahip bir malzeme elde etmiştir. Sentetik kauçukların esas gelişimi 1930'lu yıllarda olmuştur. 2.Dünya Savaşı'nda, Japonya'nın Güney Doğu Asya'yı işgal etmesi, doğal kauçuk temininde zorluklarla karşılaşan Almanya, Amerika ve müttefiklerini sentetik kauçuk araştırmalarına zorlamıştır. 1948'de Bütadien ve Stiren +5, -10 ve hatta daha düşük sıcaklıklarda kopolimerleştirilebilmiştir [10,11].

2.3.2. Doğal Kauçuk

Doğada bulunan bazı bitkilerin sütlü özütüne lateks denir. Lateks üreten ağaçlar, çoğunlukla tropik iklimlerde bulunurlar. Başlıca ağaç türleri Ficuselastica, Funtumia, de Castilloa ve Hevea Brasiliensis dir. Hevea Brasiliensis diğer türlere göre daha fazla lateks miktarına sahiptir. Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının lateksinden elde edilmektedir. Lateksi kurutarak veya topaklaştırma işleminden sonra doğal kauçuk elde edilir. Malezya, ardından Endonezya ve Tayland kauçuğun en büyük üreticisidirler. TSR (Technically Specified Rubber) sınıflandırmasına göre SMR(Standard Malaysian Rubber), SIR (Standard Indonesian Rubber), değişik ülkelerde üretilen doğal kauçuklardır [8].

Faraday 1829'da doğal kauçuğun ampirik formülünün C_5H_8 olduğunu açıklamıştır. Molekül yapısı % 99 cis-1,4-poliizoprendir Şekil 2.2' de verilmiştir [6].



Şekil 2.2. Doğal kauçuğun yapısı.

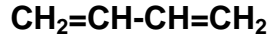
Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200000-400000 g/mol arasındadır. Bu molekül ağırlığı polimer zincirleri içinde yaklaşık 3000-5000 izopren birimi olduğunu gösterir. Doğal kauçukta her birim izopren bir çift bağa sahiptir. Çift bağlar doğal kauçuğun kükürt ile çapraz bağlamasını sağlar, ancak aynı zamanda ozon ve oksijene karşı dirençsiz olmasına yol açarlar. Doğal kauçuk; kükürt, kükürt verici sistemler, peroksitler, izosiyanatlar gibi çeşitli sistemlerle vulkanize edilebilirler. Kullanma sıcaklık aralığı -60°C ile 90°C'dir. Doğal kauçuğun camı geçiş sıcaklığının (T_g) -70°C civarında olduğundan düşük sıcaklıklardaki performansı yüksektir [6]. Doğal kauçuk yüksek derecede kristallenme göstermektedir. Bu özellik ona yüksek elastiklik özelliği, yüksek çekme dayanımı, yüksek yırtılma dayanımı, iyi dinamik özellikler, düşük kalıcı deformasyon gibi birçok üstün özellik katmaktadır. Doğal kauçuğun ısı, ozon, yağlar ve hidrokarbonlara dayanımı düşüktür. Ancak polar sıvılara karşı dayanıklıdır. Vulkanizasyon sistem seçimi ve koruyucular ile iyileştirilebilir.

2.3.3. Sentetik Kauçuklar

Birinci Dünya Savaşı'nda, Almanya gerekli kauçuk ihtiyacını karşılayamadığından endüstriyel ölçekte sentetik kauçuk üretimine başlamıştır. Sentetik kauçukların üretimi, İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra da sürmüştür. Özel uygulamalar için gerekli özellikleri taşıyan yeni kauçuklar geliştirilmiştir. Günümüze kadar bütadien kauçuk (BR), stiren-bütadien kauçuk (SBR), kloropren kauçuk (CR), akrilonitril bütadien kauçuk (NBR), etilen-propilen-dien kauçuğu (EPDM) vb. bir çok sentetik kauçuk üretilmiştir [12]. Tez kapsamında kullanılacak kauçuklardan biri olan BR'nin özellikleri aşağıda verilmiştir.

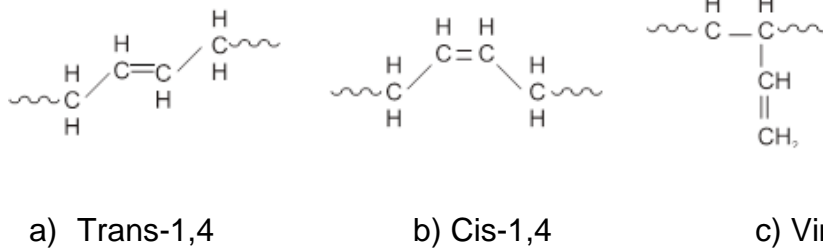
Bütadien kauçuklar (BR)

Bütadien kauçuk üretimine 1930'lu yıllarda ve emülsiyon polimerizasyonu yöntemi ile başlanmıştır. Endüstriyel ölçekte ise ancak Ziegler–Natta katalizörlerinin bulunmasından sonra üretilmiştir. Bütadien kauçuklar 1,3-bütadien monomerinden çözelti polimerizasyonu ile üretilirler (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. 1,3-bütadien.

Bütadienin polimerleşmesi sonucunda üç yapı oluşur (Şekil 2.4.). Her yapı kendine has özellikler taşımaktadır.



Şekil 2.4. Bütadienin polimerizasyonu sonucu oluşabilecek yapılar.

Çözelti polimerizasyonu ile üretiminde kullanılan katalizör polibütadien ürünün türünü belirler. Katalizör tipine bağlı, ağırlıklı olarak hangi polibütadien türünün elde edileceği Çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Kullanılan katalizöre göre polibütadien'in yapısı.

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

Ticari bütadienlerin molekül ağırlığı 250000-300000 g/mol arasındadır. Kopma dayanımı oldukça düşüktür. Bu nedenle başta NR olmak üzere SBR ile birlikte kullanılmaktadır. Vulkanizasyonu esas olarak kükürt ile yapılır. NR'a göre daha az kükürde ihtiyaç vardır. Camsı geçiş sıcaklığı düşük olduğu için düşük sıcaklıklarda iyi performans gösterir. Aşınma ve çatlama dayanımı çok yüksektir. Dinamik ısı oluşumu NR'dan az olduğundan NR ve SBR ile birlikte kullanılması avantaj sağlamaktadır. Bütadien kauçuğun işlenmesi zor olduğu için NR ve SBR ile karışım halinde hazırlanır [13]. Bütadien kauçuğun yapısında cis oranı arttıkça mekanik özellikleri iyileşir. Yüksek aşınma dayanımı ve düşük dinamik ısı oluşumu özelliğinden dolayı kullanım alanının % 90'ı araç lastiği imalatındadır [12,13] .

2.4. Kimyasal Yumuşatıcılar

Yumuşama esnasında serbest radikallerin geri dönüşümünü engellemek ve ezilme süresini kısaltmak için kimyasal yumuşatıcı denen kimyasallar kullanılır. kimyasal yumuşatıcılar oksidasyon hızının artırılmasını sağlar. kimyasal yumuşatıcıyla yapılan yumuşatma yöntemine peptizasyon denir. Örnek olarak fenil hidrazin tuzları, aromatik merkaptanlar, difenil disülfid ve alkil aril sülfonatlar verilebilir.

2.5. Dolgu Maddeleri

Son ürün maliyetini azaltmak ya da polimerin teknik özelliklerini geliştirmek için ilave edilen katı halde maddelerine dolgu maddesi denir (ASTM D 176). Dolgu maddeleri lastik sanayinde genel olarak üç başlıkta incelenirler:

- Güçlendirici
- Kısmen güçlendirici
- Güçlendirici etkisi olmayan

Güçlendirici dolgu maddeleri mekanik özellikleri, yırtılma ve aşınma dirençlerini arttırmaları, güçlendirici olmayanlar ise ürün fiyatını azaltmak için kullanılırlar. Dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikleri:

Özgül ağırlık

Elde edilen kauçuk malzemenin son ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir.

Tane büyüklüğü ve yüzey alanı

Tane büyüklüğü ne kadar küçük ise yüzey alanı da aynı ölçüde büyüyeceğinden, güçlendirme etkisi daha yüksek olur. 1-100 nm arası büyüklüğünde olan dolgu maddelerinin güçlendirme etkileri vardır.

Yapı özellikleri

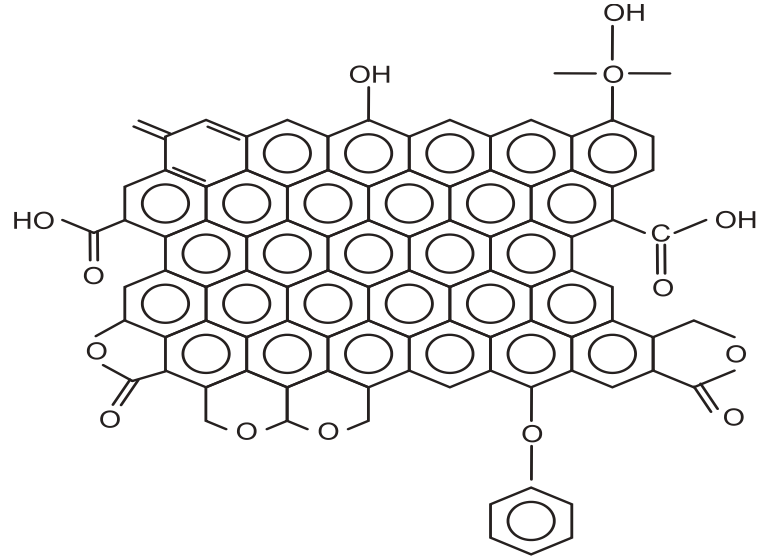
Dolgu maddelerini oluşturan taneciklerin birbirlerine eklenerek uzun zincirler halinde üç boyutlu kümeler oluşturması sonucunda dolgu maddesi bir yapı kazanmaktadır. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinde, taneciklerin küresel şekillerini kaybederek deforme olmasıyla ve yeni kümeler meydana getirmesi ile oluşmaktadır. Deformasyon ve küme oluşumu ne kadar fazla ise yapı da o kadar fazla olmaktadır.

2.5.1. Karbon Siyahları

Karbon siyahı yarı grafit yapıda, kauçuklarla karıştırıldığında kauçuğun kopma dayanımı, modül, aşınma dayanımı ve yırtılma dayanımını arttıran amorf bir karbondur [14].

Karbon siyahlarının kuvvetlendirici dolgu maddesi olarak keşfi, 1904 yılında İngiltere’de S.C.Mote tarafından gerçekleştirilmiştir. 1910 yılında lastik üretiminde çinko oksit yerine kullanılmıştır. Günümüzde üretilen karbon siyahın % 70’i araç lastiği sanayinde tüketilmektedir, % 20’si diğer lastik ürünler için kullanılır ve % 10’u ise kauçuk olmayan çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır. Karbon siyahı gaz ve sıvı haldeki hidrokarbonların eksik yanmasıyla elde edilen çok ince tanecikli maddedir. Bu taneciklerin çapı 1-100 nm arasındadır. Kauçuğu güçlendirmesi için kullanılacak karbon siyahının tanecik büyüklüğü ve dağılımının bilinmesi gerekmektedir. Karbon siyahlarında tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenmesi kolaylaşır. Kauçuk hamurunun fiziksel özelliklerini arttırmak için tane boyutu küçük olan karbon siyahı kullanılır [15].

Karbon siyahı taneleri, birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak, üzüm salkımı gibi yığınlar oluştururlar. Karbon siyahının muhtemel yapısı Şekil 2.5’de gösterilmiştir [16].



Şekil 2.5. Karbon siyahının yapısı.

Karbon siyahları, üretim şekillerine göre de aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar:

- Fırın siyahları (F)
- Kanal siyahları (C)
- Termal siyahlar (T)
- Lampblack
- Asetilen (decomposition)

Yeni karbon siyahı tipleri gelişmesi için çalışmalara devam edilmektedir [17-21]. Yaygın ve önemli karbon siyahı türleri fırın siyahlarıdır. Hidrokarbonların eksik oksijen ortamında 1200-1600 °C'de kısmi yakılması ile elde edilir.

Önceleri karbon siyahları kullanım alanlarına göre tanımlanırdı. HAF(high abrasion furnace), SAF(Super Abrasion Furnace), vs. Ancak günümüzde belirsizliklerin azalması için ASTM D – 1765 [22] standardına göre tanımlanmıştır. Standarda uygun kodlama 4 haneden oluşur. İlk hanede S , N ve F harfi bulunur. S(slow) harfi vulkanizasyon hızını yavaşlatan asidik kanal siyahını, N(neutral) harfi vulkanizasyon hızında etkisi olmayan bazik siyahları ve F(fast), vulkanizasyon hızını arttıran siyahları gösterir. 2. hane tane büyüklüğü ile ilgilidir. Rakam büyüdükçe, tanecik çapı büyür. 3. hane karbon siyahının yapısı ile ilgilidir. 4. hane aynı gruptaki karbon siyahının ikincil bir özelliği olduğu halinde, bu özelliği

belirtmede kullanılır. Lastik sanayinde en çok kullanılan fırın siyahları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir [15,23,24].

Çizelge 2.2. Lastik sanayinde en çok kullanılan fırın siyahları.

ASTM Sınıfı	İsmi	Özelliği	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Yüzey Alanı (m²/g)
N110	SAF	Super Abrasion Furnace (Üstün Aşınma)	11-19	121-150
N220	ISAF	Intermediate Super Abrasion Furnace (Orta Üstün Aşınma)	20-25	100-120
N234	ISAF	Intermediate Super Abrasion Furnace (Orta Üstün Aşınma)	20-25	100-120
N330	HAF	High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma)	26-30	70-99
N440	FF	Fine Furnace (İnce Fırın Siyahı)	31-39	50-69
N539	FEF	Fast Extrusion Furnace (Hızlı ekstrüzyon) Siyahı	40-48	40-49
N550	FEF	Fast Extrusion Furnace (Hızlı ekstrüzyon)Siyahı	40-48	40-49
N660	GPF	General Purpose Furnace (Genel amaçlı)Siyahlar	49-60	33-39
N762	SRF	Semi-reinforcing Furnace (Yarı kuvvetlendirici) siyahlar	61-100	21-32
N990	MT	Semi-reinforcing Furnace (Yarı kuvvetlendirici) siyahlar	250-350	<10

2.5.2. Karbon Siyahı Dışındaki Dolgu Maddeleri

Siyah renk dışında üretilmesi istenen lastik parçaların üretiminde kullanılırlar. Mineral dolgu maddeleri olarak isimlendirilirler ve genellikle karışım maliyetini düşürme özelliğine sahiptirler.

Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri 3 temel grupta incelenmektedir:

- Güçlendirici etkisi olan
- Kısmen güçlendirici etkisi olan
- Güçlendirici etkisi olmayan

Güçlendirici etkisi olan karbon siyahı dışındaki maddelere örnek olarak silikalar verilebilir. Cam eritme fırınlarında yüksek sıcaklıkta eritilen silis, önce katı sodyum silikata, daha sonra su ile çözülerek sıvı sodyum silikata dönüştürülür. Sodyum silikat, sülfürik asitle tepkimeye girerek, amorf silikayı oluşturur. Ortamdan süzülerek ayrılan silika kurutma ve öğütme işlemlerinden geçirilir. Karbon siyahlarından sonra en çok kullanılan lastik güçlendirme (takviye) malzemesidir. Düşük ısıl genleşme ve iyi elektriksel yalıtıklık özelliği gösterirler. Elektrik alanında uygulamalarda epoksi reçine sistemleri için dolgu malzemesi olarak çok kullanılır. Silika, çok aşındırıcı bir dolgu malzemesidir ve proses esnasında kalıp yüzeyine zarar verebilir. Bundan dolayı silika dolgu malzemeli ürünlerin işlenmesi çok zordur.

Kısmen güçlendirici etkisi olanlara örnek olarak sodyum alüminyum silikat ve kaolin verilebilir. Karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri içerisinde en çok kullanılanı kaolindir. Kısmen sertlik, kopma dayanımı ve aşınma değerleri üzerinde etkisi vardır. Güçlendirici etkisi olmayan dolgu maddelerine örnek olarak kalsiyum karbonat (tebeşir) verilebilir. Kaolinden sonra en çok kullanılan dolgu maddesidir. Fiyatının ucuz olmasının nedeni ile karışımın fiyatını düşürmek amacıyla yüksek oranda katılabilmektedir.

2.6. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, düşük molekül ağırlıklı yağlar olup elastomerlerin makromolekülleri arasına nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece hareketliliği arttıran sıvılardır. Karıştırma enerjisini azaltır, işlemeyi kolaylaştırır, böylece enerji tasarrufu sağlanmış olur. Kimyasalların hamur içerisinde kolayca dağılımını sağlarlar.

Karıştırma sıcaklığını düşürür, böylece ön vulkanizasyon tehlikesini azaltır. Kauçuk sanayinde dolgu maddeleri ile birlikte, bir karışımın ana bileşenidir. Dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir. Yumuşatıcı kavramını, esas itibariyle, işlem kolaylaştırıcı yönüyle ele almak gerekmektedir. Yumuşatıcılardan ayrıca elastomerle uyuma, düşük uçuculuk, vulkanizasyon sistemi ile karışma yapmama, düşük ayrışma, yani yağ ve yakıt dayanımını arttırma, kirlilik yapmama ve zehirli olmama özellikleri istenir [25]. Yağların asidik yapıda olmaması gerekir, çünkü asitler vulkanizasyonu geciktirir. Yüksek miktarda yağ kullanımı, yüzey kasmalarına sebep olur. Yumuşatıcılar petrol türevli mineral yağlar, doğal yağlar ve sentetik yağlar olarak üçe ayrılırlar. ağır aromatik yağlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar içerdiğinden kanserojen olarak sınıflandırılmaktadır ve kullanımları yasaklanmıştır.

- **Petrol türevli mineral yağlar**

Ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyumu iyi olduğu için en çok kullanılan yağ grubudur. Rafine edilmiş mineral yağların üç temel sınıfı vardır; Parafinik yağlar, Naftenik yağlar, Aromatik yağlar.

- **Doğal Yağlar;**

Bitkisel ve hayvansal yağlar olmak üzere iki gruba ayrılır. Bitkisel olanlar fındık yağı gibi yağlar, hayvansal olanları ise don yağı gibi yağlardır.

- **Sentetik yağlar**

Sayıları fazla olmasına rağmen pahalı oldukları için daha az kullanılırlar. Mineral yağlar ile uyumlu olmayan NBR ve CR gibi polar kauçuklarda daha çok kullanılırlar. Mekanik özellikler üzerinde etkileri diğer yağlara göre daha fazladır.

2.7. Koruyucu Maddeler

Elastomerlerin zaman içerisinde özelliklerinin değişime uğramasına yaşlanma denir. Değişikler sertleşme, bozulma, yumuşama, yorulma, gibi bir çok şekilde görülebilir. Bu değişikliklerin en önemli nedeni elastomerlerdeki çift bağın varlığıdır. Çift bağlar oksijen, ozon, ve diğer aktif maddeler ile tepkimeleri sonucunda elastomerlerin özelliklerinde değişikliğe neden olurlar. Çizelge 2.3'de lastik sanayinde en çok kullanılan koruyucular verilmiştir [8]. Yaşlanmaya sebep olan dış faktörlerden olan oksidasyon, elastomer türüne göre oksijen molekülerinin zincir

bölünmesine neden olur ve yumuşama şeklinde kendini gösterir. Ayrıca çapraz bağlanma yaparsa elastomerin sertleşmesine neden olur [8]. Özellikle gerilme altındaki doymamış elastomerler ozona karşı çok hassastırlar, gerilme doğrultusunda dik yönde ozon çatlakları oluşur. Gerilme olmadığı zaman, bu çatlaklar oluşmaz. Sıcaklık ve nem ozon çatlaklarının oluşumunu hızlandırır. Isı, oksijenin etkisini artırır, ayrıca etkisi ile oksijensiz ortamda malzemenin özelliklerini değiştiren çeşitli tepkimeler meydana gelebilir. Çapraz bağların ısı olarak parçalanması veya moleküllerin kendi aralarında çapraz bağlanması gibi. Bir diğer etmen de yorgunluktur. Lastikler uzun bir süre için mekanik gerilmelere maruz kaldığında, örneğin, sık sık eğilmeye tabi olduklarında, yüzeylerinde çatlaklar oluşur. Bu çatlaklar gerilme yönüne dik büyürler. Çatlaklar ürünün tamamen kopmasına dek artarlar. Çatlaklar vulkanize NR'ta nispeten hızlı bir şekilde oluşurlar, ama yavaşça büyürler. SBR'da ise çatlaklar yavaşça oluşmaya başlar ve daha hızlı büyürler. Diğer taraftan unutulmamalıdır ki yüksek sıcaklık ve gerilme frekanslarında çatlak daha hızlı bir şekilde oluşur. Kauçuk türü yanısıra yüksek çapraz bağ yoğunluğu ve zengin kükürt içeren ara bağlantı yapısı yorulma ile oluşan çatlağa karşı dayanıklı olmasına neden olurlar. Bakır ve mangan gibi ağır metaller katalizör gibi davranır ve oksidasyon hızının artmasına neden olurlar [25]. Elastomerleri yukarıdaki yaşlanma faktörlerinden korumak için, karışımlarına koruyucu kimyasalar ilave edilir. Genellikle 100 birim kauçuğa karşı 3 phr koruyucu kullanılır. Koruyucular yapılarına göre, yukarıdaki faktörlerden biri veya bir kaç tanesine karşı koruma sağlayabilirler.

Koruyucular kimyasal yapılarına göre şöyle sınıflandırılabilirler:

Amin türevleri en önemli gruptur. Leke verme, renk bozma özelliğine sahip olmakla birlikte, çeşitli yaşlanma etkilerine karşı çok iyi sonuç verirler. Aminler ve amin türevleri, çok kuvvetli antioksidanlardır. Isı ve tekrarlanan gerilme etkenlerine karşı iyi sonuç vermelerine rağmen, anti-ozonant değildirler.

Fenol türevleri, amin türevlerine göre daha zayıf koruyuculardır. Özellikle ozona karşı hiçbir faydaları yoktur. Fakat leke verme özelliği olmadığından, açık renkli elastomerlerde kullanılırlar.

Çizelge 2.3. Lastik sanayinde en çok kullanılan koruyucular [8].

Koruyucu	Otoksidasyon	Isı	Yorulma	Ozon	Zehirli Metaller	Agregasyon Durumu
DNPD	1	1-2	6	6	1	KATI
DTPD	2	2-3	2	3	2	KATI
77PD	3-4	3-4	2	1	-	SIVI
DOPD	3-4	3-4	2	1	-	SIVI
IPPD	2	2-3	1	1-2	2	KATI
6PPD	2	2-3	1-2	2	2	KATI
ETMQ	2-3	3	2	3-4	-	SIVI
PAN	2	2-3	2-3	6	2-3	KATI
PBN	2	2-3	2-3	6	3-4	KATI
ODPA	2-3	2 ²	3-4	6	3	KATI
TMQ	2	1-2	4-5	5	3-4	KATI
SPH	3-4	3-4	4	6	-	SIVI
BD	3	3	3-4	6 ²	6	KATI
BHT	3-4	4-5	6	6	4-5	KATI
BPH	2-3	3	6	6	3	KATI

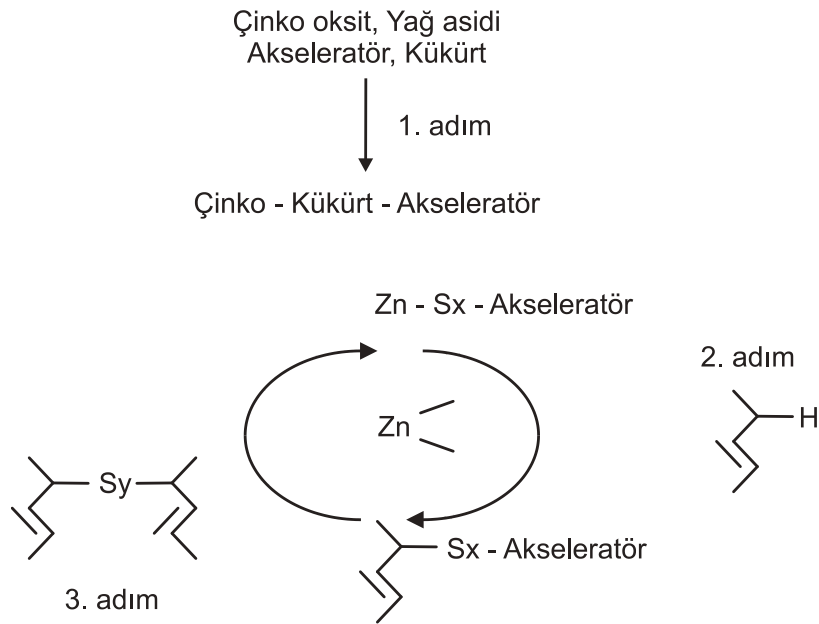
¹) 1 iyi 6 kötü demektir ²)CR ile kullandığında

2.8. Aktivatörler

Hızlandırıcıların optimum etkiyi göstermesi için aktivatörler kullanılır [26]. Etkinlikleri, cinslerine göre değişen bu maddelerin başında metal oksitleri ve yağ asitleri gelmektedir. Aktivatörlerin en önemlisi ZnO ve stearik asit bileşimidir. Özel durumlarda başka aktivatörler de kullanılır. Mesela CR elastomeri için MgO ve Ca(OH)₂ kullanılır.

2.8.1. Çinko Oksit

Kauçuk karışımına katılma oranı genellikle 2-10 phr arasındadır. Çoğunlukla 5 phr oranında kullanılan ve yüksek derecede aktive etme özelliğine sahip bir aktivatördür. Kauçukta ilk zamanlarda dolgu maddesi olarak kullanılmış, daha sonra aktivatör olarak önem kazanmıştır [27,28]. Stearik asit de aktivasyonun bir parçasıdır. Görevi çinko oksidin kauçuktaki çözünürlüğünü arttırmaktır. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki görevi Şekil 2.6' de gösterilmektedir [13].



Şekil 2.6. Çinko oksitin vulkanizasyon sistemindeki görevi.

2.9. Hızlandırıcılar

Tek başına kükürt kullanıldığında vulkanizasyon hızı çok düşük olur. Hatta yüksek sıcaklıklarda çok miktarda kükürt kullanılsa bile çapraz bağ yoğunluğu düşük olabilir ve elde edilen malzemenin özellikleri tatmin edici olmaz. Tek başına hızlandırıcı kullanarak ise iyi vulkanizasyon özellikleri elde edilebilir. Tüm istenilen özellikleri elde etmek için bir kaç hızlandırıcıyı birlikte kullanmak gerekir. Lastik sanayinde en çok kullanılan hızlandırıcılar Çizelge 2.4'de verilmiştir

Organik hızlandırıcılar, genellikle inorganik olanlardan daha yaygın kullanılırlar. Organik hızlandırıcıların temel etkileri aşağıda verilmiştir :

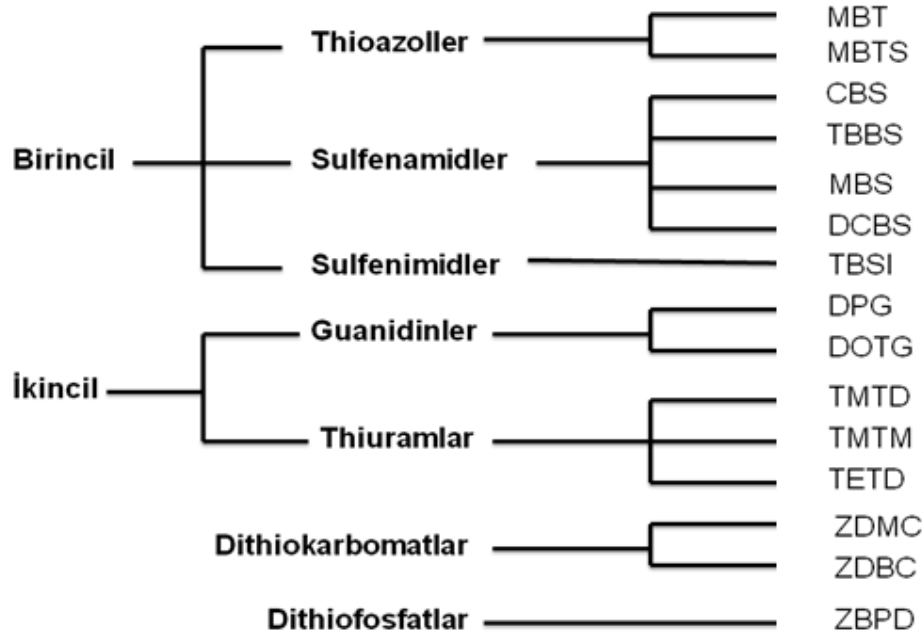
- Çapraz bağlanma tepkimesi hızlanır ve vulkanizasyon ekonomik olur.
- Farklı hızlandırıcı karışımları kullanılarak başlangıç ve vulkanizasyon sürelerinin ayarlanması sağlanabilir.
- Hızlandırıcı kullanılarak, kullanılacak kükürt miktarı azalır ve o nedenle kükürdün istenmeyen yan reaksiyonları ile daha nadir karşılaşılır.
- Ürünün yorulma dayanımı artar.
- Vulkanizasyon sıcaklığı düşük olabileceğinden organik renkler kullanılabilir.

