



T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KOMPOZİT MALZEME TEKNOLOJİLERİ

**“NR/SBR KAUÇUK ESASLI ARAÇ LASTİĞİ KARIŞIMLARINA PROSES
YAĞLARININ ETKİSİ”**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
GASİM ALTUNDAL

MAYIS 2016

DÜZCE

KABUL VE ONAY BELGESİ

Gasim ALTUNDAL tarafından hazırlanan “NR/SBR kauçuk esaslı araç lastiği karışımlarına proses yağlarının etkisi” isimli lisansüstü tez çalışması, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 25.05.2016 tarih ve 2016/469 sayılı kararı ile oluşturulan jüri tarafından Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Üye
(Tez Danışmanı)
Doç.Dr.Hüsnü GERENGİ
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç.Dr.Suat SARIDEMİR
Düzce Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Mehmet Lütfi YOLA
Sinop Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih : 31.05.2016

ONAY

Bu tez ile Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Gasim ALTUNDAL’ın Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans derecesini almasını onamıştır.

Doç. Dr. Resul KARA
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

7 Haziran 2016

Gasim ALTUNDAL

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmamın başından sonuna kadar bana her konuda desteğini esirgemeyen, çok değerli fikirleri ile yol gösteren, ufkumu açan saygıdeğer Hocam Doç.Dr. Hüsnü GERENGİ'ye ayrıca teşekkür ederim.

Bu tez çalışması için bana laboratuvar imkânını sunan ANLAŞ ANADOLU LASTİK A.Ş. firmasına, özellikle de katkılarından dolayı Karışım Proses Müdürü Sayın Kerem KAYMAZ Bey'e, Karışım Proses Teknisyeni Barış DEMİREZEN'e, laboratuvar çalışanları Fatih ÇABULOĞLU, Erhan DÜLEKÇELEBİ, Özgür KÖLE, Engin BAL'a ve emeği geçen tüm çalışanlara teşekkür ederim.

Bu süreçte desteklerini her zaman yanımda hissettiğim hocalarım Yrd.Doç.Dr.Haydar GÖKSU'ya, Uzman Sedat KAYA'ya ve Korozyon Araştırma Laboratuvarındaki değerli çalışma arkadaşlarım; Mine KURTAY, Agatha JAZDZEWSKA, Michal MİELNÍCZEK, Ertuğrul KAYA ve Mesut YILDIZ'a teşekkür ederim.

Bu tezi hazırlamamda benden destek sevgi ve muhabbetini esirgemeyen, beni yetiştiren, bu günlere gelmemde en büyük pay sahibi olan canım aileme, kardeşlerime, dostlarıma akrabalarım ve eşimin ailesine teşekkür ederim.

Ve bu çalışmam sürecinde yanımda olduğunu sürekli hissettiren, motive eden, sabredip anlayış gösteren sevgili eşim Esra ALTUNDAL'a teşekkürler.

Bu tez çalışması, Düzce Üniversitesi BAP-2014.26.4.254 numaralı Bilimsel Araştırma Projesi ile desteklenmiştir. Deneysel çalışmaları ANLAŞ ANADOLU LASTİK A.Ş. test laboratuvarı ve Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Laboratuvarı (DÜBİT) ile birlikte yürütülmüştür.

31 Mayıs 2016

Gasim ALTUNDAL

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|-----|
| TEŞEKKÜR SAYFASI | I |
| İÇİNDEKİLER | II |
| ŞEKİL LİSTESİ | IV |
| ÇİZELGE LİSTESİ | VI |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ | VII |
| ÖZET | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| EXTENDED ABSTRACT | 3 |
| 1.GİRİŞ..... | 8 |
| 1.1. KAUÇUK KAVRAMI..... | 11 |
| 1.1.1. Kauçuğun Tarihçesi..... | 11 |
| 1.1.2. Kauçuk Karışımı Hazırlama..... | 12 |
| 1.2. KAUÇUK KARIŞIMLARINDA KULLANILAN MALZEMELER..... | 13 |
| 1.2.1. Kauçuklar | 13 |
| 1.2.1.1. Doğal Kauçuk (NR) | 17 |
| 1.2.1.2. Stiren-Bütadien Kauçuklar (SBR) | 19 |
| 1.2.2. Dolgu Maddeleri..... | 20 |
| 1.2.2.1. Karbon siyahları..... | 21 |
| 1.2.2.2. Beyaz Dolgu Maddeleri | 22 |
| 1.2.3. Proses Yağları (Yumuşatıcılar-Proses Kolaylaştırıcılar | 23 |
| 1.2.3.1. Kimyasal Yumuşatıcılar..... | 24 |
| 1.2.3.2. Fiziksel Yumuşatıcılar | 25 |
| 1.2.4. Yaşlanma Önleyiciler..... | 27 |
| 1.2.5. Vulkanizasyon Kimyasalları | 28 |

| | |
|---|-----------|
| 1.2.5.1. Aktivatörler | 28 |
| 1.2.5.2. Hızlandırıcılar (Akseleratörler) | 29 |
| 1.2.5.3. Geciktiriciler | 30 |
| 1.2.5.4. Vulkanizasyon ajanları | 30 |
| 1.3. VULKANİZASYON | 31 |
| 1.3.1. Kükürtlü Vulkanizasyon | 31 |
| 1.4. ELASTOMERLERDE TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) | 33 |
| 1.5. PROSES YAĞLARININ ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİSİ | 34 |
| 1.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR | 36 |
| 2. MATERYAL VE YÖNTEM | 39 |
| 2.1. MATERYAL | 39 |
| 2.1.1. Kullanılan Kimyasallar | 39 |
| 2.1.2. Kullanılan Reçeteler | 40 |
| 2.1.3. Kullanılan Cihazlar | 41 |
| 2.2. YÖNTEM | 44 |
| 2.2.1. Ana Kademe Hamurlarının Hazırlanması | 44 |
| 2.2.2. Son Kademe Hamurlarının Hazırlanması | 45 |
| 2.2.3. Fizikomekanik Test Numunelerinin Hazırlanması | 45 |
| 2.2.4. Hamurlara Uygulanan Testler | 45 |
| 2.2.4.1. Yoğunluk Testi | 45 |
| 2.2.4.2. Mooney Viskozite (MV) Testi | 45 |
| 2.2.4.3. Mooney Scorch (SC) Testi | 46 |
| 2.2.4.4. Rheometre Testi | 46 |
| 2.2.4.5. Fizikomekanik Testler | 47 |
| 2.2.4.6. Termogravimetrik Analiz (TGA) | 47 |
| 2.2.4.7. Yağlarda FTIR analizi | 48 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA | 49 |
| 3.1. YOĞUNLUK TESTİ SONUÇLARI | 49 |
| 3.2. MOONEY VİSKOZİTE (MV) TESTİ SONUÇLARI | 50 |
| 3.3. MOONEY SCORCH (SC) TESTİ SONUÇLARI | 51 |
| 3.4. REOMETRE TEST SONUÇLARI | 57 |
| 3.5. FİZİKOMEKANİK TEST SONUÇLARI | 61 |
| 3.6. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) TEST SONUÇLARI | 66 |

| | |
|--|-----------|
| 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 69 |
| 5. KAYNAKLAR..... | 71 |
| 6. EKLER..... | 76 |
| 6.1. BU TEZDEN YAPILAN BİLİMSEL ÇALIŞMALAR..... | 76 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 77 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa No</u> | |
|-------------|---|----|
| Şekil 1.1. | Naftanikçe zengin yağ karışımının bağ yapısı. | 9 |
| Şekil 1.2. | Reçete oluşturulurken izlenecek yol. | 13 |
| Şekil 1.3. | Kauçuk türü malzemelerin sınıflandırması. | 15 |
| Şekil 1.4. | Yumuşatıcıların sınıflandırılması. | 24 |
| Şekil 1.5. | Sırasıyla naftanik, parafinik ve aromatik yağların görünümleri. | 26 |
| Şekil 1.6. | Bir lastik karışımına ait TGA grafiği. | 33 |
| Şekil 2.1. | Dört çeşit yağın FTIR analizi sonuç grafiği. | 40 |
| Şekil 2.2. | Roll-Mill (Kauçuk karışımı hazırlama makinesi). | 42 |
| Şekil 2.3. | EKTRON MDR 2000S . | 42 |
| Şekil 2.4. | EKTRON MV 2001M . | 42 |
| Şekil 2.5. | Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti . | 43 |
| Şekil 2.6. | Hounsfield H5KS Tensometer . | 43 |
| Şekil 2.7. | Mitutoyo shoremetre cihazı . | 43 |
| Şekil 2.8. | Shimadzu DTG 60 . | 44 |
| Şekil 2.9. | Agilent FTIR Cary 630 . | 44 |
| Şekil 2.10. | Reometre test parametreleri | 41 |
| Şekil 2.11. | Çekme-kopma testinde kullanılan Tip 2 test numunesi. | 47 |
| Şekil 3.1. | Hamurlara uygulanan testler. | 49 |
| Şekil 3.2. | Mooney viskozite (MV) testi ML ve MF değerleri grafiği. | 50 |
| Şekil 3.3. | Mooney Scorch (SC) testi Mİnit değerleri grafiği. | 52 |
| Şekil 3.4. | Mooney Scorch (SC) testi ML değerleri grafiği. | 53 |
| Şekil 3.5. | Mooney Scorch (SC) testi MF değerleri grafiği. | 54 |
| Şekil 3.6. | Mooney Scorch (SC) testi t5 değerleri grafiği. | 55 |
| Şekil 3.7. | Mooney Scorch (SC) testi t35 değerleri grafiği. | 56 |
| Şekil 3.8. | Reometre testi ML değerleri grafiği. | 57 |
| Şekil 3.9. | Reometre testi MH değerleri grafiği. | 58 |
| Şekil 3.10. | Reometre testi ts2 değerleri grafiği. | 59 |
| Şekil 3.11. | Reometre testi t90 değerleri grafiği. | 60 |
| Şekil 3.12. | Sertlik değerleri grafiği. | 62 |
| Şekil 3.13. | Kopma mukavemeti değerleri grafiği. | 63 |
| Şekil 3.14. | Kopma uzaması değerleri grafiği. | 64 |
| Şekil 3.15. | Modulus (%300) değerleri. | 65 |
| Şekil 3.16. | 15 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri. | 66 |
| Şekil 3.17. | 25 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri. | 67 |
| Şekil 3.18. | 35 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri. | 67 |

ÇİZELGE LİSTESİ

| | <u>Sayfa No</u> |
|---|------------------------|
| Çizelge 1.1. Kauçuk karışımlarında kullanılan hammaddeler ve kullanım miktarları. | 12 |
| Çizelge 1.2. Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması. | 14 |
| Çizelge 1.3. Bazı kauçukların kimyasal formülleri. | 16 |
| Çizelge 1.4. Bazı Karbon Siyahlarının özellikleri ve adlandırılması. | 22 |
| Çizelge 1.5. Yumuşatıcıların lastik hamurlarının fiziksel özelliklerine ve işleme etkisi. | 24 |
| Çizelge 1.6. Kauçuk–mineral yağlar uyum tablosu | 26 |
| Çizelge 1.7. Lastik hamurunun bozunmasına sebep olan dış etkenler ve etkileri. | 27 |
| Çizelge 1.8. Kimyasal olarak kullanılan hızlandırıcıların sınıflandırılması | 29 |
| Çizelge 1.9. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması. | 30 |
| Çizelge 1.10. Vulkanize olmuş ve olmamış kauçukların özellikleri. | 31 |
| Çizelge 1.11. Çapraz bağ enerjileri. | 32 |
| Çizelge 2.1. Reçetelerde kullanılan yağların bazı özellikleri. | 39 |
| Çizelge 2.2. Reçetelerde kullanılan kimyasallar ve miktarları (phr cinsinden). | 41 |
| Çizelge 3.1. 12 adet hamurun deneysel ve torik yoğunlukları ile sapma yüzdeleri. | 49 |
| Çizelge 3.2. Mooney viskozite (MV) testi sonuçları. | 50 |
| Çizelge 3.3. Mooney scorch (SC) testi sonuçları. | 51 |
| Çizelge 3.4. Reometre test sonuçları. | 57 |
| Çizelge 3.5. Fizikomekanik test sonuçları. | 61 |
| Çizelge 3.6. Reçetelerdeki yağların kütlece yüzde değerleri. | 66 |
| Çizelge 3.7. Reçetelerdeki yağların ayrılma sıcaklıkları. | 68 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

| | |
|-------|--|
| ASTM | : American Society for Testing Materials |
| BIIR | : Bromo Bütil Kauçuk |
| BR | : Bütadien Kauçuk |
| CBR | : Cis bütadien kauçuk |
| CBS | : N-sikloheksil-2 benzothiazil sulfenamid |
| DAE | : Distilated Aromatic Extract (Damıtık Aromatik Extract) |
| EEC | : European Economic Community |
| EPDM | : Ethylene-propylene diene monomer |
| EPM | : Etilen propilen kopolimer |
| IR | : İzopren Kauçuk |
| lb-in | : Pounds inch |
| MBT | : Merkapto benzo thiazol |
| MBTS | : 2,2-dibenzothiazole disulfide |
| MDR | : Moving Die Reometer (Reometre) |
| MV | : Mooney Viscosity |
| MF | : Ortalama Mooney viskozite değeri |
| MH | : Maksimum viskozite |
| MI | : Başlangıç viskozite değeri (Mooney İntial) |
| ML | : Minimum viskozite |
| MPa | : Megapascal |
| NBR | : Akrilonitril Bütadien Kauçuk |
| NR | : Doğal Kauçuk |
| N-m | : Newton metre |
| PAH | : Polisiklik Aromatik Hidrokarbon |
| Phr | : Part per hundred rubber |
| REACH | : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical |
| RSS | : Rubber Smoked Sheet |
| SBR | : Stiren Bütadien Kauçuk |
| SMR | : Standart Malezya Kauçuğu |
| S-SBR | : Çözelti Stiren Bütadien Kauçuk |
| TDAE | : Treated Distillated Aromatic Extract (İşlenmiş Damıtık Aromatik Extract) |
| TGA | : Thermogravimetric Analyses |

TMTD : Tetramethyl thiuram disulfide
ts2 : Scorch süresi
t90 : Optimum pişme süresi
FTIR : Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi



ÖZET

NR/SBR KAUCUK ESASLI ARAÇ LASTİĞİ KARIŞIMLARINA PROSES YAĞLARININ ETKİSİ

Gasim ALTUNDAL

Düzce Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, Kompozit Malzeme Teknolojileri Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Hüsnü GERENGİ

Mayıs 2016, 77 sayfa

Kauçuk dünya üzerinde geniş kullanım alanına sahip önemli bir materyaldir. Araç lastiği üretiminde henüz kauçuk malzemenin yerini tutacak alternatif bir ürün bulunamamıştır. Bu ürünlerin üretimi esnasında kütlece %8 oranında proses yağları dediğimiz Parafinik, Naftanik ve Aromatik yağlar kullanılmaktadır. Bu yağların içeriğinde bulunan poliaromatik hidrokarbon (PAH)'ın kanserojen ve çevreye zararlı etkisinin olduğu tespit edildikten sonra Avrupa Birliği'nin getirdiği sınırlamalar ve yasaklar kauçuk sektörünü çevre dostu ve düşük PAH içerikli yağ arayışına sürüklemiştir.

Bu çalışmada; yeni geliştirilen, çevre ve insan sağlığı ile ilgili şartnamelere uygun olan TDAE (İşlenmiş Damıtık Aromatik Ekstrakt), naftanik ve parafinik yağların NR/SBR esaslı araç lastiği yapımında kullanıldığında fizikomekaniksel ve reolojik özelliklerindeki değişim aromatik yağ baz alınarak incelenmiştir. Bu yağları kullanarak elde edilen mamullerin termal davranışları da termogravimetrik analiz (TGA) ile incelenmiştir.

Anahtar sözcükler: Kauçuk (NR/SBR); Proses yağları; PAH; TGA

ABSTRACT
THE EFFECT OF PROCESS OILS ON NR/SBR BASED RUBBER
VEHICLE TIRE MIXTURES

Gasim ALTUNDAL
Düzce University
Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of
Composite Material Technologies
Master of Science Thesis
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ
May 2016, 77 pages

Rubber is an important material that has a wide area of usage all over the world. An alternative product, which will substitute rubber material in the production of tire, has not been discovered, yet. Paraffinic, Naphthenic, and Aromatic oils, called as process oils, are used in the rate of 8% by mass during production of these products. After it has been determined that poly-aromatic hydrocarbons (PAH) in these oils have carcinogenic and environmentally hazardous effects, restrictions and prohibitions imposed by European Union have led to rubber sector searching environmentally-friendly oil with low PAH content.

The purpose of this study is to investigate the change in physico-mechanical and rheological properties of TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), Paraffinic and Nahtenics oils, which have been recently developed and are in accordance with specifications regarding environment and human health, in terms of Aromatic oils when they are used in the production of NR/SBR-based tire. Thermal behaviors of products obtained by using these oils was examined with Thermogravimetric analysis (TGA).

Keywords: Rubber (NR/SBR); Process oils; PAH; TGA

EXTENDED ABSTRACT
THE EFFECT OF PROCESS OILS ON NR/SBR BASED RUBBER
VEHICLE TIRE MIXTURES

Gasim ALTUNDAL
Düzce University
Graduate School of Science Engineering and Technology, Department of
Composite Material Technologies
Master of Science Thesis
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hüsnü GERENGİ
May 2016, 77 pages

1. INTRODUCTION

Rubber is an irreplaceable engineering material found in every field of daily life. Process oils are considerably used following the filling materials in preparation of tire mixtures containing rubber as the main raw material. Process oils have been used within rubber mixture for more than 150 years. Oils help interior lubrication by infusing between polymer chains with high molecular weight. By this means, it is ensured to process rubber more easily by obtaining mixtures with desired characteristics. Rubber prevents accumulation of heat which causes structural deformation in time by decreasing friction at molecular level.

Process oils are divided into two classes as physical and chemical. Among the process oils, mineral oils are commonly used ones in rubber sector. This is because they are cheaper and easily integrated into rubber structure. Mineral oils are divided into three groups as paraffinic, naphthenic, and aromatic.

Compared to other oils, aromatic oils are preferred more in rubber sector because of reasons such as especially they had compatibility with rubber raw materials and convenience of mixing owing to their viscosity being closer to viscosity of rubbers, cost effective. However, aromatic oils threaten human health due to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) both found its structure and occurring with the effect of heat during vulcanization. It is proven by various studies that they have carcinogenic effect in especially long term exposures.

In addition to bringing various methods for assessment of hazards and risks caused by

chemical substances and enabling free circulation of chemicals in EU domestic market in which innovation and competition have been increased, it brings assurance of protection for human health and environment at the highest level.

Accordingly, REACH (Registration, Evaluation, Authorization, and Restriction of Chemicals) regulation was prepared by European Union in 2006. It has become directly effective since 1 June 2007 in 27 EU member states and EEC member EFTA countries except for Switzerland.

PAH in oil-containing rubber products, manufactured in European Union or to be imported to European Union member countries, therefore aromatic oil content has been restricted. Owing to the regulation, the use of aromatic oils containing 8 specific PAH types in tire and tread coatings has been exactly prohibited within borders of European Union. For other types of PAH, their amounts measured by using IP346 method are required to be less than 3%. According to IP346 method, all of the substances that can dissolve in dimethylsulphoxide (DMSO) are accepted as PAH. Owing to REACH regulations, global manufacturers of tire and rubber products have been forced to use non-aromatic oils in their products.

In this study; the change in physico-mechanical and rheological properties of TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract), naphthenic, and paraffinic oils, which are newly developed and appropriate to specifications relevant to environmental and human health, when they were used in production of NR/SBR based tire was investigated based on aromatic oil. Thermal behaviors of the products obtained using these oils were also examined by using thermogravimetric analysis (TGA).

2. MATERIAL AND METHODS

SVR 20 (Standard Vietnam Rubber) as natural rubber, SBR1502 as synthetic rubber, N220 carbon black as filling material, and four different oils as process oil; aromatic(DAE), paraffinic, naphthenic, and TDAE were used in formulas. 12 formulas were prepared by using 4 different process oils in three different amounts (15, 25 and 35 phr (per hundred rubber)).

Roll-mill mixer was used in preparation of main stage and final stage pastes. At main stage, the mixing process was performed adding rubbers, filling materials, process oils, antidegradants, activators, and resins. Paste samples were made ready by adding chemical group (vulcanization agent and accelerators) called as cookers at the final stage.

Rheometric tests (Moving Die Rheometer, MDR) with EKTRON MDR 2000S were applied to prepared samples at 195 °C for 5 minutes in accordance with ASTM D5289 standard. Mooney viscosity (MV) (ML 1+4) and Mooney Scorch (SC) tests were performed by using EKTRON MV 2001M device. Mooney viscosity tests were carried out at 120 °C in accordance with ASTM D1646 standard, Mooney Scorch tests at 135 °C.

Physico-mechanical tests were carried out by cutting bow-tie samples from the plate prepared by being pressed and burnt at 170 °C for 10 minutes. Rupture, elongation and 300% modulus tests were performed by using Hounsfield H5KS Tensometer device according to ASTM D412. On the other hand, hardness test was carried out by using Mitutoyo Shoremeter device (Shore A type) according to ASTM D2240. TGA tests were conducted by using Shimadzu brand TGA device.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The data about 17 parameters were obtained as a result of 6 tests applied to prepared pastes. According to results of rheological test; close values were acquired when we used 4 oils at the same amounts. When we increased the amount of oil, it was observed that viscosity values decreased. In Scorch time (t_{s2}), t_5 , t_{35} values, an increase was observed in response to increasing oil amount but a decrease was observed in t_{90} values.

According to results of physico-mechanical tests; hardness and modulus values decreased in response to increasing oil amounts and values of tensile strength and elongation at rupture increased. According to TGA test results; as the amount of oil increased, the temperatures required to separation of oils increased.

4. CONCLUSION AND OUTLOOK

1. According to obtained results, rheological (Mooney Scorch, Mooney Viscosity and Moving Die Rheometer) and physico-mechanical (hardness, tensile strength, elongation at rupture, and modulus) tests support each other.
2. Because increase of oil amount in pastes causes viscosity to decrease, pastes become soft and hardness decreases. High hardness level during processing of pastes makes processing difficult. In addition, hardness is an important parameter for performance of tire under the vehicle too. For this reason, the formula should be designed by deciding at which level the hardness has to be regarding intended purpose of tire (summer, winter, on-road, off-road, agricultural).
3. It was observed that there was a threshold value in 15 phr amount for 4 different oils used. MI value did not generally cause a distinct change depending on oil type.
4. Elongation of t5 and t35 values is caused by decreased viscosity. Elongation of paste's t5 and t35 periods enables paste to harden in the mill later. Therefore, time is gained for easy processing of the paste during production.
5. Increase in observed tensile strength value depending on use of aromatic oils was averagely 64% lower compared to other oils (TDAE, naphthenic, paraffinic). This result should be considered based on intended use of tire.
6. Elongation at rupture is an important parameter for tire performance. It was seen that as the amount of oil in formulas increased, values of elongation at rupture increased. The reason of this is softening and more elongation of pastes with decrease of viscosity.
7. Oils are separated at the first stage in thermal degradation of rubber pastes. According to TGA test results; it was observed that as the amount of oil increased, the temperature required for separation of oils increased. While aromatic oil and naphthenic oil separated at lower temperatures than paraffinic oil, TDAE was separated at higher temperature compared to these three oils. This is because, flash point value of TDAE (254 °C) is higher than other three oil types.
8. This study revealed the importance of necessity for preparing paste formulas in

content and at mixture ratio appropriate to possible intended use of the product.

9. This study proves that TDAE, naphthenic, and paraffinic oils, classified as ecological (environment friendly) oils due to PAH amount it contains, can be used instead of aromatic oils. Results obtained from all conducted tests revealed that rubber materials manufactured with these oils had close rheological and physico-mechanical properties.



1.GİRİŞ

Kauçuk, bazı tropik bitkilerin sütümsü öz suyundan (lateks) doğal halde ya da petrol ve alkolün bileşimlerinden suni olarak elde edilen bir malzemedir [1].

Kauçuklar çok amaçlı, geniş kullanım potansiyeli olan, yaşamın her alanında iç içe olduğumuz lastik malzemelerin başlıca hammaddesidir. Kauçuklar yüksek esneklik, yüksek dayanım, düşük deformasyon ve yayılma, iyi dinamik özellikler, kolay işlenme, iyi yırtılma ve aşınma dayanımı ve polar sıvılara dirençli olma özelliklerine sahiptir [2].

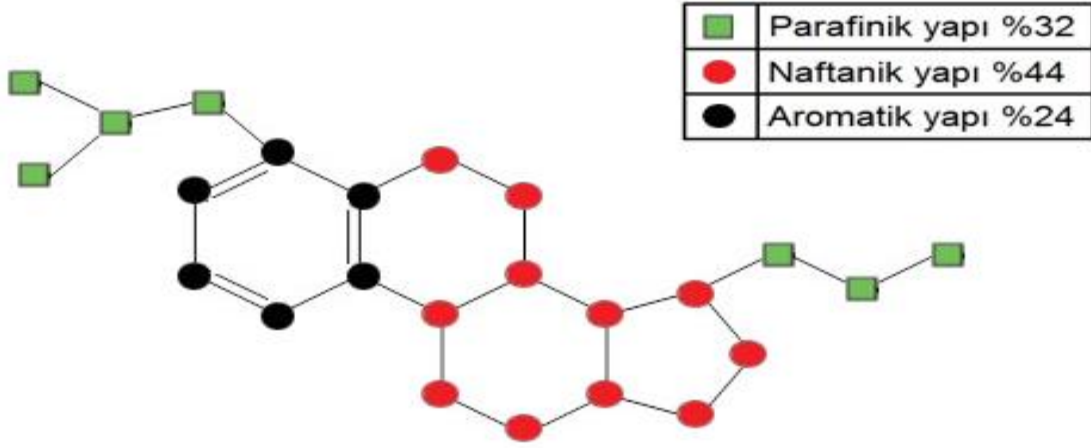
Bu özelliklerinden dolayı kauçuk ürünleri; iç ve dış lastiklerden (otomobil, kamyon, otobüs ya da uçak gibi araçlarda kullanılan lastikler, oyuncak ve mobilyaların tekerlek lastikleri vb.) doğal veya sentetik kauçuk mamullerine (kauçuk tabaka, levha, şerit, çubuk, profil şekiller, giyim eşyası parçaları, iplik, halat, şişme yatak, balon, fırça, tarak vb.); boru, pipet ve hortumlardan emzik ve biberon gibi hijyenik ürünlere; kauçuk kayış, halka, bağlantı noktaları ve contalardan taban ve ayakkabı parçalarına, yapı sektöründen gıda, hayvancılık gibi birçok ürün grubunu kapsamaktadır [3].

Doğal veya sentetik ham kauçuklar, yumuşak, yapışkan, dayanım değerleri son derece düşük, kullanıma elverişsiz maddelerdir. Bu maddelerin kişisel veya endüstriyel olarak kullanıma elverişli hale getirilebilmeleri için kimyasal olarak işlenmeleri, çapraz bağlanmaları gereklidir. Doğal kauçuğun Güney Amerika'da ilk bulunuşundan beri bu maddenin işlenebilmesi için çeşitli çalışmalar sürdürülmüştür [2].

