

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ENR ESASLI KUŞINGAM HAMURU GELİŞTİRİLMESİ

MURAT ÖTER

KOCAELİ 2021

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

ENR ESASLI KUŞINGAM HAMURU GELİŞTİRİLMESİ

MURAT ÖTER

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ

Danışman, Kocaeli Üniversitesi

.....

Prof .Dr. Osman BOZDAĞ

Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

.....

Dr.Öğr.Üyesi Kemal KARADENİZ

Jüri Üyesi, Sakarya Üniversitesi

.....

Prof .Dr. Murat Şen

Jüri Üyesi, Hacettepe Üniversitesi

.....

Prof .Dr. Yunus KARATAŞ

Jüri Üyesi, Ahi Evran Üniversitesi

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 15.01.2021

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde gelişen lastik teknolojisi, sırt bölgesi aşınmış lastiklerin tekrar kaplanarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Kaplama işleminin başarısını etkileyen en önemli etken, lastik gövdesi ile yeni sırt hamurunun birbirine yapıştırılmasında kullanılan kuşingam hamurudur. Kuşingam hamurları genellikle doğal kauçuktan (NR) üretilir; bileşiminde takviye edici dolgular, plastikleştiriciler, yapışkanlaştırıcı reçineler ve pişiriciler bulunur. Bu tez çalışmasında hazırlanan kuşingam hamurlarında, doğal kauçuk ile birlikte, reaktif zincir yapısına sahip epoksida doğal kauçuk (ENR) kullanılarak ve hamur bileşiminde gerçekleştirilen modifikasyonlarla hamur yapışma performansının artırılması hedeflenmiştir.

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında, öncelikle her konuda desteğini esirgemeyen ve çok değerli fikirleri ile yön gösteren değerli hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmadaki deneylerin bir kısmı çalışmakta olduğum ÖZKA Lastik A.Ş. test laboratuvarında yapılmıştır. Kanık Şirketler Grubuna desteklerinden ve bana bu imkanı tanıdıklarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim. Ayrıca Özka Lastik Yönetim Kurulu Başkanımız Sn.Şerafettin Kanık'a ve Fabrika Müdürümüz Sn.Kemal Çifçi'ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını 3170880 No'lu TEYDEB projesi kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Her konuda desteğini hissettiren, beni motive eden, sabırlı, anlayışlı sevgili eşim Gönül'e, çocuklarım Ömer Kerem, Feyza ve Ceyda'ya sevgilerimle...

Ocak –2021

Murat ÖTER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT	xv
GİRİŞ	1
1. TEORİK BİLGİ.....	4
1.1. Lastik Kaplama	4
1.2. Kuşingam Hamurunun Temel Bileşenleri.....	7
1.2.1. Doğal kauçuk.....	7
1.2.2. Dolgu maddeleri	9
1.2.3. Pişirici sistem bileşenleri.....	12
1.2.3.1. Aktifleyiciler	12
1.2.3.2. Hızlandırıcılar	12
1.2.3.3. Geciktiriciler	14
1.2.3.4. Pişiriciler	14
1.3. Vulkanizasyon Yöntemleri ve Mekanizmaları.....	14
1.3.1. Kükürt vulkanizasyonu.....	16
1.3.2. Peroksit vulkanizasyonu	18
1.3.3. Metal oksitler ile vulkanizasyon.....	19
1.3.4. Çift fonksiyonlu katkı maddeleri.....	20
1.3.4.1. Fenolik reçineler ile vulkanizasyon	20
1.3.4.2. Kinon dioksim ile vulkanizasyon.....	21
1.3.4.3. Maleimid ile vulkanizasyon.....	21
1.4. Kauçuk Hamurlarında Kullanılan Reçineler	22
1.5. Epokside Doğal Kauçuk.....	23
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri.....	25
1.6.1. Kauçuk Hamurunun Hazırlanması	25
1.6.1.1. Dahili karıştırıcı (Mikser, Banbury)	25
1.6.1.2. Çift Silindirli açık mil – Hamur makinası.....	26
1.6.2. Kauçuk Hamuru Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler ve Ekipmanlar	27
1.6.2.1. Hareketli Kalıp Reometresi (MDR).....	27
1.6.2.2. Yoğunluk Ölçümü.....	29
1.6.2.3. Kauçuk Proses Analizörü (Rubber Process Analyzer, RPA)	30
1.6.2.4. Vulkanizasyon kinetiği	33
1.6.3. Vulkanizasyon işlemi.....	34
1.6.4. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri ve ekipmanları.....	35

1.6.4.1.	Çekme testi.....	35
1.6.4.2.	Sertlik testi	37
1.6.4.3.	Isıl yaşlandırma.....	37
1.6.4.4.	Termal gravimetrik analiz (TGA).....	37
1.6.4.5.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	38
1.6.4.6.	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR).....	39
1.6.4.7.	Temas Açısı ve Yüzey Enerjisi.....	41
1.6.4.8.	Termodinamik yapışma işi.....	43
2.	LİTERATÜR TARAMASI.....	46
2.1.	Kauçuk Hamurlarında Yapışkanlık Arttırıcı Reçineler ile İlgili Yapılan Çalışmalar	46
2.2.	ENR'nin Uyumlaştırıcı Olarak Kullanıldığı Çalışmalar	47
2.3.	ENR'nin Yapışkanlık Arttırıcı Olarak Kullanıldığı Çalışmalar	50
2.4.	ENR ile İlgili Yapılan Diğer Çalışmalar	54
3.	MALZEME VE YÖNTEM.....	58
3.1.	Malzemeler.....	58
3.2.	Yöntem.....	58
3.2.1.	Kuşingam hamurlarının hazırlanması.....	58
3.2.2.	Reolojik özelliklerin belirlenmesi	64
3.2.2.1.	Vulkanizasyon kinetiği	64
3.2.3.	Dinamik özelliklerin belirlenmesi	66
3.2.3.1.	Frekans Taraması	66
3.2.3.2.	Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu ölçümü	67
3.2.4.	Hamurların yoğunluk ölçümü.....	67
3.2.5.	Sıcak preste vulkanizasyon.....	67
3.2.6.	Isıl yaşlandırma	68
3.2.7.	Fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi.....	68
3.2.7.1.	Çekme testi.....	68
3.2.7.2.	Yırtılma testi	69
3.2.7.3.	Sertlik Testi.....	69
3.2.7.4.	Yüzey Yapışma Testi.....	69
3.2.8.	Termogravimetrik analiz (TGA)	71
3.2.9.	Temas açısı ölçümü, Yüzey enerjisi ve Termodinamik yapışma işi hesaplamaları.....	71
3.2.10.	Taramalı elektron mikroskobu testi (SEM).....	72
3.2.11.	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi.....	73
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA	74
4.1.	Birinci Grup Kuşingam Hamurları.....	74
4.1.1.	Birinci grup hamurların reolojik özellikleri	74
4.1.2.	Birinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	75
4.1.3.	Birinci grup hamurların ısıl özellikleri.....	78
4.1.4.	Birinci grup hamurların dinamik özellikleri.....	79
4.1.4.1.	Frekans taraması.....	79
4.1.4.2.	Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı.....	81
4.1.5.	Birinci grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği	82
4.1.6.	Birinci grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri	83

4.1.7.	Birinci grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri	85
4.2.	İkinci Grup Kuşingam Hamurları	85
4.2.1.	İkinci grup hamurların reolojik özellikleri	86
4.2.2.	İkinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri	86
4.2.3.	İkinci grup hamurların ısı özellikleri.....	89
4.2.4.	İkinci grup hamurların dinamik özellikleri.....	90
4.2.4.1.	Frekans taraması	90
4.2.4.2.	Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı.....	91
4.2.5.	İkinci grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği.....	92
4.2.6.	İkinci grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri	92
4.2.7.	İkinci grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri.....	94
4.3.	Üçüncü Grup Kuşingam Hamurları	95
4.3.1.	Üçüncü grup hamurların reolojik özellikleri	95
4.3.2.	Üçüncü grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri	96
4.3.3.	Üçüncü grup hamurların ısı özellikleri.....	99
4.3.4.	Üçüncü grup hamurların dinamik özellikleri	100
4.3.4.1.	Frekans taraması	100
4.3.4.2.	Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı.....	101
4.3.5.	Üçüncü grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği.....	102
4.3.6.	Üçüncü grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri	103
4.3.7.	Üçüncü grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri.....	104
4.4.	Dördüncü Grup Kuşingam Hamurları.....	105
4.4.1.	Dördüncü grup hamurların reolojik özellikleri.....	105
4.4.2.	Dördüncü grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	106
4.4.3.	Dördüncü grup hamurların ısı özellikleri	109
4.4.4.	Dördüncü grup hamurların dinamik özellikleri.....	110
4.4.4.1.	Frekans taraması	110
4.4.4.2.	Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı.....	111
4.4.5.	Dördüncü grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği	111
4.4.6.	Dördüncü grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri	112
4.4.7.	Dördüncü grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri	113
4.5.	Beşinci Grup Kuşingam Hamurları.....	114
4.5.1.	Beşinci grup hamurların reolojik özellikleri.....	114
4.5.2.	Beşinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	115
4.5.3.	Beşinci grup hamurların ısı özellikleri	118
4.5.4.	Beşinci grup hamurların dinamik özellikleri.....	119
4.5.4.1.	Frekans taraması	119
4.5.4.2.	Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı.....	120
4.5.5.	Beşinci grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği	120
4.5.6.	Beşinci grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri	121
4.5.7.	Beşinci grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri	122

4.6. Altıncı Grup Kuşingam Hamurları.....	123
4.6.1. Altıncı grup hamurların reolojik özellikleri	123
4.6.2. Altıncı grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri.....	124
4.6.3. Altıncı grup hamurların ısı özellikleri	127
4.6.4. Altıncı grup hamurların dinamik özellikleri.....	128
4.6.4.1. Frekans taraması	128
4.6.4.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı.....	129
4.6.5. Altıncı grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği	129
4.6.6. Altıncı grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri	130
4.6.7. Altıncı grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri	131
4.7. Seçilen Kuşingam Hamurlarının Yapısal Analizi	132
4.7.1. Önemli hamur bileşenlerinin FTIR spektrumları	133
4.7.2. Hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR analizleri.....	135
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	141
KAYNAKLAR	145
EKLER.....	153
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	160
ÖZGEÇMİŞ	161

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Lastik kaplama işlemi	4
Şekil 1.2. Soğuk lastik kaplama yerleşim ve iş akış şeması	5
Şekil 1.3. Kalenderlemiş kuşingam hamuru	7
Şekil 1.4. Doğal kauçuğun yapısı.....	8
Şekil 1.5. Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun lastik hamurunun güçlendirmesi üzerine etkisi.....	10
Şekil 1.6. Lastik hamuru içerisindeki karbon siyahı oranının lastiğin özelliklerine etkisi	12
Şekil 1.7. Vulkanizasyonun etkileri	15
Şekil 1.8. Çeşitli çapraz bağlanma türleri	15
Şekil 1.9. Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerine etkileri.....	16
Şekil 1.10. Konvansiyonel kükürt vulkanizasyonu mekanizması.....	17
Şekil 1.11. Peroksit vulkanizasyonu mekanizması	18
Şekil 1.12. Çinko oksit ve magnezyum oksit ile kloropren kauçuk çapraz bağlanma mekanizması	19
Şekil 1.13. Fenolik reçine ile vulkanizasyon mekanizması	20
Şekil 1.14. Benzokinondioksim ile vulkanizasyon mekanizması	21
Şekil 1.15. Maleimid ile vulkanizasyon mekanizması.....	22
Şekil 1.16. Peroksi formik asit ile yerinde (in-situ) ENR sentez reaksiyonu	24
Şekil 1.17. Dahili karıştırıcı – gerçek ve şematik görünüm.....	25
Şekil 1.18. Çift silindirli açık mil.....	26
Şekil 1.20. Tipik bir reometre eğrisi	28
Şekil 1.21. Yoğunluk ölçme cihazı	29
Şekil 1.22. Kauçuk proses analizörü (RPA).....	30
Şekil 1.23. Laboratuvar presi	34
Şekil 1.24. Tipik bir çekme cihazı	35
Şekil 1.25. Çekme testi numunesi.....	35
Şekil 1.26. Sertlik ölçer (Shore A tipi).....	37
Şekil 1.28. Termogravimetrik analiz test cihazı şematik gösterimi.....	38
Şekil 1.29. SEM'in şematik gösterimi	39
Şekil 1.30. Bazı fonksiyonel grupların gözlemlendiği dalgaboyu aralıkları.....	40
Şekil 1.31. İdeal bir katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve damla üzerine etki eden kuvvetler.....	41
Şekil 1.32. Katı yüzey üzerinde sıvı damlası.	42
Şekil 3.1. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı	59
Şekil 3.2. Laboratuvar tipi çift silindirli açık mil.....	59
Şekil 3.3. Veri değerlendirme programı lineer olmayan regresyon giriş ekranı.....	65
Şekil 3.4. Veri değerlendirme programında kullanılan Isayev-Deng fonksiyonu.....	65
Şekil 3.5. Veri değerlendirme programı iterasyon ekranı	65

Şekil 3.6. Veri değerlendirme programı çözüm istatistiği ekranı	66
Şekil 3.7. Deneysel çalışmada kullanılan tensometre cihazı.....	68
Şekil 3.8. ASTM D654 C tipi kesme bıçağı	69
Şekil 3.9. Yüzey yapışma testi için hazırlanan örnek yapısı.....	70
Şekil 3.10. Yüzey yapışma test adımları.....	70
Şekil 3.11. Termogravimetrik analiz test cihazı.....	71
Şekil 3.12. Attention Theta Lite marka temas açısı ölçüm cihazı.....	71
Şekil 3.13. Taramalı elektron mikroskobu.....	72
Şekil 4.1. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları.....	76
Şekil 4.2. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları	76
Şekil 4.3. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri	77
Şekil 4.4. Birinci grup hamurlarda ENR oranının yapışmaya etkisi.....	78
Şekil 4.5. Birinci grup vulkanizatların TGA termogramları.....	79
Şekil 4.6. 110°C’de pişirilen birinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	80
Şekil 4.7. 150°C’de pişirilen birinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	80
Şekil 4.8. Birinci grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.....	85
Şekil 4.9. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları.....	87
Şekil 4.10. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları	87
Şekil 4.11. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri	88
Şekil 4.12. İkinci grup hamurların yüzey yapışma dirençleri	89
Şekil 4.13. İkinci grup vulkanizatların TGA termogramları.....	89
Şekil 4.14. 110°C’de pişirilen ikinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	90
Şekil 4.15. 150°C’de pişirilen ikinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	91
Şekil 4.16. İkinci grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.....	94
Şekil 4.17. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları.....	96
Şekil 4.18. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları	97
Şekil 4.19. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri.....	97
Şekil 4.20. Üçüncü grup hamurların yüzey yapışma dirençleri	99
Şekil 4.21. Üçüncü grup vulkanizatlarının TGA termogramları.....	100
Şekil 4.22. 110°C’de pişirilen üçüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	101
Şekil 4.23. 150°C’de pişirilen üçüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	101

Şekil 4.25. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları	106
Şekil 4.26. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları	107
Şekil 4.27. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri.....	107
Şekil 4.28. Dördüncü grup hamurların yapışma dirençleri	108
Şekil 4.29. Dördüncü grup vulkanizatların TGA termogramları	109
Şekil 4.30. 110°C’de pişirilen dördüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	110
Şekil 4.31. 150°C’de pişirilen dördüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	110
Şekil 4.32. Dördüncü grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.....	114
Şekil 4.33. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları	115
Şekil 4.34. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları	116
Şekil 4.35. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri.....	116
Şekil 4.36. Beşinci grup hamurların yapışma dirençleri	117
Şekil 4.37. Beşinci grup vulkanizatların TGA termogramları	118
Şekil 4.38. 110°C’de pişirilen beşinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	119
Şekil 4.39. 150°C’de pişirilen beşinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	119
Şekil 4.40. Beşinci grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.....	122
Şekil 4.41. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları	124
Şekil 4.42. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları	125
Şekil 4.43. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri	125
Şekil 4.44. Altıncı grup hamurların yapışma dirençleri.....	126
Şekil 4.45. Altıncı grup vulkanizatların TGA termogramları	127
Şekil 4.46. 110°C’de pişirilen altıncı grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	128
Şekil 4.47. 150°C’de pişirilen altıncı grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.....	128
Şekil 4.48. Altıncı grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.....	131
Şekil 4.49. NR ve ENR’nin FTIR spektrumu	133
Şekil 4.50. HVA-2’nin FTIR spektrumu.....	134
Şekil 4.51. SP1055’in FTIR spektrumu	135
Şekil 4.52. ENR50 kauçuğu ve N50-E50 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	135
Şekil 4.53. N50-E50 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu	136

Şekil 4.54. N80-E20 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu	137
Şekil 4.55. SP55 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu	137
Şekil 4.56. ENR ile fenolik reçine arasındaki muhtemel çapraz bağlanma mekanizması.....	138
Şekil 4.57. HV-4 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu	138
Şekil 4.58. N50-E50 ve HV-2 hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.....	139
Şekil 4.59. ENR'nin, HVA-2 varlığında kükürt vulkanizasyonu için önerilen mekanizma	140



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Kauçuk endüstrisinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin özgül ağırlıkları	10
Tablo 1.2. Lastik sanayinde en çok kullanılan fırın siyahlarının özellikleri.....	11
Tablo 1.3. Kauçuk hamurlarında kullanılan hızlandırıcıların sınıflandırılması.....	13
Tablo 1.4. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması.....	14
Tablo 1.5. Çaprazbağ enerjileri	17
Tablo 1.6. Epoksidede doğal kauçuk özellikleri.....	24
Tablo 3.1. Hamurlarda kullanılan malzemeler ve tedarikçileri.....	58
Tablo 3.2. Birinci grup kuşingam reçetelerinin kodlama sistemi	60
Tablo 3.3. Birinci grup kuşingam reçeteleri.....	60
Tablo 3.4. İkinci grup kuşingam reçeteleri	61
Tablo 3.5. Üçüncü grup kuşingam reçeteleri	61
Tablo 3.6. Dördüncü grup kuşingam reçeteleri.....	62
Tablo 3.7. Beşinci grup kuşingam reçeteleri.....	63
Tablo 3.8. Altıncı grup kuşingam reçeteleri.....	63
Tablo 3.9. Temas açısı belirlemede kullanılan sıvılar yüzey gerilimleri (mN/m).....	72
Tablo 4.1. Birinci grup hamurların 110°C ve 150°C'deki reolojik özellikleri.....	75
Tablo 4.2. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri	78
Tablo 4.3. Birinci grup vulkanizatların T _{d10} sıcaklıkları.....	79
Tablo 4.4. Birinci grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları.....	81
Tablo 4.5. Birinci grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri.....	82
Tablo 4.6. N100 ve N50-E50 hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrası ölçülen temas açısı değerleri.....	83
Tablo 4.7. N100 ve N50-E50 hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrası yüzey enerjileri.....	84
Tablo 4.8. N100 ve N50-E50 hamurlarının termodinamik yapışma işi büyüklükleri	84
Tablo 4.9. İkinci grup hamurların 110°C ve 150°C'deki reolojik özellikleri.....	86
Tablo 4.10. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri	88
Table 4.11. İkinci grup vulkanizatların T _{d5} ve T _{d10} sıcaklıkları	89
Tablo 4.12. İkinci grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları.....	91
Tablo 4.13. İkinci grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri	92
Tablo 4.14. İkinci grup hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası ölçülen temas açısı değerleri	92

Tablo 4.15. İkinci grup hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası yüzey enerjileri.....	93
Tablo 4.16. İkinci grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri	94
Tablo 4.17. Üçüncü grup hamurların 110°C ve 150°C'deki reolojik özellikleri.....	95
Tablo 4.18. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri	98
Table 4.19. Üçüncü grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları	100
Tablo 4.20. Üçüncü grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları	102
Tablo 4.21. Üçüncü grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri.....	102
Tablo 4.22. Üçüncü grup hamurların temas açısı değerleri	103
Tablo 4.23. Üçüncü grup hamurların yüzey enerjileri	103
Tablo 4.24. Üçüncü grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri	104
Tablo 4.25. Dördüncü grup hamurların 110°C ve 150°C'deki reolojik özellikleri.....	105
Tablo 4.26. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri	108
Table 4.27. Dördüncü grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları.....	109
Tablo 4.28. Dördüncü grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları	111
Tablo 4.29. Dördüncü grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri.....	112
Tablo 4.30. Dördüncü grup hamurların temas açısı değerleri.....	112
Tablo 4.31. Dördüncü grup hamurların yüzey enerjileri.....	113
Tablo 4.32. Dördüncü grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri	113
Tablo 4.33. Beşinci grup hamurların 110°C ve 150°C'deki reolojik özellikleri.....	114
Tablo 4.34. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri	117
Table 4.35. Beşinci grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları.....	118
Tablo 4.36. Beşinci grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları.....	120
Tablo 4.37. Beşinci grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri.....	120
Tablo 4.38. Beşinci grup hamurların temas açısı değerleri.....	121
Tablo 4.39. Beşinci grup hamurların yüzey enerjileri.....	121
Tablo 4.40. Beşinci grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri	122
Tablo 4.41. Altıncı grup hamurların 110°C ve 150°C'deki reolojik özellikleri.....	123
Tablo 4.42. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri	126
Table 4.43. Altıncı grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları	127
Tablo 4.44. Altıncı grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları.....	129
Tablo 4.45. Altıncı grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri.....	130
Tablo 4.46. Altıncı grup hamurların temas açısı değerleri.....	130

Tablo 4.47. Altıncı grup hamurların yüzey enerjileri	130
Tablo 4.48. Altıncı grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri	131
Tablo 4.49. ENR'ye ait karakteristik FTIR pikleri	134



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

ML	: Minimum tork, (dNm)
MH	: Maksimum tork, (dNm)
CE	: Kür extent
CRI	: Kür indeks oranı
t90	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
ts2	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
E	: Enerji, (J)
ρ	: Yoğunluk, (kg/m ³)

Kisaltmalar

ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
DPG	: Difenil Guanidin
ENR	: Epokside Doğal Kauçuk
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
HVA-2	: Fenilbismaleimid
IPPD	: N-izopropil-N'-fenil-p-fenilen
LBR	: Sıvı Butadien Kauçuk
MBTS	: 2-2'-Dithiobis(benzothiazole)
MDR	: Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometreler)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
PHR	: Parts Per Hundred Rubber (Yüz Kısım Doğal Kauçuktaki Miktar)
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
TBzTD	: Tetrabenzylthiuram Disulfide
TMQ	: 2,2,4-Trimetil-1,2- Dihidrokinolin
TMTD	: Tetrametil Thiuram Disulfit
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
6PPD	: N(1,3-dimetil-bütıl)-N'-fenil-P-fenilendiamin

ENR ESASLI KUŞINGAM HAMURU GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Günümüzde lastik teknolojisinin gelişimi sonucu, lastik gövdelerinin başarılı bir kaplama işlemi ile birden fazla kez kullanılması mümkündür. Kaplama işleminin başarısını etkileyen en önemli etken, lastik gövdesi ile yeni sırt hamurunun birbirine yapıştırılmasında kullanılan kuşingam hamurudur. Kuşingam hamurları genellikle doğal kauçuktan (NR) üretilir; bileşiminde takviye edici dolgular, plastikleştiriciler, yapışkanlaştırıcı reçineler ve pişiriciler bulunur. Bu tez çalışmasında hazırlanan kuşingam hamurlarında, doğal kauçuk ile birlikte, reaktif zincir yapısına sahip epokside doğal kauçuk (ENR) kullanılarak ve hamur bileşiminde gerçekleştirilen modifikasyonlarla hamur yapışma performansının artırılması hedeflenmiştir. Farklı oranlarda ENR içeren NR/ENR bazlı kuşingam hamurlarının reolojik, fiziksel ve mekanik özellikleri, ısı yaşlanma özellikleri, ısı kararlılıkları ve çaprazbağ yoğunlukları ölçülmüştür. Hamurların yüzey yapışma dirençleri ölçülmüş, temas açısı ölçümleri sonucu hesaplanan termodinamik yapışma işi büyüklükleri ile uyumlulukları değerlendirilmiştir. Yüzey yapışma testinden alınan ayrılma yüzeylerinin morfolojisi taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Hamurların vulkanizasyon kinetiği çalışılmış, reolojik özellikler ve yapışma performansı ile ilişkilendirilmeye çalışılmıştır. Hamur bileşiminde kullanılan katkıların ve ENR'nin vulkanizasyon mekanizması ve yapışma direnci üzerindeki etkileri, yapısal analiz bulguları ile açıklanmış, ENR için fenolik reçine ve HVA-2 varlığında çapraz bağlanma mekanizmaları önerilmiştir.

Tüm sonuçlar birlikte değerlendirilerek, ENR'nin kuşingam hamurlarının yapışma direncini ciddi ölçüde geliştirdiği, düşük seviyede kükürt kullanımının da bu gelişmeye katkıda bulunduğu görülmüştür. Hem HVA-2, hem de fenolik reçine varlığında ENR'nin reaktivitesinin arttığı sonucuna varılmıştır. Doğal kauçuk esaslı referans kuşingam hamurunun yüzey yapışma direnci 66,2 N/mm iken, bu hamurda doğal kauçuğun yarı yarıya epokside doğal kauçuk ile değiştirilmesi ile bu değer 136,5 N/mm'ye çıkmıştır. Bu grupta mekanik özellikler ve ısı yaşlanma performansının yetersiz bulunması nedeniyle 80/20 (NR/ENR) bileşimindeki alternatif kuşingam hamurları üzerinde durulmuş, bu kauçuk matrisi için de uygun mekanik ve ısı yaşlanma özellikler elde edilebilirken, reçineler yardımıyla 99,7 N/mm yapışma direncine kadar ulaşılabilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Epokside Doğal Kauçuk (ENR), Kuşingam Hamuru, Lastik Kaplama, Yapışma Direnci.

DEVELOPING EPOXIDIZED NATURAL RUBBER BASED CUSHION GUM COMPOUNDS

ABSTRACT

Nowadays, by means of significant improvements in tyre technology, tyre carcass is available to be used many times after successful retreading process. The most important factor affecting retreading process is cushion gum compound, which is used for adhering new tread onto the used carcass. Cushion gum compounds are usually produced by natural rubber (NR); reinforcing fillers, plasticizers, tackifying resins and curatives are in the compound composition. In this thesis, it was aimed to improve adhesion performance of cushion gum compound by using epoxidized natural rubber, which has a reactive chain structure, within natural rubber and by some modifications in the recipe. Rheological, physical, mechanical and thermal aging properties of the NR/ENR cushion gum compounds prepared by various ENR ratios as well as their thermal stability and crosslink density. Surface adhesion strength of the compounds were measured and strength values were tried to be correlated with thermodynamic work of adhesion values. Morphology of adhesion test surfaces were investigated by using scanning electron microscopy. Vulcanization kinetics was also studied and results were used to relate rheological properties and adhesion strength. Effect of ENR and the additives used on vulcanization mechanism and adhesion strength has been explained by structural analysis, reaction mechanisms have been suggested for crosslinking of ENR in the presence of phenolic resin and bismaleimide.

ENR has been found to improve adhesion strength of cushion gum compounds, remarkably. Relatively low amount of sulphur has also contributed to improved adhesion. Both HVA-2 and phenolic resin improved reactivity of ENR during vulcanization. Replacing 50 phr of NR by ENR increased adhesion strength from 66.2 to 136.5 N/mm. Due to relatively low mechanical and aging properties of this group of compounds, alternative NR/ENR composition, which was 80/20, has been evaluated. 99.7 N/mm of adhesion strength could be obtained with this composition along with good overall properties after resin and cure system modifications.

Keywords: Epoxidized Natural Rubber (ENR), Cushion Gum, Tyre Retreading, Adhesion Strength.

GİRİŞ

Faydalı ömrünü tamamladığı belirlenerek araçtan sökülen, orijinal veya kaplanmış, bir daha araç üzerinde lastik olarak kullanılamayacak durumda olan veya üretim esnasında ortaya çıkan ıskarta lastiklere “atık lastik” denilmektedir. Büyük bir kısmını karayollarında kullanılan araçların oluşturduğu atık lastiklerle ilgili problemler önemli bir çevre sorunu yaratmaktadır. Günümüzde ömrünü tamamlamış taşıt lastikleri, değersiz bir atık konumundadır. Ayrıca çevre kirliliğine neden olmakta ve insan sağlığı ile doğal dengeyi olumsuz bir şekilde etkilemektedir. Bu sorunları ortadan kaldırmanın en etkin yollarından biri, atık lastiklerin yeniden işlenerek farklı biçimlerde değerlendirilmesidir. Farklı boyut ve şekillere dönüştürülerek kullanımı, birçok gelişmiş ülkede atık lastiklerin yönetimi ile ilgili sorunları büyük ölçüde azaltmıştır.

Lastiklerin diş derinliği belirli bir düzeye düştüğü zaman araç altında kullanımı tehlike arz etmektedir. Yasalar, bu tür lastiklerle trafiğe çıkılmasına izin vermemektedir. Ancak bazı lastikler araç altından söküldükten sonra teknik olarak uygunluğu konusunda uzmanlar tarafından onay verildiği takdirde kaplanarak veya yeniden araç altına takılarak kullanımına devam edilebilir. Özellikle otobüs ve kamyon lastiklerinin kaplanarak tekrar kullanımı oldukça yaygındır.

Lastiklerin kaplanarak tekrar kullanılması, kısmen aşınmış lastiklerin verimli geri kazanımını, bu sırada çevresel olduğu kadar ekonomik olarak da avantaj sağlamayı amaçlayan bir teknolojidir. Aşınmış olarak kabul edilen lastiklerin %85-88'i aslen kaplanabilir ve tekrar kullanılabilir niteliktedir. Uygun yöntemlerle kaplandığında neredeyse ilk hali kadar kaliteli olabilmektedirler. Hatta eğer doğru bir şekilde kullanılır ve muhaza edilirse bir kez kaplanmış lastiklerin %80'i tekrar kaplanabilmektedir [1].

Kaplamaya uygunluğu tespit edilen lastik, “raspa” adı verilen ve kullanılmış lastiği traşlayarak uygun geometriyi (radüs) veren makine ile işlenir (raspalanır). Raspalanmış lastiğe “karkas” adı verilmektedir. Karkas ile kaplanacak yeni sırt birbi-

rine kuşingam (cushion gum) adı verilen 1,2-1,5 mm kalınlığındaki hamur ile birleştirilir. Özel iç ve dış zarf ile çevrelenen lastik otoklav adı verilen basıçlı fırınlarda pişirilir.

Kuşingam, iki pişmiş kauçuk malzemeyi birbirine kimyasal yolla bağlayan, yapısında kauçuk, reçine, pişirici, hızlandırıcı kimyasallar bulunan hamurdur; kaplamanın başarılı olabilmesinde en önemli bileşendir. Kuşingamın vulkanizasyon sonrası yapışması yüksek, dinamik çalışma altında çatlama yapmayan, dış ortam şartlarına karşı dayanıklı ve yüksek çekme dayanımına sahip olması gerekmektedir. Kaplanan lastik üzerinde bulunan sırt, bir sonraki kaplama işlemine kadar bu malzeme ile karkasa tutunur. Bu süre zarfında, zayıf kuşingam yapışması kaynaklı olarak kenar açmaları, sırt atmaları gibi arızalar meydana gelebilmektedir. Bu hamurun performansının kendisinden beklenen özellikler göz önünde bulundurularak geliştirilmesi kaplama lastiklerin ömrünü arttıracak, sürüş güvenliğinin artırılması, doğal çevrenin korunması ve atık lastiklerin ekonomiye kazandırılmasına katkı sağlayabilecektir.

Literatürde ve pratik uygulamalarda rastlanan kuşingam hamurları %100 doğal kauçuk (NR) esaslı üretilmektedir. Bu tez kapsamında, reaktif zincir yapısına sahip epokside doğal kauçuk (ENR) kullanılarak, pişirme sisteminde gerçekleştirilen modifikasyonlarla kuşingam hamurunun yapışma performansının artırılması hedeflenmiştir.

Tezin birinci bölümünde lastik kaplama prosesi ve kuşingam hamuru hazırlamada kullanılan bileşenler tanıtılmış, karakterizasyonda kullanılan deneysel yöntemlerin dayandığı teorik temeller anlatılmış ve deneysel çalışmada kullanılan ekipmanların çalışma prensiplerine değinilmiştir. İkinci bölümde tez konusu ile ilgili literatür özetlenmiş, kauçuk hamurlarında kullanılan yapışkanlık arttırıcı reçineler, ENR'nin uyumlaştırıcı, yapışkanlık arttırıcı ve diğer kullanım alanlarını konu alan çalışmalardan bahsedilmiştir. Üçüncü bölüm, deneysel çalışmada kullanılan malzemelere ait bilgilerin verildiği, deney koşullarının detaylandırıldığı bölümdür. Dördüncü bölümde deneysel çalışma sonunda elde edilen bulgular sistematik olarak değerlendirilmiştir. Son bölümde ise tez çalışması kısaca değerlendirilmiş, önemli

bulgular özetlenmiş ve çalışmanın devamında gerçekleştirilecek araştırmalar konusunda önerilerde bulunulmuştur.



1.TEORİK BİLGİ

1.1. Lastik Kaplama

Lastiğin kaplanması, aşınmış olan lastik sırtının yenilenmesidir (Şekil 1.1). Yeni bir lastiğin hammadde maliyetini yaklaşık %70 gövde, %30 sırt bölümü oluşturmaktadır. Tüm maliyetler birlikte değerlendirildiğinde ise sırt kısmının kaplama işlemi ile yenilenmesi ile üretilen lastik, yeni üretilmiş lastiğe oranla yaklaşık %50 daha ucuzdur. Ayrıca kaplama sonrası lastiğin tekrar kullanımı, tek bir lastik gövdesi ile katedilebilecek toplam mesafeyi arttıracığından dolayı lastik başına ülke ekonomisinden ayrılan bedeli de düşürmektedir [1]. Günümüzde gelişen lastik teknolojisi lastiklerin gövdesinin birkaç kez kaplanmasına olanak sağlamaktadır.



Şekil 1.1. Lastik kaplama işlemi

Lastik kaplama süreci, ilk kontrol, raspalama, krater açma ve tamir, solüsyonlama, dolgu, kuşingam sarma ve sırt geçirme, dış ve iç zarf geçirme, pişirme ve son kontrol aşamalarından oluşmaktadır. Bu tez kapsamında ilgilenilen soğuk kaplama işlemine ait yerleşim ve iş akış şeması Şekil 1.2’de verilmiştir.

İlk kontrol aşaması, en az bir ömür daha aracı güvenle taşıyabilecek, kaplama işlemi için uygun lastiklerin seçildiği aşamadır. Başarılı bir kaplama sağlam bir temel üzerine kurulmalıdır. İlk kontrol, aşınmış bir gövdenin kaplama için kabul veya reddedileceği aşamadır. Kaplama işleminin hayati adımlarından biridir. Lastik gövdesindeki imalat hataları, kullanımdan kaynaklı ve tadil edilemeyecek yaralar ve aşırı yaşlanmalar kontrol edilir. Yeni kaplama ile sırtın ömrünü taşıyamayacak karkaslar reddedilir.

Dolgu işlemleri, raspanmış lastik yüzeyinde ortaya çıkan yara ve hasarların, krater açma metodu ile tamir edilerek temizlenmesi için açılan değişik ebat ve formlardaki çukurların, sarım öncesi kuşingam ile boşluksuz doldurulması işlemidir.

Kuşingam sarma ve sırt geçirme, lastik karkası kaplamaya hazır hale getirildikten sonra sırt geçirme adı verilen desenli sırt kauçuğunun lastik karkasına yapıştırılması işlemine tabi tutulması ve birleşim yüzeyinde hava boşluğu kalmayacak şekilde preslenmesi işlemlerine verilen adıdır. Sırt kauçuğunun lastik karkasına yapışması ve tam birleşmesi için kuşingama ihtiyaç duyulmaktadır. Kuşingam, lastik yüzeyine geçirilecek sırt kauçuğu ile lastik karkası arasında kaynak malzemesi görevi görür.

Soğuk kaplama işleminde, daha önceden buharlı sırt preslerinde desen verilerek pişirilen sırt kauçukları kullanıldığı için, pişirme işleminde sıcak kaplamada olduğu gibi yüksek basınçlar uygulanmaz. Ancak kaplamada sırt ile karkas arasında kullanılan tüm kauçuk hamuru ve kuşingam katının boşluksuz bir şekilde pişirilebilmesi için lastiğin havasının alınması ve böylece pişme esnasında sıcaklıktan dolayı oluşacak genleşmenin önlenmesi gerekmektedir. Bu işlem lastik üzerine giydirilen yine lastik bazlı bir malzeme ile yapılır ve bu işleme dış zarf (envelope) geçirme adı verilir. Dış zarfların lastik çevresine geçirilebilmesi için ahtapot kollu diye tabir edilen dış zarf açma makineleri kullanılır. Vakum pompaları vasıtasıyla zarf içerisindeki hava emilerek dışarı atılır. Dış zarfın amacı, iç zarf ile birlikte havasız ve belli bir oranda baskı kuvvetini lastiğin tüm yüzeyine uygulamaktır.

İç zarf geçirme işleminin amacı da dış zarf geçirme işlemi ile aynıdır. Bu işlemde zarf lastik içerisine geçirilir. İç zarflama işlemi, lastik bazlı iç zarf ya da iç çember adı verilen ayarlanabilir çember kenetler ile yapılır. İç zarfların lastik içerisine geçirilebilmesi için lastiğin her iki tarafına da yatırılabilen ya da döndürülebilen sehpa kullanılır. Vakum pompaları vasıtasıyla zarf içerisindeki hava emilerek dışarı atılır.

Pişirme işlemi, lastik karkası ile çevresine geçirilen desenli sırt kauçuğunun arasındaki kuşingam hamurunun vulkanizasyon ile birleştirilmesi işlemidir.

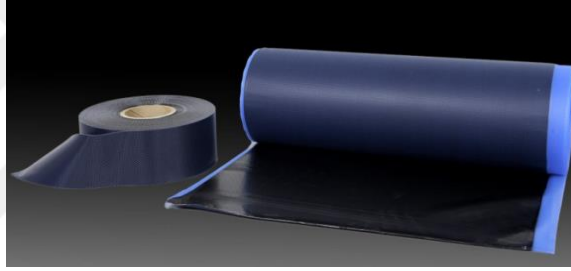
Son kontrol işlemi, kaplanması tamamlanan lastiklerin uzman kişilerce kontrol edilerek kullanıma uygun olup olmadığının kararı ve onayının verildiği işlemdir [1].

1.2.Kuşingam Hamurunun Temel Bileşenleri

Kuşingam hamurunu oluşturan başlıca bileşenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Kauçuk matris
- Dolgular
- Proses yağları
- Reçineler
- Pişirici sistem

Şekil 1.3'te kalenderlenmiş kuşingam hamurunun görüntüsü verilmiştir.



Şekil 1.3. Kalenderlemiş kuşingam hamuru

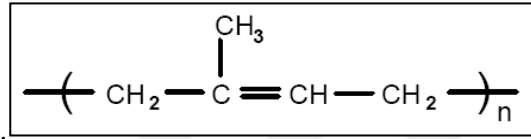
Kuşingam hamurunda kullanılan başlıca bileşenler ve özellikleri aşağıda verilmiştir.

1.2.1. Doğal kauçuk

Geleneksel kuşingam hamuru bileşiminde kauçuk matris olarak doğal kauçuk tek başına kullanılır. Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacının öz suyundan elde edilmektedir. Hevea Brasiliensis ağacının yetiştirme sahası tropikal bölgelerin bol yağış alan yerleridir. Kauçuk ağacının kabuğu bıçakla çizilerek süt beyazı bir sıvı elde edilir. Bu sıvıya lateks adı verilir. Lateksin katı madde içeriği %30-40 arasında değişir. Kurutulduktan ve temizlendikten sonra balya halinde elde edilen doğal kauçuk, bu hali ile satışa sunulur. Kauçuk plantasyonunda ve üretiminde öne çıkan ülke Malezya'dır. Dünya doğal kauçuk ihtiyacının yaklaşık %43'ü Malezya tarafından karşılanmaktadır. Malezya dışında Endonezya, Tayland ve Vietnam da önemli kauçuk üreticileri arasında yer almaktadır. Her ülkenin ürettiği kauçuk,

kalitesine göre teknik olarak adlandırılmaktadır. Dumanlanmış yaprak kauçuk (RSS), standart Malezya kauçuğu (SMR), standart Endonezya kauçuğu (SIR), standart Tayland kauçuğu (STR) vb. doğal kauçuk türleri, değişik ülkelerde üretilen TSR (Teknik olarak tanımlanmış) sınıfı kauçuklardır[2-4].

Doğal kauçuğun ampirik formülü 1826 yılında Faraday tarafından C_3H_8 olarak açıklanmıştır. Kimyasal yapısı %99.9 cis 1-4 poliizoprendir. Doğal kauçuğun yapısı Şekil 1.4' te verilmiştir [2-4].



Şekil 1.4. Doğal kauçuğun yapısı

Ortalama molekül ağırlığı 200.000 ile 500.000 arasında değişir; geniş bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Her polimer zincirinde yaklaşık 3.000 ile 5.000 arasında izopren birimi vardır. Yapısında çok az da olsa kauçuk olmayan proteinler, şeker ve doymuş yağ asitleri bulunmaktadır. Bunlara ek olarak eser miktarda demir, potasyum, bakır ve manganez elementleri de bulunmaktadır. Bunlar, kauçuğun oksitlenmesine neden olur.

Doğal kauçuk yapı olarak düzenli (stereoregular) olduğundan yüksek oranda kristallenebilmektedir. Bu özelliği, içinde kullanıldığı karışımlara yüksek çekme dayanımı, yüksek yırtılma dayanımı, yüksek çığ dirilik (green strength), iyi dinamik özellikler, yüksek elastikiyet ve düşük kalıcı deformasyon gibi olumlu özellikler kazandırmaktadır. Kristallenmeye bağlı olarak depolama sırasında sertleşme ve işleme sırasında yüksek ısı oluşumu (heat build-up) dezavantajları olarak sayılabilir [3].

Doğal kauçuk gerilim altında da kristallenebilir. Gerilim sırasında yapı düzgünleşir ve kristallenme artar. Bu durum kuvvetlendirici dolgu maddesi olmaksızın kopma dayanımının artmasına neden olur [2, 4, 5]. Doğal kauçuk kükürt, kükürt verici sistemler, peroksitler ve izosiyanatlar ile çaprazbağlanabilir. Kullanılan en yaygın vulkanizasyon yöntemi kükürt ile yapılan vulkanizasyondur. Doğal kauçuğun kükürt

ile yapılan vulkanizasyonunda kükürt miktarı yüksek iken, göreceli olarak düşük oranda hızlandırıcı kullanılır.

Doğal kauçuk oksijen, ozon ve ısıya karşı dirençsizdir. Polar sıvılara dayanıklı olmakla birlikte, hidrokarbonlara karşı dayanıksızdır [6]. Doğal kauçuğun 2/3'ü otomobil lastiği yapımında kullanılırken, geri kalan kısmı mekanik parçalar, ayakkabı tabanı, hortum, konveyör bant, yer döşemesi, sünger ve yapıştırıcı üretiminde kullanılmaktadır [2].

1.2.2. Dolgu maddeleri

Lastik hamuru içinde kullanılan dolgu maddeleri temelde siyah ve beyaz dolgu maddeleri olarak ikiye ayrılmaktadır. Diğer bir sınıflandırma şekli ise üründeki fiziksel etkilerine göre ayırmaktır. Bu şekilde,

- Aktif dolgu maddeleri (güçlendirici)
- Yarı aktif dolgu maddeleri (kısmen güçlendirici)
- İnaktif dolgu maddeleri (güçlendirici etkisi olmayan) olarak üç ana başlık altında değerlendirilebilirler.

Güçlendirici türde olanlar, kauçuğun fiziksel ve mekaniksel özelliklerinde kuvvetlendirici etki yaparken, yarı aktif ve inaktif olanlar genellikle reçeteyi ucuzlatmak ve bazı durumlarda işlemeyi kolaylaştırmak üzere kullanılmaktadır.

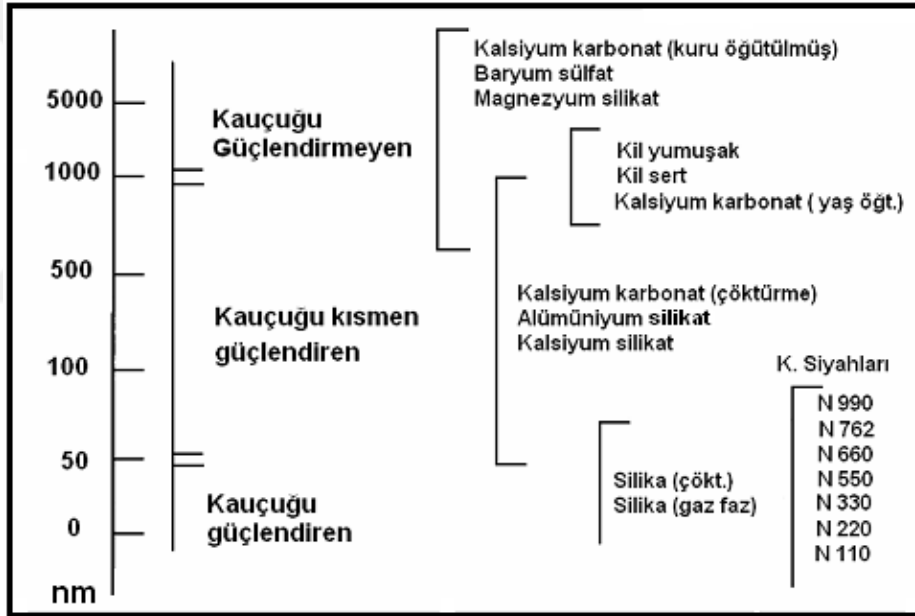
Dolgu maddelerini tanımlayan başlıca özellikleri özgül ağırlık, tanecik büyüklüğü, yüzey alanı ve yapı özellikleridir. Özgül ağırlık, kauçuktan elde edilen son ürünün ağırlığının belirlenmesi bakımından önemlidir. Özgül ağırlığı yüksek bir dolgu maddesinden yapılan ürünün, daha düşük özgül ağırlıklı dolgu maddesine sahip ürüne göre daha ağır olur. Bu özellik son ürünün maliyetini büyük ölçüde etkileyebilmektedir. Tablo 1.1'de kauçuk endüstrisinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin özgül ağırlıkları verilmiştir.

Tane büyüklüğü ve dağılımı, dolgu maddelerinin kauçuğu güçlendirilmesi yönünde önemli parametrelerdir. Kauçuğu güçlendirme özelliğine sahip olan dolgu maddeleri 1-100 nm arasında tanecik boyutuna sahiptir. Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun

kauçuğu güçlendirme etkileri Şekil 1.5'te verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi tanecik boyutu küçüldükçe, kauçuğu güçlendirme etkisi artmaktadır.

Tablo 1.1. Kauçuk endüstrisinde kullanılan bazı dolgu maddelerinin özgül ağırlıkları

Dolgu maddeleri	Özgül ağırlık (g/cm ³)
Karbon siyahları	1,8
Silikalar	2,0
Kalsiyum karbonatlar	2,7
Kaolin	2,6
Barit	4,4
Talk	2,7
Magnezyum karbonat	2,2
Alüminyum hidroksit	2,4



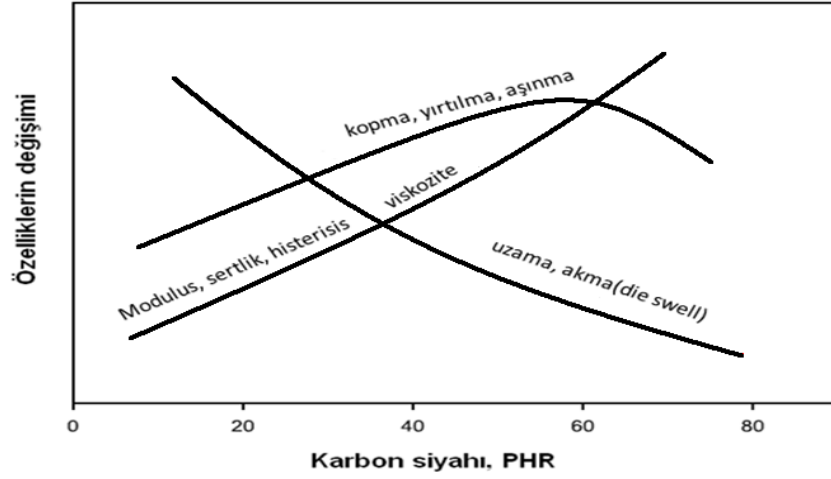
Şekil 1.5. Dolgu maddelerinin tanecik boyutunun lastik hamurunun güçlendirmesi üzerine etkisi

Yüzey alanı, tanecik üzerindeki gözeneklerin derinliğine bağlı olarak değişir. Yüzey alanı, birim ağırlıktaki dolgu maddesinin yüzey alanının toplamı olarak tanımlanır. Yüzey alanı arttıkça hamurun fiziksel ve mekanik özellikleri artar. Ayrıca dolgu maddelerinin vulkanizasyon işlemine etkisi bakımından, ısıtıldıkları zaman meydana gelen ağırlık kaybı, kül miktarı, suda çözünebilen madde miktarı, asidik ve bazik olması ve nem miktarı özellikleri de önemlidir [2, 7].

Kauçuk hamurlarında güçlendirici olarak en çok kullanılan dolgu maddesi karbon siyahıdır. Karbon siyahları kuvvetlendirici dolgu maddesi olarak, İngiltere’de Mote Mathew tarafından 1904 yılında keşfedilmiştir. Bu gelişme sonucu karbon siyahları otomobil lastiği üretimine girerek lastiğin ömrünü uzatmıştır. 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’dir. En çok kullanılan fırın siyahları Tablo 1.2’de verilmiştir[2].

Tablo 1.2. Lastik sanayinde en çok kullanılan fırın siyahlarının özellikleri

ASTM Sınıfı	İsmi	Özelliği	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)
N110	SAF	Üstün Aşınma (Super Abrasion Furnace)	11-19	121-150
N115	SAF	Üstün Aşınma (Super Abrasion Furnace)	11-19	121-150
N220	ISAF	Orta Üstün Aşınma (Intermediate Super Abrasion Furnace)	20-25	100-120
N234	ISAF	Orta Üstün Aşınma (Intermediate Super Abrasion Furnace)	20-25	100-120
N326	HAF	Yüksek Aşınma (High Abrasion Furnace)	26-30	70-99
N330	HAF	Yüksek Aşınma (High Abrasion Furnace)	26-30	70-99
N440	FF	İnce Fırın Siyahı (Fine Furnace)	31-39	50-69
N539	FEF	Hızlı ekstrüzyon Siyahı (Fast Extrusion Furnace)	40-48	40-49
N550	FEF	Hızlı Ekstrüzyon Siyahı (Fast Extrusion Furnace)	40-48	40-49
N650	GPF	Genel amaçlı Siyahlar (General Purpose Furnace)	49-60	33-39
N660	GPF	Genel amaçlı Siyahlar (General Purpose Furnace)	49-60	33-39
N762	SRF	Yarı kuvvetlendirici siyahlar (Semi Reinforcement Furnace)	61-100	21-32
N772	SRF	Yarı kuvvetlendirici siyahlar (Semi Reinforcement Furnace)	61-100	21-32



Şekil 1.6. Lastik hamuru içerisindeki karbon siyahı oranının lastiğin özelliklerine etkisi [5]

Şekil 1.6'dan, lastik hamuru içerisinde artan karbon siyahı oranına karşılık vulkanize olmuş kauçuk hamurunun (vulkanizat) kopma dayanımı, yırtılma dayanımı, aşınma direnci, özdayanımı (modulus), sertliği, ısı üretimi ve viskozite özellikleri artarken, uzama ve akma özelliklerinin azalma eğiliminde olduğu görülmektedir [5].

1.2.3. Pişirici sistem bileşenleri

1.2.3.1. Aktifleyiciler

Kükürt vulkanizasyonunun makul sürelerde gerçekleştirilebilmesi için “hızlandırıcı (akseleratör)” adı verilen kimyasallara gereksinim vardır. Vulkanizasyonu hızlandıran ve çoğu zaman fiziksel özelliklere önemli ölçüde etki eden bu maddeler, işlevlerini tam olarak yerine getirebilmesi için ilave katkılara gereksinim duyarlar. Hızlandırıcı aktivasyonunu sağlayan bu maddelere aktifleyici denir. Bu maddelerin başında ise, metal oksitleri ve yağ asitleri gelmektedir. En çok kullanılan aktifleyiciler çinko oksit ve stearik asit çiftidir [2, 5].

1.2.3.2. Hızlandırıcılar

Lastik hamurunda vulkanizasyon hızını artırarak ürünün özelliklerine olumlu yönde etki yapan kimyasallar olarak tanımlanır. Farklı kimyasal yapılarda olduklarında, vulkanizasyon sırasındaki etkileri de farklıdır.