Hızlandırıcıları vulkanizasyondaki etkilerine göre çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere üç grupta toplayabiliriz. Ticari hızlandırıcıların sayısı çok olduğundan sınıflandırmaları için kimyasal yapıları temel alınır. Lastik sanayinde en çok kullanılan hızlandırıcılar Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Lastik sanayinde en çok kullanılan hızlandırıcılar.

DİTHİO KARBAMAT HIZLANDIRICILAR	Çinko dietil ditiyo karbamat	ZDEC	Çok hızlı
	Çinko dibütil ditiyo karbamat	ZDBC	
	Çinko dimetil ditiyo karbamat	ZDMC	
	Çinko dibenzil ditiyo karbamat	ZBEC	
KSANTATLAR	Çinko isopropil ksantat	ZIX	Çok hızlı
	Çinko butil ksantat	ZBX	
TİURAMLAR	Tetra metil tiuram monosülfür	TMTM	Çok hızlı
	Tetra metil tiuram disülfür	TMTD	
	Tetra etil tiuram disülfür	TETD	
MERKAPTOLAR	Merkapto benzo tiazol	MBT	Orta hızlı
	Dibenzo thiazil disülfid	DM	
	Çinko 2 merkapto benzo tiazol	ZMBT	
SÜLFENAMİDLER	N- sikloheksil-2 benzotiazilsülfenamid	CBS	Orta hızlı
	N- tert-butil-2-benzotiazil sülfenamid	TBBS	
ALDEHİD AMİNLER	Hexa metilen tetramin	HEXA	Yavaş

Fonksiyonel olarak sınıflandırmada hızlandırıcılar birincil hızlandırıcılar ve ikincil hızlandırıcı olarak ayrılmaktadır (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.

2.10. Geciktiriciler

Elastomerlerin kükürt ile vulkanizasyonunda ön vulkanizasyon zamanının kısa olması yanma güvenliğinin azalmasına neden olur; ön vulkanizasyon zamanını artırmak için geciktiriciler kullanılır. En bilineni N-siklohekziltiyoftalimide (PVI)'dir.

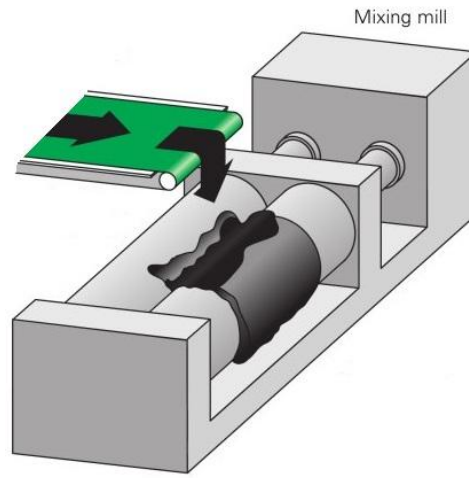
2.11. Lastik Hamuru Hazırlama

Kauçuk ve katkı maddelerinin karıştırma işlemi açık karıştırıcı (open mill) ile (Şekil 2.8.) ve iç karıştırıcı (internal mixer) ile (Şekil 2.9.) olmak üzere iki şekilde yapılmaktadır. Açık mil eski, kapalı karıştırıcılar ise daha yeni bir tekniktir.

Mil, yatay ve birbirine paralel, dökme demirden hazırlanan iki silindirden oluşmakta, iki silindir birbirlerinden farklı hızla dönmektedir. Silindirler arası mesafe, öndeki silindirin hareket ettirilmesi ile gerçekleşmektedir. Silindirlerin soğutma işlemi silindir içerisindeki su kanalları ile gerçekleşmektedir. Silindirler temel olarak beş farklı işlem yapmaktadır.

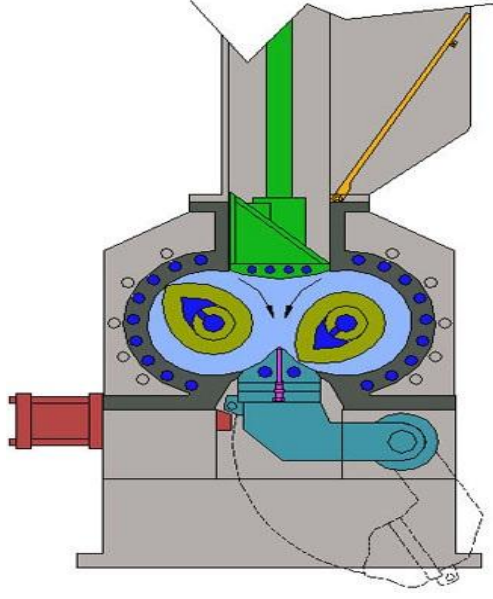
- Yumuşatma
- Karıştırma
- Soğutma
- Kauçukların cilalanması
- Ön ısıtma

Lastik hamurunu oluşturan bileşenler iki silindir arasına dökülür, silindirler döndükçe bileşenler karışır, silindirin arka kısmından çıkan bileşenler yeniden silindir içerisine sokularak istenilen hamur karışımı elde edilene kadar işlem tekrarlanır.



Şekil 2.8. Kauçuk hamurunun hazırlanmasında kullanılan mil tipi açık karıştırıcı.

Günümüzde hemen hemen tüm lastik eşya üretim tesisinde karıştırma işlemi, yüksek kapasite ve işlem kolaylığı avantajlarından dolayı iç karıştırıcılarda yapılmaktadır. İç karıştırıcılar, haznesinde bir veya iki döneç (rotor) bulunan sistemlerdir. Baskı pistonlu (remli) ve baskı piston'suz (remsiz) olarak iki farklı türde bulunurlar. Baskı pistonu, karıştırma haznesine basınç uygulayan piston sistemidir. Özellikle dolgu maddeleri kullanılarak yapılan ve NR, SBR, BR, EPDM gibi yaygın kullanılan kauçuklardan hamur üretimi için ramli türler tercih edilmektedir. Karıştırıcının üst bölümünde doldurma, alt bölümünde boşaltma kapakları bulunur. Banbury ve Werner tipi iç karıştırıcılarda, rotorlar farklı hızlarda döner. Karıştırma ve ezme, rotorlar ile hazne cidarı arasında yapılır. Intermix ve Shaw tipi iç karıştırıcılarda ise, rotorlar aynı hızlarda döner ve karıştırma işlemi rotorlar arasında sıkıştırma ve gevşetme ile gerçekleşir [29].



Şekil 2.9. İç karıştırıcı (Internal mixer).

2.12. Vulkanizasyon

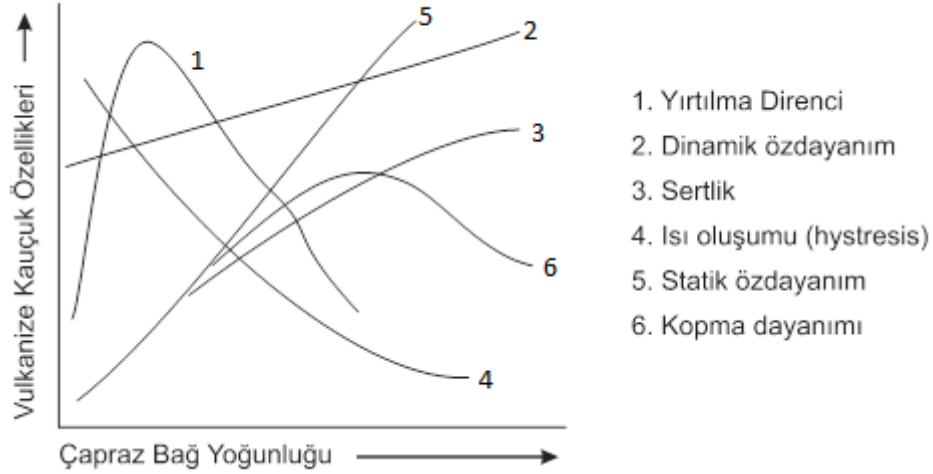
Lastik hamurları vulkanize olmadan önce, viskoelastik özelliklere sahip akışkandırlar. Hamurların özellikleri kauçuk ve katkı maddelerinin tip ve miktarlarına bağlıdır. Lastik hamurları vulkanize edilerek mekanik özellikleri iyileştirilir ve elastik özeliğe sahip olurlar. Vulkanizasyon, kauçuğun kükürt veya diğer eşdeğer çapraz bağlayıcıların ilavesiyle daha dayanıklı malzemelere dönüştürülmesi için kullanılan kimyasal sürecin adıdır. Vulkanizasyon, geri dönüşümü olmayan ya da çok zor olan bir kimyasal işlemdir.

Vulkanizasyon, kullanılan kimyasalara ya da proseslere göre isimlendirilir.

- Kükürt vulkanizasyonu
- Peroksit vulkanizasyonu
- Silan vulkanizasyonu
- Metal oksit vulkanizasyonu
- Reçine (resin) vulkanizasyonu
- Radyasyon ile vulkanizasyon

Çapraz bağ yoğunluğu lastiğin özelliklerini etkiler(Şekil 2.10.) Ancak lastiğin özellikleri sadece çapraz bağ yoğunluğuna bağlı değildir. Vulkanizasyon

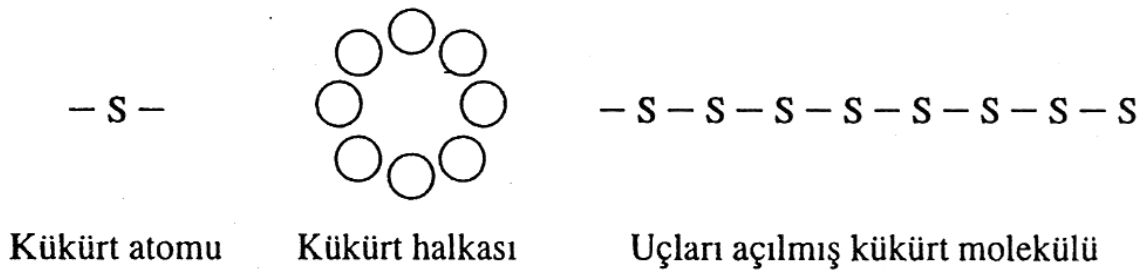
yönteminin, kauçuğun ve katkı maddelerinin tipi ve miktarlarının da lastiğin çapraz bağ yoğunluğu üzerinde etkili olduğu bilinmektedir.



Şekil 2.10. Çapraz bağ yoğunluğu ile değişen fiziksel özellikler [8].

2.12.1. Kükürt Vulkanizasyonu

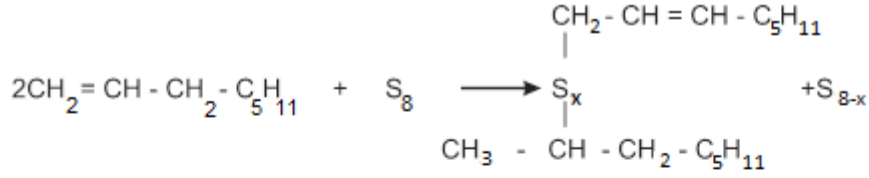
Kükürt vulkanizasyonu en yaygın ve karmaşık yöntemdir. Kükürt molekülü halka şeklinde 8 kükürt atomunun birbirlerine bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Vulkanizasyon işlemi sırasında sıcaklığın artışıyla bu halka bozulur ve düz ve aktif zincir yapısı oluşur(Şekil 2.11.).



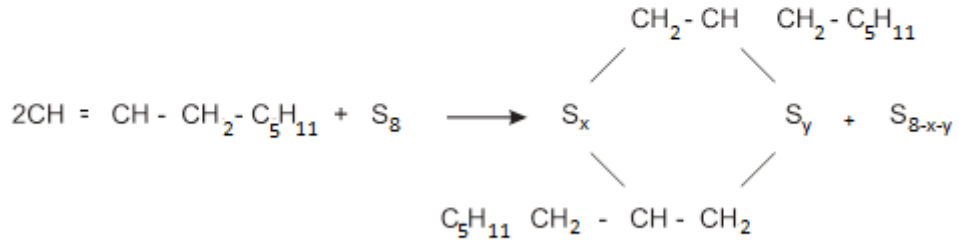
Şekil 2.11. Kükürt yapılarının şematik gösterimi.

Bu aktif kükürt zincirleri doymamış karbon bağlarını kırarak bir enerjiye sahiptir. Doymamış karbon ile bağ kurduktan sonra zincirin diğer aktif ucu ise başka veya

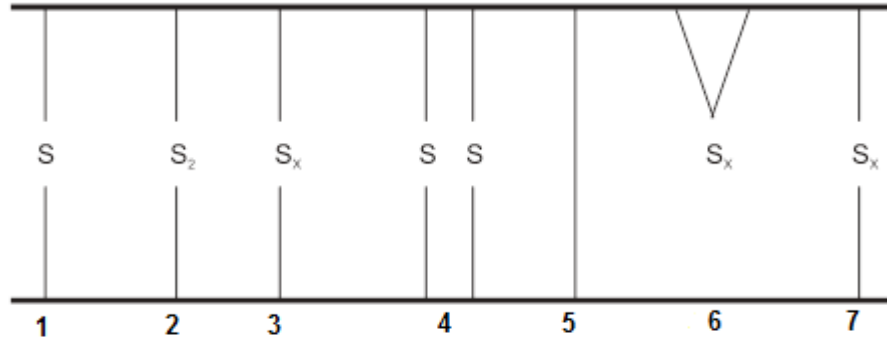
komşu polimerdeki uygun bir karbon atomuna bağlanır ve köprü kurulur. Kükürt ve hızlandırıcı miktarlarına göre farklı çapraz bağlanma şekilleri oluşur(Şekil 2.12.). Vulkanize kauçuğun özellikleri büyük ölçüde çapraz bağlanma şekline ve yoğunluğuna bağlıdır.



Tek çapraz bağlanma yapısı



Komşu (Vicinal) çapraz bağ yapısı



1: Mono sülfür

6: Zincir modifikasyonu, çiklik sülfür yapısı

Şekil 2.12. Çeşitli çapraz bağlanma türleri.

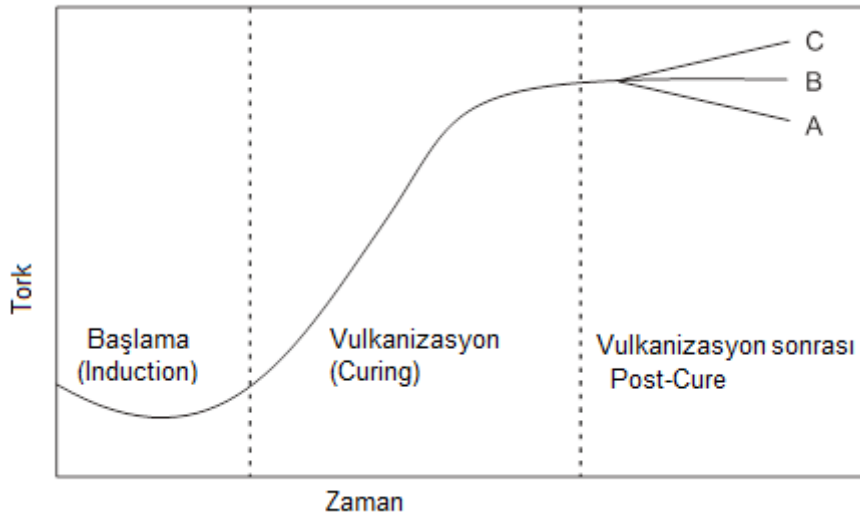
Genelde kükürt ile vulkanizasyonda çapraz bağ tipi R-S_X-R şekilde olur. X çapraz bağdaki kükürt atomu sayısını belirtir. Kükürt sayısına bağlı olarak vulkanizasyon geleneksel, etkin ve yarı etkin sistemi olarak uç gruba ayrılır.

Geleneksel sistemde $X > 2$ dir, yarı etkin sistemde C-S-S-C,yani $X=2$ ve etkin sistemde ise, mono sülfürik yapılar söz konusudur , $X=1$ 'dir. (C-C) veya (C-S-C) kısa çapraz bağlanmalar neticesinde elde edilen iyi sonuçlar; kalıcı deformasyonun düşük olması [30] ısı kararlılık ve geri dönüşüm dayanımı iken, (C-SX-C) uzun çapraz bağlanmalar neticesinde ise yüksek kopma dayanımı, aşınma dayanımı ve yorulma dayanımı elde edilir.

2.13. Vulkanizasyon Kinetiği

Bir vulkanizasyon tepkimesinin kinetiğinin incelenmesi ve kinetik parametreler olan tepkime hız sabiti veya sabitlerinin belirlenmesi işlemi koşullarının optimizasyonu açısından oldukça önemlidir.

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu için hareketli Disk Reometresinden (ODR) elde edilen tipik bir reometre eğrisi Şekil 2.13'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi vulkanizasyon eğrisi üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci bölüm alıştırma (induction) süreci, ikinci kısım çapraz bağlanma tepkimelerinin gerçekleştiği bölüm, üçüncü bölüm ise çapraz bağlanma sonrası olarak bilinen bölümdür.



Şekil 2.13. Örnek reometre eğrisi.

Kauçuk sistemlerinin vulkanizasyon kinetiğinin incelenmesi ve vulkanizasyon hız sabitinin bulunmasında kullanılan en basit model “vulkanizasyon” bölgesinin ileri aşamalarında vulkanizasyon tepkimesinin 1. derece hız kinetiğine uyduğunun kabul edilmesidir [31]. Ancak vulkanizasyon tepkimesinin başladığı noktadan (M_L) tepkimelerin tamamlanmasına kadar geçen süre içinde tüm eğri için tepkime derecesinin 1. dereceden farklı olduğu, vulkanizasyon bölgesindeki eğrinin davranışına bakılacak olursa kolaylıkla öngörülebilir. Tüm eğri (overall cure curve) için tepkime derecesinin 1’den büyük olması durumunda Isayev ve Deng tarafından öne sürülen n’inci derece modele göre vulkanizasyon tepkimesinin hız sabiti ve tepkime derecesi belirlenebilir [32]. Isayev ve Deng tarafından geliştirilen bu yöntemle tüm tepkimenin kaçınıcı dereceden olduğu belirlenebilmektedir. Bu çalışmada kinetik hesaplamalar tüm karışımlar için birinci derece ve n’inci derece modellere göre yapılmıştır [33].

2.13.1. Birinci Derece Kinetik Model

Kinetik analizler için tüm modellerde ilk yapılması gereken reometre eğrilerinden yararlanarak vulkanizasyon veya bir başka deyişle çapraz bağlanma derecesinin hesaplanmasıdır. Çapraz bağlanma derecesi Eşitlik 2.1 kullanarak hesaplanır.

$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (2.1)$$

Burada ;

M_L : Reometre eğrisindeki minimum tork değeri

M_H : Eğriden elde edilen maksimum tork değeri

M_t : Tepkime sırasında herhangi bir “t” anındaki tork değeridir.

Birinci derece tepkime kinetiğine göre çapraz bağlanma derecesinin zamanla değişimi Eşitlik 2.2 de tanımlanmıştır.

$$d_\alpha/d_t = k(T)\alpha \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2 'nin türevi alınacak olursa Eşitlik 2.3 elde edilir. Bu eşitliğin genellikle vulkanizasyon tepkimelerinin başlangıç bölgesi yani $\alpha=0,25-0,45$ aralığında geçerli olduğu görülmüştür

$$\ln(\alpha) = k(T) \cdot t \quad (2.3)$$

Eşitlik (2.3) kullanılarak reometre eğrilerinin değerlendirilmesi sonucu elde edilen $\ln\alpha$ değerleri t'a karşı grafiğe geçirilir ve k hız sabitleri eğimden hesaplanır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen k değerleri, Arrhenius Eşitliği (2.4) kullanılarak değerlendirilir ve vulkanizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) değeri bulunur [33].

$$k = k_0 \exp(-E_0/RT) \quad (2.4)$$

2.13.2. n'inci Derece Kinetik Model

n'inci derece kinetik model, Isayev ve Deng [33] tarafından geliştirilen yaklaşım kullanılarak kurulmuştur ve eğri, M_L 'den M_H 'a kadar olan tüm vulkanizasyon bölgesi için analiz edilir. Dönüşüm(çapraz bağlanma derecesi)-zaman eğrileri elde edildikten sonra (2.5) no'lu eşitlik bir grafik programı kullanılarak modellenir ve "k" hız sabiti ve "n" tepkime mertebesi değerleri bulunur, daha sonra farklı sıcaklıklarda elde edilen k değerleri ve Arrhenius eşitliği kullanılarak E_a değeri hesaplanır.

$$\alpha = \frac{k(t-t_s)^n}{1+k(t-t_s)^n} \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5'de belirtilen simgelerin açıklamaları aşağıda verilmiştir.

K: Tüm vulkanizasyon tepkimesinin hız sabiti

n: Vulkanizasyon tepkimesinin derecesi

t: Vulkanizasyon süresi

t_s : Vulkanizasyon eğrisinde M_L tork değerine ulaşana kadar geçen süre

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Tez kapsamında hazırlanan tüm hamurlarda polimerik ana malzemesi olarak NR ve BR kullanılmıştır. NR, Standart Thai Rubber grubunun PRI indisi (Plasticity retention index) 40 olan ve %0,8 kül içerikli STR20 kodlu ürünüdür. BR, Elkim (Türkiye) firmasından BR 1220 ticari kodu ile satın alınmıştır. Cis içeriği %97,4 ve 100 °C'deki ham viskozite değeri (ML 1+4) 43,5 Mooney'dir.

Dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahı (C/B), Anex (Türkiye) firmasından satın alınmıştır ve N330 tipindedir. Yüzey alanı (CTAB) 73-91 m²/g ve DBP absorpsiyon sayısı 102±7 cm³/100 g'dır.

Proses yağı olarak Petroyağ (Türkiye) firmasından satın alınan Octopus N418 kodlu naftenik yağ kullanılmıştır. Yoğunluğu 0,904 g/cm³, 40 °C'deki viskozitesi 31 cSt, VGC değeri (Viscosity gravity constant) 0,855'tir. Hidrokarbon dağılımı ise %10 aromatik, %46 naftenik ve %44 parafinik şeklindedir. Çevre dostu olan proses yağının DMSO özütü bileşikleri (IP 346'ya göre) 3 ppm'den azdır.

Hamur reçetelerinde yer alan diğer bileşenler (Aktifleyiciler, Kararlı kılıcılar ve Pişirici sistem), lastik ve kauçuk eşya sektöründe yaygın olarak kullanılan ticari ürünlerdir. Tamamı RPM[®] Prod (Türkiye) firmasından temin edilmiştir.

3.2. Deneysel Ölçümler

3.2.1. Reometre

Bir kauçuğun vulkanizasyon özellikleri genellikle reometre kullanılarak takip edilir. Reometreler lastik hamurun akma özelliklerini ölçer. Hamura yüksek sıcaklık ve basınç altında salınım gerilimi uygulanır ve bu sırada reometre, çapraz bağ yoğunluğundaki artışın sonucu olarak torktaki artışı zamanın bir fonksiyonu olarak gösterir.

Üç çeşit reometre vardır:

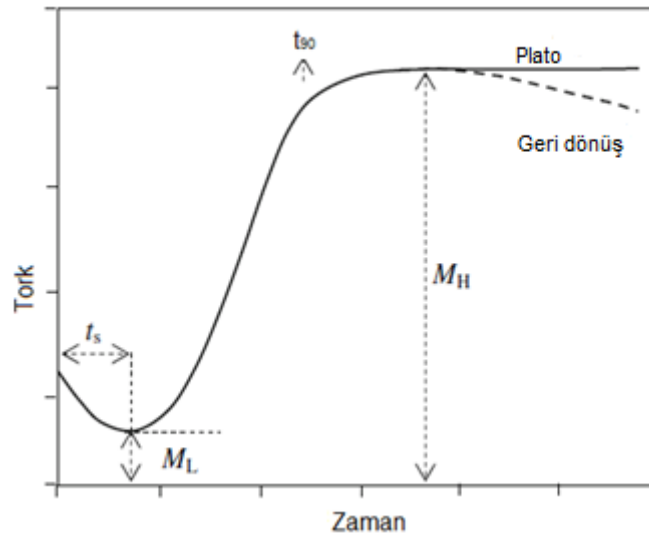
- Doğrusal (Lineer) reometre,
- Salınımlı disk reometresi (Oscillating Disc Rheometer ,ODR)
- Hareketli kalıp reometresi (Moving Die Rheometer, MDR)

Tez çalışmasında kullanılan Alpha Technologies MDR 2000B model hareketli kalıp reometres cihazının görüntüsü Şekil 3.1.de verilmiştir.



Şekil 3.1. MDR 2000-B Hareketli Kalıp Reometresi.

Bu cihazda test edilecek yaklaşık 3 g vulkanizeedilmemiş hamur, sürekli yüksek sıcaklık ve pozitif bir basınç altında çift konik disk içeren test boşluğuna yerleştirilir. Diskler kapanır ve disk salınım ($1,7 \pm 0,1$ Hz) yapmaya başlar. Kauçuğun katılığına bağlı olarak salınım için bir güce ihtiyaç duyar. Bu güç (tork) zamanın fonksiyonu olarak kaydedilir. Kaydedilen tork bir denge ya da maksimum değere ulaştığında tamamlanmış bir eğri gözlenir (Şekil 3.2.). Vulkanizasyon eğrisi için gerekli olan zaman test sıcaklığı ve kauçuk özelliklerinin bir fonksiyonudur.



Şekil 3.2. Vulkanizasyon Eğrisi [34].

Şekil 3.2'de eğri üzerinde belirtilen simgelerin açıklamaları aşağıda verilmiştir.

t_{s2} : Ön vulkanizasyon (scorch) zamanı (dak.)

M_L : Minimum tork (Nm veya lb_fin'tir.)

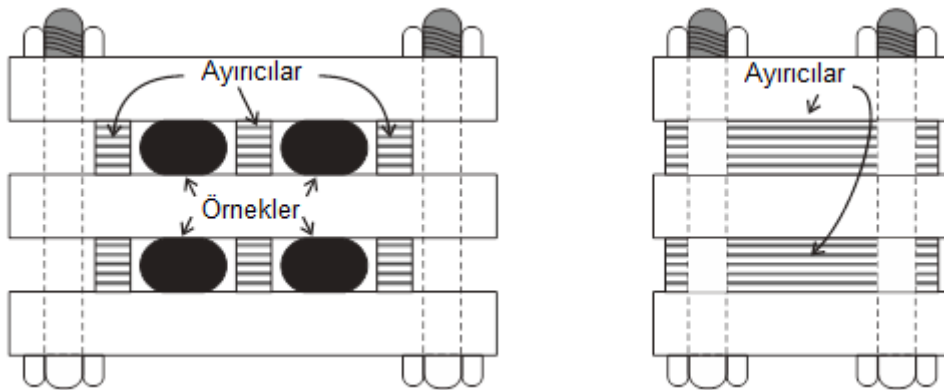
M_H : Maksimum tork (Nm veya lb_fin)

t_{90} : Maksimum tork değerinin %90'ına ulaştığı zaman (dak.)

Tez kapsamında tüm reolojik ölçümler yukarıda belirtilen MDR 2000B reometresi kullanılarak ASTM D 5289 [35] standardına göre yapılmıştır. Hazırlanan karışımların 20 dakika süre ile beş farklı sıcaklıkta (160,165,170,175 ve 180 °C) reometre eğrileri elde edilmiştir.

3.2.2. Kalıcı Deformasyon Testi

Kalıcı deformasyon testi, kalıcı deformasyon düzeneği kullanılarak, ASTM D395-98 [36] metod B standartında tanımlanan koşullarda yapılmıştır. Kalıcı deformasyon testi için Şekil 3.3'de gösterildiği gibi daire şeklinde 6 mm kalınlığında numuneler düzeneğin iki paralel plakanın arasında 23 °C'de 22 saat ve 70 °C'de 70 saat % 25 oranında sıkıştırılmıştır. Daha sonra üzerindeki kuvvet kaldırılmış ve aşağıda tanımlanan 3.1 eşitliği kullanarak deformasyon yüzdesi belirlenmiştir. Farklı bileşimlerdeki her bir lastikten en az 3 örnek test edilerek, ortalama değeri alınmıştır.



Şekil 3.3. Kalıcı deformasyon düzeneği.

$$\% \text{ Deformasyon} = \frac{(T_i - T_r)}{(T_i - T_s)} \times 100 \quad (3.1)$$

T_i : Numunenin ilk kalınlığı

T_r : Test sonrası kalınlık (Toparlanma sonrası kalınlık)

T_s : Sıkıştırılmış kalınlık

Tüm numuneler için T_s : 4,5 mm dir.

3.2.3. Sertlik Testi

Bu çalışmada sertlik ölçümleri ASTM D2240 [37] standardına göre yapılmıştır. Genelde iki çeşit sertlik ölçme cihazı kullanılır: IRHD (International Rubber Hardness Degree) ve Shore A tipi sertlik ölçer. Bu çalışmada Shore A tipi sertlik ölçer kullanılmıştır (Şekil 3.4.). Cihazın kauçuk ile temas eden yüzünde koni şeklinde bir iğne mevcuttur. İğnenin örneğe batmasına karşı oluşan direnç ölçülür. Farklı bileşimlerdeki her bir lastikten 6 mm kalınlığında en az 4 örnek test edilmiş ve ortalama değeri alınmıştır.



Şekil 3.4. Sertlik ölçer (Shore A tipi).