Türkiye'nin yıllık kauçuk tüketimi yaklaşık 400 bin ton olup dünya tüketiminin %3'ünü oluşturmaktadır. Artan otomotiv üretimine paralel olarak kauçuk talebinin katlanarak artması beklenmektedir [4].

Kauçuk karışımlarının temel bileşenleri; kauçuklar, takviye edici dolgular, pişirici sistem, yaşlanma önleyiciler ve proses yardımcılarıdır. Kauçuk karışımlarında kullanılan proses yardımcıları arasında aromatik, naftanik ve parafinik esaslı proses yağları önemli bir yer tutmaktadır. Proses yağları, kauçuk karışımı içerisinde 150 yıldan fazla süredir kullanılmaktadır. Yağlar, yüksek molekül ağırlığına sahip polimer zincirlerinin arasına girerek iç yağlamaya yardımcı olurlar. Bu sayede istenilen özellikte

karışımlar elde edilerek kauçuğun daha kolay işlenmesini sağlarlar. Kauçuk içerisinde moleküler düzeydeki sürtünmenin azaltılması yolu ile zamanla yapıda bozulmaya neden olan ısı birikimini engellerler. Proses yağları parafinik, naftanik ve aromatik olmak üzere üç sınıfa ayrılması ile birlikte gerçekte, tek bir çeşit yağ içinde bu üç yapı da birlikte bulunur. Ancak, yağ içerisinde hangi yapıdan daha fazla varsa, yağ, bu yapının ismi ile anılır (Şekil 1.1.) [2].



Şekil 1.1. Naftanikçe zengin yağ karışımının bağ yapısı.

Parafinik yağlar; düz zincirli hidrokarbonlardan oluşur. Kauçuk karışımlarını etkin bir şekilde yumuşatabilirler. Açık renkli olduklarından leke yapmaz ve açık renkli karışımlarda kullanılabilirler.

Naftanik yağlar; CH grupları bir zincir yerine bir halka oluşturur. Kaba formülü bakımından her ne kadar aromatik halkaya benzese de fonksiyonu bakımından tamamen alifatiktir. Parafinik yağlara benzer özellikler sağlarlar. Daha yüksek oranda kullanılabilirler. Naftanik yağlar da leke yapmadıkları için açık renkli karışımlarda kullanılabilirler.

Aromatik yağlar; yapısında çok sayıda benzen halkası içeren maddelerdir. Koyu renkleri dolayısıyla ancak siyah dolgulu karışımlarda kullanılabilirler.

Kauçuk sektöründe, özellikle kullanılan kauçuk hammaddelerle uyumluluğu ve viskozitesinin kauçukların viskozitesine daha yakın oluşları sayesinde karıştırma kolaylığı sağlamaları, ucuz olmaları gibi nedenlerle aromatik yağlar, diğer yağlara göre daha çok tercih edilmektedirler [5-7]. Ancak aromatik yağlar, gerek yapısında bulunan

gerek vulkanizasyon sırasında ısı etkisiyle ortaya çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) sebebiyle insan sağlığını tehdit etmektedir. Özellikle uzun süreli maruziyetlerde kanserojen etkiye sahip olduğu, çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır [6,8].

Avrupa Birliği ise, yayınladığı bir direktifte (67/548/EEC) aromatik yağların risk seviyesini “Kansere neden olabilir” anlamına gelen “R45” kodu ile tanımlamıştır. Bu direktifle, kauçuk karışımı içerisinde PAH içeren aromatik yağdan ağırlıkça %3’ten fazla kullanıldıysa, ürün etiketi üzerinde “R45” sınıfına girdiği belirtilmesi zorunluluğu getirilmiştir. Bu direktifte ayrıca servis ömrü sırasında lastik sırtlarının aşınmasına bağlı olarak, önemli miktarlarda PAH’ın çevreye yayıldığına dikkat çekilmektedir [5, 6].

Bir başka raporda, lastik sırtlarının %28’e kadar yağ içerebildiği ve bu yağların içindeki PAH oranının ortalama 137 mg/kg olduğu belirtilmektedir. Rapor bu şekilde, PAH’ların ekolojik denge üzerinde de olumsuz etkilerinin boyutunu işaret etmektedir [8].

Diğer bir Avrupa Birliği direktifine göre (2005/69/EC), 1 Ocak 2010 tarihinden itibaren Avrupa Birliği’nde üretilen veya Avrupa Birliği ülkelerine ithal edilecek, yağ içeren kauçuk ürünlerdeki PAH, dolayısıyla aromatik yağ içeriğine sınırlama getirilmiştir. Öte yandan REACH (Tehlikeli kimyasal maddelerin kısıtlanması ve kayıt altına alınması) olarak bilinen Avrupa Birliği Düzenlemesi’ne göre de 8 spesifik PAH türünü içeren aromatik yağların, lastik ve lastik sırt kaplamalarında kullanımları tamamen yasaklanmıştır. Diğer PAH çeşitleri için de IP346 yöntemine göre ölçülen miktarlarının %3’ten az olması gerekmektedir. IP346 yöntemine göre, dimetilsulfoksit (DMSO) içerisinde çözünebilen maddelerin tamamı PAH olarak kabul edilmektedir.

REACH düzenlemeleri ile global lastik ve kauçuk eşya üreticileri, ürünlerinde aromatik olmayan yağları kullanmaya zorlanmaktadır. Gerek konunun yeni olması gerek alternatif yağ içeren karışımlarla ilgili çalışmalarını yapan firmaların bilgileri gizli tutması sebebiyle, literatürde bu konuda yayınlanmış çok az sayıda çalışma vardır [9].

Bu çalışmanın amacı, araç lastiği üretiminde kullanılan proses yağlarının (Parafinik, Naftanik, DAE ve TDAE) lastiğin fizikomekanik, reolojik özelliklerine ve termal davranışlarına etkisinin araştırılmasıdır.

1.1. KAUÇUK KAVRAMI

Kauçuklar çapraz bağlanmamış, ama çapraz bağlanabilme özelliğine sahip yani vulkanize olabilen polimerlerdir. Yüksek sıcaklıkta ve deforme edici kuvvetlerin etkisi altında koyu sıvımsı akış özelliği gösterirler. Böylece uygun şartlar altında şekillendirilebilirler. Kauçuk kavramı, elastomer kavramı ile eşanlamlıdır [10].

1.1.1. Kauçuğun Tarihçesi

Kristof Kolomb'un kauçuğu ilk tanıyan beyaz olduğu tahmin edilmektedir. Kolomb Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahat sırasında Haiti adasındaki yerlilerin, ağaçtan elde edilen elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarını görmüştür. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca 'caa-o-chu' dedikleri bilinmektedir. Yerlilerin dilinde 'caa' odun-tahta, 'o-chu' akmak-ağlamak demektir. 'caa-o-chu' ağlayan ağaç anlamına gelmektedir. Esas üretim dünyanın her yerinde *Havea Brasiliensis* ağacıdır. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan süte benzer bir sıvıdan elastik malzemeler üretilmektedir.

Kauçuğun tarihçesinde önemli kilometre taşlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- 1751 İlk kez teknik anlamda kullanılmıştır.
- 1803 Paris'te ilk kauçuk fabrikası kurulmuştur.
- 1839 Charles Goodyear vulkanizasyonu keşfetmiştir.
- 1888 John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir.
- 1909 Almanya'da Bayer Laboratuvarlarında F. Holman tarafından ilk sentetik kauçuk üretilmiş ve dünyada ilk patenti alınmıştır.
- 1912 Almanya'da %100 sentetik kauçuktan ilk otomobil lastiği üretilmiştir.
- 1916 İlk sentetik kauçuk tesisi 150 ton/ay kapasite ile üretime başlamıştır.
- 1929 Hermann Staudinger bütadien'den SBR ve NBR kauçuklarını elde etmiş ve bu kauçukların üretimine başlamıştır.
- 1937 Amerikalı kimyagerler Sperks ve Thomas tarafından bütül kauçuğu elde edilmiştir.
- 1963 EPDM kauçuğu ilk kez ticari olarak üretilmeye başlanmıştır [10].

1.1.2. Kauçuk karışımı hazırlama

Kauçuk karışımı, bitmiş üründen istenilen özelliklerin sağlanabilmesi için uygun kauçuk (polimer) ve hammaddeler ile katkı maddelerinin seçilebilmesi ve birbirleriyle karıştırılması işlemidir. Amaca uygun olarak seçilmiş ve birbirleriyle oransal bir bütünlük sağlamış maddeler topluluğu reçete veya formül olarak adlandırılır [11].

Bir kauçuk karışımından beklenen özellikler şu şekilde sıralanabilir:

- Bitmiş mamülün çalışacağı ortama uygun özelliklerin kazandırılması
- Karışımın uygulanacağı proses metot ve makinelere uygun olması
- Rekabet edilebilmesi için maliyet özelliklerinin belirlenmesi

Kauçuk teknolojisinde oranlar, ana hammadde olan polimerin (kauçuk) ağırlıkça 100 birim kabul edildiği bir esasa dayanır. Kauçuk(lar) dışında kullanılan tüm maddeler PHR (Part per hundred rubber) yani yüz kısım kauçuk için gerekli olan miktar olarak reçeteye konur. Çizelge 1.1.'de bir lastik hamurundan istenen reolojik, fizikomekanik ve maliyet gibi özellikleri sağlayabilmek için reçetede kullanılan hammaddeler ve miktarları görülmektedir [12, 13].

Çizelge 1.1. Kauçuk karışımlarında kullanılan hammaddeler ve kullanım miktarları.

| Hammaddeler | Miktar |
|--|---------------|
| Elastomerler (Doğal veya sentetik) | 100 |
| Dolgu maddeleri ve maliyet düşürücüler | 50 |
| Yumuşatıcılar (Proses yağları) | 10 |
| Proses kolaylaştırıcılar | 1-5 |
| Aktivatörler | 5 |
| Akseleratörler (Hızlandırıcılar) | 1.2 |
| Vulkanizasyon ajanları (kükürt, organik peroksitler, metalik oksitler) | 0-2 |
| Yaşlanmaya karşı koruyucular (Antioksidant ve antiozonatlar) | 1-2 |
| Geciktiriciler | 0.5 |

Kauçuk karışım reçeteleri hazırlamak zor ve karmaşık bir iştir. Malzeme ve teçhizatla yüzlerce değişken vardır ve konu matematiksel bir yöntemle çözülemez. İyi bir karışım reçetesi hazırlayabilmek için malzeme bilgisinin yanında, karışımın işleneceği makine

ve teçhizat bilgisine de gereksinim duyulmaktadır. Bu bilgiler ışığında, işleme olanakları ve fiyat bir dengeye getirilir. Reçete oluştururken izlenecek 10 adım Şekil 1.2.'de verilmiştir [10].



Şekil 1.2. Reçete oluştururken izlenecek yol.

1.2. KAUCUK KARIŞIMLARINDA KULLANILAN MALZEMELER

Lastik karışımı hazırlamak için kauçuklar, dolgu maddeleri ve yağlar ana hammadde olarak kullanılır ve diğer katkı maddeleri ile özellikleri arttırılır. Pişirici grubu (aktivatörler, hızlandırıcılar, kükürt) ile de vulkanize edilebilirlik özellikleri eklenir.

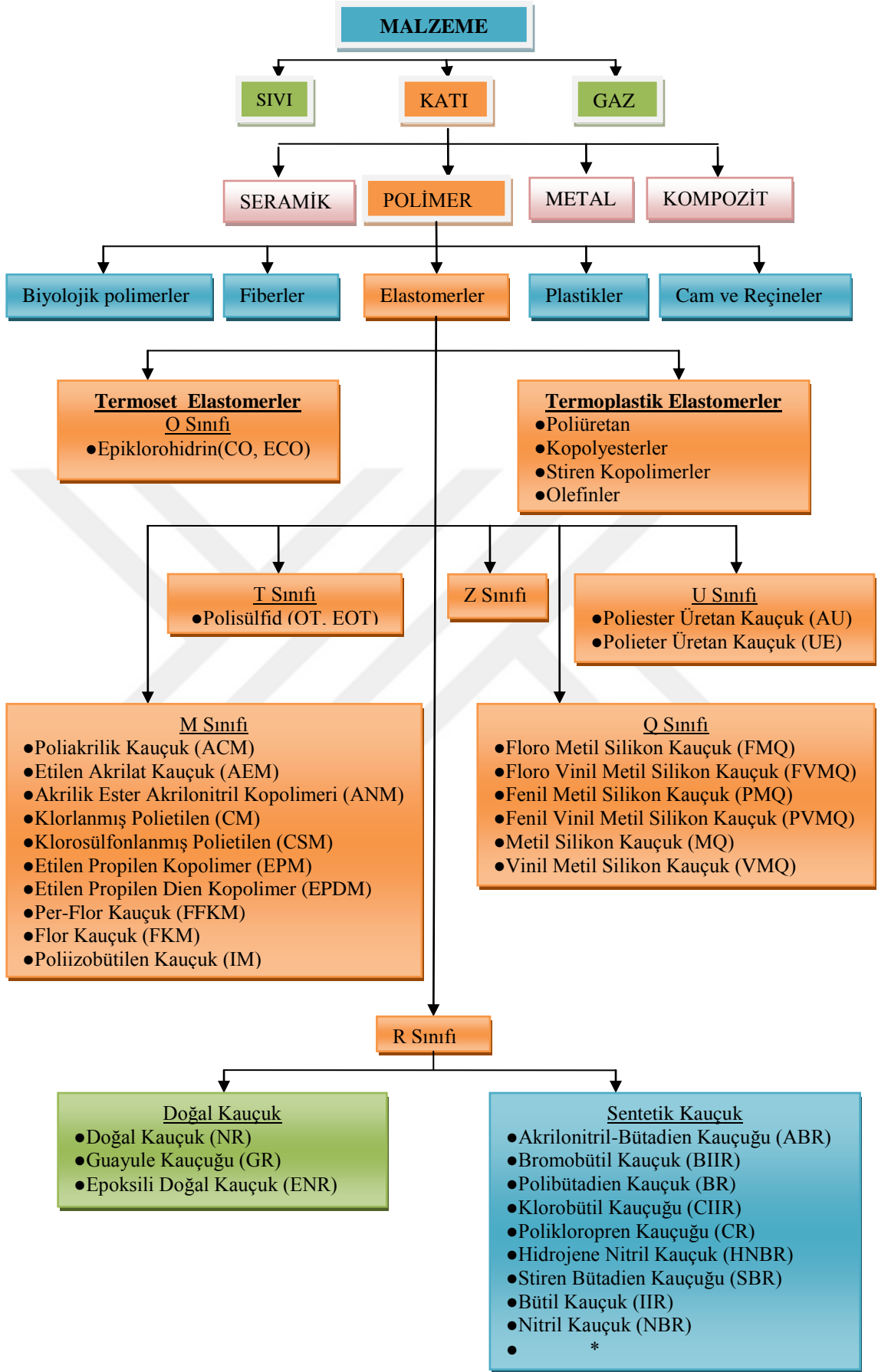
1.2.1. Kauçuklar

Kauçuklar en genel anlamda doğal ve sentetik kauçuklar olarak sınıflandırılabilir. Kullanım yaygınlığına göre yapılan sınıflandırma daha yaygındır. Kullanım yaygınlığına göre, kauçuklar genel kullanım kauçukları ve özel kullanım kauçukları olarak sınıflandırılabilir. Genel kullanım kauçukları, kauçuk tüketiminin %95'ini oluşturmaktadır. Özel kullanım kauçukları içinde en önemlileri klor kauçuğu (CR) ve nitril kauçuğudur (NBR). Diğer kauçukların tüketimlerinin toplamı %2 civarındadır. Çizelge 1.2.'de kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılmaları ve kısaltmaları verilmiştir [10].

Çizelge 1.2. Kauçukların kullanım yaygınlığına göre sınıflandırılması.

| Genel Kullanım Kauçukları | | Özel Kullanım Kauçukları | |
|----------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| NR | Doğal Kauçuk | NBR | Nitril (Akrilonitril Bütadien) Kauçuk |
| IR | Sentetik İzopren Kauçuğu | CR | Kloropren Kauçuk |
| BR | Butadien Kauçuğu | ACM | Poliakrilik Kauçuk |
| SBR | Stiren Butadien Kauçuğu | EACM | Etilen-Akrilat Kauçuğu |
| IIR | Butil (zobuten-zopren) Kauçuğu | CM | Klor Polietilen Kauçuğu |
| EPM | Etilen Propilen Kopolimeri | CSM | Klorsulfonlanmış Polietilen Kauçuk |
| EPDM | Etilen Propilen Dien Termopolimeri | EVM | Vinilasetat Etilen Kauçuğu |
| | | CO | Epiklorhidrin Homopolimeri |
| | | ECO | Epiklorhidrin Kopolimeri |
| | | AU | Poliester Üretan Kauçuğu |
| | | EU | Polieter Üretan Kauçuğu |
| | | T | Polisülfür Kauçuğu |
| | | Q | Silikon Kauçuk |
| | | MVQ | Metil-Vinil Silikon Kauçuk |
| | | MPVQ | Metil-Fenil-Vinil Silikon Kauçuk |
| | | MFQ | Florosilikon Kauçuğu |
| | | TPE | Termoplastik Elastomerler |
| | | FKM | Karbonlanmış Floro Kauçuk |

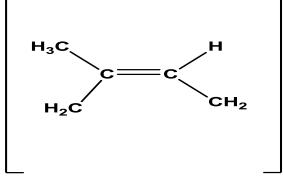
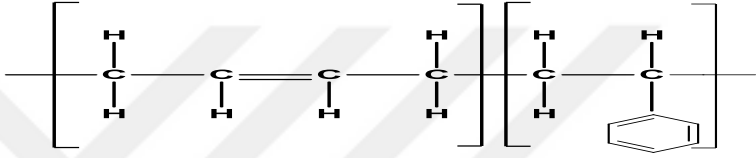
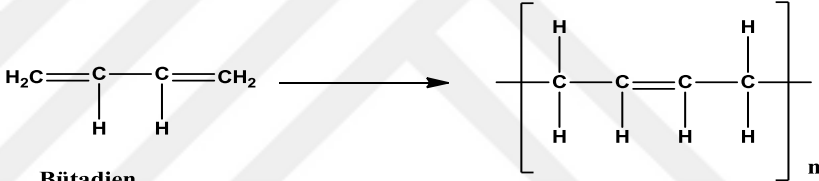
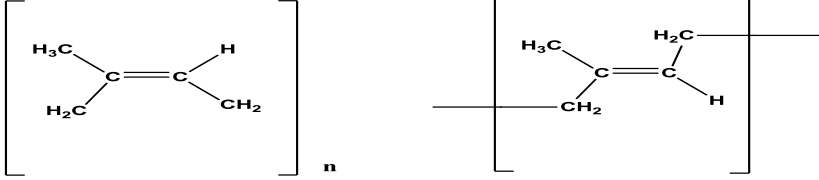
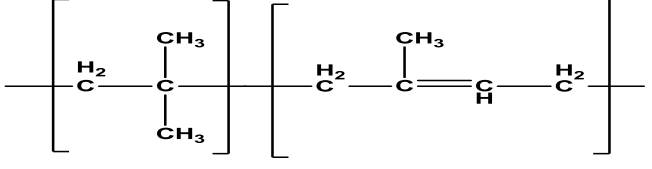
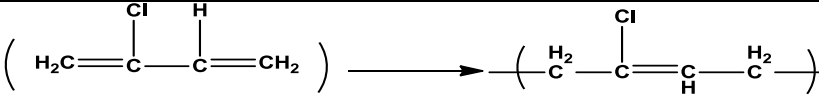
Esasen geniş kullanım alanına sahip kauçuğun her kullanım yerindeki farklı fiziksel ve kimyasal şartlara maruz kalması araştırmacıları bugünde kullanmakta olduğumuz kauçuk-türü malzemelerin geliştirilmesinde etkili olmuştur (Şekil 1.3.) [1].



Şekil 1.3. Kauçuk türü malzemelerin sınıflandırması.

Sektörde yaygın kullanıma sahip olan Doğal Kauçuk (NR), Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR), bazı kauçuk çeşitleri ve kimyasal formülleri Çizelge 1.3.'da verilmiştir.

Çizelge 1.3. Bazı kauçukların kimyasal formülleri.

| ADI (KISA ADI) | KİMYASAL FORMÜLÜ |
|--|--|
| TABİİ KAUÇUK (NR) |  <p>cis 1-4 poliisopren</p> |
| STİREN BÜTADİEN KAUÇUKLAR (SBR) |  <p>Bütadien %75 stiren %25</p> |
| BUTADİEN KAUÇUKLAR (BR) |  <p>Bütadien Polibütadien</p> |
| İSOPREN KAUÇUKLAR (IR) |  <p>cis 1-4 poliisopren Trans 1-4 poliisopren</p> |
| BUTİL KAUÇUK (IIR) |  <p>isobütülen isopren</p> |
| KLOROPEN KAUÇUKLAR (CR) |  <p>2 kloro 1-3 bütadien Kloropren</p> |

1.2.1.1. Doğal Kauçuk (NR)

Doğal kauçuk, hevea brasiliensis ağacının lateksinden elde edilir [14]. Bu ağaç Güney Amerika'da, özellikle Amazon ormanlarında, Malezya ve Endonezya'da yetişmektedir. Lateks, ağacın kabuğunun özel bir bıçakla çizilip özel bir kaptan toplanması ile elde edilir. Toplanan latekse koruyucu katılarak, akışkan kalması sağlanır. Lateksten iki şekilde kauçuk elde edilir. İlk yöntem konsantrasyon yöntemidir. Ağaçtan alınan %30'luk sıvı konsantrasyonu artırılarak %60'lık hale getirilir. Santrifüjleme, buharlaştırma ve kaymaklaştırma gibi yöntemlerle %60 kauçuk içeren lateks elde edilirken çoğu yabancı madde de uzaklaştırılmış olur. İkinci yöntem ise pıhtılaştırma metodudur. Formik asit yardımıyla lateks pıhtılaştırılır. Bu yolla elde edilen lateks ya dumanla ya da açık hava veya sıcak hava fırınlarında kurutularak kauçuk elde edilir.

Lateksten elde edilen doğal kauçuğun amfirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından $[C_5H_8]_n$ olarak açıklanmıştır. Molekül yapısı % 99 cis-1,4-poliizoprendir.

Doğal kauçuğun ortalama molekül ağırlığı 200000–400000 arasındadır. Geniş bir molekül ağırlığı olduğundan mükemmel işlenebilirlik özelliği gösterir. Her izopren birimi arasında yer alan çift bağlar ve α -metilen grupları reaktif gruplardır. Çift bağlar kükürt vulkanizasyonu için gereklidirler. Fakat yine bu çift bağlar oksijen ve ozonla da reaksiyona girerek yaşlanmaya neden olmaktadır [10].

Isı dayanımı da düşük olduğu için vulkanizasyon sırasında geri dönüşüm yani reversiyon eğilimindedir. Polisülfidik çapraz bağlar termal olarak kararsızdır ve mono ya da disülfidik bağlara indirgenirler. Buna reversion denir. Reversionu önlemek için vulkanizasyon işlemi düşük sıcaklıklarda yapılmalı ve pişme kontrol edilmelidir [10, 13].

Doğal kauçuğun gerilme sırasında kristallenme özelliği, güçlendirici dolgu maddeleri ve çeşitli kimyasallar kullanılmaya gerek kalmadan yüksek modül (belli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır) değerleri ve çok iyi gerilme özellikleri sağlamakta, deformasyona karşı direnci arttırmakta, aynı zamanda oksidasyon sonucu oluşan çatlakların büyümesine karşı direnç oluşturmaktadır [15, 16].

Elastomerleri birbirleriyle karıştırmak kauçuk endüstrisinde en iyi fiziksel özelliklerini sağlamak, yaşlanmaya karşı dayanıklılığı arttırmak, prosesleri kolaylaştırmak ve fiyatı düşürmek için uygulanır [17, 18]. Doğal kauçuklar EPDM (etilen propilen dien) ile

karıştırılarak hiç mekanik özellik kaybetmeden yaşlanmaya karşı dayanıklılığı artırılmış olur. Doymamışlık oranları farklı olmasına rağmen mekaniksel performansta artış gözlenir [17]. Ayrıca EPDM ile hazırlanan karışımlar çok iyi ozon dayanımı verir [19]. EPDM doymuş yapıda NR ise doymamış yapıdadır. Buna rağmen karıştırıldıklarında vulkanizasyon boyunca NR daha yüksek çapraz bağlanma oranında sahip olmaktadır [20]. Doğal kauçuk polar olmayan yapısı nedeniyle diğer polar olmayan kauçuklarla iyi karışım sağlar [10]. SBR (Stiren Bütadien Kauçuk) ve BR (Bütadien Kauçuk) ile karıştırıldığında aşınma dayanımı, ısı dayanımı ve düşük ısı özellikleri artmaktadır [10, 21]. NBR (Nitril Kauçuk) ile karıştırılması ile yağ ve yakıtlara dayanıklılığı artırılabilir [22]. Kloropren kauçuk ile karıştırılması ise çok iyi hava dayanımı sağlar [23].

Doğal kauçuklar üretildikleri yere göre teknik olarak da çeşitli isimler alırlar. Örneğin Malezya üretimi doğal kauçuk SMR ismini alırken, Tayland üretimi TTR, Endonezya üretimi SIR ve Singapur üretimi SSR adını alır [10].

Doğal kauçuğun kimyasal oluşumu tamamen kauçuk ağacında meydana gelen süreç ile ilgilidir. Bu bakımdan doğal kauçuk, sentezi sırasında istenen özelliklere göre farklı monomerler katılarak elde edilen sentetik kauçuklara göre dezavantajlıdır. Fakat çevresel sorunlardan ötürü doğal kauçuk ve türevlerine ilgi artmaktadır. Bunun nedeni doğal kauçuğun yenilenebilir bir kaynak olmasıdır. Buna karşılık sentetik kauçuklar çoğunlukla yenilenemeyen yağ esaslı kaynaklardan üretilmektedir. Doğal kauçuğun esneklik, kuvvet, yorulma esnekliği gibi mükemmel özelliklerinin yanı sıra yenilenebilir bir kaynak olması da onu çok önemli bir elastomerik madde yapmaktadır [24].

Doğal kauçuk ağır taşıtların ve uçakların lastik yapımında kullanılabildiği gibi ameliyat eldiveni gibi enfeksiyondan korunması gereken malzemelerin yapımında da kullanılabilir [16]. Özellikle istenmeyen hareketlerin (darbe, titreşim vb.) oluşabileceği köprü taşıyıcıları, yeraltı su borusu contaları, helikopter rotor taşıyıcıları, araba süspansiyonları gibi yerlerde kullanıma uygundur [25].

1.2.1.2. Stiren-Bütadien Kauçuklar (SBR)

Dünyada en çok kullanılan sentetik kauçuk türüdür. SBR, Stiren ve bütadien monomerlerinin polimerizasyonu ile elde edilmektedir. 75/25 oranında Bütadien/Stiren karışımlarının tabii kauçuğa benzer yapıda kopolimer oluşturduğu 1920'li yıllarda bulunmuştur [10]. Polimer zincirindeki stiren miktarı %0-50 arasındadır ve genelde %23,5'dir [26].