Hızlandırıcıların temel etkileri;

- Kükürt ile kullanıldıkları zaman çapraz bağlanma tepkimesini hızlandırır. Böylece daha ekonomik pişim zamanları elde edilir. Ürünün yaşlanmaya karşı direnci artar.
- İki veya daha fazla hızlandırıcı bir arada kullanıldıkları zaman birbirlerini destekleyebilirler. Farklı hızlandırıcı birleşimleri (kombinasyon) ile kullanım oranları ayarlanarak vulkanizasyon başlangıcı ve devamı ile ilgili çok iyi özellikler elde edilebilir.
- Hızlandırıcı etkisi ile düşük kükürt kullanılarak gerçekleştirilen vulkanizasyon işlemlerinde ürünün ısıl dayanımı, dinamik özellikleri ve yaşlanma özelliklerinde iyileşme sağlanmaktadır.

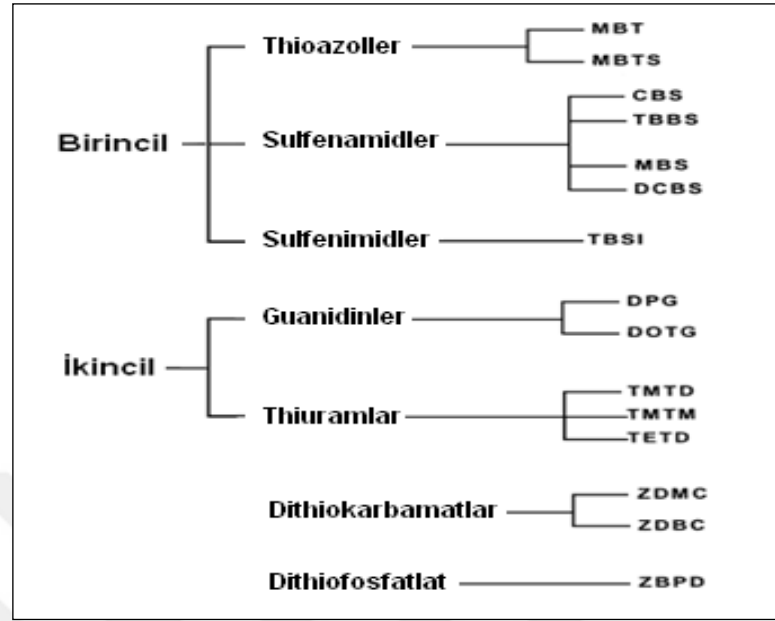
Kauçuk hamurlarında kullanılan hızlandırıcılar kimyasal olarak ve fonksiyonel olarak sınıflandırılmaktadır. Kimyasal olarak sınıflandırma Tablo 1.3'te gösterilmiştir.

Tablo 1.3. Kauçuk hamurlarında kullanılan hızlandırıcıların sınıflandırılması [5]

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

Fonksiyonel olarak sınıflandırmada hızlandırıcılar birincil hızlandırıcılar ve ikincil hızlandırıcılar olarak ayrılmaktadır (Tablo 1.4). Birincil hızlandırıcılar genellikle ön pişmeyi geciktirmede (scorch delay), orta veya hızlı pişme sağlanması ve özdayanım değerlerini iyileştirmede kullanılır. İkincil hızlandırıcılar çok hızlı olduklarından pişme hızları yüksektir ve ön pişmeye neden olurlar.

Tablo 1.4. Hızlandırıcıların fonksiyonlarına göre sınıflandırılması [5]



1.2.3.3. Geciktiriciler

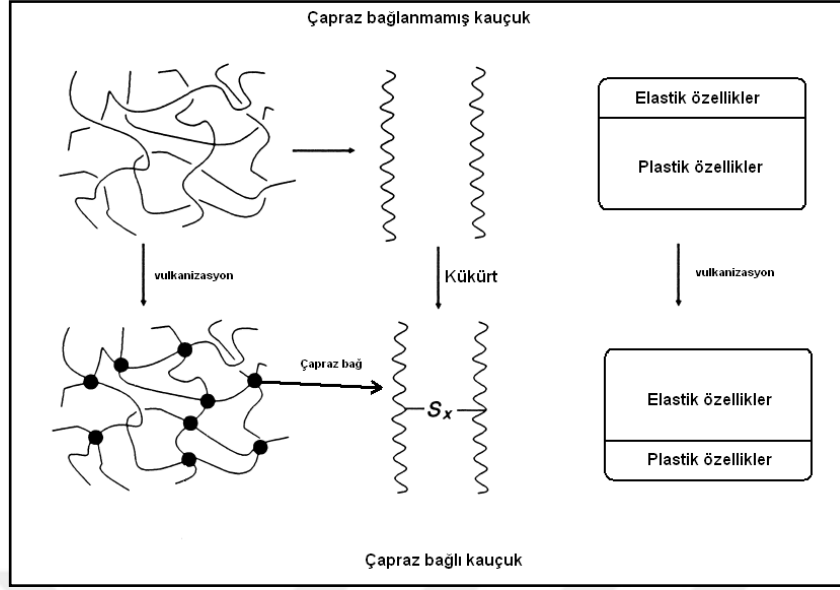
Kükürtle yapılan vulkanizasyonu geciktiren, ön pişme güvenliği (scorch safety) sağlayan kimyasallardır. En bilineni N-cyclohexylthiophthalimide (PVI)'dir. Çok az miktarda PVI (0,1-0,5 phr) eklenmesi halinde bile işleme güvenliğini yeteri kadar arttırmaktadır [2, 8].

1.2.3.4. Pişiriciler

Kauçuk hamurunun vulkanizasyonu ve elastik özelliklerinin kazanılmasını sağlayan temel hammaddelerdir. Kükürt ve peroksitler bu grubun en bilinen örnekleridir [8].

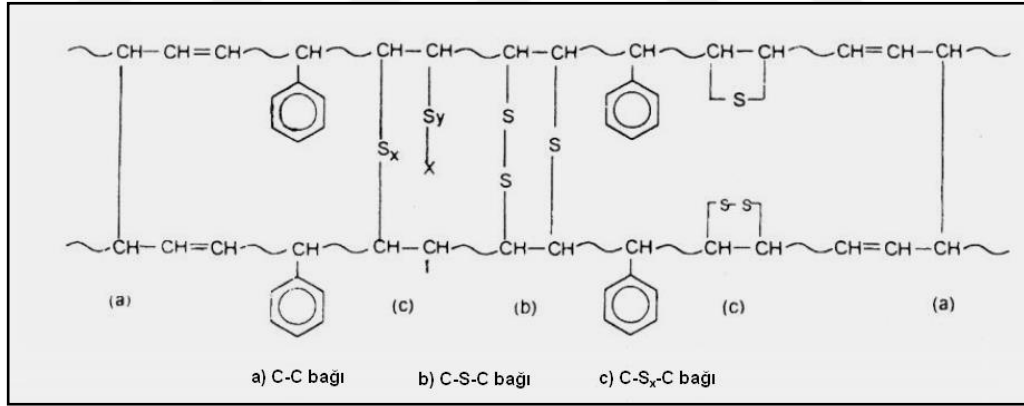
1.3.Vulkanizasyon Yöntemleri ve Mekanizmaları

Vulkanizasyon, kauçuğun kimyasal yapı değişikliğine uğrayarak, kauçuk molekülleri arasında çaprazbağların oluşması işlemidir. Vulkanizasyon öncesi yüksek plastik özellikler, vulkanizasyon sonrası yerini yüksek elastik özelliklere bırakır. Şekil 1.7'de vulkanizasyonun etkileri şematik olarak görülmektedir.



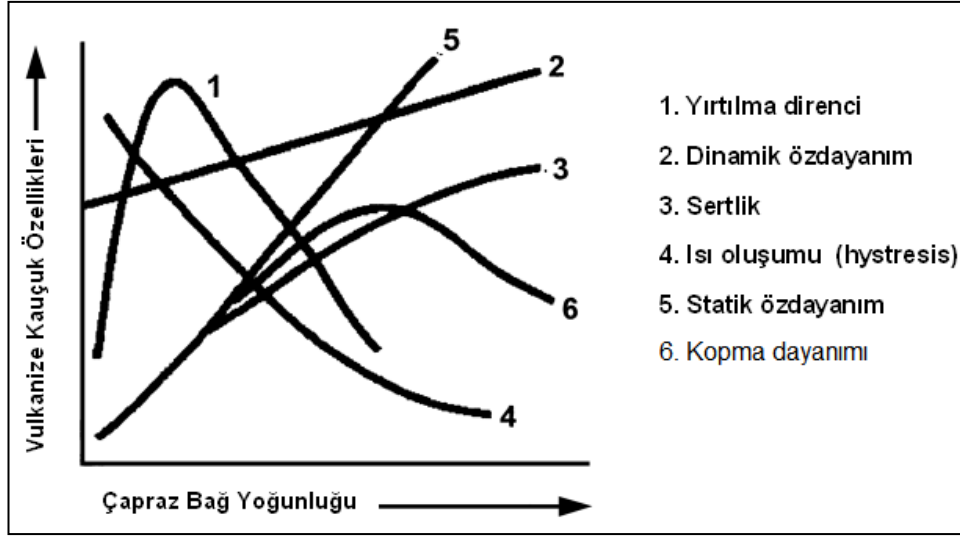
Şekil 1.7. Vulkanizasyonun etkileri

Oluşan çaprazbağlar, sadece bir kükürt atomundan oluşabileceği gibi, bir grup kükürt atomunun bir araya gelmesiyle ya da sadece karbon atomları arasında da olabilir. Çeşitli çapraz bağlanma türleri Şekil 1.8’de verilmiştir.



Şekil 1.8. Çeşitli çapraz bağlanma türleri

Çaprazbağ yoğunluğunun vulkanizat özelliklerine genel etkileri Şekil 1.9’da gösterilmiştir. Çaprazbağ yoğunluğu arttıkça vulkanizatın kopma dayanımı, dinamik özdayanımı, yırtılma dayanımı ve sertlik gibi elastik yapı kaynaklı özellikleri artarken, ısı oluşumu gibi viskoz yapı kaynaklı özellikleri azalır. Çaprazbağ yoğunluğu daha çok artarsa kauçuk kırılgan özellik gösterir. Yırtılma ve kopma dayanımı özellikleri çaprazbağ yoğunluğu arttıkça belli bir seviyeye kadar artma eğilimi gösterirken, bu seviyeden sonra ilgili özelliklerde azalma gözlenmektedir.



Şekil 1.9. Vulkanizasyonun kauçuğun fiziksel ve mekanik özelliklerine etkileri.

Şekil 1.9'daki vulkanizat özellikleri sadece çaprazbağ yoğunluğuna bağlı değildir. Bu özellikler çaprazbağ tipi, kullanılan polimer çeşidi ve kullanılan dolgu miktarı gibi değişkenlerden de etkilenmektedir[5].

Kauçuklarda kullanılan başlıca vulkanizasyon yöntemleri aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

1.3.1. Kükürt vulkanizasyonu

Kükürt vulkanizasyonunda kauçuk molekülleri arasında kükürt yardımı ile çaprazbağlar meydana gelir. Kükürt vulkanizasyonu geleneksel (CV), etkin (EV) ve yarı etkin (semi-EV) vulkanizasyon sistemleri olarak üç gruba ayrılabilir [9].

Geleneksel vulkanizasyon sisteminde reçetelerde genellikle kükürdün hızlandırıcıya oranı yüksektir. Bu sistemde çaprazbağları oluşturan zincir kükürt miktarı bakımından zengindir. Bir çaprazbağı oluşturan kükürt sayısı 3 veya daha fazla kükürt atomundan oluşabilir ($C-S_x-C$, $x>2$) [9].

Kükürdün hızlandırıcıya oranı düşük olan reçetelerde vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağlardaki kükürt atomu sayısı daha azdır. Etkin ve yarı etkin vulkanizasyon sistemlerinde bu duruma rastlanır. Etkin vulkanizasyon sisteminde, düşük miktarda kükürt veya kükürt vericiler yardımıyla oluşan çaprazbağlar bir veya iki kükürt atomundan oluşur ($C-S-C$ ya da $C-S-S-C$). Kükürt vericilere tetrametilthiuram

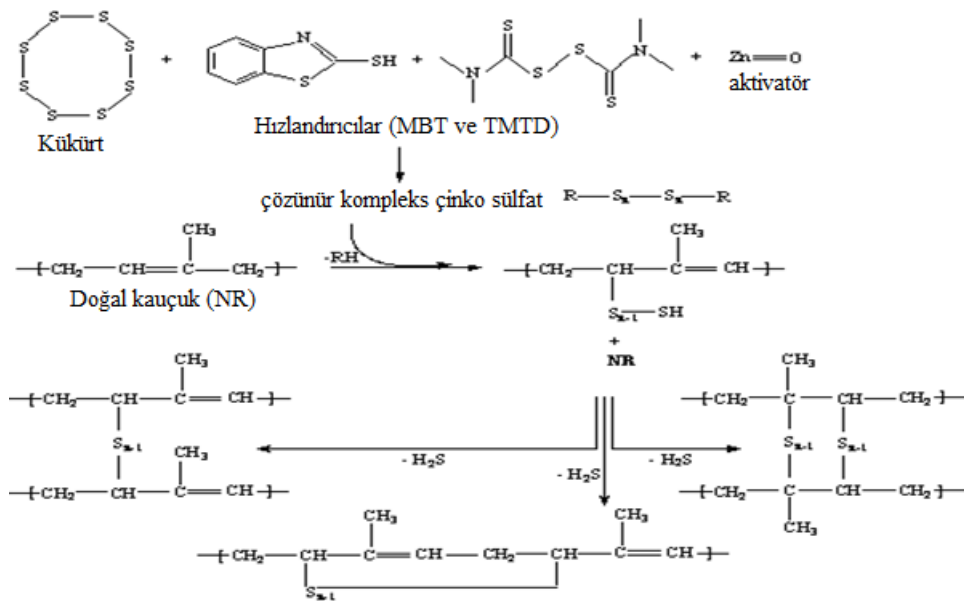
disülfid (TMTD) ve dithiomorfolin (DTDM) örnek verilebilir. Yarı etkin vulkanizasyon sisteminde ise oluşan çaprazbağlar ağırlıklı olarak iki kükürt atomundan oluşmaktadır (C-S-S-C) [10]

Çaprazbağları oluşturan kükürt sayısı arttıkça bağ enerjileri düşmektedir. Ayrıca sadece karbon atomları arasında oluşan bağ enerjisi kükürtle oluşan bağ enerjilerinden daha fazladır. Çeşitli çaprazbağ enerjileri Tablo 1.5’te verilmiştir[9].

Tablo 1.5. Çaprazbağ enerjileri

Bağ tipi	Bağ enerjisi (kcal/mol)
-C-S _X -C	<64
-C-S-S-C	64
-C-S-C	68
-C-C	84

Kükürt vulkanizasyonunda çaprazbağlardaki kükürt atomu sayısı arttıkça çaprazbağ uzunluğu da artar. Böylece bağlar daha esnek olur. Geleneksel vulkanizasyon sistemi esneme ve yorulma dayanımı özellikleri bakımından etkin ve yarı etkin vulkanizasyona sistemine göre daha iyidir. Kükürt atomları arasındaki bağ, kükürt ve 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 [9].

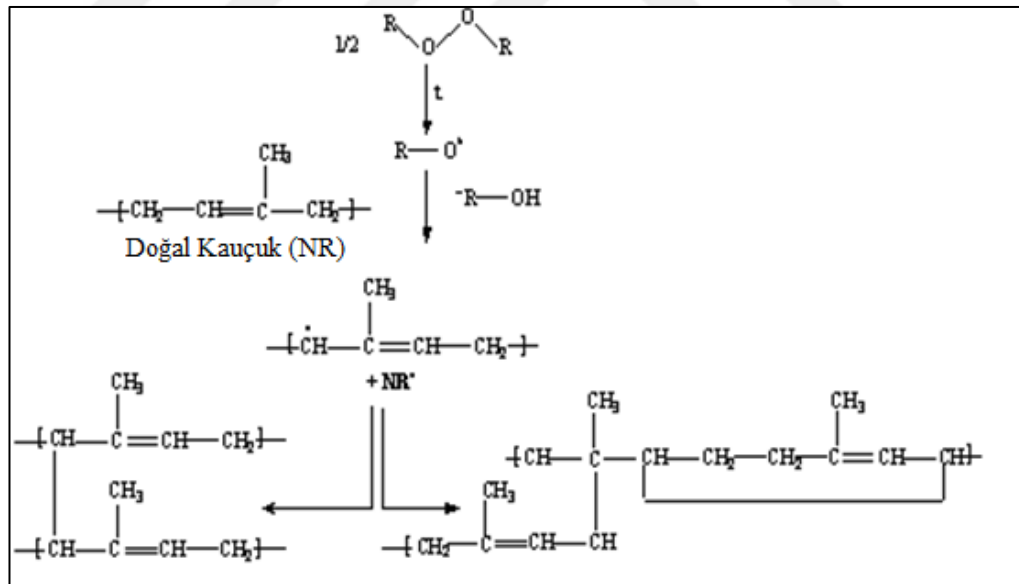


Şekil 1.10. Konvansiyonel kükürt vulkanizasyonu mekanizması [9]

Konvansiyonel kükürt vulkanizasyonu mekanizması Şekil 1.10'da gösterilmiştir. Hızlandırıcı olarak MBT (2-merkaptobenzothiazole) kullanılmıştır. Hızlandırıcının kükürt ile tepkimeye girmesi sonucu polisülfidler oluşur. Yapısı Ac-S-Ac (Ac: hızlandırıcılardan elde edilen organik radikal, S: kükürt) şeklindedir. Polisüfitler kauçuk zinciri ile etkileşerek polimerik polisüfitleri oluşturur. Bu yapılar tepkime sonunda ya doğrudan ya da ara kademede kauçuk ile birleşerek, kauçuk-S_x-kauçuk çaprazbağ yapısını oluştururlar [9].

1.3.2. Peroksit vulkanizasyonu

Vulkanizasyon genellikle kükürt kullanılarak yapılmaktadır. Fakat doymuş hidrokarbon polimerler için kükürtsüz vulkanizasyona gereksinim duyulmaktadır. Kükürtsüz vulkanizasyon organik peroksitler, reçineler, metal oksitler ve üretanlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Organik peroksitlere benzoil peroksit ve dikumil peroksit örnek olarak verilebilir. Peroksit vulkanizasyon mekanizması Şekil 1.11'de verilmiştir [9].



Şekil 1.11. Peroksit vulkanizasyonu mekanizması [11]

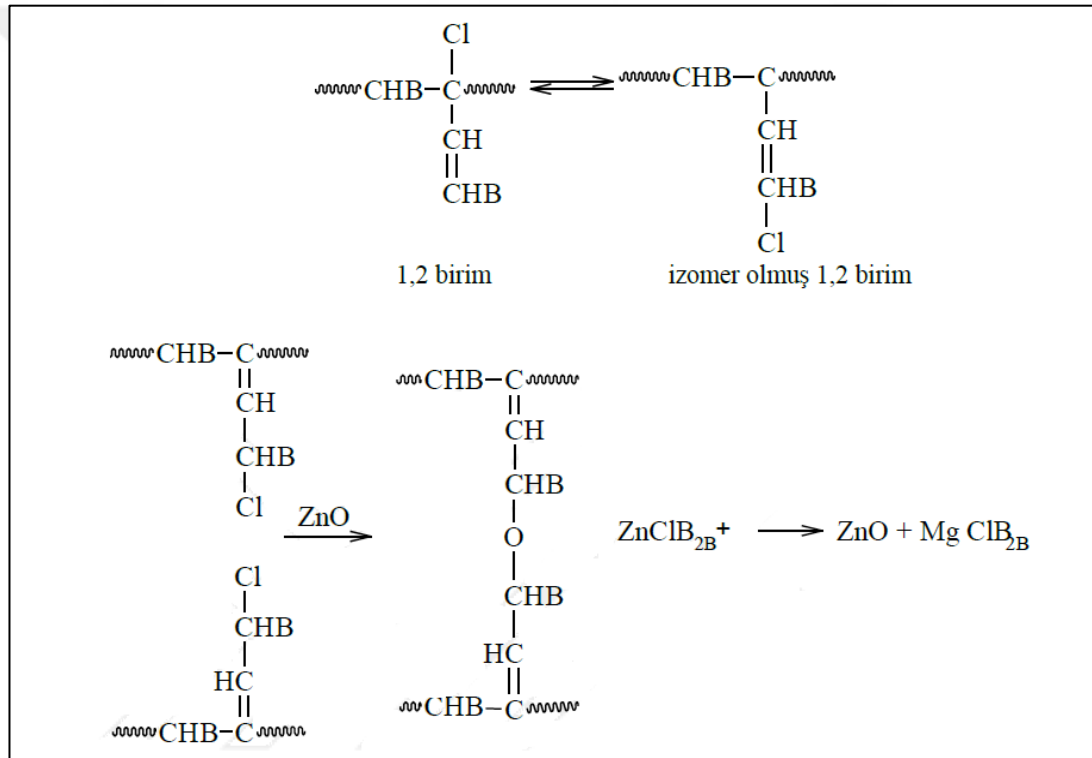
Şekil 1.11'de görüldüğü gibi, ilk olarak organik peroksit ısı etkisiyle aktif radikal haline gelir. Bu aktif radikaller kauçuk zincirinde bulunan hidrojenleri kopararak, kauçuk zinciri üzerinde serbest radikal uçlarının oluşmasına neden olur. Bu serbest uçlar birleşerek çaprazbağları oluştururlar. Peroksit seçimi yapılırken, peroksitin

aktivitesi, kararlılığı, planlanan pişim sıcaklığı ve işleme özelliklerine etkisine dikkat edilmelidir [9].

Reçine vulkanizasyonunda, reçine kullanılarak kauçuğun çaprazbağ yapması sağlanır. Fenolik reçine bütül kauçuğun vulkanizasyonunda önemli rol oynar. Bu sistem pişirme torbası (bladder) üretiminde yaygın olarak kullanılır [9].

1.3.3. Metal oksitler ile vulkanizasyon

Metal oksitler, kloropren kauçuk ve klorosülfonlanmış polietilenin vulkanizasyonunda aktif olarak kullanılmaktadır [10].



Şekil 1.12. Çinko oksit ve magnezyum oksit ile kloropren kauçuk çapraz bağlanma mekanizması [12]

Şekil 1.12’de kloropren kauçuk, çinko oksit ve magnezyum oksit gibi metal oksitler ile çapraz bağlanmaktadır. Kloropren vulkanizasyonunda doymamış bağın bulunduğu komşu klor atomu, kükürt ile etkileşmektedir. Çapraz bağlanma, polimer molekülündeki allilik klor atomu (aktif klor) üzerinden yürümektedir. ZnO tek başına ön pişmeye çok yatkın olduğu için ve MgO ise tek başına etkin olmadığı için, genellikle ZnO ve MgO birlikte kullanılmaktadır. MgO ön pişme süresini

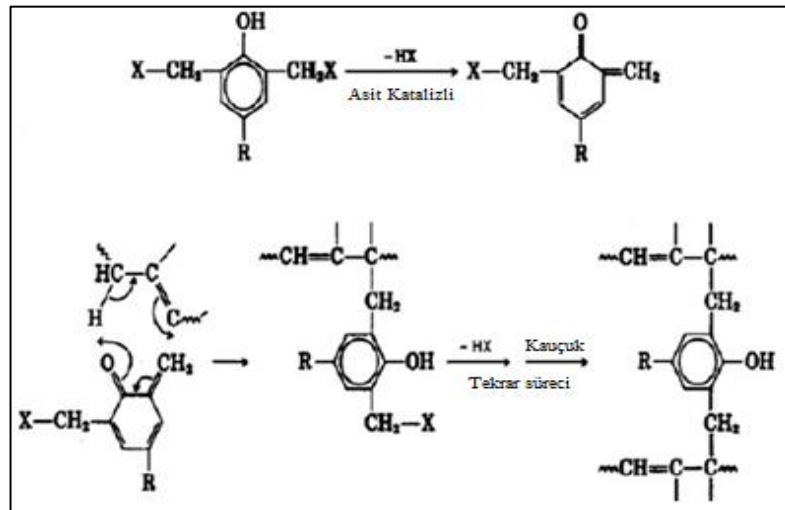
geciktirmek için ve aynı zamanda klor atomu tutucu olarak da kullanılmaktadır. Kloropren kauçuk dışında, bütadien (BR) ve stiren-bütadien (SBR) kauçuklarında da çinko oksit ile polimer zinciri yapılarındaki karboksil grupları reaksiyona girmekte ve böylelikle metal oksitler ile vulkanizasyon reaksiyonu gerçekleşmektedir [10].

1.3.4. Çift fonksiyonlu katkı maddeleri

Belirli çift fonksiyonlu (bifunctional) katkı maddeleri kauçuk zincirini aktive ederek çaprazbağ oluşturmaktadır. Doğal kauçuk, bütül kauçuk ve bütadien kauçuklarında fenolik reçineler (Şekil 1.13) ve maleimid, bütül kauçukta kuinon dioksim (Şekil 1.14), bu tür vulkanizasyon reaksiyonlarına girmektedir.

1.3.4.1. Fenolik reçineler ile vulkanizasyon

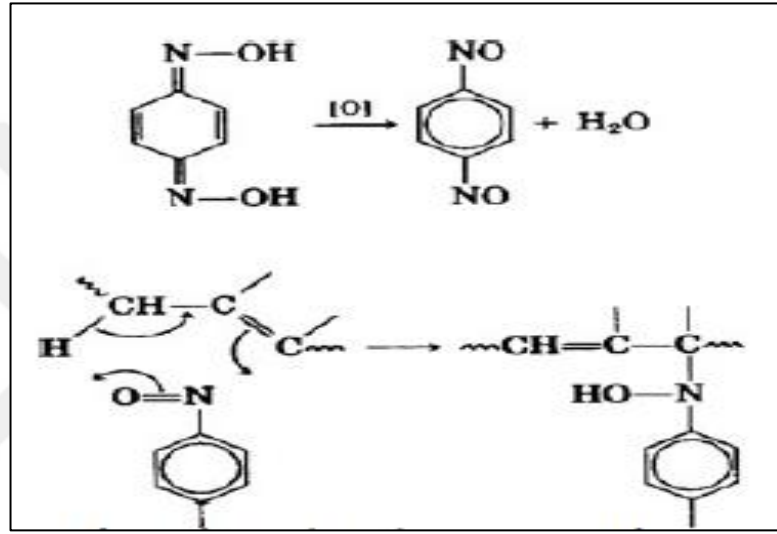
Doğal kauçuk, SBR ve BR gibi dien tipi kauçuklar fenolik reçineler ile vulkanize olabilmektedir. Fenolik reçine üzerindeki $-CH_2-X$ grubunda X yerine $-OH$ ya da halojen atomu gelebilmektedir. Fenolik reçine ile çapraz bağlanma, kauçuk zinciri üzerinde allilik hidrojen atomu üzerinden başlar. Çapraz bağlanmanın başlaması ile birlikte fenolik reçine üzerinde bulunan $-HX$ grubu ayrılır ve bu sırada iki kauçuk zinciri arasında çaprazbağ oluşur. Fenolik reçine ile kauçuk arasında gerçekleşen vulkanizasyon reaksiyonunun adımları özetle Şekil 1.13’de verilmiştir.



Şekil 1.13. Fenolik reçine ile vulkanizasyon mekanizması [10]

1.3.4.2. Kinon dioksim ile vulkanizasyon

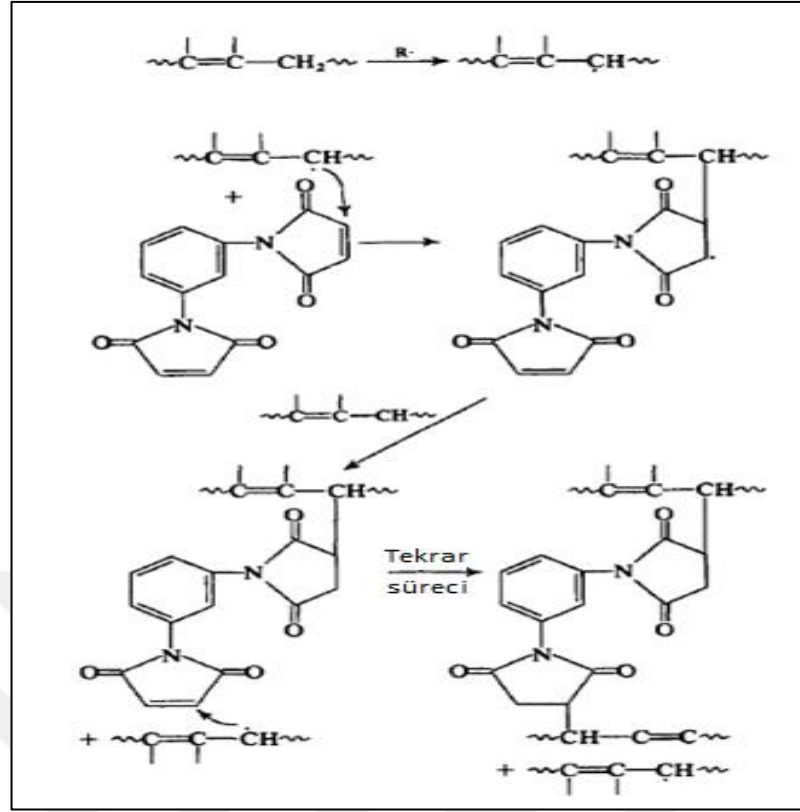
Yüksek dien içerikli kauçuklar dinitrobenzenenin oksidasyonu ile elde edilen kinondioksim ile de vulkanize edilebilir. Kauçuk üzerinde bulunan alilik hidrojenin aktifleşmesi ile benzokinondioksim üzerindeki O=N- grubunda bulunan çift bağ açılarak N ve C atomları arasında çaprazbağ oluşmasını sağlar. Benzokinondioksim ile kauçuk arasındaki vulkanizasyon mekanizması Şekil 1.14'teki gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 1.14. Benzokinondioksim ile vulkanizasyon mekanizması [10]

1.3.4.3. Maleimid ile vulkanizasyon

Kauçuklarda vulkanizasyon ajanı olarak m-fenilenbismaleimid de kullanılmaktadır. Katalitik radikal kaynağı ve başlatıcı olarak genellikle dikumil peroksit ya da m-fenilenbismaleimid kullanılmaktadır. Maleimid ile kauçuk arasındaki vulkanizasyon mekanizması Şekil 1.15'teki gibidir. Kauçuk üzerindeki alilik hidrojenin ayrılmasıyla oluşan serbest uçlar maleimid üzerinde bulunan çift bağlar üzerinden birleşerek çaprazbağlanma gerçekleşmektedir. Maleimidler, yeteri kadar yüksek sıcaklıklara ulaşıldığında serbest uç olmaksızın da çaprazbağ oluşturabilmektedirler.



Şekil 1.15. Maleimid ile vulkanizasyon mekanizması [10]

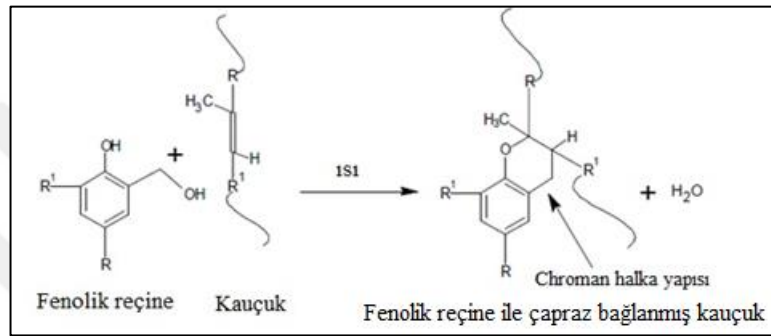
1.4. Kauçuk Hamurlarında Kullanılan Reçineler

Kauçuk hamurlarında kullanılan reçineler fonksiyonlarına göre üç ana grup altında incelenmektedir:

- Proses kolaylaştırıcı reçineler
- Yapışkanlık arttırıcı ve güçlendirici reçineler
- Pişirici reçineler

Reçineler ayrıca kimyasal yapısı bakımından hidrokarbon reçineler, petrol kökenli reçineler ve fenolik reçineler olarak da sınıflandırılmaktadır. Hidrokarbon reçineler kauçuklara göre yüksek camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğundan dolayı process sıcaklığında eriyik hale bulunarak, hamurun işlenmesini ve pişirme esnasındaki akışını iyileştirir. Petrol kökenli reçineler petrolün işlenmesi sırasında yan ürün olarak üretilmektedir. Hidrokarbon reçineler gibi birçok çeşidi vardır. İzopren oligomerleri içeren alifatik reçineler yapışkanlık arttırıcı olarak kullanılırken, disiklopentadien içeren aromatik reçineler daha çok güçlendirici olarak kullanılmaktadır.

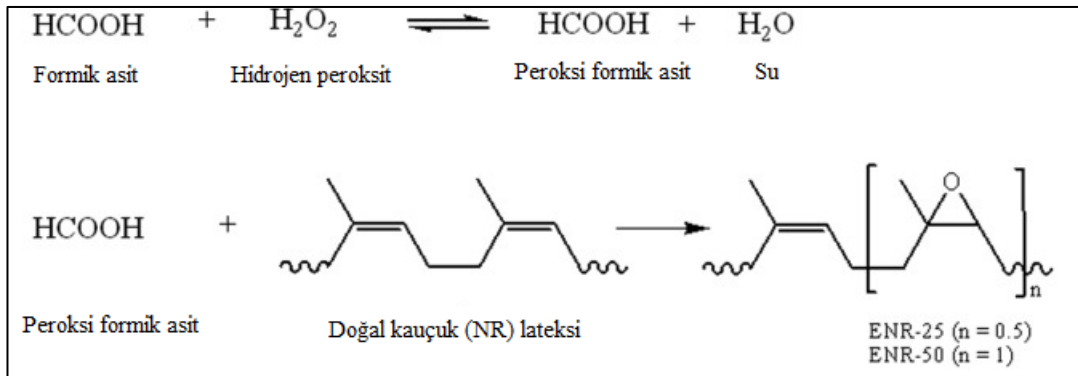
Fenolik reçineler reaktif ve reaktif olmayanlar olarak iki gruba ayrılır. Reaktif olmayan reçineler para-alkil grupları C4 ile C9 arasında değişen alkil-fenolformaldehid oligomerlerinden oluşur. Bu reçineler genellikle yapışkanlık artırıcı olarak kullanılmaktadır. Reaktif reçineler ise metil grupları içerir ve pişirici reçinelerdir. Metil grupları hegzametilentatramin donörleri ile birleşerek çapraz bağ oluştururlar. Böylelikle hamur mukavemetinin artmasına yardımcı olurlar. Fenolik reçine ile doğal kauçuğun çapraz bağlanma mekanizması Şekil 1.16’da verilmiştir [10].



Şekil 1.16. Doğal kauçuğun fenolik reçine ile çapraz bağlanma mekanizması [13]

1.5. Epokside Doğal Kauçuk

Epokside doğal kauçuk (ENR) ilk kez, Kumpulan Guthrie Berhad (Sime Darby Berhad) adındaki Malezya firması tarafından, Malezya Kauçuk Üreticileri Birliği, Tun Abdul Razak Laboratuvarı (United Kingdom) ve Malezya Kauçuk Araştırma Enstitüsü ortak girişimi ile 1980 sonlarına doğru ticari olarak piyasaya sürülmüştür. ENR, doğal kauçuğun asetik asit veya formik peroksi asit ile kontrollü kimyasal modifikasyonu yoluyla elde edilmektedir (Şekil 1.16) [14].



Şekil 1.16. Peroksi formik asit ile yerinde (in-situ) ENR sentez reaksiyonu [14]

Epoksidasyon prosesi esnasında epoksi yapısı oluşturan NR molekül sayısı epoksidasyon seviyesini belirtmekte ve ticari olarak molce %10, %25 ve %50 epoksi içerikli sırasıyla ENR-10, ENR-25 ve ENR-50 üretilebilmektedir. Ticari olarak yaygın kullanılan epoksidede doğal kauçukların genel özellikleri Tablo1.6’da verilmiştir.

Tablo 1.6. Epoksidede doğal kauçuk özellikleri

Özellik	ENR 25 (Epoxyprene 25)	ENR 50 (Epoxyprene 50)
Epoksi oranı (%)	25 ± 2	50 ± 2
Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	-47	-24
Yoğunluk (gr/cm ³)	0,97	1,02
Çözünürlük parametresi (jm ⁻³) ^{0.5}	17,4	18,2
Lovibond rengi	4,5	3,5
Mooney viskozitesi ML (1+4)@ 100°C	80-100	80-100
Protein oranı (amg/g kauçuk)	0,0008	0,0008

Epoksi miktarındaki artış ile yoğunluk, çözünürlük parametresi ve camsı geçiş sıcaklığı da artmaktadır. Doğal kauçukta, epoksi miktarındaki molce %1’lik artış, camsı geçiş sıcaklığında yaklaşık 1°C’lik bir artışa neden olmaktadır. Bu artış aynı zamanda refraktif indisi ve kristaliniteyi de düşürmektedir. ENR, epoksi grupların polimer ana zinciri üzerinde olması sayesinde mekanik ve termal özelliklerde önemli bir düşüş meydana gelmeksizin, epoksi gruplarının polimer ana zinciri üzerinde rastgele dizilimde bulunmasından dolayı, yağlara karşı olan direnci ve gaz geçirgenliği doğal kauçuğa göre üstün olan bir hammaddedir. Ayrıca, yine epoksi yapısının varlığı malzemeye iyi ıslak tutuş ve yüksek sönümlenme karakteristiği özelliklerini kazandırmaktadır ve gerilme sırasında kristallenme kabiliyeti ile üstün kopma, yorulma ve darbe dayanımı özelliklerini de beraberinde getirmektedir. ENR, rijitliği sayesinde otomotiv, uzay, termal ve elektrik yalıtım sistemleri uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. ENR/plastik kompozitlerinin temel kullanım alanları ise sünger, kurlenmiş borular, kurlenmiş flaplar, halı altı kaplamaları, bağlantı parçaları, tampon, conta, sızdırmazlık parçaları gibi kapalı

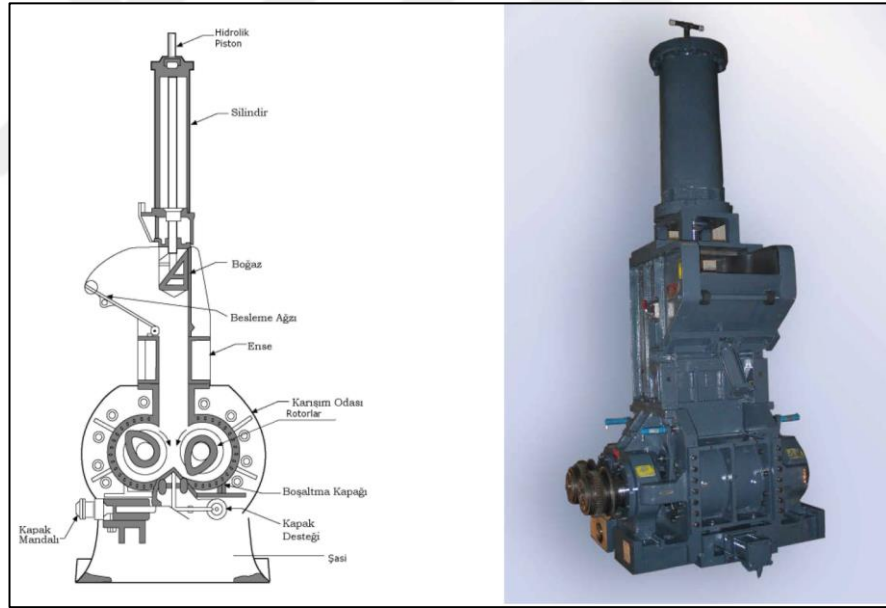
kalıplama uygulamaları, basınca duyarlı yapıştırıcı, yapıştırıcı bant, ambalaj bantları, medikal bantlar ve plaster ürünleridir[14].

1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.6.1. Kauçuk hamurunun hazırlanması

1.6.1.1. Dahili karıştırıcı (Mikser, Banbury)

Dahili karıştırıcılar ilk olarak Frenley H. Banbury tarafından 1916 yılında kauçuk hamurlarının hazırlanması için geliştirilmiştir. Dahili karıştırıcılar büyük miktarlarda üretim yapabilmesi, homojen karışım harman hazırlanması, daha az iş gücü, enerji ve üretim maliyetine sahip olması sebebiyle kauçuk hamuru hazırlamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.17’de dahili karıştırıcının gerçek ve şematik görünümü verilmiştir.



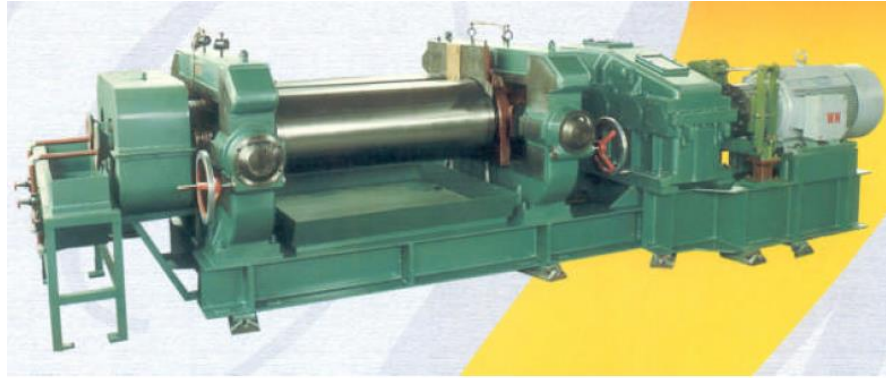
Şekil 1.17. Dahili karıştırıcı – gerçek ve şematik görünüm [15]

Kauçuk karışımında kullanılan kimyasallar ve kauçuklar dahili karıştırıcı dahili karıştırıcının besleme ağzından beslenerek rotorların bulunduğu bölmeye inmeleri sağlanır. Dahili karıştırıcının üst kısmında bulunan boğaz (ram) karışma haznesinde bulunan malzemelere basınç uygulayarak işlemin kolay ve hızlı tamamlanmasına sağlamaktadır. Karıştırma haznesinde bulunan rotorlar birbirine zıt yönde hareket ederek kauçuk ve diğer bileşenlerin ezilerek birbiri içerisinde dağılmasına ve

homojen bir karışım oluşmasını sağlarlar. Karışım sırasında rotorların dönmesiyle ortaya çıkan ısı, rotor içerisinde ve karışım yapılan haznenin çevresinde bulunan soğutma kanallarından geçirilen sıvı ile uzaklaştırılıp, hamur sıcaklığının kontrolü sağlanır ve böylece ön pişme (scorch) önlenir. Karışım boşaltma sıcaklığı kullanılan kauçuk ve diğer bileşenlerin özelliklerine göre değişmektedir. Karışma işlemi tamamlanmış hamur alt kapak açılarak ya kapalı tip ekstrudere ya da çift silindirli açık mil alınır ve prosesin devamında kolay işlenebilecek 8-10 mm kalınlığında levha haline getirilir. Levha haline gelen hamur birbirine yapışmayı önleyecek soğutma havuzuna geçerek kurutma ve soğutma hattında ilerler. Soğutma hattında (Bacth off) fanlar yardımıyla ortam sıcaklığına kadar soğuması sağlanır.

1.6.1.2. Çift silindirli açık mil – Hamur makinası

Günümüzde her ne kadar kapalı karıştırıcılar kullanılıyorsa da dünyada ve ülkemizde iki silindirli hamur makinelerinde xhâlen hamur yapılmaktadır. Büyük boyutlu silindirler ile çalışmak zahmetli olduğu için büyük makineler kapalı dahili karıştırıcılardan çıkan karışımı ezmek, sıcaklığını düşürmek ve incelterek levha haline getirmek için veya stoklanmış karışımları tekrar ezip ısıtırak kalendere veya ekstrudere hazırlamak için kullanılmaktadır. Örnek bir hamur makinası Şekil 1.18’de verilmiştir.



Şekil 1.18. Çift silindirli açık mil [15].

Sert dökümden yapılmış iki silindir paralel olarak yataklar içerisinde birbirine doğru döner. Hareketi sağlayan motorun yüksek devirde çalışması tercih edilir; dişli kutusu ve büyük dişli vasıtası ile gerektiğinde istenen düşük motor devri elde edilerek de

çalışmak mümkündür. Yataklar ayakların arasında, bütün elemanlar ise şasi üzerinde bağlanmıştır.

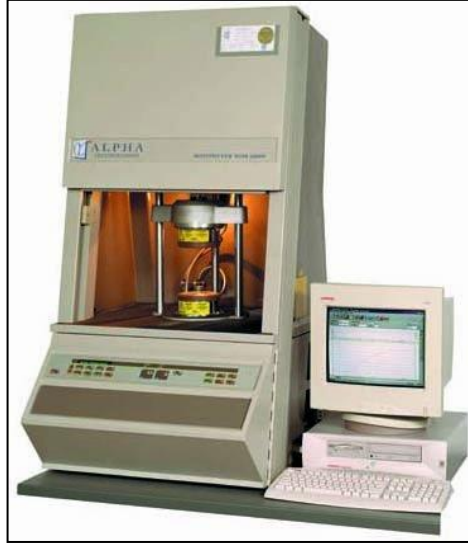
Hamur makinalarında iki silindirin dönüş hızları farklıdır. Bu hız farkı, kafa dişlilerinin sayılarıyla ayarlanır. Silindirlerin dönme hızlarının oranına “friksiyon” adı verilir. Piyasada kullanılan hamur makinalarının friksiyon değeri 1:1,05 ile 1:1,25 arasındadır. Arka silindir daha hızlı dönmektedir. Büyük dişli (volan), arka silindire hareket verir. Kafa dişlilerden hareket alan ön silindir tarafında ayar kolları veya motorları bulunur. Bu aksamlar aracılığıyla silindirlerin mesafesi ayarlanarak karıştırılan ya da şekillendirilen hamur için kalınlık ayarı yapılabilir. Friksiyon oranı yüksek olduğunda oluşan kesme gerilimi de artar ve kauçuğun daha iyi ezilmesi sağlanır. Bu yolla karışım zamanını kısalır. Kauçuk hamurunun silindir üzerindeki görüntüsünden yola çıkılarak hamurun hazır olup olmadığına karar verilir [15].

1.6.2. Kauçuk hamuru karakterizasyonunda kullanılan yöntemler ve ekipmanlar

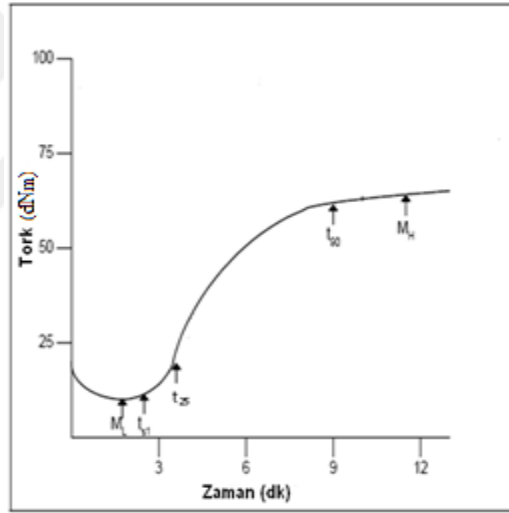
1.6.2.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Hareketli kalıp reometresi (Moving die rheometer, MDR), kauçuk hamurlarının vulkanizasyon sırasındaki akma davranışını ölçen bir cihazdır. Cihazın hareketli kalıbına yerleştirilen hamur örneğine seçilen vulkanizasyon sıcaklığında, izotermal koşullarda ve basınç altında salınım gerilimi uygular. Bu sırada hamurda çapraz bağlanmaya bağlı gerçekleşen tork (dönme momenti) artışını N-m ya da lbf-in türünden zamana karşı kaydederek vulkanizasyon reaksiyonunu karakterize eden reometre eğrisinin elde edilmesini sağlar. Şekil 1.19’da, tez çalışmasında kullanılan Alpha marka MDR 2000 model reometre cihazının fotoğrafı verilmiştir [16].

Reometre eğrisinden elde edilen M_L , M_H , t_{s2} , t_{25} ve t_{90} değerleri, kuçukların reolojik analizinde yaygın olarak kullanılan büyüklüklerdir. Tipik bir reometre eğrisi Şekil 1.20’de gösterilmiştir [17].



Şekil 1.19. Hareketli kalıp reometresi (MDR) [16]



Şekil 1.20. Tipik bir reometre eğrisi [5]

Reometre eğrisinden elde edilen önemli büyüklükler ise aşağıdaki gibidir:

M_L : Testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum tork değeridir. Hamurun viskozitesi ile ilişkilendirilir.

M_H : %100 pişmenin gerçekleştiği andaki tork değeridir. Vulkanizatın fiziksel özellikleri ile ilişkilendirilir.

t_{s2} : Ön pişme (scorch) süresidir. Pişmenin ilk başladığı süre hakkında bilgi verir.

t_{25} : ML – MH noktaları arasındaki tork değerinin %25'ini elde edebilmek için geçen toplam süredir.

t_{90} : ML – MH noktaları arasındaki tork değerinin %90'ını elde edebilmek için geçen toplam süredir. Optimum pişme süresi olarak tanımlanır.

CRI : Pişme hız endeksidir (Cure rate index) ; $CRI=100/(t_{90}-t_{s2})$ eşitliği ile hesaplanır.

CE: Pişme genliğidir (Cure extent). $CE=MH-ML$ eşitliği ile hesaplanır.

1.6.2.2. Yoğunluk ölçümü

Lastik hamurlarının yoğunlukları genellikle Brabender marka yoğunluk ölçme cihazı kullanılarak ölçülür. Bu yöntemde, 50 gramdan az olmayacak şekilde alınan hamur örneği cihazın üzerindeki hassas teraziyle tartıldıktan sonra özel bölmede 7 bar basınçta sıkıştırılır. Sıkıştırma işleminin amacı, hamurun Banbury'de karıştırılması sırasındaki durumunu simüle etmektir. Basınç altındaki hacmi cihaz tarafından ölçülerek hamur yoğunluğu otomatik olarak tayin edilir. Yoğunluk ölçme cihazının resmi Şekil 1.21'te verilmiştir [18].



Şekil 1.21. Yoğunluk ölçme cihazı

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

Lastik hamurunun vulkanizasyonu öncesinde, vulkanizasyonu sırasında ve vulkanizasyon sonrasındaki reolojik ve dinamik özelliklerini ölçmede kullanılır. Klasik reometrelerden farkı frekans ve dönme açısı değiştirilerek ölçüm yapmaya olanak tanınmasıdır. Farklı sıcaklık (40-200°C), frekans (0,033-33,33 Hz) ve gerinim (%1,4-1200 ya da $\pm 0,1^\circ\text{arc}$ - $\pm 90^\circ\text{arc}$) aralıklarında çalışmaktadır. Elde edilen verilere göre kauçukların işlenebilirliği, pişme özellikleri, pişme hızı ve davranışı hakkında önemli bilgiler verir. Buna ek olarak RPA'da sıcaklık, zaman, frekans ve gerinim taraması yapılarak karbon karası dağılımının karakterize edilmesi, ham kauçukların ve hamurların gerilim-gevşeme özellikleri, Mooney viskoziteleri, hammadde kopolimer oranları, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, hamur ve vulkanizatlarda Payne etkisi ve çaprazbağ yoğunluğu ölçümü gibi çok geniş bir yelpazede ölçüm yapılabilmektedir Şekil 1.22'de, deneysel çalışmada kullanılan RPA cihazının fotoğrafı görülmektedir [19].



Şekil 1.22. Kauçuk proses analizörü (RPA)

Kauçuk matrisindeki dolgular ve polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşimler sonucu vulkanizasyon öncesinde de hamur üzerinden ölçülebilen ve fiziksel çaprazbağ olarak adlandırılan etkileşimler mevcuttur. RPA'da, Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre yapılan analizlerle fiziksel çaprazbağların ve vulkanizasyon

sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların ayrı ayrı ölçülebilmesi, böylece, vulkanizasyon stokiyometrisinin daha iyi anlaşılabilmesi mümkündür. Eşitlik (1.1)'de gösterildiği gibi toplam çaprazbağ yoğunluğu X_{toplam} , kimyasal ($X_{kimyasal}$) ve fiziksel ($X_{fiziksel}$) çaprazbağ yoğunluğunun toplamına eşittir [20].

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

Burada $X_{fiziksel}$ hamurda vulkanizasyondan önce zaten mevcut olan ve zincir dolanmalarından kaynaklanan başlangıç çaprazbağ yoğunluğudur. $X_{kimyasal}$ vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların yoğunluğu, X_{toplam} ise görünür çaprazbağ yoğunluğudur. Şişme ölçümleri, statik ve dinamik mekanik testler ile hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu değerleri X_{toplam} ile kıyaslanabilen büyüklüklerdir.

$X_{fiziksel}$ büyüklüğü, hamurun çaprazbağ yoğunluğu gibi düşünülebilir ve bu durumda çaprazbağ yoğunluğu, plato modülü ile ilişkilendirilebilir. Plato modülü, ağyapının topolojik ve sınırlamasal (constraint) etkiler, yani sadece fiziksel dolanmalar gibi etkileri ile ilişkilidir. Plato modülü, bu durumda Eşitlik 1.2 ile hesaplanabilir.

$$G_N^\circ = g_N v_{fiziksel} RT \quad (1.2)$$

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

$$v_{fiziksel} = 2X_{fiziksel} \quad (1.3)$$

olarak ifade edilebilir ve böylece Eşitlik 1.3 değiştirilerek,

$$G_N^\circ = g_N 2X_{fiziksel} RT \quad (1.4)$$

Şeklinde yazılabilir.