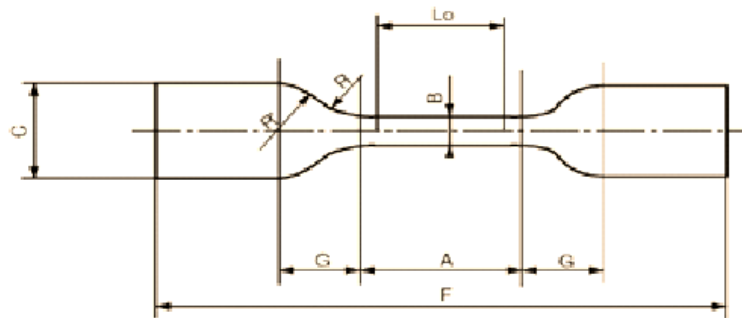
3.2.4. Çekme Deneyleri

Mevcut silecek lastiklerinin ve tez kapsamında hazırlanan 2 mm kalınlığındaki silecek lastiklerinin test plakalarından hazırlanan kemik(dog-bone) şeklindeki numunelerin mekanik özellikleri Zwick Z010 Universal test cihazı kullanılarak(Şekil

3.5.) Renault'un D41 1099 standardı gereği yapılmıştır. Çekme deneylerinde örnekler D41 1099 Type H₂ [38] kalıbı na göre 75 mm uzunluğunda, 4 mm enindedir. Cutting Press ZCP020, Zwick kullanılarak hazırlanmıştır (Şekil 3.6.). Numunenin kalınlığı üç farklı yerinden ölçülmüş ve ortalaması alınmıştır. Örnekler 500 mm/dak çekme hızı uygulanmıştır. Lastikler için kopmadaki kuvvet, kopmadaki uzama değerleri tayin edilmiştir. Farklı bileşimlerdeki her bir lastikten en az 7 örnek test edilmiş ve ortalama değeri alınmıştır.



Şekil 3.5. Zwick Z010 Universal test cihazı.



Örnek tipleri	L ₀	A	B	F	C	G	R	R'
H ₂	20	25±0.5	4±0.1	75±2	12.5±1	12.5±0.1	8±0.3	12.5±0.3

Şekil 3.6. Çekme testi numunesi [38].

3.2.5. Isıl Yaşlanma Testi

Tüm ısıl yaşlanma testleri ASTM D573 [39] standardına göre yapılmıştır. Isıl yaşlanma işlemi Memmert marka etüv kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.7). Mevcut silecek lastikleri ve hazırlanan lastikler 70°C'de, 2, 4, 7 ve 14 gün yaşlandırıldıktan sonra çekme-uzama ve sertlik deneyleri tekrar yapılmıştır.



Şekil 3.7. Isıl yaşlanma testlerinin yapıldığı etüv.

3.2.6. Aşınma Testi

Numunelerin aşınma kayıpları, Devotrans marka aşındırma cihazı (Şekil 3.8.) kullanılarak ASTM D5963 [40] Method A'ya göre ölçülmüştür. Bu cihazın aşındırma silindiri 400 mm'dir. Deney numune çapı: 16mm ve cihazın aşınma basıncı 5-10N'dur. 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığında numuneler işlemde önce tartılıp kaydedilmiştir. Tartılan numune aşındırma cihazına monte edilmiş ve 40 metre mesafe içerisinde cihazın silindirinde bulunan zımpara tarafından aşındırılmıştır. Aşındırma işlemi sonunda numune cihazdan çıkarılıp tartılmıştır. Aşınma değeri Eşitlik 3.2 kullanarak hesaplanmıştır. Farklı bileşimlerdeki her bir lastikten en az 3 örnek test edilmiş ve ortalama değer alınmıştır.

$$Aşınma = \frac{W_1 - W_2}{d} \quad (3.2)$$

W_1 : Numunenin aşınmadan önceki ağırlığı (g)

W_2 : Aşınma sonrası ağırlık (g)

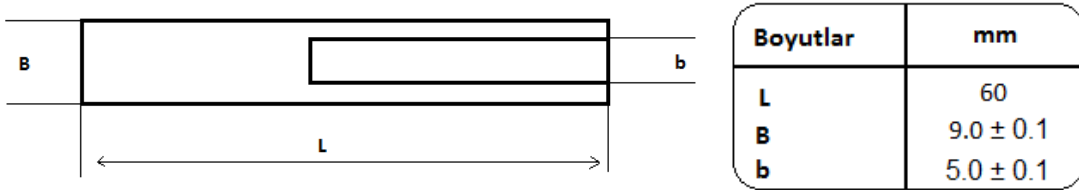
d : Yoğunluk (g/mm^3)



Şekil 3.8. Aşınma cihazı.

3.2.7. Yırtılma Testi

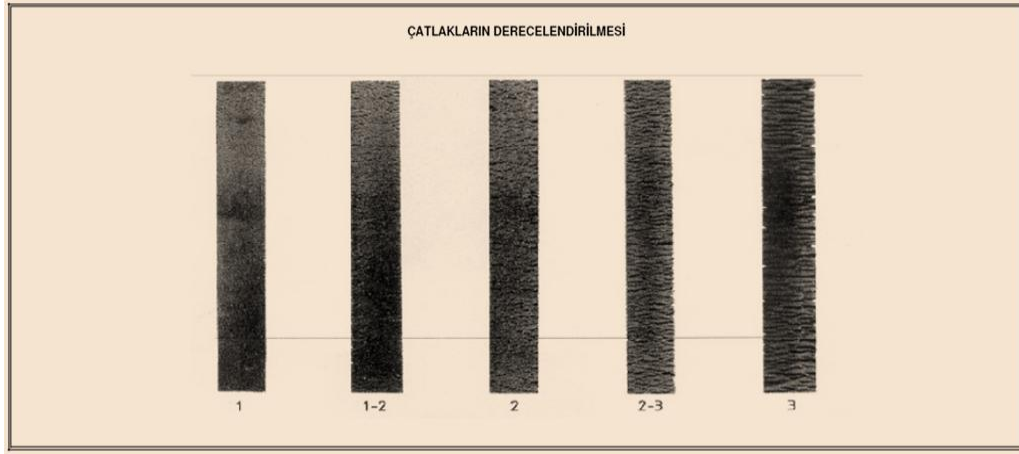
Yırtılma analizleri Renault D41_1507 [41] standartlarına göre yapılmıştır. Deneylerde örnekler 2 mm kalınlığındaki silecek lastiklerinin test plakalarından standard uyarınca Şekil 3.9'da gösterildiği gibi hazırlanmış ve yırtılma özellikleri Zwick Z010 Universal test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Örneklere 500 mm/dak. çekme hızı uygulanmıştır. Farklı bileşimlerdeki her bir lastikten en az 5 örnek test edilmiş ve ortalama değeri alınmıştır.



Şekil 3.9. Yırtılma testi numunesi.

3.2.8. Ozon Dayanımı Testi

Ozon analizleri Renault standartlarına göre yapılmıştır. Tüm ozon dayanım analizleri üç örnek kullanılarak, 40±2 °C sıcaklığında, 50 pphm O₃ derişiminde ve 4 saatlik sürede Bursa KOSGEB labratuarlarında ve FERKAN firmasında yapılmıştır. Ozon test sonuçları DIN 53509-1 [42] standartına göre Şekil 3.10'da verildiği gibi derecelendirilmektedir. Çatlak gözükmeyen örnekler 0 ile derecelendirilmiştir. Ancak çatlak gözükten örnekler için 1'den başlayarak çatlak miktarına bağlı, 3'e kadar numara verilmektedir. Tezde, ozon dayanım sonuçları için bu derecelendirmeye bağlı kalınmıştır.



Şekil 3.10. Ozon testi sonunda gözlenen çatlakların derecelendirilmesi.

3.3. Yöntem

3.3.1. Lastik Hamurunun Hazırlanmasında Kullanılan Cihazlar

3.3.1.1. İç Karıştırıcı

Karışımlar etkin hacmi 4 L olan ve Met-Gür firması tarafından üretilen Banbury (İç Karıştırıcı) sistemi ile hazırlanmıştır (Şekil 3.11.). Cihazın rotorları tangent açıdadır. Dönme hızı 11-37 rpm aralığında değiştirilebilmektedir.



Şekil 3.11. Met-Gür Marka iç karıştırıcı.

3.3.1.2. Laboratuvar Presi

Lastik hamurunun pişirilmesinde (vulkanizasyonunda) Brabender Polystat200T hidrolik pres kullanılmıştır (Şekil 3.12.). Alt ve üst plakanın sıcaklık $\pm 1^{\circ}\text{C}$

duyarlılıkta kontrol edilmiştir. Vulkanizasyon işlemi 160-180 °C sıcaklık aralığında, hamur üzerine 200 bar basınç uygulanarak yapılmıştır.



Şekil 3.12. Laboratuvar presi.

3.3.2. Lastik Hamuru Hazırlama Yöntemi

Lastik hamurlarının hazırlanması için önce kauçuk iç karıştırıcıda yaklaşık 4 (dak.) yumuşatılmıştır. Daha sonra karbon siyahı ve proses yağı üç aşamada birer dakika arayla sisteme eklemiş ve hamur yaklaşık 5 (dak.) karıştırılmıştır. Bu karışımın üzerine önce aktivatörler daha sonrada kararlı kılıcılar eklenmiş ve hamur 4 (dak.) daha karıştırılmıştır. Tüm bu aşamalarda cihaz su ile soğutulmuş ve hamurun sıcaklığı 90 °C nin üzerine çıkmamıştır. Karışım soğutulmak amacıyla cihazdan dışarı alınmış, yaklaşık 40 °C'ye kadar soğutulduktan sonra tekrar karıştırıcıya konmuş, pişirici katkı maddeleri ilave edilmiş ve 5 (dak.) daha karıştırılmıştır. Daha sonra hamur dışarı alınmış, plaka haline getirilmiş ve bu plakalar buzdolabında saklanmıştır.

3.3.3. Lastik Reçeteleri

Ana matriste kullanılacak kauçuk ve diğer katkı maddelerinin hangi oranlarda ve türlerde kullanılması gerektiği, yapılan literatür ve patent taramaları sonunda belirlenmiştir.

Çalışmalara, temel olarak seçilen, farklı karbon siyahı oranlarına sahip NR esaslı hamur hazırlanarak başlanmıştır. Karbon siyahı 40 -70 phr aralığında değiştirilerek silecek lastikleri için istenen sertliği veren doğru karbon siyahı oranı 65 phr olarak

belirlenmiş ve bundan sonraki çalışmalarda kıyaslama amaçlı bu hamurun özellikleri kullanılmıştır (Çizelge 3.1.). Daha sonra bütadien kauçuğun etkisini belirlemek için temel reçetede doğal kauçuk/bütadien kauçuğu karışımları hazırlanmıştır (Çizelge 3.2.). Karbon siyahının farklı türlerinin (N330, N660, N990) lastik özelliklerine etkisini incelemek amacıyla 80 phr NR 20 phr BR ve Çizelge 3.3’de belirtilen katkı oranları kullanılarak yeni karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan tüm karışımların ozon dayanımı istenilen seviyeye ulaşmadığı için N330 içeren NRBR20 hamurunun değişik türler ve farklı miktarlarda ozon koruyucular katılarak bir dizi hamur daha hazırlanmıştır (Çizelge 3.4.). Aşağıdaki tablolarda verilen hamur formülasyonlarında kullanılan tüm katkıların açık kimyasal yapıları ve miktarları OYAK-Renault firması ile yapılan gizlilik anlaşması gereği saklı tutulmuştur.

Çizelge 3.1. NR esaslı temel hamur bileşimleri.

Lastik	NRRR1	NRRR2	NRRR3	NRRR4
Bileşen	Miktar (phr)	Miktar (phr)	Miktar (phr)	Miktar (phr)
NR	100	100	100	100
Karbon siyahı (N330)	40	50	65	70
Yumuşatıcılar	10	10	10	10
Aktivatörler	7	7	7	7
Koruyucular	4	4	4	4
Hızlandırıcı+Pişiriciler	3,25	3,25	3,25	3,25

Çizelge 3.2. NR/BR hamur bileşimleri.

Lastik	NRBR10	NRBR20	NRBR30	NRBR40
Bileşen	Miktar (phr)	Miktar (phr)	Miktar (phr)	Miktar (phr)
NR	90	80	70	60
BR	10	20	30	40
Karbon siyahı (N330)	65	65	65	65
Yumuşatıcılar	10	10	10	10
Aktivatörler	7	7	7	7
Koruyucular	4	4	4	4
Hızlandırıcı+Pişiriciler	3,25	3,25	3,25	3,25

Çizelge 3.3. Farklı karbon siyahı türleriyle (N330,N660,N990) hazırlanan NRBR20 hamur bileşimleri.

Lastik	NRBR20	NRBR20	NRBR20
Bileşen	Miktar (phr)	Miktar (phr)	Miktar (phr)
NR	80	80	80
BR	20	20	20
Karbon siyahı	65(N330)	65(N660)	65(N990)
Yumuşatıcılar	10	10	10
Aktivatörler	7	7	7
Koruyucular	4	4	4
Hızlandırıcı+Pişiriciler	3,25	3,25	3,25

Çizelge 3.4. Farklı koruyucu tür ve miktarları ile hazırlanan NRBR20(N330) hamur bileşimleri.

Lastik	NRBR20-1	NRBR20-2	NRBR20-3	NRBR20-4
Bileşen	Miktar (phr)	Miktar (phr)	Miktar (phr)	Miktar (phr)
NR	80	80	80	80
BR	20	20	20	20
Karbon siyahı	65(N330)	65(N330)	65(N330)	65(N330)
Yumuşatıcılar	10	10	10	10
Aktivatörler	7	7	7	7
Koruyucular	4	5.5	7.5	8.5
Hızlandırıcı+Pişiriciler	3,25	3,25	3,25	3,25

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Mevcut Silecek Lastiklerinin Karakterizasyonu

Fluence model otomobillerde kullanılacak silecek lastiklerinin OYAK-Renault tarafından belirlenen ve Çizelge 4.1’de verilen alt sınır değerlerine sahip olması gerekmektedir. Çalışma sonunda hazırlanan tüm lastiklerin özelliklerinin firmanın belirlediği bu özellikler ile karşılaştırılmıştır. Tez kapsamında, yeni silecek lastikleri için formülasyon çalışmalarına başlamadan önce, Renault-Fluence otomobiller için kullanılan yerli üretim silecek lastiklerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Tez kapsamında hazırlanan lastiklerin özelliklerinin mevcut bu lastikler kadar iyi olmasına çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar tezin ileri aşamalarında karşılaştırmalı olarak verilecektir.

Çizelge 4.1. Renault firması tarafından silecek lastikleri için belirlenen özellikler ve sayısal değerleri.

Silecek Lastiğinin Özelliği	Değer
Sertlik (ShoreA)	65 ± 5
Kalıcı Deformasyon (70 °Cde 22 h)	≤30
Kopma Dayanımı (MPa)	14-22
Kopmada Uzama (%)	300
Yırtılma Direnci (N)	10
70 °C’de 7 gün Yaşlanma Sonrası Kopma Dayanımı Yüzde Değişimi	< 20%
70 °C’de 7 gün Yaşlanma Sonrası Kopmada Uzama Yüzde Değişimi	< 30%
Ozon Dayanımı	N/A

4.1.1. Mevcut Silecek Lastiklerinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertlik Özellikleri

Yerli üretim silecek lastikleri ile aynı formülasyona sahip 6 mm kalınlığındaki test plakalarından çıkartılan örnekler kullanılarak Shore A sertlik değerleri ısı

yaşlanma öncesi ve 70°C'de 2, 4, 7 ve 14 gün yaşlandırıldıktan sonra ölçülmüştür. Sonuçlar Çizelge 4.2'de verilmiştir. Yaşlanma süresi arttıkça sertlik değerinin de arttığı gözlenmiştir. Bu artışın ısı işlem sırasında çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [43,44].

Çizelge 4.2. Mevcut silecek lastiklerinin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.

Süre (gün)	70 °C Isıl Yaşlanma Sonrası Sertlik (Shore A)
0	66,5 ± 0,5
2	67,7 ± 0,2
4	68,7 ± 0,3
7	69,5 ± 0,6
14	71,3 ± 0,7

4.1.2. Mevcut Silecek Lastiklerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri

Yaşlanmamış ve ısı yaşlanmış mevcut silecek lastiklerinin mekanik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla silecek ile aynı formülasyona sahip test plakalarından D41 1099 Type H₂ standardına göre hazırlanan test numuneleri önce 70°C'de, 2, 4, 7 ve 14 gün yaşlandırılmıştır; daha sonra yaşlanmış örneklerle çekme-uzama deneyleri yapılmıştır. Silecek lastiklerin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri Çizelge 4.3'de ve yaşlandıktan sonraki özelliklerinde gözlenen yüzde değişim oranları Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Çizelge 4.3' den görüldüğü gibi elastik modül değerinin, lastiğin yaşlanması ile arttığı ve kopma dayanımı ile kopmada uzama (%) değerlerinin azaldığını gözlenmiştir. Bu durumun, ısı yaşlanma testinde lastiklerin 70 °C bekletilmesi sırasında ortamda bulunan çapraz bağlanmamış kükürtün, yeni çapraz bağlar oluşturmasından ve çapraz bağ yoğunluğunun artmasından kaynaklanabileceği düşünülmüştür [43,45,46]. Ayrıca bu konuda yapılan çalışmalar, lastiğin ısı yaşlanmasının üç farklı çapraz bağ için

(mono, di ve polisülfidik) farklı ilerleyen bir süreç olduğunu göstermiştir. 70 °C'de, çapraz bağların polisülfid yapısından monosülfid yapısına doğru değişmeye başladığı bilinmektedir [43]. Elastik modül değerinde artış gözlemlenebilir, lastik sertleşebilir ve kopma dayanımı ile kopmadaki uzama değerleri azalabilir.

Çizelge 4.3. Mevcut silecek lastiklerinin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.

Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmadaki Uzama (%)
0	6,1 ± 0,3	19,5 ± 1,5	398 ± 27
2	6,8 ± 0,3	19,1 ± 0,7	366 ± 16
4	6,9 ± 0,2	18,7 ± 2,1	357 ± 39
7	7,0 ± 0,4	17,1 ± 1,6	322 ± 32
14	7,3 ± 0,3	15,2 ± 2,6	280 ± 41

Çizelge 4.4. Mevcut silecek lastiklerinin ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerindeki % değişim.

Isıl Yaşlanma Sonrası Mekanik Özelliklerdeki % Değişim			
Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül	Kopma Dayanımı	Kopmadaki Uzama
2	10,7	-2,0	-8,2
4	12,9	-4,2	-10,4
7	15,3	-12,3	-19,2
14	20,2	-21,8	-29,7

4.1.3. Mevcut Silecek Lastiklerinin Yırtılma Direnci

Mevcut silecek lastiklerinin yırtılma değeri $53,3 \pm 2,4$ N olarak belirlenmiştir.

4.1.4. Mevcut Silecek Lastiklerinin Aşınma Kaybı

Aşınma kaybı testi için 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığındaki örnekler 40 metre mesafe içerisinde cihazın silindirinde bulunan zımpara tarafından aşındırılmıştır ve aşınma kayıpları hesaplanmıştır. Bu test 4 farklı örnek üzerinde tekrar edilmiştir. Ortalama değeri $136,9 \pm 1,7$ mm³tür.

4.1.5. Mevcut Silecek Lastiklerinin Ozon Dayanımı

Ozon dayanım için test örnekleri (üç örnek) 40 ± 2 °C' de, 50 ppm O₃ derişiminde 4 saat bekletilmiştir. Ozon testi sonucunda örneklerde çatlaklar gözlenmiştir. Şekil 3.10' da verilen derecelendirmeye göre, oluşan çatlakların birinci dereceden olduğu saptanmıştır.

4.2. NR Temelli Kıyaslama Hamurunun Hazırlanması

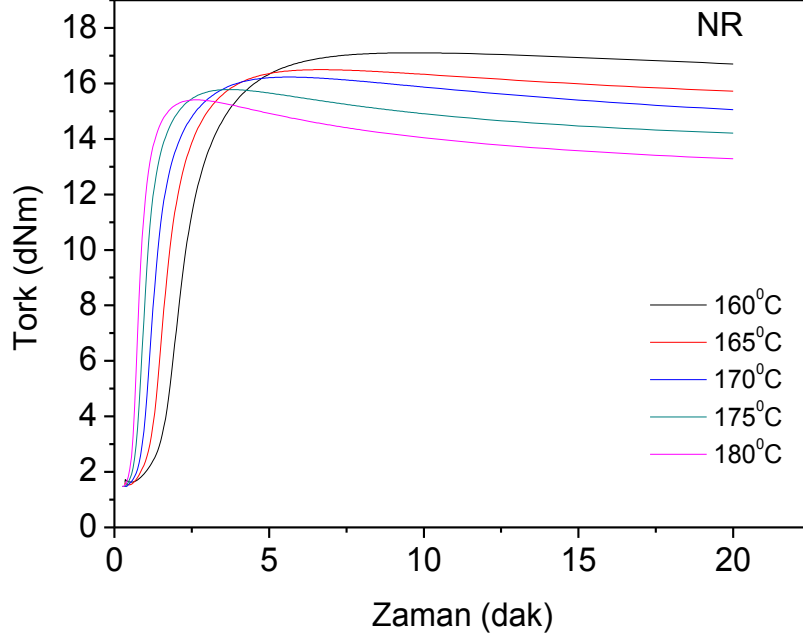
BR'nin NR üzerindeki etkisini ortaya koyabilmek amacıyla önce sadece NR'dan oluşan ve özellikleri mevcut lastiklerin özellikleri ile aynı ya da çok yakın olan bir temel hamur hazırlanmasına çalışılmıştır. Temel reçeteyi belirlemek için ilk olarak 40, 50, 65, ve 70 phr N330 karbon siyahı içeren hamurlar hazırlanmış ve vulkanize edildikten sonra sertlik değerleri ölçülmüştür (Çizelge 4.5.). 65 phr N330 içeren karışımın (NRRR3) sertliği mevcut silecek lastiklerinin sertliği için önerilen değere sahip olması ve daha sonra anlatılacağı gibi diğer özelliklerinin de kabul edilebilir düzeyde yakın olması nedeniyle NRRR3 hamur bileşimi temel bileşim olarak seçilmiştir. Bu aşamadan sonra NRRR3 hamuru NR olarak isimlendirilmiştir.

Çizelge 4.5. Farklı oranlarda N330 karbon siyahı ile hazırlanan temel NR hamurlarının sertlik sonuçları.

Karışım	NRRR1 (40phr CB)	NRRR2 (50phr CB)	NRRR3 (65phr CB)	NRRR4 (70 phr CB)
Sertlik (Shore A)	$54,7 \pm 0,7$	$60,7 \pm 0,3$	$63,8 \pm 0,3$	$65,0 \pm 0,9$

4.2.1. NR Hamurunun Reolojik Özellikleri

NR esaslı hamurun vulkanizasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla MDR cihazı kullanılarak yaklaşık 5 g hamur 160, 165, 170, 175 ve 180 °C'de vulkanize edilmiştir. Zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1. NR hamurunun farklı sıcaklıklarda elde edilen reometre eğrileri.

Şekilden görüldüğü gibi vulkanizasyon süresi arttıkça tork miktarı, çapraz bağ oluşumu nedeniyle belirli bir değere kadar artış göstermektedir [47]. Vulkanizasyon sıcaklığı arttıkça M_H değerine ulaşmak için geçen süre hızla azalmaktadır. Ancak sıcaklığın artmasıyla geri dönüşüm olarak isimlendirilen çapraz bağların parçalanması yani devulkanizasyon olayı maksimum tork değerine ulaşıldıktan sonra daha kısa sürede gerçekleşmeye başlamaktadır. Ayrıca geri dönüşüm oranı sıcaklığın artması ile artmaktadır. Eğrileri inceledikten sonra geri dönüşüm ve enerji tasarrufu göz önünde bulundurularak 170 °C'nin ticari üretim için uygun vulkanizasyon sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır. 170 °C'deki reolojik özellikler Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. NR hamurun reolojik özellikleri.

ML (dNm)	1,50
MH (dNm)	16,24
ts₂ (dak.)	0,95
t₅ (dak.)	0,77
t₃₀ (dak.)	1,13
t₆₀ (dak.)	1,43
t₉₀ (dak.)	2,46
t₉₅ (dak.)	3,11
t_{MH} (dak.)	5,99
t_{ML} (dak.)	0,35
Rh (dak.)	16,4
t_{Rh} (dak.)	1,29

4.2.2. NR Hamurunun Vulkanizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

Kinetik analizler için önce Şekil 4.1 de verilen reometre eğrileri Eşitlik 4.1 kullanarak dönüşüm-zaman grafiğine dönüştürülmüştür (Şekil 4.2.).

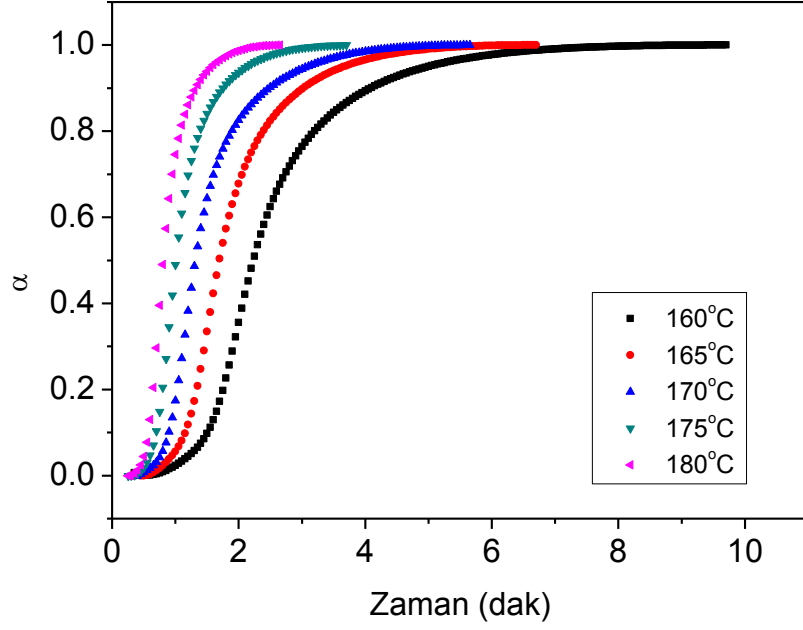
$$\alpha = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (4.1)$$

1. derece kinetik modele göre dönüşüm-zaman grafiklerinin başlangıç bölgesi yani $\ln \alpha$ 'nın zamanla doğrusal olarak değiştiği ($\alpha = 0.25-0.45$) bölgede Eşitlik 4.2 kullanarak $\ln \alpha$ - zaman grafikleri çizilmiş ve k hız sabitleri bulunmuştur (Şekil 4.3.).

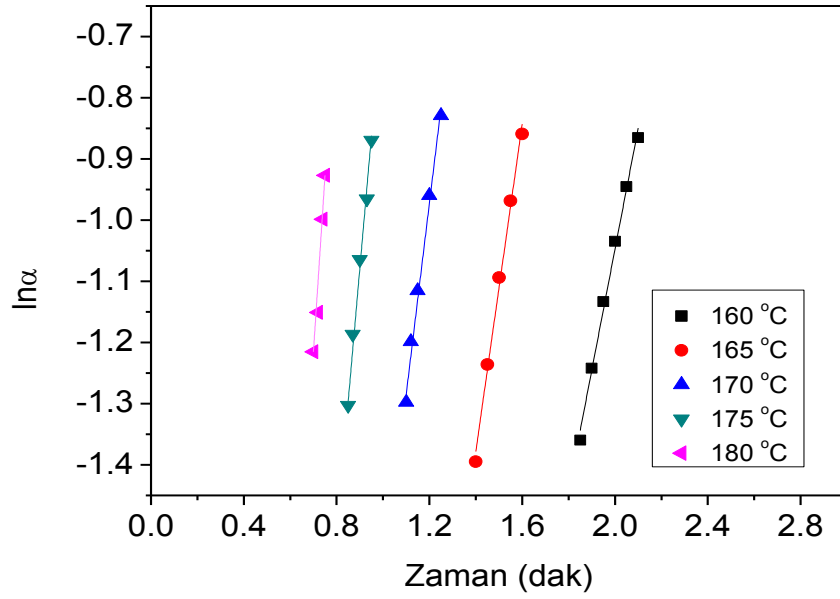
$$\ln (\alpha) = k(T).t \quad (4.2)$$

Elde edilen k değerleri Arrhenius Eşitliği (4.3) kullanılarak değerlendirilmiş ve E_a değerleri bulunmuştur (Şekil 4.4.) [33].