Stiren bütadien kauçuğu, çözelti veya emülsiyon polimerizasyonu yöntemleri ile üretilmektedir. Çözelti polimerizasyonu yönteminde, saf bir çözücünde monomer çözülerek, polimerizasyon yürütülmektedir. Polimerizasyonun başlaması ile ortamın viskozitesi artar. Polimerizasyon, istenilen dönüşüme ulaştığında, katalizör pasifleştirilir, kauçuk çözeltiden çöktürülerek elde edilir [10, 27].

SBR kauçuklarının camsı geçiş sıcaklığı stiren oranına göre, -54°C ile -64°C arasında değişmektedir. SBR polaritesi düşük bir dien kauçuğudur, bu nedenle polar olmayan tüm dien kauçukları ile her oranda karıştırılabilir. SBR'nin sertliği, kopolimer zincirlerindeki stiren miktarına yakından bağlıdır. Kopolimerdeki stiren/bütadien oranı ayarlanarak farklı özelliklerde SBR hazırlanabilir. Stiren miktarı arttıkça polimerin sertliği artar, camsı geçiş sıcaklığı yükselir, çekme direnci iyileşir, aşınma direnci ise azalır. Özellikle tekerlek lastiğinde BR ile yapılan karışımlar önemli rol oynar, aşınma ve iç ısınma (heat build up) özelliklerini iyileştirir. SBR ve doğal kauçuğun vulkanizasyon sistemleri aynıdır. SBR, doğal kauçuğa göre daha yavaş vulkanize olduğundan, doğal kauçukla aynı derecede vulkanizasyon elde etmek için daha fazla hızlandırıcı ve daha az kükürt kullanmak gerekir [10].

250000-800000 arası değişen molekül ağırlığına sahiptirler. Çözelti yöntemi ile elde edilen stiren bütadien kauçukların cis-1,4-bütadien oranı fazladır. Emülsiyon yöntemi ile elde edilen kauçuklara göre daha dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Bu yüzden düşük kauçuksu özellik gösterirler fakat yüksek performans lastiklerinde kullanılırlar [28]. Emülsiyon polimerizasyonu ile elde edilen kauçuklarda ise molekül ağırlığı dağılımı daha geniştir.

Uygun dolgu maddesi ile takviye edildiklerinde doğal kauçuk gibi iyi bir kopma mukavemeti gösterebilirler. Elastikiyet özellikleri doğal kauçuk kadar iyi değildir bu yüzden yüksek elastikiyet istenilen durumlarda diğer kauçuklar ile karıştırılarak

kullanılabilirler. Yaşlanma ve aşınma dayanımı bakımından doğal kauçuktan daha iyi sonuçlar verirler. Elektrik izolasyonu bakımından doğal kauçuğa yakındırlar ama elektriksel uygulamalarda kullanılmazlar [26].

Üretim yöntemine göre farklı özellikler taşıdıklarından çok farklı yerlerde kullanılırlar. Otomobil sektöründe tekerlek lastiği dışında özellikle CR ile birlikte hidrolik fren hortumlarında kullanılmaktadır [28].

SBR kauçuğu, lastik endüstrinde, otomotiv sektöründe, konveyör bantları, V kayışları, kablo ve elektrik endüstrisinde önemli miktarlarda kullanılmaktadır [10].

1.2.2. Dolgu Maddeleri

Kuru toz halindeki inorganik veya organik dolgu maddeleri, kauçuğun kuvvetlendirilmesi, işlenebilme karakterinin iyileştirilmesi ve fiyatının ucuzlatılması, renk verilmesi gibi amaçlarla kullanılmaktadır [29].

Dolgu maddeleri, siyah ve beyaz dolgu maddeleri olmak üzere ikiye ayrılırlar. Siyah dolgu maddeleri karbon siyahlarıdır. Beyaz dolgu maddeleri ise kalsiyum karbonat, silika, kil, talk, çinko oksit gibi dolgulardır [30]. Dolgu maddeleri kauçuklar ve plastikler içerisinde farklı amaç için kullanılabilirler. Güçlendirici dolgu maddeleri kauçuk içerisine eklendiği zaman, hamurun kopma dayanımı yüksek oranda artar. Özellikle sentetik kauçuklar için güçlendirici dolgu maddeleri çok önemlidir. Dolgusuz sentetik kauçuk ile hazırlanan hamurun kopma dayanımı dolgusuz doğal kauçuk ile hazırlanan hamur ile karşılaştıramayacak kadar küçüktür [31].

Tane büyüklüğü, dolgu maddesinin kauçuğu kuvvetlendirmesi açısından en önemli parametredir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, kauçuğu kuvvetlendirme özelliği artmaktadır. Dolgu maddelerinin yüzey alanı, tane büyüklüğü ile ilgilidir. Tane büyüklüğü küçüldükçe, yüzey alanı artmaktadır [32]. Dolgu maddelerinin kuvvetlendirme bakımından kauçuğun özelliklerine etkileri, başlıca iki özelliğinin ölçülmesi ile izlenmektedir. Bunlar, kopma dayanımı ve modulus (Modulus, belli bir uzama değeri için uygulanan kuvvetin, birim alana düşen miktarıdır.) değerleridir [33]. Kauçuğun modulus değeri ne kadar yüksek ise, söz konusu kauçuğun gerdirme ile kopartılmasında o kadar çok enerjiye ihtiyaç duyulacaktır.

Karbon siyahı dışındaki dolgu maddelerinin kauçuğa kazandıracağı güç, hiçbir zaman karbon siyahınıninkine kadar olamamaktadır. Çünkü beyaz dolgu maddeleri ile kauçuk arasında oluşan bağlar zayıftır. İnorganik yapılarından dolayı beyaz dolgular polimer matrisi ile uyumlu değildirler [34]. Bu nedenle, karbon siyahı dışındaki dolgu maddeleri, kauçuğu kuvvetlendirmekten çok, formülasyonların ucuzlatılması ve kauçuğun işleme özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [30].

1.2.2.1. Karbon siyahları

Karbon siyahı yarı grafit yapıda, kauçuklarla karıştırıldığında kauçuğun kopma dayanımı, modül, aşınma dayanımı ve yırtılma dayanımını arttıran amorf bir karbondur [35]. Karbon siyahının pekiştirici bir pigment olarak keşfi, 1904 yılında, İngiltere'de Mote, Mathews tarafından yapılmıştır. Bu gelişmenin, oto lastiği imalatına girmesi, 1910 yılında olmuştur [30].

Dünyada üretilen karbon siyahlarının % 95'i kauçuk sanayisinde kullanılmaktadır. Kauçuk sanayisi dışında, boya maddesi, plastik, matbaa mürekkebi ve emici madde olarak kullanılmaktadır. Petrol ve doğal gazda elde edilen metan gazı, ağır ve hafif petrol yağları ve aromatik hidrokarbonların kısmen (az ve kontrollü oksijen ortamında) veya ısıl bozunma sonucunda elde edilir.

Karbon siyahları, karbon siyahını oluşturan taneciklerin büyüklüğüne göre sınıflandırılmaktadır. Kauçuk sektöründe kullanılan ve güçlendirme etkisi olan karbon karalarının tanecik büyüklüğü 1-100 nm arasında değişmektedir. Kauçuk sanayinde en çok kullanılan karbon siyahlarının tanecik büyüklüklerine göre sınıflandırılması Çizelge 1.4.'de verilmiştir.

Karbon siyahları, üretim şekillerine göre fırın siyahları, kanal siyahları ve termal siyahlar olarak sınıflandırılmaktadır. Kauçuk içerisinde en çok kullanılan karbon siyahları, fırın siyahlarıdır. Fırın siyahlarının tanecik boyutları 18-85 nm arasındadır. Ön ısıtmadan geçen hidrokarbonların kısıtlı oksijen içeren fırınlarda 1200-1600 °C sıcaklıkta yakılması ile elde edilirler. En çok bilinen tipleri SAF, ISAF, FEF, GPF ve SRF'tir. En çok kullanılan fırın siyahları Çizelge 1.4.'de verilmiştir [10, 36].

Çizelge 1.4. Bazı karbon siyahlarının özellikleri ve adlandırılması.

| ASTM | İsmi | Özelliği | Tane büyüklüğü (nm) | Yüzey alanı (m ² /g) |
|-------|------|--|---------------------|---------------------------------|
| N 110 | SAF | Super Abrasion Furnace (Üstün aşınma) | 11-19 | 121-150 |
| N 115 | SAF | Super Abrasion Furnace (Üstün aşınma) | 11-19 | 121-150 |
| N 220 | ISAF | Intermediate Super Abrasion Furnace (Yüksek aşınma) | 20-25 | 100-120 |
| N 234 | ISAF | Intermediate Super Abrasion Furnace (Yüksek aşınma) | 20-25 | 100-120 |
| N 326 | HAF | High Abrasion Furnace (Yüksek aşınma) | 26-30 | 70-99 |
| N 330 | HAF | High Abrasion Furnace (Yüksek aşınma) | 26-30 | 70-99 |
| N 440 | FF | Fine Furnace (İnce Fırın Siyahı) | 31-39 | 50-69 |
| N 539 | FEF | Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstrüzyon Siyahı) | 40-48 | 40-49 |
| N 550 | FEF | Fast Extrusion Furnace (Hızlı Ekstrüzyon Siyahı) | 40-48 | 40-49 |
| N 650 | GPF | General Purpose Furnace (Genel amaçlı Siyahlar) | 49-60 | 33-39 |
| N 660 | GPF | General Purpose Furnace (Genel amaçlı Siyahlar) | 49-60 | 33-39 |
| N 762 | SRF | Semi Reinforcement Furnace (Yarı kuvvetlendirici siyahlar) | 61-100 | 21-32 |
| N 772 | SRF | Semi Reinforcement Furnace (Yarı kuvvetlendirici siyahlar) | 61-100 | 21-32 |

Çizelge 1.4.'de görüldüğü gibi tanecik büyüklüğü arttıkça yüzey alanı azalmaktadır. Bu durumun lastik hamurlarında güçlendirme etkisi oldukça belirgindir. Güçlendirici özelliği en fazla olan karbon siyahı türü N110 olmasına rağmen, lastik sanayinde kullanımı oldukça sınırlıdır. Bunun en önemli sebebi, bu karbon siyahının hamurun içerisinde homojen şekilde dağılımı ve işleme zorluğudur. N220 ve N330 karbon siyahları otomobil lastiğinin sırt ve yanak kısımlarında kullanılırken, N550 iyi ekstrüzyon özeliğinden dolayı kord ve tel kaplama hamuru yapımında kullanılır. N660 ve N762 genel amaçlı karbon siyahlarıdır [31, 37].

1.2.2.2. Beyaz Dolgu Maddeleri

Kauçuk teknolojisinde, mineral veya siyah olmayan dolgu maddeleri, kauçuk karışımının fiziksel veya mekanik özelliklerini iyileştirmek ve maliyeti düşürmek için

kullanılır. Bu özellikler, mineral dolguların, karbon siyahı ile harmanlanması veya açık renkli ürünler üretimin, tek başına veya diğer dolgu maddeleri ile beraberce kullanılarak elde edilebilir [33]. Lastik sektöründe en çok kullanılan beyaz dolgu maddesi silikadır.

Silikalar, karbon siyahlarından sonra en çok kullanılan lastik güçlendirme (takviye) malzemesidir. Silikalar, karbon siyahı kadar küçük tanecik boyutuna ve yüksek yüzey aktivitesine sahiptir. Bu nedenle, karbon siyahlarından sonra en iyi kuvvetlendirici etkiye sahiptirler. Örnek olarak, Hi-Sil233 verilebilir. Bu silika 20–25 µm arası tanecik büyüklüğüne ve 150 cm²/g yüzey alanına sahiptir. Bu özellikleri ile ISAF N 220 karbon siyahı özelliklerine benzemektedir. Toplam yüzey alanının artması, kopma, aşınma ve yırtılma dayanımları arttırmakta ve güçlendirme etkisi yapmaktadır. Silikalar beyaz veya renkli kauçuk ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Piyasada Hi-Sil223, Vulkasil, Ultrasil VN3, CAB, O-SİL, Aerosil gibi ticari isimler altında satılmaktadır [10, 38].

1.2.3. Proses Yağları (Yumuşatıcılar-Proses Kolaylaştırıcılar)

Yumuşatıcılar karışım hazırlamada işlem kolaylaştırıcı olarak kullanılır. İşlem kolaylaştırma ise üretimin farklı aşamalarında karşımıza çıkar. Yumuşatıcıların kullanım amaçlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

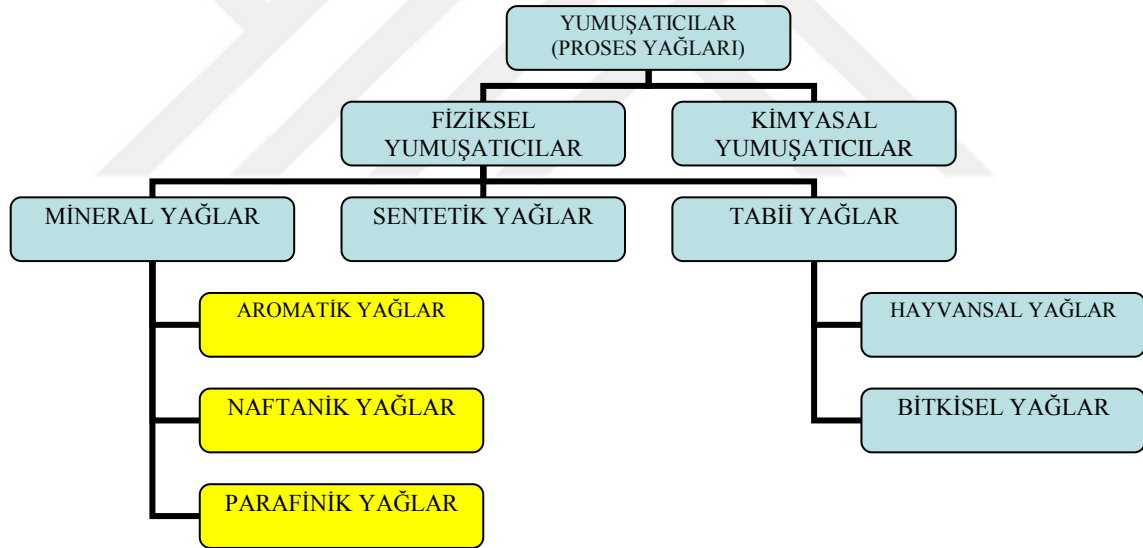
- Yumuşatıcılar, kauçukları ve dolgu maddelerini ıslatarak karıştırma esnasında meydana gelen sürtünmeleri azaltır.
- Karıştırma sırasında karışımın viskozitesini düşürerek daha kolay karıştırma yapılmasını sağlar. Daha az enerji sarfiyatı olur.
- Homojen karışım oluşmasını sağlar.
- Karışımın akışkanlığını artırarak işlenmesini kolaylaştırır.
- Karışımın yapışkanlığını artırır.
- Düşük karıştırma ısısı sağlayarak önceden pişme riskini azaltır.
- Yüksek oranda kullanıldığında karışımın maliyetini düşürür.
- Karışımın sertlik, elastikiyet gibi fiziksel özelliklerinde değişiklik meydana getirir.

Genel olarak yumuşatıcıların lastik hamurları üzerinde fiziksel özelliklerine ve işleme etkileri Çizelge 1.5.'de verilmiştir [10, 31].

Çizelge 1.5. Yumuşatıcıların lastik hamurlarının fiziksel özelliklerine ve işleme etkisi.

| Fiziksel özelliklerine etkisi | İşleme etkisi |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none">• Sertliği azaltır.• Uzamayı artırır.• Esneme direncini artırır.• Kalıptan akma eğilimi iyileşir. (swelling tendency)• Kopma uzaması artar. | <ul style="list-style-type: none">• Viskozite düşer.• Dolguların dağılımı hızlanır.• Homojen dağılım daha kolay olur.• Daha az enerji tüketimi sağlar.• Karıştırma sıcaklığını düşürür.• Akış hızı artar.• Çiğ hamur yapışkanlığı artar. |

Yumuşatıcılar genel olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki sınıfa ayrılır (Şekil 1.4.). Genellikle sınıflandırma yapılırken kauçuklarla olan etkileşimleri göz önüne alınır [41].



Şekil 1.4. Yumuşatıcıların sınıflandırılması.

1.2.3.1. Kimyasal Yumuşatıcılar

Kauçuğun kimyasal yolla yumuşatılmasına peptizasyon, katılan kimyasal maddelere de peptizer adı verilir.

Peptizasyon sonucu;

- Kauçuğun viskozitesi düşürülerek karıştırma işlemi çabuklaşır.
- Kimyasalların dağılımı homojen bir şekilde olur.

- Proses sıcaklığı düşer.

Peptizer olarak kullanılan maddeler; fenil hidrazin tuzları, aromatik merkaptanlar, difenil sülfid ve alkil aril sülfonatlarıdır [41].

1.2.3.2. Fiziksel Yumuşatıcılar

Fiziksel yumuşatıcılar, karışıma ve ürüne önemli ölçüde etki eder. Hatta yumuşatıcılar ucuzlatıcı görevi de görür. Fiziksel yumuşatıcılar üç sınıfa ayrılır [41].

A) Mineral Yağlar (Parafinik, Naftanik, Aromatik)

Mineral yağlar ham petrolün destilasyonu sonucunda elde edilir. Elde edilen yağlar farklı özellikler gösterebilmektedir. Bu yağlar gerekli olduğu durumlarda birbirleri ile ve katkı maddeleri ile karıştırılabilirler. Yumuşatıcılar arasında en çok kullanılanlar mineral yağlardır. Çünkü daha ucuzdur ve kolaylıkla kauçuk yapısına katılabilir. Mineral yağlarda kendi aralarında üç sınıfa ayrılır. Bu sınıflandırma yapılırken karbon atomlarının bağlanması dikkate alınır [41].

Parafinik yağlar: Uzun, düz karbon zincirinden oluşmuş doymuş hidrokarbonlardır. Oldukça etkin yumuşatıcılardır. Düşük viskozitede olanları kauçuk moleküllerinin arasına girerek hamurun iç yağlanması sağlar. Bu şekilde dolgu maddelerinin iyi karışmasını sağlar. Isı yükselmesini azaltır. Açık renkli olduklarından, leke yapmaz ve açık renkli karışımlarda kullanılır [2, 41].

Naftanik yağlar: Naftenik yapıda olan yağlarda karbon atomları bir halka şeklinde bağlanmıştır. Bu halkaya çeşitli fonksiyonel gruplar bağlanır. Bazen iki ya da daha fazla halka da birbirine bağlanmış olabilir. Parafinik yağlar ile benzer özelliklere sahiptir. Leke yapmadıkları için açık renkli ürünlerin imalatında kullanılır [2, 41].

Aromatik yağlar: Aromatik yağlarda bir benzen halkası ve buna bağlı bir fonksiyonel grup içerir. Kauçuk karışımları için daha uygun bir yağ tipidir. Daha ucuz oldukları için maliyeti düşürür. Yüksek oranda kullanıldığında karışımın fiziksel özelliklerinin bozulmasına sebep olur. Koyu renklidir ve renk bozma özelliğine sahiptir. Aromatik yapıli hidrokarbonlar kokuludur (Şekil 1.5.) [2, 41].



Şekil 1.5. Sırasıyla naftanik, parafinik ve aromatik yağların görünüşleri.

Kauçuk karışımı içerisinde kullanılacak yumuşatıcılar (proses yağları) kauçuklarla uyumlu olmalıdır. Kauçuk-yağ uyumu zayıf olan hamurlarda kimyasallar ve dolgu maddelerinin dağılımında kötüleşme, hamur yapışkanlığında azalma ve hamurun fiziksel özelliklerinde zayıflama görülebilir. Uyumun yüksek olması durumunda karıştırma performansını yükseltir, daha düzgün pişme sağlar, fiziksel ve dinamik özelliklerin gelişmesine katkıda bulunur. Yağların farklı kauçuklarla uyumu Çizelge 1.6.'da verilmiştir [10].

Çizelge 1.6. Kauçuk–mineral yağlar uyum tablosu [1].

| Mineral Yağlar | NR | SBR | BR | NBR | CR | CSM | EPDM | IIR |
|----------------|--------------------------|-----|----|-----|----|-------------|------|-----|
| Parafinik | + | + | + | - | - | - | + | + |
| Naftanik | + | + | + | 0 | 0 | 0 | + | 0 |
| Aromatik | + | + | + | + | + | + | 0 | - |
| (+) Uyumlu | (0) Şartlara göre uyumlu | | | | | (-) Uyumsuz | | |

B) Sentetik Yağlar

Sentetik yağlar petrol esaslı olmayan kimyasal sentez yöntemleri ile elde edilir. Sentetik yağlar, mineral yağlara oranla daha yüksek ve daha düşük sıcaklıklar ile yüksek basınca karşı dayanıklıdır. Fiyatları mineral yağlara göre daha pahalıdır. Bu yüzden daha az tercih edilir. Kimyasal yapılarında fosfat, eter, tiyoeter ve ester grupları içerir. DOP (Dioktil ftalat), DBP (Dibütil ftalat), DINP (Diisononil ftalat) en çok kullanılan yağlardır [41].

C) Tabii Yağlar

Tabii yağlar, hayvansal ve bitkisel yağlar olarak iki kısma ayrılır. Bu yağlar günümüzde fazla kullanılmamaktadır. Çünkü gelişen teknoloji petrolü ana yağ kaynağı haline getirmiştir. Ayrıca bu yağlar diğerlerine göre oldukça pahalıdır. Tabii yağlar sadece yüzey düzgünlüğünü ve parlaklığını sağlamak amacı ile kullanılmaktadır. Bitkisel yağlara pamuk yağı, ayçiçek yağı, fındık yağı, hint yağı, çam katranı; hayvansal yağlara ise don yağı örnek olarak verilebilir [41].

1.2.4. Yaşlanma Önleyiciler

Bütün elastomerler çevresel etkiler sonucu zamanla bozunmaya (degradation) uğrarlar. Yapılarına bağlı olarak bu bozunma, zincir kopması, çapraz bağlanma, ya da oksijen içeren fonksiyonel grup oluşumu olarak tanımlanır. Bu olaya yaşlanma adı verilir. Yaşlanma ozon, oksijen, sıcaklık ya da mekanik gerilim katalizli bir serbest radikal serbest zincir tepkimesidir [10, 42].

Çizelge 1.7. Lastik hamurunun bozunmasına sebep olan dış etkenler ve etkileri.

| Bozunma Etkeni | Tanımlama | Etkisi |
|-----------------------|-------------------------------------|---|
| Oksijen | Yükseltgenme | Elastikiyet kaybı Polimere bağlı yumuşama ve sertleşme |
| Isı | Isıl bozulması | Elastikiyet kaybı Polimere bağlı yumuşama ve sertleşme |
| Oksijen + Isı | Isıl oksidasyon | Elastikiyet kaybı Polimere bağlı yumuşama ve sertleşme |
| Ozon | Ozon etkisi | Germe yönüne ters yönde oluşan çatlaklar |
| Bükülme | Mekanik yorulma Esneme çatlaması | Çatlak oluşumu |

Lastik hamurlarında Çizelge1.7.'de yaşlanmaya neden olan etkileri önlemek için yaşlanma önleyici koruyucular, hamurun kullanılacağı yere bağlı olarak farklı PHR oranlarında kullanılmaktadır. Yaşlanma önleyici antioksidantlar kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır.

Ozona ve yorulmaya karşı koruyucu, renk verme ve boyama özelliği olanlar para fenilen diamin türevleridir. Bunlar ozon çatlak oluşumunu ve çatlak ilerleme hızını yavaşlatırlar. Lastik hamurlarında en çok tercih edilenleri N-Isopropyl-N'-phenyl -p-phenylenediamine (IPPD), N-(1,3-dimetilbütil)-N'-fenil-parafenildiamin (6PPD), N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil) para fenildiamin (77PD)'dir. Oksidasyona ve ısıya karşı mükemmel koruyucu ekisi olan antioksidantlar polimerize edilmiş 2,2,4 trimetil 1,2 dihidro quinolin (TMQ) ve 6-etoksi 2,2,4 trimetil 1,2 dihidro quinolin (ETMQ) yaygın olarak lastik hamurlarında kullanılmaktadır [10].

Ticari antioksidanlar arilaminler, fenoller ve fenol fosfitler olarak üç ana grupta toplanırlar. Statik ve dinamik tesirlere maruz parçalarda, ozon ve yorulmaya karşı en tesirli bileşikler, N-substitue p-fenilendiamin'lerdir. Bunlar, ozon çatlaklarının oluşması için gerekli kritik enerjiyi yükselterek, çatlak oluşumunu ve oluşan çatlakların ilerleme hızını yavaşlatırlar [43]. Parafin ve mikrokristalin vakslar, ozona karşı koruyucu olarak kullanılırlar. Mikrokristalin vakslar, genelde daha etkilidirler [30].

1.2.5. Vulkanizasyon Kimyasalları

1.2.5.1. Aktivatörler

Vulkanizasyon için hızlandırıcı (akseleratör) adı verilen organik maddelere ihtiyaç vardır. Vulkanizasyon işlemini hızlandıran ve çoğu zaman fiziksel özelliklere önemli ölçüde etki eden bu maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmeleri için, ilave katkılara gereksinim duyarlar [10, 31]. Hızlandırıcı ve kükürt arasında bağ kurulmasını sağlayan bu maddelere, aktivatör denir [1, 44]. Etkinlikleri, aktivatörün cinsine göre değişen bu maddelerin başında ise metal oksitleri ve yağ asitleri gelmektedir. En çok kullanılan aktivatörler çinko oksit ve stearik asit çiftidir [10, 45].

Yağ asitleri genellikle çinko oksitler ile kullanımı zorunlu aktivatörlerdir. Bir yağ asidi aktivatörünün işlevi, stearik asit gibi, çinko oksidi çözmektir. Aktivatörler, polisülfür iyonları oluşturmak için elemental kükürt halkasının açılmasına yardım etmektedir ki bu da vulkanizasyon oranını arttırmakta ama vulkanizasyon etkinliği üzerine az etkisi olmaktadır. Aktivatörler çinko-hızlandırıcı-yağ asidi kompleksleri oluşturular ve bu kompleks kauçuk sülfirizasyonundan, polisülfür çaprazbağlarından di ve monosülfür bağlarının oluşmasından ve vulkanizasyon veriminin artmasından sorumludurlar [31].

1.2.5.2. Hızlandırıcılar (Akseleratörler)

Hızlandırıcılar, kükürt yardımıyla polimer zincirleri arasında oluşan çapraz bağlanma işlemini hızlandırmak için kullanılırlar. Hızlandırıcı ve akitivatörler aktif bir hızlandırıcı kompleksi oluştururlar. Bu kompleks de kükürt ile aktif bir sülfürizasyon ajanı oluşturur. Bu aktif ajan polimer zincirler arası çapraz bağlanmayı sağlar. Hızlandırıcı ve diğer kimyasalların seçimi elastomerin cinsine ve istenilen performans özelliklerine bağlıdır [46].