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

Görünür çaprazbağ yoğunluğu $X_{toplamlam}$ 'ı bulmak için ise kauçuk elastisitesi teorisinden yola çıkılarak, sıfır frekanstaki eşdeğer depo modülü değerinden faydalanılır. Bu ilişki Eşitlik 1.5'deki gibi ifade edilebilir.

$$G_e^\circ = g_e 2X_{toplamlam} RT \quad (1.5)$$

g_e değeri, fantom (bağlantı noktaları oynak) bir ağyapı için 0,5; afin (uçları tamamen sabitlenmiş) bir ağyapı için (H tipi) 1,0'dir. Böylece,

$$G_e^\circ = G_X + G_N^0 \quad (1.6)$$

olur. Burada G_X vulkanizasyon sırasındaki kimyasal çaprazbağlanmanın modüle katkısıdır; G_N^0 ise fiziksel dolanmaların (topological constraints) modüle katkısıdır. RPA'da G_e° ve G_N^0 sırasıyla 0,5 Hz'de pişmiş örnekten ve 5 Hz'de hamurdan ölçülen kayma depo modülü değerlerine eşittir. Ölçüm, %3,5 gerinimde (strain) ve 100 °C'de 0,5-5 Hz arasında frekans taraması şeklinde yapılır. Test sıcaklığının 100 °C seçilmesinin sebebi, bu sıcaklıkta hamurun test hassasiyeti açısından uygun viskozitede ve henüz pişmeye başlamamış olmasıdır. Teorik olarak ihmal edilebilir gerinim değerlerinde çalışmak daha doğrudur; fakat RPA'da bu frekans aralığı için yüksek sinyal/gürültü oranlarında çalışılabilen en düşük gerinim değeri %3,5 olarak daha önceden belirlenmiştir.

Bu çalışmada $g_e = g_N$ alınmıştır,

Böylece,

$$G_e = G'_{pişmiş}(@0,5 \text{ Hz}) \quad (1.7)$$

$$G_N^0 = G'_{hamur}(@5 \text{ Hz}) \quad (1.8)$$

$$G_e^\circ = g_e 2X_{toplamlam} RT \quad (1.9)$$

$$G_N^0 = g_N 2X_{fiziksel} RT \quad (1.10)$$

$$X_{toplam} = X_{kimyasal} + X_{fiziksel} \quad (1.11)$$

$$X_{kimyasal} = X_{toplam} - X_{fiziksel} \quad (1.12)$$

$$X_{kimyasal} = \frac{G_e}{2g_eRT} - \frac{G_N^\circ}{2g_NRT} \quad (1.13)$$

$$g_e = g_N=1 \quad (1.14)$$

$$X_{kimyasal} = (G_e - G_N^\circ)/2RT \quad (1.15)$$

$$X_{kimyasal} = [G'_{pişmiş}(@0,5 \text{ Hz}) - G'_{hamur}(@5 \text{ Hz})]/2RT \quad (1.16)$$

Eşitlik 1.16 yardımıyla hesaplanan $G'_{pişmiş}(@0,5 \text{ Hz})$ değeri, diğer teknikler ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerine karşı gelen büyüklük olarak alınabilir [21].

1.6.2.4. Vulkanizasyon kinetiği

1988 yılında Isayev ve Deng tarafından geliştirilen n. derece vulkanizasyon kinetik modeli yaklaşımı kullanılarak, vulkanizasyon esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyonlar sonucu toplam reaksiyon hızının vulkanizasyon süresi ve sıcaklığı ile ilişkisi matematiksel bir ifade ile verilmektedir.

İzotermal sistemlerde, ML'den MH'a kadar olan tüm vulkanizasyon bölgesindeki vulkanizasyon eğrisi analiz edilmekte ve vulkanizasyon derecesi (çaprazbağ oranı, α) Eşitlik 1.17 ve 1.18'deki gibi ifade edilmektedir:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-(n+1)} \alpha^n, \quad n \geq 1 \quad (1.17)$$

$$\alpha = \frac{k(t-t_0)^n}{1+k(t-t_0)^n} \quad (1.18)$$

Hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonunu Eşitlik 1.17 ile tanımlanmaktadır ve alışma periyodu (induction period) için uygun bir yaklaşım değildir. t_0 olarak tanımlanan alışma süresi, pişmenin başladığı ana kadar geçen süre olarak tanımlanmaktadır ve bu yaklaşımda bu süreye kadar gerçekleşen değişimler dikkate alınmamaktadır [22-24].

Isayev ve Deng vulkanizasyon kinetik modeline göre, vulkanizasyon esnasında ana reaksiyon hızlandırıcılar kaynaklıdır. Reaksiyon başında maksimum reaksiyon hızının gerçekleştiği öngörülmektedir. Bu kinetik yaklaşıma göre, vulkanizasyon esnasında açığa çıkan ısının allilik hidrojenlerin ve kükürtlü ara türlerin arasındaki reaksiyonlar ile orantılı olduğu düşünülmektedir. Reometre eğrisinden hesaplanan çaprazbağlanma oranı (α) zamana karşı lineer olmayan eğri uydurma yöntemleri ile Eşitlik 1.18'e göre çözümlenmekte, böylelikle kinetik parametreler olan hız sabiti (k, dk^{-1}) ve reaksiyon mertebesi (n) hesaplanmaktadır [25-27].

En az 3, genellikle 5 farklı sıcaklık için bulunan reaksiyon hız sabitlerinden yola çıkılarak Arrhenius eşitliği (Eşitlik 1.19) uyarınca aktivasyon enerjisi ($E_a, J/mol$) hesaplanmaktadır.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (1.19)$$

1.6.3. Vulkanizasyon işlemi

Hazırlanan kauçuk hamurlarının kalıplanması, sabit sıcaklık ve basınç altında vulkanizasyonu için laboratuvar koşullarında en yaygın kullanılan ekipman hidrolik sıcak prestir. Presin alt ve üst plakaları arasına, içerisinde vulkanize edilecek kauçuk hamuru bulunan pişirme kalıpları yerleştirilip, kontrol paneli üzerinde bulunan test zamanı, basıncı ve sıcaklığı girilerek pişirme işlemi gerçekleştirilir. Pişme süresi, kullanılan hamurların reometre test sonuçlarından elde edilen optimum pişme süresi değerlendirilerek belirlenir. Şekil 1.23'de, deneysel çalışmada kullanılan laboratuvar presinin fotoğrafı verilmiştir.



Şekil 1.23. Laboratuvar presi

1.6.4. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri ve ekipmanları

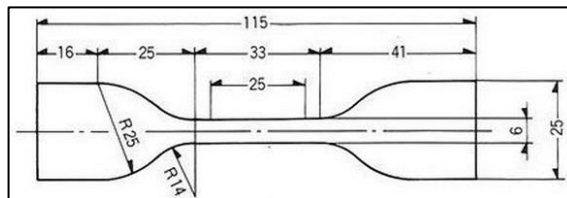
1.6.4.1. Çekme testi

Çekme testi malzemelerin mekanik özelliklerinin ölçüldüğü bir testtir. Test sonucunda malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama değeri, belirli uzamalardaki gerilme modülü değerleri gibi önemli özellikleri belirlenir. Çekme test cihazı genellikle sabit bir alt çene, hareketli üst çene ve ekstansometreden oluşmaktadır. Tipik bir çekme cihazı Şekil 1.24'te verilmiştir.



Şekil 1.24. Tipik bir çekme cihazı

Çekme testi, ASTM D412 standardı uyarınca, yine aynı standartta tanımlanan papyon (dog bone, Die-C) şeklindeki örneğin sabit hızda uygulanan deformasyona karşı gerilim değerlerinin ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilir. Şekil 1.25'da örnek bir çekme testi numunesi verilmiştir.



Şekil 1.25. Çekme testi numunesi

Ölçülen kopma dayanımı (G), kopma anında örneğin ilk kesitindeki birim alana düşen yük miktarı olarak tanımlanmaktadır (Eşitlik 1.20). Genellikle MPa (N/mm²) biriminde raporlanır.

$$G = F_{\max} / A \quad (1.20)$$

Burada;

F_{\max} = Ölçülen maksimum kuvvet (N) ve

A = Başlangıç kesit alanıdır (mm²).

Kopma uzaması (U), örneğin ilk ve koptuğu andaki boy farkının, ilk boyuna yüzde oranı olarak, Eşitlik 1.21'deki gibi tanımlanmaktadır.

$$U = [(L_2 - L_1) / L_1] \times 100 \quad (1.21)$$

Burada;

L_1 : Örneğin ilk boyu (mm) ve

L_2 : Örneğin kopma anındaki uzunluğudur (mm).

Çekme cihazında aynı zamanda vulkanizatların yırtılma direnci de ölçülebilir. Yırtılma direnci (T_a) test numunelerinin yırtılması için gerekli maksimum kuvvetin (F) kalınlığa oranı (d) olarak tanımlanmaktadır. (Eşitlik 1.22). Birimi N/mm'dir. Testler ASTM D624 standardına göre gerçekleştirilir. Standartta farklı tipte yırtılma testi örnekleri tanımlanmıştır. Tez çalışmasında, Die-C kalıbı kullanılarak hazırlanan örnekler test edilmiştir.

$$T_a = F_{\max} / d \quad (1.22)$$

Burada;

T_a = Yırtılma direnci (N/mm)

F_{\max} = Ölçülen maksimum kuvvet (N)

d = Örneğin kalınlığıdır (mm)

1.6.4.2. Sertlik testi

Kauçuk malzemenin sertliği genel anlamda, metal bir çubuk, bilye veya iğnenin batmasına karşı gösterdiği direnci ifade eder. Genelde iki çeşit sertlik ölçme cihazı kullanılır: IRHD (International Rubber Hardness Degree) ve Shore A tipi sertlik ölçer. Kauçuk sertliği ölçen cihazlarda batma ucu bilye değil, küt bir konidir. Özellikleri belli bir yayın sıkışması ile koninin batmasına karşı oluşan direnç ölçülür. Sertlik değerini, cihazın ölçme yüzeyi ile örneğin temasından 3 saniye sonra okumak gerekir. Tipik bir sertlik test cihazı Şekil 1.26’da verilmiştir [28].



Şekil 1.26. Sertlik ölçer (Shore A tipi) [29]

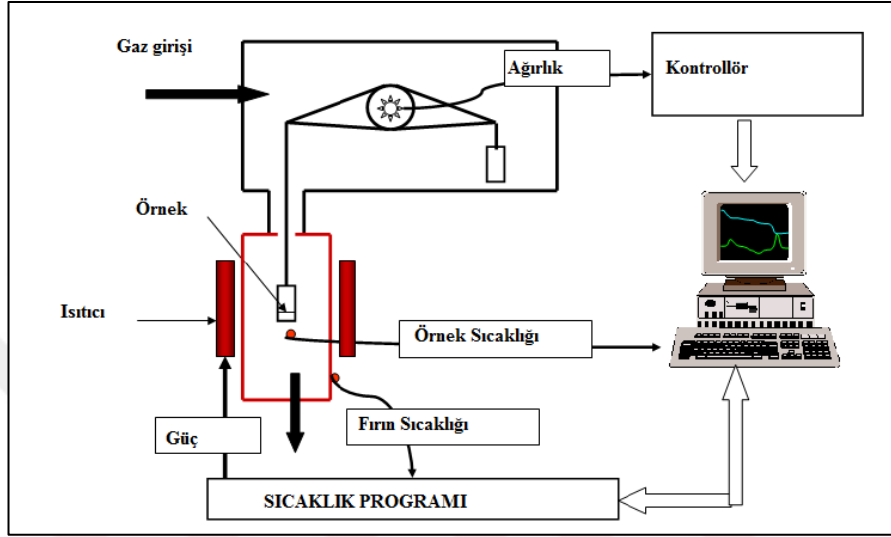
1.6.4.3. Isıl yaşlandırma

Isıl yaşlandırma kauçuk malzemelerin belirli sıcaklık altında ve belirli süre içinde fiziksel ve mekanik özelliklerindeki değişimleri belirlemek amacıyla yapılır. Isıl yaşlandırmaya tabi tutulmuş örneklerin mekanik ve fiziksel özellikleri tekrar ölçülür, yaşlandırma öncesinde ölçülen değerleri ile kıyaslanarak yaşlanma kayıpları hesaplanır. Yaşlandırma işlemi genellikle sıcaklığı kontrol edilebilen hava sirkülasyonlu bir etüv içerisinde, standartlara göre belirlenen süreler esas alınarak gerçekleştirilir.

1.6.4.4. Termal gravimetrik analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz bir malzemenin kontrollü bir şekilde ısıtılması, bu ısınma süresince meydana gelen ağırlık değişimlerinin sıcaklık ile bağlantılı bir şekilde ölçüldüğü ve değerlendirildiği bir tekniktir. TGA ile örneğin saflığı, bozunma

davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir. Bir termogravimetrik analiz cihazı temel olarak mikrohassasiyette bir terazi, bir fırın, inert ya da bazen reaktif bir atmosfer oluşturmaya yarayan bir atmosfer kontrol ünitesi ve enstrümental kontrol sağlayan bir bilgisayar sisteminden oluşur. Şekil 1.28’de termogravimetrik analiz test cihazının şematik gösterimi verilmiştir [30].



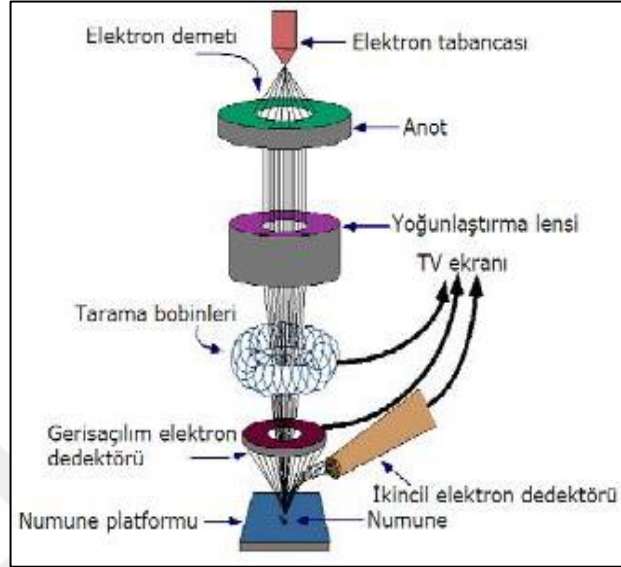
Şekil 1.28. Termogravimetrik analiz test cihazı şematik gösterimi

1.6.4.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), incelenecek örneğin yüzeyinin elektronlar ile taranması yoluyla yüksek çözünürlükte yüzey görüntülerinin elde edildiği bir elektron mikroskobu türüdür. Örneklerin yüzeyindeki çok küçük girinti ve çıkıntıların, ya da gözeneklerin ayrıntılı bir şekilde görüntülenmesini sağlamaktadır [31].

Taramalı elektron mikroskobunun temel bileşenleri Şekil 1.29’da gösterilmiştir. Optik kolon kısmında elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apertürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4} Pa gibi düşük bir basınçta tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda

oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [32, 33].



Şekil 1.29. SEM'in şematik gösterimi

1.6.4.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

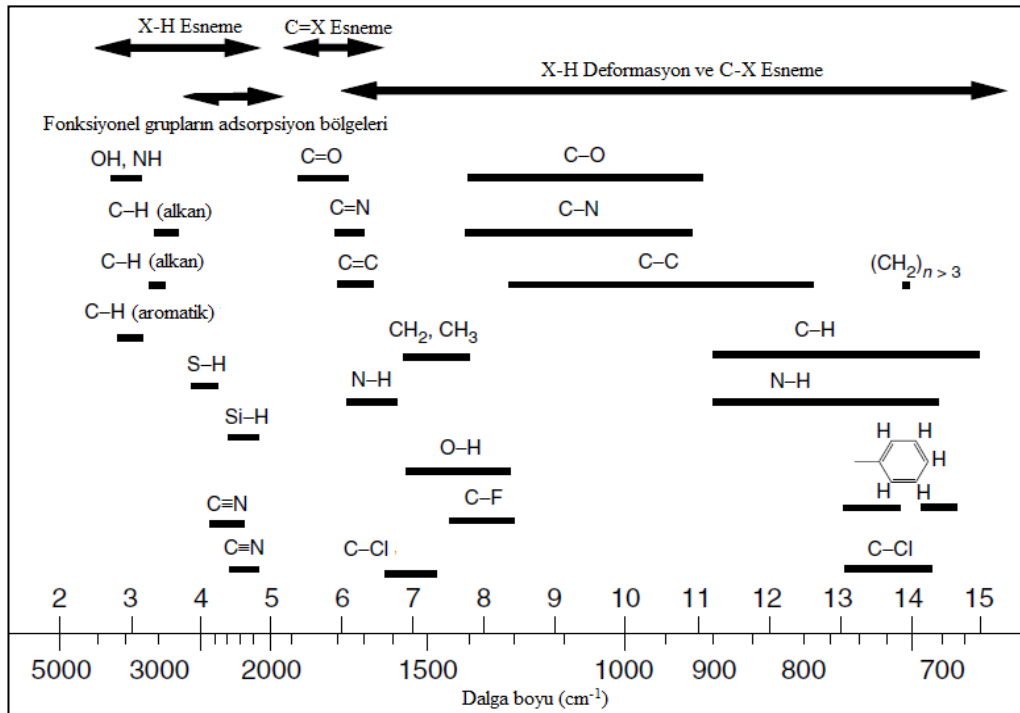
Akademik alanda ve endüstri laboratuvarlarında çok geniş uygulama alanına sahip olan Kızılötesi (IR) Spektroskopisi bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Kızılötesi Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Katı, sıvı veya gazın kızılötesi absorpsiyon veya emilim spektrumu elde etmek için kullanılmaktadır. FTIR-ATR ünitesi ile absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlamaktadır [34].

IR spektrumu, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşimiyle oluşan frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile örneğin parmak izini göstermektedir [35]. Her maddenin kendine has bir spektrumu vardır. FTIR analizinde atomlar titreşim hareketleri yaparken elektriksel alan meydana gelmektedir. Elektriksel alan, atomların titreşim hareketlerini yaparken aralarındaki mesafenin değişmesi ile oluşur. Bu titreşimler sırasında kızılötesi ışınlar madde tarafından absorblanarak maddenin elektriksel yük dağılımını daha asimetric bir hal

alır aynı zamanda dipol momenti artar. Bu sayede her bir fonksiyonel grup farklı bir absorbansa sahip olur [36].

FTIR’da moleküler titreşimler, gerilme (stretching) ve eğilme (bending) olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Gerilme titreşimi, iki atom arasındaki bağ mesafesinin sürekli değişiminden kaynaklanır ve yeni bağların oluşumunu ifade etmektedir. İki bağ arasındaki açının değişimi ile eğilme titreşimi oluşmaktadır. Eğilme titreşimi makaslama (scissoring), düzlem içi sallanma (rocking), düzlem dışı sallanma (wagging) ve burkulma (twisting) olmak üzere dört farklı şekilde gözlemlenmektedir. Bağlar arasındaki açılar molekülün geometrisini etkilediğinden molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimini göstermektedir [37].

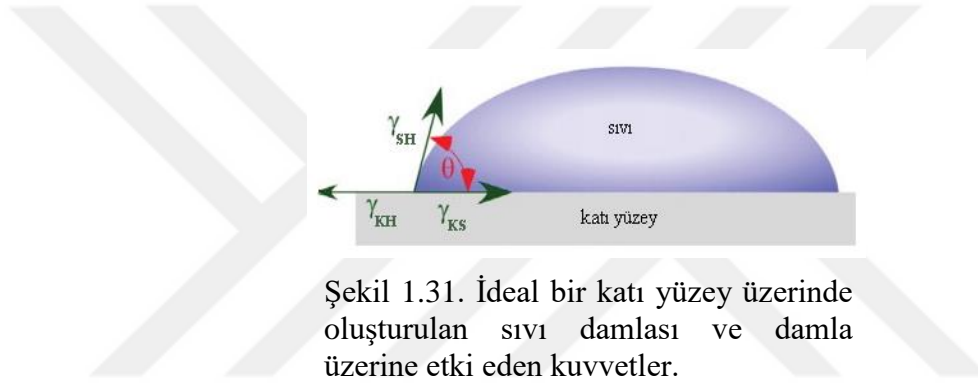
Absorpsiyon tepe noktasının frekansı, titreşim sonucu oluşan enerji boşluğu ile belirlenmektedir. Absorpsiyon tepe noktası yoğunluğu ise dipol momentinin değişimi ve enerji seviyeleri arasındaki geçiş ile ilişkilidir. Bu nedenle numunenin içerdiği fonksiyonel grup farklı spektrum aralıklarında pik değeri göstermektedir (Şekil 1.30). FTIR’da organik ve inorganik bileşiklerin kızılötesi ışını absorpladığı bölge olduğu için $4000-400\text{ cm}^{-1}$ spektrum aralığı yaygın olarak kullanılmaktadır [38].



Şekil 1.30. Bazı fonksiyonel grupların gözlemlendiği dalgaboyu aralıkları [38]

1.6.4.7. Temas açısı ve yüzey enerjisi

Katıların, özellikle de düşük serbest yüzey enerjisine sahip polimerlerin yüzey gerilimleri kütlenin elastik ve viskoz sıkılığından dolayı direkt olarak ölçülemediğinden indirekt metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Katıların yüzey gerilimlerini belirlemede kullanılan tek genel metot bir sıvının katı yüzeyine temas ettirilmesidir. Sıvı damlası katı bir yüzey üzerine yerleştirildiği zaman damla, Şekil 1.31’de görüldüğü gibi katı-sıvı (KS), katı-hava (KH) ve sıvı-hava (SH) ara yüzey gerilimleri olarak tanımlanan üç kuvveti denkleştirerek dengede kalır. Temas açısı θ , sıvı damlası tarafından katı, sıvı ve gazın kesiştiği üçlü faz sınırında oluşturulan açıdır.



Şekil 1.31. İdeal bir katı yüzey üzerinde oluşturulan sıvı damlası ve damla üzerine etki eden kuvvetler.

Temas açısı dengesi ilk kez 1805 yılında Thomas Young tarafından tanımlanmıştır [39]. Young eşitliği ıslanabilirliğin nicel olarak tanımlanmasının temelidir. Üçlü faz kesişim noktasındaki (üçlü faz temas noktası da denir) kuvvetlerin vektörel toplamı Eşitlik 1.23 ile tanımlanmaktadır.

$$\gamma_{KH} = \gamma_{KS} + \gamma_{SH} \cdot \cos\theta \quad (1.23)$$

Burada θ Young temas açısı, γ_{KH} katı-hava, γ_{KS} katı-sıvı, γ_{SH} sıvı-hava ara yüzey gerilimleridir.

Yüzey gerilimi, yüzey alanındaki her birim artış için yüzey alanını arttırmak üzere gerekli olan enerjidir. Young- Dupré eşitliğinin temelini oluşturan Eşitlik 1.24’te ise sıvı ve katı fazın ayrılması için yapılması gereken tersinir adezyon işinin sistemin serbest enerjisine (katı-hava, sıvı-hava ve katı-sıvı) eşit olduğu gösterilmektedir.

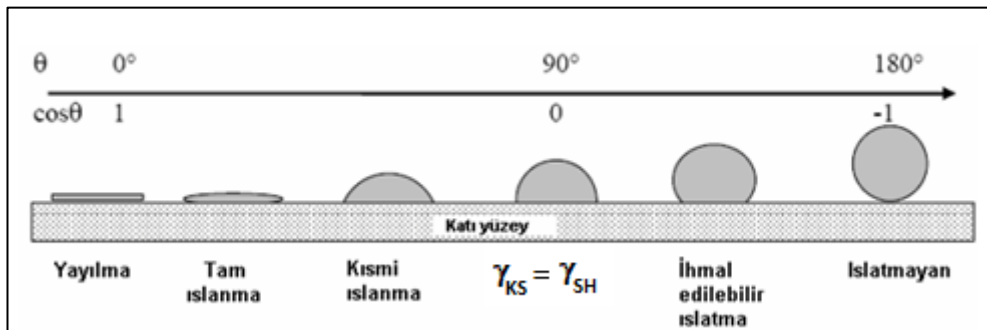
$$W_{KS} = \gamma_{KH} + \gamma_{SH} - \gamma_{KS} \quad (1.24)$$

Eşitlik 1.24, Eşitlik 1.23'de yerine konulursa, Young-Dupre eşitliği olarak adlandırılan Eşitlik 1.25 elde edilir.

$$W_{KS} = \gamma_{SH}(1 + \cos\theta) \quad (1.25)$$

$\gamma_{KH} > \gamma_{KS} + \gamma_{SH}$ olduğu şartlarda yüksek yüzey enerjili bir katının varlığı söz konusudur. Young eşitliğine göre $\cos\theta = 1$ ve $\theta = 0^\circ$ 'dir ve bu katı üzerinde sıvı tamamen yayılır [40, 41].

Katının bir sıvı tarafından ıslatılmasının niceleyici ölçüsü temas açısıdır. Uçucu olmayan, düşük viskoziteli (civa gibi sıvı metaller de dahil olmak üzere) herhangi bir sıvı, temas açısı ölçümünde kullanılabilir. θ 'nın küçük bir değere sahip olması sıvı ile katı arasında çok kuvvetli bir etkileşimin varlığını, hatta sıvının katı üzerinde yayılma eğiliminde olduğunu veya katının yüzeyi iyi ıslattığını göstermektedir. Tam tersi durumda, yani θ büyük bir değere sahip iken ise, sıvı ile katı arasındaki etkileşimler ve sıvının katı yüzeyi ıslatabilme özelliği zayıftır. Eğer $\theta < 90^\circ$ ise sıvı katı yüzeyi ıslatmaktadır (bazen kısmi ıslatma da denir), eğer temas açısı 0 ise sıvı, katı yüzeyini tamamen ıslatmaktadır. (Şekil 1.32). $\theta > 90^\circ$ olduğu durumlarda ise sıvının katı yüzeyini ıslatmama durumu söz konusudur. Eğer katı düşük enerjili bir yüzeye sahip ise, sıvı-sıvı molekülleri arasındaki etkileşimden daha zayıf bir kuvvetle sıvı moleküllerine saldırır. Böylece, katı yüzeye komşu sıvı molekülleri sıvı yüzeyindeki göre daha zayıf bir kuvvet alanı içerisinde yer alır. Katı sınırında bir gerilim meydana gelmektedir ve sıvı molekülleri tek taraflı kuvvet varlığından dolayı bir dereceye kadar birbirlerinden ayrılmış durumdadır.



Şekil 1.32. Katı yüzey üzerinde sıvı damlası.

Sıvı temas açısının 0° ile 90° arasında olduğu durumlarda yüzeyler hidrofilik, 90° ile 150° arasında olduğu durumlarda hidrofobik ve temas açısı 150° 'den büyük ise

süperhidrofobik olarak adlandırılır. Ayrıca temas açısı 5° 'den düşük olan yüzeyler süperhidrofilik ve temas açısı 160° 'den büyük olduğu yüzeyler ise ultrahidrofobik yüzeyler olarak tanımlanabilir.

Temas açısı ölçümleri için optik teleskop (ganyometre) kullanılır. Bu yöntem yakalanmış kabarcık yöntemi (captive bubble method) ve durgun damla yöntemi (sessile drop method) olmak üzere ikiye ayrılır. Bir sıvı veya gazın katı yüzeyi ile arasındaki damlanın veya hava kabarcığının yüzey ile yaptığı açının doğrudan ya da yüzey ile kesit fotoğrafı çekilir. Bilgisayar kontrollü çekilen bu fotoğraflardan yararlanarak açının tanjantı hesaplanarak doğrudan temas açısı ölçülür.

Durgun damla yöntemi katı-sıvı ikili fazdan oluşur. Bu yöntemde katı örneği gonyometre üzerine yerleştirilerek, mikrosiringa ile yüzeye sıvı damlası damlatılır ve oluşan sıvı damlasının temas açısı, bilgisayar kontrollü kameraya kaydedilerek hesaplanır. Bu yöntemin olumsuz yönlerinden biri; tanjant çizgisinin, doğru yerleştirilememesidir ve bu durum özellikle elyaflarla çalışıldığı durumda uygulanan yüzeye yeterince küçük damla damlatılamamasından dolayı yöntemin kullanımını sınırlamaktadır.

Yakalanmış kabarcık yöntemi üçlü faz dengesine (katı/sıvı/gaz veya katı/sıvı/sıvı) dayanır. Bu yöntemde, katı yüzey tamamen sıvı içerisinde kalacak şekilde sisteme yerleştirilir. Su içerisindeki katının alt yüzeyinde hava-sıvı kabarcıkları bir mikrosiringa yardımıyla gönderilir ve kabarcıkların oluşturdukları temas açılarının doğrudan ya da kabarcıkların yüzey ile kesit fotoğrafı çekilerek bu fotoğraftaki kabarcıkların hassas olarak değerlendirilmesiyle saptanır [42].

1.6.4.8. Termodinamik yapışma işi

İki faz arasındaki yapışma serbest enerjisini tanımlamak için, 1985 yılından sonra van Oss, Good ve Chaudhury, Lifshitz teorisine dayanarak daha ileri bir teori geliştirmişlerdir [43, 44]. Katı bir yüzeyin dispersiyon, apolar ve indüksiyon etkileşimlerini de kapsayan Lifshitz-van der Waals etkileşimleri, γ^{LV} , ve tüm elektron alıcı-verici etkileşimler ile H bağına kapsayan asit-baz etkileşimleri, γ^{AB} olmak üzere 2 terimden meydana geldiğini öne sürmüşlerdir. Buna göre yapışma işi aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$-W_a = \Delta G_{SL} = \Delta G_{SL}^{LV} + \Delta G_{SL}^{AB} \quad (1.26)$$

$$\Delta G_{SL}^{LV} = \sqrt{\Delta G_S^{LV} \Delta G_L^{LV}} \quad (1.27)$$

Eşitlik 1.27 dispersiyon etkileşimleri için Fowkes eşitliği ile uyumludur. γ_{SL}^{LV} terimi Eşitlik 1.28'deki gibi yazılabilir.

$$\gamma_{SL}^{LV} = \gamma_S^{LV} + \gamma_L^{LV} - 2\sqrt{\gamma_S^{LV} \gamma_L^{LV}} \quad (1.28)$$

H bağları asit-baz etkileşimlerinin kapsamında yer alır ve birçok sıvının yüzeyi elektron alıcı değil, sadece elektron verici özelliktedir.

γ_{SL}^{AB} terimi Eşitlik 1.29'daki gibi ifade edilebilir:

$$\gamma_{SL}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^+} - \sqrt{\gamma_L^+} \right) \left(\sqrt{\gamma_S^-} - \sqrt{\gamma_L^-} \right) \quad (1.29)$$

Burada, γ_i^+ yüzey geriliminin Lewis asit, γ_i^- Lewis baz parametresidir. LW ara yüzey serbest enerjisi Young Dupre eşitliği birlikte yazılacak olursa;

$$-\Delta G_{SL}^{LV} = \gamma_S^{LV} + \gamma_L^{LV} - \gamma_{SL}^{LV} \quad (1.30)$$

Eşitlik (1.28) ve (1.30) birleştirilirse;

$$-\Delta G_{SL}^{LV} = 2\sqrt{\gamma_S^{LV} \gamma_L^{LV}} \quad (1.31)$$

elde edilir ve bu durumda toplam yapışma ara yüzey serbest enerjisi Eşitlik 1.32'deki gibi ifade edilebilir.

$$-\Delta G_{SL} = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LV} \gamma_L^{LV}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (1.32)$$

Genel temas açısı denklemi ise;

$$\gamma_{LV} (1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^{LV} \gamma_L^{LV}} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+} \right) \quad (1.33)$$

Halini alır. Eşitlik 1.32'nin temas açısı verilerine uygulanabilmesi için referans sıvıların γ_L^{LV} , γ_L^- ve γ_L^+ değerlerine ihtiyaç vardır. Apolar sıvılar için $\gamma_L^{LV} = \gamma_L$ ' dir, problem dipolar veya monopolar sıvılar için ve değerlerinin saptanmasıdır. Van Oss

ve Good [1992] su için keyfi bir ilişki tanımlamıştır. Su için $\gamma^{AB} = 51,0 \text{ mJ/m}^2$ olduğundan $\gamma_W^+ = \gamma_W^-$ olarak kabul etmişler ve $\gamma_W^+ = \gamma_W^- = 25,5 \text{ mJ/m}^2$ olarak hesaplamışlardır.

Referans sıvı yüzey gerilim bileşenlerini bulduktan sonra, polimer yüzeylerin $\gamma_S^{LV}, \gamma_S^+$ ve γ_S^- değerlerini hesaplamak için 2 metot vardır. İlk metotta, Eşitlik 1.33'ün 2 tanesi polar sıvı olmak üzere 3 farklı sıvıya ait veriler kullanılarak çözülür [45].



2.LİTERATÜR TARAMASI

Bu tez çalışmasında yüksek performanslı kuşingam hamurlarının geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla temel olarak ENR esaslı hamur bileşimleri üzerinde çalışılrsa da, bu hamurların iyileştirilmesinde yapışmayı geliştirmek üzere çeşitli reçineler ve pişirici sistem modifikasyonları da değerlendirilmiştir. Bu bağlamda, literatür taraması yapılırken tez çalışmasında faydalanılan tüm yaklaşımlara yönelik kaynaklar taranmış, bu bölümde kaynaklar alt başlıklar halinde özetlenmiştir.

2.1. Kauçuk Hamurlarında Yapışkanlık Arttırıcı Reçineler ile İlgili Yapılan Çalışmalar

1999'te Choi ve arkadaşları farklı resol tipi reçinelerin butil kauçuk vulkanizatları özelliklerine etkisini araştırmışlardır [46]. Üç farklı resol tipi reçine ile hazırladıkları butil kauçuk vulkanizatlarını 90°C'de buharda yaşlandırarak, yaşlanma öncesi ve sonrası çaprazbağ yoğunluğunu ve fiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Vulkanizatların fiziksel özellikleri kullanılan resol reçinesi çeşidine bağlı olup, yaşlanma öncesi ve sonrası özelliklerin değişmesi çapraz bağlanma tipi ve yoğunluğunun değişmesi ile ilişkilendirilmiştir.

2010'da Poh ve Firdaus, kumaraon inden ve petrol bazlı hibrid reçineler kullanarak hazırlanan ENR bazlı basınca duyarlı yapıştırıcıların viskozite, yapışma ve kopma mukavemeti özelliklerini çalışmışlardır [47]. Çalışma sonucunda viskozite ve kopma mukavemetinin, artan petrol bazlı reçine konsantrasyona bağlı olarak azaldığı görülmüştür ENR25 bazlı yapıştırıcı ENR50 bazlı yapıştırıcıya göre daha yüksek viskozite ve yapışma mukavemeti, fakat daha düşük kopma mukavemeti sergilemiştir.

2012 yılında Ram Charan araştırma merkezinin çalışmasına göre, resol tipi pişirici reçineler C-C çaprazbağları oluşturarak hamurların sıcağa, buhara, oksidasyona ve yaşlanmaya karşı dirençlerini arttırmaktadır [48]. Doymamış kauçuklarda bulunan çift bağlar bu tip reçineler ile çaprazbağ yapabilmektedir. Pişirici reçine üzerinde

bulunan aktif gruplar, metilol ve bromo-metil gruplarıdır. Bu grupların çapraz bağlanabilmesi için halojen donörüne ihtiyacı vardır

2015'te Maamori ve arkadaşları nitril kauçuğun mekanik ve fiziksel özelliklerine novalak reçine etkisi üzerinde çalışmışlardır [49]. Çalışmalarında 0-60 phr aralığında çeşitli oranlarda novalak reçine (polar fenol formaldehid reçinesi), 40 phr nitril kauçuk (NBR), karbon karası ve diğer katkıları içeren kauçuk hamurları hazırlamışlardır. Hamurlar üzerinde yapılan testlerin sonuçlarına göre, özellikle 10 ve 20 phr novalak içeren reçetelerde sertlik, elastik özdayanım, kalıcı deformasyon ve yırtılma direncinde artış olurken kopma mukavemeti, kopmada uzama ve elastikiyet özelliklerinde azalma meydana gelmiştir. Ayrıca reçetede novalak reçine miktarı arttıkça polyester ve naylon liflere yapışma düzeyinde de artış meydana gelmiştir.

2.2. ENR'nin Uyumlaştırıcı Olarak Kullanıldığı Çalışmalar

2000 yılında Ismail ve Leong, doğal kauçuk (NR)/kloropren kauçuk (CR) ve epoksilenmiş doğal kauçuk (ENR)/kloropren kauçuk (CR) karışımlarının mekanik özellikleri ve vulkanizasyon karakteristikleri üzerinde çalışmışlardır [50]. Çalışmada SMR L tipi doğal kauçuk ve ENR50 kullanılmıştır. SMR L ve ENR50'nin karışımlar içerisindeki oranı %0-100 arasında değişmektedir. ENR50 ve SMR L, CR molekülleri üzerinde başlatma etkisi yaparak genel olarak çaprazbağ yoğunluğunun artmasını sağlamıştır. Bununla birlikte kopma dayanımı, özdayanım ve sertlik değerlerinde de artış sağlamıştır. En yüksek özdayanım ve sertlik ağırlıkça 25/75 oranında ENR50/CR ve SMRL/CR karışımlarında elde edilirken, kopma dayanımı en yüksek olan bileşimler ağırlıkça 75/25 oranında ENR50/CR ve SMRL/CR hamurlarıdır.

2001 yılında Poh ve arkadaşları, SMR L/ENR25 ve SMR L/SBR harmanlarının %0-100 arasında değişen karışım oranlarında yorulma, elastikiyet ve sertlik özellikleri üzerinde çalışmışlardır [51]. Pişirme sistemi olarak yarı etkin sistem kükürt vulkanizasyonu sistemi seçilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yaşlanma öncesinde her iki bileşim için de kauçukların yarı yarıya kullanıldığı harmanlar ile en iyi genel performans elde edilmiştir. Bu bulgu, bir önceki sistemde gerilmeye bağlı kristallenme ile bu ikili sistemin sinerjik etkisinin olduğuna atfedilmiştir. Her iki

karışımın yaşlanmaya karşı yorulma direncinin düşmesi çaprazbağların kırılması ile açıklanmıştır. Karışım içinde hem ENR hem de SBR oranının artması elastikiyet azaltırken, sertliğin artmasına neden olmuştur.

2012 yılında Zhang ve arkadaşları, ENR'yi toklaştırıcı ajan olarak poli(laktik asit) (PLA) içinde kullanarak, PLA'nın termal, mekanik ve reolojik özellikleri üzerinde çalışmışlardır [52]. Örnekler, molce %20 (ENR20) ve %50 (ENR50) epoksi içeren ENR'ler eriyik halde PLA ile harmanlanarak hazırlanmıştır. DSC sonuçları PLA/ENR karışımının eriyik halindeyken amorf yapıda olmakla birlikte, 100°C'de tavlama sonrasında ENR'nin karışımın kristallenmesini sağladığı ve termogramlarda iki ayrı pikin gözlendiği ifade edilmiştir. Mekanik test sonuçları, ENR'nin PLA ile karıştırılması PLA'nın kopma mukavemeti ve özdayanım değerlerinin azalmasına, kopmada uzama ve darbe dayanımının iyileşmesine neden olduğunu göstermiştir. Özellikle darbe dayanımı saf PLA'ya göre ENR20 kullanarak 6 kat, ENR50 kullanarak 3 kat arttırılabilmektedir. Bu sonuç ENR ile PLA arasındaki arayüzey yapışmasının iyi olduğunu işaret etmektedir. ENR20/PLA ve ENR50/PLA karışımlarının ikisi de çok güçlü kayma incelmesi davranışı sergilemiştir,

2013'te Sengloyuan ve arkadaşları ENR'yi silika dolgulu lastik sırt hamurunda uyumlaştırıcı olarak kullanmışlardır [53]. Yapılan çalışmada molce %10, %38 ve %51 içeren ENR tipleri kullanılmıştır ve reçetelerdeki ENR oranı 2,5-15 phr aralığında değiştirilmiştir. Özellikle ENR-38 ve ENR-51 içeren karışımların Mooney viskozitelerinde düşüş görülmüştür. ENR varlığında silikanın hamur içerisindeki dağılımı iyileşmiştir. Karışım içerisindeki ENR miktarı arttıkça epoksi grupları ile silika yüzeyindeki polar aktif silanol gruplarının etkileştiği ve silikanın kauçuk matris içerisinde dağılımını iyileştirdiği görülmüştür. Epoksi miktarı yüksek olan ENR'lerin kullanıldığı vulkanizatları da daha yüksek kopma mukavemeti elde edilmiş ve en iyi sonuç ENR-51'in 7,5 phr kullanıldığı karışımda ölçülmüştür. Sonuç olarak silika dolgulu NR hamurunda ENR'nin uyumlaştırıcı olarak kullanılabileceği, daha az silan bağlayıcı ajan kullanılarak yeterli silanizasyon düzeyinin elde edilebileceği ifade edilmiştir.

2014 yılında Ayutthaya ve Poompradub, uyumlaştırıcı olarak ENR ve poli(metilmetakrilat) (PMMA) kullanılan polilaktik asit (PLA)/doğal kauçuk (NR)

harmanlarının mekanik ve termal özellikleri üzerinde çalışmışlardır [54]. Doğal kauçuk PLA içerisinde toklaştırıcı olarak kullanılmaktadır; fakat PLA ile farklı polaritelerde olmasından dolayı son üründe elde edilen mekanik özelliklerin zayıf olmasına neden olmaktadır. PLA/NR (100/15) karışımında hem ENR, hem de PMMA'ın uyumlaştırıcı olarak görev yapabildiği görülmüştür. 3 phr ENR ve 1 phr PMMA kullanımında kopmada uzama ve darbe dayanımı önemli oranda iyileştirilmiştir. Bunun yanında termal kararlılıkta da iyileşme gözlemlenmiştir. İlginç bir şekilde, 100°C'de 1 saat yaşlandırma sonrası kopma mukavemetlerinde en yüksek değerler ölçülmüştür. Fakat, kristallenme oranı ve camsı geçiş sıcaklığı uyumlaştırıcı eklenmesiyle birlikte düşüş göstermiştir. PLA/NR harmanların morfolojisinin kullanılan uyumlaştırıcılar etkisiyle iyileştiği SEM ile de gösterilmiştir.

2015'te Tanjung ve arkadaşları epoksida doğal kauçuğu, PLA, PA ve PVC'nin toklaştırılması amacıyla kullanmışlardır [55]. ENR'nin, kırılğan plastik matrisinde polimer-dolgu arasına nüfuz ederek hazırlanan kompoziti toklaştırdığı, uygulanan deformasyon kuvvetinin matris içinde dağıtılmasını sağladığı görülmüştür. ENR'nin polar yapısı sayesinde, polimer-dolgu arasındaki arayüzey yapışmasını arttırdığı ve böylece daha iyi dispersiyon elde edilebildiği ifade edilmiştir.

2016'da Zhao ve arkadaşları ENR'nin NR ve NBR için uyumlaştırıcı olarak kullanıldığı üçlü harmanlar hazırlamışlardır [56]. Harmanlarının morfolojik, yapısal ve mekanik özellikleri SEM, AFM, TEM, DSC, DMTA ve çekme testi ile sistematik bir şekilde araştırılmıştır. Morfolojik incelemeler sonucu sürekli fazın NR, dağılan fazın NBR olduğu görülmüştür. ENR'nin NBR fazının topaklanmasını azalttığı ve NR ile NBR arasındaki uyumu iyileştirdiği görülmüştür. Polaritesi NR'a kıyasla yüksek olan ENR, benzer benzeri çözer ilkesi uyarınca NBR fazı ile etkileşerek arayüzey oluşturmuş, NBR'nin NR fazı içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamıştır. Hazırlanan NR/NBR/ENR harmanlarının sönümleme faktörü (tan delta değeri) saf doğal kauçuk ile karşılaştırıldığında, 0°C'de yüksek, 60°C'de ise düşüktür. Bu değerler lastik sırt hamurlarının sırasıyla ıslak tutuş ve yuvarlanma direnci için anlamlıdır ve sönümleme faktörünün 0°C'de yüksek olması daha yüksek ıslak tutuş, 60°C'de düşük olması ise düşük yuvarlanma direnci ile ilişkilendirilmektedir. Üçlü harmanların kopma mukavemeti ve yıtılma direncinin de iyileştiği görülmüştür. Tüm test

sonuçları birlikte değerlendirildiğinde NR/NBR/ENR üçlü harmanları yüksek performanslı sırt hamurları için umut verici bulunmuştur.

2018 yılında Salaeh ve arkadaşları, ENR50 ile poli(vinilden florid) (PVDF) harmanları hazırlayarak 0 ile 11 phr arasında değişen fenolik reçine ilavesinin dinamik vulkanizasyon sırasında çapraz bağlanma düzeyine etkisi üzerinde çalışmışlardır [26]. En iyi mekanik özelliklerin 5 phr fenolik reçine içeren PVDF/ENR50 harmanında elde edilebildiği görülmüştür. Aynı çalışmada harmanlarda PVDF ve ENR50 oranlarının etkisi de araştırılmıştır. Artan ENR50 miktarı ile birlikte kopmada uzama artarken, kopma mukavemetinde azalma meydana gelmiştir. Harmanların camsı geçiş sıcaklıklarının iki polimerin arasında bir değerde ölçülmesi ENR50 ile PVDF fazları arasında moleküler etkileşim olduğunu işaret etmektedir. DSC termogramlarından yola çıkılarak ENR50'nin PVDF fazında çekirdeklendirici ajan olarak görev gördüğü ifade edilmiştir.

2.3. ENR'nin Yapışkanlık Arttıcı Olarak Kullanıldığı Çalışmalar

Jean ve arkadaşları (1998), kauçuk hamurlarında çelik tele yapışmasının geliştirilmesi amacıyla ENR'den faydalanmışlardır [57]. Karışım içerisindeki ENR miktarının artması ile çapraz bağlanma düzeyinin azaldığı, modülüs ve sertliğin arttığı, kopma mukavemeti ve kopmada uzama değerlerinin azaldığı görülmüştür. En yüksek yapışma kuvveti 2 phr ENR ilavesi ile elde edilirken, ENR oranının 10 phr'a yükselmesi yapışma kuvvetini olumsuz etkilemiştir. Bu durum, hem kükürt ve bakır arasında oluşan arayüzeyin, hem de kauçuk hamuru ile pirinç arasında oluşan arayüzeyin 2 phr ENR ilavesinde gelişirken, artan ENR oranlarında sulfid oluşum hızının engellenmesine bağlanmıştır. Kauçuk hamurunun uygun seviyede çapraz bağlanması ara yüzeylerde az miktarda ENR bulunmasının yüksek yapışma kuvveti için yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

2004 yılında Hong ve Chan, ENR'nin epoksi (diglisidil eter bisfenol-A) ve disiyanamid/2-metil imidazolün çapraz bağlanma davranışı ve yapışma kuvveti üzerindeki etkilerini DSC, SEM ve mekanik testler yoluyla araştırmışlardır [58]. DSC analizleri ile, ekzotermik reaksiyon için en yüksek çapraz bağlanma düzeyine kadar geçen süre, camsı geçiş sıcaklığı, reaksiyon hız sabiti ve epoksi sistemin reaksiyon mertebesinin harman içerisindeki ENR miktarına göre değişimi

belirlenmiştir. ENR'nin epoksi sistemi ile reaksiyona girdiği kanıtlanmıştır. SEM görüntülerinden, kürlenme sıcaklığı ve ENR içeriği arttıkça kauçuk fazın tanecik boyutunun da arttığını görülmüştür. ENR oranının artması ile mekanik özelliklerde ise düşüş gözlenmiştir.

2008'de Poh ve Lim, doğal kauçuk ve epoksilenmiş doğal kauçuk hamurlarından hazırlanan basınca duyarlı yapıştırıcıların viskozite ve yapışma kuvveti üzerine çalışmışlardır [59]. Yapıştırıcı hazırlamada solvent olarak toluen, yapıştırıcı reçine olarak ise kumaron inden reçine kullanılmıştır. Matriste yer alan doğal kauçuk SMR10 iken, ENR matrisi olarak hem ENR25, hem de ENR50 kullanılmıştır. %1-100 arasında değişen karışım oranlarında yapıştırıcı örnekleri hazırlanmıştır. Bileşimlerdeki kumaron inden reçine miktarı 40 phr olarak sabit tutulmuştur. Basınca duyarlı yapıştırıcıların ham yapışkanlık (tackiness) özelliğini belirleyebilmek için lup yapışma testi (loop tack test) uygulanmıştır. Lup yapışma testi ile, yapıştırılan yüzeyler arasındaki ayırma kuvveti ölçülür ve N/m^2 türünden raporlanır. Çalışılan bileşimler arasında 60/40 SMR10/ENR25 ve SMR10/ENR50 sistemlerinin lup yapışma ve yapışma kuvveti değerleri maksimum olarak ölçülmüştür. Ayrıca ENR bileşimleri arasında en yüksek yapışma değerlerini veren bileşim ise 80/20 ENR25/ENR50 hamurudur.

2008'de Yoksan ENR bazlı yapıştırıcı geliştirilmesi üzerine çalışmıştır [60]. ENR bazlı yapıştırıcılarda epoksiran halkaları ile kauçuk zinciri üzerindeki alfa karbonun vulkanizasyona katılabileceği düşüncesi ışığında ilerlenmiştir. Çapraz bağlama ajanı veya katalizörü olarak hem diamin/bisfenol A, hem de anhidrid/imidizol kullanıldığı durumda epoksirane halkalarının çapraz bağlanması mümkün olmuştur. Bununla birlikte, anhidrid/imidizol sisteminin çapraz bağlama verimi diamin/bisfenol A sisteminden daha yüksek bulunmuştur. ENR üzerindeki alfa karbonunda etkili olan vulkanizasyon sistemi konvensiyonel sistemdir. Toluen-ENR bazlı yapıştırıcı formülasyonlarında ENR'nin ftalik anhidrid, kükürt ve kombine edilmiş ftalik anhidrid/kükürt sistemleri olmak üzere üç farklı pişirme sistemi ile çapraz bağlandığı durumda elde edilen malzemelerin mekanik özellikleri kıyaslanmıştır. Sadece kükürt ile çapraz bağlanan ENR'nin en yüksek kopma mukavemetini verdiği görülmüştür. Bunun üzerine kükürtle çapraz bağlanan ENR içerisine yapıştırıcı reçine PX1150 eklenerek, reçinenin fiziko-mekanik özellikler üzerindeki etkisi

incelenmiştir. Yapıştırıcı reçine miktarı arttıkça yapıştırıcının kopma mukavemeti ve özdayanımının arttığı, kopmadaki uzamasının azaldığı tespit edilmiştir.

2009 ve 2010 yıllarında Poh ve Yong tarafından yapılan çalışmalarda, epoksilenmiş doğal kauçuğun molekül ağırlığının basınca duyarlı yapıştırıcıların üzerindeki etkisini araştırmışlardır [61-63]. Bu çalışmalarda ENR25 ve ENR50 olmak üzere iki farklı tip ENR kullanılmıştır. Yapıştırıcı reçine olarak ise kumaraon inden, petrol türevli reçine ve çam reçinesi (gum rosin) seçilmiş, reçete içerisindeki reçine miktarı 40 phr olarak sabitlenmiştir. Çalışmalarda solvent olarak toluen kullanılmıştır. Elde edilen yapıştırıcılar substrat yüzeyi olarak seçilen PET yüzeye Sheen marka kaplama aracı ile 30, 60, 90 ve 120 µm kalınlığında kaplanmıştır. En yüksek yapışma kuvveti ENR25 için 6.8×10^4 g/mol molekül ağırlığında, ENR50 için $3,9 \times 10^4$ g/mol molekül ağırlığı elde edilmiştir. Bütün reçineler için optimum kopma mukavemeti ENR25 için 6.63×10^4 g/mol, ENR50 için 4.14×10^4 g/mol molekül ağırlıklarında elde edilmiştir. Tüm bulgular birlikte değerlendirilerek ENR50'nin reçineler ile kurduğu etkinmoleküller etkileşim sayesinde basınca duyarlı yapıştırıcıların üretiminde başarılı bir şekilde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

2010'da Khan ve Poh, silikanın kumaron inden reçinesi içeren ENR bazlı yapıştırıcıların yapışma performansına etkisini araştırmışlardır [64]. Yapıştırıcı bileşimlerinde silika dolgulu iki çeşit epoksidede doğal kauçuk (ENR-25 ve ENR-50), yapıştırıcı reçine olarak kumaron inden reçinesi, solvent olarak toluen kullanılmıştır. Silika miktarının artmasıyla yapışma kuvvetinde artış olduğu görülmüştür. En yüksek yapışma kuvveti 40 phr silika içeren ENR-25 karışımlarında ölçülmüştür. Bu durum yapıştırıcının substrat yüzeyini daha fazla ıslatmasına bağlanmıştır.

2010 yılında Poh ve Lai, ENR25 bazlı yapıştırıcıların baryum klorit varlığında yapışma özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır [65]. Yapıştırıcı hazırlanırken solvent olarak toluen, yapıştırıcı reçine olarak kumaron inden reçinesi kullanılmıştır. Sonuçlara göre magnezyum oksit oranı arttıkça viskozite artmaktadır. En yüksek lup yapışma ve yapışma kuvveti 10 phr içeren baryum klorit içeren bileşimde ölçülmüştür.

2011'de Poh ve Saari, ENR50 bazlı yapıştırıcıların magnezyum oksit varlığında yapışma özellikleri üzerine etkisini araştırmışlardır [66]. Yapıştırıcı hazırlanırken

solvent olarak toluen, yapıştırıcı reçine olarak kumaron inden reçinesi kullanılmıştır. Sheen marka band kaplama aracı kullanılarak 30, 60, 90 ve 120 µm kalınlığında PET yüzeyleri kaplanmıştır. Sonuçlara göre Magnezyum oksit oranı arttıkça viskozitenin de arttığı görülmüştür. En yüksek lup yapışması ve yapışma kuvveti 30 phr magnezyum oksit varlığında ölçülmüştür. En yüksek yapışma kuvvetinin 60 µm kalınlığındaki örnekte olduğu görülmüştür. Bütün kaplama kalınlıklarında magnezyum oksit miktarının arttıkça kopma mukavmeti azalmıştır.