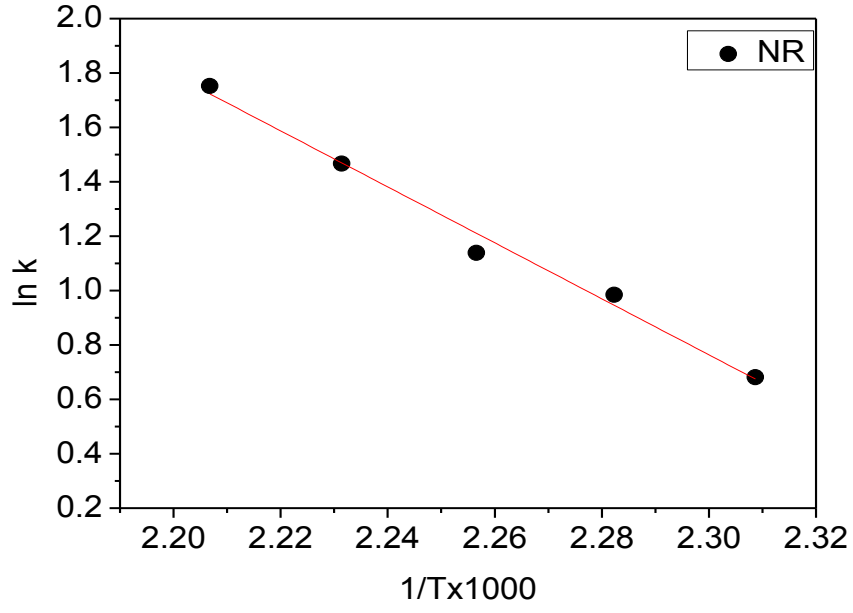
$$k = k_0 \exp(-E_0/RT) \quad (4.3)$$



Şekil 4.2. NR hamurunun farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.



Şekil 4.3. NR hamurunun $\alpha = 0,25-0,45$ bölgesinde $\ln\alpha$ - zaman grafikleri.



Şekil 4.4. NR hamurunun birinci derece kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrisi.

Çizelge 4.7’de NR hamurunun 160-180 °C daki hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi değeri verilmiştir. Çizelge 4.7 incelendiğinde sıcaklığın artması ile tepkime hızının arttığı görülmüştür. 1. derece kinetik modele göre NR hamurunun E_a değeri 85,6 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.7. NR hamurunun 1. derece modeline göre farklı sıcaklıklardaki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri.

k Hız Sabiti (dak.⁻¹) @160°C	1,977
k Hız Sabiti (dak.⁻¹) @165 °C	2,677
k Hız Sabiti (dak.⁻¹) @170 °C	3,122
k Hız Sabiti (dak.⁻¹) @175 °C	4,335
k Hız Sabiti (dak.⁻¹) @180 °C	5,769
Aktivasyon Enerjisi , E_a (kJ/mol)	85,6

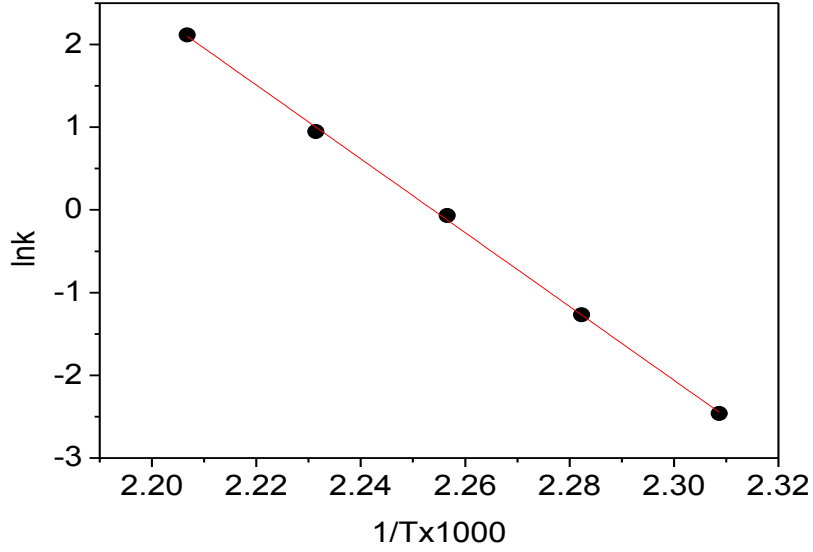
Birinci derece kinetik modele göre, reometre eğrilerinin sadece belirli bölgelerinin değerlendirilmesinden dolayı hesaplanan aktivasyon enerjisi tüm vulkanizasyon tepkimelerini içeren aktivasyon enerjisinin değildir. n'inci derece kinetik modele göre tüm vulkanizasyon eğrisi (ML'den MH'a kadar) analiz edilmiştir. Dönüşüm-zaman eğrileri 4.4 no'lu eşitliğine göre modellenmiş, NR hamurunun 160-180 °C aralığında k ve n sabitleri eğri uydurumu sonucunda elde edilmiştir.

$$\alpha = \frac{k(t-t_s)^n}{1+k(t-t_s)^n} \quad (4.4)$$

Çizelge 4.8'de NR karışımının 160-180 °C aralığında geçerli hız sabitleri ve, tepkime dereceleri verilmiştir. Aktivasyon enerjisi Arrhenius Eşitliği (4.3) kullanılarak 370,9 kJ/mol olarak hesaplanmıştır(Şekil 4.5.). n'inci derece kinetik modele göre vulkanizasyon tepkime derecelerinin tüm vulkanizasyon eğrisinin değerlendirilmesinden dolayı 3,3-3,7 aralığında değiştiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.8. NR hamurunun 160-180 °C aralığında n'inci derece modeline göre hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi.

NR		
Sıcaklık (°C)	k Hız Sabiti (dak. ⁻¹)	n Vulkanizasyon Tepkime Derecesi
160	0,085	3,69
165	0,281	3,69
170	0,933	3,26
175	2,574	3,59
180	8,280	3,65



Şekil 4.5. NR hamurunun n'inci kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrisi.

4.2.3. NR Lastiğinin Isıl Yaşlanma Sonrası Sertlik Özellikleri

Çizelge 4.9 'da Temel NR lastiğinin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri verilmiştir. Yaşlanma süresi arttıkça çapraz bağ yoğunluğu arttığı için sertlik değerlerinin de arttığı gözlenmiştir [43,44].

Çizelge 4.9. Temel NR lastiklerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlikleri.

Süre (gün)	0	2	4	7	14
Sertlik (Shore A)	63,8 ± 0,3	65,1 ± 1,0	66,4 ± 0,9	67,0 ± 0,6	69,6 ± 1,0

4.2.4. NR Lastiğinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri

Yaşlanmamış ve 70°C'de 2, 4, 7 ve 14 gün sonra yaşlanmış temel alınan NR lastiğinin mekanik özellikleri Çizelge 4.10'de verilmiştir. E-modülü değerinin, lastiğin yaşlanması ile arttığını ve kopma dayanımı ile kopmadaki uzama (%) değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Kauçuk malzemelerin mekanik özelliklerinin vulkanizasyon sonunda arttığı bilinmektedir. Bu çalışmada olduğu gibi kükürt kullanılarak yapılan vulkanizasyon sistemlerinde mono, di ve polisülfidik yapıda

çapraz bağların tamamı ortamda mevcut olur. Polisülfidik bağlar kararlı olmadıklarından ısı yaşlanma sonucunda di ve mono sülfide değişirler [46]. NRRR serisi karışımlarda yarı etkin vulkanizasyon sistemi kullanıldığından mevcut çapraz bağlar ağırlıklı olarak di ve poli sülfidik yapıdadırlar. Bir başka deyişle ortamda yaşlanma ile kısılabilecek çapraz bağlar mevcuttur ve bu durumda, malzemenin yaşlanma süresi arttıkça sertleşmesi beklenen bir sonuçtur. Burada dikkat edilmesi gereken parametre sertleşmenin düzeyinin kabul edilebilir düzeyde olup olmadığıdır.

Çizelge 4.10. Temel NR lastiklerinin, ısı yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.

Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
NR			
0	6,3 ± 0,4	20,6 ± 0,6	344 ± 9
2	7,0 ± 0,3	20,1 ± 0,8	301 ± 17
4	8,2 ± 0,4	18,9 ± 1,0	266 ± 14
7	9,2 ± 0,9	18,6 ± 0,7	255 ± 11
14	9,9 ± 0,5	18,5 ± 1,7	243 ± 18

4.2.5 NR Lastiğinin Yırtılma Direnci

Temel NR lastiklerinin yırtılma değeri $47,9 \pm 4,3$ N olarak belirlenmiştir.

4.2.6. NR Lastiğinin Kalıcı Deformasyonu

Kalıcı deformasyon, belli bir sıcaklık ve süre sonunda elastomer malzemede meydana gelen kalıcı şekil kaybıdır [48]. Örnekler 23 ve 70 °C'de 22 ve 70 h % 25 oranında sıkıştırılmıştır. Daha sonra üzerindeki kuvvet kaldırılmış ve yarım saatlik toparlanma sürecinden sonra kalıcı deformasyon miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 4.11'de kalıcı deformasyon değerleri verilmiştir. Görüldüğü gibi 70 °C'de

70 h sıkıştırılmış örneklerde en yüksek deformasyon miktarı ve 23 °C'de 22 h sıkıştırılmış örneklerde en düşük deformasyon miktarı belirlenmiştir.

Çizelge 4.11. Temel NR lastiklerinin kalıcı deformasyon değerleri.

Kalıcı Deformasyon (%)	
23 °C /22 h	10,8 ± 1,8
23 °C /70 h	12,3 ± 0,7
70 °C /22 h	18,7 ± 1,0
70 °C /70 h	26,4 ± 2,5

4.2.7. NR Lastiğinin Aşınma Kaybı

Aşınma kaybı testi için 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığındaki örnekler 40 metre mesafe boyunca cihazın silindirinde bulunan zımpara tarafından aşındırılmıştır ve aşınma kayıpları $131,9 \pm 1,4 \text{ mm}^3$ olarak belirlenmiştir.

4.2.8. NR Lastiğinin Ozon Dayanımı

Ozon dayanım analizleri üç örnek kullanılarak, $40 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında, 50 pphm O₃ derişiminde 4 saatlik sürede yapılmıştır. Ozon testi sonucunda çatlaklar gözlenmiştir. Şekil 3.10'da belirtilen derecelendirmeye göre, oluşan çatlakların ikinci dereceden olduğu saptanmıştır.

4.2.9. NR Lastiğinin ve Yerli Üretim Silecek Lastiklerinin Özelliklerinin Karşılaştırılması

Silecek lastiği olarak hazırlanan NR esaslı lastikler için yukarıda elde edilen sonuçlar, bu bölümde toplu halde özetlenmiş ve mevcut silecek lastiklerinin özellikleri ile karşılaştırılmaya çalışılmıştır.

NR lastiği için elde edilen sertlik değeri $63,8 \pm 0,3$ shore A dır bu değer yerli üretim silecek lastiğinin değerinden ($66,5 \pm 0,5$) 2 birim daha düşük olmasına rağmen Renault tarafından belirlenen (65 ± 5) sınırları içindedir.

14 günlük yaşlanma sonunda yerli üretim silecek lastiğinin sertlik değeri $71,3 \pm 0,7$ shore A iken bizim hazırladığımız NR lastiğinin sertliği 14 gün sonunda $69,6 \pm$

1,0 shore A olmuştur yani yerli üretim silecekte daha az sertlik değişimi gözlenmiştir.

Hazırlanan NR lastiğinin yaşlanmadan önceki kopma dayanımı $20,6 \pm 0,6$ MPa'dır. Bu değer mevcut silecek lastiklerinin kopma dayanımı değerinden 1,1 MPa daha yüksektir ve NR lastiğin kopma dayanımı Renault tarafından belirlenen 14-22 MPa sınırları arasındadır.

NR lastiğinin kopmadaki uzama değeri $\%344 \pm 9$ 'dur ve bu değer mevcut silecek lastiğinin değerlerinden düşük olmasına rağmen limit $\%300$ değerinin içinde kaldığı için bu özellik açısından da Renault tarafından belirlenen sınırlar sağlanmıştır.

Hazırlanan NR lastiğinin yırtılma direnci değeri $47,9 \pm 4,3$ (N) iken mevcut silecek lastiklerinin yırtılma değerinden $53,3 \pm 2,44$ (N) düşük olmasına rağmen, Renault tarafından belirlenen değer olan >10 içerisinde yer almaktadır.

NR lastiğinin aşınma kaybı değerleri $131,9 \pm 1,4$ mm³ yerli silecek lastiklerinin aşınma kaybı miktarından 5 mm³ daha az aşındığı görülmüştür.

NR ve yerli üretim lastikleri ozona karşı dirençli olmadıkları görülmüştür.

NR lastiğinin özelliklerinin yerli üretim lastiklerin özellikleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.12'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.12. Temel NR lastiklerinin özelliklerinin yerli üretim lastiklerin özellikleri ile karşılaştırılması.

Silecek Lastiğinin Özelliği	Renault Limit Değeri	Yerli Silecek	NR
Sertlik	65 ± 5	66,5	63,8
Kalıcı Deformasyon (70 °C'de 22 h)	≤30	-	18,7
E-Modül (MPa)	-	6,1	6,3
Kopma Dayanımı (MPa)	14-22	19,5	20,6
Kopmada Uzama (%)	> 300	398	344
Yırtılma Direnci (N)	10	53,3	47,9
70 °C'de 7 gün Yaşlanma Sonrası Kopma Dayanımı Yüzde Değişimi	< 20%	-12,3	-9,7
70 °C'de 7 gün Yaşlanma Sonrası Kopmada Uzama Yüzde Değişimi	< 30%	-19,2	-25,9
Ozon Dayanımı	≥4	birinci dereceden	İkinci dereceden
Aşınma Kaybı	-	136,9	131,9

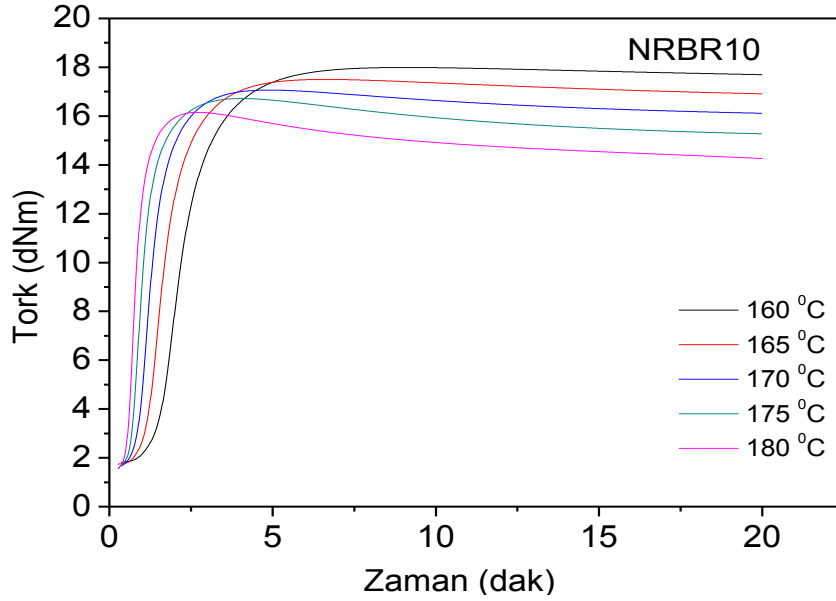
4.3. NR/BR Hamurlarının Hazırlanması

NR esaslı temel reçete belirlendikten ve analizleri yapıldıktan sonra bütadien kauçunun etkisini belirlemek için NR temel reçetesi baz alınarak değişik bileşimlerde NR/BR karışımları hazırlanmıştır. Hamurlarda N330 karbon siyahı dolgulu, 90 phr ve 10 phr BR(NRBR10), 80 phr NR ve 20 phr BR(NRBR20), 70 phr NR ve 30 phr BR(NRBR30) ve 60 phr NR ile 40 phr BR(NRBR40) içeren dört farklı hamur hazırlanmış, bunların reolojik ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Hamurlarda yer alan diğer katkıları NR hamurunda kullanılan oranlardadır ve toplu olarak Çizelge 3.2'de verilmiştir.

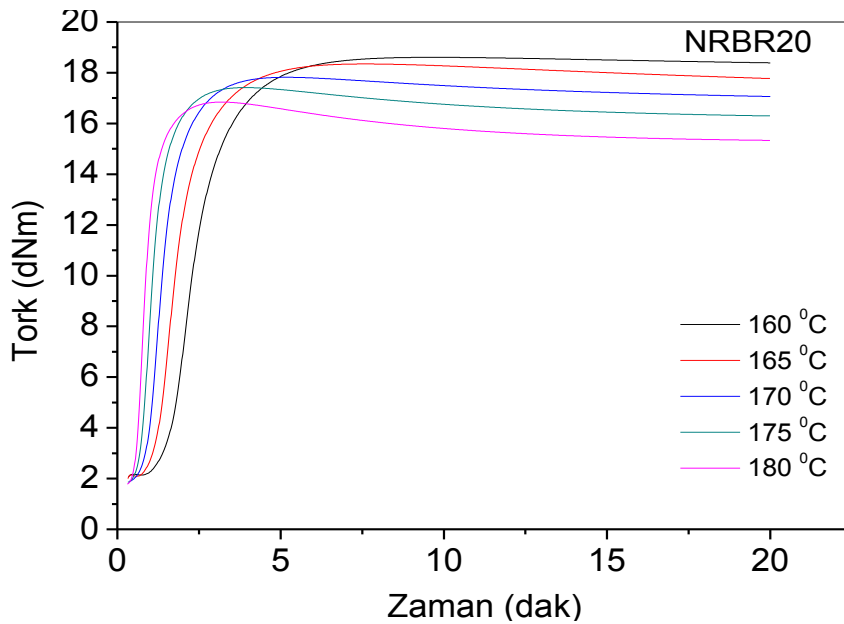
4.3.1. NR/BR Hamurlarının Reolojik Özelliklerinin İncelenmesi

NR/BR hamurlarının reolojik özelliklerinin incelenmesi amacıyla hamurlar MDR cihazı kullanılarak 160, 165, 170, 175 ve 180 °C'de vulkanize edilmiştir. Zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.6-4.9'da

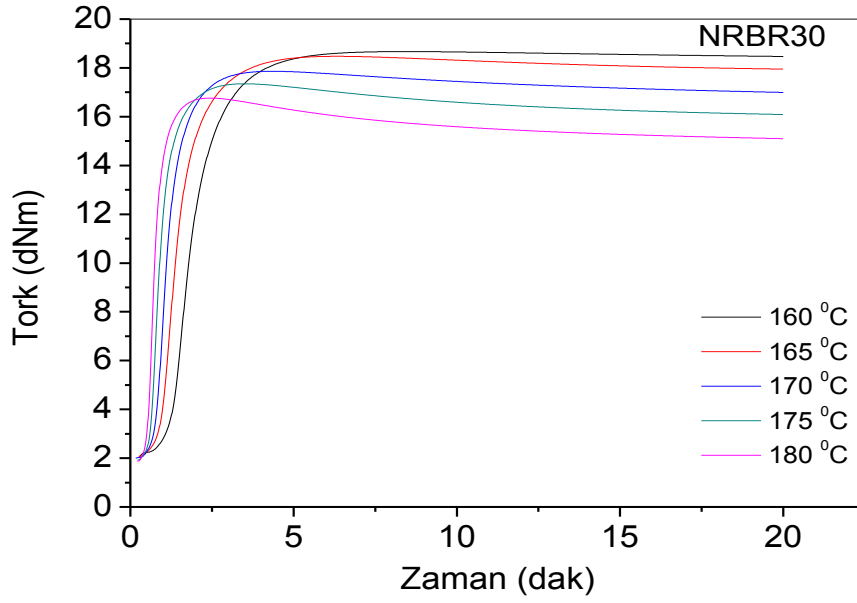
verilmiştir. Şekillerden de görüldüğü gibi vulkanizasyon sıcaklığı arttıkça vulkanizasyon hızı da artmakta, ancak ulaşılan maksimum tork değeri azalmaktadır. Tork değerinin azalmasının sebebi yüksek sıcaklıklarda geri dönüşüm tepkimelerinin artmasının bir sonucudur. Bilindiği gibi yüksek sıcaklıklarda vulkanizasyon çok fazla ısı enerjisi olarak gerçekleşir, bu da düşük ısı direncine sahip polisülfidik çapraz bağların parçalanmasına yol açar [47].



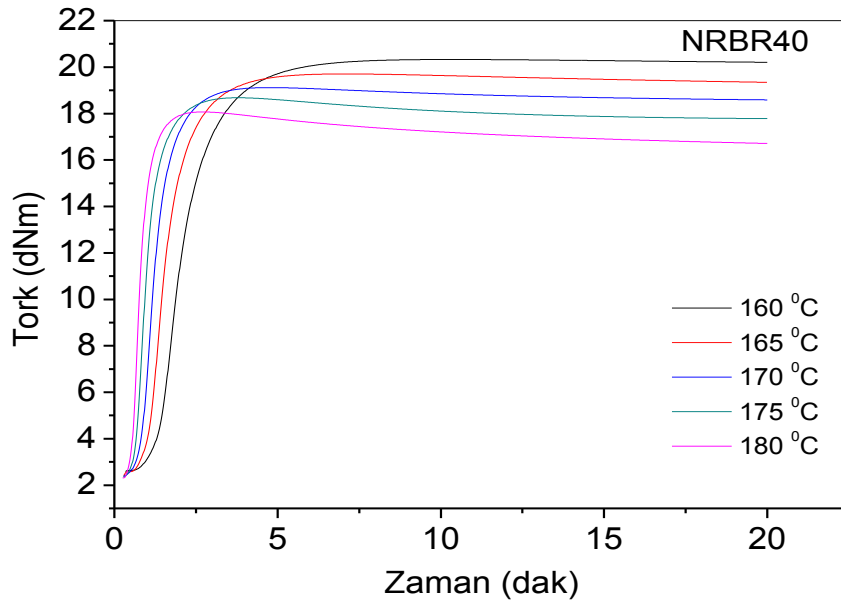
Şekil 4.6. NRBR10 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.



Şekil 4.7. NRBR20 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.



Şekil 4.8. NRBR30 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.



Şekil 4.9. NRBR40 hamurunun farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon eğrileri.

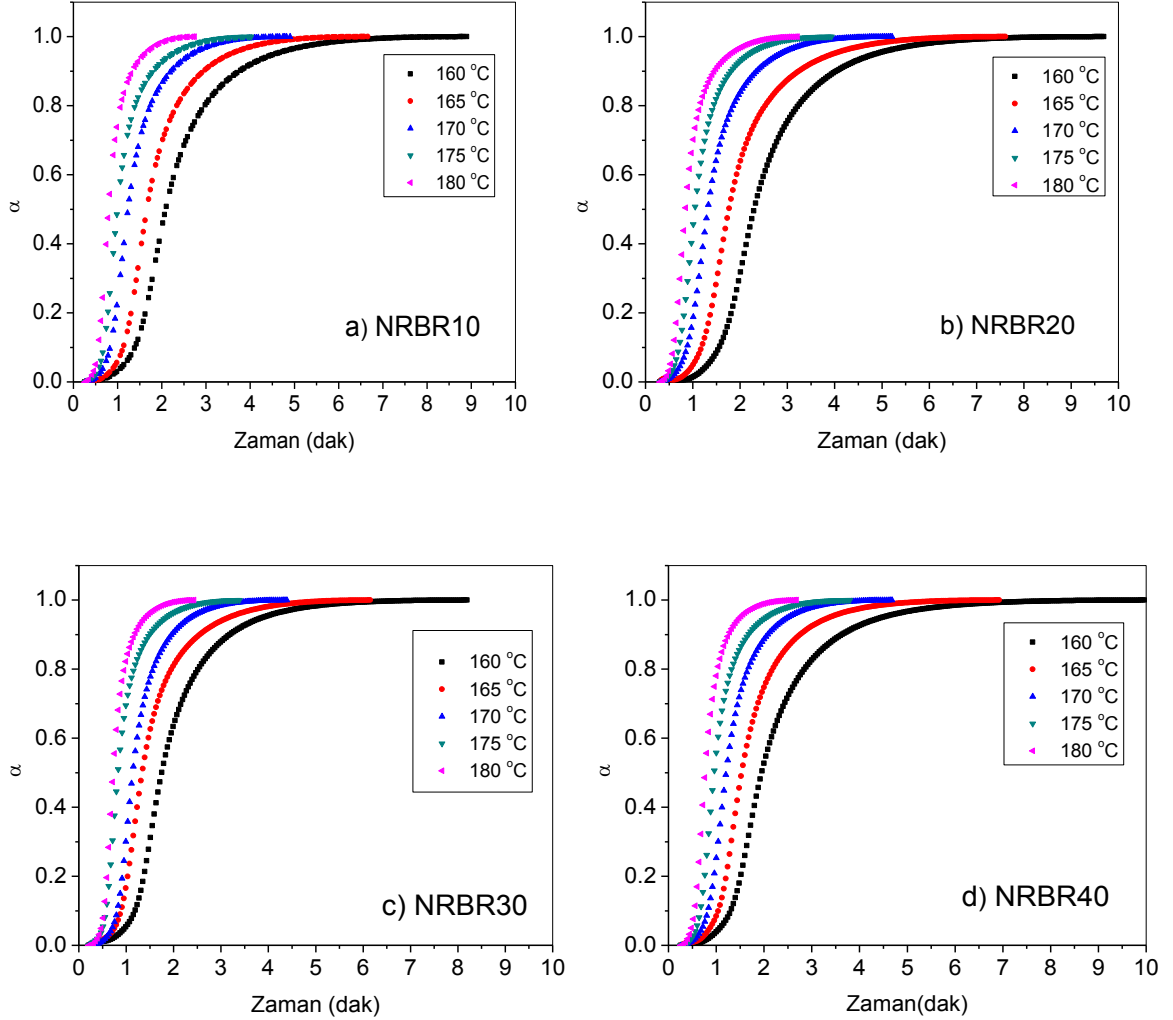
Vulkanizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi vulkanizasyon sıcaklığı arttıkça vulkanizasyon süresi de hızla azalmaktadır. Eğrileri inceledikten sonra geri dönüşüm göz önüne alarak NR hamurunda olduğu gibi 170 °C'nin üretim için uygun bir vulkanizasyon sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır. 170 °C'deki reolojik özellikler Çizelge 4.13'de verilmiştir.

Çizelge 4.13. NR/ BR ile hamurlarının reolojik özellikleri.

Özellik	NRBR10	NRBR20	NRBR30	NRBR40
ML (dNm)	1,67	1,91	1,99	2,38
MH (dNm)	17,11	17,91	17,95	19,19
t_{s2} (dak.)	0,92	0,97	0,81	0,86
t₅ (dak.)	0,75	0,80	0,67	0,71
t₃₀ (dak.)	1,11	1,18	0,96	1,04
t₆₀ (dak.)	1,40	1,49	1,21	1,32
t₉₀ (dak.)	2,27	2,43	1,96	2,10
t₉₅ (dak.)	2,79	3,01	2,44	2,56
t_{MH} (dak.)	5,53	5,82	4,74	4,95
t_{ML} (dak.)	0,32	0,36	0,25	0,28
Rh (dak.)	17,74	17,03	22,00	20,50
t_{Rh} (dak.)	1,28	1,35	1,10	1,19

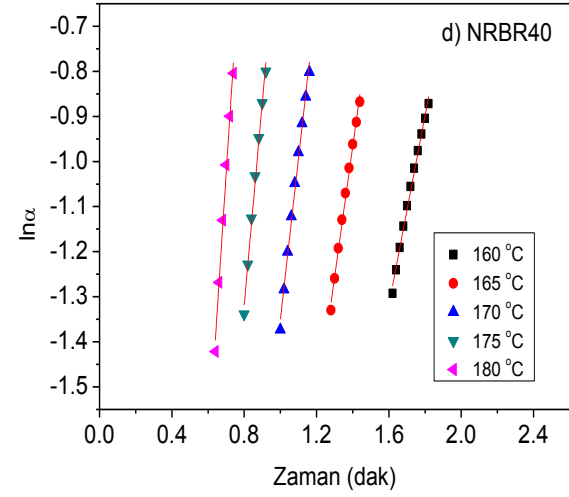
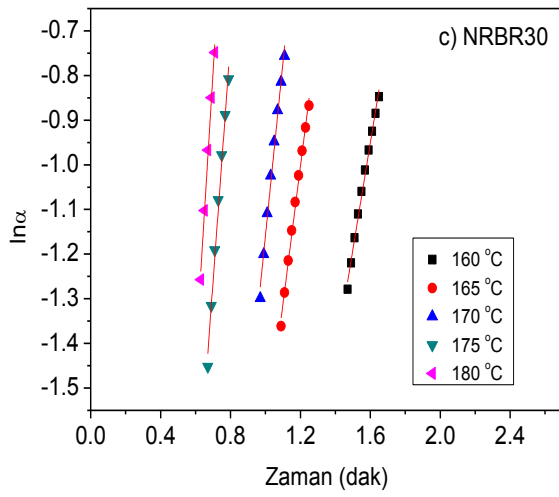
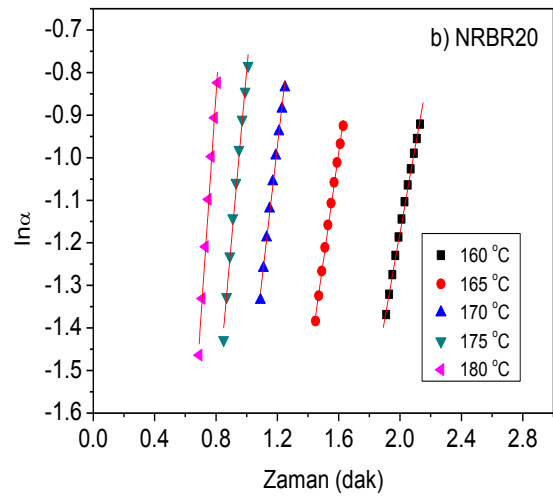
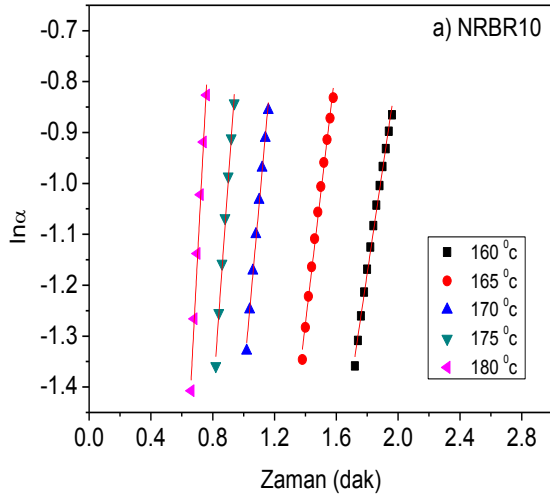
4.3.2. NR/BR Hamurlarının Vulkanizasyon Kinetiğinin İncelenmesi

Şekil 4.10'da 10, 20, 30 ve 40 phr BR kullanılarak hazırlanan NR/BR hamurlarının dönüşüm- zaman grafikleri verilmiştir.