Hızlandırıcılar, farklı kimyasal yapıda olduklarından, vulkanizasyon sırasında farklı etkiler meydana getirebilmektedir [31]. Organik hızlandırıcıların temel etkileri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1) Kükürtle birlikte kullanıldığı zaman çapraz bağlanma reaksiyonunu hızlandırmaktadır. Bu şekilde kısa ekonomik pişme zamanları oluşur. Mamulün yaşlanmaya karşı direnci artar.
- 2) İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldığı zaman birbirlerini kuvvetlendiren bir etki oluşur. Farklı hızlandırıcı kombinasyonları ile kullanım oranları ayarlanarak, vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok iyi özellikler sağlanabilmektedir.
- 3) Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak sağlanan vulkanizasyon işlemlerinde kauçuk mamulün ısı dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde optimum iyileşmeler sağlanmaktadır.

Lastik hamurlarında kullanılan hızlandırıcılar kimyasal olarak ve fonksiyonel olarak sınıflandırılmaktadır. Kimyasal olarak sınıflandırılması Çizelge 1.8.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1.8. Kimyasal olarak kullanılan hızlandırıcıların sınıflandırılması.

| Hızlandırıcı tipi | Tepki hızı | Kısa adları |
|-------------------|---------------------|----------------------|
| Aldehid-aminler | Yavaş | HMT, EA |
| Guanidinler | Orta | DPG, DOTG |
| Thiazoller | Az hızlı | MBT, MBTS |
| Sulfenamidler | Hızlı ve erteleyici | CBS, TBBS, MBS, DCBS |
| Dithiofosfatlar | Hızlı | ZBPD |
| Thiuramlar | Çok hızlı | TMTD, TMTM, TETD |
| Dithiokarbamatlar | Çok hızlı | ZDMC, ZDBC |

Çizelge 1.9. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.

| | | |
|--------------------------|----------------------|------|
| Birincil | Thioazoller | MBT |
| | | MBTS |
| | Sulfenamidler | CBS |
| | | TBBS |
| | | MBS |
| | | DCBS |
| | Sulfenimidler | TBSI |
| İkincil | Guanidinler | DPG |
| | | DOTG |
| | Thiuramlar | TMTD |
| | | TMTM |
| | | TETD |
| Dithiokarbamatlar | ZDMC | |
| | ZDBC | |
| Dithiofosfatlar | ZBPD | |

Fonksiyonel olarak sınıflandırmada hızlandırıcılar birincil hızlandırıcılar ve ikincil hızlandırıcılar olarak ayrılmaktadır (Çizelge 1.9.). Birincil hızlandırıcılar genellikle yanmayı geciktirmede (scorch delay), orta veya hızlı pişme sağlanması ve özdayanım değerlerini iyileştirmede kullanılır. İkincil hızlandırıcılar çok hızlı olduklarından pişme hızları fazladır ve pişik yapmaya (scorch) neden olurlar [31].

1.2.5.3. Geciktiriciler

Kükürtle yapılan vulkanizasyonu geciktiren yanma güvenliği (scorch safety) sağlayan, işleme esnasında yanmaya karşı zaman kazandıran kimyasallardır. En çok bilineni N-cyclohexylthiophthalimide (PVI)'dir. Çok az miktarda PVI (0.1-0.5 PHR) eklenmesi halinde işleme güvenliğini arttırmaktadır [5, 10].

1.2.5.4. Vulkanizasyon ajanları

En çok kullanılanı kükürttür. Kükürt sekizli halkalı yapıda element şeklinde bulunur. 8 tane S atomu, birbirlerine belli bir enerji ile bağlıdır. Bu enerjinin üzerinde bir etki ile bu bağ kırılabilir [45]. Kauçuğun uzun polimer zincirleri vulkanizasyon sırasında kükürt

köprüleri yardımı ile bir birleriyle çapraz bağlanırlar. Vulkanizasyon için iki çeşit kükürt kullanılır: normal kükürt ve çözünmeyen kükürt.

Normal kükürt sekizli halka yapısındaki kükürttür. Sıcaklık arttıkça çözünürlüğü arttırdığı için bazen depolanma esnasında ön vulkanizasyona sebep olabilir. Yapı içinde serbest dolaşım olanağına sahip olduğu için zamanla karışımdaki homojen dağılımı bozulabilir. Çözünmez kükürt ise amorf yapıda polimer zincirlerinden oluşur. Bekleme esnasında çözünmediği için depolama esnasında ön vulkanizasyon sorunu ile karşılaşmaz ve homojen bir dağılım sağlanabilir [30].

1.3. VULKANİZASYON

Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak, kauçuk molekülleri arasında çapraz bağların oluşması, elastik özelliklere sahip bir duruma gelmesi ve getirilmesi işlemidir. Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası yerini yüksek elastik özelliklere bırakır [47]. Vulkanize olmuş ve vulkanize olmamış bir kauçuğun özellikleri Çizelge 1.10'da daha net bir şekilde gösterilmiştir [30].

Çizelge 1.10. Vulkanize olmuş ve olmamış kauçukların özellikleri.

| Vulkanize olmamış | Vulkanize olmuş |
|-------------------------------|--------------------------|
| Yumuşak | Sert |
| Yapışkan | Yapışkan olmayan |
| Düşük mukavemet | Yüksek mukavemet |
| Yüksek kalıcı deformasyon | Düşük kalıcı deformasyon |
| Isıdan etkilenme | Isıdan az etkilenme |
| Termoplastik özellikler üstün | Elastik özellikler üstün |

1.3.1. Kükürtlü Vulkanizasyon

Kükürtlü vulkanizasyonda kauçuk molekülleri arasında kükürt yardımı ile çapraz meydana gelir. Kükürtlü vulkanizasyonu geleneksel, etkin ve yarı etkin vulkanizasyon sistemi olarak üç gruba ayırabiliriz.

Geleneksel vulkanizasyon sisteminde reçetelerde genellikle kükürdün hızlandırıcıya oranı yüksektir. Bu sistemde çapraz bağları oluşturan zincir kükürt miktarı bakımından zengindir. Bir çapraz bağı oluşturan kükürt sayısı 3 veya daha fazla kükürt atomundan oluşabilir (C-SX-C, $x > 2$).

Kükürdün hızlandırıcıya oranı düşük olan reçetelerde vulkanizasyon sırasında oluşan çapraz bağlardaki kükürt atomu sayısı daha azdır. Bunlara etkin ve yarı etkin vulkanizasyon sistemleri örnek verilebilir. Etkin vulkanizasyon sisteminde, düşük kükürt veya kükürt vericiler yardımıyla oluşan çapraz bağlar bir veya iki kükürt atomundan oluşur (C-S-C). Kükürt vericilere disülfid tetrametilthiuram (TMTD) ve dithiomorfolin (DTDM) örnek verilebilir. Yarı etkin vulkanizasyon sisteminde ise oluşan çapraz bağlar sadece iki kükürt atomundan oluşmaktadır (C-S-S-C).

Çapraz bağları oluşturan kükürt sayısı artıkça bağ enerjileri düşmektedir. Ayrıca sadece karbon atomları arasında oluşan bağ enerjisi kükürtle oluşan bağ enerjilerinden daha fazladır. Çeşitli çapraz bağ enerjileri Çizelge 1.11.'de verilmiştir.

Çizelge 1.11. Çapraz bağ enerjileri.

| Bağ tipi | Bağ enerjisi(Kcal/mol) |
|-----------------|-------------------------------|
| -C-SX-C | <64 |
| -C-S-S-C | 64 |
| -C-S-C | 68 |
| -C-C | 84 |

Kükürtlü vulkanizasyonda çapraz bağları oluşturan bağlardaki kükürt atom sayısı artıkça, çapraz bağ uzunluğu da artar. Böylece bağlar daha esnek olur. Geleneksel vulkanizasyon sistemi esneme ve yorulma ömrü özellikleri bakımından etkin ve yarı etkin vulkanizasyon sistemlerine göre daha iyidir. Kükürt atomları arasındaki bağ, kükürt- karbon atomları arasındaki bağlardan daha zayıf ve ısıya karşı daha dirençsizdir. Bu yüzden geleneksel vulkanizasyon sisteminin ısıya karşı direnci etkin ve yarı etkin vulkanizasyona göre daha zayıftır [47].

1.4. ELASTOMERLERDE TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA)

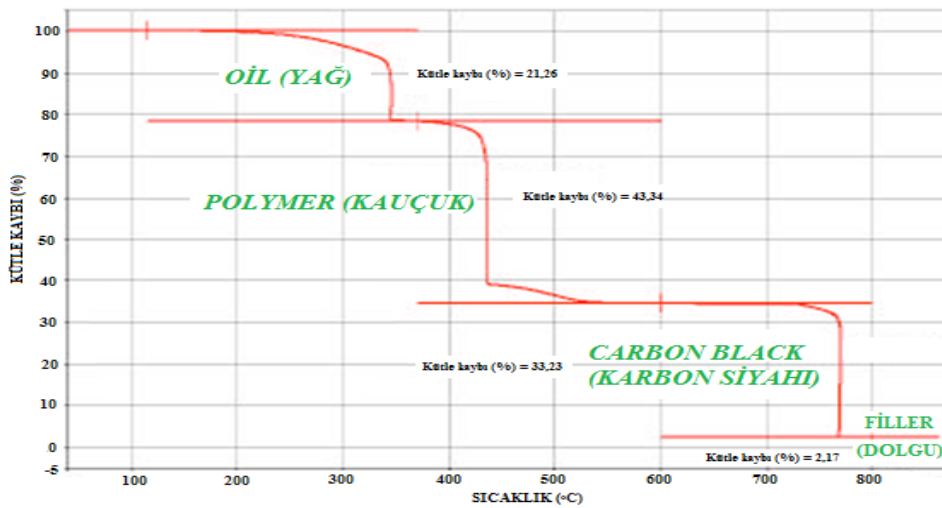
Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirilebilen parçalardan oluşmuştur. Kullanılacak numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir.

Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Alternatif olarak TGA eğrilerinin birinci türevi zaman ya da sıcaklığa bağlı olarak kullanılabilir. TGA eğrilerinde numune kütlesinin yada kütle yüzdesinin değişimi adım olarak gözlemlenir. TGA eğrileri ayrıca termal kararlılık farklılıklarını gösterir ve numuneler arası karşılaştırma olanağı sağlar.

Elastomerlere uygulanan TGA sonucunda;

- Polimerlerin parçalanma mekanizması ve kompozisyonu (örn: karbon siyahı oranı, toplam elastomer oranı, uçucu madde ve kül oranları),
- Termal kararlılık farkları,
- Reaksiyonların stokiyometrisi,
- Reaksiyonların kinetiği,
- Desorpsiyon / adsorpsiyon işlemleri,
- Süblimleşme ve buharlaşma davranışları incelenebilmektedir [48].

Elastomer malzemenin termal bozunma sırası, yağ, polimer, karbon siyahı ve inert dolgu maddesi şeklindedir (Şekil 1.6.) [49].



Şekil 1.6. Bir lastik karışımına ait TGA grafiği.

1.5. PROSES YAĞLARININ ÇEVRE VE İNSAN SAĞLIĞINA ETKİSİ

Kauçuk sektöründe, özellikle kullanılan kauçuk hammaddelerle uyumluluğu ve viskozitesinin kauçukların viskozitesine daha yakın oluşları sayesinde karıştırma kolaylığı sağlamaları, ucuz olmaları gibi nedenlerle aromatik yağlar, diğer yağlara göre daha çok tercih edilmektedirler [5-7]. Ancak, aromatik yağlar, gerek yapısında bulunan, gerek vulkanizasyon sırasında ısı etkisiyle ortaya çıkan polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) sebebiyle insan sağlığını tehdit etmektedir. Özellikle uzun süreli maruziyetlerde kanserojen etkiye sahip olduğu çeşitli çalışmalarla kanıtlanmıştır [6,8].

Hayvanlar üzerinde yapılan deneyler sonucunda PAH'ların deney hayvanlarında kansere neden olduğu bilinmektedir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) insanda kansere neden olabilecek PAH içerikli bileşikleri ve karışımları sınıflandırmıştır. Bu sınıflandırma da kansere neden olan PAH'lı bileşikleri "Kategori 1", kanser yapma riski taşıyan PAH'lı karışımları "Kategori 2A" olarak belirlemiştir. Yapılan araştırmalarda lastik pişirme sahasında çalışan işçilerin yüksek oranda akciğer kanseri olduğu görülmüştür. Akciğer kanseri olasılığının işçilerin çalışma süresiyle doğru orantılı olarak arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca, pişirme sahalarındaki ortalama benzo[a]pyrene (BaP) derişimi $30\text{mg}/\text{m}^3$ düzeyinde olduğu ölçülmüştür [50, 51].

İsveç Ulusal Kimya Ajansı ve Almanya Federal Çevre Ajansı (Umweltbundesamt) tarafından hazırlanan raporda aşınma sonucu lastiklerin sırt kısmından çevreye yayılan lastik parçalarının içerisinde bulunan PAH'ların çevre kirlenmesine neden olduğu belirtilmiştir. Bu iki raporda ve Avrupa Birliği Lastik ve Kauçuk Üreticileri Birliği (ETRMA) yayınında bir lastik sırtında %28 işleme yağı içerdiği ve bu yağların içerisindeki PAH miktarları 17–357 mg/kg arasında değiştiği belirtilmiştir. Kauçuk parçacıklarının ayrılıp, kimyasal analizleri sonucunda BaP derişiminin 1-16 mg/kg arasında değiştiği görülmüştür. Aşınmadan dolayı bir otomobil lastiğinde 2 kg'a kadar, kamyon lastiğinde ise 12 kg'a kadar kayıp olmaktadır. Aşınan kısımların büyük bir çoğunluğu yol kenarlarında toprağa, topraktan çeşitli yollarla suya kadar ulaşmaktadır. Bu suların içindeki parçacıkların bir kısmı su arıtma tesislerinde tortu olarak ayrılırken, diğer parçalar su yüzeylerinde, toprak üstünde ve çevrede kirlilik olarak kalmaktadır [50].

Lastik üretiminde çalışan işçiler üzerinde yapılan bir araştırmada, poliaromatik hidrokarbon (PAH) içerikli bileşiklerin genler üzerinde risk oluşturup oluşturmadığı araştırılmıştır. İlk olarak deneye katılacak 116 işçinin DNA yapıları incelenmiş, DNA içerisinde bulunan periferik mononükleer kan hücreleri (PBMC) ve üretilen hücrelerin (urothelial cells), poliaromatik hidrokarbonlardan ve diğer toksik bileşiklerin bu hücreleri nasıl etkilediği araştırılmıştır. Bir hafta boyunca hücrelerde meydana gelen 1-hidroksipren ve mutasyon seviyeleri ölçülmüştür. İşçiler içerisinde toksik madde düzeyinin ve mutasyonun pişirme, karıştırma ve kimyasal bileşen hazırlama bölümlerinde en yüksek seviye olduğu görülmüştür. Bu alanlarda çalışan işçilerdeki etkilerinin yüksek çıkması dolayısıyla kanser olma riskinin artabileceği sonucuna varılmıştır [51-53].

Avrupa Birliği ise, yayınladığı bir direktifte (67/548/EEC) aromatik yağların risk seviyesini “Kansere neden olabilir” anlamına gelen “R45” kodu ile tanımlamıştır. Bu direktifle, kauçuk karışımı içerisinde PAH içeren aromatik yağdan ağırlıkça %3’ten fazla kullanıldıysa, ürün etiketi üzerinde “R45” sınıfına girdiği belirtilmesi zorunluluğu getirilmiştir. Bu direktifte ayrıca, servis ömrü sırasında, lastik sırtlarının aşınmasına bağlı olarak, önemli miktarlarda PAH’ın çevreye yayıldığına dikkat çekilmektedir [5,6]. Bir başka raporda, lastik sırtlarının %28’e kadar yağ içerebildiği ve bu yağların içindeki PAH oranının ortalama 137 mg/kg olduğu belirtilmektedir. Rapor bu şekilde, PAH’ların ekolojik denge üzerinde de olumsuz etkilerinin boyutunu işaret etmektedir [8].

Diğer bir Avrupa Birliği direktifine göre (2005/69/EC), 1 Ocak 2010 tarihinden itibaren Avrupa Birliği’nde üretilen veya Avrupa Birliği ülkelerine ithal edilecek, yağ içeren kauçuk ürünlerdeki PAH, dolayısıyla aromatik yağ içerisine sınırlama getirilmiştir. Öte yandan, REACH (Tehlikeli kimyasal maddelerin kısıtlanması ve kayıt altına alınması) olarak bilinen Avrupa Birliği Düzenlemesi’ne göre de 8 spesifik PAH türünü içeren aromatik yağların, lastik ve lastik sırt kaplamalarında kullanımları tamamen yasaklanmıştır. Diğer PAH çeşitleri için de IP346 yöntemine göre ölçülen miktarlarının %3’ten az olması gerekmektedir. IP346 yöntemine göre, dimetilsulfoksit (DMSO) içerisinde çözünebilen maddelerin tamamı PAH olarak kabul edilmektedir. REACH düzenlemeleri ile global lastik ve kauçuk eşya üreticileri, ürünlerinde aromatik olmayan yağları kullanmaya zorlanmaktadır. Gerek konunun yeni olması, gerek alternatif yağ içeren karışımlarla ilgili çalışmalarını yapan firmaların bilgileri gizli tutması sebebiyle, literatürde bu konuda yayınlanmış çok az sayıda çalışma vardır [9].

1.6. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Poliaromatik hidrokarbon (PAH) içerikli işleme yağlarının Aralık 2006 yılında kullanımının kısıtlanmasından ve 1 Ocak 2010'da piyasaya sürülmesinin yasaklanmasından sonra, kauçuk ve yağ endüstrisi düzenlemelere uygun işleme yağı üretimi ve kullanımı konusunda büyük zorluklarla karşı karşıya kalmıştır.

2006 yılında sınırlamaların getirilmesi ile kauçuk ve yağ endüstrisi alternatif yağ çalışmalarına başlamıştır. Konunun yeni olması ve firmaların da kendi çalışmalarını gizli tutması sebebiyle literatürde kısıtlı sayıda çalışmaya rastlanmaktadır.

Dasgupta ve diğ. (2007), yaptıkları çalışmada 10 çeşit doğal kaynaklı ve 6 çeşit petrol kaynaklı işleme yağının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karakterizasyonunu yapmışlardır. Bütün işleme yağlarının NR bazlı kamyon sırt reçetesinde aynı miktarlarda kullanılarak karışım üzerindeki etkileri üzerinde çalışmışlardır. Bazı doğal kaynaklı işleme yağlarının kullanıldığı lastik hamurlarında işleme özelliklerinin, polimer-dolgu etkileşiminin ve dağılım özelliklerinin daha iyi olduğu görülmüştür [54].

Dasgupta ve diğ. (2008); 2007 yılındaki çalışmayı devam ettirerek 10 farklı doğal kaynaklı ve 6 farklı petrol kaynaklı işleme yağını NR bazlı kamyon sırt reçetesinde kullanarak etkilerini araştırmışlardır. Doğal kaynaklı bazı işleme yağlarının petrol kaynaklı işleme yağları ile kıyaslandığında ürünün dinamik ve mekanik özelliklerini geliştirdiği görülmüştür. Ayrıca, doğal kaynaklı işleme yağlarının içerisindeki PAH miktarının % 3'ün altında olduğu ve REACH sınırlamalarının dışına çıkmadığı belirtilmiştir. Günümüzde ticari olarak kullanılabilir düşük PAH içerikli petrol kaynaklı, MES, TDAE ve naftenik işleme yağlarının pahalı oluşundan dolayı, doğal kaynaklı işleme yağlarının iyi bir alternatif oluşturabileceği öngörülmüştür [55].

Dasgupta ve diğ. (2009); petrol bazlı aromatik yağların yüksek miktarda PAH içermesinden dolayı bitkisel kaynaklı yağların çeşitli lastik hamurlarında aromatik yağ yerine kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Çevre dostu işleme yağı olarak iki çeşit doğal işleme yağını (Neem ve Kurunj yağı) orijinalde aromatik yağ içeren 4 farklı lastik hamurunda denemişlerdir. Bu lastik hamuru reçeteleri; %100 NR sırt reçetesi, çapraz katlı kamyon sırt reçetesi (%92,5 NR + %7,5 BR), Rib tipi sırt reçetesi (%55 NR + %45 CBR), Radyal otomobil sırt reçetesidir (%40 SBR + %25 NR +%35 CBR). Her reçetede

aromatik yağ ile aynı miktarda olacak şekilde çevre dostu yağlar kullanılıp hamurlar hazırlanmış ve bu hamurlar aromatik yağın kullanıldığı malzemenin reolojik ve fiziko-mekanik özellikleri referans alınarak karşılaştırılmıştır. Bütün hamurlarda çevre dostu yağları ile hazırlanan pişiğin aşınma direncinin aromatik yağ ile hazırlanana göre daha yüksek olduğu ve diğer özelliklerinde geliştirilmesiyle lastiğin performansına olumlu katkılarının olabileceği belirtilmiştir. Ayrıca çevre dostu bu yağlar, aromatik yağın eşdeğeri olan TDAE ve MES gibi yağlardan daha ucuz olduğundan dolayı fiyat avantajı sağlayabileceği yorumu yapılmıştır [50].

Kuta ve diğ.(2010); standart aromatik yağ içeren ve SBR bazlı karışımların dinamik mekanik özelliklerini -30 °C ile 100 °C arasında ölçüp, düşük PAH içerikli TDAE, MES, RAE, Naftenik yağ ile yapılan karışımlarınkilerle karşılaştırmıştır. Laboratuvar sonuçlarına göre pişiklerin dinamik eşdayanım ve camsı geçiş sıcaklıklarında çok küçük farklılıklar olduğu ölçülmüştür. Bu sonuçlara göre, alternatif yağların aromatik yağa eşdeğer özellikte olduğu görülmüştür. Bu karışımlardan yapılan lastiklerin saha sonuçları olumlu olduğu görülmüş, fakat daha kesin sonuç alabilmek için tarım ve şantiye sahaları gibi farklı çalışma koşullarında da denenmesi gerektiği söylenmiştir [56].

Null (2010); küresel pazarda, lastiklerin çevreye olan etkilerini azaltmak için daha güvenli işleme yağlarına eğilimin hızla arttığı belirtmiştir. Aromatik yağların eşdeğeri, kanserojen olmayan MES, TDAE veya Naftenik işleme yağlarının kullanımı lastiklerden salınan PAH miktarını %98'den fazla azaltacağını öngörmektedir. Bu çalışmada DAE bazlı aromatik yağa eşdeğer yeni nesil iki MES tipi, TDAE ve Naftenik tipli işleme yağı olmak üzere dört farklı işleme yağını 2 farklı lastik karışımı reçetesinde kullanmışlardır. Bu reçetelerden birincisi ESBR/NR/BR (50/25/25) kauçuk bazlı karbon siyahı içerikli karışım, diğeri SSBR/BR (70/30) kauçuk bazlı silika içerikli karışımdır. İşleme yağları aynı miktarda kullanılarak karışımlar ayrı ayrı hazırlanmıştır. Kauçuk test sonuçlarına göre kanserojen olmayan işleme yağları dönme direncini iyileştirilmiştir. TDAE ve Naftenik yağdan MES'e göre daha olumlu sonuçlar alınmıştır. MES ile TDAE aralarında karşılaştırıldığında, MES'in yerine TDAE'in rahatlıkla kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır [57].

Deniz ve diğ. (2011); altı farklı işleme yağının ve standart aromatik yağın performanslarının farklı tip kauçuk içerikli lastik hamurlarında karşılaştırmasını

amaçlamıştır. TDAE, MES ve Naftanik bazlı altı farklı işleme yağı ve aromatik yağ (DAE), doğal kauçuk (NR), doğal ve sentetik kauçuk karışımı (NR/SBR), sentetik kauçuk (SBR), bromobütül ve doğal kauçuk karışımı (BIIR/NR), etilen propilen dien kauçuk (EPDM) ve akrilonitril kauçuk (NBR) bazlı lastik hamurlarında kullanılarak 42 farklı lastik hamuru hazırlanmışlardır. Çiğ hamurun pişme karakteristiği, pişmiş lastiklerin fizikomekanik özellikleri, dinamik mekanik özellikleri ölçülmüş ve aromatik yağ içerikli lastik hamurunun özellikleri ile karşılaştırmıştır [58].



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

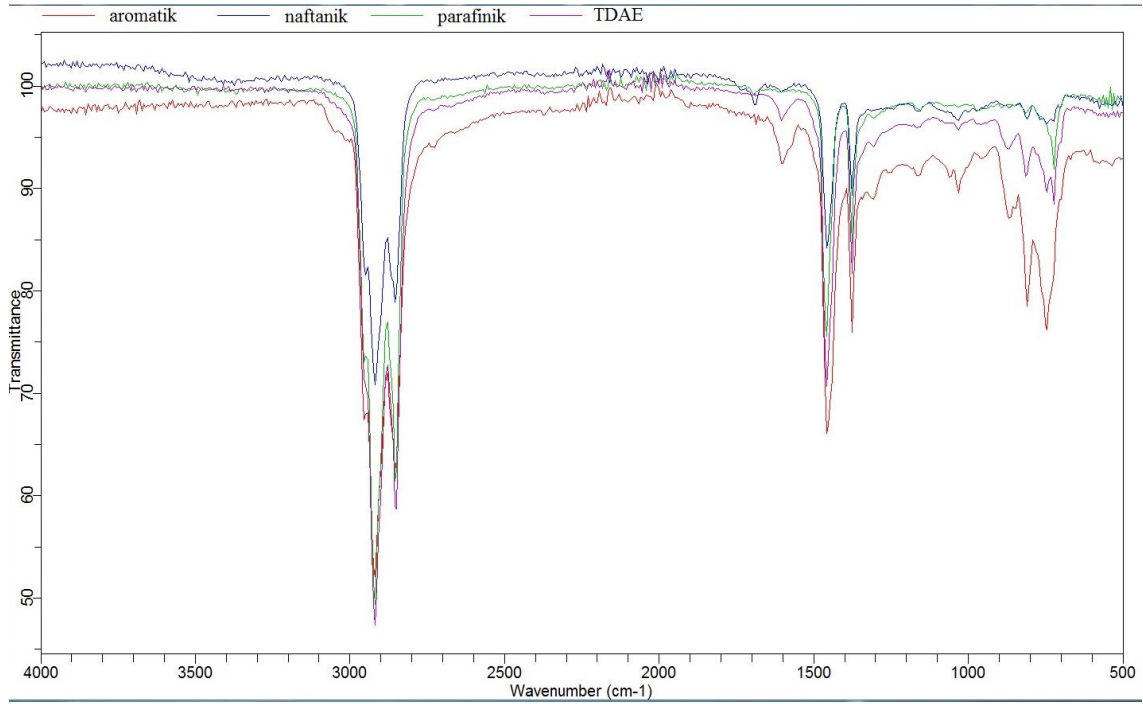
- **SVR 20** (Doğal kauçuk) (Yoğunluk: 0,920 g/cm³)
- **SBR 1502** (Stiren-Bütadien Kauçuk) (Yoğunluk: 0,940 g/cm³)
- **N 220** (Karbon Siyahı) (Yoğunluk: 1,850 g/cm³)
- **DAE** (Damıtık Aromatik Extract) (Yoğunluk: 0,980g/cm³)
- **TDAE** (İşlenmiş Damıtık Aromatik Extract) (Yoğunluk: 0,950 g/cm³)
- **NAFTANİK YAĞ** (Yoğunluk: 0,900 g/cm³)
- **PARAFİNİK YAĞ** (Yoğunluk: 0,882 g/cm³)
- **MWAX** (Mikrokristalin waks) (Yoğunluk: 0,920 g/cm³)
- **6PPD** (N-(1,3-dimetilbütül)-N'-fenil-parafenildiamin) (Yoğunluk: 1,073 g/cm³)
- **TMQ** (2,2,4 trimetil 1-2 dihidro quinolin) (Yoğunluk: 1,080 g/cm³)
- **ZnO** (Çinko oksit) (Yoğunluk: 5,630 g/cm³)
- **STEARİK ASİT** (Yoğunluk: 0,850 g/cm³)
- **REÇİNE** (SP-1068) (Yoğunluk: 1,101 g/cm³)
- **KÜKÜRT** (Yoğunluk: 2,030 g/cm³)
- **TBBS** (N- ters-butül-2-benzothiazil sülfenamid) (Yoğunluk: 1,290g/cm³)
- **MBTS** (2,2-dibenzothiazole disulfide) (Yoğunluk: 1,540 g/cm³)
- **DPG** (Difenil guanidin) (Yoğunluk: 1,2 g/cm³)

Reçetemizde kullandığımız yağların bazı teknik özellikleri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Reçetelerde kullanılan yağların bazı özellikleri.

| ÖZELLİK | BİRİM | METOD | DAE | TDAE | NAFTANİK | PARAFİNİK |
|-------------|-----------------------------------|--------|-------|-------|----------|-----------|
| Yoğunluk | 15°C kg/dm ³ | D 4052 | 0,980 | 0,950 | 0,900 | 0,882 |
| Viskozite | 100°C mm ² /s (cSt) | D 445 | 41,30 | 19,98 | 3,70 | 5,47 |
| Flash Point | °C | D 93A | 184 | 254 | 174 | 200 |
| DMSO PAH | Wt % | IP 346 | > 3 | < 3 | < 3 | < 3 |

Reçetelerde kullandığımız 4 çeşit yağın Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizi sonuçları Şekil 2.1.'de grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Dört çeşit yağın FTIR analizi sonuç grafiği.