2015’de Poh ve Chee, ENR25/SBR bazlı yapıştırıcılarda kauçuk harman bileşiminin ve test hızının yapışma performansı üzerine etkisini araştırmışlardır [67]. Yapışkanlık arttırıcı reçine olarak 40 phr kumaron inden reçinesi kullanılmıştır. Solvent olarak toluen, substrat olarak polietilen tereftalat (PET) film kullanılmıştır. Sheen marka band kaplama aracı kullanılarak 30, 60, 90 ve 120 µm kalınlığındaki PET yüzeyleri kaplanmıştır. Kopma mukavemeti 10 ile 60 cm/dk arasında değişen test hızlarında ölçülmüştür. ENR25 oranının artması ile viskozite artarken, en yüksek lup yapışması, yapışma kuvveti ve kopma mukavemeti % 40 ENR25 içeren karışımda elde edilmiştir. Daha yüksek ENR25 oranlarında bu özelliklerin azaldığı görülmüştür. Tüm durumlar için artan kaplama kalınlığı ve test hızı yapışmayı iyileştirmiştir.

2016 yılında Poh ve Suid, benzoil peroksit varlığında çapraz bağlanan ENR25 bazlı yapıştırıcıların yapışma özelliklerini araştırmışlardır [68]. Yapışma kuvveti 30cm/dk test hızında ölçülmüştür. Yapıştırıcılar, 40 phr kumaron inden reçinesi ve 1 ile 5 phr arasında değişen miktarlarda benzoil peroksit ile hazırlanmıştır. Lup yapışması ve T-peel yapışma kuvvetinin en yüksek olduğu bileşimin 1 phr benzoil peroksit içeren bileşim olduğu görülmüştür. Bu durum epokside doğal kauçuğun 1 phr benzoil peroksit kullanımında optimum çapraz bağlanma sergilemesine bağlanmıştır. Buna karşın artan benzoil peroksit miktarlarında kayma gerilmelerinin düzenli olarak artması kohesif yapışmanın artması ile ilişkilendirilmiştir.

2017 yılında Poh ve arkadaşları, çinko oksit varlığında ENR/NBR bazlı yapıştırıcıların özelliklerini araştırmışlardır [69]. Yapıştırıcılarda solvent olarak toluen, yapıştırıcı reçine olarak kumaron inden reçinesi kullanılmıştır. Hazırlanan yapıştırıcı reçetelerinde 10, 20, 30, 40 ve 50 phr olmak üzere beş farklı çinko oksit

yüklemesi denenmiştir. Yapıştırıcılar 30 ve 120 µm kalınlığında PET substrat yüzeylerine kaplanmıştır. Yapıştırıcı vizkozitesinin artan çinko oksit yüklemesiyle birlikte arttığı görülmüştür. Optimum yapışmanın 10 phr çinko oksit yüklemesinde elde edildiği ifade edilmiştir.

2.4. ENR ile İlgili Yapılan Diğer Çalışmalar

2000’de Poh ve arkadaşları antioksidantların NR ve ENR bazlı karışımların aktivasyon enerjilerine ve vulkanizasyon derecelerine olan etkisini incelemiştir [70]. Bu çalışmada standard bir doğal kauçuk (SMR L), iki çeşit ENR (ENR-25 ve ENR-50) ve üç çeşit antioksidant (AO 2246, TMQ ve IPPD) 5 phr oranında kullanılmış, hızlandırılmış kükürt vulkanizasyonu uygulanmıştır. Sonuçlar değerlendirildiğinde hem vulkanizasyon derecesinin, hem de aktivasyon enerjilerinin antioksidanın tipine ve miktarına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. Fenolik yapılu bir antioksidan olan AO 2246 vulkanizasyonu yavaşlatırken yüksek pişme derecesi ve aktivasyon enerjisi sergilemiştir. TMQ ve amin bazlı IPPD ise tam tersi etki göstermiştir. Tüm formülasyonlar birlikte değerlendirildiğinde, doğal kauçuk içeren karışımların ENR içeren karışımlara göre daha yüksek pişme derecesi ve aktivasyon enerjisine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, ENR zinciri üzerindeki çift bağların aktivitesiyle ilişkilendirilmiştir.

2007 yılında Arroyo ve arkadaşları, ENR hamurlarında nano yapılu dolgu maddelerinin malzeme morfolojisi ve özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır [71]. Nanokil içeren örneklerin dispersiyonu X-ışınları kırılımı analizi ile değerlendirmiş, kilin tabakalı olarak dağıldığı görülmüştür. Kauçuk hamuru özellikleri reolojik, mekanik ve şişme testleri ile incelenmiştir. Nanokil eklenmesi NR ve NR/ENR karışımlarının vulkanizasyon reaksiyonunu etkileyerek kürlenme zamanını artırmış, bu durum –OH gruplarının kil yüzeyi ile etkileşmesiyle açıklanmıştır. ENR’nin polar karakterde olması organokiller ile etkileşimin artması ve killerin matriks içerisinde dağılımının iyileştiği görülmüştür. Killerin NR ve ENR fazları arasında arayüzey gerilimini azaltarak uyumlaştırıcı olarak kullanılabileceği ve bu homojen morfoloji sayesinde nanokompozitlerin fiziksel ve mekanik özelliklerini geliştirilebileceği öne sürülmüştür.

2010 yılında Pire ve arkadaşları, kendi kendine vulkanize olabilen kauçuk hamurlarının geliştirilmesi üzerine çalışmış, bu amaçla Molce %10 ve %25 epoksi grubu içeren ENR'nin dodekanedioik asit (DA) ile çapraz bağlanma karakteristikleri ve vulkanizatların mekanik özelliklerini araştırmışlardır [72]. Çapraz bağlanma sıcaklığı 180°C olarak seçilmiştir. Diasit miktarının çaprazbağ yoğunluğu, reaksiyon kinetiği ve mekanik özellikler üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Diasit varlığında reaksiyonun birinci derece reaksiyon kinetiğini izlediği, epoksi grupların artması ile çapraz bağlanmanın daha etkili hale geldiği görülmüştür. Diasitlerin birçok yiyecek içerisinde tatlandırıcı olarak bile kullanılabilen çevre dostu bir çapraz bağlayıcı ajan olduğu ifade edilmiştir. ENR'nin çinko oksit gibi zararlı maddeler kullanılmaksızın diasitler ile çapraz bağlanabilmesinin önemli bir keşif olduğu, bu yöntemin diğer kauçuklara da uygulama potansiyelinin araştırılabileceği ifade edilmiştir.

2011 yılında Luo ve arkadaşları, dumanlanmış silika ile takviye edilmiş epoksidede doğal kauçuk hamurlarında, dolgu-polimer etkileşimi üzerine çalışmışlardır [73]. ENR hamurları, silika miktarı 0, 5, 10, 20 ve 30 phr olacak şekilde açık iki silindri milde karıştırılarak hazırlanmıştır. ENR ve silika arasındaki etkileşim Kraus denklemi, NMR ile çaprazbağ yoğunluğu ölçümü, FTIR, TGA, DMA ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre silikanın ENR içerisindeki dağılımının doğal kauçuğuya göre daha iyi olduğu, bu durumun ENR ile silika arasında oluşan hidrojen bağlarından kaynaklandığı ifade edilmiştir. DSC termogramlarında, silika eklendiğinde ENR'ye camsı geçiş pikinin kayması, TGA'da gözlenen ısı dayanım artışı ve dinamik özellikler birlikte değerlendirilerek bu etkileşim doğrulanmıştır. En iyi mekanik özelliklerin de 10 phr silika ilave edilen ENR vulkanizatlarında elde edildiği gösterilmiştir.

2014 yılında Al-mansob ve arkadaşları, epoksidede doğal kauçuk ile modifiye edilmiş bitümün fiziksel ve reolojik özelliklerini araştırmışlardır [74]. Kaldırımların asfalt kaplamalarında sık yaşanan problemlerden dolayı son yıllarda bitüm içerisinde çeşitli polimerlerin uyumlaştırıcı olarak kullanımına yönelik çalışmalar hızla artmaktadır. Bu yolla asfalta yüksek sıcaklıklarda daha sert ve stabil, düşük sıcaklıklarda ise daha esnek özellikler kazandırılmaktadır. Bu çalışmada ENR ile modifiye edilmiş bitümün reolojik özellikleri üzerinde durulmuştur. Asfalt

harmanlarına farklı oranlarda (%3, %6 ,%9 ve %12) ENR harmanlandığında asfaltın sıcaklığa karşı duyarlılığının azaldığı görülmüştür. Dinamik testlerde, bitüm içerisindeki ENR oranının artması ile kompleks modül artarken faz açısının küçüldüğü görülmüştür. Bununla birlikte ENR ilavesi ile, düşük sıcaklıklarda daha yüksek yorulma direnci gösteren asfalt karışımları hazırlanabilmiştir. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde en başarılı karışımın %6 ENR içeren bitüm harmanı olduğu ifade edilmiştir.

2015 yılında Vu ve arkadaşları, NR, ENR ve nanosilikada oluşan nanokompozitlerin üretimi ve fiziksel özellikleri üzerine çalışmışlardır [75]. Çalışmada molce %46,3 epoksi içeren ENR kullanılmıştır. İlk olarak 0 ile 100 phr arasında artan oranlarda ENR içeren NR/ENR harmanlarından oluşan kauçuk hamurları hazırlanmıştır. Bu hamurların fiziko-mekanik ve reolojik özellikleri test edilmiştir. Artan ENR oranına karşı kopma mukavemeti ve %300 gerilme özdayanım değerleri düşerken, kopmada uzama değerlerinde düzenli bir artış meydana gelmiştir. Reolojik özellikler değerlendirildiğinde ön pişme zamanı, optimum pişme zamanı, maksimum tork ve pişme genliği değerlerinin artan ENR miktarıyla ters orantılı olarak değiştiği görülmektedir. SEM analizinden, düşük oranda ENR içeren hamurlarda NR ve ENR arasındaki uyumun daha iyi olduğu söylenmektedir. Temel harmanlar çalışıldıktan sonra, 100/0 ve 80/20 olmak üzere iki farklı NR/ENR harmanı ayrıca 10 phr nanosilika kullanılarak da hazırlanmıştır. Silika kullanılan hamurlarda ENR'nin silikanın NR fazında dispersiyonunu iyileştiren bir uyumlaştırıcı olarak görev yaptığı görülmüştür.

2016'da Ahmad ve arkadaşları ENR-50 ve geri kazanılmış akrilonitril bütadien kauçuk (NBR-r) ile yapılan karışımların mekanik ve morfolojik özellikleri üzerine çalışmışlardır [76]. ENR-50, yapısı bakımından sentetik kauçuklara doğal kauçuğa göre daha benzerdir. ENR-50, kısmen polar yapıda olması sayesinde NBR gibi polar polimerler ile uyumlu özelliktedir. ENR-50 yüksek kopma mukavemetinin yanı sıra iyi yağ direnci, düşük hava sızdırmazlığı, yüksek ıslak tutuş ve düşük yuvarlanma direnci gibi önemli olumlu özelliklere sahiptir. Bu çalışmada NBR-r ile üretilen eldivenlerin yeni NBR'den yapılmış eldivenlerin sağladığı yırtılma dayanımı, delinmeye ve kimyasallara karşı direncini yakalaması amaçlanmıştır. Bu amaçla NBR-r'nin içerisine farklı oranlarda ENR50 eklenerek 5 karışım hazırlanmıştır.

ENR/NBR-r oranları 95/5, 90/10, 85/15, 75/25 ve 65/35 olarak belirlenmiştir. ENR ile hazırlanan bütün karışımların kopma mukavemeti, gerilme özdayanımı ve kopmada uzama miktarları NR/NBR-r karışımına göre daha yüksek ölçülmüştür. Taramalı elektron mikroskobu ile kırılma yüzeylerinin morfolojileri incelendiğinde, ara yüzey yapışmasının ENR içeren hamurlarda daha iyi olduğu ve görülmüştür.

2017'de Xu ve arkadaşları epokside doğal kauçuk/silika karışımlarının kendi kendine çapraz bağlanması (self-crosslinking) üzerine çalışmışlardır [77]. ENR ve silikayı başka bir katkı maddesi olmaksızın açık milde oda sıcaklığında karıştırmışlardır. Hazırlanan karışımları pişme karakteristiği, çaprazbağ yoğunluğu, mekanik özellikler ve dinamik-mekanik özellikler açısından karakterize etmişlerdir. Karışımlarda silikanın güçlendirici bir dolgu maddesi etkisi göstermesi ile birlikte, çapraz bağlayıcı ajan olarak da görev yaptığı görülmüştür. C-NMR spektroskopisi ile epoksi grupları ile silanol arasındaki hidrojen bağları ve kimyasal bağların var olduğu doğrulanmıştır. SEM sonuçları silikanın ENR matrisi içinde iyi dağıldığını göstermektedir. Bunlarla birlikte, 100 phr silika yüklendiğinde, karışımın %100 gerilme özdayanım değerinin 9,64 MPa değerine ulaştığı görülmüştür. Aynı trend sertlik değerinde de yakalanabilmiştir.

Yukarıda özetlenen çalışmalardan anlaşılacağı gibi ENR, çoğunlukla uyumlaştırıcı ve yapışkanlık arttırıcı olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, vulkanize olmuş yüzeylerin yapıştırılmasında kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu tez kapsamında lastik kaplama prosesinde önemli bir yeri olan, kaplanacak lastiğin karkas bölümü ile önceden vulkanize edilerek hazırlanan yeni sırt katmanının yapıştırılmasında kullanılan kuşingam hamurunun üretiminde doğal kauçuk ile birlikte ENR kullanımının ve NR/ENR esaslı kauçuk harmanlarının farklı tip reçineler varlığında vulkanizasyonunun yapışma performansı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1.Malzemeler

Kuşingam hamurlarında kullanılan malzemeler ve tedarikçileri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Hamurlarda kullanılan malzemeler ve tedarikçileri

Malzeme	Kullanım amacı	Tedarikçi firma
NR (Doğal kauçuk)- SIR10	Kauçuk matris	Standard Endozya kauçuğu
ENR50 (Epokside doğal kauçuk)- Epoxyprene 50	Kauçuk matris	Muang Mai Guthrie Public Company Ltd.
L-BR-305 CN (Sıvı bütadien kauçuk)	Katkı maddesi	Kuraray Ltd.
N550 (Karbon karası)	Dolgu maddesi	OMSK Rusya
Aromatik Yağ- Vivatec 500	Proses yağı	H&R
Çinko Oksit- Zinc 120	Aktivatör	Ege Kimya
Stearik Asit- Palmac 1500	Aktivatör	Oleochemical Ind.
Pepton 66	Proses kolaylaştırıcı	Lanxess
SP1068	Yapışkanlaştırıcı reçine	SI Group
SP1045	Pişirici reçine	SI Group
SP1055	Pişirici reçine	SI Group
HVA-2 (N,N'-m-fenilen bismaleimid)	Hızlandırıcı, Koajan	Resinex
IPPD (N-izopropil-N'-fenil-1,4-fenilendiamin)- Kumanox-13	Antioksidan	Kumho Petrochemicals
TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin)- Vulkanox HS/LG	Antioksidan	Lanxess
Çözünmez kükürt- Crystex HD OT20	Pişirici	Flexsys
MBTS (Mercaptobenzothiazole disulfide)	Hızlandırıcı	Puyang-Willing
TBzTD (Tetrabenziltiuram disülfid)- Mixland TBzTD 70 GA F140	Hızlandırıcı	MLPC
DPG (1,3-Difenilguanidin)	Hızlandırıcı	Puyang-Willing

3.2.Yöntem

3.2.1. Kuşingam hamurlarının hazırlanması

Kuşingam hamurları 2 L brüt hacimli laboratuvar mikseri (Banbury) kullanılarak hazırlanmıştır. Hamur hazırlamada “sırasıyla besleme yöntemi” uygulanmıştır.

Miksere ilk olarak kauçuklar yüklenmiş, 2 dk boyunca 25 rpm hızla karıştırılarak mastike edilmiştir. Ardından dolgu ve proses yağı aynı anda mikserde eklenerek 1 dk boyunca 30 rpm'de karıştırılmıştır. Pişirici sistem dışındaki diğer bileşenler, ilgili reçetelerde verildiği sıra ile eklenmiş, her biri için 30 s boyunca karıştırma yapılmıştır. Ön pişme (scorch) güvenliğinin sağlanması amacıyla pişirici ve hızlandırıcılar en son eklenerek 1 dk daha 30 rpm'de karıştırılıp elde edilen hamur mikserden alınmıştır. Hazırlanan hamurlar, 1:1,1 friksiyon oranı ile çalışan açık mil yardımıyla levha haline getirilmiştir. Tüm karıştırma adımları boyunca hamur sıcaklığı en çok 80 °C olarak ölçülmüştür. Hamurların hazırlandığı laboratuvar tipi dahili karıştırıcı Şekil 3.1'de, laboratuvar tipi açık mil ise Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3.1. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı [78]



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi çift silindirli açık mil

Hazırlanan tüm hamurlar için bir kodlama sistemi oluşturulmuştur. İlk grup hamurların kodlama detayları Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2. Birinci grup kuşingam reçetelerinin kodlama sistemi

Reçete kodu	Miktar (phr)	
	NR	ENR50
N100	100	-
N80-E20	80	20
N50-E50	50	50

Tablo 3.2’deki kodlamaya göre, örneğin “N100” kodlu kuşingam reçetesi kauçuk olarak sadece 100 phr NR içermektedir. “N50-E50” kodlu kuşingam reçetesi ise kauçuk olarak 50 phr NR ve 50 phr ENR-50 içermektedir.

Birinci grup kuşingam hamurlarında ENR miktarının etkisi araştırılmıştır. Birinci grup kuşingam hamurlarının bileşimi Tablo 3.3’te verilmiştir.

Tablo 3.3. Birinci grup kuşingam reçeteleri

Bileşen	N100	N80-E20	N50-E50
	Miktar (phr)		
NR	100	80	50
ENR50	-	20	50
N550	40	40	40
Aromatik Yağ	10	10	10
Çinko Oksit	6	6	6
Stearik Asit	2	2	2
Pepton	0,10	0,10	0,10
SP1068	5	5	5
IPPD	1,50	1,50	1,50
TMQ	1,50	1,50	1,50
Çözünmez Kükürt	3,60	3,60	3,60
MBTS	1	1	1
TBzTD	0,75	0,75	0,75
DPG	0,30	0,30	0,30

Birinci grup hamurlar arasından, ilerleyen bölümlerde paylaşılacak analiz sonuçlarına göre seçilen N80-E20 kodlu hamur esas alınarak ve sadece kükürt miktarının %20 oranında değiştirilmesiyle hazırlanan ikinci grup hamurların reçeteleri Tablo 3.4’te verilmiştir. D1 kodlu hamurda, N80-E20 hamuruna kıyasla %20 az, D2 kodlu hamurda ise %20 fazla kükürt kullanılmıştır.

Tablo 3.4. İkinci grup kuşingam reçeteleri

Bileşen	N80-E20	D1	D2
	Miktar (phr)		
NR	80	80	80
ENR50	20	20	20
N550	40	40	40
Aromatik Yağ	10	10	10
Çinko Oksit	6	6	6
Stearik Asit	2	2	2
Pepton	0,10	0,10	0,10
SP1068	5	5	5
IPPD	1,50	1,50	1,50
TMQ	1,50	1,50	1,50
Çözünmez Kükürt	3,60	2,88	4,32
MBTS	1	1	1
TBzTD	0,75	0,75	0,75
DPG	0,30	0,30	0,30

Tablo 3.5. Üçüncü grup kuşingam reçeteleri

Bileşen	D1	SP45	SP55	HV-1	HV-2
	Miktar (phr)				
NR	80	80	80	80	80
ENR50	20	20	20	20	20
N550	40	40	40	40	40
Aromatik Yağ	10	10	10	10	10
Çinko Oksit	6	6	6	6	6
Stearik Asit	2	2	2	2	2
Pepton	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
SP1068	5	-	-	5	5
SP1045	-	5	-	-	-
SP1055	-	-	5	-	-
HVA-2	-	-	-	5	2,50
IPPD	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
TMQ	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Çözünmez Kükürt	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
MBTS	1	1	1	1	1
TBzTD	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
DPG	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30

İkinci grup hamurların arasından seçilen D1 kodlu hamurun modifiye edilmesiyle üçüncü grup kuşingam hamurları hazırlanmış, bu hamurların bileşimleri Tablo 3.5'te verilmiştir. SP45 hamuru, D1 hamuruna 5 phr SP 1045 tipi fenolik pişirici reçine

ilavesi ile, SP55 hamuru ise yine D1 hamuruna 5 phr, brom ile aktive edilmiş SP 1055 tipi fenolik pişirici reçine ilavesi ile hazırlanmıştır. HV-1 hamurunda D1 hamurundan farklı olarak 5 phr HVA-2 bulunmaktadır. HV-2 hamuru da 2,5 phr HVA-2 içermektedir.

Tablo 3.6’da, D1 hamurunun referans alınmasıyla hazırlanan ve HVA-2 kullanılarak hazırlanan tüm hamurlar birlikte, dördüncü grup kuşingam reçeteleri başlığıyla verilmiştir. Bu tabloda yer alan HV-1 ve HV-2 kodlu hamurlar üçüncü grup kuşingam hamurlarına dahildir, bununla birlikte HVA-2 etkisinin daha doğru değerlendirilebilmesi için dördüncü grup hamur reçeteleri ile birlikte de verilmiştir. Burada, HV-3 hamurunda HV-2 hamurundan farklı olarak hızlandırıcı miktarları yarıya indirilmiştir. HV-4 hamurunda aynı değişiklik HV-1 hamuru üzerinden yapılmıştır. HV-5 hamurunda ise hızlandırıcı yer almamaktadır; pişirici sistem olarak sadece kükürt ve HVA-2 kullanılmıştır.

Tablo 3.6. Dördüncü grup kuşingam reçeteleri

Bileşen	D1	HV-1	HV-2	HV-3	HV-4	HV-5
	Miktar (phr)					
NR	80	80	80	80	80	80
ENR50	20	20	20	20	20	20
N550	40	40	40	40	40	40
Aromatik Yağ	10	10	10	10	10	10
Çinko Oksit	6	6	6	6	6	6
Stearik Asit	2	2	2	2	2	2
Pepton	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
SP1068	5	5	5	5	5	5
SP1045	-	-	-	-	-	-
SP1055	-	-	-	-	-	-
HVA-2	-	5	2,50	2,50	5	5
IPPD	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
TMQ	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Çözünmez Kükürt	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88	2,88
MBTS	1	1	1	0,50	0,50	-
TBzTD	0,75	0,75	0,75	0,38	0,38	-
DPG	0,30	0,30	0,30	0,15	0,15	-

Beşinci grup hamurlar, N50-E50 baz hamurunun pişirici sistem açısından modifiye edilmesiyle hazırlanan kuşingam hamurlarıdır ve bileşimleri Tablo 3.7’de verilmiştir. Bismaleimid kullanılarak hazırlandıklarından dolayı adlandırmaları HV kodu ile

yapılmıştır. HV-6 hamuru N50-E50 hamurundan farklı olarak 2,5 phr HVA-2 içermektedir ve hızlandırıcı miktarları yarıya indirilmiştir. HV-7 hamurunda, HV-6'dan farklı olarak 5 phr HVA-2 yer almaktadır. HV-8 hamuru ise 2,5 phr HVA-2 içermektedir; hızlandırıcı oranları ise N50-E50 hamuru ile aynıdır.

Tablo 3.7. Beşinci grup kuşingam reçeteleri

Bileşen	N50-E50	HV-6	HV-7	HV-8
	Miktar (phr)			
NR	50	50	50	50
ENR50	50	50	50	50
N550	40	40	40	40
Aromatik Yağ	10	10	10	10
Çinko Oksit	6	6	6	6
Stearik Asit	2	2	2	2
Pepton	0,10	0,10	0,10	0,10
SP1068	5	5	5	5
HVA-2	0	2,50	5	2,50
IPPD	1,50	1,50	1,50	1,50
TMQ	1,50	1,50	1,50	1,50
Çözünmez Kükürt	3,60	3,60	3,60	3,60
MBTS	1,00	0,50	0,50	1,00
TBzTD	0,75	0,38	0,38	0,75
DPG	0,30	0,15	0,15	0,30

Tablo 3.8. Altıncı grup kuşingam reçeteleri

Bileşen	HV-4	LBR-1	LBR-2
	Miktar (phr)		
NR	80	80	50
ENR50	20	20	50
LBR-305	-	10	10
N550	40	40	40
Aromatik Yağ	10	10	10
Çinko Oksit	6	6	6
Stearik Asit	2	2	2
Pepton	0,10	0,10	0,10
SP1068	5	5	5
HVA-2	5	5	5
IPPD	1,50	1,50	1,50
TMQ	1,50	1,50	1,50
Çözünmez Kükürt	2,88	2,88	2,88
MBTS	0,50	0,50	0,50
TBzTD	0,38	0,38	0,38
DPG	0,15	0,15	0,15

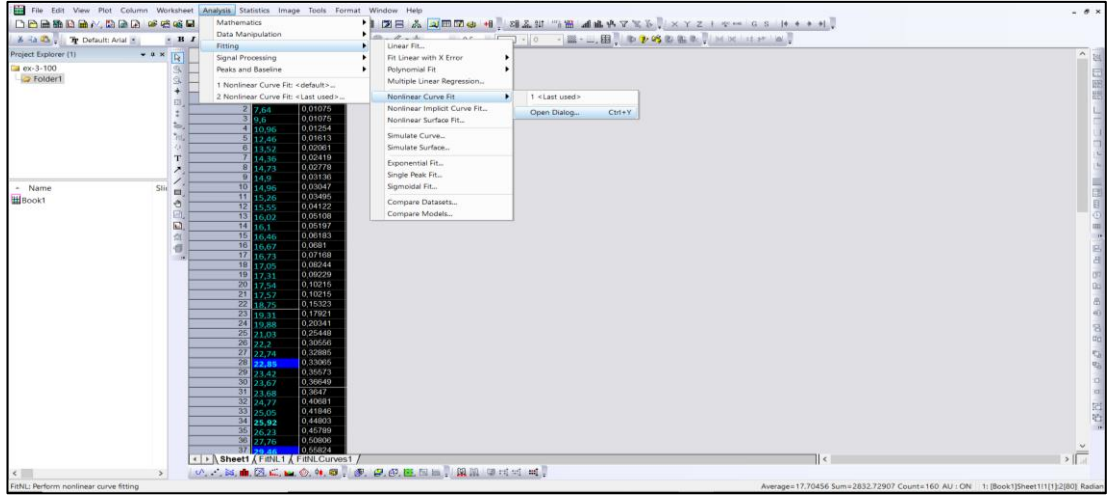
Bileşimleri Tablo 3.8’da verilen altıncı grup kuşingam hamurları, sıvı kauçuk ilavesi ile hazırlanan hamurlardır. Burada temel alınan hamur HV-4 hamurudur; yani 5 phr HVA-2 içermektedir, bileşiminde düşük seviyede hızlandırıcı ve düşük seviyede kükürt kullanılmıştır. LBR-1 hamuru, HV-4 hamuruna sadece 10 phr LBR ilave edilerek hazırlanmıştır. LBR-2 hamurunda ise ana kauçuk matrisi N80-E20 yerine N50-E50 olarak seçilmiştir.

3.2.2. Reolojik özelliklerin belirlenmesi

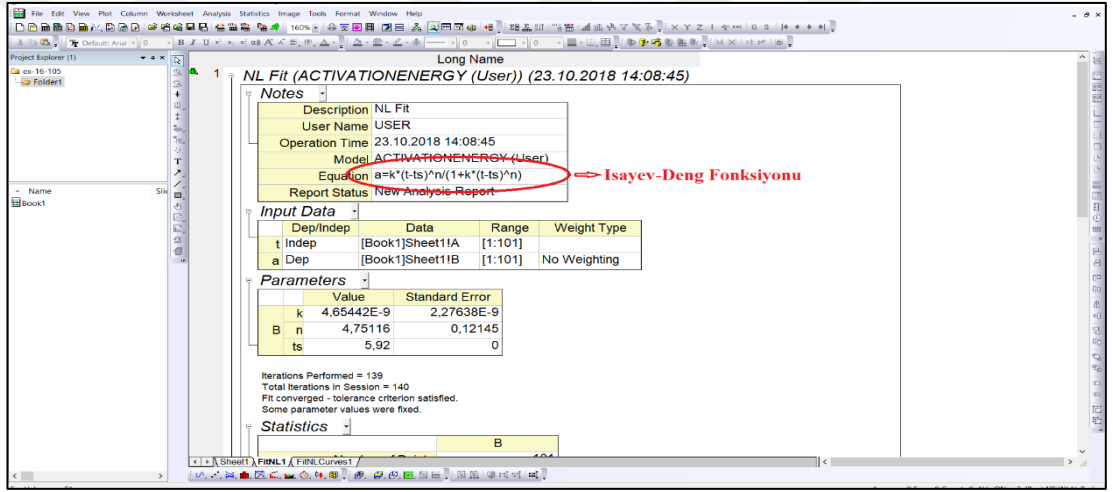
Hamurların önemli reolojik özelliklerinin belirlenmesinde Alpha MDR 2000 model hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılmıştır. Reometre ölçümleri, ASTM D 5289 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Kuşingam hamurları düşük sıcaklıkta, otoklavdaki pişirme sıcaklığı 110°C’de ve yüksek sıcaklıkta, konvansiyonel preslerdeki pişirme sıcaklığı ise 150°C’de test edilmiştir. Elde edilen reometre eğrilerinden ML, MH, t_{s2} , t_{90} , pişme genliği, pişme hız endeksi gibi önemli reolojik büyüklükler ölçülmüştür. Bütün hamur formülasyonları için ikişer numune test edilerek ölçülen reolojik özelliklerin ortalamaları raporlanmıştır.

3.2.2.1. Vulkanizasyon kinetiği

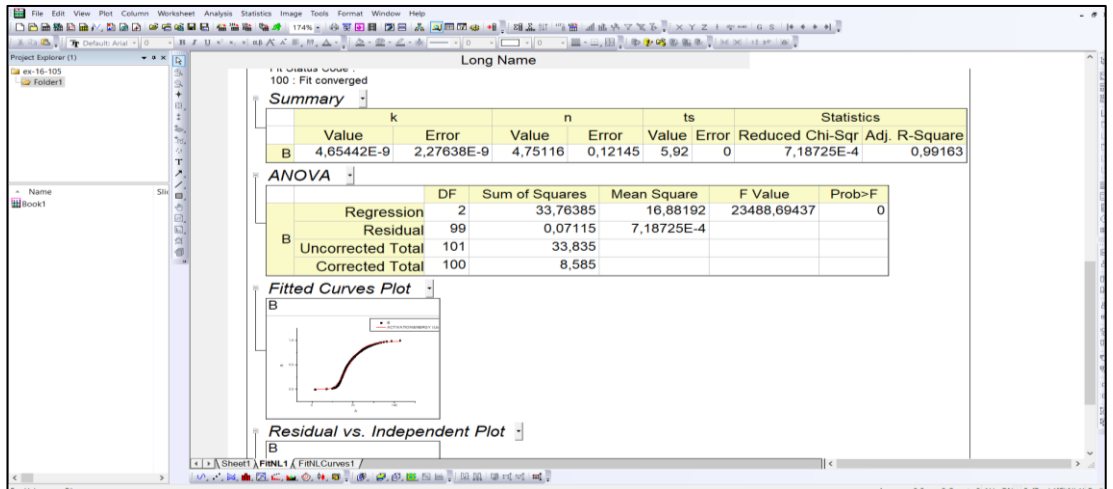
Hamurların kinetik parametrelerinden olan hız sabiti (k), reaksiyon derecesi (n) ve aktivasyon enerjisini ölçebilmek için Bölüm 1.5.2.4’de anlatılan Isayev-Deng modelinden yararlanılmıştır. Bu amaçla her hamura 100°C, 105°C, 110°C, 115°C ve 120°C’de olmak üzere beş farklı sıcaklıkta reometre testi yapılmıştır. Elde edilen reometre eğrilerini oluşturan zaman-tork verileri kullanılarak zaman-pişme düzeyi ($t-\alpha$) verileri elde edilmiştir. Veriler, lineer olmayan Isayev ve Deng modeli uyarınca ve bir veri değerlendirme programı kullanılarak değerlendirilmiş, çözümlene sonucunu reaksiyon kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Veri değerlendirme programında lineer olmayan regresyon işlemi için temel ekranlar Şekil 3.3-3.6’da verilmiştir.



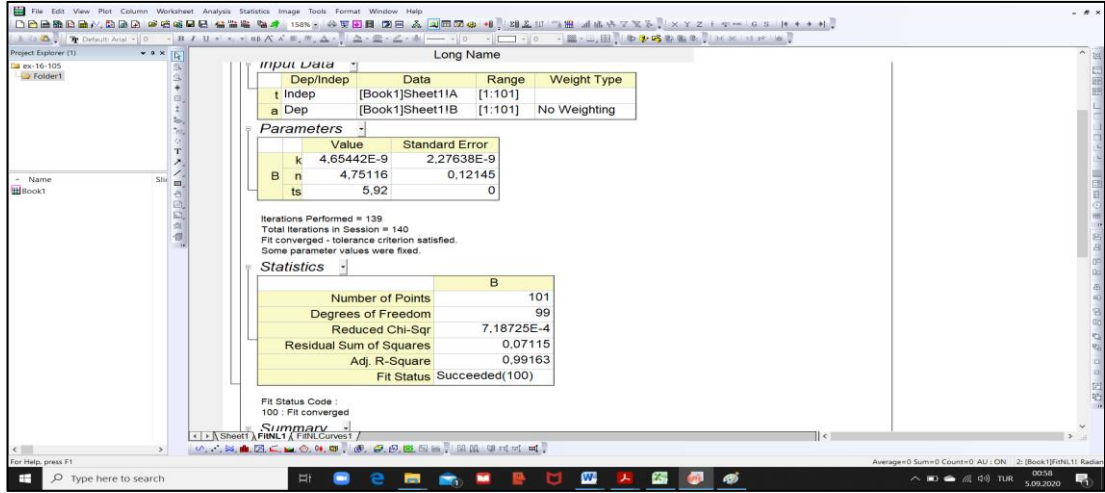
Şekil 3.3. Veri değerlendirme programı lineer olmayan regresyon giriş ekranı



Şekil 3.4. Veri değerlendirme programında kullanılan Isayev-Deng fonksiyonu



Şekil 3.5. Veri değerlendirme programı iterasyon ekranı



Şekil 3.6. Veri değerlendirme programı çözüm istatistiği ekranı

Hamurların beş farklı sıcaklık için reaksiyon hız sabiti değerleri veri değerlendirme programından hesaplanmıştır. Bu hız sabitleri ve mutlak sıcaklık verileri Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjilerinin (E_a) hesaplanmasında kullanılmıştır.

3.2.3. Dinamik özelliklerin belirlenmesi

Dinamik özelliklerin ölçülmesi amacı ile Alpha marka RPA2000 model kauçuk proses analizörü (rubber process analyzer, RPA) kullanılmıştır. RPA cihazı ile vulkanizasyon sırasında, öncesinde ve sonrasında $\tan \delta$, elastik modül, kayıp modül gibi önemli dinamik özellikler ölçülmüştür.

Detaylı bir inceleme için sabit gerinim ve sıcaklıkta frekans taraması yapılmış, Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı uyarınca fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluğu değerleri ölçülmüştür. Ölçümler, ASTM D6204-12 standardı esas alınarak gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.1. Frekans taraması

Testi başlatmadan önce hamur örnekleri 100°C 'de 1 dak boyunca şartlandırılmıştır. Devamında örnekler 110°C ve 150°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta, daha önce belirlenen optimum pişme sürelerinde vulkanize edilmiştir. Her iki sıcaklık için ayrı ayrı olmak üzere, vulkanize olmuş örnekler henüz kalıp içerisindeyken 60°C sıcaklık ve %7 gerinimde 0,01-33 Hz arası frekans aralığında kayıp faktörü ($\tan \delta$) değerleri ölçülmüştür.

3.2.3.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu ölçümü

Kuşingam hamurlarının fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarını ölçmek için Bölüm 1.5.2.3'de anlatılan Lee-Pawloski-Coran yaklaşımından yararlanılmıştır. Bu amaçla ilk olarak hamur örnekleri RPA kalıbına yerleştirilerek cihaz 100°C, 5 Hz ve %3,5 deformasyonda ölçüm almadan 1 dk boyunca çalıştırılmış, örneğin kararlı davranışa gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra aynı koşullarda 5 dk boyunca G' büyüklüğü 20 kez ölçülmüştür. Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu çiğ hamurdan ölçülen G' değerinin ortalaması kullanılarak hesaplanmıştır. Testin devamında örnekler, 110°C olarak seçilen vulkanizasyon sıcaklığında, önceden belirlenen optimum pişme süresince, 1,67 Hz ve %7 deformasyon koşullarında cihaz kalıbında vulkanize edilmiştir. Çapraz bağlı örnekler 100°C'ye soğutularak bu kez 0,5 Hz'de ve %3,5 deformasyonda ölçüm almadan 1 dk boyunca kararlı hale getirilmiştir. Aynı koşullarda 5 dk boyunca ölçülen G' değerlerinin ortalaması toplam çaprazbağ yoğunluğunun hesaplanmasında kullanılmıştır. Toplam çaprazbağ yoğunluğu ile fiziksel çaprazbağ yoğunlukları arasındaki farktan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu hesaplanmıştır.

3.2.4. Hamurların yoğunluk ölçümü

Çalışmalarda Brabender marka yoğunluk ölçme cihazı kullanılmıştır. 50 g'dan az olmayacak şekilde alınan hamur örnekleri cihazın üzerindeki hassas teraziyle tartıldıktan sonra özel bölmede 7 bar basınçla sıkıştırılarak otomatik yoğunluk tayini yapılmıştır.

3.2.5. Sıcak preste vulkanizasyon

Fiziko mekanik özelliklerin ölçülmesinde kullanılan çekme testi ve yapışma testi örneklerinin hazırlanmasında hidrolik sıcak pres kullanılmıştır. Kullanılan pres elektrik enerjisiyle ısıtılmaktadır. Alt ve üst plakanın sıcaklıkları $\pm 1^\circ\text{C}$ duyarlılıkla kontrol edilebilir. Pres, otomatik zaman ayarlıdır ve maksimum 150 bar olacak şekilde basınç ayarı yapılmaktadır. Hamurların reometre eğrileri referans alınarak optimum pişirme süreleri belirlenmiştir.

3.2.6. Isıl yaşlandırma

Isıl yaşlandırma işlemi ASTM 573 standardına göre, vulkanize olmuş örneklerin 72 saat boyunca 70°C'deki hava sirkülasyonlu etüvde bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Yaşlanma sonrasında kopma dayanımı, yırtılma ve sertlik testleri tekrar ölçülerek meydana gelen değişim raporlanmıştır.

3.2.7. Fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi

3.2.7.1. Çekme testi

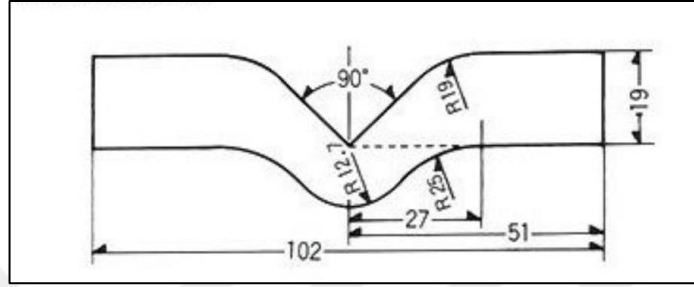
Prete 2 mm kalınlığında kalıplanarak vulkanize edilmiş test plakalarından elde edilen örneklerin çekme testi, ASTM D412 standartına göre, 500 mm/dk çekme hızında, Şekil 3.7'de gösterilen Zwick Roell marka ve Z010 model universal test cihazı (tensometre) gerçekleştirilmiştir. Kopma dayanımı, kopmada uzama ve belirli uzama değerlerindeki (%100 ve %300) gerilme modülü değerleri ölçülmüştür. Testler, her hamur için 4 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler raporlanmıştır.



Şekil 3.7. Deneysel çalışmada kullanılan tensometre cihazı

3.2.7.2. Yırtılma testi

Vulkanize olmuş örneklerin yırtılma testleri ASTM D654 standardına göre yapılmıştır. Preste 2 mm kalınlığında kalıplanarak vulkanize edilmiş test plakalarından C tipi (Şekil 3.8) kalıp kullanılarak test numunesi kesilmiştir. Testler, her hamur için 4 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler raporlanmıştır.



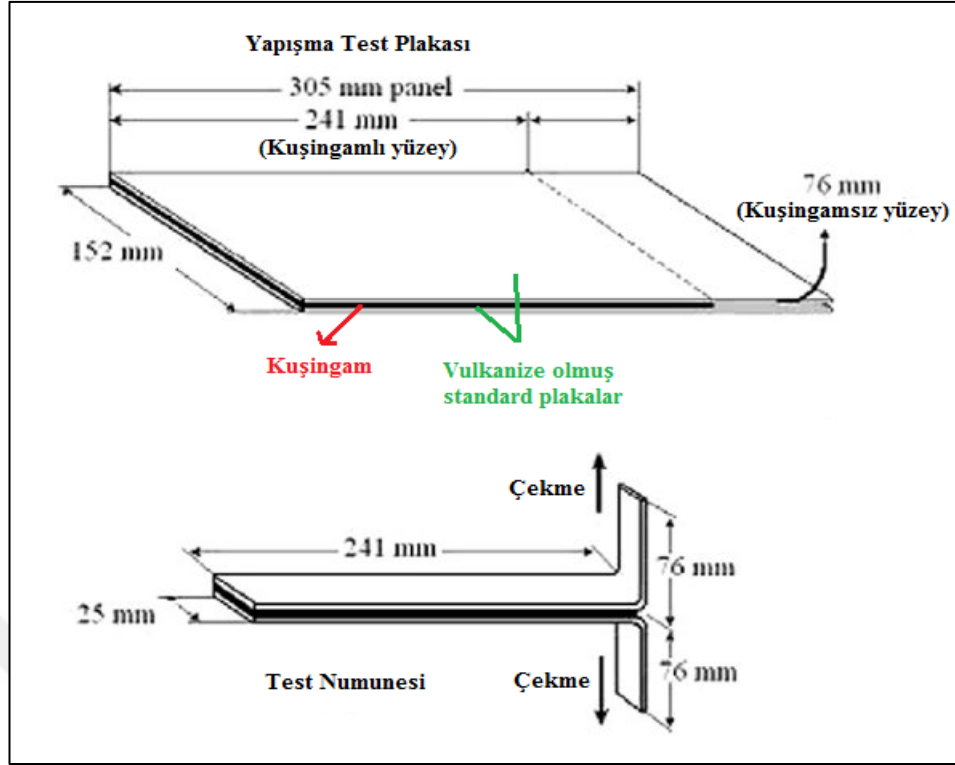
Şekil 3.8. ASTM D654 C tipi kesme bıçağı

3.2.7.3. Sertlik testi

Vulkanize olmuş hamurların sertlik ölçümleri ASTM D2240 standardına göre, Zwick Roell marka Shore A tipi sertlik ölçer kullanılarak yapılmıştır. Örnekler 6 mm kalınlığında hazırlanıp, birbirinden farklı üçer noktadan alınan sertlik ölçümlerinin ortalamaları raporlanmıştır.

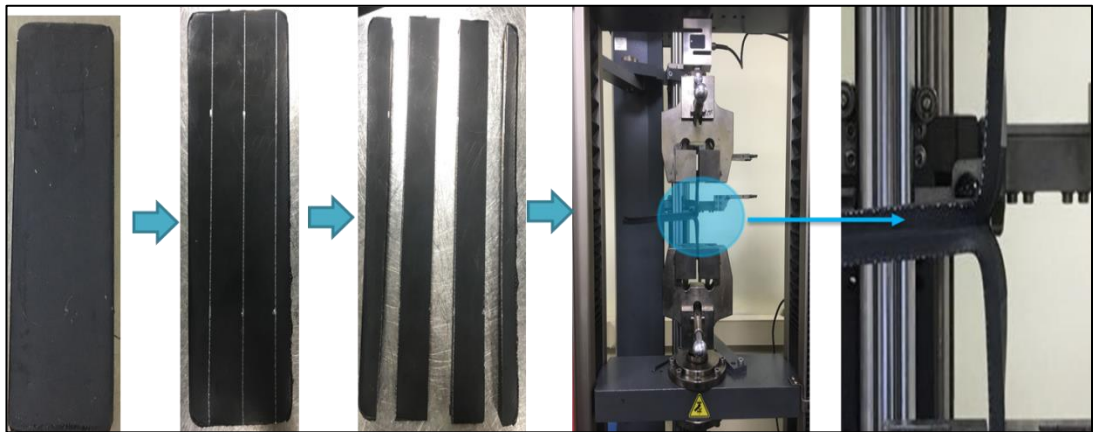
3.2.7.4. Yüzey yapışma testi

Yüzey yapışma testleri ASTM D1876 test metoduna göre yapılmıştır. Yapışma test plakaları iki adet vulkanize olmuş standart kauçuk plaka arasına 1,20 mm kalınlığında hazırlanan kuşingam hamurları yerleştirildikten sonra tüm katlar birlikte 110°C'de vulkanize edilerek hazırlanmıştır. Vulkanize olmuş standart kauçuk plakalar lastik gövdesinde kullanılan karkas hamuruna benzetilerek hazırlanan plakalardır. Burada amaç, kuşingam hamurunun iki pişmiş vulkanizatın arasına yerleştirilerek, iki vulkanizatı birbirine yapıştırma kabiliyetinin belirlenmesidir. Örneklerin şematik gösterimi Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Yüzey yapışma testi için hazırlanan örnek yapısı

Örnekler sıcak preste 150 bar basınç altında ve 110 C’de, ve kuşingam hamurlarının aynı sıcaklıktaki reometre eğrilerinden elde edilen optimum pişme süreleri uyarınca vulkanize edilmiştir. Pişirilen plakalardan, 24 saat şartlandırma sonrasında 25 mm eninde şeritler kesilerek yüzey yapışma test örnekleri elde edilmiştir. Örnekler serbest uçlarından tensometreye bağlanmış ve sabit hızla çekilerek N/mm cinsinden ortalama yapışma kuvveti ölçülmüştür. Her hamur için 4 adet test örnek edilmiş, ortalama test sonuçları raporlanmıştır. Yapışma testi düzeneği Şekil 3.10’da verilmiştir [79].



Şekil 3.10. Yüzey yapışma test adımları

3.2.8. Termogravimetrik analiz (TGA)

Vulkanizatların ısıl davranışları ASTM D6370 standartına göre Mettler Toledo-TGA cihazı (Şekil 3.11) kullanılarak azot ortamında 25-600°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızı ile belirlenmiştir..



Şekil 3.11. Termogravimetrik analiz test cihazı

3.2.9. Temas açısı ölçümü, yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi hesaplamaları

Test sıvılarının, hamur ve vulkanize olmuş hamurların yüzeyleri ile yaptıkları temas açıları Şekil 3.12’de verilen Attention Theta Lite marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Ortalama temas açısı değerini elde edebilmek için her örnek türüne en az 6 ölçüm yapılmıştır.



Şekil 3.12. Attention Theta Lite marka temas açısı ölçüm cihazı

Temas açısı ölçümünde sıvı olarak Bromonaftalin, etilen glikol ve su kullanılmıştır. Bu sıvıların yüzey enerjileri Tablo 3.9’da verilmiştir [80].

Tablo 3.9. Temas açısı belirlemede kullanılan sıvılar yüzey gerilimleri (mN/m)

Yüzey Gerilimi	Bromo-naftalin	Etilen glikol	Deiyonize su
γ_L^{TOT}	44,6	48	72,80
γ_L^{LW}	44,6	29	21,8
γ_L^{AB}	-	19	51
γ_L^-	-	47	25,5
γ_L^+	-	1,92	25,5

Temas açısı ölçümleri hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası yüzeyleri üzerinden alınmıştır. Her bir numune için altı noktadan ölçüm yapılarak ortalama değer hesaplanmıştır. Yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi, Bölüm 1.5.4.8’de anlatılan asit-baz yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.10. Taramalı elektron mikroskobu testi (SEM)

Yapışma testi sonucunda oluşan kopma yüzeyleri, Şekil 3.13’de gösterilen Fei Quanta-FEG 250 marka SEM cihazı ile, altınla kaplandıktan sonra incelenmiştir. Vulkanizasyon sonrası yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki morfolojileri raporlanmıştır.



Şekil 3.13. Taramalı elektron mikroskobu [81]

3.2.11. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi

Kauçuk hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrasında yapısal özellikleri Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi ile incelenmiş, reaksiyon sırasında meydana gelen değişimler analiz edilmeye çalışılmıştır. Analizler için Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR kullanılmıştır (Şekil 3.14). Örnekler, ATR ünitesindeki germanyum kristal üzerine yerleştirilmiş ve $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumları alınmıştır.



Şekil 3.14. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar altı grupta değerlendirilmiştir. Birinci grupta standart kuşingam reçetesi N100 referans alınarak 20 ve 50 phr ENR-50 içeren hamurlar hazırlanmıştır. Buradaki amaç, kuşingam hamuru içerisindeki ENR oranının yapışmaya ve diğer tüm malzeme özelliklerine olan etkisini araştırmaktır. İkinci grupta N80-E20 hamuru referans alınarak kükürt miktarının etkisi değerlendirilmiştir. Kükürt miktarı %20 oranında azaltılarak D1, %20 artırılarak ise D2 hamurları hazırlanmıştır. Üçüncü grupta D1 hamuru referans alınarak farklı reçine türlerinin (SP 1045 ve SP 1055) ve HVA-2 varlığının yapışma performansına etkisi değerlendirilmiştir. Dördüncü grupta referans yine D1 hamurudur; fakat bu grupta HVA-2 içeren ve farklı pişirici sistemlerde hazırlanan örnekler kıyaslanmıştır. Beşinci grupta da ana hamur bileşimi N50-E50'dir. Bu grupta, temelde HVA-2'nin değişken alındığı hamurlar üzerinde durulmuştur. Altıncı grup kuşingam hamurları sıvı kauçuk ilavesi ile hazırlanan hamurlardır. Burada temel alınan hamur HV-4 hamurudur; 5 phr HVA-2 içermektedir, bileşiminde düşük seviyede hızlandırıcı ve düşük seviyede kükürt kullanılmıştır. Ayrıca bu grupta farklı kauçuk ana matrislerinin sıvı kauçuk ile etkileşimi de değerlendirilmiştir.

4.1.Birinci Grup Kuşingam Hamurları

Bu bölümde, doğal kauçuk ve farklı oranlarda epokside doğal kauçuk içeren temel kuşingam hamurlarının özellikleri tartışılmıştır.

4.1.1. Birinci grup hamurların reolojik özellikleri

Reolojik özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan reometre ölçümleri, geleneksel bir pişirme sıcaklığı olan 150°C de 30 dakika ve lastik kaplama sırasında kuşingam hamurunun pişirildiği sıcaklık olan 110°C'de 120 dakika boyunca olmak üzere iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. ML, MH, ts2 ve t90 olmak üzere önemli reolojik özellikler ve bu özelliklerden yararlanarak hesaplanan pişme genliği (CE) ve pişme hız endeksi (CRI) değerleri her iki sıcaklık için de Tablo 4.1'de verilmiştir. Her iki

sıcaklık için reometre grafikleri Ek-A’da verilmiştir.

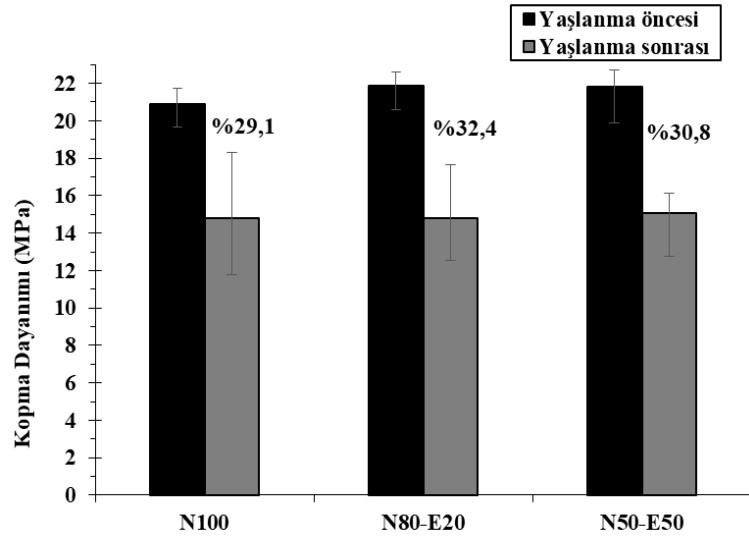
Tablo 4.1. Birinci grup hamurların 110°C ve 150°C’deki reolojik özellikleri

	110°C			150°C		
	N100	N80-E20	N50-E50	N100	N80-E20	N50-E50
ML (dNm)	1,77	1,50	1,27	1,39	1,17	1,27
MH (dNm)	12,48	13,11	12,77	12,04	12,16	12,41
ts2 (dk)	9,59	6,81	8,75	0,56	0,63	0,60
t90 (dk)	20,06	20,48	24,36	1,35	1,74	2,09
CE (dNm)	10,71	11,61	11,50	10,65	10,99	11,14
CRI(dk ⁻¹)	9,55	7,32	6,41	126,58	90,09	67,11

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi, hamur bileşimindeki ENR miktarının artmasıyla optimum pişme süresi artarken, ön pişme süresinde düşüş olduğu görülmektedir. Bu durumda hamur viskozitesinin de genel olarak düşme eğiliminde olduğu söylenebilir. Hazırlanan kuşingam hamurları için 110°C ve 150°C’de elde edilen pişme genliklerinin birbirine oldukça yakındır. Çapraz bağlanma düzeyi ile ilişkilendirilebilen pişme genliğinin ENR miktarı ile orantılı olarak arttığı görülmektedir. Bunun aksine, hamur bileşimindeki ENR miktarının artmasıyla, pişme her iki sıcaklıkta da yavaşlamaktadır. Özetle, ENR’nin kuşingam hamurlarında vulkanizasyonu geciktirmekle birlikte daha yüksek çapraz bağlanma düzeylerine ulaşmakta etkili olduğu söylenebilir.