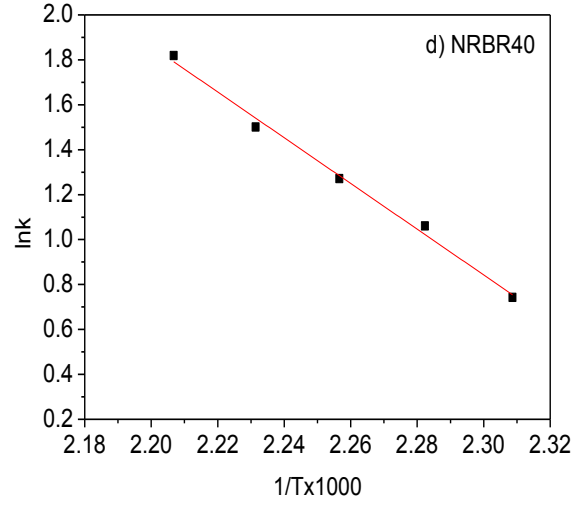
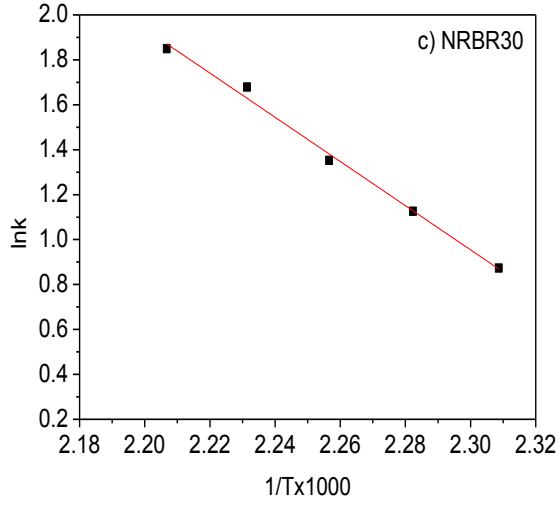
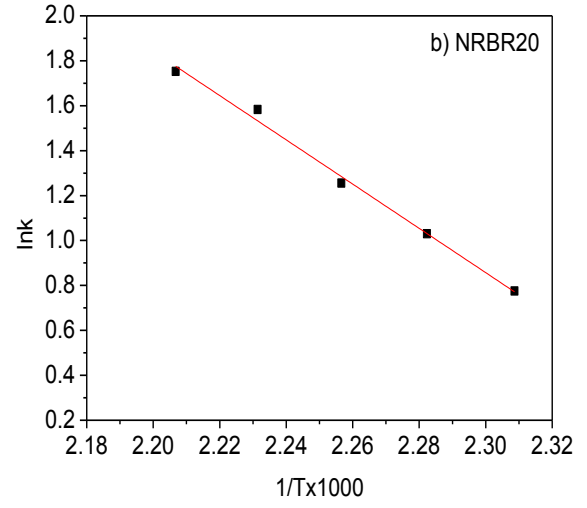
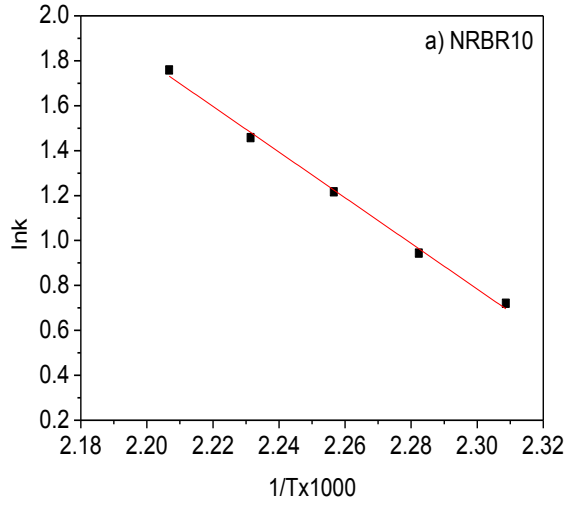


Şekil 4.10. a) NRBR10, b) NRBR20, c) NRBR30 ve d) NRBR40 hamurlarının dönüşüm- zaman eğrileri.

Elde edilen dönüşüm eğrilerinden birinci derece kinetik hesaplamalar için dönüşüm- zaman eğrilerinin başlangıç bölgesi yani α 'nın 0,25-0,45 aralığında olduğu bölgede Eşitlik 4.2 kullanarak $\ln\alpha$ - zaman grafikleri elde edilmiştir (Şekil 4.11). Ayrıca eğrilerin eğiminden hız sabitleri (k) bulunmuştur. Elde edilen k değerleri Arrhenius Eşitliği (4.3) kullanılarak değerlendirilmiş ve E_a değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.12).



Şekil 4.11. a) NRBR10, b) NRBR20, c) NRBR30 ve d) NRBR40 hamurlarının $\alpha = 0,25-0,45$ bölgesindeki $\ln \alpha$ - zaman grafikleri.

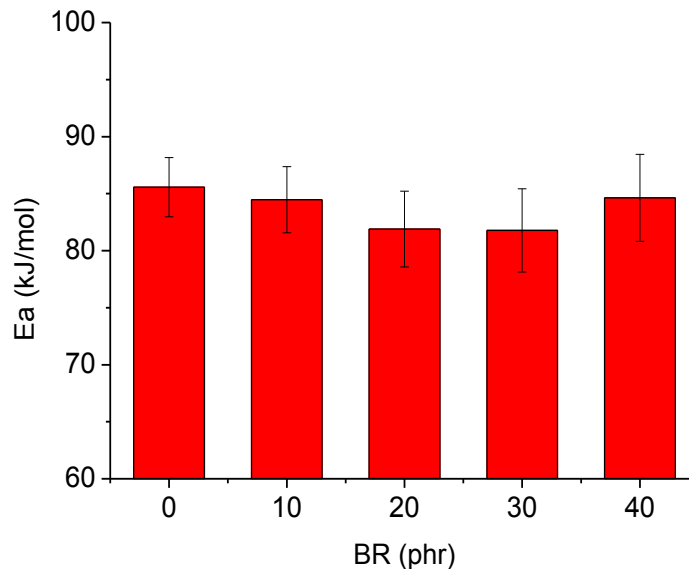


Şekil 4.12. a) NRBR10, b) NRBR20, c) NRBR30 ve d) NRBR40 hamurlarının birinci derece kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri.

Çizelge 4.14'de farklı miktarlarda BR kullanılarak hazırlanan lastik hamurların 160-180 °C aralığındaki hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri verilmiştir. Sıcaklığın artması ile tepkime hızlarının arttığı görülmüştür. Birinci derece kinetik modele göre N330 karbon siyahı ile hazırlanan hamurlarda BR miktarının, vulkanizasyon kinetiği üzerine etkisi inceleniğinde hamurların E_a değerinin BR miktarının artmasıyla önemli bir değişim göstermediği görülmüştür(Şekil 4.13.).

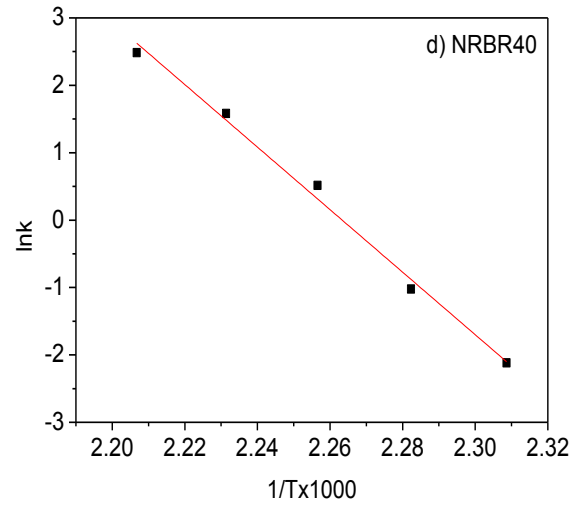
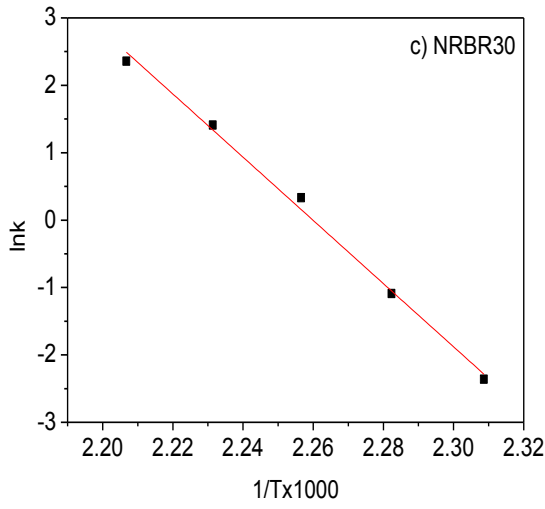
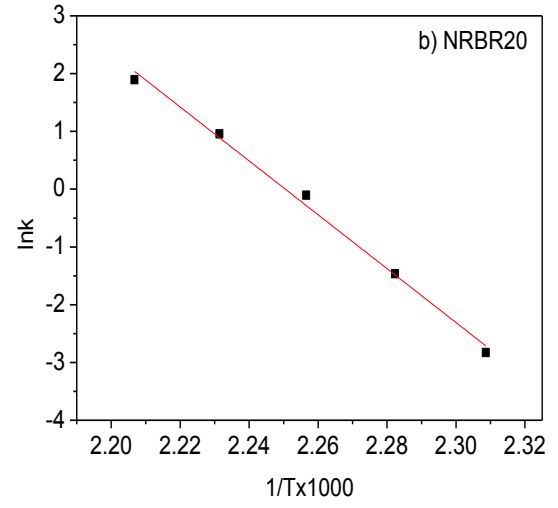
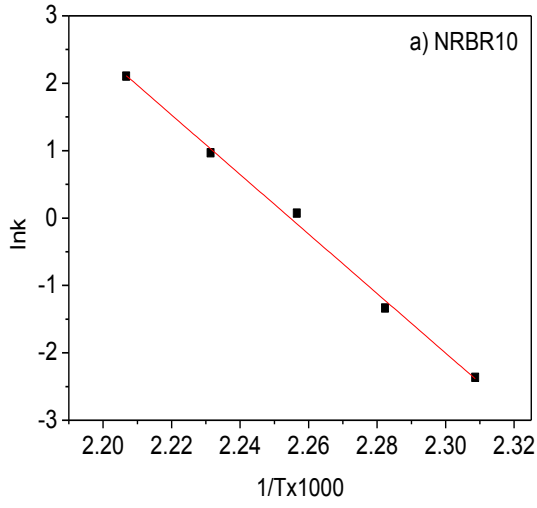
Çizelge 4.14. NR/BR hamurlarının 160-180 °C aralığında birinci derece kinetik modele göre hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi değerleri.

Karışım	k Hız Sabiti (dak. ⁻¹) 160 °C	k Hız Sabiti (dak. ⁻¹) 165 °C	k Hız Sabiti (dak. ⁻¹) 170 °C	k Hız Sabiti (dak. ⁻¹) 175 °C	k Hız Sabiti (dak. ⁻¹) 180 °C	Aktivasyon Enerjisi E_a (kJ/mol)
NR	1,977	2,677	3,122	4,335	5,769	85,6
NRBR10	2,056	2,569	3,374	4,297	5,806	84,5
NRBR20	2,171	2,801	3,511	4,870	5,775	81,9
NRBR30	2,394	3,082	3,867	5,358	6,353	81,8
NRBR40	2,100	2,888	3,567	4,484	6,166	84,6



Şekil 4.13. NR/BR hamurların birinci derecevulkanizasyon kinetiği modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin BR oranı ile değişimi.

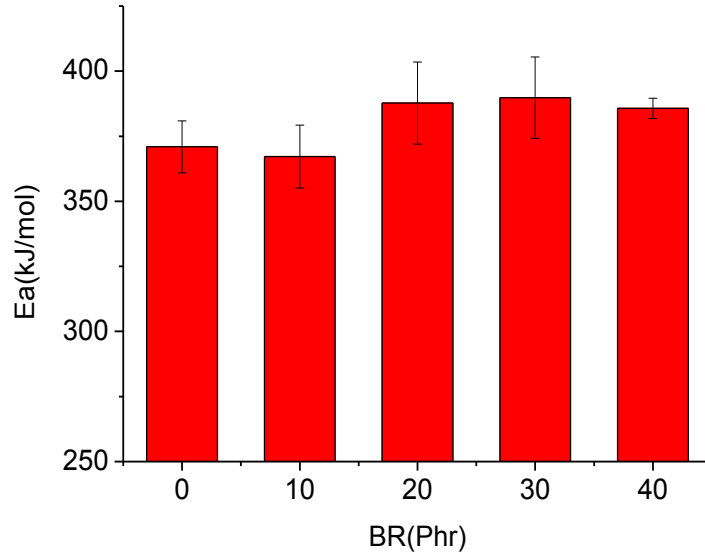
Birinci derece vulkanizasyon kinetiği analizlerinden sonra, n'inci derece kinetik modele göre tüm vulkanizasyon eğrileri analiz edilmiştir. Dönüşüm- zaman eğrilerinin n'inci derece modellenmesi yapılmış ve Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır (Şekil 4.14.). Hamurların 160-180 °C aralığında k, n ve aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.15'de özetlenmiştir. n'inci derece kinetik modeline göre N330 karbon siyahı ile hazırlanan lastik hamurlarında BR miktarının, vulkanizasyon kinetiği üzerine etkisi ve değişimi Şekil 4.15'de verilmiştir. BR miktarı artıkça aktivasyon enerjisinin arttığı, yani vulkanizasyon tepkime hızının azaldığı belirlenmiştir. Kükürt radikalleri, daha aktif olmalarından dolayı, çapraz bağlar yapmak için kauçuğun allilik ve benzilik hidrojenlerine saldırmayı tercih ederler. NR ve BR yüksek miktarda allilik hidrojene sahiptir ve vulkanizasyon düzeyi allilik hidrojenlerin sayısına bağlıdır. İstatistik olarak NR ve BR yapılarında allilik hidrojen tekrar birimleri sırasıyla 7 ve 4 olduğundan NR'ın vulkanizasyon tepkime hızının daha yüksek olması beklenir [49]. Elde edilen sonuçlar bu düşünceyi desteklemektedir. NR/BR karışımlarının aktivasyon enerjisinin NR'dan daha büyük olması ve BR miktarının artmasıyla artış göstermesi allilik hidrojen sayısının giderek azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.14. NR/BR hamurların n'inci kinetik modeline göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri.

Çizelge 4.15. NR/BR hamurlarının 160-180 °C aralığında n'inci derece kinetik modele göre elde edilen hız sabitleri, tepkime mertebesi ve aktivasyon enerjisi değerleri.

Karışım	Sıcaklık (°C)	k Hız Sabiti (dak. ⁻¹)	n Vulkanizasyon Tepkime Derecesi	Aktivasyon Enerjisi E _a (kJ/mol)
NR	160	0,085	3,69	370,9
	165	0,281	3,69	
	170	0,933	3,26	
	175	2,574	3,59	
	180	8,280	3,65	
NRBR10	160	0,094	3,811	367,2
	165	0,263	3,796	
	170	1,073	3,502	
	175	2,634	3,337	
	180	8,217	3,511	
NRBR20	160	0,059	3,97	387,8
	165	0,231	3,60	
	170	0,900	3,47	
	175	2,597	3,38	
	180	6,655	3,17	
NRBR30	160	0,094	3,82	389,8
	165	0,337	3,49	
	170	1,392	4,04	
	175	4,100	3,64	
	180	10,551	3,78	
NRBR40	160	0,120	3,54	385,7
	165	0,360	3,59	
	170	1,673	3,64	
	175	4,861	3,42	
	180	11,984	3,56	



Şekil 4.15. NR/BR hamurlarının n'inci derece vulkanizasyon kinetiği modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin BR oranı ile değişimi.

4.3.3. NR/BR Lastiklerinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertliğinin Değişimi

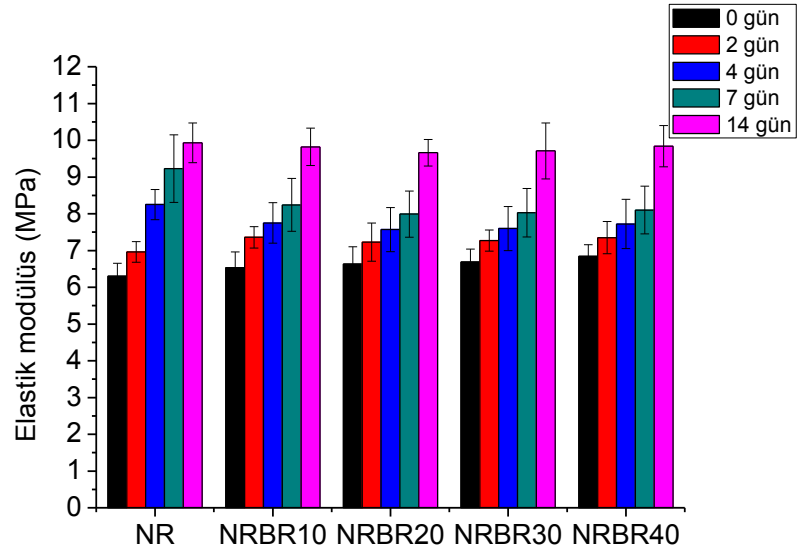
NR'ın içine 10-40 phr oranında BR eklenerek (aynı oranda NR ile yer değiştirerek) hazırlanan hamurların yaşlanmadan önceki ve 70 °C de 2-14 gün yaşlandırıldıktan sonra 23 °C'de NR da olduğu gibi ölçülen sertlik değerleri Çizelge 4.16'de verilmiştir. Yaşlanma süresi arttıkça çapraz bağ yoğunluğunun artması nedeniyle sertlik değerlerinde de artış gözlenmiştir [43,44]. Lastiklerin sertlik değerleri karşılaştırıldığında yaşlanmış ve yaşlanmamış örnekler için NRBR40 hamuru en yüksek sertlik değerine sahipken, NR hamurunun da en düşük sertlik değerine sahip olduğu görülmüştür. Hamurlardaki BR miktarı arttıkça sertlik değerlerinin de arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.16. NR/BR hamurlarının ısı yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.

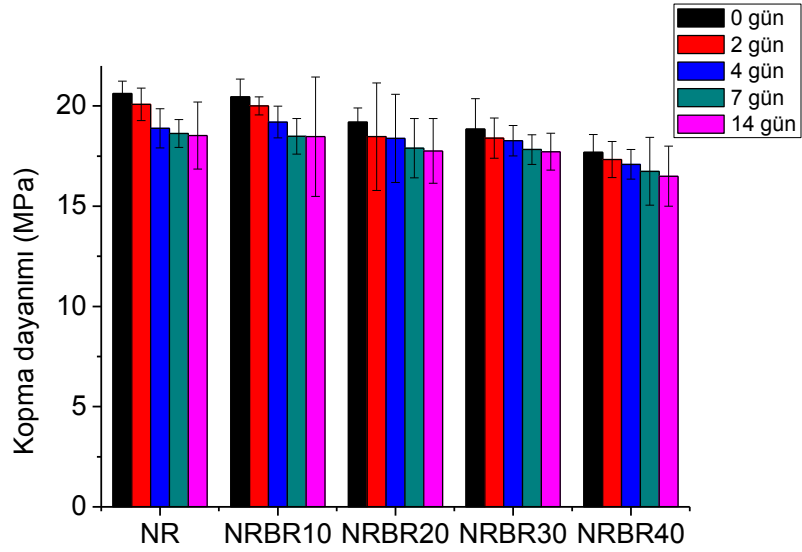
Sertlik (Shore A)					
Yaşlandırma Süresi (gün)	NR	NRBR10	NRBR20	NRBR30	NRBR40
0	63,8 ± 0,3	64,0 ± 0,7	65,0 ± 0,7	66,2 ± 0,5	66,3 ± 1,3
2	65,1 ± 1,0	64,5 ± 0,5	65,0 ± 0,0	66,3 ± 0,3	66,7 ± 1,2
4	66,4 ± 0,9	65,2 ± 0,8	66,0 ± 0,4	66,8 ± 0,3	67, 3 ± 0,3
7	67,0 ± 0,6	65,0 ± 0,2	66,4 ± 0,7	67,4 ± 0,4	68,4 ± 0,7
14	69,6 ± 1,0	67,3 ± 1,3	67,7 ± 0,2	68,4 ± 1,4	70,6 ± 1,5

4.3.4. NR/BR Lastiklerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri

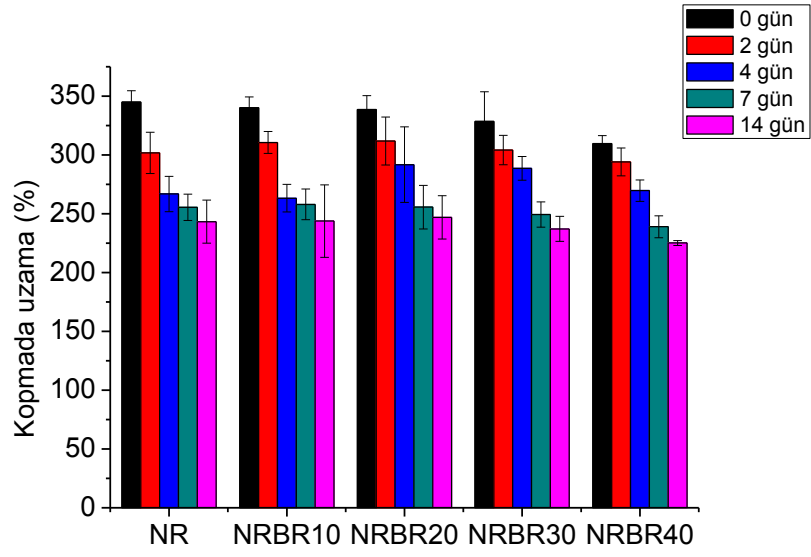
Hamurların ısı yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri Çizelge 4.17’de verilmiştir. Hamur içindeki BR miktarı arttıkça E-modül değerlerinde artış, kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde azalma görülmektedir. NR ve BR ’nın farklı kimyasal yapılarından dolayı, vulkanize olmuş NR ve BR’nın fiziksel özelliklerinde önemli farklılıklar olduğu bilinmektedir. NR’a gerilim uygulandığında, molekül zincirleri aynı yönde oriente olurlar, bu nedenden dolayı NR’ın mekanik özellikleri BR’ye göre daha üstündür [50,51]. Çizelge 4.18’de ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerdeki yüzde değişimleri verilmiştir. NR’ın vulkanizasyon derecesi BR’ye göre yüksek olduğundan ısı yaşlanma direnci de daha düşüktür [8]. Karışımda yer alan BR miktarı arttıkça yaşlanma yüzdelerinde azalma görülmektedir. Isıl yaşlandırma sonucunda özelliklerdeki değişimin iyi takip edilebilmesi için ayrı ayrı, Şekil 4.16’da E-modül değerlerinin değişimi, Şekil 4.17’de kopma dayanımı değerleri değişimi ve Şekil 4.18’de kopmada uzama(%) değerlerinin değişimi bar grafikleri şeklinde de verilmiştir.



Şekil 4.16. 70 °C'de ısıl yaşlanmış NR/BR lastiklerinde elastik modül değerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.17. 70 °C'de ısıl yaşlanmış NR/BR lastiklerinin kopma dayanımı değerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.18. 70 °C'de ısıtılmış NR/BR lastiklerinin kopmadaki % uzama değerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.

Çizelge 4.17. NR/BR lastiklerinin ısı yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özelliklerinin yaşlanma süresi ve BR miktarına bağlı olarak değişimi.

Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
NR			
0	6,3 ± 0,3	20,6 ± 0,6	345 ± 10
2	7,0 ± 0,3	20,1 ± 0,8	302 ± 18
4	8,2 ± 0,4	18,9 ± 1,0	267 ± 15
7	9,2 ± 0,9	18,6 ± 0,7	255 ± 11
14	9,9 ± 0,5	18,5 ± 1,7	243 ± 18
NRBR10			
0	6,5 ± 0,4	20,5 ± 0,9	340 ± 9
2	7,4 ± 0,3	20,0 ± 0,4	310 ± 9
4	7,8 ± 0,6	19,2 ± 0,8	263 ± 12
7	8,2 ± 0,7	18,5 ± 0,9	258 ± 13
14	9,8 ± 0,5	18,5 ± 3,0	244 ± 31
NRBR20			
0	6,6 ± 0,5	19,2 ± 0,7	339 ± 12
2	7,2 ± 0,5	18,5 ± 2,7	312 ± 20
4	7,6 ± 0,6	18,4 ± 2,2	292 ± 32
7	8,0 ± 0,6	17,9 ± 1,5	256 ± 18
14	9,7 ± 0,4	17,8 ± 1,6	247 ± 18
NRBR30			
0	6,7 ± 0,4	18,9 ± 1,5	329 ± 25
2	7,3 ± 0,3	18,4 ± 1,0	304 ± 12
4	7,6 ± 0,6	18,3 ± 0,8	288 ± 10
7	8,0 ± 0,7	17,8 ± 0,7	249 ± 11
14	9,7 ± 0,8	17,7 ± 0,9	237 ± 11
NRBR40			
0	6,8 ± 0,3	17,7 ± 0,9	310 ± 7
2	7,4 ± 0,4	17,3 ± 0,9	294 ± 12
4	7,7 ± 0,7	17,1 ± 0,7	270 ± 9
7	8,1 ± 0,6	16,7 ± 1,7	239 ± 9
14	9,8 ± 0,5	16,5 ± 1,5	225 ± 2

Çizelge 4.18. NR/BR lastiklerinin ısı yaşlandırma sonrası mekanik özelliklerinin % değişimi.

Isıl Yaşlanma Sonrası Mekanik Özelliklerdeki % Değişim			
Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül	Kopma Dayanımı	Kopmada Uzama
NR			
2	10,5	-2,7	-12,5
4	31,0	-8,4	-22,6
7	46,5	-9,7	-25,9
14	57,6	-10,1	-29,5
NRBR10			
2	12,7	-2,2	-8,7
4	18,7	-6,2	-22,6
7	26,2	-9,6	-24,1
14	50,4	-9,7	-28,3
NRBR20			
2	9,1	-3,8	-7,9
4	14,3	-4,2	-13,8
7	20,6	-6,8	-24,5
14	45,9	-7,5	-27,1
NRBR30			
2	8,7	-2,4	-7,4
4	13,7	-3,1	-12,2
7	20,1	-5,4	-24,1
14	45,1	-6,0	-27,8
NRBR40			
2	7,4	-2,0	-5,0
4	12,8	-3,4	-12,9
7	18,4	-5,4	-22,8
14	43,7	-6,7	-27,3

4.3.5. NR/BR Lastiklerinin Yırtılma Direnci

Çizelge 4.19'de lastiklerin yırtılma dayanımları verilmiştir. BR miktarı artıkça yırtılma dayanımında azalma görülmektedir. Yırtılma dayanımının BR'nin artmasıyla azalması BR'nin kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. BR'nin mekanik özelliklerinin NR'dan zayıf olduğu bilinen bir durumdur. Yırtılma, polimerin viskoelastik özellikleri tarafından kontrol edilir. Ayrıca, yırtılma enerjisi ve gerilme kristalleşmesi (strain crystalization) özelliklerinin artışı arasında yakın bir ilişki vardır [52]. NR'ın gerilme kristalleşmesi yüksek olduğundan daha iyi yırtılma dayanımı göstermektedir.

Çizelge 4.19. NR ve NR/BR lastiklerinin yırtılma direnci.

Karışım	NR	NRBR10	NRBR20	NRBR30	NRBR40
Yırtılma Dayanımı (N)	47,9 ± 4,3	47,4 ± 3,2	46,1 ± 3,4	46,0 ± 4,8	43,3 ± 3,5

4.3.6. NR/BR Lastiklerinin Kalıcı Deformasyonu

NR/BR lastiklerinin kalıcı deformasyon testi 23 ve 70 °C'de, sırasıyla 22 ve 70 h sürelerde yapılmıştır. Elastomerik malzemelerin baskı altında deformasyon özellikleri sıcaklıkla değişim göstermektedir. Kauçuk malzemenin yüksek sıcaklıklarda basınç altında yumuşaması, bozunması veya vulkanizasyon sonrası tepkimelerin(post cure) devam etmesi nedenleri ile daha yüksek oranlarda deforme olurlar [53]. NR/BR lastiklerinin kalıcı deformasyon sonuçları Çizelge 4.20'de özetlenmiştir. BR miktarı artıkça deformasyon miktarında azalma görülmektedir. Bu sonuçlar NR lastiğinin içine BR kauçuğunun eklenmesinin kalıcı deformasyon açısından önemli oranda bir iyileşme yarattığını göstermektedir.