Şekil 2.1'deki IR spektrumları incelendiğinde aromatik, naftanik, parafinik ve TDAE yağlarının içerik ve fonksiyonel gruplar açısından birbirine yakın olduğu açıkça görülmektedir. Özellikle 2900 cm⁻¹'de gözlenen sinyaller aromatik C-H'lara, 1400-1200 cm⁻¹'de gözlenen sinyallerin ise alifatik ve olefinik C-H lara ait olduğunu göstermekte ve bu sinyaller dört farklı yağ türleri için de ortak olduğu görülmektedir.

2.1.2. Kullanılan Reçeteler

Karışım reçetelerinde kullanılan kimyasallar Çizelge 2.1'de verilmiştir. Karıştırma işlemi ana kademe ve son kademe olmak üzere 2 kademe yapılmıştır. Ana kademe kauçuklar, yağlar ve bazı kimyasallar eklenmiştir. Son kademe yani vulkanizasyon işlemi dediğimiz kademe ise vulkanizasyon ajanı olarak kükürt, akselatör (hızlandırıcı) olarak TBBS, MBTS, DPG kimyasalları eklenmiştir.

Reçetelerimizde 4 çeşit yağ (DAE, TDAE, Naftanik ve Parafinik) kullanılmıştır. Her yağ 15, 25 ve 35 phr kullanılarak 12 adet hamur hazırlanmıştır. Reçetelere 15 phr DAE

yağı ile hazırlanmış reçeteye D15, 35 phr naftanik yağ ile hazırlanmış reçeteye N35 gibi kısa isimler verilmiştir. (Çizelge 2.2.).

Çizelge 2.2. Reçetelerde kullanılan kimyasallar ve miktarları (phr cinsinden).

| HAM MADDELER | REÇETELER (PHR) | | | | | | | | | | | |
|---------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | D15 | D25 | D35 | T15 | T25 | T35 | N15 | N25 | N35 | P15 | P25 | P35 |
| SBR 1502 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 | 75,0 |
| SVR20 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 | 25,0 |
| N 220 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 |
| DAE | 15,0 | 25,0 | 35,0 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| TDAE | - | - | - | 15,0 | 25,0 | 35,0 | - | - | - | - | - | - |
| NAFTANİK | - | - | - | - | - | - | 15,0 | 25,0 | 35,0 | - | - | - |
| PARAFİNİK | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 15,0 | 25,0 | 35,0 |
| MWAX | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| 6PPD | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 | 2,0 |
| TMQ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| ZnO | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 | 3,0 |
| Stearic Acid | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| REÇİNE | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| KÜKÜRT | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| TBBS | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 | 0,85 |
| MBTS | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |
| DPG | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 | 0,40 |

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Ana kademe ve son kademe hamurlarının hazırlanmasında silindir tipi karıştırıcı roll-mill kullanılmıştır (Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. Roll-Mill (Kauçuk karışımı hazırlama makinesi).

Rheometre testleri, EKTRON MDR 2000S cihazı (Şekil 2.3.) ile yapılmıştır.



Şekil 2.3. EKTRON MDR 2000S [59].

Mooney viskozite ve mooney scorch testleri, EKTRON MV 2001M cihazı (Şekil 2.4.) ile yapılmıştır.



Şekil 2.4. EKTRON MV 2001M [59].

Yoğunluk testi, katı cisimlerin yoğunluğunu ölçmeye yönelik tasarlanmış Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti ile yapılmıştır (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. Mettler Toledo yoğunluk ölçme kiti [60].

Kopma mukaveti, kopma uzaması ve modulus testleri, Hounsfield H5KS Tensometer cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.6.).



Şekil 2.6. Hounsfield H5KS Tensometer [61].

Sertlik ölçümü, Mitutoyo shoremetre cihazı ile (Shore A cinsinden) yapılmıştır (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. Mitutoyo shoremetre cihazı [62].

Termogravimetrik analizler Shimadzu marka TGA cihazı ile yapılmıştır (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Shimadzu DTG 60 [63].

Yağların FTIR analizi Agilent marka FTIR analiz cihazında yapılmıştır (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Agilent FTIR Cary 630 [64].

2.2. YÖNTEM

Kauçuk karışımlarının hazırlanması birkaç adımda yapılabilmektedir. Örneğin; mastikasyon, ana kademe, remix, ara kademeler ve son kademe adımlarından en az iki adım ile karışımlar hazırlanabilmektedir. Hazırlanmış olduğumuz reçete ana kademe ve son kademe olmak üzere 2 kademedir oluşmaktadır.

2.2.1. Ana Kademe Hamurlarının Hazırlanması

Doğal Kauçuk (NR) ve Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR) ısıtılan roll-mill'de çevrilerek karıştırılmıştır. Kauçuk karışımına Karbon Siyahı (N220) ve Proses Yağı (Yumuşatıcı) eklenerek milde çevrilmeye devam edilmiştir. Sonrasında antidegradantlar, aktivatörler ve reçine eklenmiştir. Milde çevirme işlemine homojen karışım sağlanana kadar devam edilerek ana kademe hamuru hazır hale getirilmiş oldu ve son kademesini yapmak için soğumaya bırakılmıştır.

2.2.2. Son Kademe Hamurlarının Hazırlanması

Soğutulan ana kademe hamuru 1-2 dakika milde çevirildikten sonra yavaş yavaş pişiriciler adı verilen kimyasal grubu (vulkanizasyon ajanı ve akselatörler) eklenmeye başlanmış ve eklendikten sonra karışım homojen hale gelene kadar milde çevrilmiştir. 4 farklı yağ ve farklı miktarları için toplamda 12 adet 1000 gramlık son kademe hamurları hazırlanmıştır. Son kademe hamurlarına uygulanacak testler için hamurlardan numuneler alınmıştır.

2.2.3. Fizikomekanik Test Numunelerinin Hazırlanması

Son kademe hamurlarından kare şeklinde parçalar kesilerek 170 °C'de 5 dakika pres uygulanmıştır. Sonrasında oluşan plakadan 4 adet papyon numuneler kesilmiştir. Yaşlandırma öncesi ve sonrası testler için gerekli adetler hazırlanmıştır.

2.2.4. Hamurlara Uygulanan Testler

2.2.4.1. Yoğunluk Testi

Yoğunluk, elastomer malzemenin belirli bir sıcaklıkta birim hacminin kütlesidir. Bu test TS 2827 standartına göre yapılmıştır. Elastomerin metre gramajının belirlenmesi ve maliyet hesaplaması açısından önemlidir. Bu test için yüzeyleri düzgün, çatlak ve toz bulunmayan deney parçaları alınarak önce havada daha sonra su içerisinde tartım alınmıştır. Bu şekilde yoğunluk ölçme cihazı ile otomatik olarak yoğunluk ölçümü yapılmıştır.

2.2.4.2. Mooney Viskozite (MV) Testi

120 °C'de (1+4) dk süre ile ASTM D 1646 standartına uygun olarak yapılmıştır. Test sonuçları Mooney Unit (MU) cinsindedir. Milde veya ekstruderde akış, hareket ve şekil alma özelliklerini incelemek ve hamurun akışkanlığını kontrol etmek amacıyla yapılmıştır. Genel olarak yumuşak hamurların viskozitesi düşük, sert hamurların viskozitesi yüksektir. Money viskozite test parametreleri aşağıdaki gibidir:

MI₁₀ (MI): Hamurun test cihazına ilk konulduğu andaki viskozite değeridir. Yani başlangıç viskozitesidir.

ML: Hamurun en akışkan olduğu noktada ölçülen viskozite değeridir. Yani minimum viskozitedir.

MF: Karışımın test sonundaki viskozite değeridir.

2.2.4.3. Mooney Scorch (SC) Testi

Mooney scorch testi 135 °C'de 21 dk süre ile ASTM D 1646 standartına uygun olarak yapılmıştır. Viskozite değerleri Mooney Unit (MU) cinsinden, t5 ve t35 gibi değerler dakika cinsindedir. Bu test hamurun ekstrüderde geçirdiği süre içerisinde değişen özellikleri hakkında bilgi verir. Mooney scorch test parametreleri aşağıdaki gibidir:

MI: Hamurun test cihazına ilk konulduğu andaki viskozite değeridir. Yani başlangıç viskozitesidir.

ML: Hamurun en akışkan olduğu noktadaki viskozite değeridir.

MF: Karışımın test sonundaki viskozite değeridir.

t5: ML'den itibaren, viskozite değerinin 5 birim yükselmesi için geçen süre (dk).

t35: ML'den itibaren, viskozite değerinin 35 birim yükselmesi için geçen süre (dk).

2.2.4.4. Rheometre Testi

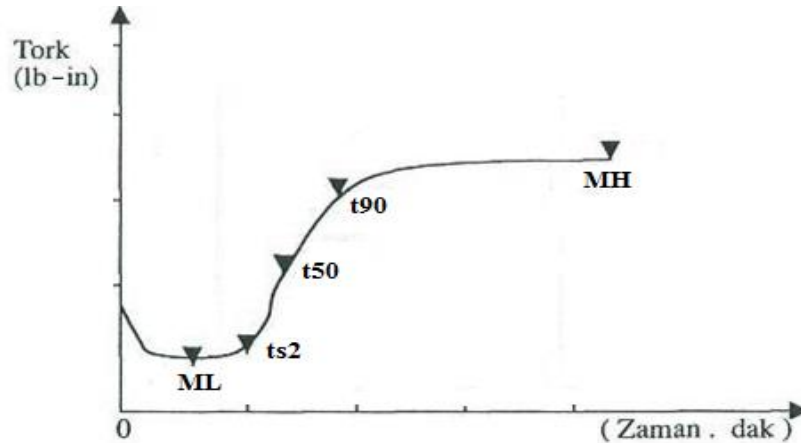
ASTM D5289/ ISO 6502 standartına uygun olarak yapılmıştır. Hazırlanan karışımlar 195 °C 'de 5 dakika süre ile teste tabi tutularak vukanizasyon değişkenleri kaydedilir. Rheometre test parametreleri aşağıdaki gibidir (Şekil 2.8.):

ML: Testin yapıldığı sıcaklıkta görülen minimum tork değeridir.

MH: Testin yapıldığı sıcaklıkta görülen maksimum tork değeridir. Pişmenin %100 tamamlandığı andaki tork değeri olarak da bilinir.

ts2: Scorch süresidir. Pişmenin ilk safhası anlamına gelir. Scorch süresi pişmeye başlama zamanıdır (saniye veya dakika).

t90: Maksimum tork (MH) değerinin % 90'ına ulaştığı süredir. Optimum pişme süresidir (saniye veya dakika).



Şekil 2.10. Reometre test parametreleri.

2.2.4.5. Fizikomekanik Testler

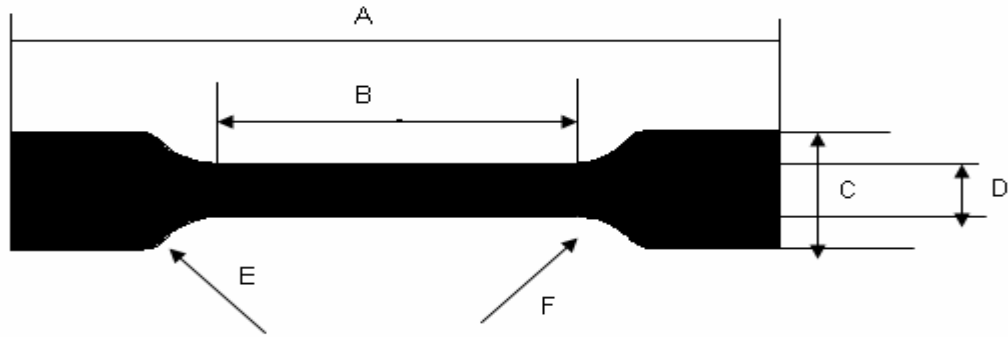
A) Çekme-Kopma Testleri

Bu test ASTM D412 standartına göre yapılmıştır. 2 mm kalınlığında test plakası hazırlanmıştır. Plakadan özel kesme aparatı (DIN 7863) ile papyon şeklinde 4 adet numune kesilmiştir (Şekil 2.9.). Bu numunelerin et kalınlığı dijital lastik kumpası ile ölçülerek üzerlerine yazılmıştır. Et kalınlığına göre küçükten büyüğe doğru sıralanan numuneler sırayla tensometre cihazına yerleştirilerek test edilmiştir. Her bir numunenin kopma mukavemeti ve kopma uzaması tensometre cihazından sayısal veri olarak alınmıştır.

Kopma mukavemeti: Numunenin kopması için gerekli kuvvettir.

Kopma uzaması: Numunenin kopma anına kadar yüzde uzama miktarıdır.

% 300 Modulus: Numunenin % 300 uzamaya ulaşması için gerekli kuvvettir.



| | | |
|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| A: Toplam uzunluk; 75 mm | B: Dar kısmın uzunluğu; 25 mm | C: Uçların genişliği; 12,5 |
| D: Dar kısmın genişliği; 4 mm | E: Kavis yarıçapı (dış); 8 mm | F: Kavis yarıçapı (iç); 12,5 mm |

Şekil 2.11. Çekme-kopma testinde kullanılan Tip 2 test numunesi.

B) Sertlik Testi

Bu test ASTM D2240 standartına göre yapılmıştır. Sertlik deneyi; küçük bir temas kuvveti ile büyük bir batma kuvveti altında batma ucunun kauçuk içinde ilerlediği derinlikler arasındaki farkın ölçülmesidir. Sertlik, Shore A cinsinden ölçülmüştür.

2.2.4.6. Termogravimetrik Analiz (TGA)

0-550 °C arasında 20 °C/dk ısıtma hızı ile, 75 ml/dk dinamik azot atmosferinde numunelere TGA analizleri uygulanmıştır.

TGA ölçüm prensibi;

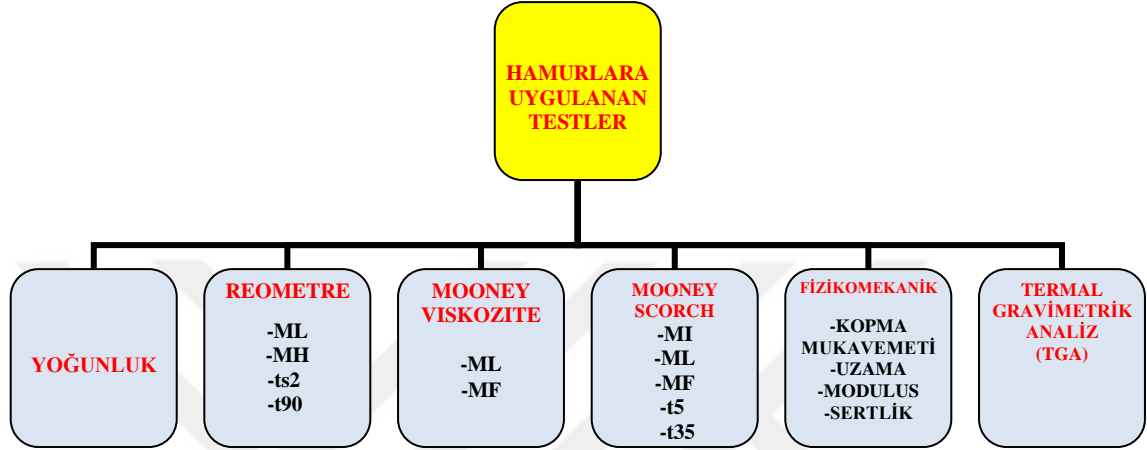
- Numune sabit ısıtma hızına sahip bir ısıtma programı ile ısıtılır.
- Numunenin kütlesinde meydana gelen değişimler yüksek hassasiyete sahip teraziler tarafından ölçülür.
- Ölçümler tanımlanmış bir atmosfer ortamında gerçekleştirilir.(inert yada reaktif gazlar).
- Sıcaklık artışına karşılık kütle değişimi ölçülür.

2.2.4.7. Yağlarda FTIR analizi

Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi incelenmek istenen örnek makromolekülleri fonksiyonel gruplarının titreşimlerinden kaynaklanan yapısal, kompozisyonel ve fonksiyonel bilgilerin elde edilmesini sağlayan bir tekniktir. Bu spektroskopik teknik, örneğe zarar vermeden hızlı, hassas ve etkin sonuçların göreceli olarak daha ucuz bir biçimde elde edilmesi sağlaması bakımından diğer tekniklerle karşılaştırıldığında daha avantajlıdır. FTIR spektroskopisi, elde edilen parmakizi benzeri bilgiler ışığında moleküllerin fonksiyonel gruplarının tespit edilmesi ve dolayısıyla farklı doku yapılarının ayırt edilmesine olanak sağlamaktır. Bu teknik kullanılarak, doku ve hücrelerde lipit, protein, DNA, RNA gibi biyomoleküllerdeki fiziksel, örneğin yapısal, değişimlerin izlenmesi mümkün olabilmektedir. Bu bilgiler, öncelikle doğru bant tanımlamalarının yapılması, sonrasında ise ilgilenilen bantların bant pozisyonu, sinyal şiddeti/alanı ve bant genişliği değerlerinin hesaplanması ile elde edilebilir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Hamurlara uygulanan tüm testler Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. 6 ana başlık altında hamurlara ait 17 parametre hakkında veri elde edilmiştir. Elde edilen veriler bu başlıklar altında tablo ve grafik halinde gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Hamurlara uygulanan testler.

3.1. YOĞUNLUK TESTİ SONUÇLARI

Çizelge 3.1.'de 12 adet hamurun deneysel yoğunluk değerleri, teorik olarak hesapladığımız yoğunluk değerleri karşılaştırılmış ve sapma yüzdeleri hesaplanmıştır.

Çizelge 3.1. 12 adet hamurun deneysel ve teorik yoğunlukları ile sapma yüzdeleri.

| REÇETE | D15 | D25 | D35 | T15 | T25 | T35 | N15 | N25 | N35 | P15 | P25 | P35 |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Deneysel Yoğunluk (g/cm³) | 1,157 | 1,146 | 1,139 | 1,147 | 1,139 | 1,128 | 1,150 | 1,158 | 1,115 | 1,135 | 1,126 | 1,115 |
| Teorik Yoğunluk (g/cm³) | 1,167 | 1,157 | 1,147 | 1,164 | 1,152 | 1,141 | 1,158 | 1,143 | 1,129 | 1,156 | 1,139 | 1,124 |
| SAPMA (%) | 0,857 | 0,951 | 0,697 | 1,460 | 1,128 | 1,139 | 0,691 | 1,312 | 1,240 | 1,817 | 1,141 | 0,801 |

Yoğunluk testi, hamur üretimi yaparken ilk bakılan kontrol parametresidir. Hamurun metre gramajının ve maliyetinin hesaplanması için önemlidir. Ayrıca yoğunluk, hamurun karıştırma doğruluğu ve homojenliği hakkında da önemli bilgi vermektedir. Çizelge 3.1.'deki sonuçlar hesaplanan sapma yüzdelerinin düşük olduğunu

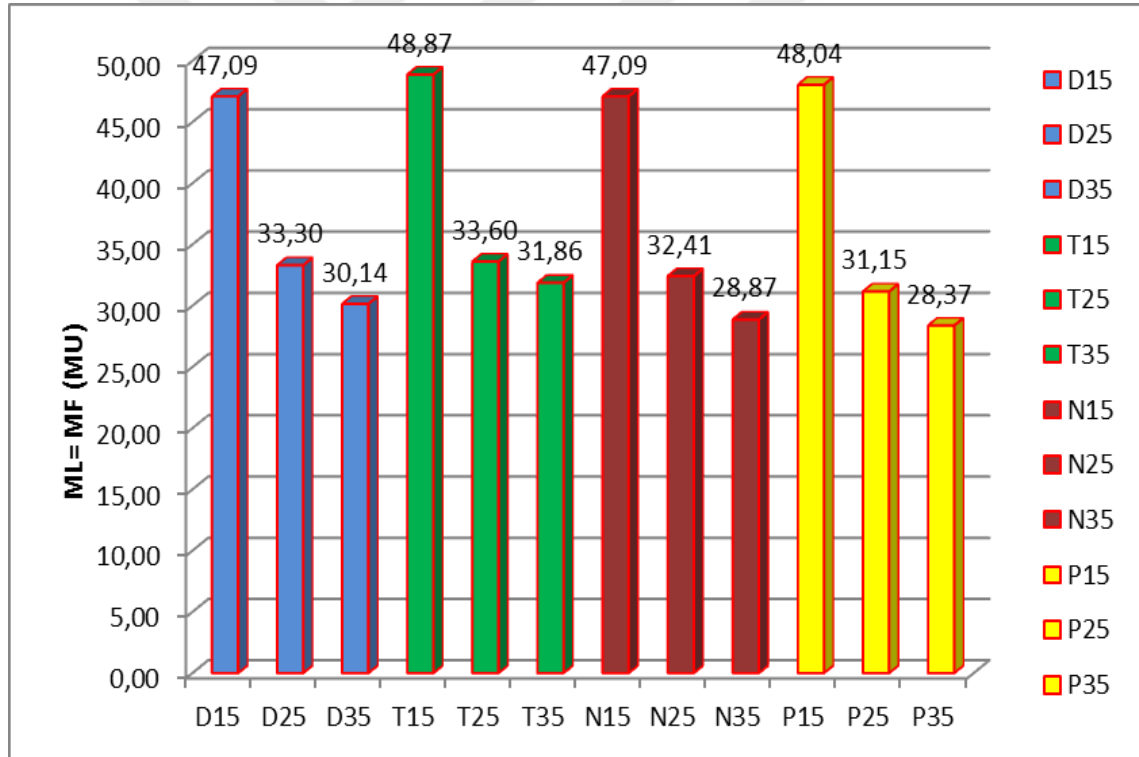
göstermektedir. Sapma yüzdelерinin düşük olması, hamurların yeterli doğrulukta hazırladığını ve homojenlik derecesini göstermektedir.

3.2. MOONEY VİSKOZİTE (MV) TESTİ SONUÇLARI

Hazırladığımız 12 adet hamura ait mooney viskozite (MV) testi sonuçları Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Çizelge 3.2.'deki ML ve MF değerleri Şekil 3.2.'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Mooney viskozite (MV) testi sonuçları.

| MOONEY | D15S | D25S | D35S | T15S | T25S | T35S | N15S | N25S | N35S | P15S | P25S | P35S |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ML (MU) | 47,09 | 33,30 | 30,14 | 48,87 | 33,60 | 31,86 | 47,09 | 32,41 | 28,87 | 48,04 | 31,15 | 28,37 |
| MF (MU) | 47,09 | 33,30 | 30,14 | 48,87 | 33,60 | 31,86 | 47,09 | 32,41 | 28,87 | 48,04 | 31,15 | 28,37 |



Şekil 3.2. Mooney viskozite (MV) testi ML ve MF değerleri grafiği.

Kauçuk karışımlarını tanımlamak için kullanılan ilk özellik olan mooney viskozite değerini, kauçuk oranı ve dolgu maddesi oranı etkiler. Money viskozite testini 5 dakika yaptığımız için test sonunda MF değeri, ML değerine eşit çıkmıştır. Bu demek oluyor ki hamur test bittiği sırada da en düşük viskozite değerini gösterdiğinden ML ve MF

değerleri birbirine eşittir. Hamurların ML değerleri arasında $T15 > P15 > D15 = N15 > T25 > D25 > N25 > P25 > T35 > D35 > N35 > P35$ bağıntısı yazılabilir.

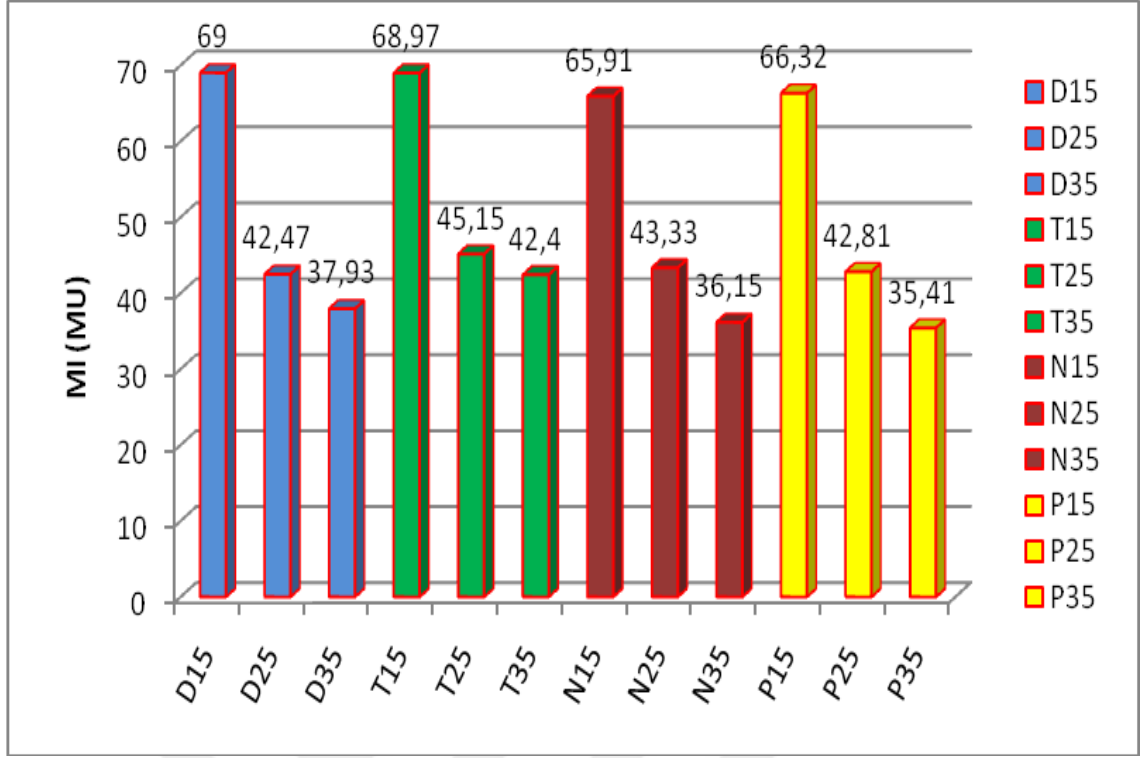
4 çeşit yağ aynı oranlarda kullandığında elde edilen hamurların viskozite değerlerinin birbirine yakın olduğu tespit edilmiştir. Yağ miktarı arttırıldığında ise viskozite değerlerinde: aromatik yağ kullanımında, 47,09 dan 30,14'e; TDAE yağ kullanımında, 48,87 den 31,86'ya; Naftanik yağ kullanımında, 47,09 dan 28,87'ye; Parafinik yağ kullanımında, 48,04 ten 28,37'ye düştüğü görülmüştür. Viskozitedeki bu değişim hamurun sertliğinde etkiler. Literatürde, yumuşak olan hamurların viskozitesi düşük, sert hamurların viskozitesinin yüksek olduğu bilgisi bilinmektedir. Şekil 3.2.'deki bulgular da hazırlanan hamurların sertliklerindeki azalmanın, yağ miktarındaki artışa bağlı olduğunu kanıtlamaktadır.