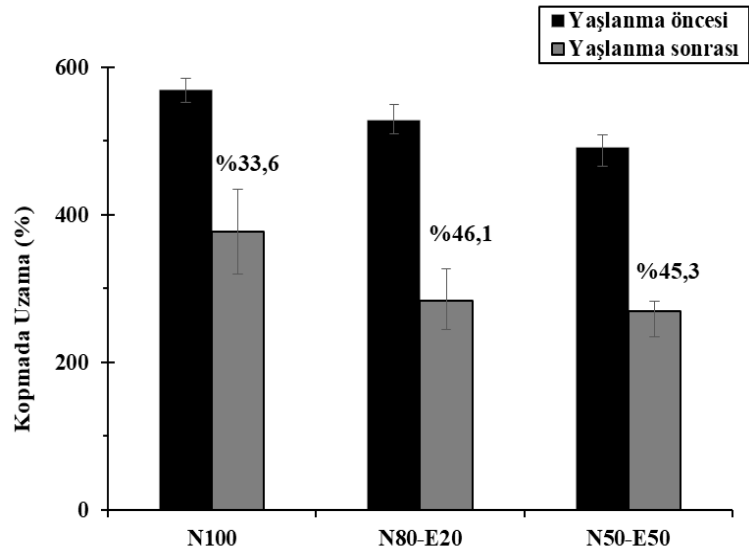
4.1.2. Birinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

Kuşingam hamuru bileşimindeki ENR oranının kopma dayanımına olan etkisi Şekil 4.1’de görülmektedir. Yaşlanma öncesi ENR miktarı arttıkça kopma dayanımının bir miktar yükseldiği görülmektedir. Bu bölümde, yaşlanma ile gerçekleşen değişimler, ilgili şekillerde gri olarak belirtilen ve yaşlanma sonrası özelliklere ait verileri gösteren sütunların üzerinde yüzde türünden verilmiştir. ENR içeren hamurlara yaşlanma ile mekanik performans kaybında belirgin bir değişim olmadığı söylenebilir.

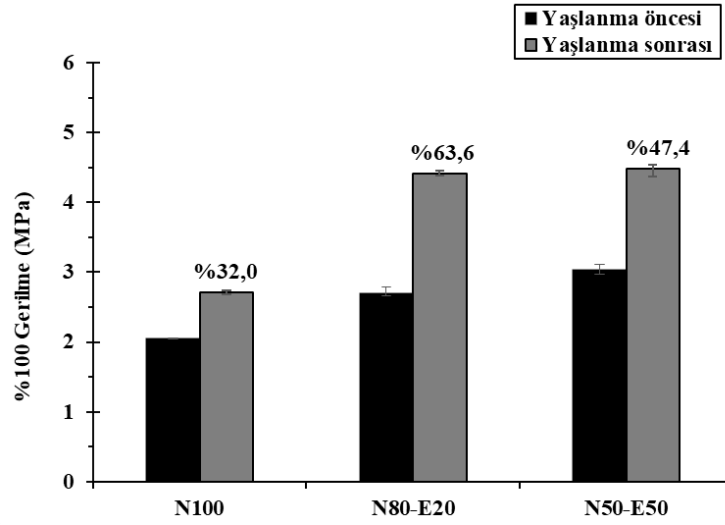


Şekil 4.1. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları

Birinci grup hamurlar için ENR miktarı ile kopmada uzama değerinin yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası değişimi Şekil 4.2’den görülmektedir. Reçetelerde ENR oranının artması ile kopmada uzama miktarı azalmaktadır. Yaşlanma sonrasında ENR içeren karışımların standard N100 karışımına göre değişim oranı daha fazladır. Bu bulgu, gerilme modülü verileri ile birlikte değerlendirilmiştir. Aynı hamurlar için %100 gerilmedeki modül değerleri aynı koşullar için Şekil 4.3’te vermiştir.



Şekil 4.2. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları



Şekil 4.3. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri

Şekil 4.3'ten, ENR varlığının malzemenin hem orijinal, hem de yaşlanma sonrası gerilme modülünde düzenli bir artışa neden olduğu görülmektedir. Hamur içerisindeki ENR oranının artması ile kopma dayanımının artması, kopma uzamasının azalması, bu iki bulguyu doğrular şekilde gerilme modülünün artması, ENR'nin reolojik özelliklerden de görüldüğü gibi çapraz bağlanma düzeyini arttırdığı ve vulkanizat elastik karakterini geliştirdiğini işaret etmektedir. Yaşlanma sırasındaki modül artışı ENR içeren vulkanizatlarda, %100 doğal kauçuktan oluşan referans vulkanizata göre daha yüksektir. Bu durum, ENR'li vulkanizatlarda yaşlanma sırasında da çapraz bağlanmanın kısmen devam edilebileceğine işaret etmektedir. Son ürün özellikleri açısından yüksek modül çoğu zaman avantaj sayılabileceğinden dolayı, bu sonuç şu aşamada olumlu olarak değerlendirilmiştir. Bununla birlikte kesin değerlendirme için ileriki bölümlerde verilen bulgularla birlikte değerlendirme yapılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür.

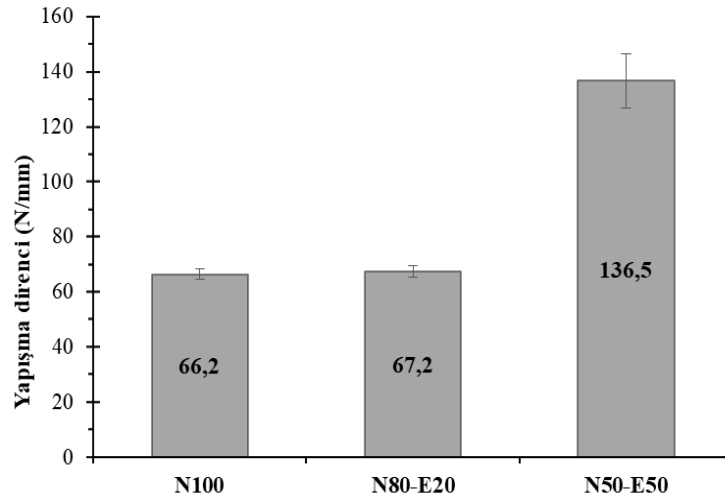
Yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Karışım içerisindeki ENR oranı arttıkça hem yırtılma direnci, hem de sertlik değerinin belirgin şekilde geliştiği görülmüştür. Literatürde de ENR'nin vulkanizatlarda yırtılma dayanımı geliştirici etkisinden bahsedilmektedir. Sadequl ve arkadaşları, farklı oranlarda karbon karası ve kalsium karbonat içeren SMRL ve ENR25 harmanlarının fiziko-mekanik özelliklerini incelemiş ve ENR25 ilavesinin, vulkanizatlarda yırtılma dayanımını belirgin şekilde arttırdığını görmüşlerdir [82].

Tüm hamurlar için yırtılma direnci ve sertlik değerlerinde, yaşlanma sonrasında da artış meydana gelmiştir. Bu bulgu, tez kapsamında çalışılan ENR'li hamurlarda yaşlanma ile daha yüksek modül artışı bulgusunu destekler niteliktedir.

Tablo 4.2. Birinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri

	Yırtılma Direnci (kN/mm)		Sertlik (Shore A)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra
N100	7,0	7,3	50,0	52,0
N80-E20	7,5	7,7	52,0	56,0
N50-E50	8,0	8,3	54,0	60,0

Birinci grup hamurlarda ENR oranının yapışma dayanımına etkisi Şekil 4.4'de görülmektedir. Hamur içinde ENR bulunması yapışma dayanımını genel olarak arttırmıştır. En fazla yapışma N50-E50 hamurunda 136,5 N/mm olarak ölçülmüştür. Karışım içerisinde NR ile aynı oranda ENR bulunması yapışma direncinin N100 hamurunun en az iki katına çıkmasını sağlamıştır.

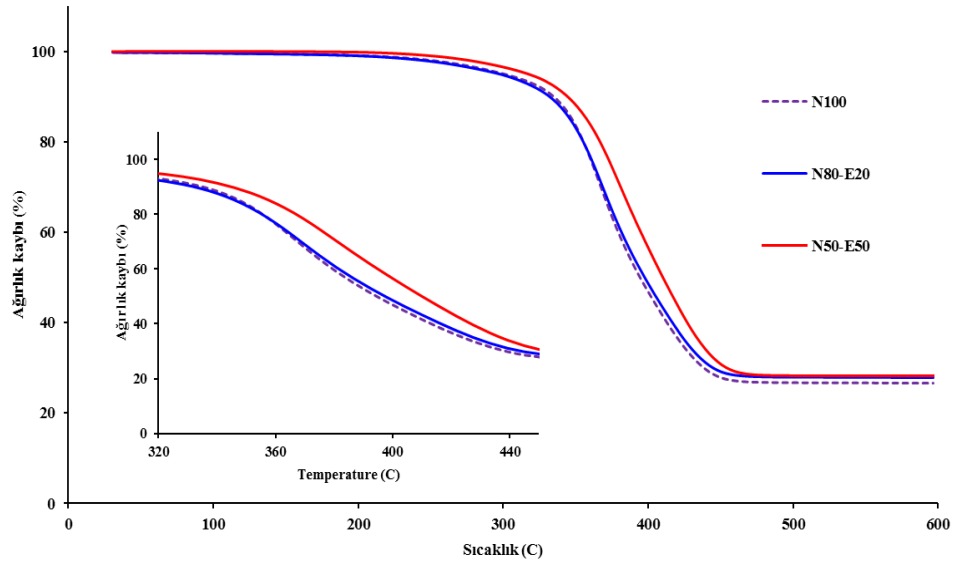


Şekil 4.4. Birinci grup hamurlarda ENR oranının yapışmaya etkisi

4.1.3. Birinci grup hamurların ısı özellikleri

Birinci grup hamur vulkanizatlarının TGA eğrileri ve %10 ağırlık kaybının gerçekleştiği bozulma sıcaklıkları (T_{d10}) sırasıyla Şekil 4.5 ve Tablo 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.5'ten, hamur içerisinde ENR'nin varlığının N100 hamuruna göre

termal kararlılığı arttırdığı görülmektedir. N80-E20 hamurunda bu değişim zayıf olmasına ve Tablo 4.3'ten anlaşılacağı gibi spesifik bozunma sıcaklığı üzerinde etkili olmamasına rağmen, hamur bileşimindeki ENR miktarının artmasıyla termal kararlıdaki artış belirginleşmiştir. Bu durum termogramların yanı sıra N50-E50 örneğinde %10 ağırlık kaybının yaklaşık 18°C kadar daha yüksek bir sıcaklıkta meydana gelmesinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. Birinci grup vulkanizatların TGA termogramları

Tablo 4.3. Birinci grup vulkanizatların T_{d10} sıcaklıkları

	T_{d10} (°C)
N100	334,8
N80-E20	331,7
N50-E50	362,6

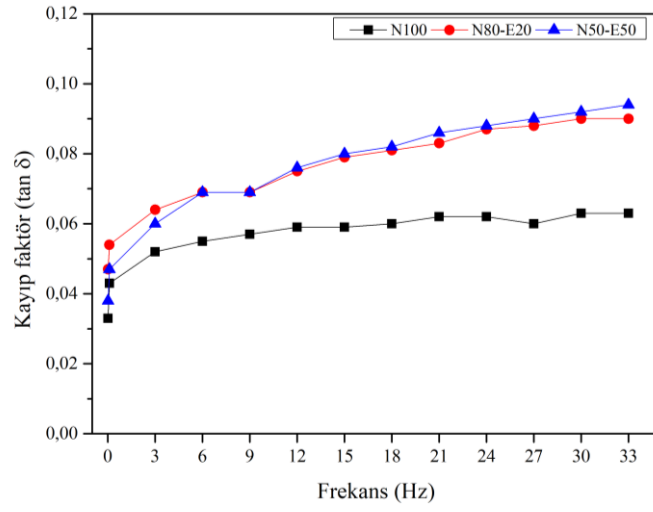
4.1.4. Birinci grup hamurların dinamik özellikleri

4.1.4.1. Frekans taraması

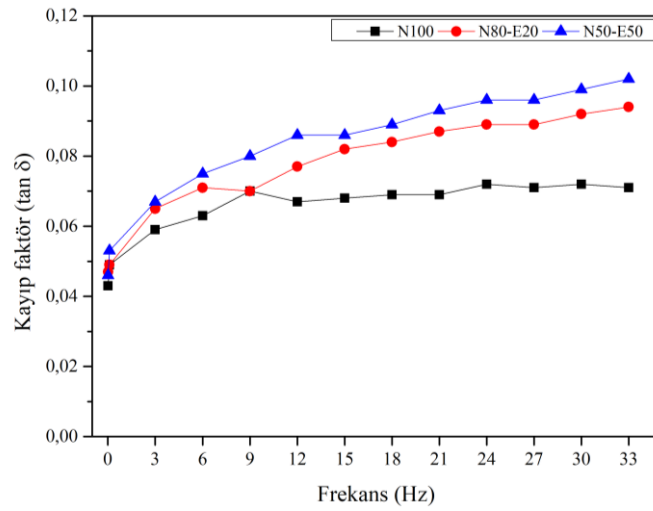
Hamurlar 110°C ve 150°C olmak üzere farklı iki sıcaklıkta, daha önce belirlenen optimum pişme süreleri uyarınca vulkanize edilmiş, ardından test örnekelri henüz kalıp içerisindeyken 60°C sıcaklık ve %7 gerinimde 0,01-33 Hz arası frekans

aralığında kayıp faktörü ($\tan \delta$) ölçümü yapılmıştır. Birinci grup hamurlar için frekansa karşı $\tan \delta$ değerleri Şekil 4.6 ve Şekil.4.7’de verilmiştir.

Frekans taraması sonuçları, lastiklerde dönme direncini belirlemede esas alınan 60°C ve 10 Hz koşullarındaki $\tan \delta$ değerleri üzerinden değerlendirilmiştir. ENR içeren N80E20 ve N50E50 hamurlarının her iki sıcaklık için de $\tan \delta$ değerlerinin N100 hamuruna göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, kuşingam hamurunun hareket halinde iken lastiğin daha fazla ısınmasına neden olacağına işaret etmektedir ve olumsuz bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.6. 110°C’de pişirilen birinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi.



Şekil 4.7. 150°C’de pişirilen birinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi

4.1.4.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Hamurların çaprazbağ yoğunlukları Bölüm 1.5.2.3'de detaylı olarak anlatılan Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre belirlenmiştir. Tablo 4.4'de, birinci grup hamurlar için, 110 ve 150 °C olmak üzere iki farklı vulkanizasyon sıcaklığında dolgu-polimer etkileşimleri ve polimer zincir dolanmalarından kaynaklanan başlangıç çaprazbağ yoğunluğu (X_{fiz}), vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağların yoğunluğu (X_{kim}) ve bu iki büyüklüğün toplamına eşit olan ve vulkanizat üzerinden ölçülen görünür toplam çaprazbağ yoğunluğu (X_{top}) değerleri verilmiştir.

Tablo 4.4. Birinci grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları

	110 °C			150 °C		
	N100	N80-E20	N50-E50	N100	N80-E20	N50-E50
X_{fiz}	32,8	32,8	31,6	32,9	37,4	35,2
X_{kim}	115,9	122,7	132,0	112,7	124,4	121,9
X_{top}	148,7	155,5	163,6	145,6	161,7	157,1

Tablo 4.4'te, hamurların başlangıç çaprazbağ yoğunluklarının birbirine oldukça yakın değerlerde olmasına rağmen, vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının hamur içindeki ENR konsantrasyonuna da bağlı olarak yükseliş eğiliminde olduğu görülmektedir. ENR içeren hamurlarda, her iki vulkanizasyon sıcaklığında da kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ve sonuç olarak toplam çaprazbağ yoğunluğu artmıştır. 110 °C vulkanizasyon sıcaklığında bu artış, hamur içerisindeki ENR miktarı ile sistematik bir şekilde gerçekleşirken vulkanizasyon sıcaklığının artırılması ile ENR miktarından bağımsız olarak gerçekleşmiştir. Bu durumun, ENR yapısındaki reaktif epoksi uç gruplarının da kükürtle çaprazbağlanma reaksiyonuna katılması, fakat bu katılmanın reaksiyon sıcaklığının artmasıyla hem kükürt, hem de hızlandırıcı kompleksleri ile eş zamanlı gerçekleşmesi kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Poh ve arkadaşları da ENR'nin kükürt vulkanizasyonu üzerinde yaptıkları bir çalışmada, ENR50'de artan sıcaklık ve kükürt oranı ile ENR yapısındaki epoksi halka açılması reaksiyonları sonucu oluşan eter bağları üzerinden ek çaprazbağlar oluşturduğunu göstermişlerdir [83, 84].

4.1.5. Birinci grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği

Tablo 4.5'te, birinci grup hamurların farklı sıcaklıklarda çekilen reometre eğrilerinin Isayev ve Deng lineer olmayan vulkanizasyon kinetiği modeline uydurulması ile hesaplanan reaksiyon hız sabiti (k , min^{-1}) ve reaksiyon mertebesi (n) değerleri verilmiştir. Reaksiyon aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri Arrhenius denklemi kullanılarak hesaplanmış ve yine Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5. Birinci grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri

	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C		Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n	
N100	0,0104	3,97	0,0218	2,98	0,5568	3,14	2,4234	3,91	13,446	2,86	463,9
N80-E20	0,0038	4,16	0,1430	3,64	1,2984	3,38	7,5600	3,24	59,256	2,88	569,1
N50-E50	0,0017	4,19	0,0266	3,95	0,3759	3,63	3,1799	3,37	64,548	2,77	630,3

Tablo 4.6'dan görüldüğü üzere, reaksiyon hız sabiti değerleri bütün hamurlar için, beklendiği şekilde sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır. Reaksiyon mertebelerinin ise bazı sapmalar dışında, özellikle daha düşük vulkanizasyon sıcaklıklarında, hamurdaki ENR konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmektedir. Reaksiyon mertebesi artışı, vulkanizasyon reaksiyonuna katılan reaktan çeşitliliğinin de arttığını işaret etmektedir. Bu düzenli artışın, özellikle kuşingam hamurları ile gerçekleştirilen lastik kaplama uygulamalarında işlem sıcaklıklarında gerçekleşiyor olması önemlidir. Bu ilişkiye ilerleyen bölümlerde ayrıca değinilmiştir. Tablo 4.6'da N100 hamurun aktivasyon enerjisinin diğer hamurlara göre düşük olduğu da görülmektedir. Hamur içerisindeki ENR konsantrasyonunun artmasıyla birlikte vulkanizasyon aktivasyon enerjisi de artmaktadır. Aktivasyon enerjisinin artması farklı açılardan değerlendirilebilir. Vulkanizasyon reaksiyonunun ENR varlığında daha düşük hızlarda ilerlediği, aynı hamurların reometre eğrilerinden görülmüştü (Tablo 4.1). Aktivasyon enerjisinin yükselmesi reaksiyon hızının düşmesi ile sonuçlanabilecek bir durumdur. Pişme genliği ve çaprazbağ yoğunluğu değerleri birlikte değerlendirildiğinde ise, reaksiyonun daha düşük hızlarda yürütmesine rağmen daha yüksek verimde gerçekleştiği de anlaşılmaktadır. Bununla birlikte, hamur içinde yer alan ENR miktarı 20 ve 50 phr olduğu durumlar için ve 110°C'de pişme genliğindeki artış %7,3 ve %7,4, toplam çaprazbağ yoğunluğundaki artış ise

%4,6 ve %10,0 düzeyindeyken, aktivasyon enerjisindeki artış aynı hamurlar için sırasıyla %22,7 ve %35,9 olarak ölçülmüştür. Buradan, ENR varlığının, çaprazbağlanma mekanizmasının değişiminde de etkili olduğu sonucu çıkarılmaktadır. Söz konusu değişimin, yapışma direnci üzerindeki etkisi de çalışmanın ileriki bölümlerinde gösterilmiştir.

4.1.6. Birinci grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri

Seçilen hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrasında, bromonaftalin, etilen glikol ve deiyonize su olmak üzere üç farklı gösterge sıvısı ile ölçülen temas açısı değerleri Tablo 4.6’da verilmiştir. Bu bölümde, N80-E20 hamurundan elde edilen verilerin N100 hamuru ile kıyaslandığında anlamlı bir fark sergilememesi nedeniyle bu hamura ait ölçümler raporlanmamıştır. Bu hali ile hamur içindeki ENR varlığının daha belirgin farklar ile değerlendirilebilmesi hedeflenmiştir.

Tablo 4.6. N100 ve N50-E50 hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrası ölçülen temas açısı değerleri

	Vulkanizasyon öncesi			Vulkanizasyon sonrası		
	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
N100	55,02	67,94	67,91	71,50	84,46	95,84
N50-E50	54,81	75,59	75,36	61,05	73,54	92,44

Tablo 4.6’den, vulkanizasyon sonrasında her iki hamurun da tüm gösterge sıvıları ile yaptıkları temas açılarının arttığı, bir başka deyişle ıslanabilirliklerinin azaldığı görülmektedir. Vulkanizasyon öncesinde test edilen hamurların apolar karakterli olan bromonaftalinde birbirine yakın değerde iken, polar gösterge sıvıları olan etilen glikol ve deiyonize suda hamur bileşiminde ENR varlığına bağlı olarak yükselmektedir. Vulkanizasyon sonrasında ise bu durum tersine dönmüş, N50-E50 hamurunun yüzeyinden ölçülen temas açısı değerleri N100 hamurunun yüzeyinden ölçülen değerlere kıyasla daha düşüktür. Bir başka deyişle, vulkanizasyon öncesi hamurda ENR varlığı ıslanabilirliğin artmasına neden olurken, vulkanizasyon sonrasında ise ıslanabilirliği azaltmıştır. Kuşingam hamurunun lastik kaplama sırasındaki uygulama yöntemi değerlendirildiğinde, ıslanabilirliğin katlar arası yapışmaya katkısı olduğu düşünülmektedir.

Ölçülen temas açısı değerleri, incelenen hamurların asit-baz yöntemi esas alınarak yüzey enerjilerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7’de verilmiştir. Tablo 4.7’de ayrıca kuşingam uygulamasında yapıştırma zemini olarak kullanılan vulkanize olmuş referans örneğin (REF) yüzey enerjisi de verilmiştir. Bu veri, Tablo 4.8’de verilen termodinamik yapışma işi hesaplamalarında kullanılmıştır. Toplam yüzey enerjisi değerlerinin yanısıra, yüzey enerjisinin dispersif ve asit-baz bileşenleri de birlikte raporlanmıştır. Gösterge sıvılarının yüzey gerilimi değerleri literatürden alınmıştır [85].

Tablo 4.7. N100 ve N50-E50 hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrası yüzey enerjileri

	Vulkanizasyon öncesi			Vulkanizasyon sonrası		
	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni
	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)
REF	32,91	22,95	9,96	32,91	22,95	9,96
N100	57,91	27,60	30,31	24,09	19,35	4,74
N50-E50	47,65	27,70	19,94	31,45	24,56	6,90

Tablo 4.8’de karışımların termodinamik yapışma işi ve yüzey yapışma direnci değerleri verilmiştir.

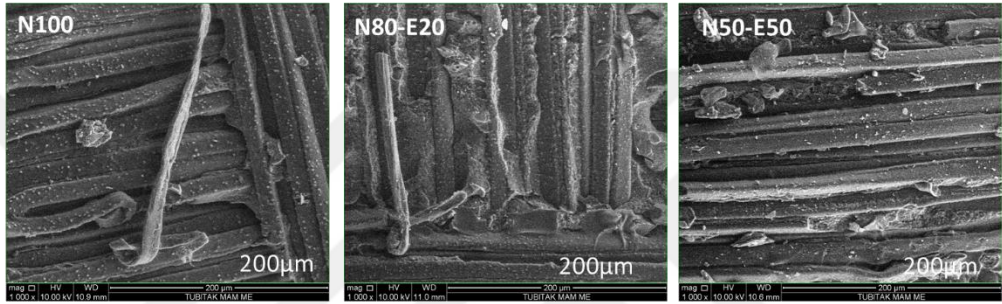
Tablo 4.8. N100 ve N50-E50 hamurlarının termodinamik yapışma işi büyüklükleri

	Yapışma İş	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni	Yüzey yapışma direnci
	W_{AD}^{TOT} (mJ/m ²)	W_{AD}^{LW} (mJ/m ²)	W_{AD}^{AB} (mJ/m ²)	(N/mm)
REF/ N100	61,43	46,03	15,40	66,2
REF/ N50-E50	66,05	47,48	18,58	136,5

Tablo 4.8’de görüldüğü üzere, termodinamik yapışma işi büyüklükleri aynı örneklerle ait yüzey enerjisi değerleri ile benzer bir eğilim izlemektedir. Bir başka deyişle, teorik olarak hesaplanan yapışma işi ile yüzey yapışma kuvveti değerleri iyi bir korelasyon göstermiştir. Bu sonuç, termodinamik yapışma işi büyüklüklerinin, kauçuk matraste yapılan değişikliklerin yapışma kuvveti üzerindeki etkilerini tahmin etmekte kullanılabilirliğini işaret etmektedir.

4.1.7. Birinci grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri

Hamurların yüzey yapışma testi sırasında ayrılan yüzeyleri taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiş, 1000 kat büyütülmüş görüntüleri Şekil 4.8’da verilmiştir. SEM görüntülerinden, N100 örneğinde yapışma zemininin görüntüsünün aynen korunduğu, N80-E20 ve N50-E50 örneklerinde ise arayüzeyde kuşingam hamuruna ait kalıntılar belirgin şekilde gözlenmektedir. Bu bulgu, ENR içeren bileşimlerde yapışma zemini ile tutunmanın iyileşmesini işaret etmektedir ve ölçülen yüzey yapışma kuvveti değerlerini desteklemektedir.



Şekil 4.8. Birinci grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.

Birinci grup hamurlardan en yüksek yapışma direncini veren N50-E50 hamuru olmasına rağmen, reolojik özelliklerindeki farklılıklar, kopmada uzama düzeylerinin özellikle ısıl yaşlanma sonrası daha çok azalıyor olması gibi nedenlerle öncelikli olarak N80-E20 hamurunun yapışma direncini arttırmaya yönelik adımlar atılmış, N50-E50 hamurunun modifiye edilmesi tezin ilerleyen aşamalarına bırakılmıştır. Bu bağlamda, ikinci grup kuşingam hamurları, N80-E20 hamuru referans alınarak hazırlanmıştır.

4.2. İkinci Grup Kuşingam Hamurları

Bu bölümde, birinci grup hamurlardan N80-E20 hamuru referans alınarak kükürt miktarının etkisi değerlendirilmiştir. D1 hamurunda, referansa göre %20 fazla kükürt, D2 hamurunda ise %20 daha az kükürt bulunmaktadır.

4.2.1. İkinci grup hamurların reolojik özellikleri

Reolojik özellikler, 150°C'de 30 dakika ve 110°C'de 120 dakika koşullarında yapılan reometre testlerinin sonuçlarından yola çıkılarak değerlendirilmiştir. Test sonuçları Tablo 4.9'da verilmiştir. Her iki sıcaklık için reometre grafikleri Ek-B'de verilmiştir.

Tablo 4.9. İkinci grup hamurların 110°C ve 150°C'deki reolojik özellikleri

	110°C			150°C		
	N80-E20	D1	D2	N80-E20	D1	D2
ML (dNm)	1,50	1,18	1,17	1,17	0,71	0,85
MH (dNm)	13,11	13,83	17,03	12,16	12,64	16,40
ts2 (dk)	6,81	19,02	16,76	0,63	1,05	0,94
t90 (dk)	20,48	39,06	34,96	1,74	2,13	2,31
CE (dNm)	11,61	12,65	15,86	10,99	11,93	15,55
CRI(dk ⁻¹)	7,32	4,99	5,49	90,09	92,59	72,99

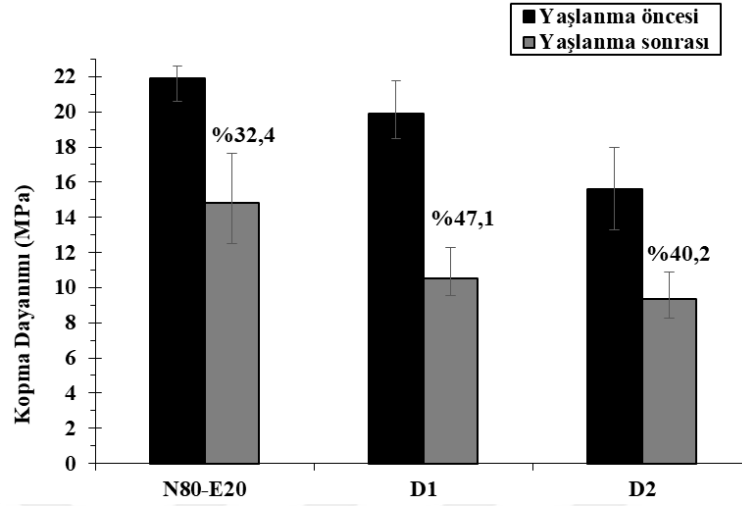
İkinci grup hamurlar için her iki pişirme sıcaklığında da reolojik özelliklerdeki değişimler benzerdir. N80-E20 bileşimi için, daha düşük oranda kükürt kullanarak pişme genliğinin artırılabilirdiği görülmektedir. Bu durum, stokiometrik olarak gerekenden yüksek kükürt oranlarında çalışıldığında, özellikle yüksek sıcaklıklarda kükürdün, halkalı kükürt bağı, asılı kükürt zincirleri gibi istenmeyen oluşumlara harcanması ve toplam çapraz bağlanma verimini düşürmesine bağlanmaktadır [84].

4.2.2. İkinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

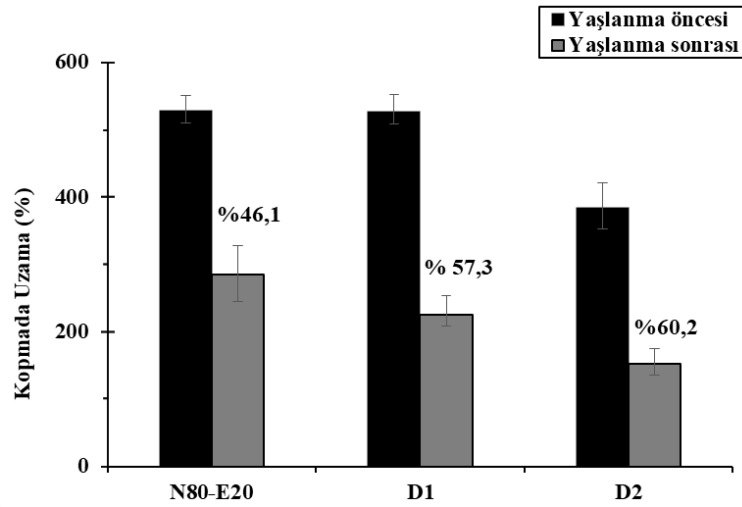
N80-E20 referans hamurunda kükürt oranının değişmesiyle kopma dayanımındaki değişim Şekil 4.9'da, kopma uzamasındaki değişim ise Şekil 4.10'da verilmiştir.

Her iki kükürt oranında da referans vulkanizatın mekanik dayanımından bir miktar kayıp olduğu görülmektedir. Aynı kayıp, yaşlanma sonrası kopma dayanımı değerlerinde de gözlenmektedir. Kopma uzamaları kıyaslandığında, hamur bileşimindeki kükürdün azalması ile belirgin bir değişim olmazken, kükürt miktarının %20 daha fazla olduğu D2 hamuruna ait örneğin sertleşme sonucu daha az uzadığı görülmektedir. Kükürt oranının artmasıyla, yapıdaki polisülfidik çaprazbağ

yapısının daha baskın olmasına bağlanarak, ısıl yaşlanma kaybının da arttığı görülmüştür.

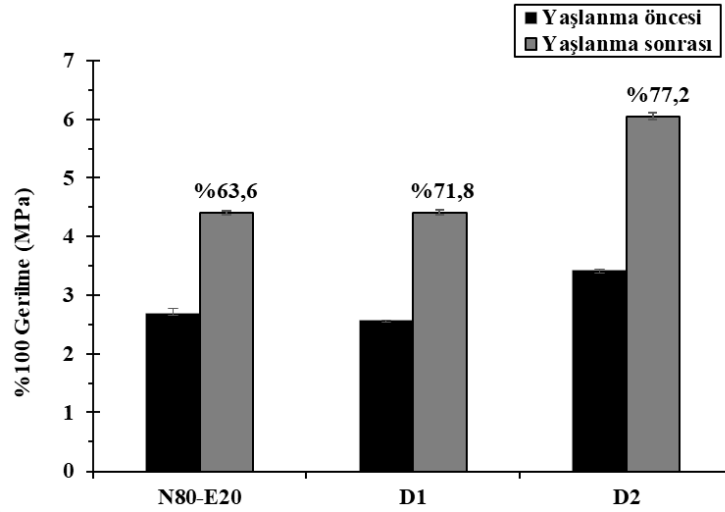


Şekil 4.9. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları



Şekil 4.10. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları

N80-E20 reçetesinde kükürt oranının %100 uzamadaki gerilme modülüne etkisi Şekil 4.11’de verilmiştir. Yaşlanma öncesinde D2 reçetesinde kükürt oranının artması %100 uzamadaki gerilme modülünü arttırırken D1 karışımında kükürt oranının azalması önemli bir etki yaratmamıştır. Yaşlanma sonrasında bütün vulkanizatların sıcaklık etkisiyle gerilme modülleri artmıştır. Yaşlanma sonrası en fazla değişim, yüksek kükürt oranı ile hazırlanan D2 örneğinde ölçülmüştür.



Şekil 4.11. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri

İkinci grup kuşingam hamurlarında kükürt oranının yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerlerine etkisi Tablo 4.10’da verilmiştir.

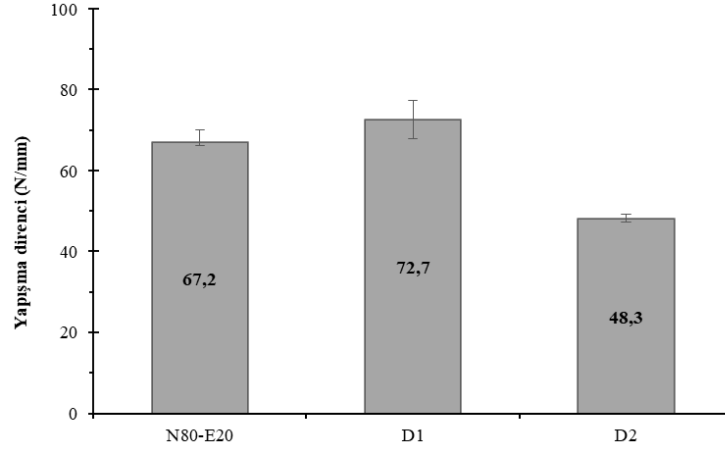
Tablo 4.10. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri

	Yırtılma Direnci (kN/mm)		Sertlik (Shore A)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra
N80-E20	7,5	7,7	52,0	56,0
D1	6,8	7,0	55,0	61,5
D2	8,2	5,3	59,5	66,0

Tablo 4.10’da görüldüğü gibi, kükürt oranının artışıyla orantılı olarak vulkanizatların yırtılma direnci de artmaktadır. Yaşlanma sonrasındaki durum incelendiğinde ise, yüksek kükürt oranında çalışmanın, sertliğin belirli bir eşik değerini aşması nedeniyle yırtılma direncini olumsuz etkilediği görülmektedir. Sertlik değerleri, kükürt miktarı ile düzenli değişmemekle birlikte, yüksek kükürt oranı ile çalışıldığında en yüksek değere ulaşmaktadır. Yaşlanma sırasında sertlik artışı, tüm kükürt oranları için yakın seviyede seyretmiştir.

İkinci grup kuşingam hamurlarının, çalışma kapsamında odaklanılan yapışma kuvveti değerlerine etkisi Şekil 4.12’de görülmektedir. En yüksek yapışma kuvveti D1 örneğinde ve N80-E20 referans hamuruna kıyasla 5,5 N/mm daha yüksek

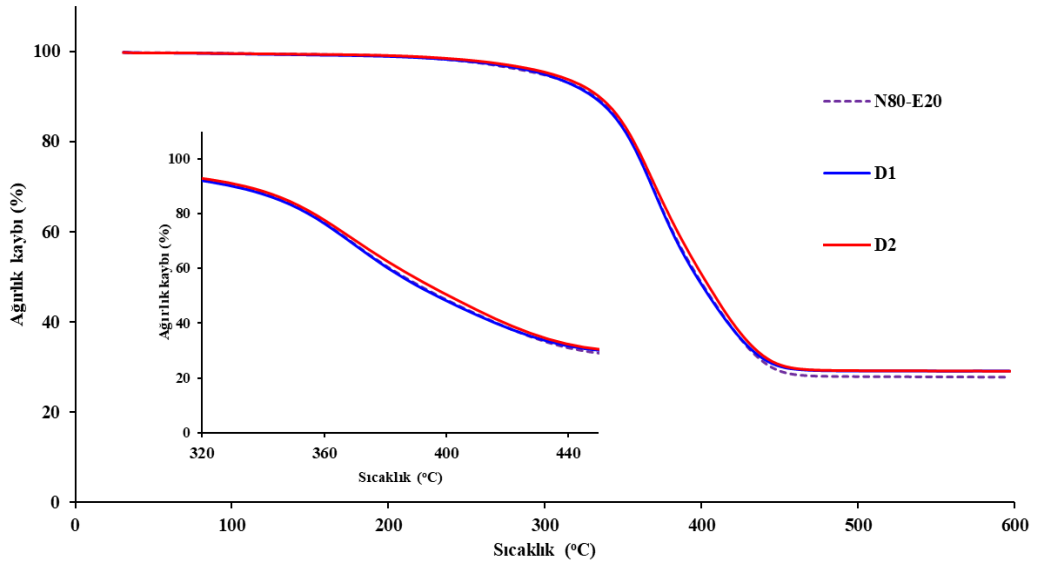
ölçülmüştür. Buna göre, düşük kükürt oranında çalışmanın (D1) yapışma kuvveti üzerinde olumlu etkisi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.12. İkinci grup hamurların yüzey yapışma dirençleri

4.2.3. İkinci grup hamurların ısı özellikleri

İkinci grup hamur vulkanizatlarının TGA eğrileri, %5 ve %10 ağırlık kaybının gerçekleştiği bozulma sıcaklıkları (T_{d5} ve T_{d10}) sırasıyla Şekil 4.13 ve Tablo 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.13. İkinci grup vulkanizatların TGA termogramları

Şekil 4.11’den, bu grupta çalışılan hamurların ısı özelliklerinin oldukça benzer olduğu görülmektedir. Daha detaylı incelendiğinde ise, Tablo 4.10’dan, kükürt

miktarının artması %10 ağırlık kaybı sıcaklığını N80-E20 hamuruna göre 2,7 °C arttırken kükürt miktarının azalması 1,2 °C düşmesine sebep olmuştur. Bu durumda kükürt miktarı çapraz bağlanmayı etkilendiğinden ısıl kararlılığın değişmesine neden olduğu yönünde bir değerlendirme yapılabilir.

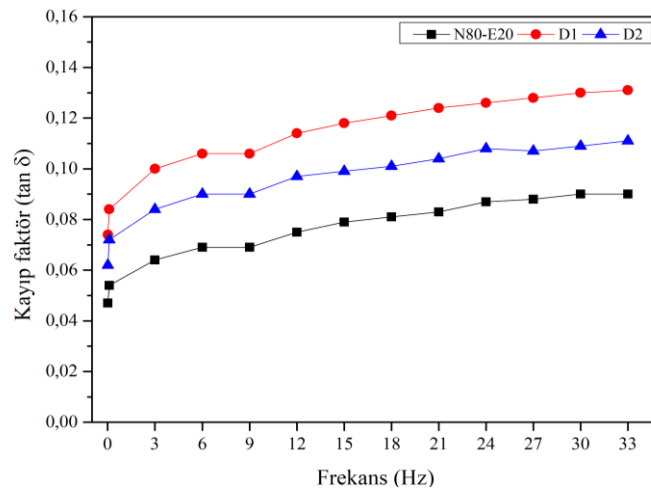
Table 4.11. İkinci grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları

	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)
N80-E20	297,0	331,7
D1	298,5	330,5
D2	303,9	334,4

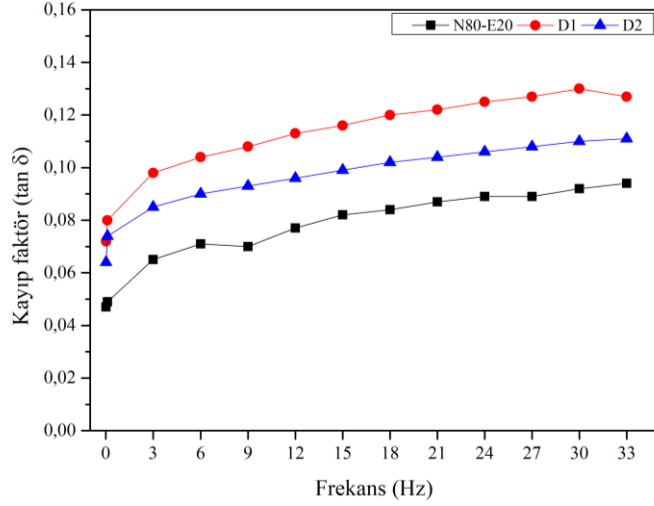
4.2.4. İkinci grup hamurların dinamik özellikleri

4.2.4.1. Frekans taraması

İkinci grup hamurlar için RPA’da pişme sonrasında gerçekleştirilen frekans taraması sonuçları Şekil 4.14 ve Şekil.4.15’de verilmiştir. Buna göre, kükürt oranının azaltıldığı D1 hamurunda $\tan \delta$ değerlerinin N80E20 referans hamuruna göre daha yüksek olduğu, yüksek kükürt oranında hazırlanan D2 hamurunda ise daha yüksek $\tan \delta$ değerinin elde edildiği görülmüştür. Kayıp faktör değerinin sıralaması $D1 > D2 > N80E20$ şeklindedir. Bu durum, her iki pişirme sıcaklığı için de geçerlidir. Sıralama, aynı grup vulkanizatların pişme düzeyi ile aynıdır ve sözkonusu hamurlar için olumsuz bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.14. 110°C’de pişirilen ikinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi



Şekil 4.15. 150°C’de pişirilen ikinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi

4.2.4.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Tablo 4.12’de, ikinci grup hamurlar için, 110 ve 150 °C olmak üzere iki farklı vulkanizasyon sıcaklığı için fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 4.12. İkinci grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları

	110 °C			150 °C		
	N80-E20	D1	D2	N80-E20	D1	D2
X_{fiz}	32,8	27,3	29,8	37,4	27,6	29,6
X_{kim}	122,7	150,3	194,1	124,4	131,9	169,3
X_{top}	155,5	177,6	223,9	161,7	159,5	198,9

Tablo 4.12’de görüldüğü gibi, D1 ve D2 hamurlarının hem düşük sıcaklıkta hem de yüksek sıcaklıkta vulkanizasyon durumunda çaprazbağ yoğunlukları, küçük sapmalar dışında N80-E20 hamuruna göre yüksek ölçülmüştür. 110°C’de gerçekleştirilen vulkanizasyonun, beklendiği şekilde daha fazla kimyasal çaprazbağ oluşumuna olanak tanıdığı, bu sayede de toplam çaprazbağ yoğunluğunu olumlu etkilediği görülmektedir. Uygulamada kaplama işleminin gerçekleştirildiği 110°C’de kükürt oranının artışı ile 150°C’dekine kıyasla daha yüksek bir çaprazbağ yoğunluğu artışı elde edilmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta, kükürt oranının düşmesinin de çaprazbağ yoğunluğunu düşürmediği görülmektedir.

4.2.5. İkinci grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği

Tablo 4.13 'de ikinci grup hamurların farklı sıcaklıklarda çekilen reometre eğrilerinin Isayev ve Deng kinetiği modeline uydurulması ile hesaplanan reaksiyon hız sabiti, reaksiyon mertebesi ve aktivasyon enerjisi değerleri verilmiştir.

Tablo 4.13. İkinci grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri

	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C		Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n	
N80-E20	6,3E-05	7,04	2,4E-03	6,75	2,2E-02	6,15	1,3E-01	6,54	9,9E-01	4,01	569,1
D1	8,6E-12	6,98	1,5E-09	7,05	2,2E-07	6,76	9,1E-06	6,22	2,5E-02	4,55	1272,5
D2	6,4E-10	7,30	1,6E-08	7,73	1,9E-06	5,95	4,5E-03	6,29	9,3E-02	5,81	1221,7

Tablo 4.13'den görüldüğü üzere, reaksiyon hız sabiti değerleri bütün hamurlar için, beklendiği şekilde sıcaklık artışına paralel olarak artmaktadır. Reaksiyon mertebesi değerleri ise sıcaklık artışı ile genel olarak düşüş eğilimindedir. Bununla birlikte, hamur içindeki kükürt miktarı ile reaksiyon mertebesi arasında tüm sıcaklıklar için geçerli olan bir korelasyon elde edilememiştir. Aktivasyon enerjileri incelendiğinde ise, D1 ve D2 hamurları için bu değerlerin daha yüksek olduğu görülmektedir.

4.2.6. İkinci grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapılaşma işi analizleri

Hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrasında üç gösterge sıvısı kullanılarak ölçülen temas açısı değerleri Tablo 4.14'te verilmiştir. Buradan, tüm hamurlarda genel olarak vulkanizasyon sonrası temas açılarının daha yüksek olduğu, bununla birlikte hamur içerisindeki kükürt miktarı ile belirgin bir değişim olmadığı görülmektedir.

Tablo 4.14. İkinci grup hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası ölçülen temas açısı değerleri

	Vulkanizasyon öncesi			Vulkanizasyon sonrası		
	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
N80-E20	54,81	75,59	75,36	75,01	98,22	97,85
D1	58,51	71,03	80,65	70,96	83,35	103,54
D2	58,87	68,13	80,87	72,31	84,89	105,07

Hamurların ve yapıştırıldıkları vulkanize olmuş referansın, asit-baz yöntemine göre, vulkanizasyon öncesi ve sonrası için hesaplanan toplam yüzey enerjileri, yüzey enerjilerinin dispersif ve asit-baz bileşenleri Tablo 4.15'te verilmiştir. Vulkanizasyon öncesi yüzey enerjilerinin kükürt miktarının artış ve azalışı durumu ile ilgili yorum yapmak için elverişli bir fark oluşturmadığı görülmektedir. Bu durum, yapılan ek analizler de değerlendirilene, vulkanizasyon öncesinde tüm örneklerde doğru temas açısı ölçümü için gerekli düzgün yüzeyin elde edilememesine bağlanmıştır. Bundan sonraki bölümlerde vulkanize olmamış örnekler için değerlendirme yapılmamıştır. Vulkanizasyon sonrasında ise, D1 ve D2 hamurlarında asit-baz bileşenlerinde düşüş gözlenirken, dispersif bileşenin, özellikle düşük kükürt içeren D1 hamuru için arttığı görülmektedir. Bu durum, hamurun kendi arasında kıyaslandığında düşük kükürt seviyesinin, özellikle kauçuk zincirindeki reaktif gruplar aracılığı ile yapışmayı geliştirme potansiyeli olarak değerlendirilebilir.

Tablo 4.15. İkinci grup hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası yüzey enerjileri

	Vulkanizasyon öncesi			Vulkanizasyon sonrası		
	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşeni	Asit-Baz Bileşeni	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşeni	Asit-Baz Bileşeni
	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)
REF	32,91	22,95	9,96	32,91	22,95	9,96
N80-E20	51,52	27,33	24,19	24,11	17,66	6,44
D1	42,32	26,18	16,14	22,32	19,61	2,71
D2	42,20	25,84	16,36	21,24	18,96	2,28

Tablo 4.16'da hamurların referans yüzey ile aralarında hesaplanan termodinamik yapışma işi büyüklükleri verilmiştir. Aynı hamurlar için daha önce verilen (Şekil 4.10) yüzey mekanik yapışma işi değerleri de aynı tabloya eklenmiştir. Toplam yapışma işi değerleri kıyaslandığında, yapışma kuvveti değerleri ile ancak kısmi uyum sergilediği, buna rağmen bu grup için hazırlanan yeni hamurlarda beklenen korelasyonun elde edilebildiği görülmüştür. Kükürt oranının düşük olduğu D1 hamurunda, yapışma işinin dispersif bileşeninin diğer hamurlara kıyasla daha yüksektir. Aynı hamur için yapışma kuvveti değerinin de en yüksek olduğu değerlendirildiğinde, düşük kükürt oranında yapışmanın yine kauçuk zincirlerindeki reaktif türler üzerinden ve daha yüksek etkileşim ile gerçekleştiği söylenebilir. ENR

üzerindeki epoksi gruplarının, düşük kükürt seviyelerinde vulkanizasyon reaksiyonunda daha yavaş tükendiği, bu durumun yapışmayı olumlu etkilediği düşünülmektedir. Nitekim, bu hamurların CRI değerleri incelendiğinde de bu bulgu desteklenmektedir.

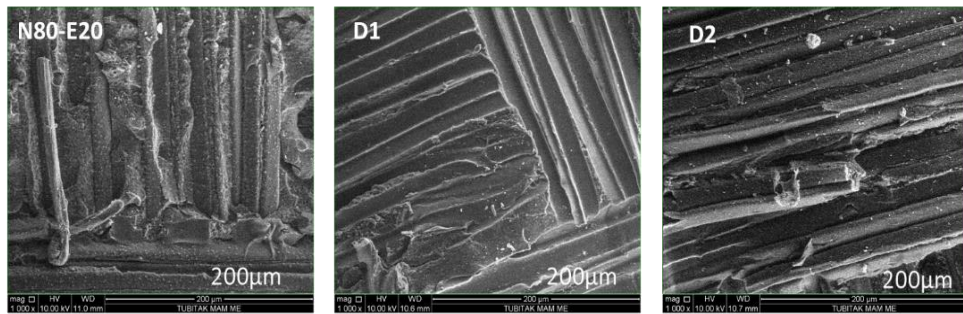
Tablo 4.16. İkinci grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri

	Yapışma İşi	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni	Yüzey yapışma direnci
	W_{AD}^{TOT} (mJ/m ²)	W_{AD}^{LW} (mJ/m ²)	W_{AD}^{AB} (mJ/m ²)	(N/mm)
REF/N80-E20	58,22	40,27	17,95	67,20
REF/ D1	54,08	42,43	11,65	72,72
REF/ D2	52,40	41,71	10,69	48,28

4.2.7. İkinci grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri

Hamurların yapışma testi sonrasında yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. SEM görüntülerinden, D1 örneğinde bölgesel sıyrılmalar sonrasında kuşingam hamuru kalıntıları N80-E20 hamuruna kıyasla daha belirgindir. D2 örneğinde ise yapışma yüzeyinin diğer örneklere göre çok daha keskin olduğu görülmektedir. Bu durum, yapışma kuvvetinin $D1 > N80-E20 > D2$ sırasıyla değişmesi bulgusuyla örtüşmektedir.

Tüm bulgular birlikte değerlendirildiğinde, ikinci grup kuşingam hamurları arasında optimum özelliklerin ve en yüksek yapışma kuvvetinin, N80-E20 referansına göre %20 daha az kükürt içeren D1 hamurunda elde edilebildiği görülmüş, sonraki çalışmaların bu doğrultuda ilerlemesine karar verilmiştir.



Şekil 4.16. İkinci grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri

4.3.Üçüncü Grup Kuşingam Hamurları

İkinci grup hamurların arasından seçilen D1 kodlu hamurun modifiye edilmesiyle hazırlanan üçüncü grup kuşingam hamurlarından SP45, D1 hamuruna 5 phr SP 1045 tipi fenolik pişirici reçine ilavesi ile, SP55 ise yine D1 hamuruna 5 phr SP 1055 tipi fenolik pişirici reçine ilavesi ile hazırlanmıştır. HV-1 ve HV-2 hamurları ise D1 hamurundan farklı olarak sırasıyla 5 phr ve 2,5 phr HVA-2 içermektedir.

4.3.1. Üçüncü grup hamurların reolojik özellikleri

Hazırlanan hamurların reometre ölçümleri 110°C’de 120 dakika ve 150°C’de 30 dakika şeklinde gerçekleştirilmiştir. Önemli reolojik özellikler Tablo 4.17’de verilmiştir. Her iki sıcaklık için reometre grafikler Ek-C’de verilmiştir.