Çizelge 4.20. NR/BR lastiklerinin kalıcı deformasyon değerleri.

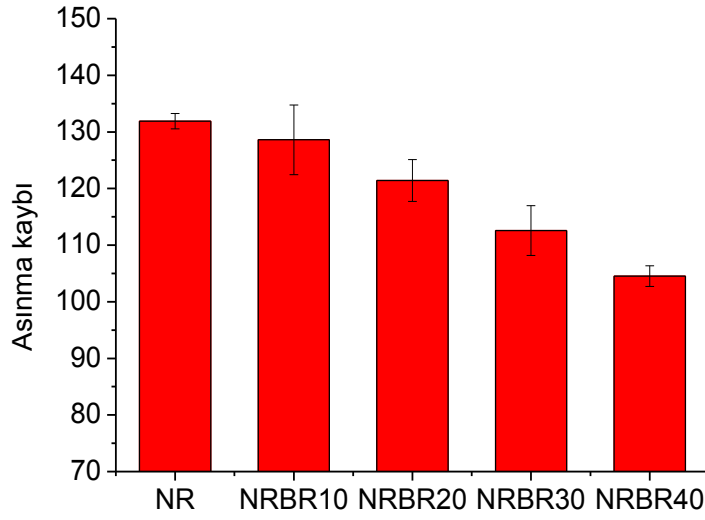
Kalıcı Deformasyon (%)					
Karışım	NR	NRBR10	NRBR20	NRBR30	NRBR40
23 °C /22 h	10,8 ± 1,8	9,7 ± 0,4	8,3 ± 0,8	9,1 ± 0,5	8,9 ± 0,5
23 °C /70 h	12,3 ± 0,7	11,3 ± 1,1	11,0 ± 0,6	11,3 ± 1,1	10,8 ± 0,4
70 °C /22 h	18,7 ± 1,0	15,8 ± 2,8	15,3 ± 3,1	15,1 ± 1,0	15,0 ± 0,6
70 °C /70 h	26,4 ± 2,5	23,3 ± 1,1	22,4 ± 1,4	22,0 ± 1,6	20,2 ± 2,1

4.3.7. NR/BR Lastiklerinin Aşınma Kaybı

Lastiklerin aşınma kaybı değerleri Çizelge 4.21’de verilmiştir. BR miktarının aşınma kaybı üzerine etkisi incelendiğinde karışımların aşınma kaybı değerlerinin BR miktarının artmasıyla azaldığı görülmüştür (Şekil 4.19.). Yani lastik aşınmaya karşı daha yüksek direnç göstermektedir. BR’nin aşınma davranışının incelendiği bir çok çalışma yapılmıştır. Pratik önemine rağmen, aşınma, kauçuk bozunma türleri arasında en az anlaşılan davranış türlerindedir [54]. Aşınma oluşumu kauçuğun mekanik, kimyasal ve ısı geçmesine, iletkenlik vb. özelliklerine bağlıdır. BR’nin yapısı gereği daha sert olması ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g) daha düşük olması aşınmaya karşı daha dayanıklı olmasına neden olmuştur [55,56].

Çizelge 4.21. NR/BR lastiklerinde aşınma kaybı değerleri.

Karışım	NR	NRBR10	NRBR20	NRBR30	NRBR40
Aşınma Kaybı(mm³)	131,9 ± 1,4	128,6 ± 6,2	121,4 ± 3,7	112,6 ± 4,4	104,5 ± 1,8



Şekil 4.19. NR/BR lastiklerinin sertliğinin BR miktarı ile değişimi.

4.3.8. NR/BR Lastiklerinin Ozon Dayanımı

Ozon dayanım deneyleri 40 ± 2 °C sıcaklığında, 50 pphm O₃ derişiminde 4 saatlik sürede yapılmıştır. BR miktarının artmasının ozon dayanım üzerinde belirgin etkisi olmadığı görülmüştür. Şekil 3.10'da özetlendirilen derecelendirmesine göre, oluşan çatlakların NR/BR lastikleri için ikinci dereceden olduğu saptanmıştır (Çizelge 4.22.).

Çizelge 4.22. NR/BR lastiklerinin ozon dayanımı.

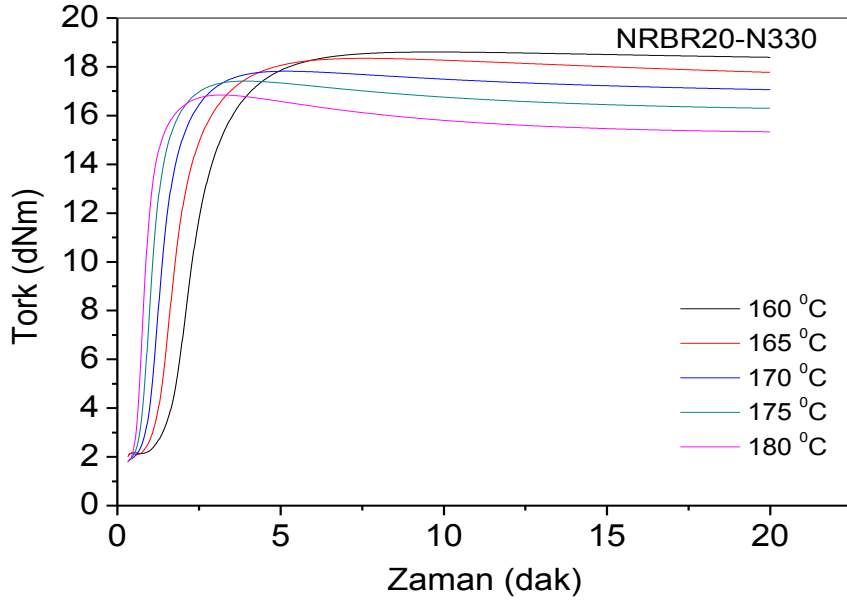
Lastik	Derece	Test Koşulları
NR	2	40°C, 50 pphm O ₃ , %20 gerdirme
NRBR20	2	
NRBR40	2	

4.4. Karbon Siyahının Türünün NR/BR Lastiklerinin Fiziksel Özellikleri Üzerindeki Etkisi

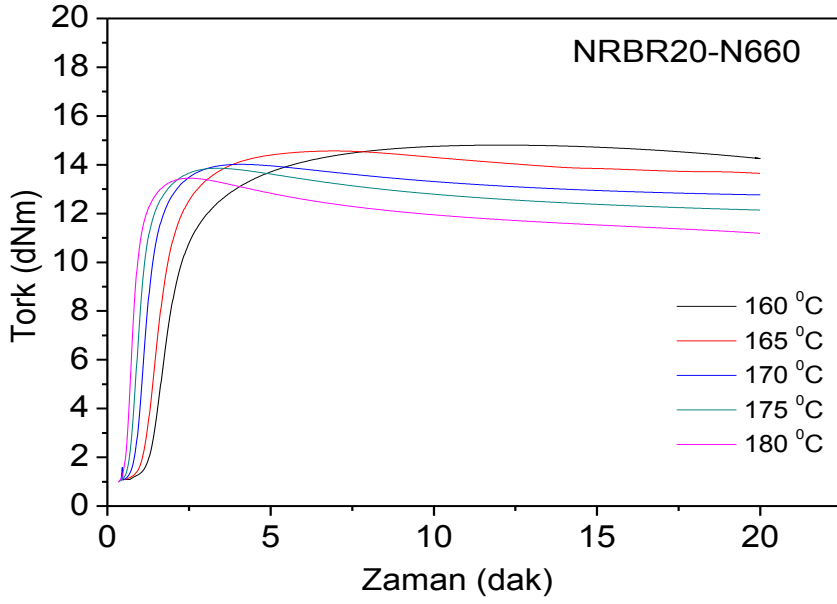
BR'nin NR'nin fiziksel ve yaşlanma özellikleri üzerindeki etkisini inceledikten sonra tezin bu aşamasında farklı karbon siyahının türlerinin NR/BR hamurlarının özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 80 phr NR 20 phr BR içeren NR/BR hamuru, daha önce kullanılan N330 yanı sıra N660, N990 karbon siyahı kullanılarak da hazırlanmış ve silecek lastiklerinin performansının belirlenmesinde kullanılan ve yukarıda açıklanan analizler yapılmıştır. Karbon siyahının tane büyüklüğü ve yüzey alanı kauçukların takviyesini etkileyen önemli unsurlardır. Tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artar ve lastiğin mekanik özellikleri iyileşir [57,58]. Bu çalışmada kullanılan üç farklı karbon siyahının boyutları küçükten büyüğe göre sırasıyla 29 nm (N330), 60 nm (N660) ve 320 nm (N990)'dir. Karbon siyahı üretim tipine bağlı olarak N330 ve N660 fırın tipi ve N990 ısıl tip olarak üretilirler. Bu aşamadan sonra hazırlanan NR/BR karışımı NRBR20 olarak adlandırılacaktır.

4.4.1. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Hamurunun Reolojik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

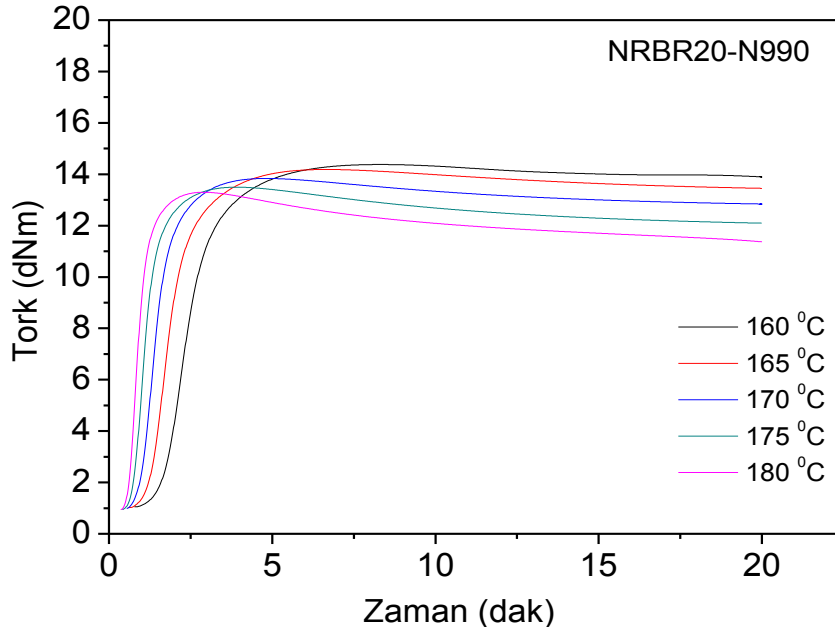
Karbon siyahının NR/BR hamurlarının reolojik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla 80 phr NR, 20 phr BR ve 65 phr N330, N660 ve N990 kullanılarak hazırlanan hamurların MDR kullanarak 160, 165, 170, 175 ve 180 °C'deki vulkanizasyon reolojisi incelenmiştir. Zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.20- 4.22'de de verilmiştir.



Şekil 4.20. N330 kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurunun vulkanizasyon eğrisi.



Şekil 4.21. N660 kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurunun vulkanizasyon eğrisi.



Şekil 4.22. N990 kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurunun vulkanizasyon eğrisi.

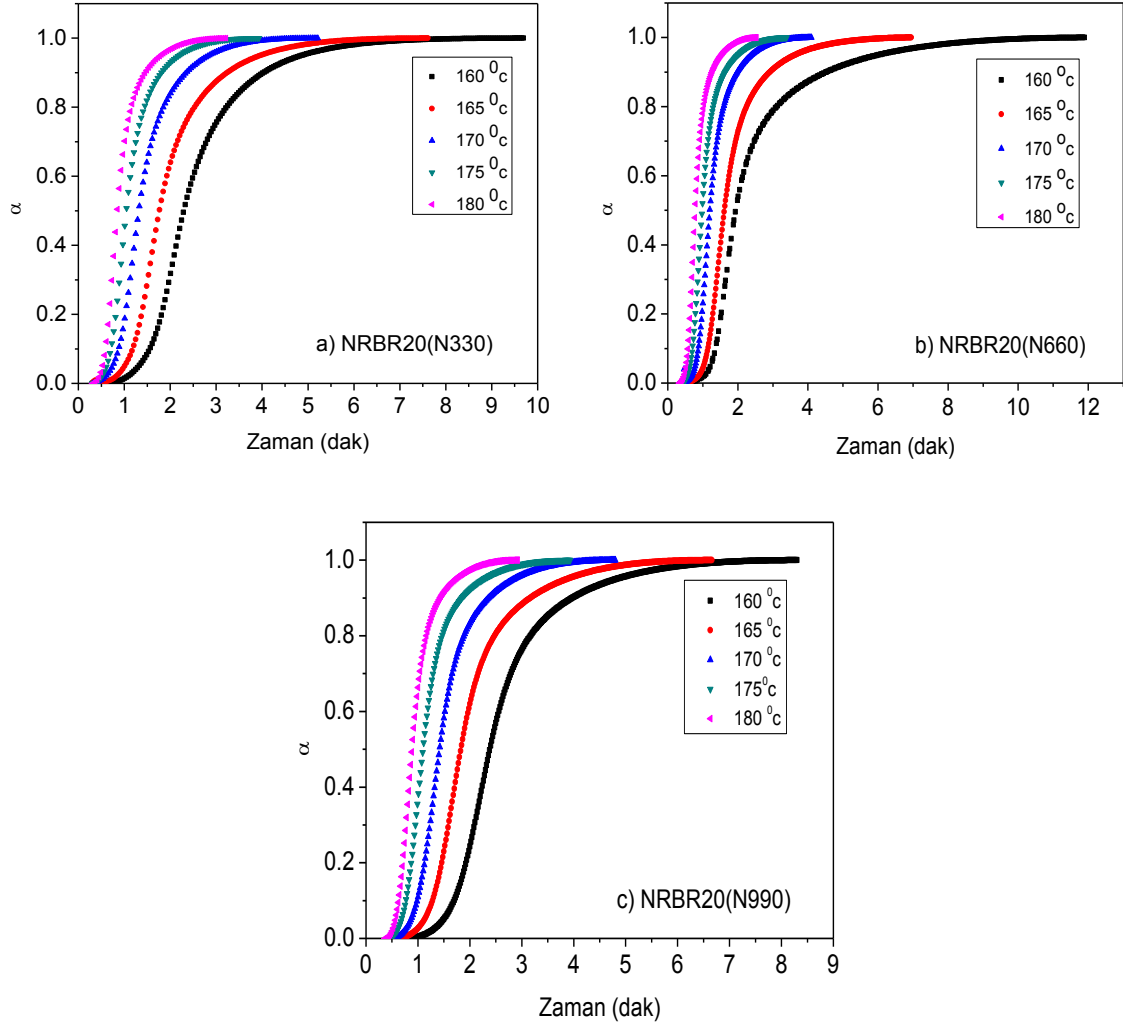
Geri dönüşüm göz önüne alınarak 170 °C'nin üretim için uygun bir vulkanizasyon sıcaklığı olduğu sonucuna varılmıştır. Karışımların 170 °C'deki reolojik özellikleri Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 hamurlarının reolojik özellikleri.

	NRBR20-N330	NRBR20-N660	NRBR20-N990
ML (dNm)	1,91	1,04	0,99
MH (dNm)	17,91	14,05	13,88
ts₂ (dak.)	0,97	0,93	1,07
t₅ (dak.)	0,80	0,78	0,87
t₃₀ (dak.)	1,18	1,15	1,24
t₆₀ (dak.)	1,49	1,49	1,53
t₉₀ (dak.)	2,43	2,39	2,37
t₉₅ (dak.)	3,01	2,92	2,90
t_{MH} (dak.)	5,82	5,22	5,21
t_{ML} (dak.)	0,36	0,45	0,49
Rh (dak.)	17,03	17,53	13,84
t_{Rh} (dak.)	1,35	1,40	1,43

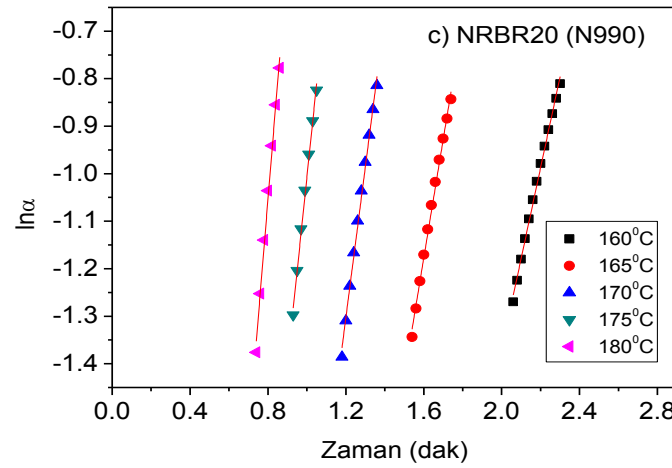
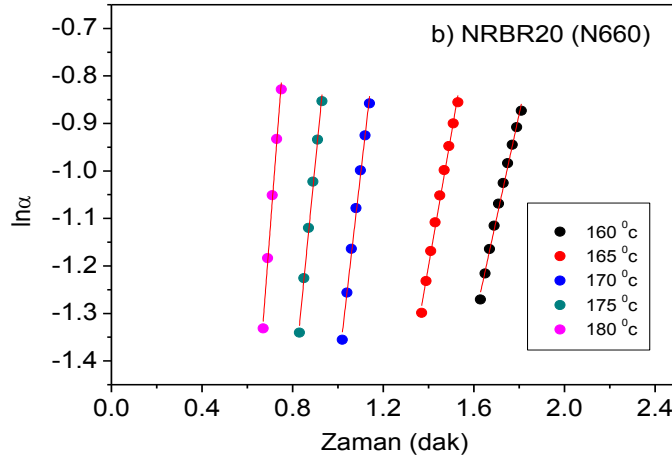
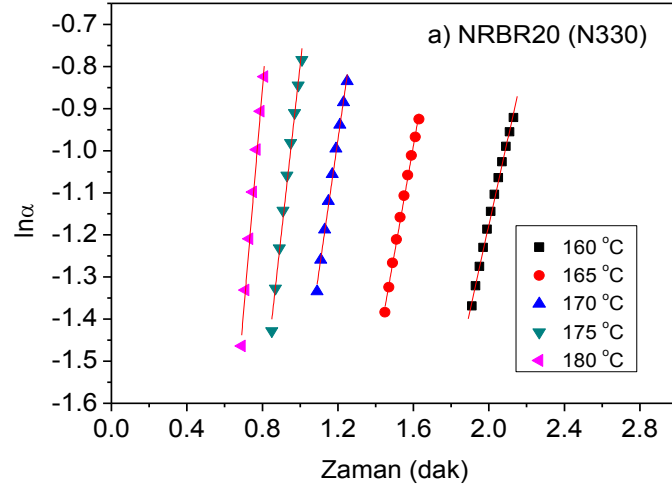
4.4.2. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Hamurunun Vulkanizasyon Kinetiği Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.23'de farklı karbon siyahları ile hazırlanan NRBR20 hamurlarının dönüşüm-zaman grafikleri verilmiştir.

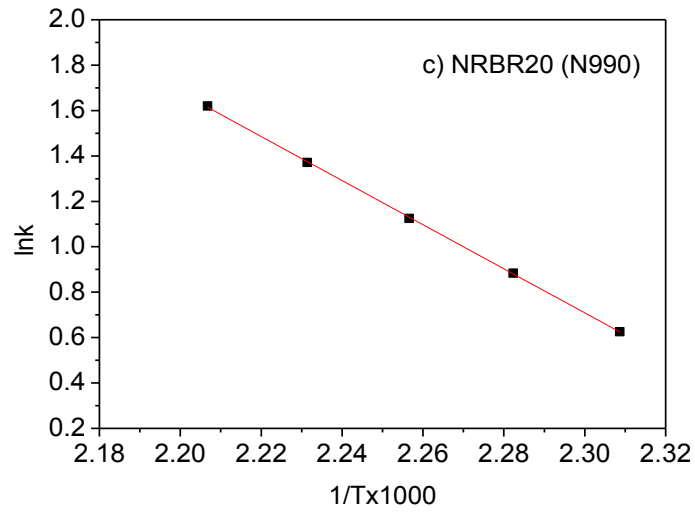
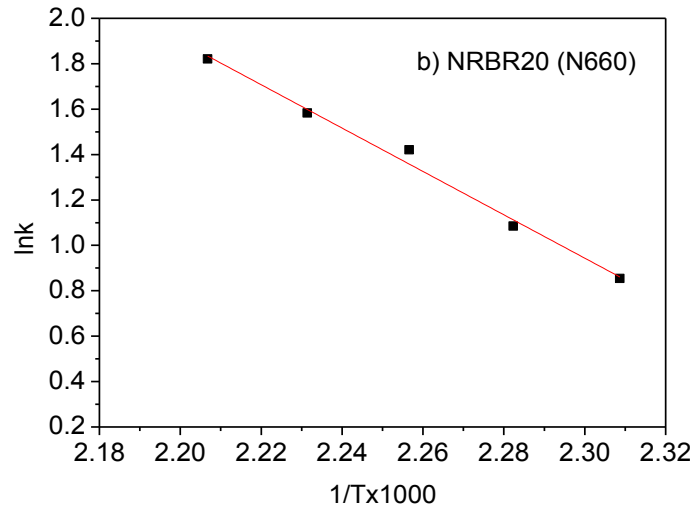
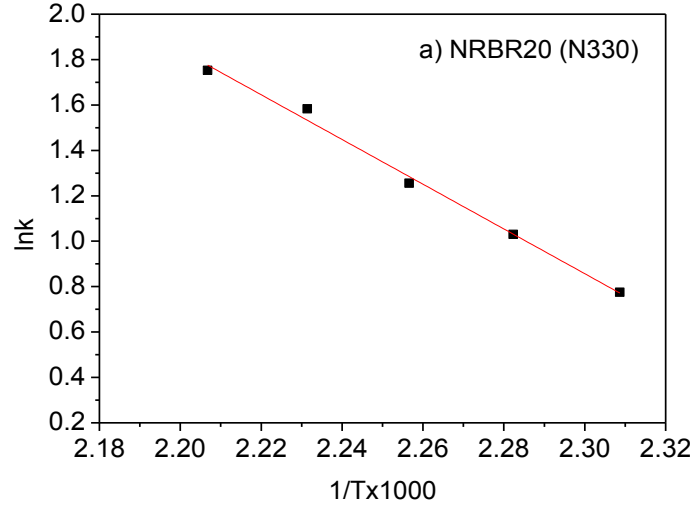


Şekil 4.23. a) N330 b) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm- zaman eğrileri.

1. derece kinetik hesaplamalar için dönüşüm- zaman grafiklerinin başlangıç bölgesi yani α 'nın 0,25-0,45 aralığında olduğu bölgede Eşitlik 4.2 kullanarak $\ln\alpha$ - zaman grafikleri elde edilmiş (Şekil 4.24.) ve hız sabitleri (k) eğrilerin eğiminden bulunmuştur. Elde edilen k değerleri Arrhenius Eşitliği (4.3) kullanılarak değerlendirilmiş ve E_a değerleri hesaplanmıştır (Şekil 4.25.).



Şekil 4.24. a) N330 b) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının, $\alpha = 0,25-0,45$ bölgesinde, ln α - zaman grafikleri.

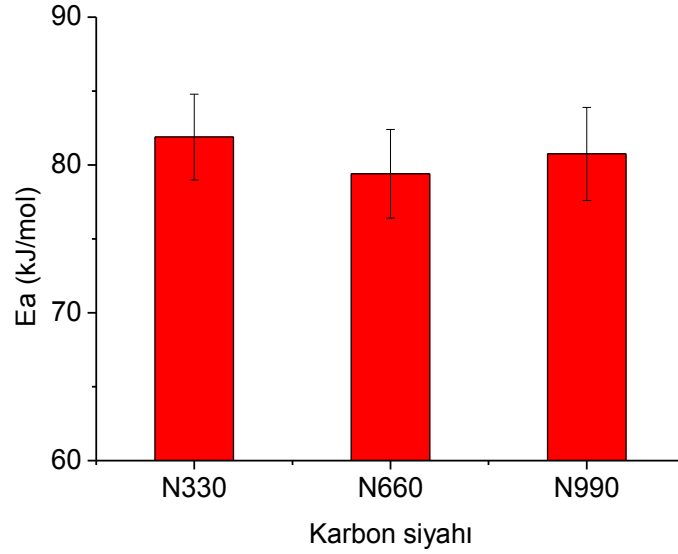


Şekil 4.25. a) N330 b) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının, birinci derece kinetik modeline göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri.

Çizelge 4.24'de farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 hamurlarının 160-180 °C aralığında hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri verilmiştir. Sıcaklığın artması ile vulkanizasyon tepkimesinin hızının arttığı görülmüştür. Farklı karbon siyahı türlerinin, birinci derece vulkanizasyon kinetiği modeline göre aktivasyon enerjisi üzerine etkisi Şekil 4.26'de verilmiştir. Birinci derece kinetik modele göre karbon siyahı türünün, hazırlanan karışımların vulkanizasyon kinetiği üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

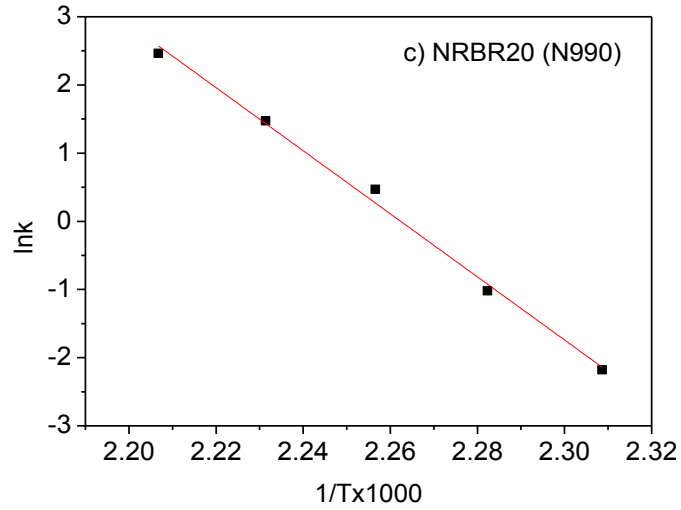
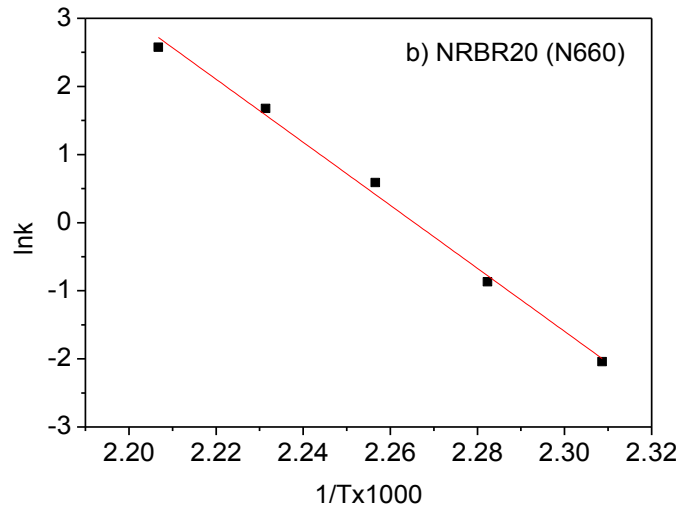
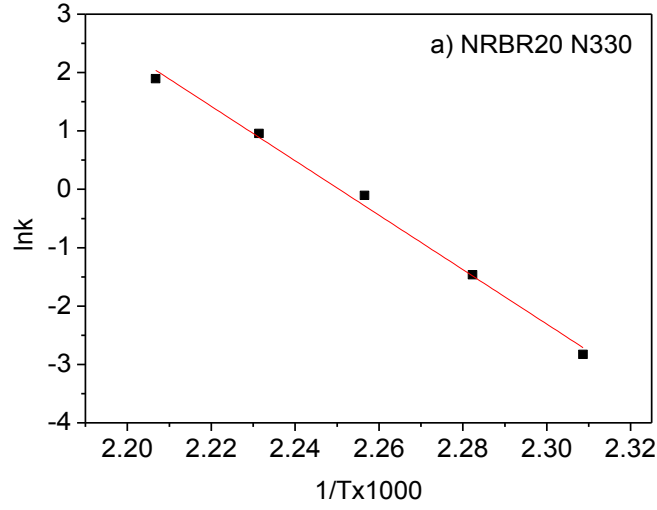
Çizelge 4.24. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 hamurlarının 160-180 °C aralığında 1. derece kinetik modele göre hesaplanan hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri.