3.3. MOONEY SCORCH (SC) TESTİ SONUÇLARI

Hazırlanan hamur numunelerine ait Mooney Scorch (SC) test sonuçları Çizelge 3.3.'de verilmiştir. Ayrıca bu sonuçlar grafikler halinde Şekil 3.4. - Şekil 3.7.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

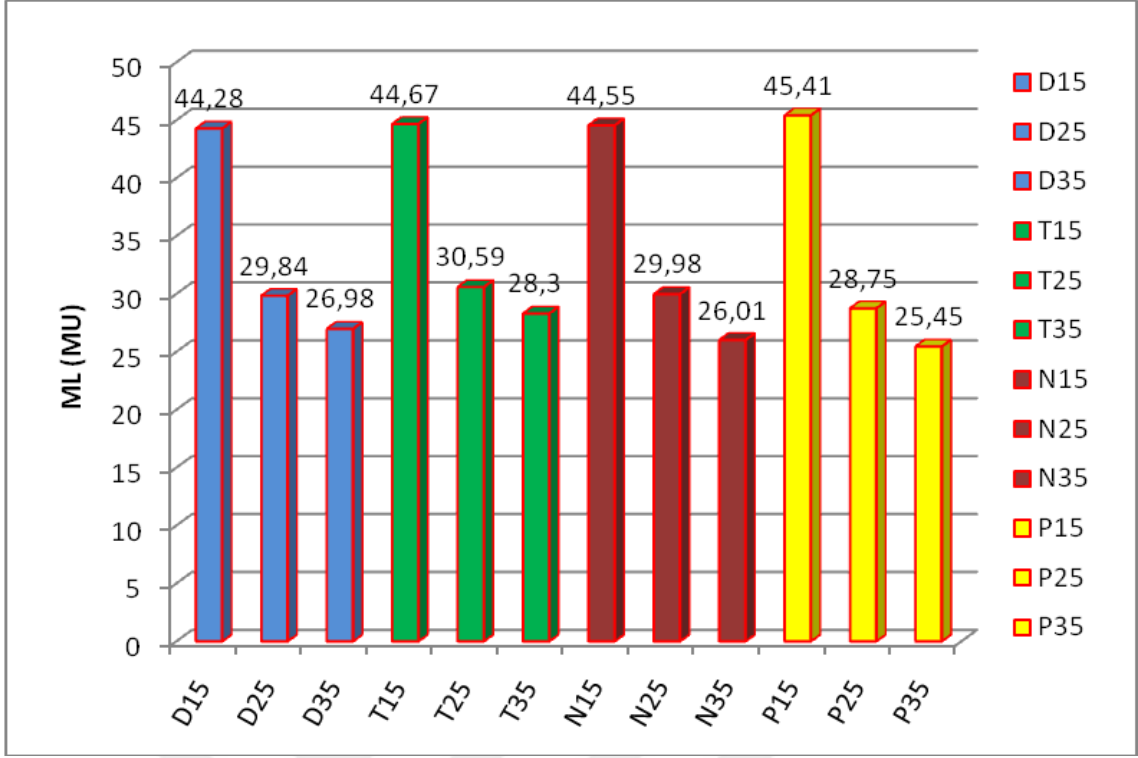
Çizelge 3.3. Mooney scorch (SC) testi sonuçları.

| Reçeteler | D15S | D25S | D35S | T15S | T25S | T35S | N15S | N25S | N35S | P15S | P25S | P35S |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| MI nt (MU) | 69 | 42,47 | 37,93 | 68,97 | 45,15 | 42,4 | 65,91 | 43,33 | 29,05 | 66,32 | 42,81 | 35,41 |
| ML (MU) | 44,28 | 29,84 | 26,98 | 44,67 | 30,59 | 28,3 | 44,55 | 29,98 | 10,5 | 45,41 | 28,75 | 25,45 |
| MF (MU) | 79,69 | 65,47 | 62,43 | 79,97 | 66,19 | 64,03 | 79,92 | 65,06 | 46,37 | 80,73 | 63,89 | 60,45 |
| t5 (min) | 7:29 | 8:26 | 9:01 | 8:56 | 9:26 | 10:51 | 7:04 | 8:41 | 12:06 | 7:07 | 9:18 | 9:14 |
| t35 (min) | 9:37 | 10:49 | 11:23 | 11:33 | 11:47 | 13:25 | 9:14 | 11:10 | 15:04 | 9:14 | 11:44 | 11:54 |



Şekil 3.3. Mooney Scorch (SC) testi Mİnit değerleri grafiği.

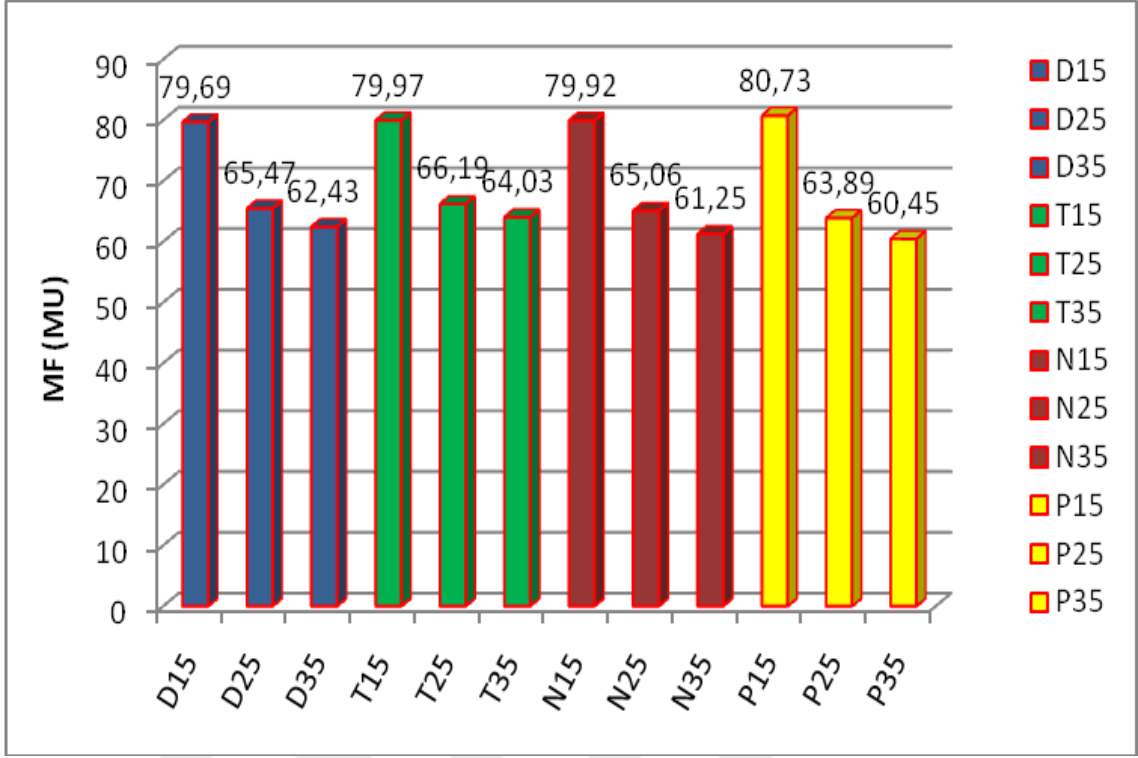
Şekil 3.3.'de başlangıç viskozite (MI) değerleri gösterilmiştir. Kullanılan 4 farklı yağ için 15 phr miktarında eşik bir değer olduğu görülmektedir. Genel olarak MI değerinin yağ türüne bağlı olarak belirgin bir değişiklik oluşturmadığı görülmektedir. MI değerlerinin yağ miktarına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği görülmektedir. Bu bulgu teorik verileri desteklemektedir. Çünkü yağ miktarındaki artış viskozite değerinde azalmaya neden olmaktadır. Şekil 3.3.'deki MI değerlerinde; yağ miktarlarını 15 phr'dan 25 phr'a çıkarttığımızda % 35-40 civarlarında azalma; 35 phr'a çıkarttığımızda ise 15 phr'a göre % 45-55 civarlarında azalma olduğu görülmektedir.



Şekil 3.4. Mooney Scorch (SC) testi ML değerleri grafiği.

Şekil 3.4.'de en düşük viskozite (ML) değerleri gösterilmiştir. 4 farklı yağ eşit miktarlarda kullanıldığında birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Bu bulgu, kullandığımız yağlar aynı miktarda kullanıldığında hamurların ML özelliğinde fazla bir değişikliğe neden olmadığını göstermektedir.

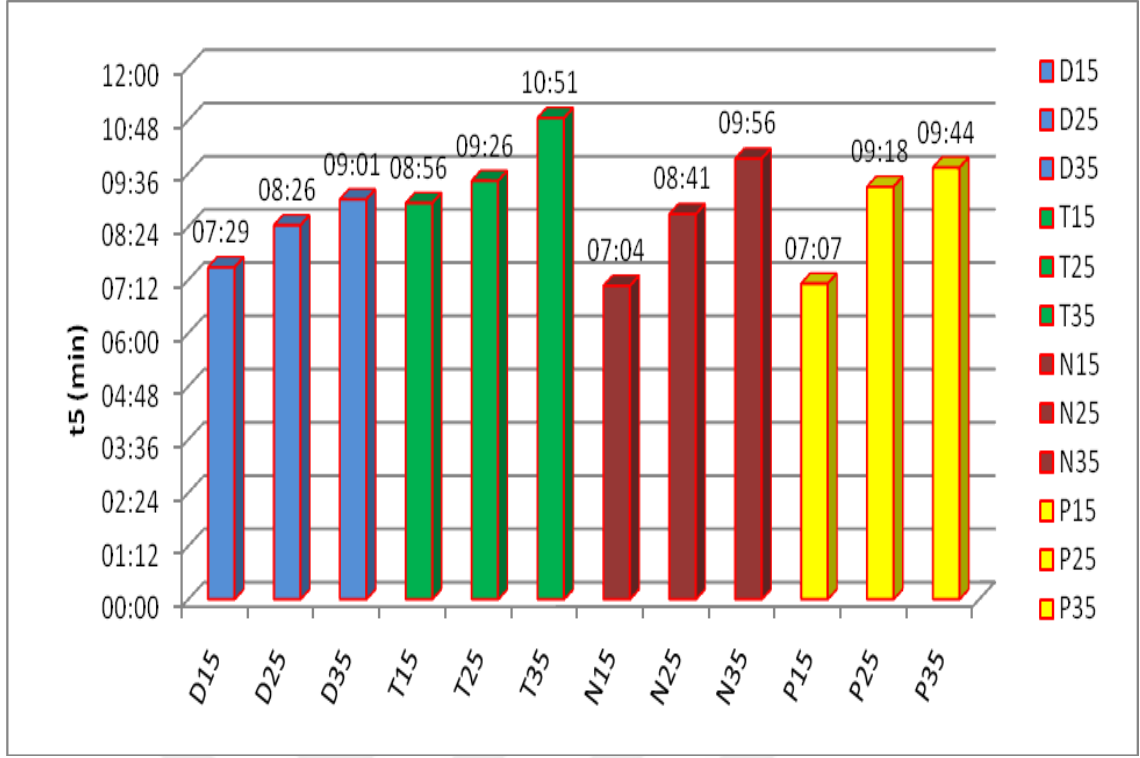
Yağların miktarlarını arttırarak kullandığımızda; artan yağ miktarına karşılık azalan ML değerleri elde edilmiştir. Şekil 3.4. incelendiğinde; yağ miktarlarını 15 phr'dan 25 phr'a çıkarttığımızda ML değerlerinde % 30-35 civarlarında azalma; 35 phr'a çıkarttığımızda ise 15 phr'a göre % 37-42 civarlarında azalma olduğu görülmektedir. Yani yağ miktarını arttırmak MI değerlerinde olduğu gibi, ML değerlerinde de azalmaya neden olmuştur. ML ve MI değerlerindeki bu değişim birbirini destekler niteliktedir.



Şekil 3.5. Mooney Scorch (SC) testi MF değerleri grafiği.

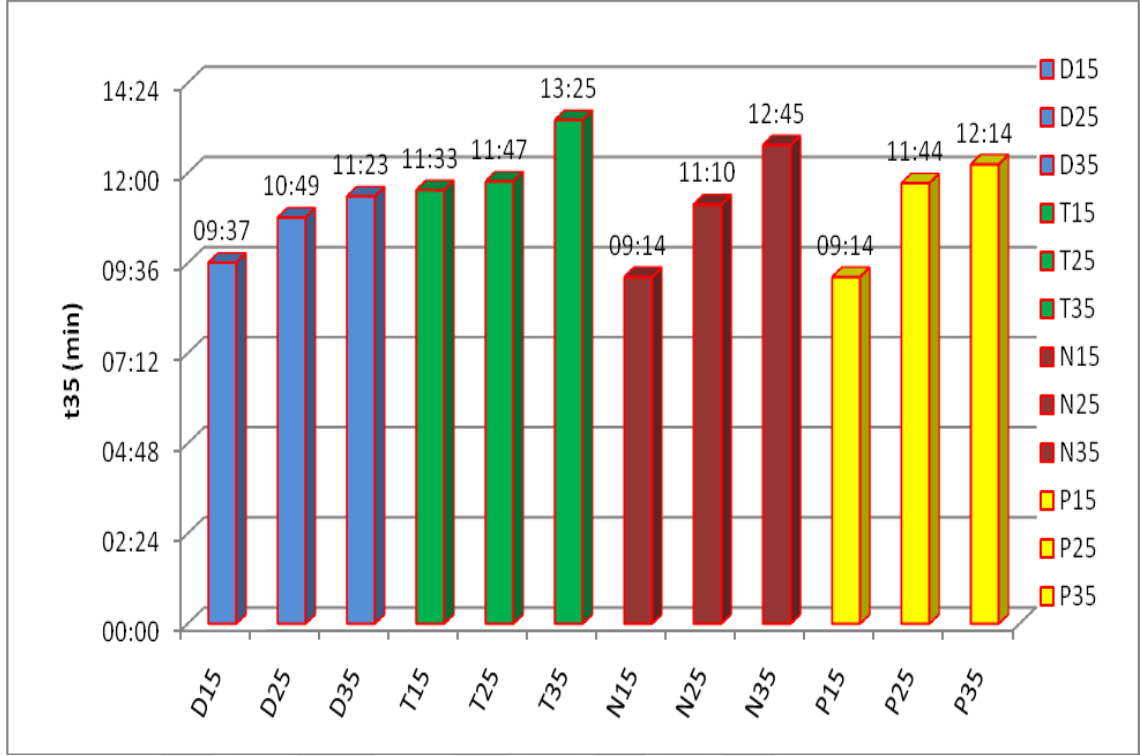
SC testi sonundaki viskozite (MF) değerleri Şekil 3.5.'de gösterilmiştir. Deney esnasında kullandığımız yağların tür bağlamında MF değerlerinde belirgin bir değişime neden olmadığı görülmektedir. Aromatik, TDAE, Naftanik ve Parafinik yağlar için 15, 25 ve 35 phr'daki MF değerlerinin birbirlerine son derece yakın elde edildiği Şekil 3.5.'de görülmektedir.

Yağların miktarlarını arttırarak kullandığımızda; artan yağ miktarına karşılık azalan MF değerleri elde edilmiştir. Sonuçlara göre; yağ miktarlarını 15 phr'dan 25 phr'a çıkarttığımızda MF değerlerinde % 17-20 civarlarında azalma; 35 phr'a çıkarttığımızda ise 15 phr'a göre % 20-25 civarlarında azalma olduğu görülmektedir. Yani yağ miktarını arttırmak MI ve ML değerlerinde olduğu gibi, MF değerlerinde de azalmaya sebep vermektedir. MF değeri, MI ve ML değeri gibi viskozite özelliğini gösterdiği için viskozitesi az olan yağların, reçete içerisindeki miktarının artması MF değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır.



Şekil 3.6. Mooney Scorch (SC) testi t5 değerleri grafiği.

Şekil 3.6.'da hamurların t5 değerleri gösterilmiştir. Yağ oranı arttıkça t5 değerlerinde artma görülmüştür. Yağlar aynı oranda kullanıldığında ise farklı değerler elde edilmiştir. Yağ kullanımı 15 phr'dan 35 phr'a çıkarıldığında Aromatik yağ kullandığımız reçetede t5 değeri 7:29 (dk:sn)'dan 9:01'e; TDAE'de 8:56'dan 10:51'e; Naftanik yağ kullanıldığında 7:04'den 9:56'ya; Parafinik yağ kullandığımızda 7:07'den 9:44'e yükselmiştir. Hamurlarımızın t5 değerleri arasında $T35 > N35 > P35 > T25 > P25 > D35 > T15 > N25 > D25 > D15 > P15 > N15$ bağıntısı görülmektedir.



Şekil 3.7. Mooney Scorch (SC) testi t35 değerleri grafiği.

Şekil 3.7.'de hamurların t35 değerleri gösterilmiştir. Kullanılan yağ türlerinin t35 değerlerini etkilediği görülmektedir. Yağ oranı arttıkça t35 değerlerinde artma görülmüştür. Aynı miktarda yağ kullanıldığında elde edilen t35 değerlerinin birbirlerinden farklı olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.7.'de görüldüğü gibi, yağ kullanımı 15 phr'dan 35 phr'a çıkarıldığında Aromatik yağ kullandığımız reçetede t35 değeri 9:37 (dk:sn)'den 11:23'e; TDAE'de 11:33'den 13:25'e; Naftanik yağ kullanıldığında 9:14'den 12:45'e; Parafinik yağ kullandığımızda 9:14'den 12:14'e yükselmiştir. Hamurlarımızın t35 değerleri arasında $T35 > N35 > P35 > T25 > P25 > T15 > D35 > N25 > D25 > D15 > N15 = P15$ bağıntısı görülmektedir.

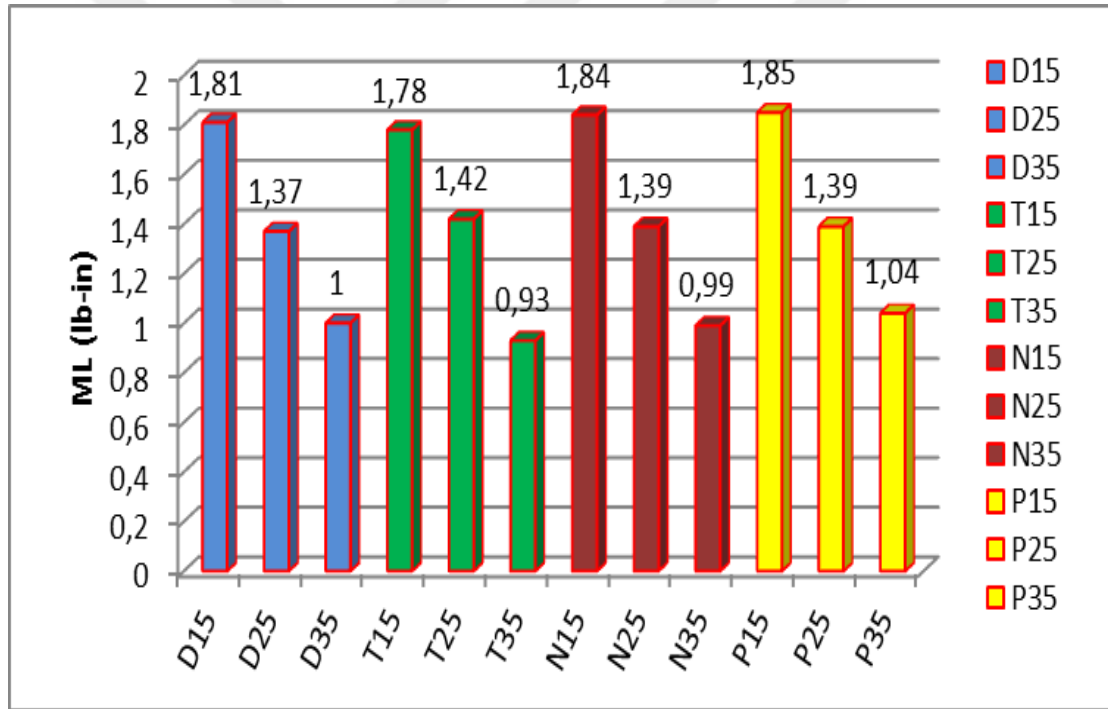
Scorch testinde; t5 ve t35 parametreleri, viskozitenin ML değerlerinden sırasıyla 5 ve 35 birim yükselmesi için gereken süre olarak tanımlanmaktadır. Yağ miktarının artmasıyla t5 ve t35 sürelerinin uzadığı Şekil 3.6. ve Şekil 3.7.'de görülmektedir. t5 ve t35 değerlerinin uzaması, viskozitenin azalmasından kaynaklanmaktadır. Hamurun t5 ve t35 sürelerinin uzaması, hamurun milde geç sertleşmesine olanak sağlar. Böylece üretim esnasında hamurun kolay işlenmesi için süre kazanılmış olur.

3.4. REOMETRE TEST SONUÇLARI

Hazırlanan numunelere, uyguladığımız Rheometre test sonuçları Çizelge 3.4.'de verilmiştir. Ayrıca bu sonuçlar grafikler halinde Şekil 3.8. - Şekil 3.11.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Reometre test sonuçları.

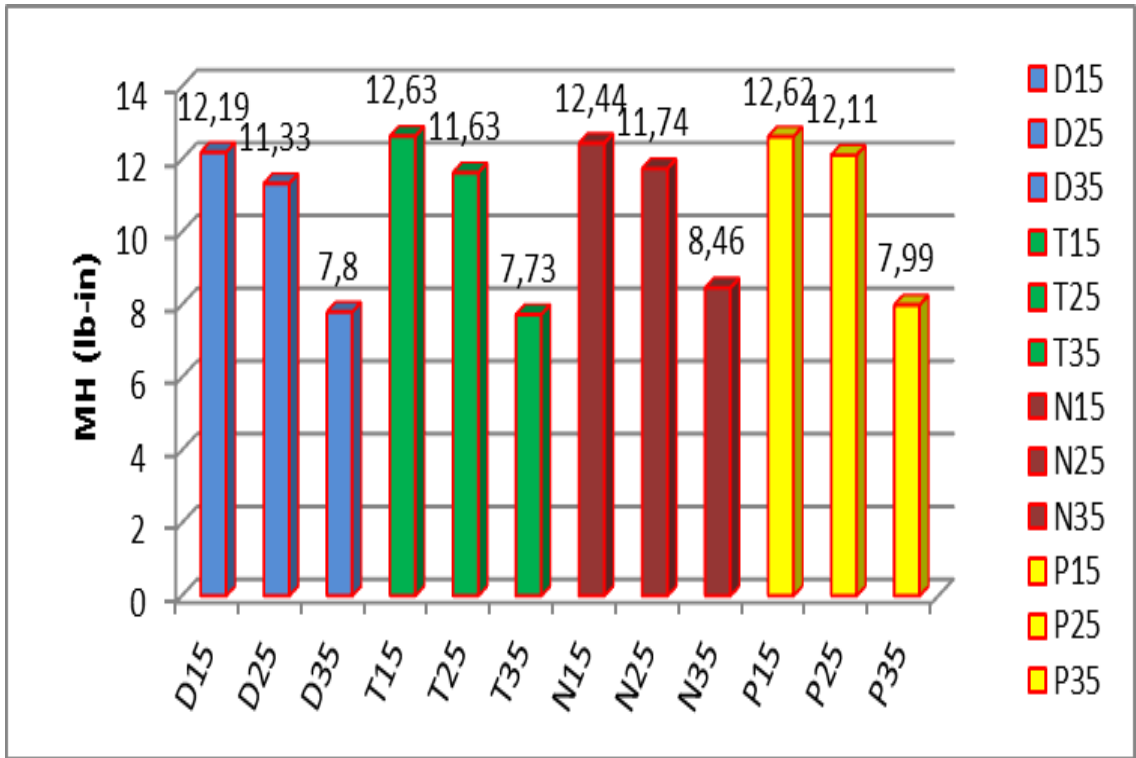
| Reçeteler | D15S | D25S | D35S | T15S | T25S | T35S | N15S | N25S | N35S | P15S | P25S | P35S |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ML (lb-in) | 1,81 | 1,37 | 1,00 | 1,78 | 1,42 | 0,93 | 1,84 | 1,39 | 0,99 | 1,85 | 1,39 | 1,04 |
| MH (lb-in) | 12,19 | 11,33 | 7,8 | 12,63 | 11,63 | 7,73 | 12,44 | 11,74 | 8,46 | 12,62 | 12,11 | 7,99 |
| ts2 (min) | 00:26 | 00:26 | 00:29 | 00:25 | 00:26 | 00:29 | 00:25 | 00:26 | 00:29 | 00:25 | 00:26 | 00:26 |
| t90 (min) | 00:53 | 00:50 | 00:47 | 00:57 | 00:51 | 00:51 | 00:54 | 00:51 | 00:50 | 00:56 | 00:52 | 00:47 |



Şekil 3.8. Reometre testi ML değerleri grafiği.

Şekil 3.8.'de en düşük viskozite (ML) değerleri gösterilmiştir. 4 farklı yağ eşit miktarlarda kullanıldığında birbirine yakın ML değerleri elde edilmiştir. Bu demek oluyor ki kullandığımız yağlar aynı miktarda kullanıldığında hamurların ML özelliğinde belirgin bir değişikliğe neden olmamaktadır.