Tablo 4.17. Üçüncü grup hamurların 110°C ve 150°C’deki reolojik özellikleri

	110°C					150°C				
	D1	SP45	SP55	HV-1	HV-2	D1	SP45	SP55	HV-1	HV-2
ML (dNm)	1,33	1,47	1,46	1,68	1,60	0,71	0,99	1,02	1,19	1,04
MH (dNm)	13,46	12,81	12,39	18,19	16,43	12,64	12,33	12,10	15,75	14,13
ts2 (dk)	30,47	38,34	49,40	25,71	28,04	1,05	1,18	1,44	0,89	0,97
t90 (dk)	57,17	59,07	80,17	59,78	60,13	2,13	2,40	2,95	2,19	2,19
CE (dNm)	12,13	11,22	10,81	16,51	14,83	11,93	11,34	11,08	14,56	13,09
CRI(dk ⁻¹)	3,75	4,82	3,25	2,94	3,12	92,59	81,97	66,23	76,92	81,97

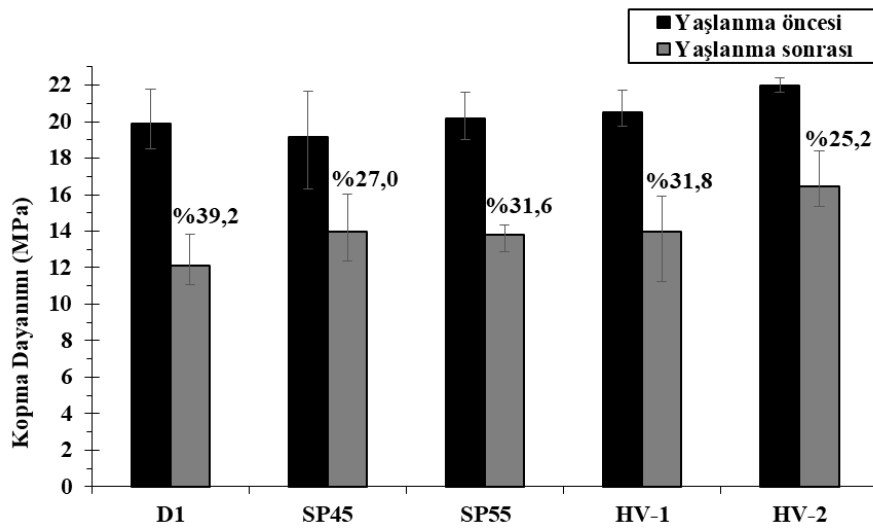
Tablo 4.17’de görüldüğü gibi, SP45 ve SP55 hamurlarında reçine varlığı, her iki sıcaklık için MH değerlerinin azalmasına, vulkanizasyonun geç başlayıp geç bitmesine, CE değerlerinde de bir miktar düşüşe neden olmuştur. Kullanılan reçinelerin vulkanizasyon hızına etkileri, 110°C ve 150°C için farklılık göstermektedir. SP 1055 reçinesinin her iki sıcaklık için de vulkanizasyonu yavaşlattığı görülürken, SP45 hamurunun 110°C’de daha hızlı piştiği görülmüştür. HVA-2 içeren HV-1 ve HV-2 hamurları referans D1 hamuru ile kıyaslandığında vulkanizasyon başlangıcını her iki sıcaklık için de bir miktar erkene çektiği, optimum vulkanizasyon süresi üzerinde ise etkili olmadığı anlaşılmaktadır. Bu etki ile ilişkili olarak pişme genliği, HVA-2 konsantrasyonu ile paralel ve ciddi miktarda artmıştır. Bu artış, her iki sıcaklık için de geçerli olmakla birlikte, özellikle 110°C’de %35

düzeyine kadar çıkmaktadır. Bu koşullarda toplam pişme hızı en çok %20 azalmıştır. Ortalama hız kaybı ise %10 seviyesindedir.

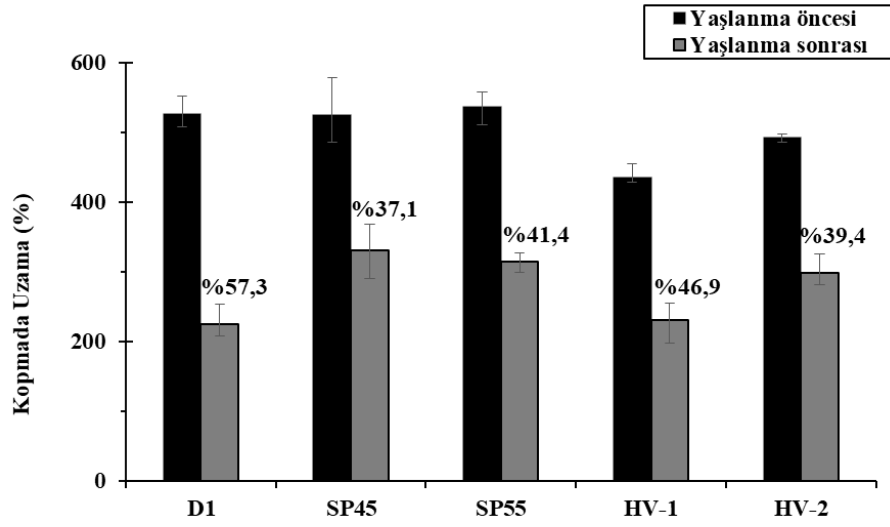
4.3.2. Üçüncü grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

Bu grupta yer alan kuşingam hamurları için kopma dayanımının yaşlanma öncesi ve sonrasında değişimi Şekil 4.17’de, kopma uzaması ve %100 gerilme modülünün aynı koşullardaki değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da verilmiştir.

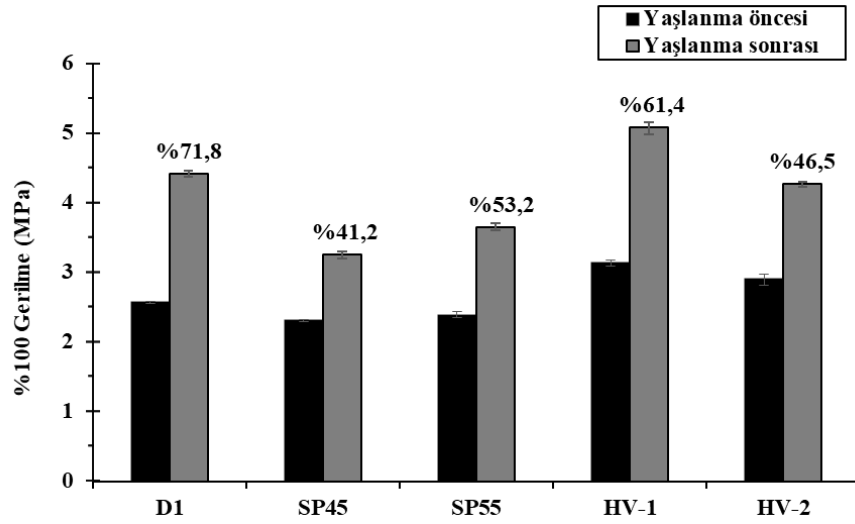
Fenolik reçinelerin, referans örneğin kopma dayanımı üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmektedir. Bununla birlikte her iki reçine de örneklerde ısıl yaşlanma sonucu gerçekleşen dayanım kaybını azaltmıştır. Bu durum, ortalama sıcaklıklarda gerçekleşen yaşlanmanın reçine varlığında aynı zamanda ilave pişme (post-cure) davranışı sergilemesine bağlanmıştır [86]. HV örneklerinin kopma dayanımları D1 örneğine göre daha yüksektir. 2,5 phr HVA-2 eklenmesi durumunda sertliğin daha az artmasına bağlanarak, kopma dayanımının diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, D1 örneğinin yaşlanma sonucu kopma dayanımı kaybı %39,2 iken, HV-1 örneğinki %31,8 ve HV-2 örneğinki ise %25,2 olarak ölçülmüştür. Bu durum, hamur içerisinde HVA-2 kullanımının kauçuk zincirleri arasında ilave kararlı çaprazbağlar oluşturma etkisine bağlanmıştır ve önemli bir avantaj olarak değerlendirilmektedir [87].



Şekil 4.17. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları



Şekil 4.18. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları



Şekil 4.19. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri

Şekil 4.18'den görüldüğü üzere SP45 ve SP55 örneklerinin kopma uzamaları D1 örneği ile oldukça yakındır. Yaşlanma sonrasındaki uzama kayıpları ise D1 örneğine göre daha azdır. Benzer eğilim aynı örnekler için kopma dayanımı değerleri için de söz konusudur ve reçine varlığının ilave pişme sayesinde yaşlanma sonrası özellikleri olumlu yönde etkilemesi ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca, pişirici reçineler ile elde edilen ilave çaprazbağların klasik kükürt çaprazbağlarına göre daha kararlı yapıda olmasının da bu noktada etkili olduğu düşünülmektedir [88]. HVA-2 içeren örneklerin kopma uzamaları D1 örneğine kıyasla daha düşüktür. Pişme genliklerinden de doğrulanacağı şekilde (Tablo 4.16), yüksek çaprazbağ yoğunluğu

durumunda kopma uzamasının düşmesi beklenen bir durumdur. Bu etkinin aynı zamanda HVA-2 konsantrasyonu ile de orantılı olduğu görülmektedir.

Şekil 4.19'da %100 uzamadaki gerilme modülü değerleri kıyaslandığında, kopma dayanımı ve kopma uzaması değerleri ile paralellik gösterecek şekilde, SP45 ve SP55 hamurlarında bir miktar düşüş, HV hamurlarında ise artış gözlenmiştir. HV hamurlarındaki modül artışı, aynı zamanda HVA-2 konsantrasyonu ile de orantılı seviyededir ve çaprazbağ yoğunluğunun artışına bağlıdır. Yaşlanma sırasındaki modül değişimleri ise diğer mekanik özelliklerden mutlak olarak farklılık göstermesine rağmen, bu grupta yapılan hamur modifikasyonlarının tamamının referans hamurun yaşlanma sırasındaki dayanım kayıplarını belirgin şekilde azalttığı kesindir.

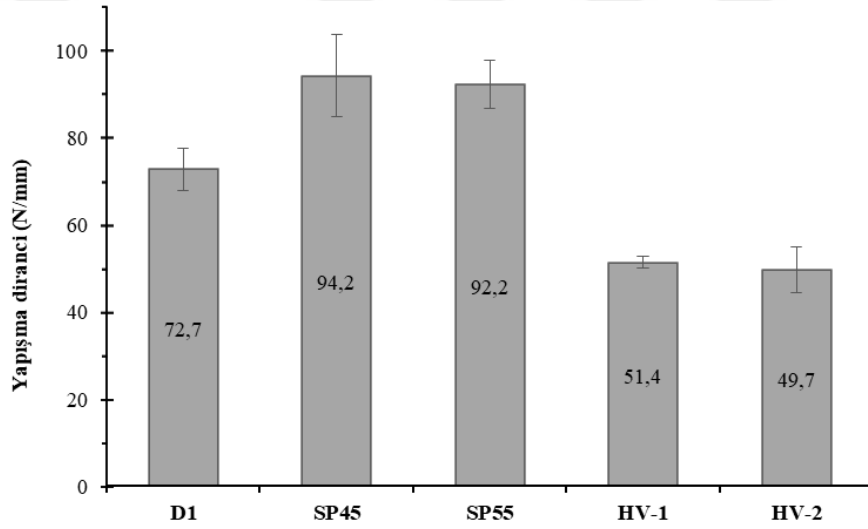
Üçüncü grup kuşingam hamurlarının yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri Tablo 4.18'de verilmiştir. Vulkanizat sertliklerini arttırmasına rağmen HVA-2 varlığının yırtılma direnci üzerinde olumlu etkisi olduğu açıktır. Bu etki, yaşlanma sonrası da devam etmektedir. Her iki fenolik reçinenin de hem sertlik, hem de yırtılma direncini hafifçe düşürdüğü görülmektedir. Bu değişim, beklendiği şekilde vulkanizatların gerilme modülü değişimleri ile oldukça benzerdir. Yaşlanma sonrası özellik değişimleri de, hem reçineler, hem de HVA-2 için, ısıl dayanımının gelişmesi sayesinde, daha düşük seviyede ölçülmüştür.

Tablo 4.18. Üçüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri

	Yırtılma Direnci (kN/mm)		Sertlik (Shore A)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra
D1	6,8	7,0	55,0	61,5
SP45	6,7	6,8	53,0	59,0
SP55	6,6	7,1	53,0	58,0
HV-1	7,5	7,4	58,0	64,0
HV-2	7,2	7,0	56,0	61,0

Bu grupta yer alan hamurların yüzey yapışma kuvveti değerleri Şekil 4.20'da verilmiştir. Fenolik reçine ilavesinin her iki reçine tipi için de yapışma kuvvetini referans D1 hamuruna göre %30 gibi önemli bir seviyede arttırdığı görülmüştür. Bu

etki, ENR'nin fenolik reçineler varlığında yapışma yüzeyi ile reaktif etkileşimleri arttırması şeklinde yorumlanmıştır ve bu değerlendirme ileriki bölümlerde yapısal analiz ile sonuçları ile açıklanmaya çalışılmıştır. (Bölüm 4.7). HV-1 ve HV-2 örnekleri için D1 referansından daha düşük yapışma kuvveti elde edilmesi, HVA-2 varlığında epoksi halka açılma reaksiyonlarının hızlanması ile ilişkilidir ve bu nedenle yapışmanın geliştirilmesi beklentisini karşılıksız bırakmıştır [87]. Bu durum ancak HVA-2'nin vulkanizasyon reaksiyonunun başlangıcını öne çekmesi, bu nedenle ENR'deki potansiyel reaktif etkileşimlerin çaprazbağlanma adımlarında tüketilmesi ile açıklanabilmektedir ve bu durum da yapısal analiz çalışmaları ile açıklanmaya çalışılmıştır (Bölüm 4.7).



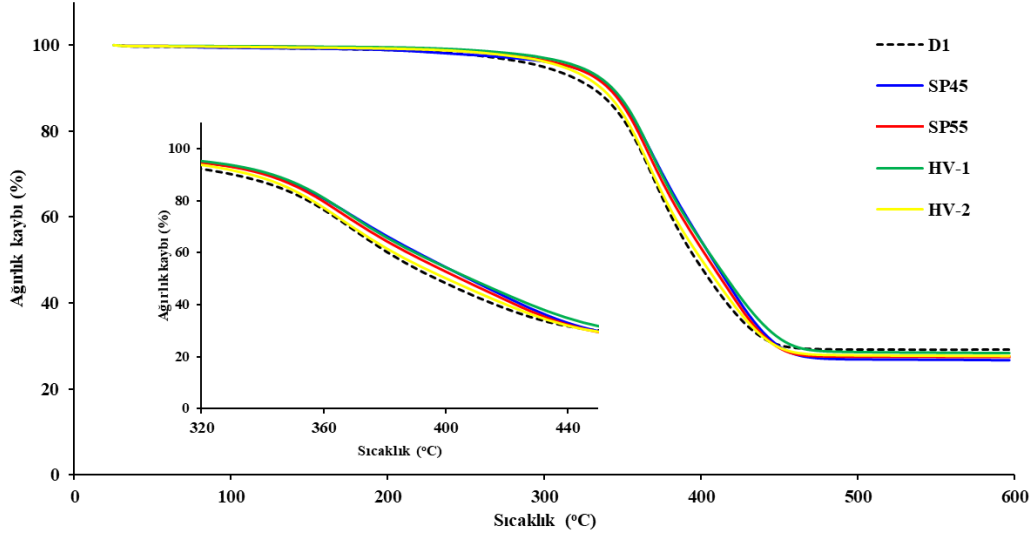
Şekil 4.20. Üçüncü grup hamurların yüzey yapışma dirençleri

4.3.3. Üçüncü grup hamurların ısı özellikleri

Üçüncü grup vulkanizatların TGA eğrileri, T_{d5} and T_{d10} sıcaklıkları sırasıyla Şekil 4.21 ve Tablo 4.19'da verilmiştir. TGA termogramlarından, hem reçine, hem de HVA-2 varlığının vulkanizatların bozunmasını daha yüksek sıcaklıklara kaydıracağı görülmektedir. Kayma, Tablo 4.18'de görüldüğü gibi 12,6 °C'ye kadar çıkmaktadır. Bu durum, fiziksel ve mekanik özelliklerdeki yaşlanma kayıplarının belirgin şekilde azalması bulgusu ile de örtüşmekte, reçine ve HVA-2 katkılarının, kuşingam hamurlarının ısı dayanımlarını geliştirdiğini doğrulamaktadır.

Table 4.19. Üçüncü grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları

	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)
D1	298,5	330,5
SP45	316,5	341,9
SP55	316,9	340,9
HV-1	321,6	343,1
HV-2	311,2	336,1

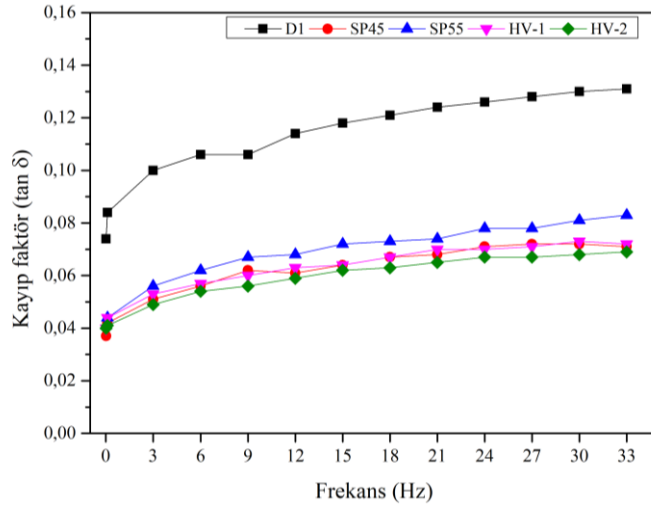


Şekil 4.21. Üçüncü grup vulkanizatlarının TGA termogramları

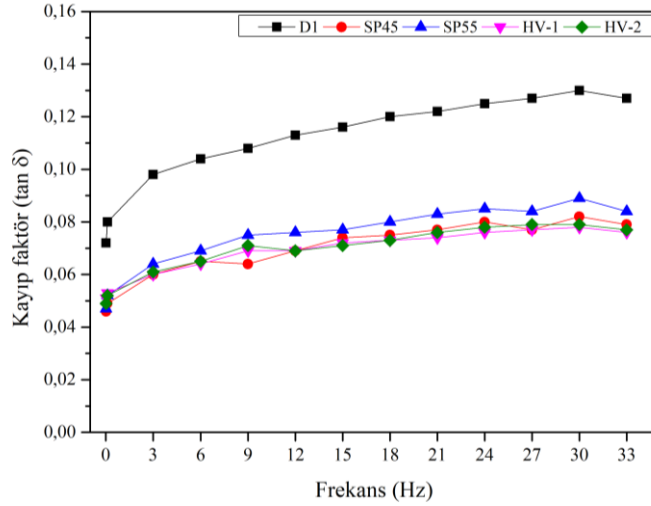
4.3.4. Üçüncü grup hamurların dinamik özellikleri

4.3.4.1. Frekans taraması

Üçüncü grup hamurlar için vulkanizasyon sonrasında gerçekleştirilen frekans taramasından elde edilen $\tan \delta$ değerleri Şekil 4.22 ve Şekil.4.23’de verilmiştir. Her iki sıcaklıkta yapılan frekans taraması sonuçlarına göre de, hamur bileşimine eklenen fenolik reçineler kayıp faktörün belirgin bir şekilde azalmasını sağlamıştır. HVA-2’nin etkisinin de aynı yönde olduğu görülmektedir. Bu grupta yapılan modifikasyonların, bu reçetelerle hazırlanan kuşingam hamurlarının hareket halindeki lastiğin daha az ısınmasına neden olacağına işaret etmektedir ve olumlu bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.22. 110°C'de pişirilen üçüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi



Şekil 4.23. 150°C'de pişirilen üçüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi

4.3.4.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Üçüncü grup hamurların fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanmış ve Tablo 4.20'de iki farklı vulkanizasyon sıcaklığı için verilmiştir. Her iki sıcaklık için de beklendiği şekilde, hamurların dolgu-polimer etkileşimleri ve zincir dolanmalarından kaynaklı fiziksel çaprazbağ yoğunlukları birbirine oldukça yakın ölçülmüştür. Kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının ise fenolik reçine ve HVA-2 varlığından belirgin şekilde etkilendiği görülmektedir. Kimyasal çaprazbağ yoğunluğundaki artış her iki sıcaklıkta da aynı

hamurların pişme genliklerindeki artış (Tablo 4.17) düzeyleri ile paraleldir. Toplam çaprazbağ yoğunluğu değerleri de bu doğrultuda artış sergilemektedir.

Tablo 4.20. Üçüncü grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları

	110°C					150°C				
	D1	SP45	SP55	HV-1	HV-2	D1	SP45	SP55	HV-1	HV-2
X_{fiz}	27,3	17,6	31,2	35,2	30,4	27,6	30,3	31,4	31,9	30,4
X_{kim}	150,3	153,0	130,5	176,9	170,7	131,9	124,9	120,8	165,3	150,9
X_{top}	177,6	170,5	161,7	212,0	201,1	159,5	155,2	152,2	197,2	181,3

4.3.5. Üçüncü grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği

Tablo 4.21’de, üçüncü grup hamurların Isayev ve Deng modeline göre çözümlenen vulkanizasyon kinetik parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.21. Üçüncü grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri

	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C		Aktivasyon Enerjisi
	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n	J/mol
D1	8,6E-12	7,04	1,5E-9	6,75	2,2E-7	6,15	9,1E-6	6,54	2,5E-2	4,01	1272,5
SP45	1,4E-11	6,98	7,6E-11	9,05	1,1E-8	6,76	1,0E-6	6,22	4,0E-3	4,55	1177,7
SP55	3,2E-13	7,30	1,4E-11	7,73	1,5E-8	5,95	2,0E-7	6,29	1,6E-5	5,81	1098,9
HV-1	1,7E-6	3,96	1,4E-5	3,96	5,0E-5	3,45	3,5E-4	4,60	6,4E-3	4,37	479,2
HV-2	3,8E-9	5,72	1,1E-7	5,59	6,4E-6	5,18	1,6E-4	4,88	2,7E-3	4,59	835,0

HVA-2 varlığında hamurların vulkanizasyon aktivasyon enerjilerinin düştüğü gözle çarpılmaktadır. Bu hamurlar için reaksiyon mertebeleri de küçük sapmalar dışında tüm sıcaklıklar için daha düşük olduğu görülmektedir. Reaksiyon mertebesinin düşmesi, reaksiyona giren aktif tür sayısının azaldığını işaret etmektedir. Tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, mertebedeki düşüşün genel olarak çaprazbağ yoğunluğunun artması ile sonuçlandığı, göreceli olarak yüksek aktivasyon enerjisi değerlerinin ise yapışma kuvvetinin daha yüksek olduğu hamurlarda ölçüldüğü görülmektedir. Bu durumun klasik yapısal analiz teknikleri ile ispatlanmasının mümkün olmadığı bilinmektedir. Bununla birlikte, çalışılan hamurlar için, düşük reaksiyon mertebesinin aktif türlerin sadece vulkanizasyon reaksiyonunda harcandığı ve bu sayede daha yüksek çaprazbağ yoğunluğu değerlerine ulaşıldığını işaret ettiği

düşünülmektedir. Benzer bir yaklaşımın reaksiyon mertebesi ve aktivasyon enerjisindeki artışın hamurun yapışma kuvvetindeki artış ile ilişkilendirmesi için de yapılabileceği öngörülmüştür.

4.3.6. Üçüncü grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri

Üçüncü grup kuşingam hamurlarının vulkanizasyon sonrasında farklı gösterge sıvılarıyla yaptıkları temas açıları Tablo 4.22’de, yüzey enerjileri Tablo 4.23’de, termodinamik yapışma işi büyüklükleri ise Tablo 4.24’te verilmiştir.

Tablo 4.22. Üçüncü grup hamurların temas açısı değerleri

	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
D1	70,96	83,35	103,54
SP45	64,38	74,36	60,33
SP55	73,7	93,17	70,05
HV-1	59,44	84,42	104,45
HV-2	65,87	82,99	106,18

Tablo 4.23. Üçüncü grup hamurların yüzey enerjileri

	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşeni	Asit-Baz Bileşeni
	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)
REF	32,91	22,95	9,96
D1	22,32	19,61	2,71
SP45	70,06	22,88	47,19
SP55	55,65	18,29	37,36
HV-1	26,05	25,37	0,68
HV-2	23,06	22,13	0,94

Tüm hamurların toplam yüzey enerjisi değerlerinin D1 hamuruna kıyasla yüksek olduğu görülmektedir. Bu hamur grubunda, SP45 ve SP55 hamurlarının toplam enerjilerinin D1 hamuruna kıyasla belirgin şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca, en büyük fark polar etkileşimleri temsil eden asit-baz bileşenlerindedir. Bu bulgu, reçinelerin varlığında yapışma kuvvetindeki artışın, polar etkileşimlerin baskın olmasından kaynaklandığını işaret etmektedir.

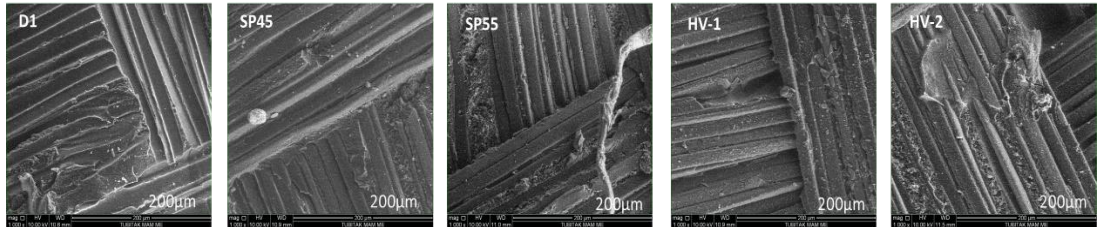
Tablo 4.24. Üçüncü grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri

	Yapışma İşi	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni	Yüzey yapışma direnci
	W_{AD}^{TOT} (mJ/m ²)	W_{AD}^{LW} (mJ/m ²)	W_{AD}^{AB} (mJ/m ²)	(N/mm)
REF/ D1	61,43	46,03	15,40	72,72
REF/ SP45	94,41	45,83	48,58	94,20
REF/ SP55	84,20	40,97	43,23	92,22
REF/ HV-1	54,09	48,26	5,83	51,39
REF/ HV-2	51,92	45,07	6,85	49,66

Hamurların yapışma yüzeyi ile aralarındaki termodinamik yapışma işi büyüklükleri incelendiğinde, ölçülen yüzey yapışma dirençleri ile orantılı bir değişim olduğu görülmektedir. Dispersif yapışma işi değerleri tüm hamurlar için oldukça yakın seviyelerde iken yapışma işinin asit-baz bileşeni değerlerinin belirgin artışı, SP45 ve SP45 hamurlarında artan yapışma direncinin temelde reçine içeren hamurların polarite artışı ile ilişkili olduğunu işaret etmektedir.

4.3.7. Üçüncü grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri

Üçüncü grup hamurların yapışma testi sonrası ayrılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.24’de verilmiştir. SP45 ve SP55 hamurlarının ayrılma yüzeylerinde yapışma zemininden belirgin kopmaların olduğu görülmektedir. Yapışma sonrasında diğer yüzeylerde kuşingam hamuru kalıntıları olmasına rağmen, bu örneklerde hamur kalıntısının yanısıra yapışma zeminindeki ciddi zedelenmenin, bu hamurlar için elde edilen yüksek yapışma direnci değerleri ile uyumlu olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.24.Üçüncü grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri

4.4. Dördüncü Grup Kuşingam Hamurları

Bu grupta, üçüncü grup hamurlarda olduğu gibi D1 hamuru referans alınmış, HVA-2 varlığında hazırlanan tüm hamurlar birlikte değerlendirilmiştir. HV-1 ve HV-2 hamurlar üçüncü grup hamurlar kapsamında detaylı bir şekilde anlatılmıştı. Burada, HV-3 hamurunun içerdiği hızlandırıcı miktarı HV-2 hamurunun yarısı kadardır. Benzer değişiklik HV-1 hamuru esas alınarak HV-4 hamuru için yapılmıştır. HV-5 hamurunda pişirici sistemde gerçekleştirilen değişiklik daha köklüdür; bu hamurda hiç hızlandırıcı kullanılmamış, vulkanizasyon sadece kükürt ve HVA-2 ile gerçekleştirilmeye çalışılmıştır.

4.4.1. Dördüncü grup hamurların reolojik özellikleri

Dördüncü grup kuşingam hamurlarının 110°C ve 150°C’de ölçülen reolojik özellikleri Tablo 4.25’de verilmiştir. Her iki sıcaklık için reometre grafikleri Ek-D’de verilmiştir.

Tablo 4.25. Dördüncü grup hamurların 110°C ve 150°C’deki reolojik özellikleri

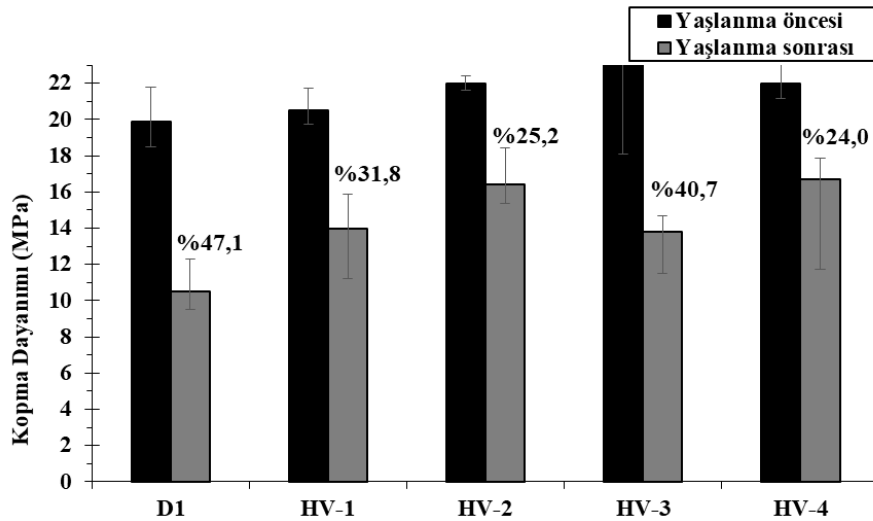
	110°C						150°C					
	D1	HV-1	HV-2	HV-3	HV-4	HV-5	D1	HV-1	HV-2	HV-3	HV-4	HV-5
ML (dNm)	1,33	1,68	1,60	2,02	2,00	1,94	0,71	1,19	1,04	1,24	1,20	1,16
MH (dNm)	13,46	18,19	16,43	13,25	11,39	2,43	12,64	15,75	14,13	12,23	12,62	7,44
ts2 (dk)	30,47	25,71	28,04	38,48	39,76	9,62	1,05	0,89	0,97	1,05	1,15	1,17
t90 (dk)	57,17	59,78	60,13	121,51	131,27	133,15	2,13	2,19	2,19	3,66	4,89	53,16
CE (dNm)	12,13	16,51	14,83	11,23	9,39	0,49	11,93	14,56	13,09	10,99	11,42	6,28
CRI(dk ⁻¹)	3,75	2,94	3,12	1,20	1,09	0,81	92,59	76,92	81,97	38,31	26,74	1,92

Tablo 4.25’de HV-3 hamurunda, hızlandırıcı konsantrasyonunun yarıya indirilmesi vulkanizasyon hızını beklendiği şekilde hemen hemen yarıya düşürmüştür. Daha yüksek oranda (5 phr) HVA-2 içeren HV-1 ve HV-4 hamurları kıyaslandığında ise optimum pişme süresi benzer şekilde iki katına çıkmasına rağmen vulkanizasyon hızındaki net düşüşün daha yüksek düzeylerde olduğu görülmektedir. HVA-2’nin hızlandırıcılar ile etkileşerek koajan görevi yaptığı bilinmektedir [89]. Bu nedenle, HV-1 hamurunda daha önce elde edildiği düşünülen optimum stokiyometrinin

değiştirilmesinden bu hamurun daha fazla etkilendiği düşünülmektedir. Hızlandırıcı konsantrasyonundaki düşüşün her iki hamur modifikasyonunda ve her iki sıcaklıkta da pişme genliğini azalttığı görülmektedir. HV-5 hamurunda ise uygun pişme seviyesi elde edilememiş, bu hamur değerlendirme dışı bırakılmıştır.

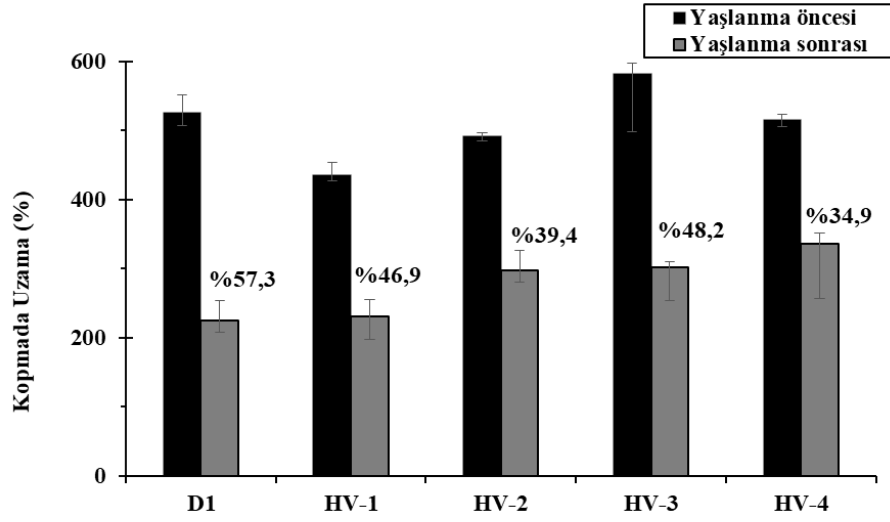
4.4.2. Dördüncü grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları Şekil 4.25’de verilmiştir. Hızlandırıcı konsantrasyonundaki düşüşün, oluşan çaprazbağların yapısını değiştirmesi (daha uzun çaprazbağlar) nedeni ile mekanik dayanım üzerinde olumlu etki gösterdiği açıktır. Bununla birlikte, oluşan çaprazbağların ısıl kararlılığının azaldığı, yaşlanma sonrası kopma dayanımındaki düşüşün arttığı da görülmektedir.

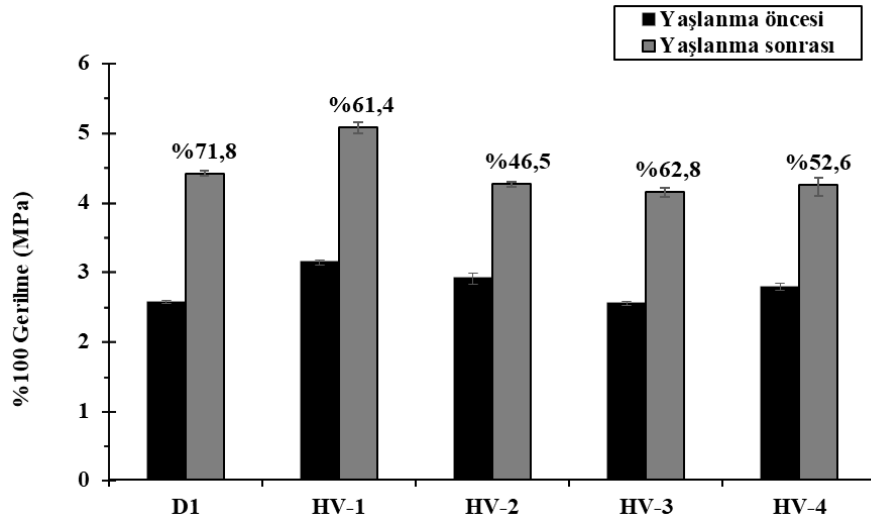


Şekil 4.25. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları

Aynı örnekler için kopma uzamasındaki değişim Şekil 4.26’da, %100 gerilme modülündeki değişim ise Şekil 4.27’de görülmektedir. Çaprazbağ yapısındaki değişim aynı zamanda vulkanizatların kopma uzamasına da olumlu yansımıştır. Yaşlanma sonrası kopma uzaması kaybındaki değişim, kopma dayanımı kaybındaki değişime kıyasla çok daha azdır. Örneklerin gerilme modülü değerleri, elde edilen yeni çaprazbağ yapısından beklendiği şekildedir ve yine yaşlanma ile değişimi daha yüksektir.



Şekil 4.26. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları



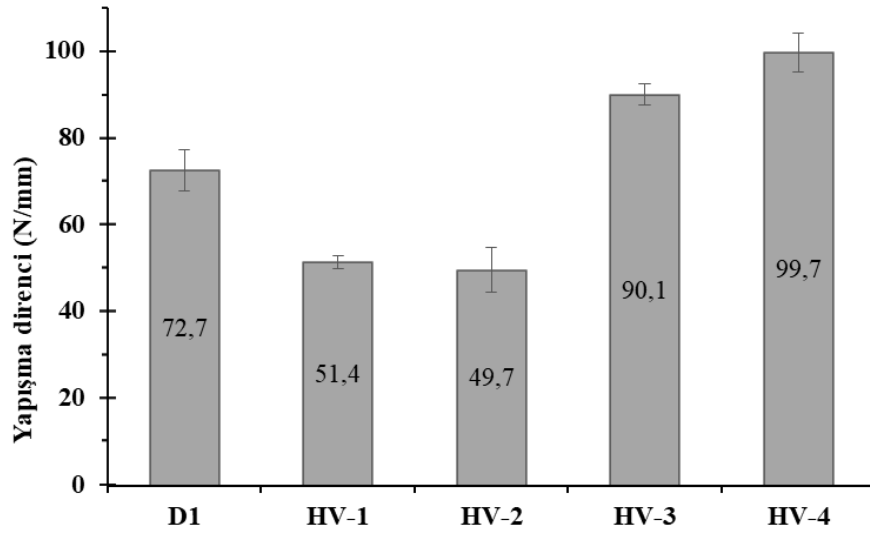
Şekil 4.27. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri

Dördüncü grup vulkanizatlar için elde edilen yırtılma direnci ve sertlik değerleri Tablo 4.26'da verilmiştir. HV-3 ve HV-4 hamurlarında uygulanan modifikasyonlar kopma dayanımı ve kopma uzamasındaki olumlu etkisini yırtılma direnci için sergileyememiştir. Bununla birlikte, yırtılma direncinin hızlandırıcı konsantrasyonundaki değişimden neredeyse hiç etkilenmediği de söylenebilir. Bu durum sertlik değerleri için de geçerlidir. Yaşlanma sonrası kayıplar ise HV-1 ve HV-2 hamurlarına kıyasla daha yüksektir.

Tablo 4.26. Dördüncü grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri

	Yırtılma Direnci (kN/mm)		Sertlik (Shore A)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra
D1	6,8	7,0	55,0	61,5
HV-1	7,5	7,4	58,0	64,0
HV-2	7,2	7,0	56,0	61,0
HV-3	6,8	6,6	56,5	59,0
HV-4	7,0	7,0	57,5	60,0

Bu grupta yer alan hamurlar için ölçülen yüzey yapışma dirençleri Şekil 4.28’de görülmektedir.



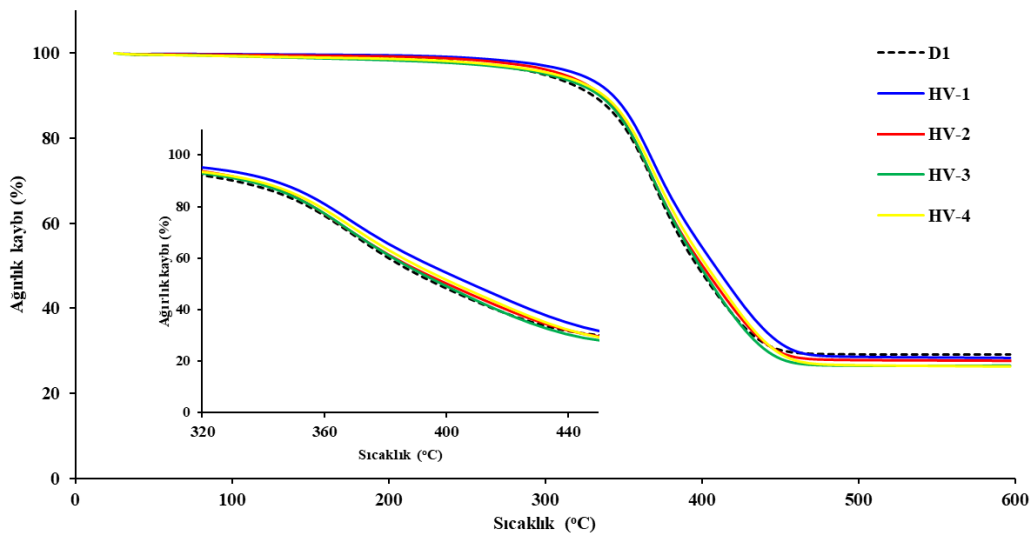
Şekil 4.28. Dördüncü grup hamurların yapışma dirençleri

Şekil 4.28’de elde edilen yüksek yapışma direnci değerleri, önceki grup hamurlarda ENR ile birlikte HVA-2 varlığının yapışma kuvvetini arttırmasına yönelik beklentiye karşılamamasının nedenlerinin hızlı pişme ve yüksek çaprazbağ yoğunluğu olduğunu göstermektedir. HV-3 ve HV-4 hamurlarında, hedeflendiği şekilde D1 hamuruna kıyasla %40’a kadar daha yüksek yapışma direnci elde edilebilmiştir. Amin yapısındaki HVA-2’nin, ENR’de epoksi halka açılması reaksiyonunu hızlandırarak yapışmanın kükürt çaprazbağlarının yanısıra epoksi yapısı üzerinden de ilerlemesine destek olduğu düşünülmektedir. Bu reaksiyonların varlığı yapısal analiz ile doğrulanmış ve Bölüm 4.7’de detaylı olarak açıklanmıştır. Bununla birlikte, söz

konusu etkinin eş zamanlı gerçekleşebilmesi vulkanizasyon hızının ve çaprazbağ yoğunluğunun belirli bir seviyenin altında olması gerektiği, dördüncü grup hamurların yapışma analizleri ile anlaşılmaktadır.

4.4.3. Dördüncü grup hamurların ısı özellikleri

Bu grupta yer alan vulkanizatların TGA eğrileri Şekil 4.29'da, %5 ve %10 ağırlık kaybının gerçekleştiği bozulma sıcaklıkları (T_{d5} and T_{d10}) ise Tablo 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.29. Dördüncü grup vulkanizatların TGA termogramları

Table 4.27. Dördüncü grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları

	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)
D1	298,5	330,5
HV-1	321,6	343,1
HV-2	311,2	336,1
HV-3	301,0	334,7
HV-4	306,3	337,3

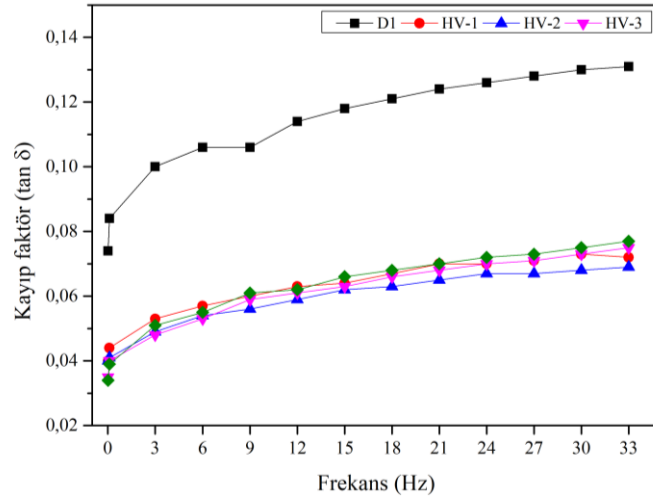
Termal analiz sonuçlarından, HV-3 ve HV-4 hamurlarında pişirici sistem üzerinde gerçekleştirilen değişikliklerin, vulkanizat ısı dayanımları üzerinde olumlu bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Bu sonuç, aynı örnekler için yaşlanma sırasında oluşan mekanik dayanım kayıplarının artması bulgusu ile de örtüşmektedir. Bununla

birlikte, HVA-2 içeren tüm vulkanizatların ısı dayanımının D1 vulkanizatına kıyasla daha iyi olduğu açıktır.

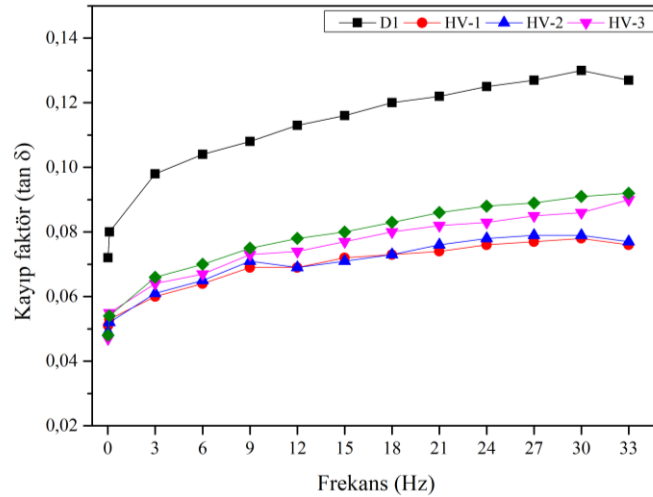
4.4.4. Dördüncü grup hamurların dinamik özellikleri

4.4.4.1. Frekans taraması

Dördüncü grup hamurlar için RPA'da gerçekleştirilen frekans taraması testinin sonuçları Şekil 4.30 ve Şekil 4.31'de verilmiştir.



Şekil 4.30. 110°C'de pişirilen dördüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi



Şekil 4.31. 150°C'de pişirilen dördüncü grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi

Her iki pişirme sıcaklığı için de geçerli olmak üzere, HVA-2'nin vulkanizasyon sonrası δ değerleri D1 hamuruna göre düşürdüğü görülmektedir. Bu durum HVA-2 ile ENR arasında gerçekleştiği öngörülen ve ileriki bölümlerde mekanizması aydınlatılan ilave çaprazbağların varlığına bağlanmıştır. Kuşingam hamurunun düşük ısı oluşturması ile sonuçlanacak olan bu değişim olumlu bir bulgu olarak değerlendirilmiştir.

4.4.4.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Dördüncü grup kuşingam hamurlarının fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları 110 °C ve 150 °C vulkanizasyon sıcaklıkları için ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4.28'de verilmiştir.

Tablo 4.28. Dördüncü grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları

	110°C					150°C				
	D1	HV-1	HV-2	HV-3	HV-4	D1	HV-1	HV-2	HV-3	HV-4
X_{fiz}	27,3	35,2	30,4	38,0	37,5	27,6	31,9	30,4	38,9	38,2
X_{kim}	150,3	176,9	170,7	131,3	124,5	131,9	165,3	150,9	111,3	118,5
X_{top}	177,6	212,0	201,1	169,4	162,0	159,5	197,2	181,3	150,2	156,7

Tablo 4.28'de görülen kimyasal çaprazbağ yoğunluğu değerleri, her iki sıcaklık için, reolojik analizlerde elde edilen pişme genliği değerleri ile orantılı bir değişim sergilemektedir. Toplam çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin D1 hamuruna yakın olduğu görülmektedir.

4.4.5. Dördüncü grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği

Dördüncü grup hamurlarının, farklı sıcaklıklardaki vulkanizasyon kinetik parametreleri ve çalışılan sıcaklık aralığı için Arrhenius eşitliği uyarınca hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 4.29'da verilmiştir.

Üçüncü grup hamurların vulkanizasyon kinetiği bölümünde ifade edildiği şekilde, yapışma direncinin yüksek olduğu HV-3 ve HV-4 hamurlarında aktivasyon enerjisinin HV-1 ve HV-2 hamurlarına kıyasla belirgin şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Bu hamurlar için, reaksiyon mertebesinin yine düşük vulkanizasyon sıcaklıklarında yüksek, artan vulkanizasyon sıcaklıklarında ise daha düşük olduğu

görülmektedir. Reaksiyon hız sabitlerinin ise tüm hamurlar için artan vulkanizasyon sıcaklıklarında beklendiği şekilde arttığı, hamurlar arasındaki değişimlerin ise hassas bir şekilde izlenemediği söylenebilir.

Tablo 4.29. Dördüncü grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri

	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C		Aktivasyon Enerjisi
	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n	J/mol
D1	8,6E-12	7,04	1,5E-09	6,75	2,2E-07	6,15	9,1E-06	6,54	2,5E-02	4,01	1272,5
HV-1	1,7E-06	3,96	1,4E-05	3,96	5,0E-05	3,45	3,5E-04	4,60	6,4E-03	4,37	479,2
HV-2	3,8E-09	5,72	1,1E-07	5,59	6,4E-06	5,18	1,6E-04	4,88	2,7E-03	4,59	835,0
HV-3	2,1E-10	5,66	1,1E-09	5,63	1,3E-06	4,67	2,0E-05	4,53	5,8E-03	3,52	1072,6
HV-4	1,8E-12	6,46	6,2E-10	5,64	2,3E-07	4,96	3,3E-05	4,02	3,1E-03	3,28	1303,4

4.4.6. Dördüncü grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri

Dördüncü grup hamurların gösterge sıvılarıyla yaptığı temas açıları Tablo 4.30'da verilmiştir.

Tablo 4.30. Dördüncü grup hamurların temas açısı değerleri

	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
D1	70,96	83,35	103,54
HV-1	59,44	84,42	104,45
HV-2	65,87	82,99	106,18
HV-3	69,40	83,1	96,73
HV-4	70,97	85,56	94,66

Temas açısı değerleri kullanılarak Young eşitliği uyarınca hesaplanan yüzey enerjisi değerleri Tablo 4.31'de, hamurların ayrı ayrı olmak üzere referans yapışma yüzeyi ile hesaplanan termodinamik yapışma işi büyüklükleri ise Tablo 4.31'de verilmiştir.

Tablo 4.31. Dördüncü grup hamurların yüzey enerjileri

	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşeni	Asit-Baz Bileşeni
	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)
REF	32,91	22,95	9,96
D1	22,32	19,61	2,71
HV-1	26,05	25,37	0,68
HV-2	23,06	22,13	0,94
HV-3	26,16	20,38	5,79
HV-4	27,09	19,61	7,45

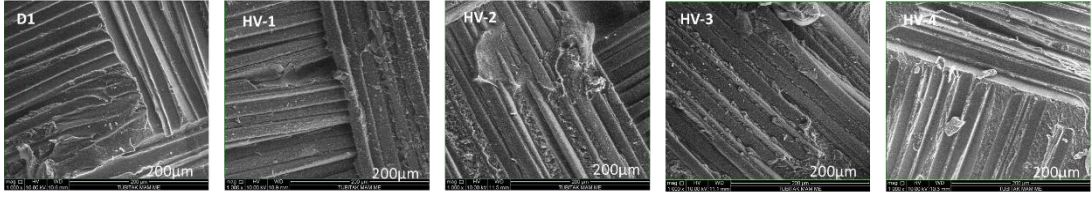
Tablo 4.32. Dördüncü grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri

	Yapışma İşi	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni	Yüzey yapışma direnci
	W_{AD}^{TOT} (mJ/m ²)	W_{AD}^{LW} (mJ/m ²)	W_{AD}^{AB} (mJ/m ²)	(N/mm)
REF/ D1	54,08	42,43	11,65	72,72
REF/ HV-1	54,09	48,26	5,83	51,39
REF/ HV-2	51,92	45,07	6,85	49,66
REF/ HV-3	60,26	43,25	17,01	90,13
REF/ HV-4	61,78	42,42	19,36	99,67

Bu bölümde elde edilen sonuçlar incelendiğinde, yüksek yüzey yapışma direncinin elde edildiği HV-3 ve HV-4 örnekleri için yapışma işinin asit-baz bileşenlerinde bir miktar artış olduğu görülmektedir.

4.4.7. Dördüncü grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri

Bu gruptaki vulkanizatların yapışma testi sonrası ayrılma yüzeylerinin SEM görüntüleri Şekil 4.32’de verilmiştir. HV-3 ve HV-4 örneklerinde, yapışma zeminine ait sıyrılma ve kopma görüntülerinin olması, bu hamurların yüzey yapışma dirençlerinin diğerlerinden yüksek olması sonucunu desteklemektedir.



Şekil 4.32. Dördüncü grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.

4.5.Beşinci Grup Kuşingam Hamurları

Beşinci grup kuşingam hamurlarında birinci grupta yer alan ve en yüksek yapışma kuvvetinin elde edildiği N50-E50 reçetesi referans alınmış, hem HVA-2 ilavesinin, hem de pişirici sistem üzerinde yapılan oransal değişikliklerin etkisi incelenmiştir.

4.5.1. Beşinci grup hamurların reolojik özellikleri

Hazırlanan hamurların reolojik özellikleri 110°C’de 120 dakika ve 150°C’de 30 dakika olmak üzere iki farklı koşulda reometre eğrileri üzerinden değerlendirilmiştir. Test sonuçları Tablo 4.33’de verilmiştir. Her iki sıcaklık için reometre grafikleri Ek-E’de verilmiştir.