Karışım	k Hız Sabiti (dak.⁻¹) 160 °C	k Hız Sabiti (dak.⁻¹) 165 °C	k Hız Sabiti (dak.⁻¹) 170 °C	k Hız Sabiti (dak.⁻¹) 175 °C	k Hız Sabiti (dak.⁻¹) 180 °C	Aktivasyon Enerjisi, E_a (kJ/mol)
NRBR20 (N330)	2,171	2,801	3,511	4,870	5,775	81,9
NRBR20 (N660)	2,350	2,962	4,141	4,868	6,182	79,4
NRBR20 (N990)	1,871	2,421	3,080	3,940	5,050	80,8



Şekil 4.26. birinci derece vulkanizasyon kinetiği modeline göre hesaplanan aktivasyon enerjisinin karbon siyahı türüne göre değişimi.

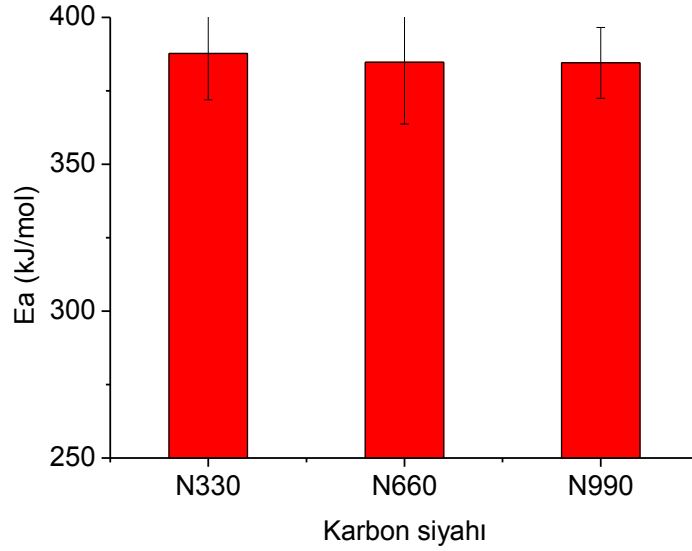
n. derece kinetik modele göre tüm vulkanizasyon eğrisi analizleri yapılmıştır. Dönüşüm- zaman eğrilerinin n.derece modellenmesi yapılmış ve Arrhenius Eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiştir (Şekil 4.27.). Karışımların 160-180 °C aralığında k, n ve aktivasyon enerji değerleri Çizelge 4.25'de özetlenmiştir. n'inci derece kinetik modele göre farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan lastik hamurlarında karbon siyahı türünün, vulkanizasyon kinetiği üzerine etkisi Şekil 4.28'da verilmiştir. n'inci derece kinetik modele göre de yapılan vulkanizasyon analiz sonuçları incelendiğinde karbon siyahının türünün aktivasyon enerjisi üzerine belirgin etkisinin olmadığı belirlenmiştir.



Şekil 4.27. a) N330) N660 ve c) N990 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NRBR20 hamurlarının, n'inci kinetik modele göre E_a değerinin bulunması için çizilen $\ln k - 1/T$ eğrileri

Çizelge 4.25. Farklı miktarlarda BR ile hazırlanan hamurlarının 160-180 °C aralığında n'ini derece modele göre hız sabitleri, tepkime mertebesi ve aktivasyon enerjisi değerleri.

Karışım	Sıcaklık (°C)	Hız Sabiti (dak. ⁻¹)	n Vulkanizasyon Tepkime Derecesi	Aktivasyon Enerjisi Ea (kJ/mol)
NRBR20 (N330)	160	0,059	3,97	387,8
	165	0,231	3,60	
	170	0,900	3,47	
	175	2,597	3,38	
	180	6,655	3,17	
NRBR20 (N660)	160	0,131	3,54	384,7
	165	0,421	3,22	
	170	1,800	3,11	
	175	5,350	2,93	
	180	13,152	2,45	
NRBR20 (N990)	160	0,113	3,57	384,5
	165	0,361	3,47	
	170	1,598	2,92	
	175	4,365	2,76	
	180	11,741	2,18	



Şekil 4.28. Farklı karbon siyahı türlerinin, n'inci derece vulkanizasyon kinetiği modeline göre aktivasyon enerjisi üzerine etkisi.

4.4.3. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertlik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

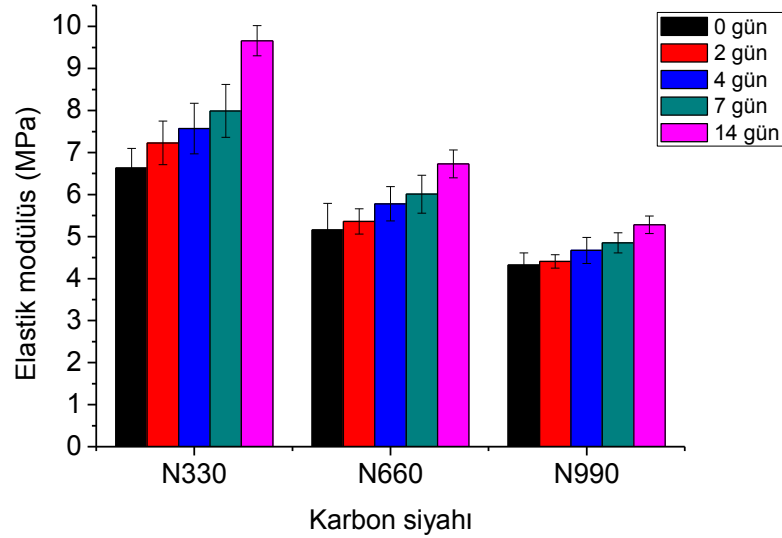
Çizelge 4.26'da farklı karbon siyahı içeren NRBR20 lastiklerinin sertlik değerleri verilmiştir. Yaşlanma süresi arttıkça çapraz bağ yoğunluğu da arttığı için sertlik değerlerinin arttığı gözlenmiştir [43,44]. N330 karbon siyahı ile hazırlanan karışım en yüksek ve N990 karbon siyahı ile hazırlanan karışım en düşük sertlik değerine sahiptir. Karbon siyahı tanecik boyutu büyüdükçe sertlik değerleri azalmaktadır.

Çizelge 4.26. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri.

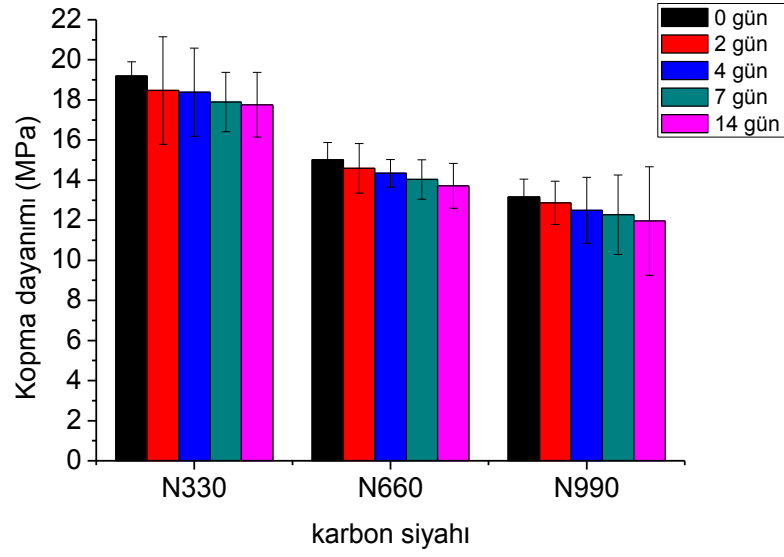
Sertlik (Shore A)			
Yaşlandırma Süresi (gün)	NRBR20(N330)	NRBR20(N660)	NRBR20(N990)
0	64,8 ± 0,7	59,1 ± 0,8	56,9 ± 0,6
2	64,0 ± 0,0	61,1 ± 0,5	57,9 ± 0,6
4	65,4 ± 0,4	61,6 ± 0,7	59,0 ± 0,0
7	66,4 ± 0,7	62,5 ± 0,4	60,2 ± 0,3
14	68,7 ± 0,2	64,8 ± 0,5	61,9 ± 0,2

4.4.4. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Isıl Yaşlanma Öncesi Ve Sonrası Mekanik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

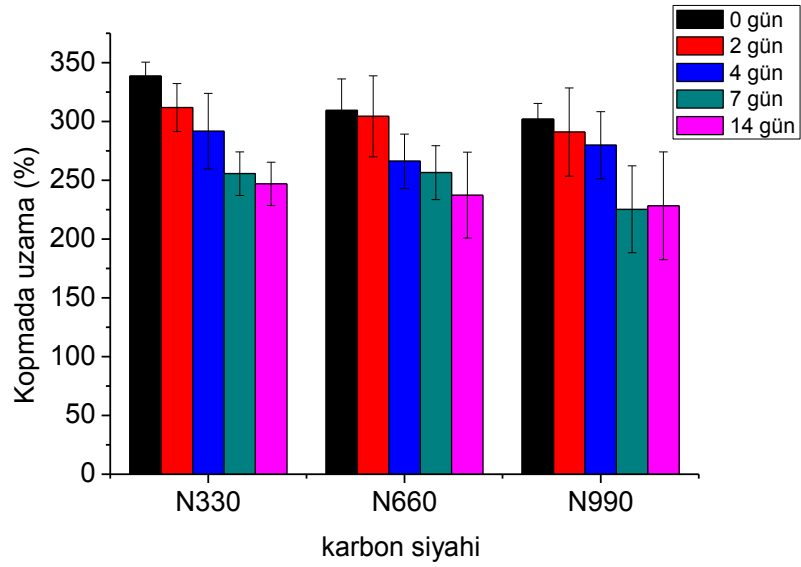
Lastiklerin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri Çizelge 4.27’de verilmiştir. Lastiklerde karbon siyahı tane boyutu büyüdükçe mekanik özelliklerde azalma görülmektedir. Isıl yaşlanma sonucunda, e-modül değerlerinde artış, kopma dayanımı ve kopmadaki uzama değerlerinde ise azalma görülmektedir. Çizelge 4.28’de ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerdeki % değişim incelendiğinde karbon siyahı tanecik boyutu küçüldükçe ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerde daha fazla değişim gözlenmiştir. Karbon siyahı yüzey alanı artışıyla yüzeyinde mevcut olan fonksiyonel grupların artmasından dolayı sıcak ortamda daha fazla tepkime gerçekleşir ve lastik daha çok yaşlanır. Çizelge 4.27’de verilen sayısal değerlerin değişiminin daha iyi takip edilebilmesi amacıyla sonuçlar bar grafikleri şeklinde verilmiştir. Karbon siyahı türüne bağlı olarak elastik modül değişimi Şekil 4.29’da, kopma dayanımı değişimi Şekil 4.30’da ve kopmada uzama değişimleri Şekil 4.31’de görülmektedir. Dolgu maddelerin güçlendirme etkisi tanecik büyüklüğüne bağlıdır. Tanecik boyutları küçüldükçe daha fazla etkili olurlar. İstenen minimum takviye düzeyine, normalde 20-50 nm tanecik boyutunda ulaşılabildiği bildirilmiştir [48,59].



Şekil 4.29. NRBR20 karışımında farklı karbon siyahı türlerinin, 70 °C’de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısı yaşlandırılması sonucunda elde edilen elastik modül değeri üzerine etkisi.



Şekil 4.30. NRBR20 karışımında farklı karbon siyahı türlerinin, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıl yaşlandırılması sonucunda elde edilen kopma dayanımı değeri üzerine etkisi.



Şekil 4.31. NRBR20 karışımında farklı karbon siyahı türlerinin, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıl yaşlandırılması sonucunda elde edilen kopmadaki uzama değeri üzerine etkisi.

Çizelge 4.27. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısıll yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.

Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
NRBR20(N330)			
0	6,6 ± 0,5	19,2 ± 0,7	339 ± 12
2	7,2 ± 0,5	18,5 ± 2,7	312 ± 20
4	7,6 ± 0,6	18,4 ± 2,2	292 ± 32
7	8,0 ± 0,6	17,9 ± 1,5	256 ± 18
14	9,7 ± 0,4	17,8 ± 1,6	247 ± 18
NRBR20(N660)			
0	5,2 ± 0,6	15,0 ± 0,9	310 ± 27
2	5,4 ± 0,3	14,6 ± 1,2	304 ± 34
4	5,8 ± 0,4	14,3 ± 0,7	266 ± 23
7	6,0 ± 0,4	14,0 ± 1,0	256 ± 23
14	6,7 ± 0,3	13,7 ± 1,1	237 ± 36
NRBR20(N990)			
0	4,3 ± 0,3	13,2 ± 0,9	302 ± 13
2	4,4 ± 0,2	12,9 ± 1,1	291 ± 37
4	4,7 ± 0,3	12,5 ± 1,6	280 ± 28
7	4,8 ± 0,2	12,3 ± 2,0	225 ± 37
14	5,3 ± 0,2	12,0 ± 2,7	228 ± 46

Çizelge 4.28. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerindeki % değişim.

Isıl Yaşlanma Sonrası Mekanik Özelliklerdeki % Değişim			
Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül	Kopma Dayanımı	Kopmada Uzama
NRBR20(N330)			
2	9,1	-3,8	-7,9
4	14,3	-4,2	-13,8
7	20,6	-6,8	-24,5
14	45,9	-7,5	-27,1
NRBR20(N660)			
2	3,9	-2,8	-1,6
4	12,0	-4,5	-14,0
7	16,5	-6,5	-17,1
14	30,4	-8,6	-23,3
NRBR20(N990)			
2	2,1	-2,2	-3,6
4	8,1	-5,1	-7,3
7	12,3	-6,8	-25,4
14	22,2	-9,1	-24,4

4.4.5. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Yırtılma Direnci Üzerindeki Etkisi

Lastiklerin yırtılma dayanımları Çizelge 4.29'da verilmiştir. Karbon siyahı tane boyutu artıkça yırtılma dayanımında azalma görülmektedir.

Çizelge 4.29. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin yırtılma dayanımları.

NRBR20	N330	N660	N990
Yırtılma Dayanımı (N)	46,1 ± 3,4	40,0 ± 1,4	32,0 ± 1,5

4.4.6. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Kalıcı Deformasyon Üzerindeki Etkisi

Çizelge 4.30'da farklı karbon siyahı içeren NRBR20 lastiklerin kalıcı deformasyon testi sonuçları özetlenmiştir. Deformasyon yüzdelerine göre N990 karbon siyahı içeren lastik diğer lastiklerden daha az deforme olmuş ve N330 içeren lastik ise en yüksek kalıcı deformasyona sahip lastik olarak belirlenmiştir. Karbon siyahı tane boyutunun küçülmesi mekanik özellikler açısından bir avantaj olmasına rağmen kalıcı deformasyon açısından bir dezavantajdır.

Çizelge 4.30. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin kalıcı deformasyon testi sonuçları.

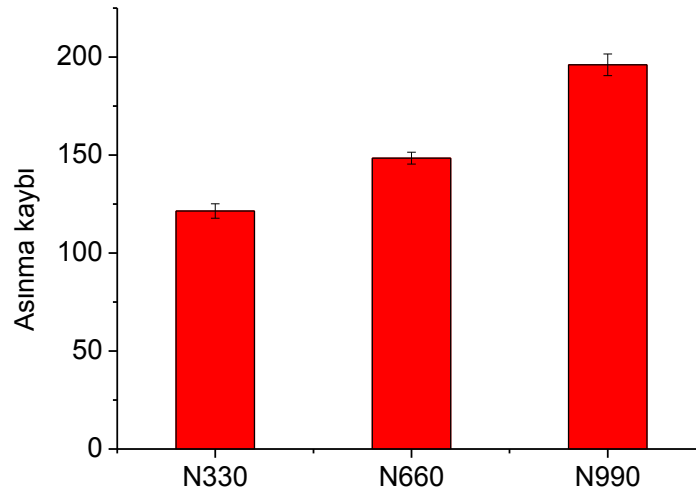
Kalıcı Deformasyon (%)			
Karışım	NRBR20-N330	NRBR20-N660	NRBR20-N990
23 °C /22 h	8,3 ± 0,8	5,8 ± 0,5	5,6 ± 0,4
23 °C /70 h	11,1 ± 0,5	8,3 ± 1,4	8,6 ± 0,8
70 °C /22 h	15,3 ± 3,1	15,2 ± 1,4	15,2 ± 0,9
70 °C /70 h	22,4 ± 1,4	19,5 ± 0,4	19,0 ± 1,3

4.4.7. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Aşınma Kaybı Üzerindeki Etkisi

Çizelge 4.31’de farklı karbon siyahı içeren NRBR20 lastiklerin aşınma kaybı test sonuçları verilmiştir. Farklı karbon siyahı türünün aşınma kaybı değeri üzerine etkisi bar grafiği şeklinde Şekil 4.32’de verilmiştir. En düşük aşınma kaybı N330 karbon siyahı içeren lastikte, en yüksek kayıp ise N990 içeren lastiğinde elde edilmiştir. Karbon siyahı tane boyutu büyüdükçe aşınmaya karşı direnç de azalmaktadır.

Çizelge 4.31. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin aşınma kaybı test sonuçları.

NRBR20	N330	N660	N990
Aşınma Kaybı (mm ³)	121,4 ± 3,7	148,5 ± 3,0	196,0 ± 5,5



Şekil 4.32 NRBR20 lastiklerinde farklı karbon siyahı türünün aşınma kaybı üzerine etkisi.

4.4.8. Karbon Siyahının Türünün NRBR20 Lastiğinin Ozon Dayanımı Üzerindeki Etkisi

Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ozon dayanımları Çizelge 4.32'de verilmiştir. N660 ve N990 karbon siyahı içeren lastiklerin ozon dayanımlarının, N330 karbon siyahı içeren lastiğinkinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Karbon siyahı tane boyutu küçüldükçe yüzey alanı artmaktadır, bu sayede yüzeyindeki artan fonksiyonel grup sayısının ozona karşı dayanımı azalttığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.32. Farklı karbon siyahı türleri ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ozon dayanımları.

Lastik	Derece	Test Koşulları
NRBR20(N330)	2	40°C, 50 pphm O ₃ , %20 gerdirme
NRBR20(N660)	1-2	
NRBR40(N990)	1-2	

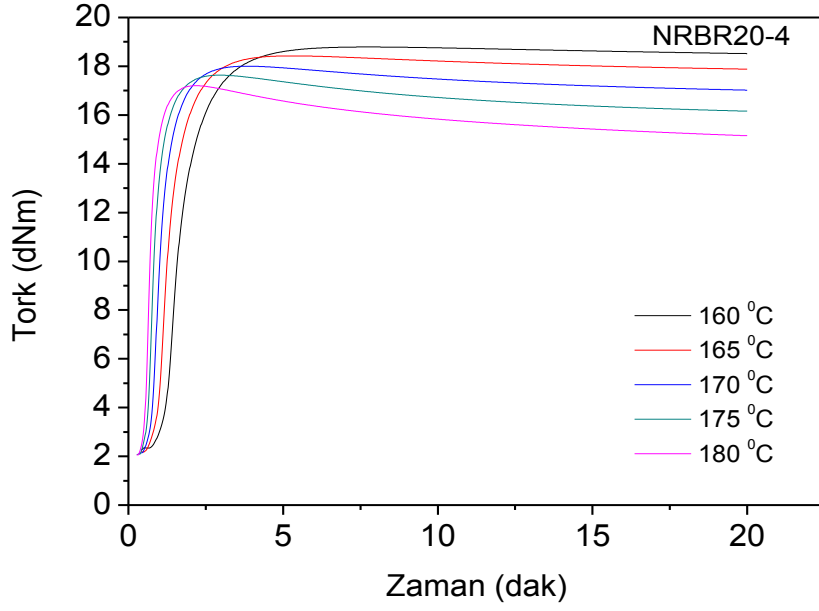
4.5. NRBR Lastiklerinin Ozon Direncinin Arttırılması Amacıyla Yapılan Çalışmalar

Bu aşamaya kadar hazırlanan tüm lastiklerin ozon dayanımlarının istenenden düşük olması ve yaşlanma sonunda çatlak gözlenmesi nedeniyle N330 içeren NRBR20 hamurunda değişik türlerde ve farklı miktarlarda ozon koruyucular kullanılarak yeni bir dizi hamur hazırlanmıştır. Hazırlanan hamurların bileşimleri Çizelge 3.4'de verilmiştir.

4.5.1. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Hamurlarının Reolojik Özellikleri

Ozon koruyucu miktarının NR/BR hamurlarının reolojik özelliklerine olan etkisini incelemek amacıyla toplam 8,5 phr olmak üzere farklı koruyuculardan oluşan bir koruyucu sistem kullanılarak hazırlanmış ve karışımların reolojik özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.33'de hamurların 160, 165, 170, 175 ve 180 °C'de zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri verilmiştir. 170 °C

sıcaklığın bu karışım için optimum vulkanizasyon sıcaklığı olarak belirlendiğinden, bu sıcaklıktaki reolojik özellikler de Çizelge 4.33'de verilmiştir.



Şekil 4.33. Farklı ozon koruyucu kullanarak hazırlanan NR/BR hamurunun vulkanizasyon eğrileri.

Çizelge 4.33. Farklı ozon koruyucular kullanarak hazırlanan NR/BR hamurunun reolojik özellikleri.

ML (dNm)	2,11
MH (dNm)	18,09
ts₂ (dak.)	0,78
t₅ (dak.)	0,66
t₃₀ (dak.)	0,90
t₆₀ (dak.)	1,10
t₉₀ (dak.)	1,77
t₉₅ (dak.)	2,17
t_{MH} (dak.)	4,04
t_{ML} (dak.)	0,34
Rh (dak.)	26,6
t_{Rh} (dak.)	1,03

4.5.2. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Ozon Dayanımı.

Farklı miktarlarda ve türlerde ozon koruyucular kullanılarak hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ozon dayanımları Çizelge 4.34'da verilmiştir. Ozon koruyucu miktarı NRBR20-4 lastiğinde daha yüksek olduğundan 40°C, 50 pphm O₃, %20 gerdirme deney koşulları sonucunda örnekler üzerinde çatlak görülmemiştir. Ozon koruyucu miktarının artırılmasının NRBR20 lastiklerinin reolojik ve mekanik özellikleri üzerine etki edip etmediği anlamak için NRBR20-4 karışımın analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.34. Farklı anti ozonantlar ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ozon dayanımları.

Lastik	Derece	Test Koşulları
NRBR20-1	2	40 °C, 50 pphm O ₃ , %20 gerdirme
NRBR20-4	0	

4.5.3. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Isıl Yaşlanma Öncesi ve Sonrası Sertlik Özellikleri.

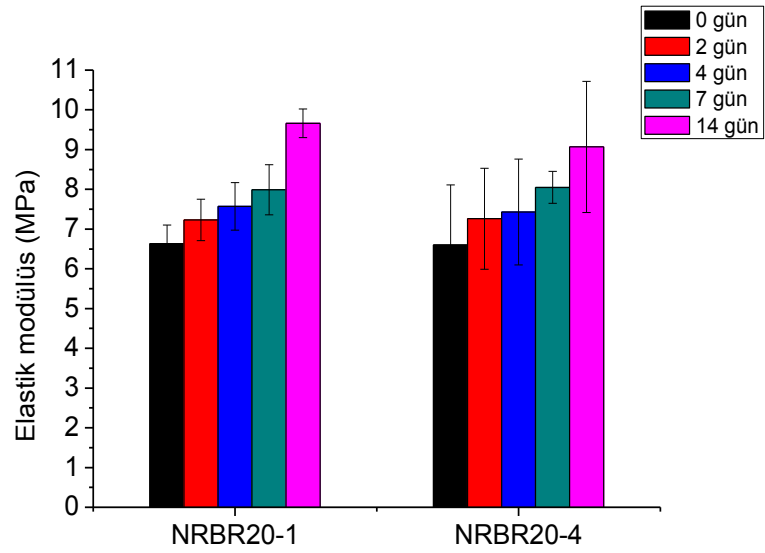
NRBR20-1 ve NRBR20-4 lastiklerin sertlik değerleri Çizelge 4.35'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, lastiklerin sertlik değerlerinin önemli miktarda değişmediği gözlenmiştir.

Çizelge 4.35. Farklı anti ozonantlar ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin sertlikleri

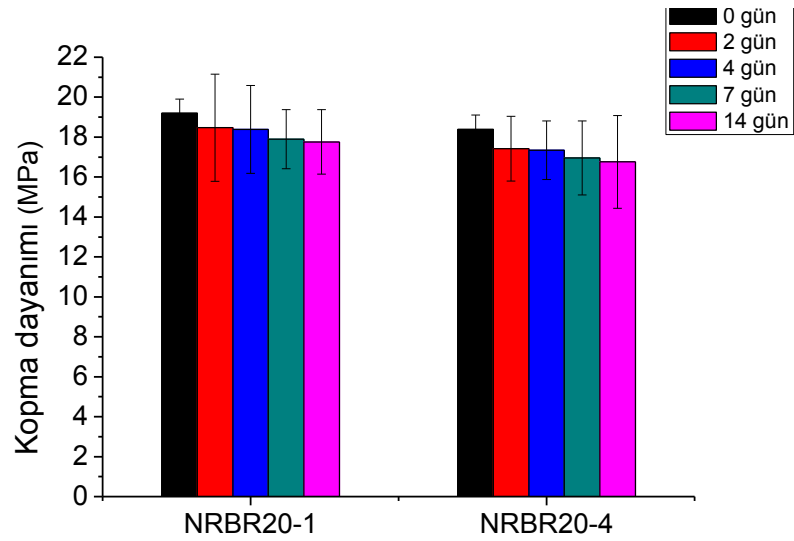
Sertlik (Shore A)	NRBR20-1	NRBR20-4
23 °C	64,8 ± 0,7	64,3 ± 0,3
2	64,0 ± 0,0	64,2 ± 0,2
4	65,4 ± 0,4	65,2 ± 0,2
7	66,4 ± 0,7	66,1 ± 0,9
14	68,7 ± 0,2	68,5 ± 0,5

4.5.4. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Isıl Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Mekanik Özellikleri.

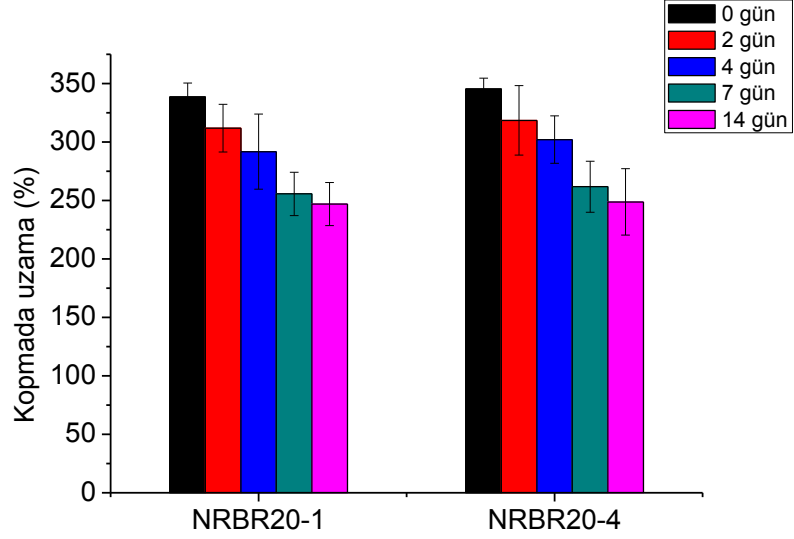
Lastiklerin ısı yaşlanma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri Çizelge 4.36'de verilmiştir. Çizelge 4.36'deki verilen sayısal değerlerin değişiminin daha iyi takip edilebilmesi amacıyla sonuçlar bar grafikleri şeklinde Şekil 4.34-36'da verilmiştir. NRBR20-4 lastiğinin mekanik test sonuçlarının NRBR20-1 lastiğinkinden çok farkı olmadığı ve Renault firması tarafından belirlenen özellik değer sınırları içerisinde olduğu belirlenmiştir. Çizelge4.37'de ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerdeki yüzde değişimler incelendiğinde ozon koruyucu miktarının artırılmasıyla özelliklerde önemli miktarda değişim olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 4.34. Farklı ozon koruyucuların, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılması sonucunda elde edilen elastik modül değeri üzerine etkisi.



Şekil 4.35. Farklı ozon koruyucuların, 70 °C'de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılması sonucunda elde edilen kopma dayanımı değerleri üzerine etkisi.



Şekil 4.36. Farklı ozon koruyucuların, 70 °C’de 2, 4, 7 ve 14 gün süreyle ısıtılıp yaşlandırılması sonucunda elde edilen kopmada uzama (%) değeri üzerine etkisi.

Çizelge 4.36. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısıtılıp yaşlandırma öncesi ve sonrası mekanik özellikleri.

Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül (MPa)	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)
NRBR20-1			
0	6,6 ± 0,5	19,2 ± 0,7	339 ± 12
2	7,2 ± 0,5	18,5 ± 2,7	312 ± 20
4	7,6 ± 0,6	18,4 ± 2,2	292 ± 32
7	8,0 ± 0,6	17,9 ± 1,5	256 ± 18
14	9,7 ± 0,4	17,8 ± 1,6	247 ± 18
NRBR20-4			
0	6,6 ± 1,5	18,4 ± 0,7	345 ± 9
2	7,3 ± 1,3	17,4 ± 1,6	318 ± 30
4	7,4 ± 1,3	17,3 ± 1,5	302 ± 20
7	8,0 ± 0,4	17,0 ± 1,8	262 ± 22
14	9,1 ± 1,6	16,8 ± 2,3	249 ± 28

Çizelge 4.37. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin ısı yaşlanma sonrası mekanik özelliklerindeki % değişim.