Yağların miktarlarını arttırarak kullandığımızda; artan yağ miktarına karşılık azalan ML değerleri elde edilmiştir. Şekil 3.8.'deki sonuçlara göre; yağ miktarlarını 15 phr'dan 25 phr'a çıkarttığımızda ML değerlerinde % 22-25 civarlarında azalma; 35 phr'a çıkarttığımızda ise 15 phr'a göre % 43-45 civarlarında azalma olduğu görülmektedir. Yani yağ miktarını arttırmak; Mooney scorch testindeki viskozite değerlerinde olduğu gibi, reometre testi ML değerlerinde de azalmaya sebep vermektedir. Viskozitesi az olan yağların reçete içerisindeki miktarının artması ML değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır.

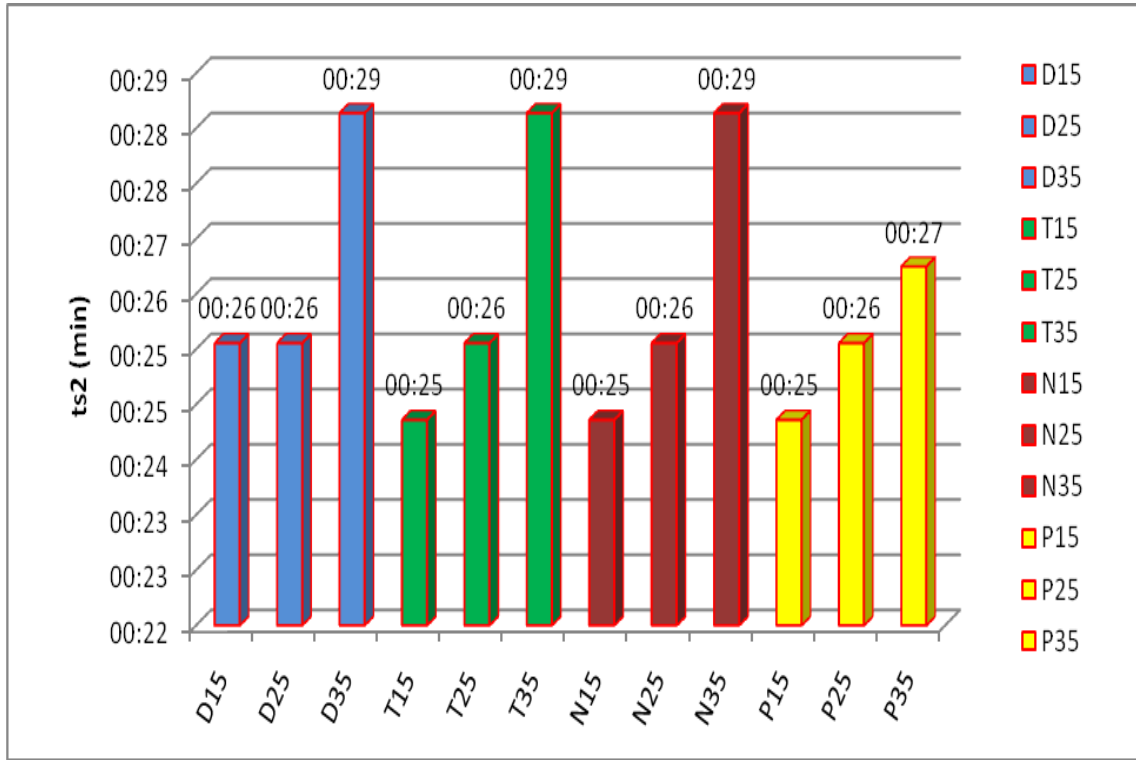


Şekil 3.9. Reometre testi MH değerleri grafiği.

Şekil 3.9.'de en yüksek viskozite (MH) değerleri gösterilmiştir. Aromatik, TDAE, Naftanik ve Parafinik yağlar eşit miktarlarda kullanıldığında birbirine yakın MH değerleri elde edilmiştir. Eşit miktarda farklı yağlar kullanıldığında, hazırlanan hamur örneklerinin ML değerlerinde çok fazla bir değişiklik gözlemlenmemiştir.

Yağların miktarlarını arttırarak kullandığımızda; artan yağ miktarına karşılık azalan MH değerleri elde edilmiştir. Sonuçlara göre; yağ miktarlarını 15 phr'dan 25 phr'a çıkarttığımızda MH değerlerinde % 5-8 civarlarında azalma; 35 phr'a çıkarttığımızda ise 15 phr'a göre % 35-40 civarlarında azalma olduğu görülmektedir. Yani yağ

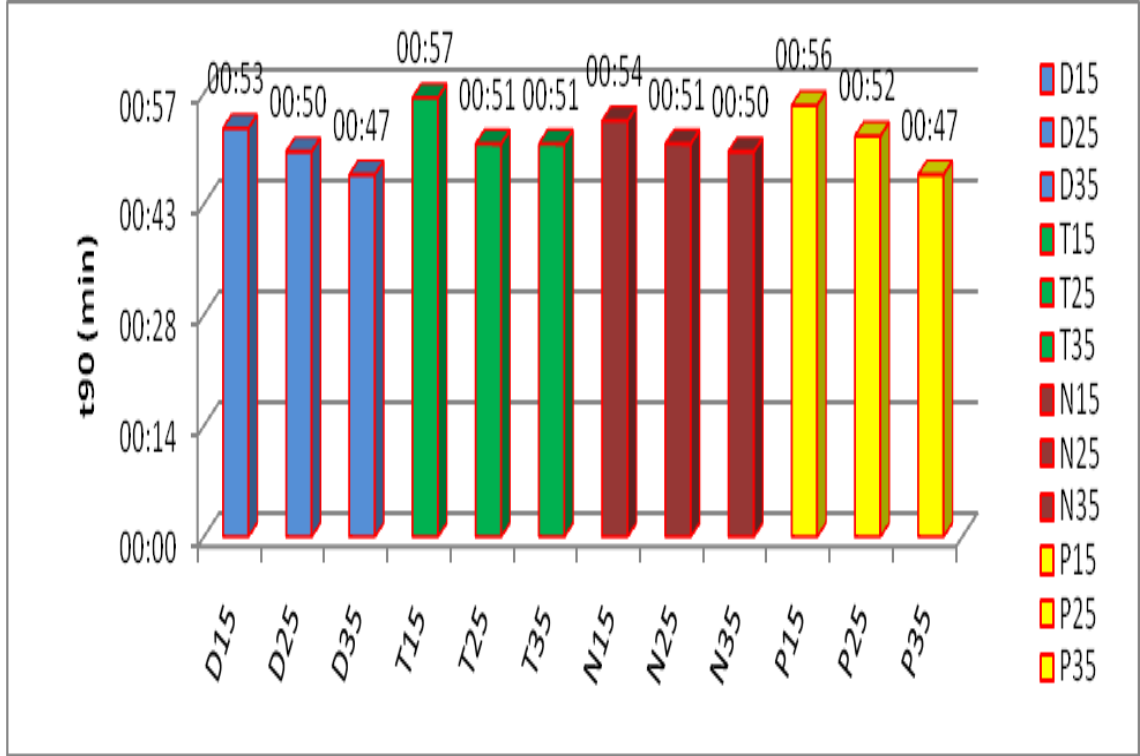
miktarını arttırmak; Mooney scorch testindeki viskozite değerlerinde olduğu gibi, reometre testi MH değerlerinde de azalmaya sebep vermektedir.



Şekil 3.10. Reometre testi ts2 değerleri grafiği.

Şekil 3.10.'da hamurun pişmeye başlama süresi (ts2) değerleri gösterilmiştir. Yağ oranı arttıkça ts2 değerleri artmıştır. Farklı yağlar aynı oranda kullanıldığında ise farklı değerler elde edilmiştir. Yağ oranlarını 15 phr'dan 25 ve 35 phr'a arttırdığımızda ts2 değerleri; Aromatik yağ kullanıldığında phr artışına göre sırasıyla 26, 26 ve 29 saniye; TDAE kullanıldığında sırasıyla 25, 26 ve 29 saniye; Naftanik yağ kullanıldığında sırasıyla 25, 26 ve 29 saniye; Parafinik yağ kullanıldığında ise 25, 26 ve 27 saniye olarak elde edilmiştir. Hamurların ts2 değerleri arasında $T35 = N35 = D35 > P35 = P25 = N25 = T25 = D25 = N15 > T15 = N15 = P15$ bağıntısı görülmektedir.

Hamurların ts2 değerlerinin artması; işleme esnasında yanmaya karşı hamur güvenliğinin arttığı bir göstergesidir. Burada yağ oranı ile birlikte ts2 sürelerinin uzadığı görülmekte ve bu artışla karışımın daha güvenli hale geldiği görülmektedir. Bunun sebebi ise hamurun viskozitesinin azalması ile işleme esnasındaki ısı üretiminin azalmasıdır. Bu veriler Mooney Scorch (SC) test sonuçları ile aynı paralelliktedir.



Şekil 3.11. Reometre testi t90 değerleri grafiği.

Şekil 3.11.'da hamurun optimum pişme süresi (t90) değerleri gösterilmiştir. Yağ oranı arttıkça t90 değerleri azalmıştır. Yağlar aynı oranda kullanıldığında ise farklı değerler elde edilmiştir. Yağ oranı 15 phr'dan 35 phr'a çıkarıldığında t90 değerleri; Aromatik yağ kullanıldığında 53 saniyeden 47 saniyeye; TDAE kullanıldığında 57'den 51'e; Naftanik yağ kullanıldığında 54'den 50'ye; Parafinik yağ kullanıldığında ise 56'dan 47'ye düşmüştür. Hamurların t90 değerleri arasında $T15 > P15 > N15 > D15 > P25 > N25 = T25 = T35 > N35 = D25 > D35 = P35$ bağıntısı görülmektedir.

Viskozite ve ts2 değerleri bize pişirme öncesi proseslerdeki işleme bilgisini verdiği gibi t90 değeri ile de hamurun pişirme sisteminde ne kadar kalması gerektiğinin bilgisini vermektedir. Burada yağ oranının artması ile t90 değerlerinde azalma görülmüştür. Bunun sebebi MH – ML arasındaki farkın azalmasıdır.

Rheometre testi bize viskozite, pişmeye başlama süresi (ts2) ve pişme süresi (t90) hakkında bilgi verdiği için kauçuk sektöründe en çok kullanılan testlerden biridir. Rheometre testi ile başlangıçta yapmış olduğumuz MV ve SC testleri hakkında da bilgi sahibi olunabilmektedir. Bu test daha kapsamlı olduğu için bize hamurlar hakkında işleme öncesi önemli bilgiler vermektedir.

Yağ miktarları sabit kalmak şartı ile denenen 4 farklı yağ ile hazırlanan numunelerin birbirine yakın viskozite değerlerine sahip olduğu, yağ miktarlarını arttırarak hazırladığımız numunelerin viskozite değerlerinde düşüş olduğu uygulanan MV, SC ve Reometre testleri ile ortaya konulmuştur. Tüm bu bulgular testlerin birbirleriyle paralel ve destekler nitelikte olduğunu göstermektedir.

Reçetede kullanılan viskozitesi düşük olan yağın miktarının artması, hazırlanan hamur numunelerinin viskozite değerinin azalmasına sebebiyet vermiştir. Viskozitenin azalması işleme kolaylığının yanısıra daha az enerji kullanımı ve hamur güvenliği gibi olumlu etkiler de oluşturmaktadır.

3.5. FİZİKOMEKANİK TEST SONUÇLARI

Hamurlarımıza uyguladığımız fizikomekanik test sonuçları Çizelge 3.5.'de belirtilmiştir. Ayrıca bu sonuçlar grafikler halinde Şekil 3.12. - Şekil 3.15.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

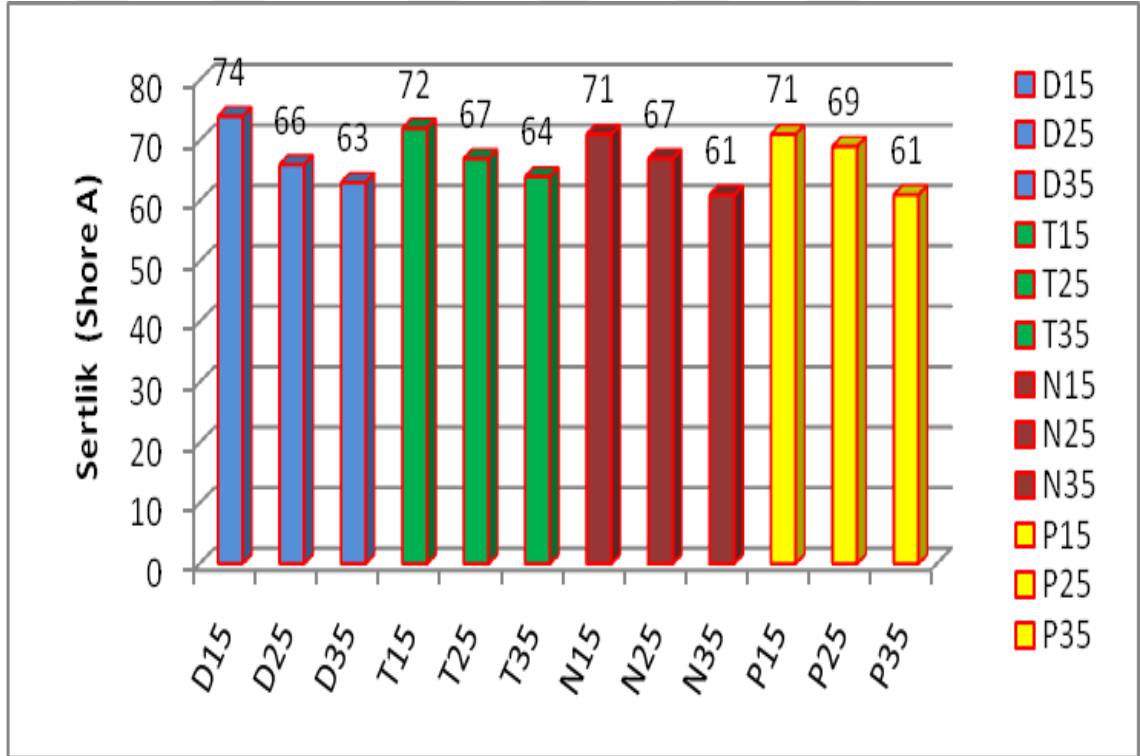
Çizelge 3.5. Fizikomekanik test sonuçları.

| Reçeteler | Sertlik (Shore A) | Kopma Mukavemeti (kg/cm ²) | Kopma Uzaması (@break (%)) | 300 % Modulus (kg/cm ²) |
|-----------|----------------------|--|-------------------------------|--|
| D15S | 74 | 157 | 406 | 130 |
| D25S | 66 | 175 | 538 | 87 |
| D35S | 63 | 195 | 618 | 80 |
| T15S | 72 | 157 | 371 | 125 |
| T25S | 67 | 192 | 556 | 94 |
| T35S | 64 | 214 | 638 | 76 |
| N15S | 71 | 146 | 358 | 122 |
| N25S | 67 | 181 | 500 | 101 |
| N35S | 61 | 206 | 582 | 90 |
| P15S | 71 | 145 | 413 | 128 |
| P25S | 69 | 183 | 456 | 116 |
| P35S | 61 | 215 | 531 | 86 |

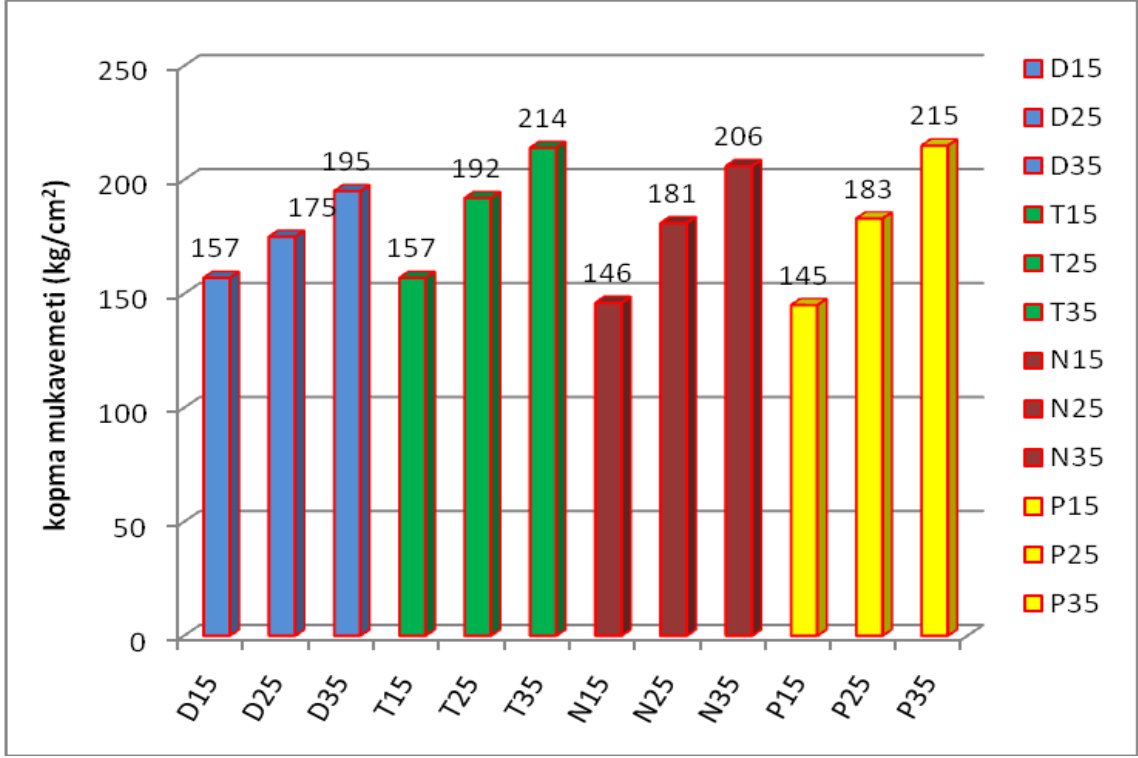
Şekil 3.12.'de hamurların sertlik değerleri gösterilmiştir. Yağ oranı arttıkça sertlik değerleri azalmıştır. Farklı yağlar aynı oranda kullanıldığında ise değerler arasında

farklılıklar görülmektedir. Yağların oranı 15 phr'dan 35 phr'a kadar çıkarıldığında sertlik değerleri; Aromatik yağ kullanıldığında 74'den 63'e; TDAE kullanıldığında 72'den 64'e; Naftanik kullanıldığında 71'den 61'e; Parafinik kullanıldığında 71'den 61'e düşmüştür.

Hazırlanan hamurlarda artan yağ miktarına karşılık, sertlik değerlerinde azalma olduğu Şekil 3.12.'de görülmektedir. Hamurlarda yağ miktarının artması viskozitenin düşmesine sebep olduğundan, hamurlar yumuşar ve sertliği azalır. Hamurların işlenmesi esnasında sertliğin yüksek olması işleme zorluğu oluşturur. Bunun yanında sertlik; lastiğin araç altındaki performansı için de önemli bir parametredir. Bu nedenle, lastiğin kullanım amacına göre (yaz, kış, onroad, offroad, zirai) sertliğinin hangi derecede olmasına karar verilerek reçete dizayn edilmelidir.

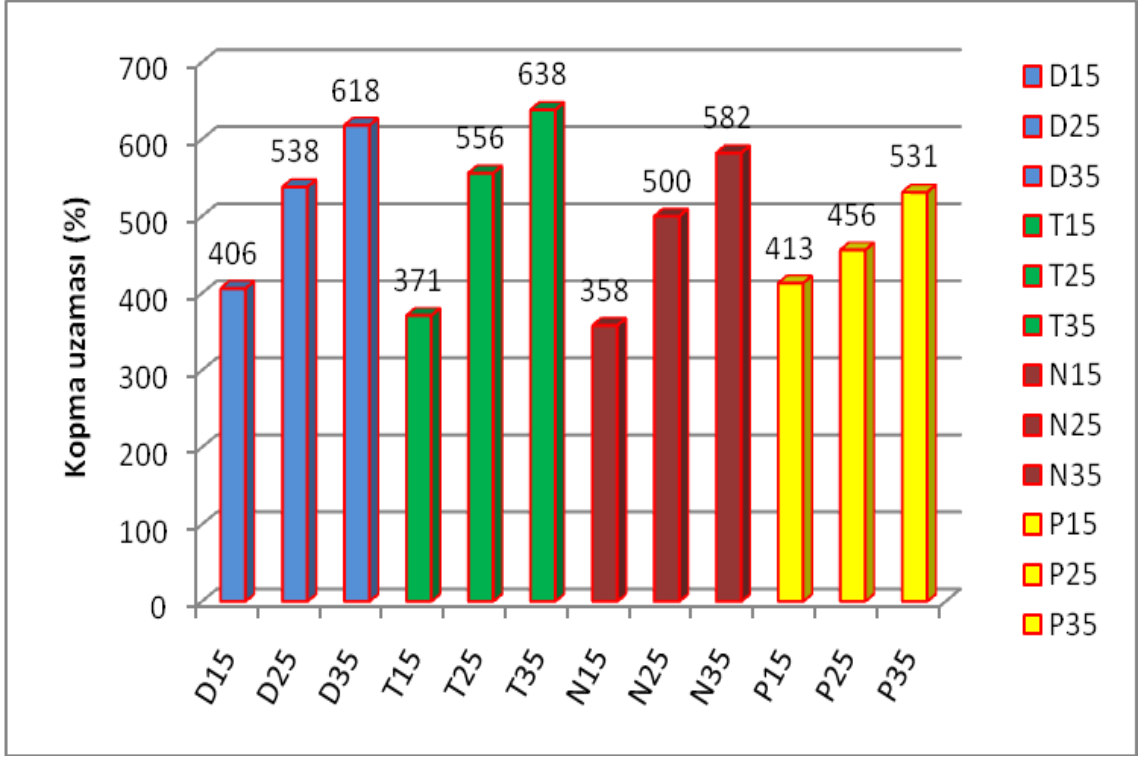


Şekil 3.12. Sertlik değerleri grafiği.



Şekil 3.13. Kopma mukavemeti değerleri grafiği.

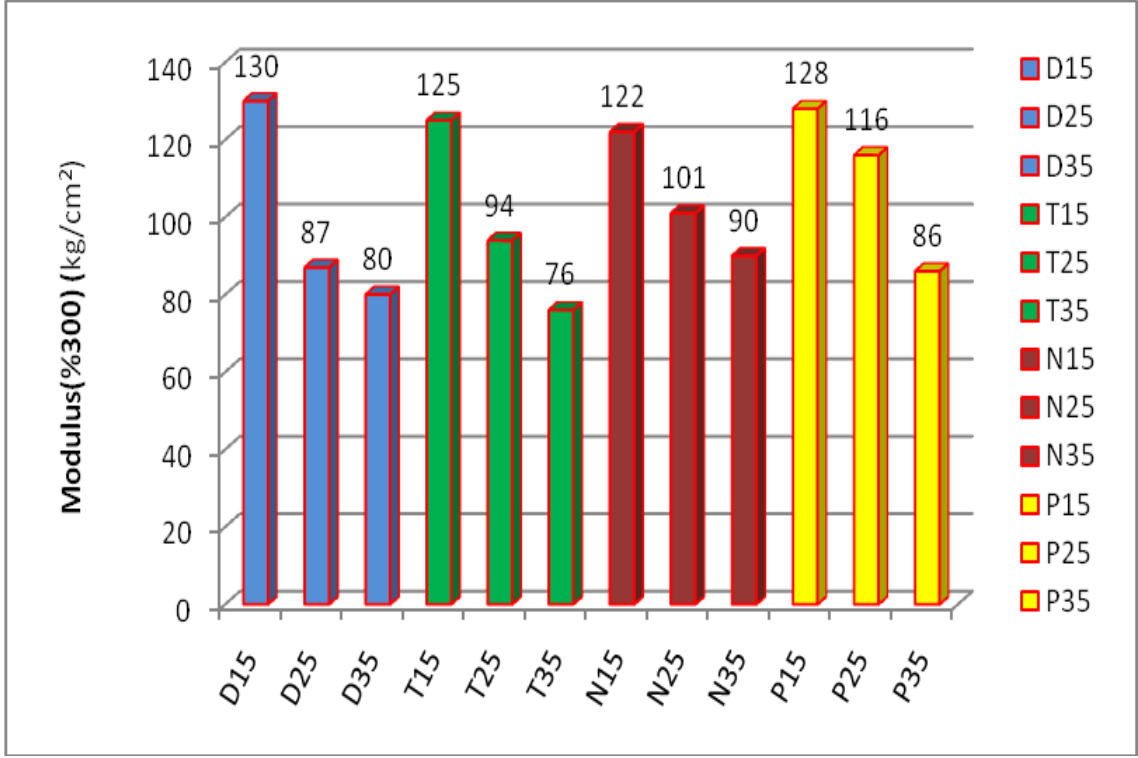
Kopma mukavemeti değerleri Şekil 3.13.'de gösterilmiştir. Yağ oranı arttıkça kopma mukavemeti değerleri artmıştır. Farklı yağlar aynı oranda kullanıldığında ise değerler arasında farklılıklar görülmektedir. Yağların oranı 15 phr'dan 35 phr'a kadar çıkarıldığında kopma mukavemeti değerleri; Aromatik yağ kullanıldığında 157'den 195'e; TDAE kullanıldığında 157'den 214'e; Naftanik kullanıldığında 146'dan 206'ya; Parafinik kullanıldığında 145'den 215'e yükselmiştir. Aromatik yağ kullanımına bağlı olarak gözlenen kopma mukavemeti değerindeki artış, diğer (TDAE, Naftanik, Parafinik) yağlarla kıyaslandığında ortalama % 64 daha düşüktür. Lastiğin kullanım amacına göre kopma mukavemetlerinin düşük veya yüksek olması istenir ve buna göre de reçeteler dizayn edilmelidir.



Şekil 3.14. Kopma uzaması değerleri grafiği.

Şekil 3.14.'de kopma uzaması değerleri gösterilmiştir. Yağ oranı arttıkça kopma uzaması değerleri artmıştır. Farklı yağlar aynı oranda kullanıldığında ise değerler arasında farklılıklar görülmektedir. Yağların oranı 15 phr'dan 35 phr'a kadar çıkarıldığında kopma uzaması değerleri; Aromatik yağ kullanıldığında 406'dan 618'e; TDAE kullanıldığında 371'den 638'e; Naftanik kullanıldığında 358'den 582'ye; Parafinik kullanıldığında 413'ten 531'e yükselmiştir.

Reçetelerdeki yağ miktarını arttırdıkça kopma uzaması değerlerinde artış görülmektedir. Bunun sebebi viskozitenin azalmasıyla hamurların yumuşaması ve daha fazla uzamasıdır. Kopma uzaması lastik performansı için önemli bir parametredir. Kullanım amacına göre istenen özelliklerde kopma uzamasına sahip reçeteler dizayn edilmelidir.



Şekil 3.15. Modulus (%300) değerleri.

Şekil 3.15.'de %300 Modulus değerleri gösterilmiştir. Yağ oranı arttıkça modulus değerleri azalmıştır. Farklı yağlar aynı oranda kullanıldığında ise değerler arasında farklılıklar görülmektedir. Yağların oranı 15 phr'dan 35 phr'a kadar çıkarıldığında modulus değerleri; Aromatik yağ kullanıldığında 130'dan 80'e; TDAE kullanıldığında 125'den 76'ya; Naftanik kullanıldığında 122'den 90'a; Parafinik kullanıldığında 128'den 86'ya düşmüştür. Görüldüğü üzere yağ miktarındaki değişimin modulse etkisi en fazla Aromatik, en az ise naftanik yağda olduğu tespit edilmiştir.