Tablo 4.33. Beşinci grup hamurların 110°C ve 150°C’deki reolojik özellikleri

	110°C				150°C			
	N50-E50	HV-6	HV-7	HV-8	N50-E50	HV-6	HV-7	HV-8
ML (dNm)	1,27	1,60	1,48	1,80	1,27	0,81	0,91	1,17
MH (dNm)	12,77	14,76	15,73	16,71	12,41	13,58	13,20	10,28
ts2 (dk)	8,75	21,96	20,53	17,08	0,60	0,88	0,91	1,46
t90 (dk)	24,36	63,30	66,09	51,58	2,09	3,50	3,47	6,04
CE (dNm)	11,50	13,16	14,25	14,91	11,14	12,77	12,29	9,11
CRI(dk ⁻¹)	6,41	2,42	2,19	2,90	67,11	38,17	39,06	21,83

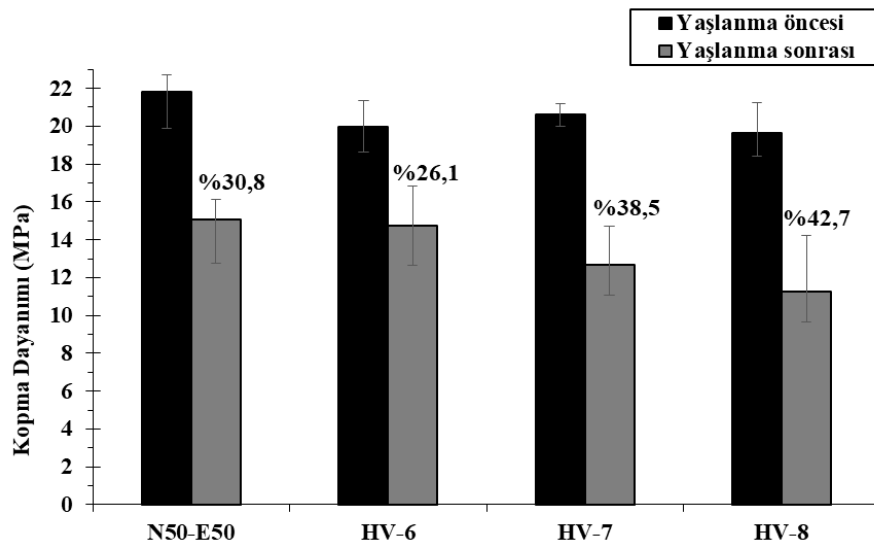
HV-6 hamurunda N50-E50 hamurundan farklı olarak 2,5 phr HVA-2 yer almaktadır ve hızlandırıcı grubunun konsantrasyonu yarıya düşürülmüştür. Bir başka ifade ile HV-6 hamuru, HV-3 hamuru kauçuk matrisinin 50 phr NR ve 50 phr ENR kullanılarak değiştirildiği halidir. HV-6 hamuruna 2,5 phr HVA-2 ilave edilerek HV-7 hamuru elde edilmiştir. Böylelikle iki hamur özellikleri HVA-2 oranı esas alınarak

karşılaştırılabilir. HV-8 hamurunda ise hızlandırıcı miktarları N50-E50 hamuru ile aynıdır; HVA-2 ise düşük seviyede (2,5 phr) turulmuştur. Böylece HV-6 ve HV-8 hamurları sadece hızlandırıcı miktarları açısından kıyaslanabilir.

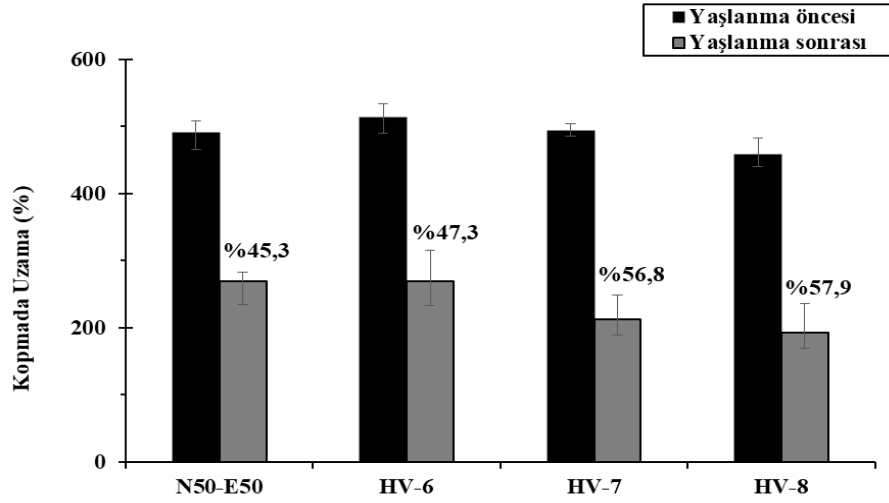
Reolojik özellikler arasında en çok üzerinde durulan büyüklük pişme genliğidir. HVA-2 içeren tüm hamurlarda bu değer N50-E50 referansından büyük olduğu görülmektedir. 110°C’de gerçekleştirilen vulkanizasyonda, hem HVA-2 içeren, hem de hızlandırıcı konsantrasyonunun yüksek olduğu HV-8 hamurunda en yüksek pişme genliği değeri elde edilmiştir. Bununla birlikte, sıcaklığın artmasıyla vulkanizasyon hızının keskin bir şekilde artması oluşan çaprazbağ miktarını olumsuz etkilemiştir. ENR ve HVA-2’nin vulkanizasyonda aynı anda yer alması reaksiyonu yavaşlatırken, pişme genliğini arttırmaktadır. HVA-2 içeren tüm hamurlara genel olarak bakıldığında ise, ENR miktarının yüksek olduğu durumda (N80-E20 hamuruna kıyasla) pişirici sistem üzerindeki değişikliklerin reolojik özellikler üzerindeki etkisinin daha az görünür olduğu söylenebilir.

4.5.2. Beşinci grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

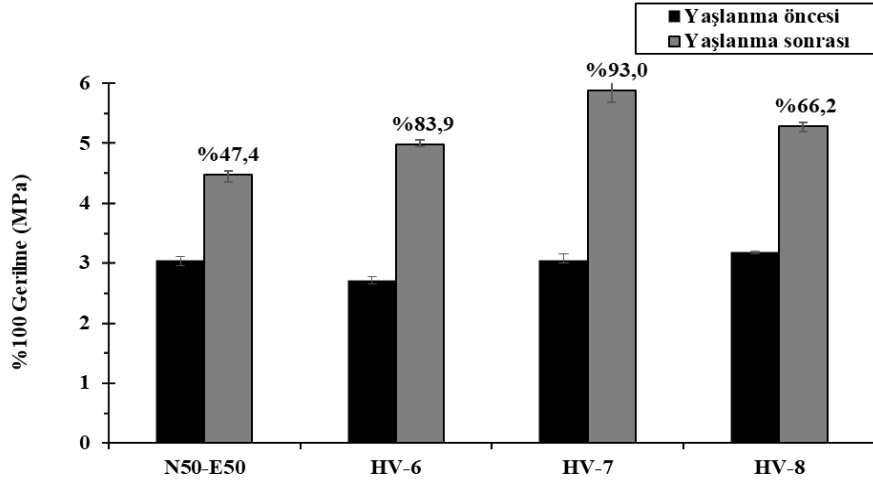
Başinci grup kuşingam hamurlarının yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları, kopma uzamaları ve %100 uzamadaki gerilme modülleri sırasıyla Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35’de verilmiştir.



Şekil 4.33. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları



Şekil 4.34. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları



Şekil 4.35. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri

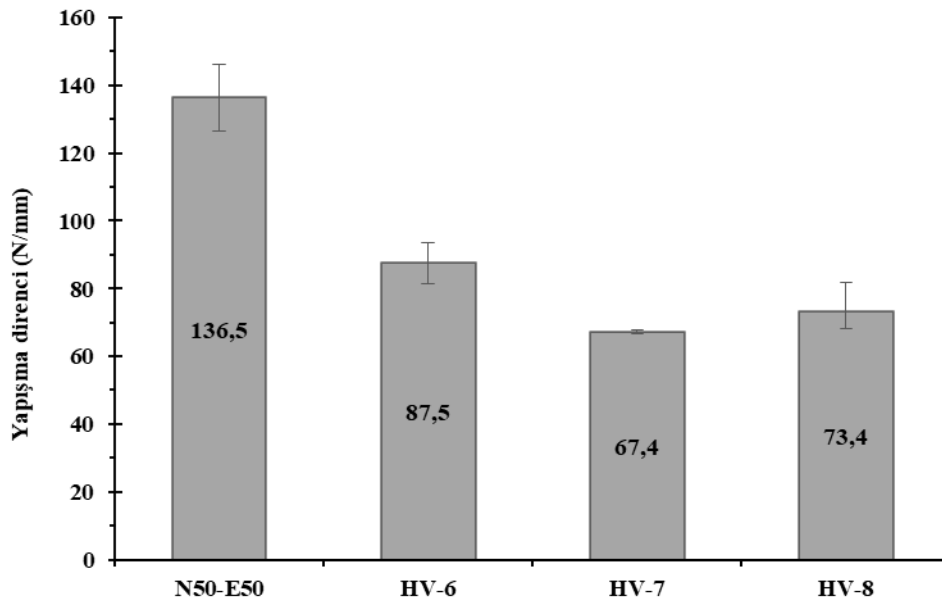
HVA-2 içeren tüm hamurlar için kopma dayanımının N50-E50 referans hamuruna kıyasla bir miktar düşüş sergilediği görülmektedir. 2,5 phr HVA-2 ilavesi durumunda daha önce N80-E20 hamurunda gözlenen mekanik dayanım artışı bu grup hamurlarda gözlenememiştir. Bu durum, hamur içerisindeki ENR oranının artması ile HVA-2 etkisinde çaprazbağ yoğunluğunun daha fazla artmış olmasına bağlanmaktadır. Ayrıca, değişen vulkanizasyon stokiyometrisine bağlı olarak, artan çaprazbağ yoğunluğunun yaşlanma kayıplarını azaltmada etki göstermediği de görülmektedir. Yüksek oranda HVA-2 içeren HV-7 örneğinde, yaşlanma sırasında ilave pişmeye bağlı olarak gerilme modülünün diğer örneklerden daha fazla arttığı görülmektedir.

Başinci grup hamurların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri Tablo 4.34’de verilmiştir. Bu grup hamurlarda yırtılma dirençleri arasında belirgin bir fark gözlenmezken, yaşlanma sonrası yüksek oranda sertleşmeye bağlı olarak yırtılma direncinin de olumsuz etkilendiği görülmektedir.

Tablo 4.34. Beşinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri

	Yırtılma Direnci (kN/mm)		Sertlik (Shore A)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra
N50-E50	8,0	8,3	54,0	60,0
HV-6	7,8	6,5	59,0	66,0
HV-7	7,8	6,6	61,0	71,0
HV-8	7,9	6,7	61,0	68,5

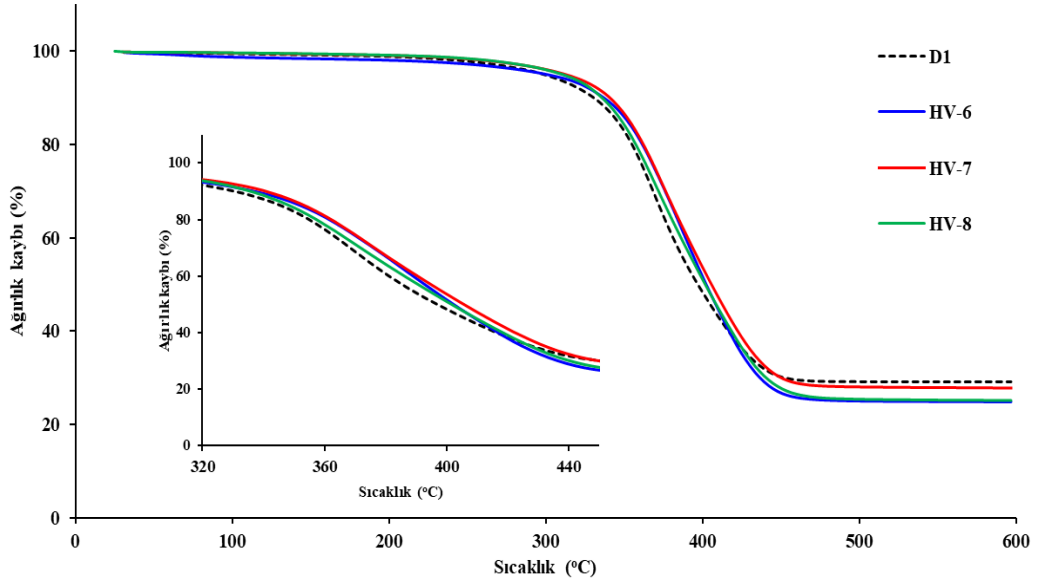
Beşinci grup hamurların yüzey yapışma dirençleri Şekil 4.36’da verilmiştir. Yüksek oranda ENR içeren bu hamurlarda HVA-2 varlığının yapışma kuvvetini olumlu etkilemediği görülmektedir. Bu bağlamda, ENR ve HVA-2’nin birlikte kullanımı durumunda, vulkanizasyon reaksiyonunun farklı seyretmesine bağlı olarak yapışma direnci üzerindeki sinerjik etkisinin ancak göreceli düşük ENR oranlarında gözlenebildiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.36. Beşinci grup hamurların yapışma dirençleri

4.5.3. Beşinci grup hamurların ısıl özellikleri

Bu grupta yer alan kusingam hamuru vulkanizatlarının TGA eğrileri, %5 ve %10 ağırlık kaybının olduğu bozulma sıcaklıkları (T_{d5} and T_{d10}) sırasıyla Şekil 4.37 ve Tablo 4.35’de verilmiştir. HVA-2 içeren örneklerin bozunma başlangıçlarının N50-E50 referans örneğine kıyasla %7’ye kadar düşük sıcaklıklara kaydığı görülmektedir. Bu durum, söz konusu örneklerde yüksek sıcaklıklarda ısıl kararlılığın azaldığını ifade etmektedir. Ayrıca, yaşlanma ile oluşan mekanik özellik kayıplarının artması ısıl kararlılığın azaldığının doğrulamaktadır.



Şekil 4.37. Beşinci grup vulkanizatların TGA termogramları

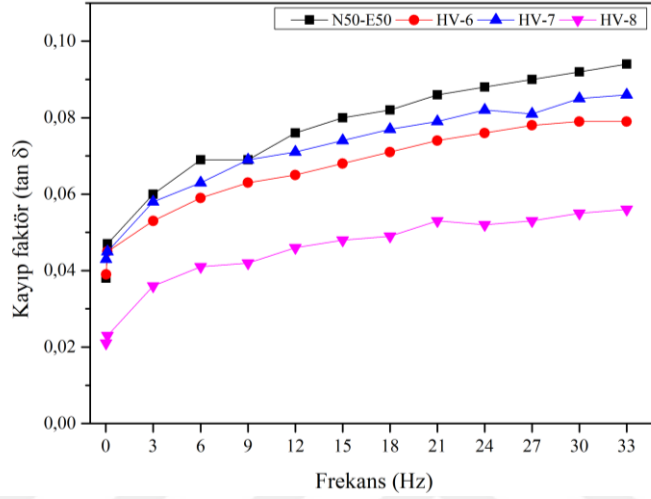
Table 4.35. Beşinci grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları

	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)
N50-E50	328,5	362,6
HV-6	300,7	336,8
HV-7	312,5	340,8
HV-8	310,7	335,7

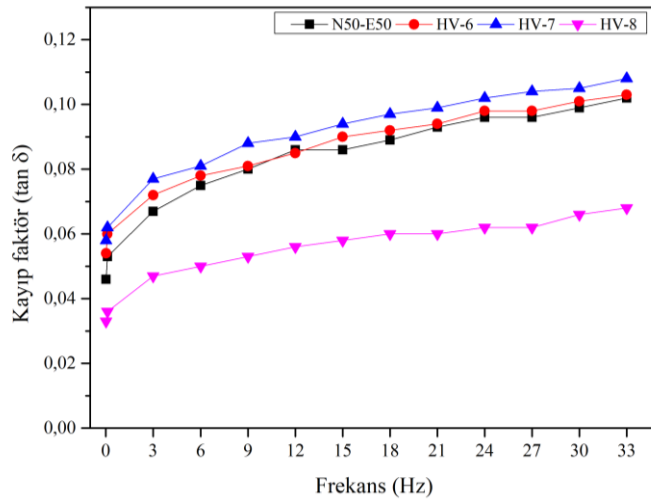
4.5.4. Beşinci grup hamurların dinamik özellikleri

4.5.4.1. Frekans taraması

Beşinci grup hamurların vulkanizasyon sonrası farklı frekanslarda ölçülen $\tan \delta$ değerleri Şekil 4.38 ve Şekil.4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.38. 110°C’de pişirilen beşinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi



Şekil 4.39. 150°C’de pişirilen beşinci grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi

Bu grupta da HVA-2 ilavesi ile N50E50 referans hamuruna kıyasla, her iki pişirme sıcaklığı için de daha düşük $\tan \delta$ değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu düşük, HV-8 hamurunda daha belirgin seviyededir. Bu hamurda, yüksek hızlandırıcı oranı ile çalışılması sonucu elde edilen yüksek çaprazbağ yoğunluğunun $\tan \delta$ değerindeki

düşüşü arttırdığı düşünülmektedir. Bu grupta yer alan hamurların tamamının kuşingam hamuru olarak kullanılması durumunda hareket halindeki lastikteki ısınmayı azaltacağı ifade edilebilir.

4.5.4.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Beşinci grup hamurların Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre iki farklı vulkanizasyon sıcaklığı için ölçülen fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları Tablo 4.36'da verilmiştir.

Tablo 4.36. Beşinci grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları

	110°C				150°C			
	N50-E50	HV-6	HV-7	HV-8	N50-E50	HV-6	HV-7	HV-8
X_{fiz}	31,6	35,8	33,4	36,7	35,2	35,7	32,8	37,0
X_{kim}	132,0	152,7	171,7	151,0	121,9	129,2	142,6	145,8
X_{top}	163,6	188,5	205,1	187,8	157,1	164,9	175,5	182,7

Tüm hamurların, her iki sıcaklık için de fiziksel çaprazbağ yoğunlukları beklendiği gibi birbirine çok yakındır. Kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının da 110°C için tüm hamurlarda daha yüksek olduğu, bu bulgunun reolojik analizlerle de örtüştüğü görülmektedir. HVA-2 eklenmesi, hem kimyasal, hem de dolayısıyla toplam çaprazbağ yoğunluğunu arttırmaktadır. Bu değişim, aynı zamanda hamurdaki HVA-2 miktarı ile de ilişkilidir.

4.5.5. Beşinci grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği

Tablo 4.37'de hamurların reometre eğrilerinin Isayev ve Deng modeline uydurulmasıyla elde edilen vulkanizasyon kinetik parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.37. Beşinci grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri

	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C		Aktivasyon enerjisi J/mol
	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n	
N50-E50	2,9E-5	7,04	4,4E-4	6,75	6,3E-3	6,15	5,3E-2	6,54	1,08	4,01	630,3
HV-6	5,7E-11	6,98	2,8E-8	9,05	3,2E-6	6,76	6,5E-4	6,22	1,4E-2	4,55	1189,4
HV-7	4,2E-10	7,30	1,4E-7	7,73	4,7E-6	5,95	7,6E-5	6,29	1,8E-3	5,81	897,7
HV-8	6,6E-12	5,72	1,8E-9	5,59	1,3E-7	5,18	9,7E-6	4,88	3,0E-4	4,59	1069,3

Dördüncü grup hamurların vulkanizasyon kinetiği bölümünde ifade edildiği şekilde, hazırlanan hamurlarda HVA-2 ve pişirici oranlarının yarı yarıya düşürülmesinin aktivasyon enerjisinin yükselmesine neden olduğu görülmektedir.

4.5.6. Beşinci grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri

Beşinci grup kuşingam hamurlarının farklı gösterge sıvılarıyla yaptıkları temas açıları Tablo 4.38’de, yüzey enerjileri Tablo 4.39’da, termodinamik yapışma işi büyüklükleri ise Tablo 4.40’da verilmiştir.

Tablo 4.38. Beşinci grup hamurların temas açısı değerleri

	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
N50-E50	61,05	73,54	92,44
HV-6	54,18	73,68	99,51
HV-7	52,60	75,03	99,77
HV-8	52,58	74,32	93,81

Tablo 4.39. Beşinci grup hamurların yüzey enerjileri

	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşeni	Asit-Baz Bileşeni
	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)
REF	32,91	22,95	9,96
N50-E50	31,45	24,56	6,90
HV-6	29,69	28,02	1,67
HV-7	30,08	28,81	1,27
HV-8	32,49	28,82	3,68

HV-8 dışındaki tüm hamurların toplam yüzey enerjileri N50-E50 hamuruna kıyasla yüksektir. Kauçuk örneklerdeki zayıf ölçüm hassasiyeti göz önünde bulundurularak, küçük değişimlerin değerlendirilmesinin anlamlı olmadığı düşünülmektedir. Bununla birlikte en büyük fark polar etkileşimleri temsil eden asit-baz bileşenlerindedir. Bu bulgu, HVA-2 varlığında yapışma kuvvetindeki azalmasının polar etkileşimlerin zayıf olmasından kaynaklandığını işaret etmektedir.

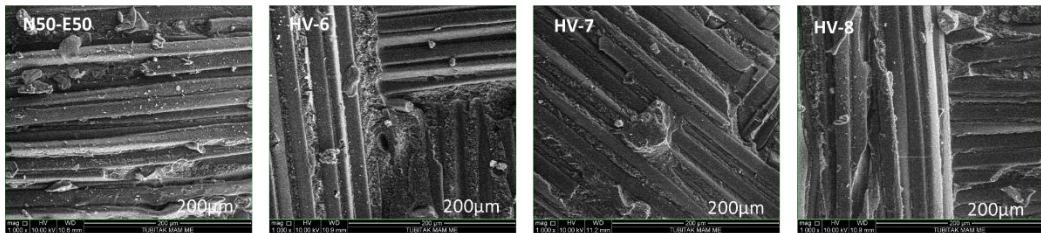
Tablo 4.40. Beşinci grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri

	Yapışma İşi	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni	Yüzey yapışma direnci
	W_{AD}^{TOT} (mJ/m ²)	W_{AD}^{LW} (mJ/m ²)	W_{AD}^{AB} (mJ/m ²)	(N/mm)
REF/N50-E50	82,02	50,43	31,59	136,51
REF/ HV-6	82,64	48,29	34,35	87,52
REF/ HV-7	83,33	51,19	32,14	67,38
REF/ HV-8	85,04	48,63	36,42	73,43

Tablo 4.40'ta hamurların yapışma yüzeyi ile aralarındaki termodinamik yapışma işi büyüklükleri incelendiğinde, bu değerlerin tüm örneklerde birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Teorik olarak hesaplanan termodinamik yapışma işi değerleri ile ölçülen yüzey yapışma direnci değerleri arasında, bu grup hamurlar için, diğerlerinde elde edilen korelasyon sağlanamamıştır. Bu gruptaki örneklerin yüksek sertlik seviyelerinin, ölçüm sırasında yüzeyde mevcut pürüzlerin artmasına neden olacağı ve bu sebeple tekrar edilebilir temas açısı ölçümü yapılmasını zorlaştırması ile ilişkili olduğu tahmin edilmektedir.

4.5.7. Beşinci grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri

Beşinci grup hamurların yapışma testi sonrası ayrılma yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri Şekil 4.40'da verilmiştir. Yapışma zeminindeki sıyırılma görüntüleri incelendiğinde, en fazla kalıntının N50-E50 örneğinde olduğu görülmektedir. HV-6 örneğinde de iyi yapışmayı işaret eden lokal kopma ve sıyırılmalar vardır. Bununla birlikte, HV-7 ve HV-8 örneklerinin ayrılma yüzeylerinde yapışma zemininin daha az zedelendiği anlaşılmaktadır. SEM görüntülerinin, yapışma direnci verileri ile paralel olduğu söylenebilir.



Şekil 4.40. Beşinci grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri

4.6. Altıncı Grup Kuşingam Hamurları

Altıncı grup hamurlar için, dördüncü grupta en yüksek yapışma direncinin elde edildiği HV-4 hamurunun pişirici sistemi referans alınmıştır. HV-4 hamurunda 5 phr HVA-2, düşük seviyede kükürt ve düşük seviyede hızlandırıcı kullanılmıştır. Ana kauçuk matrisi ise N80-E20 yapısındadır. LBR-1 hamuru, HV4 hamuruna 10 phr sıvı bütadien kauçuk (LBR) eklenerek LBR-2 hamuru ise LBR-1 esas alınarak, kauçuk matrisi ise N50-E50 yapısına değiştirilerek hazırlanmıştır.

4.6.1. Altıncı grup hamurların reolojik özellikleri

Hazırlanan hamurlara 110°C’de 120 dakika ve 150°C’de 30 dakika olarak iki ayrı reometre testi yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.41’de verilmiştir. Her iki sıcaklık için reometre grafikleri Ek-F’de verilmiştir.

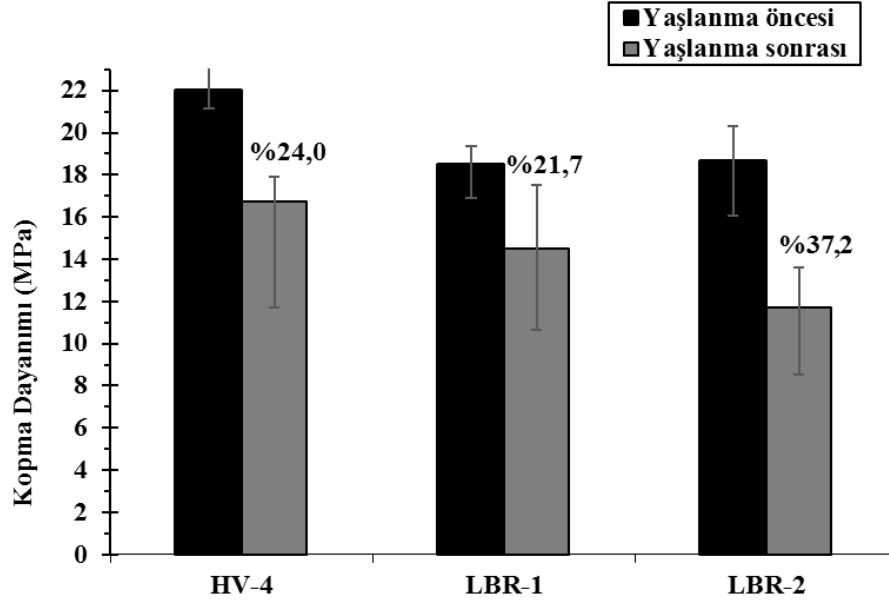
Tablo 4.41. Altıncı grup hamurların 110°C ve 150°C’deki reolojik özellikleri

	110°C			150°C		
	HV-4	LBR-1	LBR-2	HV-4	LBR-1	LBR-2
ML (dNm)	1,91	1,76	1,39	1,20	1,15	0,97
MH (dNm)	13,47	10,46	10,73	12,62	15,72	9,71
ts2 (dk)	27,81	36,38	13,10	1,15	0,82	1,11
t90 (dk)	82,69	104,39	72,53	4,89	2,38	3,87
CE (dNm)	11,56	8,70	9,34	11,42	14,57	8,74
CRI(dk ⁻¹)	1,82	1,47	1,68	26,74	64,10	36,23

LBR ilavesinin hamur viskozitesini düşürdüğü görülmektedir. Viskozite ayrıca hamur içindeki ENR miktarının artmasıyla da düşmüştür. LBR içeren hamurların düşük ve yüksek sıcaklıktaki pişme davranışlarının birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Yüzey yapışma testlerinin ve kuşingam uygulamalarının gerçekleştirildiği 110 °C reometre verilerinden, LBR’nin vulkanizasyonu yavaşlattığı, pişme genliğini de azalttığı görülmektedir. Bununla birlikte, sıvı kauçuk kullanımının çığ yapışkanlığı olumlu etkileyeceği ve yapışma sırasında diğer plastikleştiricilerde olduğu gibi yüzeye geçerek yapışma yüzeyini zayıflatmayacağı ve vulkanizasyon sıcaklıklarında yapışacak fazların birbiri içine nüfuzunu geliştirebileceği düşünülerek değerlendirmeye değer bulunmuştur.

4.6.2. Altıncı grup hamurların fiziksel ve mekanik özellikleri

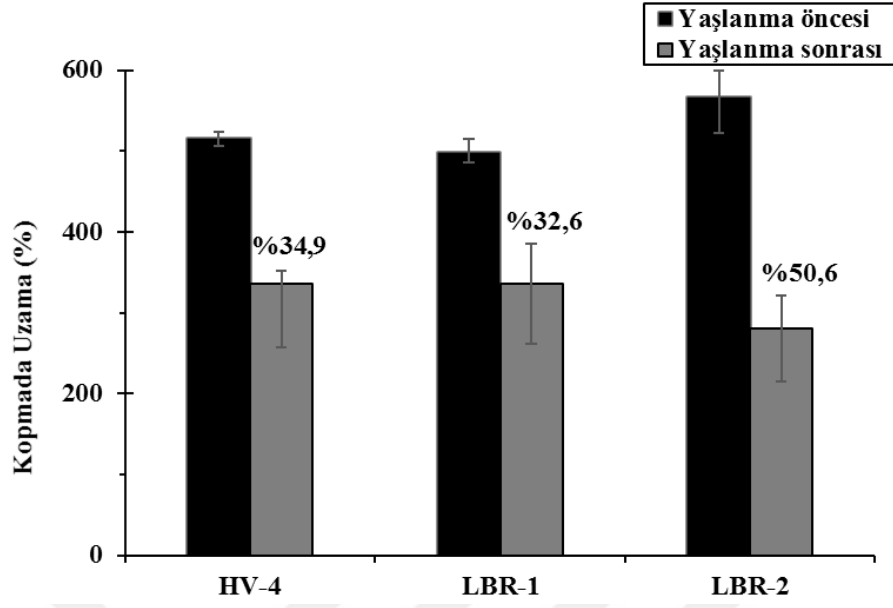
Bu grupta yer alan vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları Şekil 4.41’de, kopma uzamaları Şekil 4.42’de ve %100 gerilme modülü değişimleri ise Şekil 4.43’te verilmiştir.



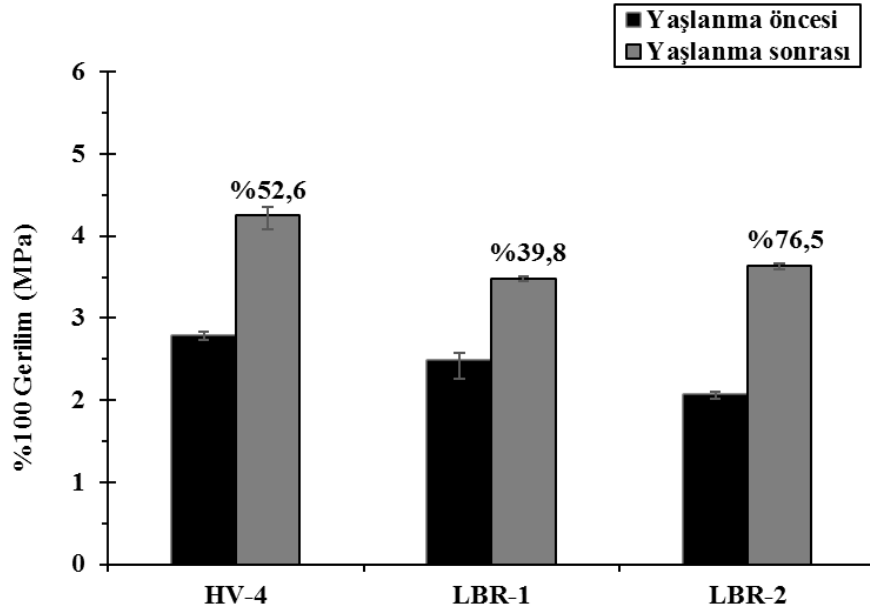
Şekil 4.41. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları

Şekil 4.41’den, sıvı bütadien ilavesinin her iki kauçuk matrisi için de kopma dayanımını olumsuz yönde etkilediği görülmektedir. Yaşlanma sırasındaki dayanım kaybı N80-E20 matrisi için sıvı kauçuk varlığından neredeyse hiç etkilenmezken, hamur bileşimindeki ENR oranı arttıkça yaşlanma kaybının daha yüksek olduğu görülmektedir.

Yaşlanma öncesi HV-4 ie LBR-1 karışımının kopmada uazama değeri birbirine yakın değerde ölçülürken, LBR-2’de daha yüksek uzama elde edilmiştir. Bununla birlikte, yaşlanma sonrasındaki en yüksek kayıp da %50,6 ile LBR-2 örneğinde gerçekleşmiştir. Yine %100 gerilme modülündeki değişimin en fazla LBR-2’de olduğu Şekil 4.43’ten görülmektedir.



Şekil 4.42. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma uzamaları



Şekil 4.43. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri

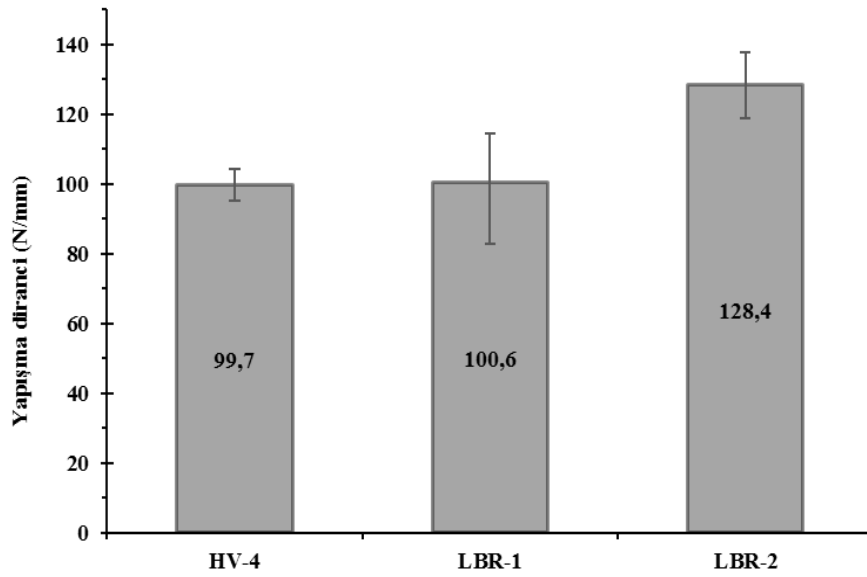
Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri Tablo 4.42’de verilmiştir.

Tablo 4.42. Altıncı grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası yırtılma direnci ve sertlik değerleri

	Yırtılma Direnci (kN/mm)		Sertlik (Shore A)	
	Önce	Sonra	Önce	Sonra
HV-4	7,0	7,0	57,5	60,0
LBR-1	6,5	6,7	57,5	62,0
LBR-2	6,7	6,5	52,0	62,0

Tablodan görüleceği gibi, LBR ilavesi her iki kauçuk matris için de yırtılma direncini azaltmıştır. N80-E20 matrisinde LBR varlığının başlangıç sertliğine etkisi bulunmazken, N50-E50 matrisinde sertliğin bu grup için en düşük seviyede olduğu görülmektedir.

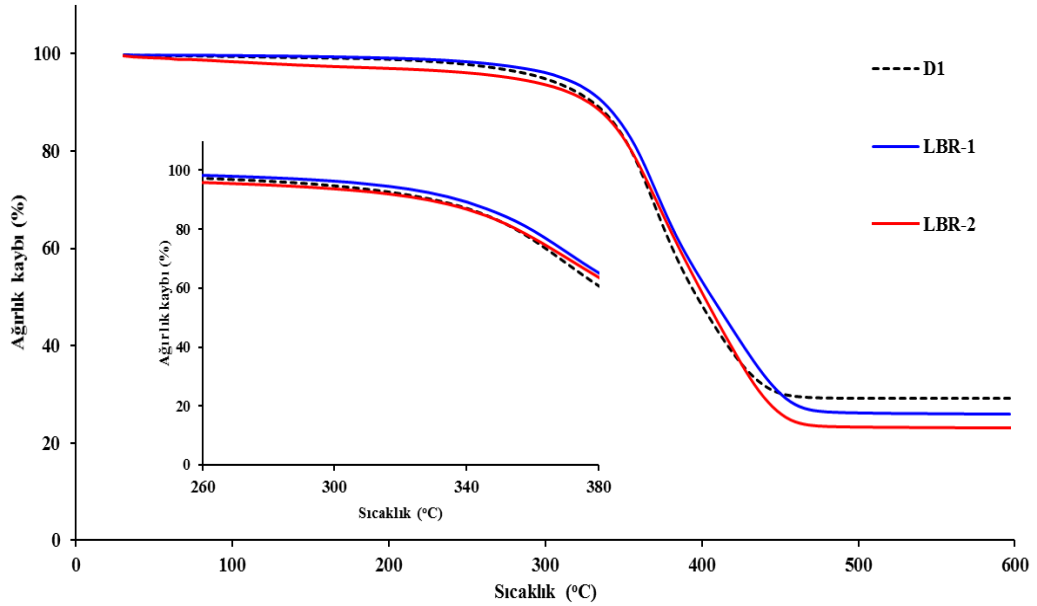
HV-4, LBR-1 ve LBR-2 hamurlarının yapışma dirençleri Şekil 4.44’de verilmiştir. N80-E20 hamuruna sıvı bütadien ilavesi yapışma direncinde değişikliğe neden olmamıştır. N50-E50 ana matrisinden oluşan LBR-2 hamurunda ise %30 kadar daha yüksek yapışma direnci elde edilmiştir. LBR-2 hamurunun temelini oluşturan, birinci grup hamurlardan N50-E50 hamurunun yapışma direnci de yakın seviyelerdedir. Bununla birlikte LBR-2 hamurunun kopma uzaması ve kuşingam uygulaması sırasındaki çığ yapışkanlığının N50-E50 hamuruna kıyasla daha yüksek olması, LBR-2’nin üstünlükleri olarak sayılabilir.



Şekil 4.44. Altıncı grup hamurların yapışma dirençleri

4.6.3. Altıncı grup hamurların ısıl özellikleri

Bu grupta yer alan vulkanizatların TGA eğrileri, %5 ve %10 ağırlık kaybının olduğu bozulma sıcaklıkları (T_{d5} and T_{d10}) sırasıyla Şekil 4.45 ve Tablo 4.43’de verilmiştir. Vulkanizatların TGA eğrilerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, kısmi bozunma sıcaklıkları incelendiğinde, N80-E20 matrisinde sıvı kauçuk ilavesinin %5 bozunmanın 5 °C kadar yüksek bir sıcaklığa kaymasını sağlamıştır. Bu seviyede bir iyileşmenin, sıvı kauçuğun plastikleştirici etkisi ile hamurda dispersiyonun iyileşmesi kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Bu hamur yapısında, ENR oranının artışı ile ısıl dayanımın gelişmediği görülmektedir.



Şekil 4.45. Altıncı grup vulkanizatların TGA termogramları

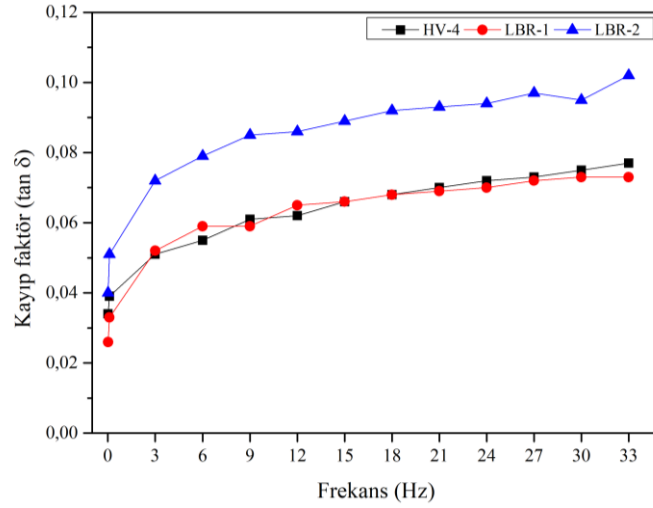
Table 4.43. Altıncı grup vulkanizatların T_{d5} ve T_{d10} sıcaklıkları

	T_{d5} (°C)	T_{d10} (°C)
HV-4	306,3	337,3
LBR-1	311,8	337,1
LBR-2	279,1	327,8

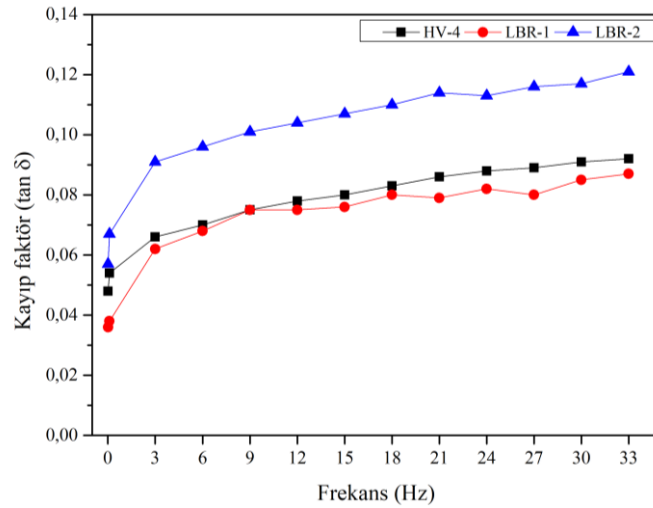
4.6.4. Altıncı grup hamurların dinamik özellikleri

4.6.4.1. Frekans taraması

Altıncı grup hamurların vulkanizasyon sonrası artan frekansa karşı ölçülen $\tan \delta$ değerleri Şekil 4.46 ve Şekil.4.47’de verilmiştir.



Şekil 4.46. 110°C’de pişirilen altıncı grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi



Şekil 4.47. 150°C’de pişirilen altıncı grup vulkanizatların frekans-kayıp faktör ilişkisi

N80E20 hamuruna sıvı butadien eklenmesi her iki sıcaklık için de HV-4 hamuruna kıyasla, dinamik davranışta bir değişime neden olmamıştır. Bununla birlikte, kauçuk matrisin yarısının ENR’den oluştuğu N50E50 hamurunda sıvı bütadien varlığının $\tan \delta$ değerini her iki sıcaklık için de arttırdığı görülmektedir. Değişim, hamurların

çapraz bağlanma seviyeleri ile uyumludur. Sıvı bütadien ilavesinin hamura sağladığı olumlu değişimlerin yanında bu durumun da göz önünde bulundurulması gerektiği düşünülmektedir.

4.6.4.2. Lee-Pawlowski-Coran modeliyle çaprazbağ yoğunluğu hesabı

Hamurların çaprazbağ yoğunlukları Bölüm 3.6.10'da anlatılan Lee-Pawlowski-Coran yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Tablo 4.44'de 110°C ve 150°C'de ölçülen fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları verilmiştir.

Tablo 4.44. Altıncı grup hamurların çaprazbağ yoğunlukları

	110°C			150°C		
	HV-4	LBR-1	LBR-2	HV-4	LBR-1	LBR-2
X_{fiz}	37,5	34,2	31,3	38,2	35,1	32,9
X_{kim}	124,5	93,3	106,9	121,9	105,1	84,3
X_{top}	162,0	127,4	138,2	157,1	140,2	117,2

Tablo 4.53'den görüldüğü gibi, LBR ilavesi ile, her iki sıcaklıkta da daha düşük kimyasal çaprazbağ yoğunluğu elde edilmiştir. Buna bağlı olarak toplam çaprazbağ yoğunluğu değerleri de daha düşüktür. HV-4 hamuru ile LBR-2 hamurlarının arasındaki tek farkın 10 phr sıvı kauçuk ilavesi olduğu düşünüldüğünde, çaprazbağ yoğunluğundaki düşüşün sadece sıvı kauçuk kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. ENR'nin çapraz bağlanma sırasında farklı bir mekanizma izlemesi, hamurdaki ENR oranı değiştiğinde, sıcaklığa bağlı olarak çaprazbağ yoğunluğunun değişim eğilimini de etkilemektedir.

4.6.5. Altıncı grup hamurlarda vulkanizasyon kinetiği

Tablo 4.45'de altıncı grup hamurların farklı sıcaklıklarda elde edilen reometre verilerinin Isayev ve Deng modeline göre uydurulmasıyla elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri sunulmuştur.

Küçük sapmalar dışında tüm hamurlar için sıcaklık artışı ile reaksiyon mertebesinin düştüğü görülmektedir. Beklenenin tersine, daha yüksek yapışma direnci elde edilen LBR-2 hamurunda reaksiyon mertebesinin HV-4 hamuruna göre daha yüksek seyrettiği ve aktivasyon enerjisinin de daha düşük olduğu görülmektedir. Bu

bağlamda, tez kapsamında çalışılan hamurlar için, kinetik değerlendirmenin yapışma ile başarılı bir şekilde ilişkilendirilebilmesinin her durumda mümkün olmadığı sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.45. Altıncı grup hamurlar için, Isayev ve Deng modeline göre elde edilen vulkanizasyon kinetik verileri

	100°C		105°C		110°C		115°C		120°C		Aktivasyon Enerjisi
	k	n	k	n	k	n	k	n	k	n	J/mol
HV-4	1,8E-12	6,46	6,2E-10	5,64	2,3E-07	4,96	3,3E-05	4,02	3,1E-03	3,28	1303,4
LBR-1	9,2E-13	5,83	3,0E-12	6,57	4,8E-09	6,50	1,8E-08	5,68	2,3E-05	4,41	1040,2
LBR-2	1,7E-12	6,62	6,5E-10	5,91	4,9E-08	5,47	1,1E-06	5,28	3,0E-05	4,93	997,7

4.6.6. Altıncı grup hamurların yüzey enerjisi ve termodinamik yapışma işi analizleri

Altıncı grup kuşingam hamurlarının farklı gösterge sıvılarıyla yaptıkları temas açıları Tablo 4.46’da, yüzey enerjileri Tablo 4.47’de, termodinamik yapışma işi büyüklükleri ise Tablo 4.48’de verilmiştir.

Tablo 4.46. Altıncı grup hamurların temas açısı değerleri

	Bromo-naftalin	Etilen Glikol	Deiyonize Su
HV-4	70,97	85,56	94,66
LBR-1	55,65	75,28	90,71
LBR-2	56,42	75,71	92,19

Tablo 4.47. Altıncı grup hamurların yüzey enerjileri

	Toplam Yüzey Enerjisi	Dispersif Bileşeni	Asit-Baz Bileşeni
	γ_s^{TOT} (mJ/m ²)	γ_s^{LW} (mJ/m ²)	γ_s^{AB} (mJ/m ²)
REF	32,91	22,95	9,96
HV-4	27,09	19,61	7,45
LBR-1	33,44	27,28	6,16
LBR-2	32,29	26,90	5,40

Tablo 4.47’den, LBR-1 ve LBR-2 hamurlarının HV-4’e göre belirgin şekilde yüksek yüzey enerjisi değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Oransal olarak

değerlendirildiğinde, yüzey enerjisinin polar etkileşimler ile ilişkili olan asit-baz bileşenindeki artışın dispersif bileşene kıyasla daha fazla olduğu söylenebilir.

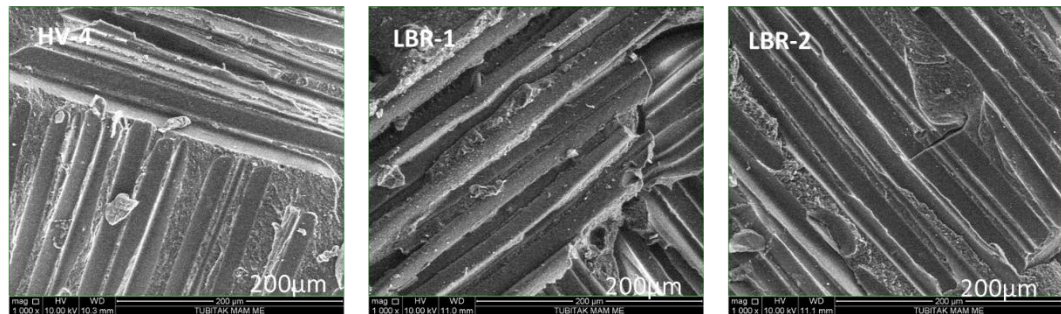
Tablo 4.48. Altıncı grup hamurların termodinamik yapışma işi büyüklükleri

	Yapışma İşi	Dispersif Bileşen	Asit-Baz Bileşeni	Yüzey yapışma direnci
	W_{AD}^{TOT} (mJ/m ²)	W_{AD}^{LW} (mJ/m ²)	W_{AD}^{AB} (mJ/m ²)	(N/mm)
REF/ HV-4	61,78	42,42	19,36	99,67
REF/ LBR-1	67,61	50,04	17,56	100,63
REF/ LBR-2	66,12	49,69	16,43	128,44

Yapışma yüzeyi ile birlikte değerlendirilerek hesaplanan termodinamik yapışma işi büyüklüklerinde de yüzey enerjisine benzer bir eğilim elde edilmiştir. Bununla birlikte, toplam yapışma işi değerlerindeki değişim, yüzey yapışma direnci değerlerindeki değişim ile aynı yönde olmasına rağmen, mutlak olarak farklılık göstermektedir. Bu durum, LBR-2 hamurunda elde edilen yüksek yüzey yapışma kuvvetinin, yapışma sırasında oluşan ve yapışma direncini arttıran reaksiyonların yanı sıra, çığ yapışkanlığın artışı ile de ilgili olmasına, bu sayede yapıştırılan yüzey ile daha yüksek bir fiziksel ön temasın sağlanabilmesine bağlanarak yorumlanmıştır.

4.6.7. Altıncı grup kuşingam hamurlarının morfolojik özellikleri

Bu grupta yer alan hamurların yapışma testi sonrasında ayrılma yüzeylerinin 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri Şekil 4.48’de verilmiştir.



Şekil 4.48. Altıncı grup hamurların yapışma yüzeylerinin 1000 kat büyütme altındaki SEM görüntüleri.

Yapışma yüzeyleri karşılaştırıldığında, ayrılma sonrası en fazla hamur kalıntısının LBR-2 örneğinde olduğu görülmektedir. Ayrılma, kuşingam hamuru üzerinden ve

karşılıklı katmanlar üzerinde önemli miktarda kalıntı bırakarak gerçekleşmiştir. Ayrıca, yüzeylerin ayrılmasının daha sünek bir şekilde gerçekleştiği de anlaşılmaktadır. Örneklerin yüzey morfolojilerinden, aynı hamurların yüzey yapışma dirençleri ile paralel bulgular elde edildiği söylenebilir.

Tez kapsamında hazırlanan kuşingam hamurları altı grupta değerlendirilmiştir. Her grup içerisinde yüzey yapışma direncinin yüksek olduğu hamurlar seçilerek, bu hamurlar üzerinde yapılan ilave modifikasyonlar sonraki gruplar içerisinde değerlendirilmiştir. Birinci grup hamurlardan NR ve ENR'nin farklı oranlarda harmanlanması ile elde edilen N80-E20 ve N50-E50 hamurlarının her ikisi de yüzey yapışma direnci açısından oldukça başarılı bulunmuştur ve farklı gruplar içerisinde her ikisi de değerlendirilmiştir. ENR oranının artması ile yaşlanma dayanımındaki kayıp bir eksiklik olarak görülmüştür. Diğer gruplarda yer alan hamurlar da hem yapışma performansları, mekanik ve fiziksel özellikleri birlikte değerlendirildiğinde, SP55 ve HV4 hamurlarının optimum özelliklere sahip olduğu görülmüştür. SP55 ve HVA-2 katkılarının yüksek yapışma performanslarının çapraz bağlanma mekanizması ile ilişkili olduğu öngörülerek, bu mekanizmaların yapısal analiz ile açıklanması amaçlanmıştır.

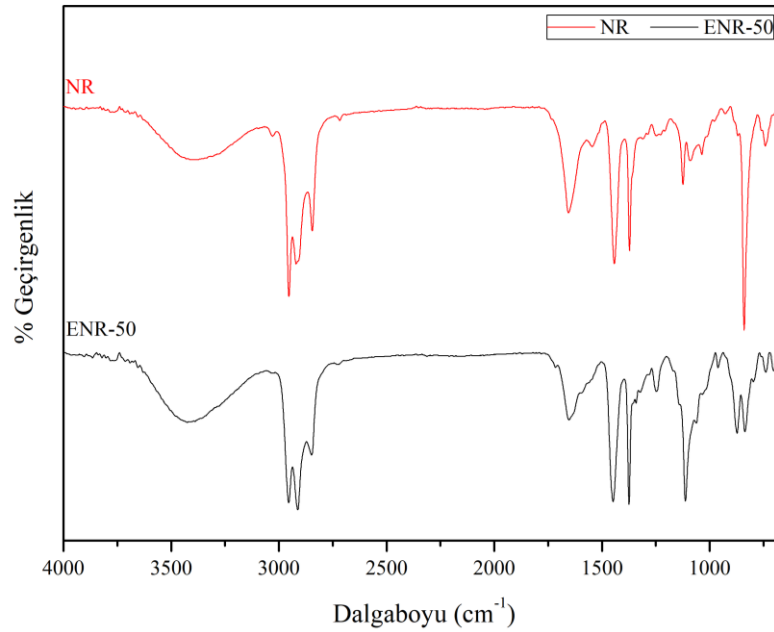
4.7. Seçilen Kuşingam Hamurlarının Yapısal Analizi

Bu bölümde, sistematik bir yaklaşımla hazırlanan altı grup kuşingam hamuru arasından, yüksek yapışma dirençleri ve iyi reolojik ve mekanik özellikleri ile lastik kaplama prosesinde kullanım potansiyeli yüksek bulunan hamurların yapısal özellikleri FTIR spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Bu amaçla, hamur bileşiminde ENR, HVA-2 ve SP 1055 varlığının vulkanizasyon sırasındaki davranışları, gerçekleşen muhtemel reaksiyonların mekanizmaları aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Öncelikle NR, ENR, HVA-2 ve SP 1055'in FTIR spektrumları elde edilmiş, karakteristik pikleri değerlendirilmiştir. Daha sonra seçilen hamurların vulkanizasyon öncesi ve vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumları incelenerek vulkanizasyon sırasında meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Bu bulgulardan yola çıkılarak sözü geçen bileşenlerin vulkanizasyon reaksiyonuna etkisi önerilen mekanizmalarla, yapışma performansları ile ilişkilendirilerek aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.7.1. Önemli hamur bileşenlerinin FTIR spektrumları

ENR ve HVA-2'nin, kuşingam hamurlarının çapraz bağlanma mekanizması üzerinde önemli değişikliklere neden olduğu, bu sayede hamurların mekanik, dinamik ve kinetik özelliklerini belirgin şekilde değiştirdiği ve yapışma direncini arttırdığı görülmüştür. Bu bulguları desteklemek üzere yapılan analizlere temel oluşturması için NR, ENR, HVA-2 ve SP1055'in FTIR spektrumları elde edilmiş, Şekil 4.49'da NR ve ENR'nin, Şekil 4.50'de HVA-2'nin, Şekil 4.51'de SP1055'in spektrumları verilmiştir.