Isıl Yaşlanma Sonrası Mekanik Özelliklerdeki % Değişim			
Isıl Yaşlanma Süresi (gün)	E-Modül	Kopma Dayanımı	Kopmada Uzama
NRBR20-1			
2	9,1	-3,8	-7,9
4	14,3	-4,2	-13,8
7	20,6	-6,8	-24,5
14	45,9	-7,5	-27,1
NRBR20-4			
2	10,0	-5,2	-7,8
4	12,6	-5,6	-12,5
7	22,0	-7,7	-24,2
14	37,4	-8,8	-28,0

4.5.5. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Yırtılma Direnci.

Lastiklerin yırtılma dayanımları Çizelge 4.38’de verilmiştir. Ozon koruyucuların miktarı arttıkça yırtılma dayanımı bir miktar azalmıştır, ancak dayanımın halen Renault firmasının belirlediği değerlerin üstünde olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.38. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin yırtılma dayanımları.

Lastik	NRBR20-1	NRBR20-4
Yırtılma Dayanımı (N)	46,1 ± 3,4	42,4 ± 2,9

4.5.6. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Kalıcı Deformasyonu.

Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin kalıcı deformasyon testi sonuçları Çizelge 4.39'de özetlenmiştir. Lastiklerin kalıcı deformasyon değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.39. Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin kalıcı deformasyon testi sonuçları.

Kalıcı Deformasyon (%)		
Karışım	NRBR20-1	NRBR20-4
23 °C /22 h	8,3 ± 0,8	7,6 ± 0,5
23 °C /70 h	11,0 ± 0,6	11,0 ± 0,4
70 °C /22 h	15,3 ± 3,1	15,9 ± 0,1
70 °C /70 h	22,4 ± 1,4	24,0 ± 0,9

4.5.7. Farklı Ozon Koruyucular İle Hazırlanan NRBR20 Lastiklerinin Aşınma Kaybı Sonuçları.

Çizelge 4.40'da lastiklerin aşınma kaybı test sonuçları verilmiştir. NRBR20-4 lastiğinin sertliği azaldığından dolayı aşınma kaybı miktarı yükselmiştir.

Çizelge 4.40 Farklı ozon koruyucular ile hazırlanan NRBR20 lastiklerinin aşınma kaybı testi sonuçları.

Karışım	NRBR20-1	NRBR20-4
Aşınma Kaybı (mm³)	121,4 ± 3,7	128,0 ± 3,6

4.6. Tez Kapsamında Geliştirilen NR/BR Silecek Lastiklerinin ve Yerli Üretim Silecek Lastiklerinin Karşılaştırılması

Bu bölümde, silecek lastiği üretiminde kullanılmak üzere geliştirilmeye çalışılan NR/BR lastiklerinin elde edilen özellikleri, yerli üretim sileceklerin özellikleri ve Renault standartlarıyla karşılaştırılmaya çalışılmıştır.

NR/BR lastiklerinde BR miktarı artıkça sertlik değerleri 64 Shore A'dan 66 Shore A değerine artmıştır. Bu değerlerin Renault tarafından belirlenen (65 ± 5) Shore A sınırları içerisinde olduğu görülmüştür. Ayrıca farklı karbon siyahları ile hazırlanan lastiklerin sertlik değerlerinin karbon siyahının boyutu büyüdükçe 65 Shore A'dan 56 Shore A'ya kadar düştüğü, N660 ve N990 karbon siyahına sahip lastiklerinin sertlik değerlerinin Renault standartlarının dışında kaldıkları görülmüştür. Yüksek miktarda ozon koruyucu ve N330 kullanılarak hazırlanan lastiğin sertliği ise 64 Shore A olarak belirlenmiştir.

14 günlük yaşlanma sonunda yerli üretim silecek lastiğinin sertlik değeri 71 Shore A iken, hazırlanan tüm NR/BR lastiklerinin sertlik değerleri 71 Shore A'dan daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Tez kapsamında hazırlanan tüm NR/BR lastiklerinin kopma dayanımı değerleri, N990 karbon siyahı içeren lastik hariç, Renault tarafından belirlenen 14-22 MPa sınırları aralığındadır. BR miktarı artıkça kopma dayanımı değeri 20,6 MPa'dan 17,7 MPa değerine düşmüştür.

Hazırlanan tüm lastiklerin kopmadaki % uzama değerlerinin Renault tarafından silecek lastikleri için belirlenen limit değeri olan %300 'ün üzerinde olduğu görülmüştür.

Renault standartlarına göre yırtılma dayanımının en az 10 N olması gerekmektedir. Diğer özellikler açısından en kötü değerlere sahip olan N990 içeren lastiklerde bile yırtılma dayanımı 31,9 N olarak belirlenmiştir. BR miktarı yükseldikçe lastiklerin yırtılma dayanımları 47,4 N'dan 43,3 N 'a hafif bir azalma göstermiştir. Ozona karşı dayanım gösteren NRBR20-4 lastiğinin yırtılma dayanımı 42,4 N olarak belirlenmiştir.

NR/BR lastiklerinde BR miktarı artıkça aşınma kaybı değerleri 128,6- 104,5 mm³ arasında azalmıştır. N660 lastiğinin aşınma kaybı miktarı 148,5 mm³, N990 karbon

siyahına sahip lastiğin aşınma kaybı miktarı 196 mm³ olmuştur. NRBR20-4 lastiğinin aşınma kaybı değeri 128 mm³ olarak belirlenmiştir. Bu değer mevcut yerli silecek lastiklerinin aşınma kaybı miktarından 5 mm³ daha düşüktür.

Karışımında kullanılan ozon koruyucu miktarının artırılması ve iki ayrı ozon koruyucunun kullanılmasıyla hazırlanan NRBR20-4 lastiği ozon karşısında hiç çatlak oluşturmayan bir lastik olmuştur. Ozon koruyucu miktarının artırılması lastiğin diğer özelliklerine bozucu bir etki yapmamıştır. NRBR20-4 formülasyonu ile hazırlanan lastik, tüm özelliklerinin Renault tarafından belirlenen değerleri fazlasıyla karşılamasından ötürü ilerisi için potansiyel silecek lastiği olarak görülmüş ve prototip silecek lastikleri bu formülasyona göre hazırlanmıştır.

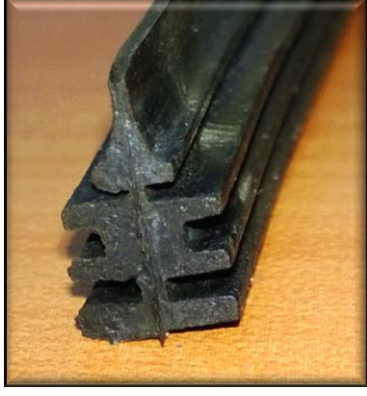
NRBR lastiklerinin özelliklerinin yerli üretim lastiklerin özellikleri ile karşılaştırılması Çizelge 4.41'da özetlenmiştir.

Çizelge 4.41 NRBR lastiklerinin özelliklerinin yerli üretim lastiklerin özellikleri ile karşılaştırılması.

Silecek Lastiğinin Özelliği	Renault Limit Değeri	Yerli Silecek	NRBR20-4
Sertlik	65 ± 5	66,5	64,3
Kalıcı Deformasyon (70 °C'de 22 h)	≤30	-	15,9
E-Modül (MPa)	-	6,1	6,6
Kopma Dayanımı (MPa)	14-22	19,5	18,4
Kopmada Uzama (%)	300	398	345
Yırtılma Direnci (N)	10	53,3	42,4
70 °C'de 7 gün Yaşlanma Sonrası Kopma Dayanımı (MPa) Yüzde Değişimi	< 20%	-12,3	-7,7
70 °C'de 7 gün Yaşlanma Sonrası Kopmada Uzama (%) Yüzde Değişimi	< 30%	-19,2	-24,2
Ozon Dayanımı	≥4	Birinci dereceden	N/A
Aşınma Kaybı	-	136,9	128,0

4.7. Prototip Silecek Lastiklerinin Hazırlanması

Yukarıda açıklandığı gibi yapılan tüm reolojik, mekanik ve yaşlanma analizlerinin sonucunda silecek lastiği için istenilen özelliklere sahip NR/BR hamurunun hazırlanması için optimum kauçuk, dolgu maddesi ve koruyucu oranları, tipleri ve optimum işleme koşulları belirlenmiştir. NRBR20-4 formülasyonunun NR/BR esaslı silecek lastiğinin hazırlanması için en uygun formülasyon olduğuna karar verilmiştir. OYAK-Renault fabrikalarında araç üzerinde gerçek sürüş koşullarındaki testleri yapmak ve lastiklerinin performansının belirlenmesi amacıyla yapılması gereken düşük sıcaklık-yüksek sıcaklık yaşlandırma çalışmaları ve atak açısı, silme ses düzeyi gibi silme kalitesinin ölçülmesine yönelik standart testleri gerçekleştirmek amacıyla NRBR20-4 hamuru kullanılarak geleneksel ve düz bıçak olarak isimlendirilen formlarda prototip silecek lastikleri üretilmiştir Şekil (4.37-38). OYAK-Renault Ar-Ge laboratuvarlarında ilk olarak lastiklerin test plakalarından çıkartılan örneklerle tez kapsamında yapılan analizler tekrarlanmış ve hazırlanan lastikler için Renault laboratuvarlarında tezde elde edilen sonuçlara çok yakın değerler bulunmuştur. Lastiklerin ileri analiz testleri halen devam etmektedir.



a) Geleneksel (Conventional)



b) Düz Bıçak (Flat Blade)

Şekil 4.37. NRBR20-4 hamuru kullanılarak üretilen prototip silecek lastiklerin lastik kısmı.



Şekil 4.38. NRBR20-4 hamuru kullanılarak üretilen prototip sileceklerin silecek koluna monte edilmiş hali.

5. SONUÇLAR

SAN-TEZ projesi kapsamında desteklenen bu tez çalışmasında, OYAK-Renault firmasının Renault-Fluence model otomobillerinde kullanılmaya üzere doğal kauçuk/bütadien kauçuğu esaslı yeni silecek lastiği formülasyonu geliştirilmesine ve geliştirilen bu formülasyona göre silecek lastiğini temsil eden test numuneleri ile lastiklerin karakterize edilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla iç karıştırıcı sistemi kullanılarak değişik formülasyonlarda hazırlanan hamurların reolojik özellikleri ve vulkanizasyon davranışları incelenmiş, pişirilmiş hamurların(lastik) sertliği, mekanik özellikleri, ısıl yaşlanma özellikleri, yırtılma dayanımı, kalıcı deformasyon, aşınma kaybı, ozon dayanımı Renault tarafından önerilen standartlar ve DIN, ISO ve ASTM standartları dikkate alınarak analiz edilmiş, mevcut silecek lastiklerinin özelliklerinden daha üstün özelliklere sahip olan malzemelerin hazırlanmasına çalışılmıştır.

Çalışmalara Renault-Fluence otomobillerinde kullanılan yerli üretim silecek lastiklerinin karakterizasyonu ile başlamıştır. Bu lastiklerin test plakaları kullanılarak, sertlik, ısıl yaşlanma özellikleri, yırtılma direnci, ve ozon dayanımı analizleri yapılmıştır. Bu sonuçlar tez kapsamında hazırlanan lastiklerin özellikleri ile karşılaştırılmıştır.

Tez çalışmasının bir sonraki aşamasında farklı oranlarında (40, 50, 65, 70 phr) N330 karbon siyahı kullanarak NR karışımları hazırlanmıştır. Bu karışımların MDR kullanılarak 170°C vulkanizasyon süresi belirlendikten ve sıcak preste vulkanizasyonu yapıldıktan sonra sertlik ölçümleri yapılmıştır. 65 phr oranında karbon siyahı kullanılmış karışımın sertlik değerinin Renault tarafından önerilen sertlik değerinde yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra tüm karışımlarda 65 phr karbon siyahı kullanılmıştır. 65 phr oranında N330 karbon siyahı kullanılarak NR lastikleri kıyaslama lastik olarak kabul edilmiş ve yukarıda belirtilen tüm mekanik, fiziksel ve yaşlanma testleri bu lastik için yapılmıştır. Yapılan analizler sonunda, NR esaslı lastiklerin sertlik değerinin 63,8 Shore A olduğu, kopma dayanımı değerinin 20,6 MPa olduğu, kopmadaki uzama değerinin % 344 olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar sadece NR kullanılarak geliştirilen formülasyona göre hazırlanacak silecek lastiklerinin Fluence model araçlarda silecek lastiği olarak kullanılabilceğini kanıtlamıştır.

Ancak doğal kauçuğun aşınma ve kalıcı deformasyon özelliğini iyileştirmek ve NR esaslı silecek lastiklerini düşük iklim koşullarında daha uzun süreli kullanabilmek amacıyla NR içine belirli oranlarda BR eklenerek NR lastiklerinden daha üstün özelliklere sahip yeni lastiklerin hazırlanmasına karar verilmiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında NR/BR karışımlarından bir silecek lastiği için tanımlanan özelliklerden daha üstün özelliklere sahip lastiklerinin hazırlanmasına çalışılmıştır.

Bu amaçla, 65 phr karbon siyahı içeren karışımın formülasyonu kullanılarak değişik oranlarda (90 phr NR- 10 phr BR, 80 phr NR- 20 phr BR, 70 phr NR- 30 phr BR, 60 phr NR- 40 phr BR) NR/BR karışımları, hazırlanmıştır. Vulkanizasyon eğrilerinin kinetik analizleri sonucunda BR miktarının artmasının vulkanizasyon aktivasyon enerjisinin azalmasına neden olduğu belirlenmiştir. Örneklerin vulkanizasyonu 170°C sıcak preste yapıldıktan sonra NR lastikleri için yapılan tüm mekanik analizler ve yaşlanma karakteristiği özellikleri incelenmiştir. Deneyler sonucunda NR içine eklenen BR miktarının artmasıyla karışımların ısıl yaşlanma, aşınma kaybı ve kalıcı deformasyon özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Mekanik dayanım ve yırtılma özelliklerinde NR lastiğine göre bir miktar kötüleşme gözlenmesine rağmen 80 phr NR 20 phr BR içeren karışımın tüm özellikleri ile Renault tarafından belirlenen limit değerleri sağladığı tespit edilmiştir. Ancak hazırlanan ne NR ne de NR/BR karışımlarının hiç biri ozona karşı tam dayanım gösterememiştir. Bu sorunun karışımda kullanılan ozon koruyucu miktarının ve tipini değiştirerek giderilmesine çalışılmıştır.

Ancak ozon koruyucu etkisinin incelenmesi aşamasından önce karışımda kullanılan karbon siyahının NR/BR karışımlarının özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla 80 phr NR 20 phr BR karışımı değişik karbon siyahı tipleri (N330, N660, N990) ile hazırlanmıştır. N660 ve N990 karbon siyahına sahip lastiklerin ısıl yaşlanma ve ozona karşı dayanım özelliklerini iyileştirmelerine rağmen, kuvvetlendirici özellikleri düşük olduğundan, mekanik özellikleri azalmış ve bazı özelliklerinin silecek lastikleri için belirlenen limitler dışında olduğu görülmüştür.

N330 karbon siyahı içeren 80 phr NR 20 phr BR lastiğinin zayıf ozon dayanımı sorununu gidermek amacıyla değişik tipte ve miktarlarda koruyucular (4 phr, 5,5

phr, 7,5 phr, 8,5 phr) kullanılarak bir dizi yeni karışım hazırlanmıştır. 8,5 phr koruyucu içeren karışımın, 40 °C, 50 pphm O₃, % 20 gerdirme deney koşulları sonucunda ozona karşı yeterli dayanımda olduğu görülmüştür.

Ozon koruyucu miktarının kontrolü ile ozon dayanımı probleminin de aşılmasından sonra 80 phr NR ve 20 phr BR, N330 karbon siyahı kullanılarak hazırlanan NR/BR lastiklerinin silecek lastiği için laboratuarda tanımlanan testlerin dışında araç üzerindeki testlerini ve diğer performans testlerini yapabilmek amacıyla farklı formlarda prototip numuneleri hazırlanmıştır.

Bu numuneler tez çalışmasının desteklediği SAN-TEZ projesinin paydaşı olan OYAK-Renault firmasına gönderilmiştir. Firmada silecek lastiklerinin performansının belirlenmesi amacıyla yapılması gereken düşük sıcaklık-yüksek sıcaklık yaşlandırma çalışmaları ve atak açısı, silme ses düzeyi gibi silme kalitesinin ölçülmesine yönelik testlere başlanmıştır. Proje sonuçlarının gizliliği nedeni ile bu sonuçlar tez kapsamında verilmemiştir. Ancak elde edilen ilk sonuçlar gelecekte projede belirlenen formülasyonların yeni nesil otomobil silecek lastiklerinin üretiminde kullanılabileceği konusunda oldukça umut vericidir.

KAYNAKLAR

- [1] Recommendation Report Wiper Blades, <http://www.studymode.com/essays/Recommendation-Report-Wiper-Blades-185158.html>. (Ağustos,).
- [2] Fagervall, M., *Optimal Wind Shield Cleaning Performance*, thesis work, volvo car corporation Gothenburg, **2000**.
- [3] Ares, N.T., Marsha A.S., Paul C. K.J., Environmentally Durable Elastomer Materials for Windshield WiperBlades, *Research Staff, Polymer Science Department, Ford Motor Company, Dearborn, Michigan, 1992*.
- [4] United state patent, windshield wiper material,ser.NO.573,971, field Dec 27,**1983**.
- [5] Babbit, O.R., *The Vanderbilt Rubber Handbook*, Vanderbilt Company Inc., USA, 30, **1978**.
- [6] Richard, B., Simpson, *Rapra Technology Limited*, Rubber Basics, United Kingdom, 30, 77-89, **2002**.
- [7] Richard F., Grossman., *The Mixing Of Rubber*, Chapman & Hall Publisher **1934**.
- [8] Hofmann, W., *Rubber Technology Handbook*, Hanser Publishers, Munich, Germany, **1989**.
- [9] Morawetz, H., History of Rubber Research, *Rubber Chemistry and Technology*, 3rd Ed, Vol. 73, Brooklyn, pp. 405-426, **2000**.
- [10] Vahapoğlu, v., Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk, *Journal of Science and Engineering* 9(1), **2006**.
- [11] Long, J.C., The History of Rubber-A Survey of Sources About The History of Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 3rd Ed, Vol. 74, Akron, pp. 493-508, **2001**.
- [12] İnan Rubber Industries Engineering and Research., *Synthetic Elastomers*, Samar publisher **1996**.
- [13] Savran, Ö.H., *Elastomer Teknolojisi* , Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, **2001**.
- [14] US Bureau of Mines., *Carbon Black Annual*, Mineral Industry Survey , **1969**.
- [15] Auchter, J.F., *Chemical Economics Handbook: Carbon Black*, Menlo Park, CA, SRI Consulting, **2005**.
- [16] Edge, M., Norman, S.A., Gonzalez, R.S., Christopher, M.L., Simon, J., Robert, B., Whitehouse, The influence of cure and carbon black on the hightemperature oxidation of natural rubber I. Correlation of physico-chemicalchanges, *Polymer Degradation and Stability* , **1999**.
- [17] Voll, M., Kleinschmit, P., Carbon. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, New York, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, **2002**.

- [18] Wang, M.J., Gray, C.A., Reznick SA *et al.*, Carbon black. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, New York, John Wiley & Sons, Vol 4, p 761–803, **2003**.
- [19] Vohler, O., Vonsturm, F., Wege, E., *et al.*, Carbon. In: Gerhartz W, Yamamoto YS, Campbell FT, Pfefferkorn R, Rounsaville JF, eds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th rev. Ed., Vol. A5, New York, NY, VCH Publishers, pp. 124–163, **1986**.
- [20] Lewis, P.A., Carbon black. In: Lewis PA, ed., *Pigment Handbook*, Vol. I, *Properties and Economics*, 2nd Ed, New York, John Wiley & Sons, pp.743–758, **1988**.
- [21] Lewis, R.J.Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 12th Ed., New York, Van Nostrand Reinhold Co., p. 160, **1993**.
- [22] ASTM D – 1765, 10 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products **2013**.
- [23] Dannenberg, E.M., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed, Vol. 4, New York, John Wiley & Sons, pp. 658, **1978**.
- [24] Lyon, F., Burgess, K., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd Ed., Vol. 2, New York, John Wiley & Sons, pp. 623–640, **1985**.
- [25] Brydson, J.A., *Rubbery Materials and Their Compounds*, London, **1988**.
- [26] Heideman, G., Datta, R.N., Noordermeer, J.W.M., Activators in Accelerated Sulfur Vulcanization, *Rubber Chemistry and Technology*, 3rd Ed, Vol. 77 , Netherland, pp. 512-54, **2004**.
- [27] Beniska, J., Dogadkin, B., The Influence of Activators on the Vulcanization Process. I. The Influence of Zinc Oxide on the Rate of Combination of Sulfur with Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 3rd Ed, Vol. 32, pp. 774-779, **1959**.
- [28] Beniska, J., Dogadkin, B., The Influence of Activators on the Vulcanization Process. II. The Influence of Zinc Oxide on the Structure of Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 3rd Ed, **1959**.
- [29] Curchod, J., *Synthese, Propriétés et Technologie des Elastomères*, IFOCAzyayınları, Paris, **1984**.
- [30] SADEQUL, M., ISHIAKU, ISMAIL, U. S., H., POH, B. T., The Effect Of Accelerator/Sulphur Ratio On The Scorch Time Of Epoxidizing Natural Rubber, *Eur. Polym. J.* Vol. 34, No. 1, pp. 51-57, **1998**.
- [31] Ghosh, P., Katare, S., Patkar, P., Caruthers, J. M., Venkatasubramanian, V., *Rubber Chemistry and Technology*, 76, 593, **2003**.
- [32] Chouch, S.H., Chang, D.H., *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 449, **1996**.
- [33] Isayev, A.I., Deng, J.S., Non-isothermal vulcanization of rubber compounds, *Rubber Chem Technol*, 61, 340-361, **1988**.

- [34] Khang, T.H., Ariff, Z. M., Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds Having Different Formulation Variables, *Akademiai Kiado'*, Hungary, **2011**.
- [35] ASTM D5289 – 12, Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters **2012**.
- [36] ASTM D395-98, Standard Test Methods for Rubber Property-Compression Set **1998**.
- [37] ASTM D2240 - 05(2010), Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness, **2010**.
- [38] D41 1099, Vulcanised Rubber And Thermoplastic Rubber – Tensile Testing, Renault Automobiles Standardisation, DPMI / Department 67210
- [39] ASTM D573, Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven, **2010**.
- [40] ASTM D5963, Standard Test Method for Rubber Property—Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader), **2010**.
- [41] D41_1507, Tear Resistance Of Rubber, Renault Automobiles Standardisation DMI / Service 65810
- [42] DIN 53509-1, Determination of resistance to ozone cracking
- [43] South, J.T., *Mechanical properties and durability of natural rubber compounds and composites*, PhD Thesis. Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, **2001**.
- [44] Nasir, M., The, G.K., The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber, *Eur Polym J* 24: 733–736, **1988**.
- [45] Huang, C., Fan, R., Zhang, Y., Zhang, Y., Effet of Aging on NR Vulcanizates, *China Synthetic Rubber Industry*, pp. 288-290, **2000**.
- [46] Choi, S., S., Influence of thermal aging on change of crosslink density and deformation of natural rubber vulcanizates, Kumbo research and Development Center, *Bull Korean Chem Soc.*200, Vol.21, No.6, **2000**.
- [47] Chiu, Hsien-Tang, Li, Wei-Che, Tsai, Peir-An, A Study of Rheological Behavior and Compatibility of NR/BR Blends, *Published in Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol.45, No.7, pp. 845-855, **2006**.
- [48] Erkek, seher., 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 bilimleri Enstitüsü, Adana, **2007**.
- [49] Chough, S. H and Chang, D.H., Kinetics of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR, and their blends using a rheometer and DSC, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 61, No. 3, pp 449-454, **1996**.
- [50] Baker, C. S. L., Gelling, I. R., Newell, R., Epoxidized Natural Rubber, *Rubber Chem. Technol.* 58, 67-85, **1985**.

- [51] Bhagawan S.S and Tripathy, D.K., Morphology and Mechanical Behavior of 1,2-Polybutadiene-Natural Rubber Blends, *Mater. Chem. Phys.*, 17 (5), p 415–432, **1987**.
- [52] Bin Samsuri, A., *Tear Behaviour of Unvulcanized Black-Filled Natural Rubber*, Oct 13–15, (Beijing, China), *International Rubber Conference*, p 199–202, **1992**.
- [53] Liao, M.L., Properties of Synthetic Rubber, *Synthetic Rubber*, 1st ed., Wen-Yuan Book Store, Taipei, p 430-431, **1991**.
- [54] Dr Marcin., Rubber Abrasion Resistance Wanvimon Arayapranee, Rangsit University Thai, *InTech*, **2012**.
- [55] Pandey, K.N., Setua, D.K and Mathur., G.N., Material behaviour fracture topography of rubber surfaces: an SEM study, *Polymer Testing*, Vol. 22, pp. 353–359, **2003**.
- [56] Uchiyama, Y., Ishino, Y., Pattern abrasion mechanism of rubber. *Wear*. Vol. 158, pp. 141–155, **1992**.
- [57] Threepopnatkul, P., Murphy, D., Mead, J., and Zukas, W., Fiber Structure and Mechanical Properties of Electrospun Butyl Rubber with Different Types of Carbon Black, *Rubber Chemistry and Technology*, 2nd Ed, Vol. 80, pp. 231-250, **2007**.
- [58] Fukahori, Y., Generalized Concept of the Reinforcement of Elastomers. Part 1: Carbon Black Reinforcement of Rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*, 4th Ed, Vol. 80, pp. 701-725, **2007**.
- [59] J.E. Mark, B., Erman, F.R., Eirich, *The Science and Technology of Rubber*, third ed. Elsevier Academic Press, **2005**.

ÖZGEÇMİŞ

Kimlik Bilgileri

Adı Soyadı: Arta BABAPOUR
Doğum Yeri: Orumiyeh (İRAN)
Medeni Hali: Bekar
E-posta: artababapoor@gmail.com
Adresi: Ankara

Eğitim

Lise: Andishe Borna Lisesi (İran), Matematik Bölümü
Lisans: Shiraz azad İslami universitesi, Mühendislik Fakültesi,
Polymer Mühendislik Bölümü
Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü

Yabancı Dil ve Düzeyi

İngilizce (Mart 2010 TOEFL İBT notu : 103)

Farsça

İş Deneyimi

Deneyim Alanları

Tezden Üretilmiş Projeler ve Bütçesi

Development of new wiper blade materials for Renault-Fluence model automobiles
Republic of Turkey, Ministry of Science, Industry and Technology SAN-TEZ Project,
00661.STZ.2010-2, 2011-2013. (715.600,0 TL)

Tezden Üretilmiş Yayınlar

Tezden Üretilmiş Tebliğ ve/veya Poster Sunumu ile Katıldığı Toplantılar

1. “NR/BR ve NR/CR karışımlarının vulkanizasyon kinetiğinin farklı modellere göre incelenmesi”, **Arta Babapou., Elif Dikicier, Bağdagül Karaağaç, Murat Şen, Veli Deniz**, IV.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Çanakkale.
2. “NR/BR ve NR/CR Karışımlarının Vulkanizasyonuna Otokatalitik Reaksiyonların Katkısı”, **Arta Babapour, Elif Dikicier, Sibel Yıldız, Bağdagül Karaağaç, Murat Şen, Veli Deniz**, I. Ulusal Kauçuk Kongresi, 14-15 Eylül 2012, İstanbul
3. “NR/EPDM, NR/CR ve NR/BR temelli kauçuk karışımlarının reolojik, mekanik ve yaşlanma özellikleri”, **Arta Babapour, Elif Dikicier, Sibel Yıldız, Bağdagül Karaağaç, Murat Şen, Veli Deniz, Hasan Görgülü**, IV.Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 5-8 Eylül 2012, Çanakkale.; I. Ulusal Kauçuk Kongresi, 14-15 Eylül 2012, İstanbul
4. “Empirical Models For The Sulfur Vulcanization Kinetics and Their Use In The Identification of Cure Characteristics of Rubber Blends”, **Murat Şen, Elif Dikicier, Arta Babapour, Sibel Yıldız, Bağdagül Karaağaç, Veli Deniz**, İspart 2013: 1. Uluslararası Plastik & Kauçuk Teknolojileri Sempozyumu ve Ürün Sergisi, 29-31 Mayıs 2013 (Ankara)
5. “Rheological, Mechanical, and Aging Properties of NR/EPDM, NR/CR, and NR/BR Based Rubber Compounds”, **Bağdagül Karaağaç, Sibel Yıldız, Arta Babapour, Elif Dikicier, Murat Şen, Veli Deniz, Hasan Görgülü**, The 3rd Practical & Scientific Conference, 2-4 November 2012, Sofia, Bulgaria
6. “Empirical Models and Applications for The Sulfur Vulcanisation Kinetics and Their Use in the Identification of Cure Characteristics of NR/BR and NR/CR and NR/EPDM Blends”, **Murat Şen, Elif Dikicier, Arta Babapour, Sibel Yıldız, Bağdagül Karaağaç, Veli Deniz**, The 3rd Practical & Scientific Conference, 2-4 November 2012, Sofia, Bulgaria