Yağ miktarının artmasıyla modulus değerlerinde düşüş görülmektedir çünkü yağ miktarlarının artmasıyla hamurlar yumuşadığından %300 uzama miktarına ulaşması için gerekli kuvvet azalma göstermektedir.

Lastik performansı için önemli olan fizikomekanik testler, özellikle lastiğin araç üzerindeki kullanımı sırasında ıslak tutuş, dönme direnci, kış, yaz, toprak ve asfalt zemin gibi performanslarına yönelik bilgiler vermektedir. Hamurları hazırlarken önce lastiğin kullanım amacına göre istenen özellikler belirlenir. Bu özelliklere göre reçete dizayn edilir.

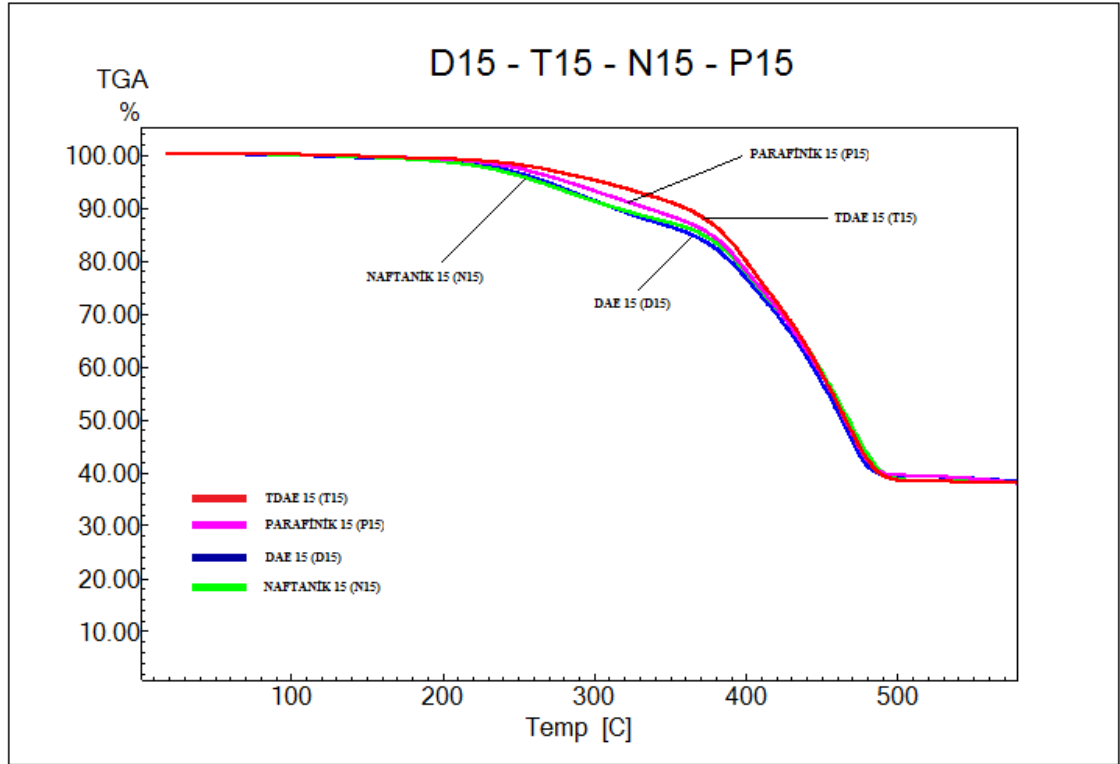
3.6. TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ (TGA) TEST SONUÇLARI

Hazırlanmış olduğumuz 12 adet son kademe hamurlarına TGA analizleri yapılarak termal davranışları incelenmiştir.

Karışımlar phr hesabına göre hazırladığından reçetelerdeki yağların kütlece yüzde değerleri Çizelge 3.6.'da verilmiştir. Ayrıca TGA test sonuçlarının grafikleri Şekil 3.16. - Şekil 3.18.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

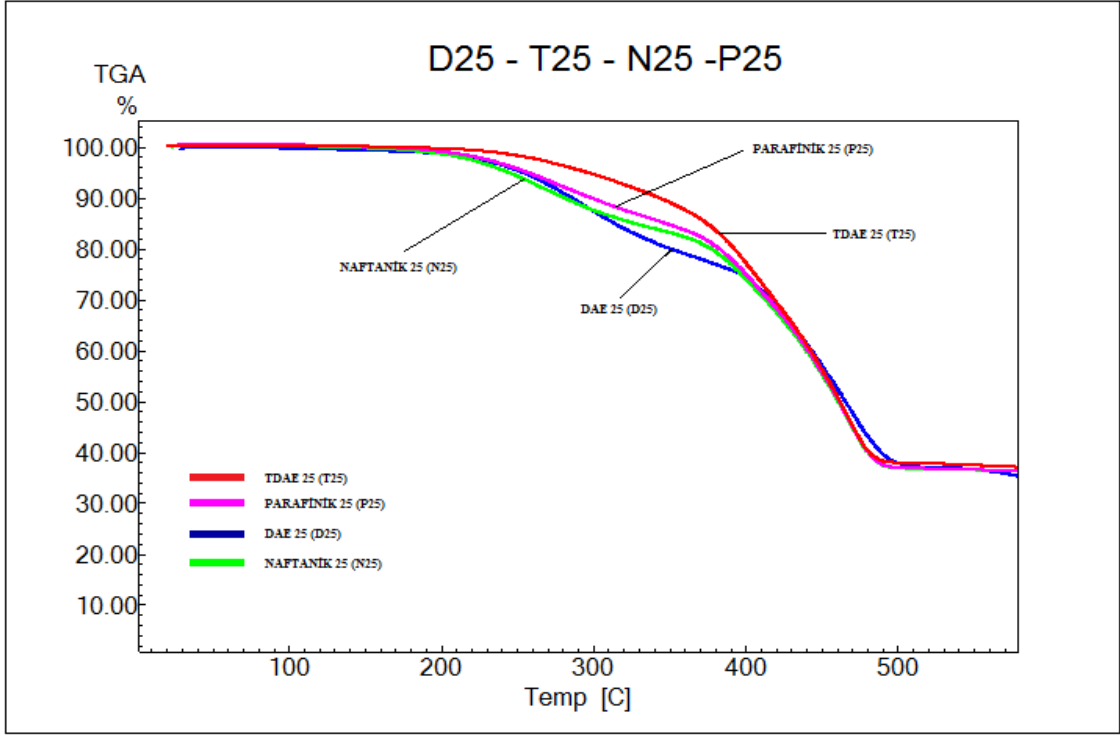
Çizelge 3.6. Reçetelerdeki yağların kütlece yüzde değerleri.

| REÇETE | D15 | D25 | D35 | T15 | T25 | T35 | N15 | N25 | N35 | P15 | P25 | P35 |
|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Yağ yüzdesi (%) | 7,5 | 12 | 16 | 7,5 | 12 | 16 | 7,5 | 12 | 16 | 7,5 | 12 | 16 |



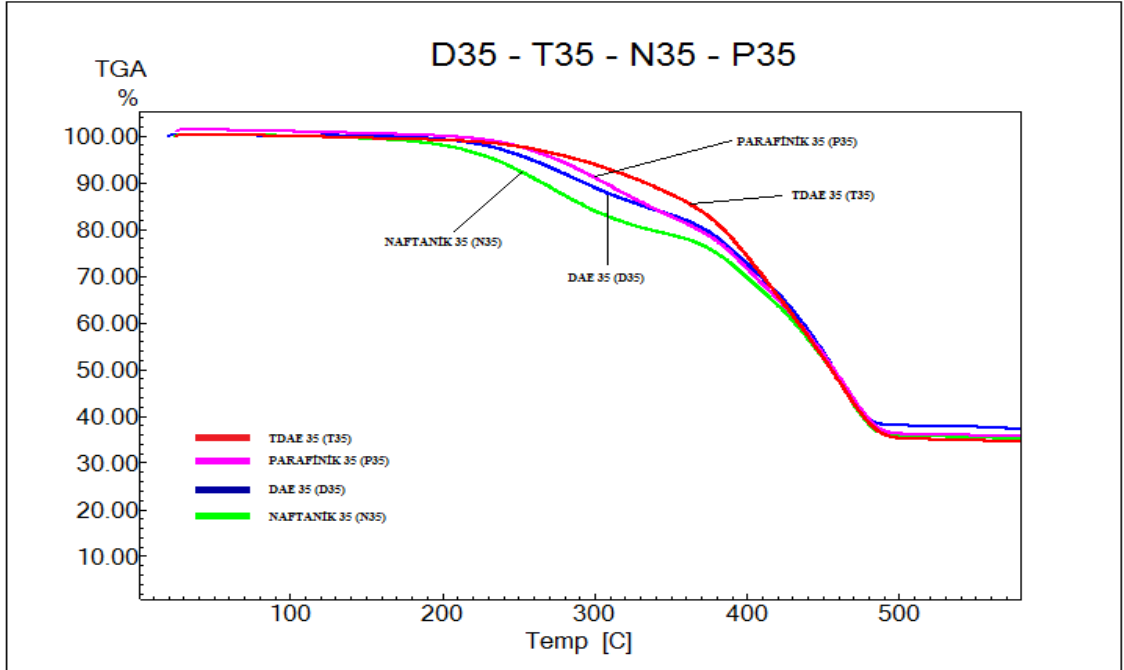
Şekil 3.16. 15 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri.

Şekil 3.16.'da 15 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri verilmiştir. Hamurlardan %7,5 yağın ayrılması için gerekli sıcaklık değerleri Çizelge 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.17. 25 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri.

Şekil 3.17.'de 25 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri verilmiştir. Hamurlardan % 12 yağın ayrılması için gerekli sıcaklık değerleri Çizelge 3.7.'de verilmiştir.



Şekil 3.18. 35 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri.

Şekil 3.18.'de 35 phr yağ ile hazırlanan hamurların TGA eğrileri verilmiştir. Hamurlardan % 16 yağın ayrılması için gerekli sıcaklık değerleri Çizelge 3.7.'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Reçetelerdeki yağların ayrılma sıcaklıkları.

| REÇETE | D15 | D25 | D35 | T15 | T25 | T35 | N15 | N25 | N35 | P15 | P25 | P35 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Sıcaklık (°C) | 289 | 296 | 339 | 335 | 357 | 369 | 289 | 295 | 298 | 305 | 315 | 341 |

Kauçuk hamurlarının termal bozunmasında ilk basamakta yağlar ayrılır. TGA test sonuçlarına göre; kullandığımız yağların tamamen ayrılması için gerekli olan sıcaklık değerleri Çizelge 3.7.'de verilmiştir. Yağ miktarı arttıkça, yağların ayrılması için gerekli sıcaklıkların arttığı görülmektedir. Aromatik yağ ve naftanik yağ, parafinik yağdan daha düşük sıcaklıkta ayrılırken, TDAE bu üç yağa göre daha yüksek sıcaklıkta ayrılmaktadır. Çünkü TDAE ait parlama noktası (flash point) değeri (254 °C) diğer kullanılan üç yağ türünden daha yüksektir.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Elde edilen bulgulara göre uygulanan reolojik (Mooney Scorch, Mooney Viskozite ve Moving Die Rheometer) ve fizikomekaniksel (sertlik, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve modulus) testler birbirini desteklemektedir.
2. Kullanılan yağların miktarındaki değişimin karışımın özelliklerini etkilediği görülmüştür. Yağ oranının artırılması ile viskozite, pişme süresi, sertlik ve modulus parametrelerinin azaldığı, kopma mukavemeti, kopma uzaması ve scorch süresinin arttığı gözlenmiştir.
3. Hamurlarda yağ miktarının artması viskozitenin düşmesine sebep olduğundan, hamurlar yumuşar ve sertliği azalır. Hamurların işlenmesi esnasında sertliğin yüksek olması işleme zorluğu oluşturur. Bunun yanında sertlik; lastiğin araç altındaki performansı için de önemli bir parametredir. Bu nedenle, lastiğin kullanım amacına göre (yaz, kış, onroad, offroad, zirai) sertliğinin hangi derecede olmasına karar verilerek reçete dizayn edilmelidir.
4. Kullanılan 4 farklı yağ için 15 phr miktarında eşik bir değer olduğu görülmektedir. Genel olarak MI değerinin yağ türüne bağlı olarak belirgin bir değişiklik oluşturmadığı görülmektedir.
5. t5 ve t35 değerlerinin uzaması, viskozitenin azalmasından kaynaklanmaktadır. Hamurun t5 ve t35 sürelerinin uzaması, hamurun milde geç sertleşmesine olanak sağlar. Böylece üretim esnasında hamurun kolay işlenmesi için süre kazanılmış olur.
6. Aromatik yağ kullanımına bağlı olarak gözlenen kopma mukavemeti değerindeki artış, diğer (TDAE, Naftanik, Parafinik) yağlarla kıyaslandığında ortalama % 64 daha düşüktür. Lastiğin kullanım amacına göre bu bulgu gözönünde bulundurulmalıdır.

7. Kopma uzaması lastik performansı için önemli bir parametredir. Reçetelerdeki yağ miktarını arttırdıkça kopma uzaması değerlerinde artışa neden olduğu görülmektedir. Bunun sebebi viskozitenin azalmasıyla hamurların yumuşaması ve daha fazla uzamasıdır.
8. Kauçuk hamurlarının termal bozunmasında ilk basamakta yağlar ayrılır. TGA test sonuçlarına göre; yağ miktarı arttıkça, yağların ayrılması için gerekli sıcaklıkların arttığı görülmektedir. Aromatik yağ ve naftanik yağ, parafinik yağdan daha düşük sıcaklıkta ayrılırken, TDAE bu üç yağa göre daha yüksek sıcaklıkta ayrılmaktadır. Çünkü TDAE ait parlama noktası (flash point) değeri (254 °C) diğer kullanılan üç yağ türünden daha yüksektir.
9. Hamur reçeteleri hazırlarken ürünün muhtemel kullanım amacına uygun içerikte ve karışım oranında hazırlanmasının gerekliliğinin önemi bu çalışma ile ortaya koyulmuştur.
10. Bu çalışma, içerdiği PAH miktarından dolayı ekolojik (çevre dostu) yağlar olarak sınıflandırılan TDAE, naftanik ve parafinik yağların, aromatik yağ yerine kullanılabileceğini kanıtlamaktadır. Yapılan tüm testlerde elde edilen bulgular belirtilen bu yağlarla üretilen kauçuk malzemelerin birbirine yakın reolojik ve fizikomekaniksel özelliklere sahip olduğunu göstermektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Vahapoğlu V., Kauçuk türü malzemeler I. Doğal Kauçuk, *C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi*, 3 (2007) 57-70.
- [2] Deniz V., Karaağaç B., Lastik karışımlarında çinko bileşiklerinin ve yüksek aromatik içerikli yağların azaltılması, *Kauçuk Dergisi*, 40 (2012) 38-41.
- [3] Plastik ve kauçuk ürünleri sanayi raporu, *İstanbul Sanayi Odası*, (2012) 9.
- [4] Gerengi H., Altundal G., Lastik ve Plastik teknolojileri programlarında okutulan elastomer teknolojisi ders içeriğinin oluşturulması, *Electronic Journal of Vocational Colleges*, UMYOS Özel Sayı, (2013) 72-78.
- [5] Pocklington J.E., A safer alternative to aromatic process oils, *Tire Technol. Int.*, (1998) 43.
- [6] An article, Oils without labels by Mobil Europe Lubricants Limited, UK, *Tire Technol. Int.*, (1999) 10.
- [7] Null V., *Tire Technology International Annual Review*, (1999) 21.
- [8] *KEMI Report of March 27*, (2003).
- [9] Dasgupta S., Agrawal S.L., Bandyopadhyay S., Chakraborty S., Mukhopadhyay R., Malkani R.K., Ameta S.C., Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound, *Polymer Testing*, 26 (2007) 489-500.
- [10] Elastomer Teknolojisi 2, *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, 2001.
- [11] Babbitt O.R., The Vanderbilt Rubber Handbook, *Vanderbilt Company Inc.*, USA, 30 (1978).
- [12] Simpson R.B., Rubber Basics , *Rapra Technology Limited*, United Kingdom, 30 (2002) 77-89.
- [13] Annicelli R., Balodis R., Boyce W., Coreau A., Davis C., Dvornek J., Dvornek L., Gibbs I., Gorman D., Hogan J., Price R., Supp G., Taylor W., Waters G., Wilson W., Vanderbilt Associates, *Vanderbilt World Trade Corporation*, Canada, (1990) 832s.
- [14] Bateman L., The chemistry and physics of rubber-like substances, *London: Maclaren & Sons*; (1963)
- [15] Ramesan M.T., Alex R., Dichlorocarbene modified SBR - Vulcanization behaviour and physical properties, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 10 (2000) 596.
- [16] Shinzo K., Masatoshi T., Masahiro F., Yuko I., Shigeyuki T., Benjamin S.H., Role

- of stearic acid in the Strain-induced crystallization of crosslinked natural rubber synthetic cis-1,4-polyisoprene, *Polymer* 48 (2007) 3801-3808.
- [17] Sırqueira A.S., Soares B.G., The effect of mercapto- and thioacetate-modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blends, *European Polymer Journal* 39 (2003) 2283-2290.
- [18] Roland C.M., Bhowmick A.K. , Dekker M., Stephens H.L., Handbook of Elastomers New Developments Technology, New York, (1998).
- [19] El-Sabbagh S.H., *Application Polymer Science*, 90 (2003) 1.
- [20] Pongdhorn S, Chakrit S, Uthai T, Phuchong T, Influence of accelerator type on properties of NR/EPDM blends, *Polymer Testing*, 26 (2007) 1062-1067.
- [21] Joseph, R., George, K.E., Joseph, Francis D., *J. Appl. Polym Sci.* 35 (1988) 1818.
- [22] Sırışhina C., Limcharoen S.B., Thunyarittikorn J., *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 1232.
- [23] Choi S.S., Improvement of properties of silica-filled natural rubber compounds using polychloroprene, *Journal Application Polymer Science*, 83 (2002) 2609.
- [24] Lehrle R.S., Willis S.L., Modification of natural rubber: a study to assess the effect of vinyl acetate on the efficiency of grafting methyl methacrylate on rubber in latex form, in the presence of azo-bis-isobutyronitrile, *Polymer*, 24 (1997) 5937-5946.
- [25] Lindley, Peter B., Some engineering applications of natural rubber, *Plastics and Rubber*, Vol.2 No.1, (1977).
- [26] Anonim, [http:// www.iisrp.com/WebPolymers](http://www.iisrp.com/WebPolymers) (Erişim tarihi: 5 Mayıs 2015)
- [27] Anonim, [http:// www.iisrp.com/WebPolymers/SolutionSBR](http://www.iisrp.com/WebPolymers/SolutionSBR) (Erişim tarihi: 6 Mayıs 2015).
- [28] Nestor P.O., Elastomers in cars, *Plastics and Rubber*, 1 (1976).
- [29] Waddell W.H., and Evans L.R., Microscopic imaging of rubber compounds, *Rubber Chemical Technology*, 69 (1996) 377.
- [30] Elastomer Teknolojisi 1, *Kauçuk Derneği Yayınları*, İstanbul, (2001).
- [31] Rodgers B., Dekker M., Rubber Compounding, Chemistry and Applications, *The Goodyear Tire & Rubber Company*, Akron, Ohio, (2004) 131, 270, 403, 414-415, 420.
- [32] Michele E, Norman S. A., Rosa G. S., Christopher M. L., Simon J. R., Robert B. W., The influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber I. Correlation of physico-chemical changes, *Polymer Degradation and Stability*, 64 (1999) 197-205.

- [33] Choi S., Nah C., Lee S.G. and Joo C.W., Effect of filler–filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica, *Polym. Int.*, 52 (2002) 23.
- [34] Arroya M., Lopez M, Herrero B., Organomontmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds, *Polymer*, Volume 44, Issue 8, (2003) 2447-2453.
- [35] US Bureau of Mines, Mineral Industry Survey, *Carbon Black Annual*, 19 June (1969).
- [36] Forrest M.J., Rubber Analysis-Polymers, Compounds and Products, *Rapra Technology Limited*, United Kingdom, 12 (2001)
- [37] Peter A.C., Norman H., The Rubber Formulary, *Noyes Publications/William Andrew Publishing*, New York, 9 (1999)
- [38] Sellers J.W., Toonder F., Reinforcement of elastomers, New York, (1965).
- [39] Anonim, http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_carbonate, (Erişim tarihi: 20 Mayıs 2015)
- [40] Anonim, http://en.wikipedia.org/wiki/Calcium_silicate, (Erişim tarihi: 21 Mayıs 2015)
- 41] Lastik hamuru ham maddeleri-3, *Kimya teknolojisi, MEGEP*, Ankara (2007).
- [42] Ciesielski A., An Introduction to Rubber Technology, *Rapra Technology Limited*, United Kingdom, 37 (1999) 4-5.
- [43] Cataldo, A study on the reaction between N-substituted p-phenylenediamines and ozone: experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity, *European Polymer Journal*, 38 (2002) 885–893.
- [44] Anonim, <http://www.thefreelibrary.com/Vulcanization+of+elastomers>, (Erişim tarihi: 20 Haziran 2015).
- [45] Daniel L.H., Theory & Practice Of Vulcanization, *Elestomerics*, (1984).
- [46] Anonim, <http://www.thefreelibrary.com / Review + of + vulcanization + chemistry>, (Erişim tarihi: 21 Haziran 2015).
- [47] Mark J.E., Erman B., Eirich F.R., Science and Techmology of Rubber, *Elsevier Academic Press*, USA, (2005).
- [48] Atasoy L., Elastomerlerin Termogravimetrik Analizi, *Kauçuk Dergisi*, 50 (2013) 36-38
- [49] Fernandez-Berrıdı M.J., Gonzalez N., Mug C, Bernıcot C., Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and

- SBR, *Thermochimica Acta*, 444 (2006) 65-70.
- [50] Dasgupta S., Agrawal S.L., Bandyopadhyay S., Mukhopadhyay R., Malkani R.K., Ameta S.C., Eco-friendly processing oils: A new tool to achieve the improved mileage in tyre tread , *Polymer Testing*, 28 (2009) 251–263.
- [51] Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH), Air Quality Guidelines for Europe, *World Health Organization Regional Office for Europe*, Copenhagen, 105 (1987).
- [52] Peters S., Talaska G., Jonsson Bo A.G., Kromhout H., Vermeulen R., Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Exposure, Urinary Mutagenicity, and DNA Adducts in Rubber Manufacturing Workers, *Cancer Epidemiol Biomarkers Preview*, (2008).
- [53] Hemminki K., DNA adducts, mutations and cancer, *Carcinogenesis*, 14 (1993) 2007.
- [54] Dasgupta S., Agrawal S.L., Bandyopadhyay S., Mukhopadhyay R., Malkani R.K., Ameta S.C., Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound, *Polymer Testing*, 26 (2007) 489–500.
- [55] Dasgupta S., Agrawal S.L., Bandyopadhyay S., Mukhopadhyay R., Malkani R.K., Ameta S.C., Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound: Part II, *Polymer Testing*, 27 (2008) 277–283.
- [56] Kuta A., Hrdlička Z., Voldánová J., Brejcha J., Pokorný J., Kralupy V., Plitz J., Pardubice, Dynamic Mechanical Properties of Rubbers with Standard Oils and Oils with Low Content of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, (2010).
- [57] Null V., Safe Process Oils for Tires with Low Environmental Impact, *Raw Materials and Applications*, Hamburg, Germany, (2009) 799-805.
- [58] Deniz V., Karaağaç B., Öter M., Lastik hamurlarındaki aromatik işleme yağlarının değiştirilmesi, *Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu*, İzmir, (2011)
- [59] Anonim, <http://www.alfatekind.com/ektronproducts.php>, (Erişim tarihi: 15 Kasım 2014)
- [60] Anonim, http://us.mt.com/mt/filters/products-applications_laboratory_weighing_software-accessories_Density-determination/Density_FilterHierarchy_ProductFamily, (Erişim tarihi: 16 Aralık 2014)
- [61] Anonim, <http://itulabs.itu.edu.tr/Cihaz.aspx?id=086e20e6-2f0c-4f45-b472-581df8e70ef2>, (Erişim tarihi: 19 Aralık 2014)
- [62] Anonim, <http://www.mapra.co.uk/mapra2005/pdf/b/1.pdf>, (Erişim tarihi: 25 Aralık 2014)

- [63] Anonim, http://www.globalspec.com/FeaturedProducts/Detail/ShimadzuScientificInstruments/DTG60_Thermal_Analyzer/16955/0?fromSpotlight=1, (Erişim tarihi: 28 Aralık **2014**)
- [64] Anonim, <http://www.azomining.com/Article.aspx?ArticleID=1319>, (Erişim tarihi: 30 Aralık **2014**)



6. EKLER

6.1. BU TEZDEN YAPILAN BİLİMSEL ÇALIŞMALAR

1. 1st International Conference on Engineering Technology and Applied Sciences, “The effect of processed oils on NR/SBR rubber based tire tread mixtures” (oral presentation) 21-22 April 2016, Afyon Kocatepe Üniversitesi
2. Sözel bildiri olarak sunduğumuz “The effect of processed oils on NR/SBR rubber based tire tread mixtures” başlıklı çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisinde basılmak üzere kabul almıştır.
3. “NR/SBR kauçuk esaslı araç lastiği karışımlarına proses yağlarının etkisinin tga ile incelenmesi” III. Ulusal Kauçuk Kongresi, 25-26 Kasım 2016 (Sözel Bildiri Kabulü)

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ALTUNDAL, Gasim
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 10.11.1987 / Düzce
Telefon : 0 (506) 935 87 97
e-mail : g_altundal@hotmail.com

Eğitim

| <i>Derece</i> | <i>Eğitim Birimi</i> | <i>Mezuniyet tarihi</i> |
|----------------------|--|--------------------------------|
| Lisans | Cumhuriyet Üniversitesi / Kimya Mühendisliği | 2012 |
| Lise | Düzce Lisesi (Y.D.A.) | 2005 |

İş Deneyimi

| <i>Yıl</i> | <i>Yer / Firma</i> | <i>Görev</i> |
|-------------------|---|---------------------|
| 2012-2013 | Yığılca Fındık San. Tic. Ltd. Şti / Düzce | Sorumlu Müdür |
| 2013-2015 | PDS Sağlık ve Gıda Ekip. San. Tic. Ltd. Şti/ İstanbul | Kimya Müh. |
| 2015- | Anlaş Anadolu Lastik A.Ş. / Düzce | Karışım Proses Müh. |

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımlar

1. Gerengi H., Altundal G., Lastik ve Plastik teknolojileri programlarında okutulan elastomer teknolojisi ders içeriğinin oluşturulması, *Electronic Journal of Vocational Colleges*, UMYOS Özel Sayı, (2013) 72-78.
2. Gerengi H., Altundal G., NR/SBR kauçuk esaslı lastik sırt karışımlarına proses yağlarının etkisi, *1. Uluslararası mühendislik teknolojileri ve uygulamalı bilimler konferansı*, Afyon, (2016)