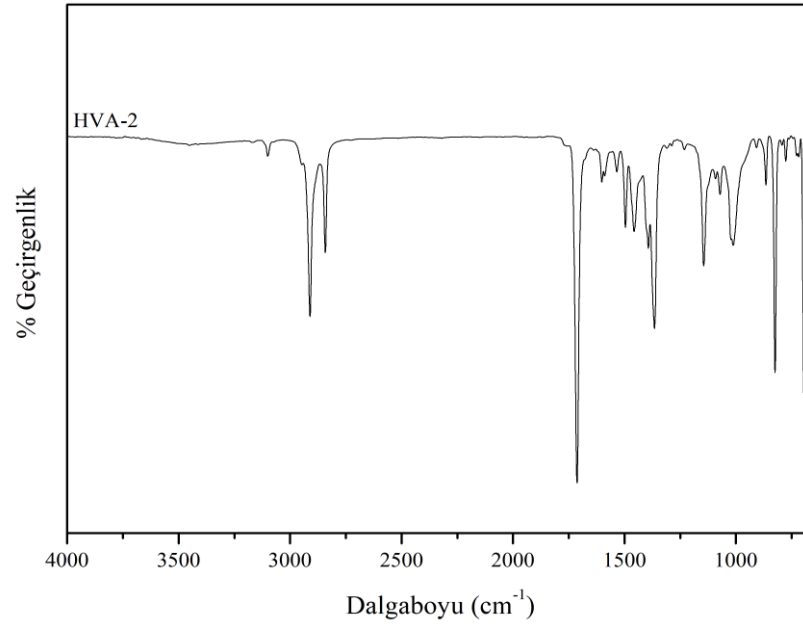
Şekil 4.49. NR ve ENR'nin FTIR spektrumu

Şekil 4.49'de, 1110 cm^{-1} 'de gözlenen pik epoksi gruplarının C-O-C asimetrik gerilmesine, 873 cm^{-1} 'de gözlenen pik ise epoksi gruplarına bağlı C-H eğilmesine ait piklerdir ve bu pikler ENR'nin karakteristik pikleri arasındadır [90]. Ayrıca, 1448 cm^{-1} ve 1374 cm^{-1} güçlü pikleri -CH₂- ve -CH₃- eğilmesini işaret etmektedir. C=C doymamış karbonlara bağlı C-H eğilmesini ise 1654 cm^{-1} ve 833 cm^{-1} 'deki pikler göstermektedir. Vulkanizasyon sırasında epoksi halkalarının açılarak çapraz bağlanmaya katılması durumunda 1110 cm^{-1} ve 873 cm^{-1} 'deki piklerin siddetinin azalması beklenmektedir [91-94]. Sözü geçen pikler Tablo 4.49'da ayrıca verilmiştir [95].

Tablo 4.49. ENR'ye ait karakteristik FTIR pikleri [95]

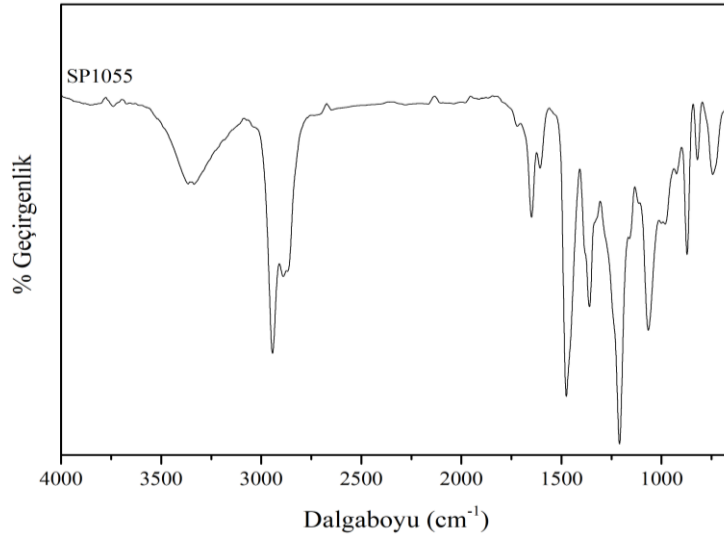
Dalgaboyu (cm ⁻¹)	Pik türü
830-835	C – H eğilmesi
870-875	C – O – C asimetrik gerilmesi
1110-1120	C – O gerilmesi
1240-1250	C – O simetrik halka gerilmesi
1370-1380	C – H deformasyonu
1445-1455	C – H eğilmesi
1650-1660	C – O – C veya C – O gerilmesi
3400-3450	OH gerilmesi

Şekil 4.50'de HVA-2'nin FTIR spektrumunda ise en belirgin pik, 1713 cm⁻¹'de gözlenen, imid gruplarındaki C=O eğilme titreşimine ait piktir [95].



Şekil 4.50. HVA-2'nin FTIR spektrumu

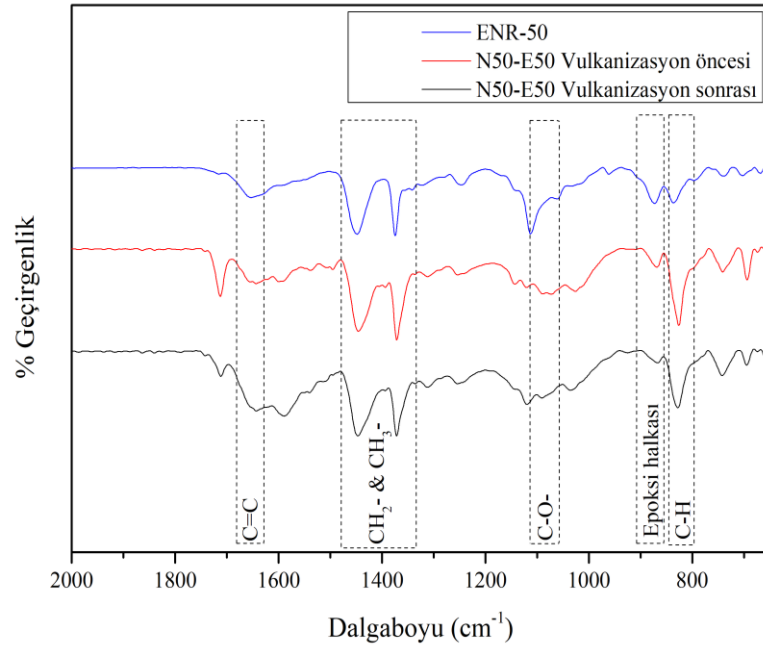
Şekil 4.51'te SP 1055 ticari kodlu fenolik reçinenin FTIR spektrumu verilmiştir. SP1055'in en belirgin pikleri 3300 cm⁻¹'de gözlenen hidroksimetil grubundaki ve fenoldeki hidroksil gruplarından ileri gelen şiddetli absorpsiyon tepesi -OH gerilmesidir. 2950 cm⁻¹ ile 2865 cm⁻¹ de gözlenen pikler ise alifatik -CH faz gerilmesini göstermektedir. 1645 cm⁻¹'de ve 1510 cm⁻¹'de aromatik halka içindeki C=C gerimesine ait titreşimlerin oluşturduğu piktir. 1230 cm⁻¹'de asimetrik fenolik C-C-OH gerilimine ait piki göstermektedir. Alifatik eter C-O-C gerilimi 1125 cm⁻¹'de pik ile ortaya çıkmaktadır [96].



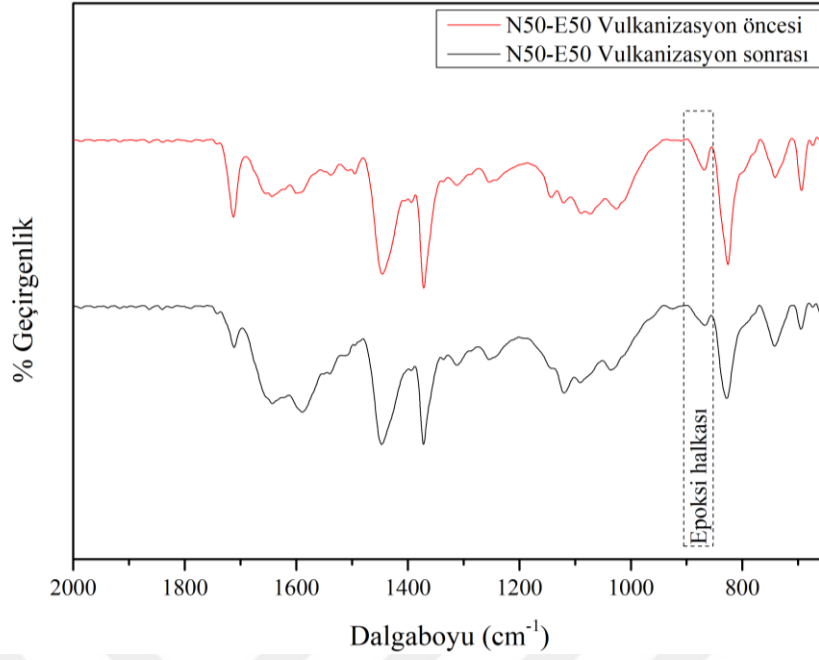
Şekil 4.51. SP1055'in FTIR spektrumu

4.7.2. Hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR analizleri

Hazırlanan hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumlarından, vulkanizasyon sırasında meydana gelen değişimler tespit edilmeye çalışılmıştır. Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'te N50-E50 hamurlarına ait, Şekil 4.54, Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'te ise sırasıyla N80-E20, SP55 ve HV-4 hamurlarının FTIR spektrumları yer almaktadır.



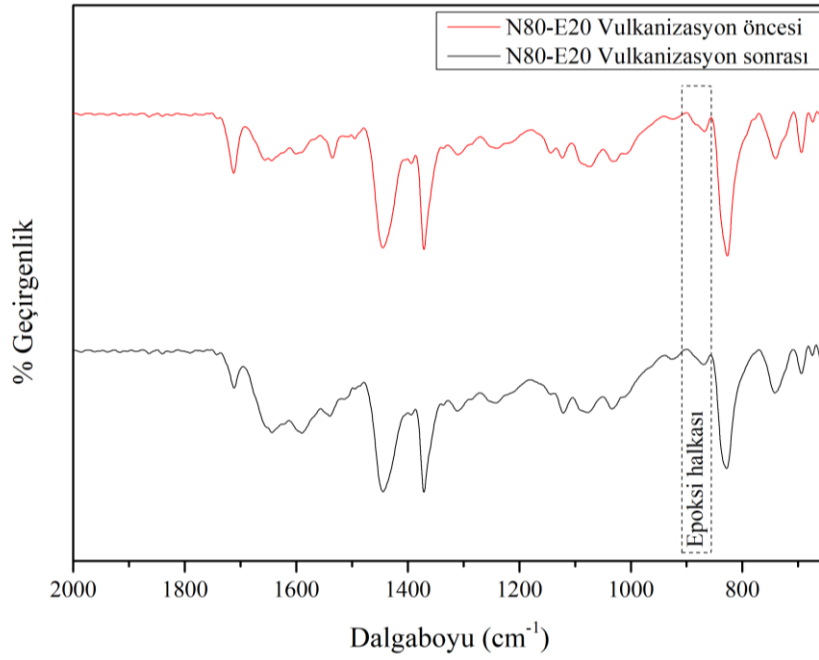
Şekil 4.52. ENR50 kauçuğu ve N50-E50 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları.



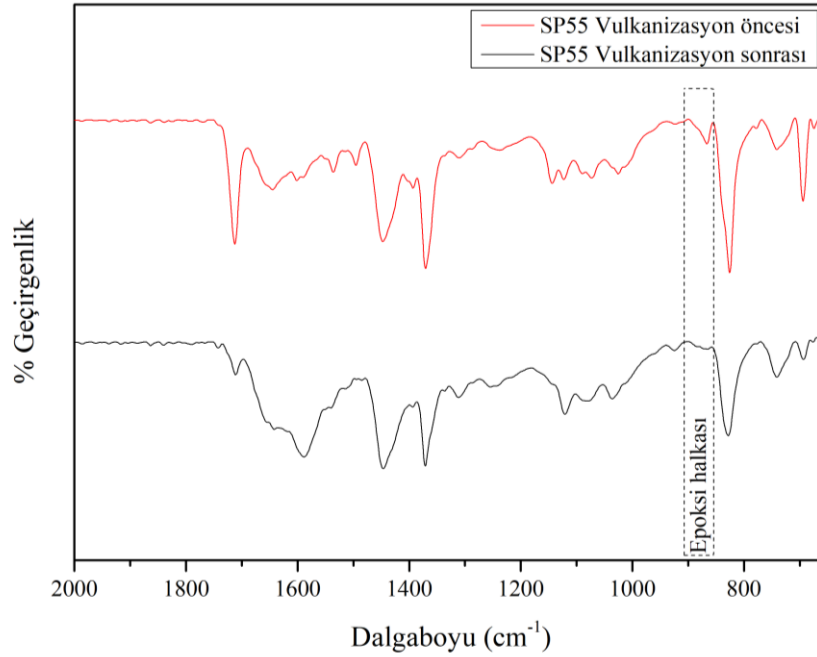
Şekil 4.53. N50-E50 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu

Şekil 4.52 ve 4.53'te N50-E50 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası spektrumlarının yanında ENR50 kauçuğunun spektrumu da yer almaktadır. N50-E50 hamurunda, epoksi halkasına ait, 873 cm^{-1} 'deki karakteristik pikinin şiddeti ENR50 ile yakın seviyedeysen, vulkanizasyon sonrasında azaldığı görülmektedir. Bu bulgu, vulkanizasyon sonrasında epoksi halkası konsantrasyonunun azaldığını göstermekte, bir başka deyişle vulkanizasyon sırasında epoksi halkalarının açılarak vulkanizasyon reaksiyonuna eşlik ettiğini işaret etmektedir. 2018 yılında Sasitaran ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada da epoksi halkasına ait karakteristik pikin vulkanizasyon sonrasında azaldığı gösterilmiştir [94].

N80-E20 hamurunun Şekil 4.54'te verilen FTIR spektrumlarında, 873 cm^{-1} 'deki pik şiddetindeki azalmanın N50-E50 hamuruna kıyasla daha zayıf olduğu görülmektedir. Bu durum, hamur bileşiminde yer alan ENR oranının daha düşük olmasına bağlanmaktadır.



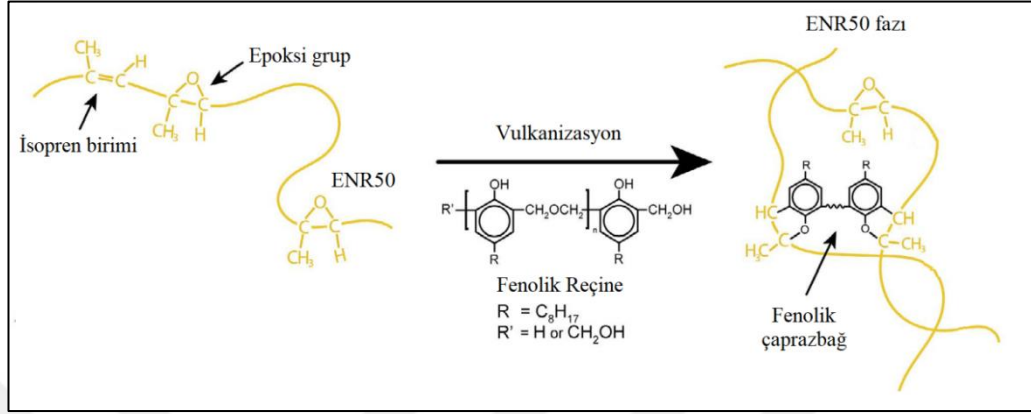
Şekil 4.54. N80-E20 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu



Şekil 4.55. SP55 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu

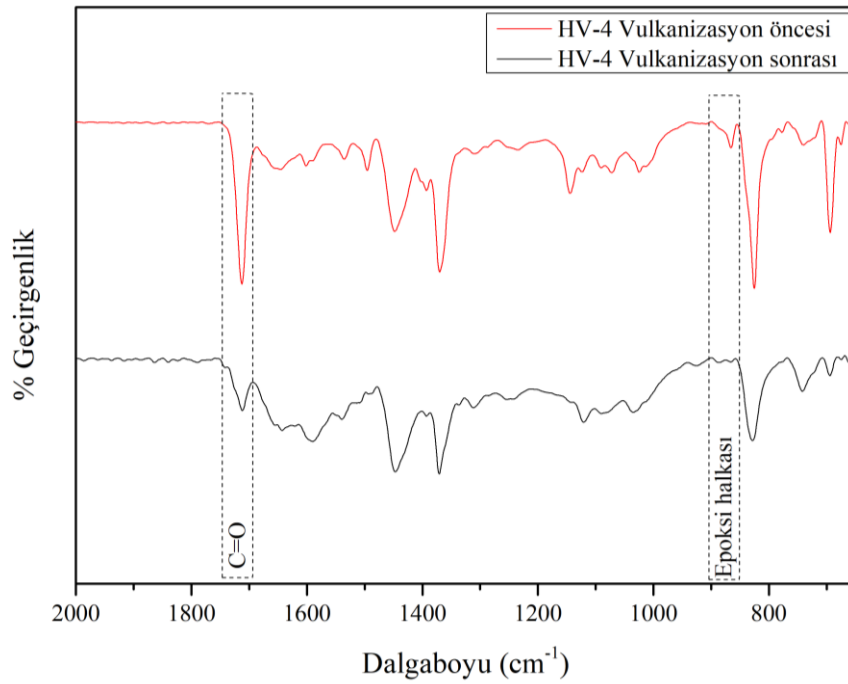
Şekil 4.55'te görüldüğü gibi, SP55 hamurunda vulkanizasyon sonrası epoksi halkasına ait piklerin neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, SP 1055 varlığında ENR'nin vulkanizasyon veriminin arttığı bulgusunu doğrulamaktadır. Fenolik yapıli reçinelerin ENR çapraz bağlanmasında etkili olduğundan literatürde

de bahsedilmiş ve bu etkinin Şekil 4.56’da sunulan mekanizma ile, epoksi halkalarının açılarak reçine ile çapraz bağlanması şeklinde gerçekleştiği ifade edilmiştir [97].



Şekil 4.56. ENR ile fenolik reçine arasındaki muhtemel çapraz bağlanma mekanizması

Şekil 4.57’de HV-4 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları verilmiştir.

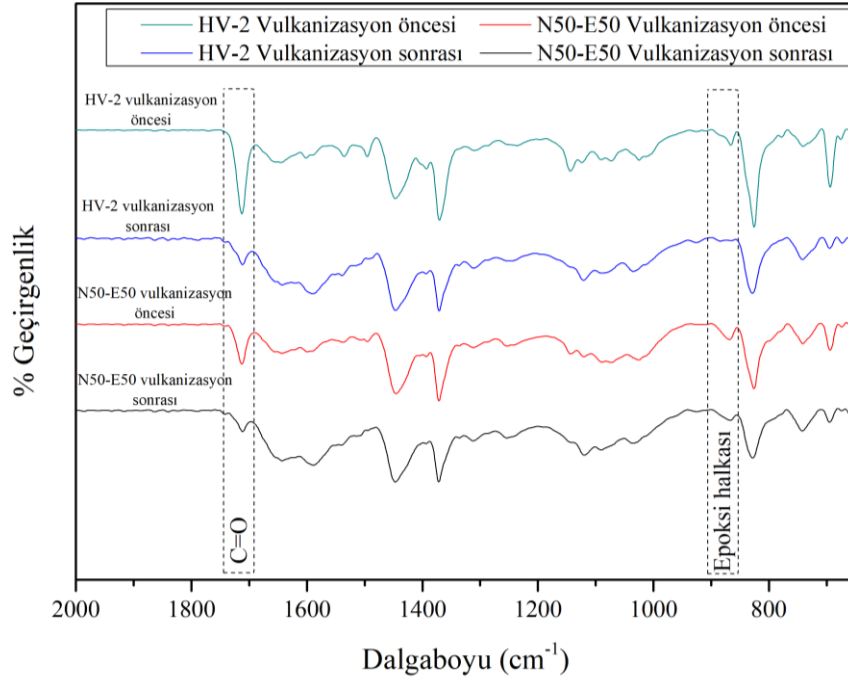


Şekil 4.57. HV-4 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu

HV-4 hamuru, N80-E20 ve SP55 hamurlarıyla aynı miktarda ENR içermektedir. Bunun yanısıra 5 phr HVA-2 içermekte ve pişirici sistem oranları %50 daha az

olacak şekilde hazırlanmıştır. FTIR spektrumlarında, 873 cm^{-1} 'deki epoksi halkasına ait karakteristik pikin vulkanizasyon sonrasında tamamen yok olmasıyla birlikte, HVA-2 varlığında ortaya çıkan, imid gruplarına ait C=O eğilme titreşimlerine ait 1713 cm^{-1} pikinin şiddetinde de önemli ölçüde azalma meydana gelmiştir. Bu iki bulgu birlikte değerlendirildiğinde, vulkanizasyon sırasında HVA-2'nin epoksi halkaları ile etkileşime girdiğini düşündürmektedir. HV-4 hamurunda elde edilen yüksek yapışma direnci de bu durum ile ilişkilendirilmiştir.

HV-4 hamurunda elde edilen FTIR spektrumlarından elde edilen bulguları destekleyebilmek amacıyla, ENR konsantrasyonu daha yüksek olan N50-E50 hamuru ile bu hamurun bulunduğu grupta yer alan ve HVA-2 içeren HV-2 hamuru kıyaslanmıştır. Bu iki hamurun vulkanizasyon öncesi ve vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumları Şekil 4.58'de verilmiştir.

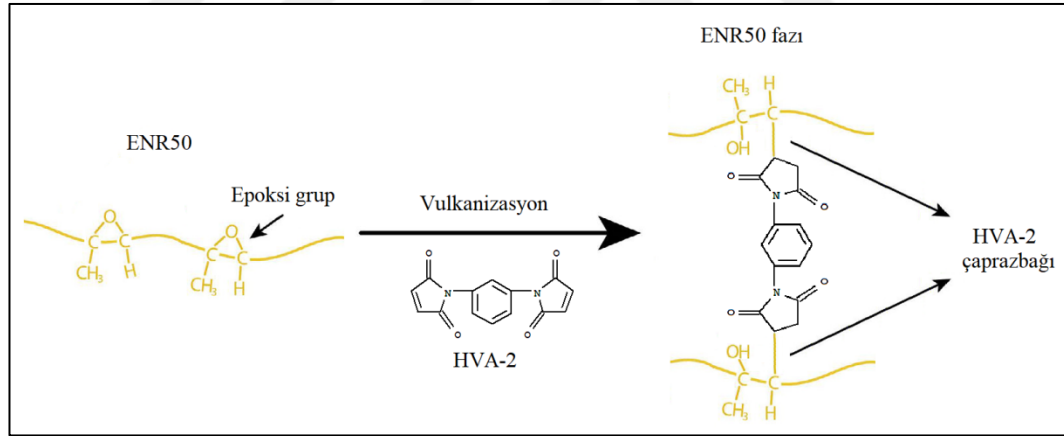


Şekil 4.58. N50-E50 ve HV-2 hamurlarının vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Şekil 4.58'de N50-E50 hamurunun vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları kıyaslandığında, vulkanizasyon sırasında epoksi halkalarının büyük ölçüde açılarak çaprazbağ yapısına katıldığı anlaşılmaktadır. İmid pikinin şiddetinde de azalma olduğu görülmektedir. Benzer şekilde HV-2 hamurunun vulkanizasyon

öncesi ve sonrası spektrumları incelendiğinde, imid pik şiddetinin, N50-E50 hamurundaki azalmaya kıyasla çok daha fazla olduğu, epoksi halkalarına ait 1713 cm^{-1} pikinin ise neredeyse kaybolduğu görülmektedir. Bu bulgu, N80-E20 hamuru için gerçekleştirilen değerlendirme ile birebir örtüşmektedir ve hamurdaki ENR oranının artmasıyla pik şiddetlerindeki değişimlerin de arttığı kesindir; HVA-2 varlığında epoksi halka açılması reaksiyonlarının gerçekleşme veriminin arttığı sonucuna varılmıştır.

NR ve ENR'nin birlikte kullanıldığı kauçuk hamurlarının kükürt vulkanizasyonu için, hem reolojik, mekanik ve dinamik ölçümlerin sonuçlarından, hem de FTIR spektrumlarından yapılan çıkarımlardan faydalanılarak önerilen mekanizma Şekil 4.59'da sunulmuştur. Bu mekanizma oluşturulurken ayrıca literatürde epoksi reaksiyonları için verilen mekanizmalardan da faydalanılmıştır [89, 90]. Mekanizma, hem izopren gruplarını, hem de epoksi gruplarını birlikte taşıdığı için ENR üzerinden verilmiştir.



Şekil 4.59. ENR'nin, HVA-2 varlığında kükürt vulkanizasyonu için önerilen mekanizma

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında hazırlanan kuşingam hamurları altı grup halinde değerlendirilmiştir. Birinci grupta, doğal kauçuk ve farklı oranlarda epokside doğal kauçuk içeren temel kuşingam hamurlarının özellikleri karşılaştırılmıştır. Hamur bileşimindeki ENR oranı arttıkça vulkanizatların kopma dayanımı, gerilme modülü, yırtılma ve yapışma direnci artarken, kopmada uzama azalmaktadır; ısı kararlılığın ise arttığı görülmüştür. Artan ENR miktarına bağlı olarak aktivasyon enerjisi ve çaprazbağ yoğunluğu da artmıştır. Bu durum ENR üzerindeki epoksi gruplarının vulkanizasyon reaksiyonuna katılarak oluşturduğu ilave çaprazbağlar aracılığı ile yapışma direncini arttırdığı şeklinde yorumlanmıştır. FTIR spektrumlarında vulkanizasyon sırasında epoksi piklerinin kaybolması ve hamurların yapışma yüzeylerinin SEM görüntüleri de bu bulguyu desteklemiştir.

İkinci grup hamurlarda birinci grup hamurlardan seçilen N80-E20 hamuru referans alınarak kükürt miktarının etkisi değerlendirilmiştir. Kükürt oranının artmasıyla, yapıdaki polisülfidik çaprazbağ yapısının daha baskın olmasına bağlanarak, ısı yaşlanma kaybının da arttığı görülmüştür. Düşük kükürt seviyelerinde ise vulkanizasyonun yavaşlamasıyla birlikte yapışma direncinin de iyileştiği görülmüştür. En yüksek yapışma kuvveti D1 örneğinde ve N80-E20 referans hamuruna kıyasla 5,5 N/mm daha yüksek ölçülmüştür. D1 hamuru için yapışma arayüzeyinin morfolojik analizi sırasında gözlenen üstünlükler değerlendirilerek, sonraki grupta bu hamurun referans alınarak geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Üçüncü grup hamurlar D1 kodlu hamurun fenolik reçineler ve HVA-2 ile modifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. Yaşlanma sırasındaki modül değişimleri ise diğer mekanik özelliklerde mutlak olarak farklılık göstermesine rağmen, bu grupta yapılan hamur modifikasyonlarının tamamının referans hamurun yaşlanma sırasındaki dayanım kayıplarını belirgin şekilde azalttığı görülmüştür. Termal analiz bulguları hem reçine, hem de HVA-2 varlığının vulkanizatların bozunmasını daha yüksek sıcaklıklara kaydıracağı görülmektedir. Fenolik reçine ilavesi referans hamurun

yapışma direncini %30 gibi önemli bir seviyede arttırmıştır. Bu etki, ENR'nin fenolik reçineler varlığında yapışma yüzeyi ile reaktif etkileşimlerin artması ile açıklanmıştır. Mevcut pişirici sistem bileşiminde, HVA-2 ile artan vulkanizasyon hızı yapışma performansını olumsuz etkilemiştir.

Dördüncü grup hamurlarda yine D1 hamuru referans alınarak HVA-2 varlığında pişirici sistem üzerinde değişiklik yapılmıştır. Bu yolla çaprazbağ yapısındaki değişimin vulkanizatların mekanik özelliklerine olumlu yansıdığı görülmüştür. HV-3 ve HV-4 hamurlarında, hedeflendiği şekilde D1 hamuruna kıyasla %40'a kadar daha yüksek yapışma direnci elde edilebilmiştir. Elde edilen yüksek yapışma direnci değerleri, önceki grup hamurlarda ENR ile birlikte HVA-2 varlığının yapışma kuvvetini arttırmasına yönelik beklentiyi karşılamamasının nedenlerinin hızlı pişme ve yüksek çaprazbağ yoğunluğu olduğunu göstermektedir.

Beşinci grup kuşingam hamurlarında birinci grupta yer alan ve en yüksek yapışma kuvvetinin elde edildiği N50-E50 reçetesi referans alınmış, hem HVA-2 ilavesinin, hem de pişirici sistem üzerinde yapılan oransal değişikliklerin etkisi incelenmiştir. 2,5 phr HVA-2 ilavesi durumunda daha önce N80-E20 hamurunda gözlenen mekanik dayanım artışı bu grup hamurlarda gözlenememiştir. Yüksek oranda ENR içeren bu hamurlarda HVA-2 varlığının yapışma kuvvetini olumlu etkilemediği görülmektedir. Bu bağlamda, ENR ve HVA-2'nin birlikte kullanımı durumunda, vulkanizasyon reaksiyonunun farklı seyretmesine bağlı olarak yapışma direnci üzerindeki sinerjik etkisinin ancak göreceli düşük ENR oranlarında gözlenebildiği sonucuna varılmıştır.

Altıncı grup hamurlar için, dördüncü grupta en yüksek yapışma direncinin elde edildiği HV-4 hamurunun pişirici sistemi referans alınmış, sıvı bütadien kauçuk ilavesinin yapışma performansına etkisi değerlendirilmiştir. N80-E20 ana matrisine sıvı bütadien ilavesi yapışma direncinde değişikliğe neden olmamıştır. N50-E50 ana matrisinden oluşan LBR-2 hamurunda ise %30 kadar daha yüksek yapışma direnci elde edilmiştir. Bu artış ile LBR-2 hamuru ancak N50-E50 referansının yapışma direnci seviyelerine ulaşabilmiştir. Bununla birlikte LBR-2 hamurunun kopma uzaması ve kuşingam uygulaması sırasındaki çığ yapışkanlığının N50-E50 hamuruna kıyasla daha yüksek olduğunun gözlenmesi, sıvı bitadien kauçuk ilavesinin olumlu yönleri olarak değerlendirilmiştir.

Tüm bulgular birlikte değerlendirilerek, özellikle yapışma dirençleri açısından N50-E50, N80-E20, SP55 ve HV-4 kodlu kuşingam hamurlarının en iyi özellikleri hamurlar olduğu sonucuna varılmıştır. Bu hamurlar için vulkanizasyon sırasındaki yapısal değişimler FTIR spektroskopisi ile incelenmiş ve vulkanizasyon ve yapışma üzerindeki etkileri aydınlatılmaya çalışılmıştır. N50-E50 ve N80-E20 hamurlarında, epoksi halkasına ait 873 cm^{-1} 'deki karakteristik pikinin şiddeti vulkanizasyon öncesinde saf ENR50 ile yakın seviyede iken, vulkanizasyon sonrasında azalması, ENR yapısındaki epoksi halkalarının yapışma sırasında reaktif etki sergilediğini doğrulamıştır. Ayrıca pik şiddetindeki değişim, hamur bileşimindeki ENR oranının artması ile daha da belirgin olarak gözlenmiştir. Hem SP 1055 kodlu fenolik reçinenin, hem de HVA-2'nin ENR ile birlikte kullanıldıklarında ENR yapısındaki epoksi halkaları ile etkili bir şekilde etkileşime girdikleri, bu katkıların yer aldığı hamurlarda vulkanizasyon sonrası epoksi halkası karakteristik pikinin tamamen yok olması ile açıklanmıştır.

Tez kapsamında elde edilen sonuçlar ayrıca aşağıdaki şekilde de özetlenebilir:

- Kuşingam hamurlarında ENR varlığında yapışma direnci artmaktadır.
- ENR içeren hamurlarda kükürt oranının azaltılması yapışma direncini arttırmaktadır.
- Fenolik reçine kullanımı, ENR varlığında yapışmayı iyileştirmektedir. ENR'deki epoksi halkalarının çok büyük kısmının fenolik reçine varlığında reaksiyona girebildiği yapısal analiz sonuçları ile teyit edilmiştir.
- ENR ve HVA-2 varlığında ortalama düzeyde hızlandırıcı kullanılması yapışma direncini olumlu etkilemiştir. Bu durum, fenolik reçine kullanımı durumunda olduğu gibi ENR üzerindeki epoksi halkalarının HVA-2 reaksiyona girerek çapraz bağlanmayı da arttırdığı yapısal analiz ile de doğrulanmıştır.
- Çalışılan hamur gruplarının büyük bir kısmında termodinamik yapışma işi ile yüzey yapışma direnci arasında aynı yönlü ve oransal bir değişim elde edilebilmiştir. Temas açısı ölçümleri, yüzey yapışma testi öncesinde pratik bir öngörü metodu olarak değerlendirilebilir.

- Sıvı kauçuk kullanımı, hamurların yüzey yapışma direncini değiştirmemekle birlikte, kuşingam uygulamasında çiğ yapışkanlığı belirgin şekilde iyileştirmesi dolayısıyla avantajlı bulunmuştur.
- Hazırlanan kuşingam hamurlarında ENR ve HVA-2 ilavesi ile iyi mekanik özellikler elde edilebilirken, ısıl yaşlanma sırasında özellik kayıplarının yüksek olması bir dezavantaj olarak görölmektedir. Devamında, vulkanizasyon sistemi üzerinde yapılacak sistematik değişikliklerle, kuşingam hamurlarının ısıl dayanımının da geliştirilmesi yönünde çalışılması önerilmektedir.



KAYNAKLAR

- [1] Banerjee B., *Tyre Retreading*, Smithers Rapra Technology Ltd, UK, 2015.
- [2] Savran Ö., *Elastomer Technology-I*, Rubber Association Publications, İstanbul, 2001.
- [3] Simpson R.B., *Rubber Basics*, iSmithers Rapra Publishing, UK, 2002.
- [4] Ciullo P.A., Hewitt N., *The Rubber Formulary*, William Andrew, New York, 1999.
- [5] Rodgers B., *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, CRC press, New York, 2015.
- [6] Bhowmick A.K., Stephens H.L., *Handbook of Elastomers; Revised and Expanded*, Marcel Dekker Inc., New York, New York, 2001.
- [7] Forrest M.J., *Rubber Analysis: Polymers, Compounds and Products*, iSmithers Rapra Publishing, UK, 2001.
- [8] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, iSmithers Rapra Publishing, UK, 1999.
- [9] Akiba M., Hashim A., Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Progress in Polymer Science*, DOI: 10.1016/S0079-6700(96)00015-9.
- [10] Mark J.E., Erman B., Roland M., *The Science and Technology of Rubber*, Academic press, USA, 2013.
- [11] Akiba M., Hashim A.S., Vulcanization and crosslinking in elastomers, *Progress in Polymer Science*, DOI:10.1016/S0079-6700(96)00015-9.
- [12] Niyogi U.K., *Additives for Rubbers*, Delhi, 2007.
- [13] Durairaj R.B., *Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications*, Springer Science & Business Media, USA, 2005.
- [14] Lee K. , Whelan A., *Developments in Rubber Technology-4*, Springer Science & Business Media, London, 2012.
- [15] MEB, *Kimya Teknolojisi- Lastik Karışımı Oluşturma*, Milli Eğitim Bakanlığı, Ankara, 2011.
- [16] Alpha, *MDR 2000*, http://www.alpha-technologies.com/docs/default-source/default-document-library/alpha_mdr2000.pdf (Ziyaret Tarihi:21 Aralık2019).

- [17] Uzan G., Uyanik N., Karaagac B., Itaconic Acid modified Halloy-site/Carbon black dual filler System in Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites, *B.J.K.-K.G.K*, 2016, **69**, 38-44.
- [18] Metgür, *Mikser*, <https://www.brabender.com/en/chemical/products/determine-oil-absorption-density-humidity-moisture/elatest/> (Ziyaret Tarihi: 21.12.2019).
- [19] Alpha, *RPA 2000*, http://www.alpha-technologies.com/docs/default-source/default-document-library/rpa2000_brochure.pdf?sfvrsn=0 (Ziyaret Tarihi: 21.12.2019).
- [20] Lee S., Pawlowski H., Coran A.Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber chemistry and technology*, DOI: 10.5254/1.3538716.
- [21] Kılıç B., Çaprazbağ yoğunluğu hesabında kullanılan tekniklerin doğal kauçuk (NR) ve etilen propilen dien kauçuk (EPDM) için karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi, Yükses Lisans Tezi, Kocaeli üniversitesi, Polimer bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı, Kocaeli, 2018, 522344.
- [22] Isayev A.I., Deng J.S., Nonisothermal Vulcanization of Rubber Compounds, *Rubber Chemistry and Technology*, DOI: 10.5254/1.3536192.
- [23] Khang T.H., Ariff Z.M., Vulcanization kinetics study of natural rubber compounds having different formulation variables, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-011-1937-3.
- [24] Babur A., Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 2013, 346083.
- [25] Choi S.S., Kim J.C., Lee S.G., Joo Y.L., Influence of the cure systems on long time thermal aging behaviors of NR composites, *Macromolecular Research*, DOI: 10.1007/BF03218560.
- [26] Wang P.Y., Chen Y., Qian H.L., Vulcanization kinetics of low-protein natural rubber with use of a vulcameter, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.26488.
- [27] Karaağaç İ., Özkoç G., Karaağaç B., *Investigation of crosslinking kinetics of silicone rubber/POSS nanocomposites*, in *Constitutive Models for Rubber X.*, CRC Press, London, 253-257, 2017.
- [28] Brown R., *Physical Testing of Rubber*, Springer Science & Business Media, USA, 2006.
- [29] Zwick, *Hardness*, <https://www.zwickroell.com/tr-tr/shore-irhd-sertlik-test-cihaz%C4%B1/shore-analog-digital> (Ziyaret Tarihi: 21 Aralık 2019).

- [30] Skoog D., Holler F.J., Crouch S.J.C., Canada, *Principles of Instrumental Analysis*. Thomson Brooks, Thomson Brooks-Cole: Belmont, USA, 2007.
- [31] Brundle C.R., Wilson L., Evans C.A., Wilson S., Wilson G., *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Gulf Professional Publishing, USA, 1992.
- [32] Kroschwitz J.I., *Encyclopedia Of Polymer Science and Engineering*, John Wiley & Sons New York, New York, 1986.
- [33] Brundle C.R., Wilson L., Evans C.A., Wilson S., Wilson G., *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*, Gulf Professional Publishing, USA, 1992.
- [34] Larkin P., *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, USA, 2017.
- [35] Gündüz T., *Instrumental Analiz*, Gazi Kitapevi, Ankara, 2001.
- [36] Bower D.I., An Introduction to Polymer Physics, *American Journal of Physics*, DOI: 10.1119/1.1533063.
- [37] Kapgate B.P., Das C., Das A., Basu D., Wiessner S., Reuter U., Heinrich G., Reinforced chloroprene rubber by in situ generated silica particles: Evidence of bound rubber on the silica surface, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.43717.
- [38] Smith B.C., *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC press, London, 2011.
- [39] Young T., *III. An essay on the cohesion of fluids*. 1805: London. p. 65-87.
- [40] Schrader M.E., Young-Dupre Revisited, *Langmuir*, DOI: 10.1021/la00009a049.
- [41] Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., Pigram P.J., Adhesion of polymers, *Progress in Polymer Science*, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007.
- [42] Yuan Y., Lee T.R., *Contact Angle and Wetting Properties*, in *Surface Science Techniques*, G. Bracco and B. Holst, Editors. 2013, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 3-34.
- [43] Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J., Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical Reviews*, DOI: 10.1021/cr00088a006.
- [44] Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K., Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles, *Langmuir*, DOI: 10.1021/la00082a018.

- [45] Cansoy C.E.Ö., Mikro desenli süperhidrofobik yüzeylerde yüzey pürüzlülüğü ile su temas açısı ilişkisi, Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 290193.
- [46] Choi S.S., Nam K.C., Ko S.W., Kim J.M., Properties of Butyl Rubber Vulcanizates Cured by Different Type Resoles, *Korea Polymer Journal*, 1999, **7**, 172-180.
- [47] Poh B.T., Firdaus S.Z., Effect of Hybrid Tackifiers on Adhesion Properties of Epoxidized Natural Rubber-Based Pressure-Sensitive Adhesives, *Journal of Polymersthe Environment*, DOI: 10.1007/s10924-010-0197-9.
- [48] Charan R., *Product Development Information*. 2012.
- [49] Al-Maamori M.H., Al-Zubaidi A.A., Subeh A.A., Effect of novolac on mechanical and physical properties of nitrile rubber (NBR), *International Journal of Materials Science and Applications*, DOI: 10.11648/j.ijmsa.s.2015040201.18
- [50] Ismail H., Leong H.C., Curing characteristics and mechanical properties of natural rubber/chloroprene rubber and epoxidized natural rubber/chloroprene rubber blends, *Polymer Testing*, DOI: 10.1016/S0142-9418(00)00067-2.
- [51] Poh B.T., Ismail H., Quah E.H., Fatigue, resilience and hardness properties of unfilled SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends, *Polymer Testing*, DOI: 10.1016/S0142-9418(00)00048-9.
- [52] Zhang C., Wang W., Huang Y., Pan Y., Jiang L., Dan Y., Luo Y., Peng Z., Thermal, mechanical and rheological properties of polylactide toughened by epoxidized natural rubber, *Materials & Design*, DOI: 10.1016/j.matdes.2012.09.024.
- [53] Sengloyluan K., Sahakaro K., Dierkes W.K., Noordermeer J.W., Silica-reinforced tire tread compounds compatibilized by using epoxidized natural rubber, *J European polymer journal* DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.12.010.
- [54] Ayutthaya W.D.N., Poompradub S., Thermal and mechanical properties of poly(lactic acid)/natural rubber blend using epoxidized natural rubber and poly(methyl methacrylate) as co-compatibilizers, *Macromolecular Research*, DOI: 10.1007/s13233-014-2102-1.
- [55] Tanjung F.A., Hassan A., Hasan M., Use of epoxidized natural rubber as a toughening agent in plastics, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.42270.
- [56] Zhao X., Niu K., Xu Y., Peng Z., Jia L., Hui D., Zhang L., Morphology and performance of NR/NBR/ENR ternary rubber composites, *J Composites Part B: Engineering* DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.09.073.

- [57] Jeon G.S., Han M.H., Seo G., Improving adhesion properties between rubber compound and brass-plated steel cord by the addition of epoxidized natural rubber to rubber compound, *Korean Journal of Chemical Engineering*, DOI: 10.1007/BF02707087.
- [58] Hong S.G., Chan C.K., The curing behaviors of the epoxy/dicyanamide system modified with epoxidized natural rubber, *Thermochimica Acta*, DOI: 10.1016/j.tca.2003.12.015.
- [59] Poh B.T., Lim A.L., Adhesion properties of pressure-sensitive adhesives prepared from SMR 10/ENR 25, SMR 10/ENR 50, and ENR 25/ENR 50 blends, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.27489.
- [60] Yoksan R., Epoxidized natural rubber for adhesive applications, *Natural Science*, 2008, **42**, 325-332.
- [61] Poh B.T., Yong A.T., Effect of molecular weight of epoxidized natural rubber on shear strength of adhesives, *Journal of applied polymer science*, DOI: 10.1002/app.30978.
- [62] Poh B.T., Yong A.T., Dependence of Peel Adhesion on Molecular Weight of Epoxidized Natural Rubber, *J Adhesion*, DOI: 10.1080/00218460903040941.
- [63] Poh B.T., Yong A.T., Effect of molecular weight of epoxidized-natural rubber on viscosity and tack of pressure-sensitive adhesives, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.31185.
- [64] Khan I., Poh B.T., The Effect of Silica on the Peel Adhesion of Epoxidized Natural Rubber-Based Adhesive Containing Coumarone-Indene Resin, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, DOI: 10.1080/03602559.2010.512321.
- [65] Poh B.T., Lai C.M., Effect of Barium Chloride Filler on the Adhesion Properties of Epoxidized Natural Rubber (ENR 25)-Based Adhesives, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, DOI: 10.1080/03602559.2010.496411.
- [66] Poh B.T., Saari N., Adhesion Properties of Epoxidized Natural Rubber (ENR 50)-based Adhesive in the Presence of Magnesium Oxide, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1177/0095244311404185.
- [67] Poh B.T., Chee B.C., Effect of Blend Ratio and Testing Rate on the Adhesion Properties of Epoxidized Natural Rubber (ENR 25)/Styrene-Butadiene Rubber (SBR) Blend Adhesive, *J Adhesion*, DOI: 10.1080/00218464.2014.982863.
- [68] Poh B.T., Suid N.H., Adhesion properties of benzoyl peroxide crosslinked epoxidized natural rubber (ENR 25)-based pressure-sensitive adhesives, *J. Vinyl Addit. Technol.*, DOI: 10.1002/vnl.21405.

- [69] Teik P.B., Wai S.K., Azahari B., Adhesion Properties of Zinc-oxide Filled Epoxidized Natural Rubber/Acrylonitrile-butadiene Rubber Blend Adhesives, *Chiang Mai Journal of Science*, 2017, **44**, 1583-1590.
- [70] Poh B.T., Te C.S, Cure index and activation energy of vulcanization of natural rubber and epoxidized natural rubber vulcanized in the presence of antioxidants, *Journal of Applied Polymer Science* DOI: 10.1002/1097-4628(20000929)77:14<3234::Aid-app270>3.0.Co;2-q.
- [71] Arroyo M., López-Manchado M.A., Valentín J.L., Carretero J., Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends, *Composites Science and Technology*, DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.09.019.
- [72] Pire M., Norvez S., Iliopoulos I., Le Rossignol B., Leibler L., Epoxidized natural rubber/dicarboxylic acid self-vulcanized blends, *Polymer*, DOI: 10.1016/j.polymer.2010.10.023.
- [73] Luo Y.Y., Wang Y.Q., Zhong J.P., He C.Z., Li Y.Z., Peng Z., Interaction Between Fumed-Silica and Epoxidized Natural Rubber, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, DOI: 10.1007/s10904-011-9539-x.
- [74] Al-Mansob R.A., Ismail A., Alduri A.N., Azhari C.H., Karim M.R., Yusoff N.I.M., Physical and rheological properties of epoxidized natural rubber modified bitumens, *Construction and Building Materials*, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.026.
- [75] Vu C.M., Vu H.T., Choi H.J., Fabrication of natural rubber/epoxidized natural rubber/nanosilica nanocomposites and their physical characteristics, *Macromolecular Research*, DOI: 10.1007/s13233-015-3040-2.
- [76] Noriman N.Z., Ismail H., Rashid A.A., Characterization of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends: The effects of epoxidized natural rubber (ENR-50) as a compatibilizer, *Polymer Testing*, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2009.11.002.
- [77] Xu T., Jia Z., Wang S., Chen Y., Luo Y., Jia D., Peng Z., Self-crosslinkable epoxidized natural rubber-silica hybrids, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/app.44605.
- [78] Elatek, *Brabender*, [http://www.metgur.com/Sayfa/Labratuvar-Tipi-Mak-\(Ziyaret-Tarihi: 19 Aralık 2019\)](http://www.metgur.com/Sayfa/Labratuvar-Tipi-Mak-(Ziyaret-Tarihi:19-Aralik-2019)).
- [79] ASTM D1876, Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test), *American Society for Testing and Materials*, 2015.

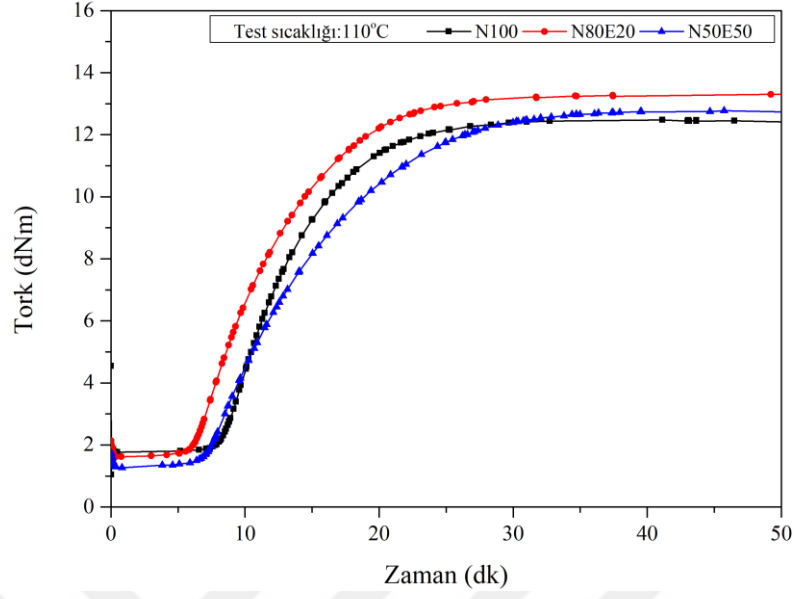
- [80] Luner P.E., Oh E., Characterization of the surface free energy of cellulose ether films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00805-0.
- [81] SEM, *SEM*, <https://www.fei.com/products/sem/Quanta-SEM-for-Materials-Science/> (Ziyaret Tarihi: 23 Aralık 2019).
- [82] Sadequl A.M., Poh B.T., Ishiaku U.S., Effect of Filler Loading on the Mechanical Properties of Epoxidized Natural Rubber (ENR 25) Compared with Natural Rubber (SMR L), *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, DOI: 10.1080/00914039908009689.
- [83] Poh B.T., Chen M.F., Ding B.S., Cure characteristics of unaccelerated sulfur vulcanization of epoxidized natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI: 10.1002/(SICI)1097-4628(19960606)60:10<1569::AID-APP7>3.0.CO;2-H.
- [84] Gelling I.R., Morrison N.J., Sulfur Vulcanization and Oxidative Aging of Epoxidized Natural Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, DOI: 0.5254/1.3536063.
- [85] Madihally S.V., *Principles of Biomedical Engineering*, Artech House Publishing, London, 2010.
- [86] Caron P., Larreteguy A., Cure kinetics of butyl rubber cured by phenol formaldehyde resin, *J Latin American Applied Research*, 2017, **47**, 59-64.
- [87] Zielinska A.J., Cross-linking and modification of saturated elastomers using functionalized azides, Phd, University of Twente, Faculty of Engineering Technology, 2011, 2011.
- [88] Lattimer R.P., Kinsey R.A., Layer R.W., Rhee C.K., The Mechanism of Phenolic Resin Vulcanization of Unsaturated Elastomers, *Rubber Chemistry and Technology*, DOI: 10.5254/1.3536228 %J Rubber Chemistry and Technology.
- [89] Zurina M., Ismail H., Ratnam C.T., The effect of HVA-2 on properties of irradiated epoxidized natural rubber (ENR-50), ethylene vinyl acetate (EVA), and ENR-50/EVA blend, *Polymer Testing*, DOI: 10.1016/j.polymertesting.2008.02.001.
- [90] Ka Wei K., Leng T.P., Keat Y.C., Osman H., Ying L.B., Enhancing [compatibility in epoxy/vulcanized natural rubber (VNR)/Graphene nanoplatelets (GNP) system using epoxidized natural rubber (ENR-50), *Composites Part B: Engineering*, DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107058.
- [91] Tan W.L., Abu Bakar M., Synthesis, characterization and impedance spectroscopy study of magnetite/epoxidized natural rubber nanocomposites, *Journal of Alloys and Compounds*, DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.135.

- [92] Mas Haris M.R.H., Raju G., Preparation and characterization of biopolymers comprising chitosan-grafted-ENR via acid-induced reaction of ENR50 with chitosan, *Express Polymer Letters*, DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.11.
- [93] She X., He C., Peng Z., Kong L., Molecular-level dispersion of graphene into epoxidized natural rubber: Morphology, interfacial interaction and mechanical reinforcement, *Polymer*, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.10.054.
- [94] Sasitaran M., Manroshan S., Lim C.S., Veni B.K., Ong S.K., Gunasunderi R., Preparation and characterisation of crosslinked natural rubber (SMR CV 60) and epoxidised natural rubber (ENR-50) blends, *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*, DOI: 10.29037/ajstd.403.
- [95] Mahmood W.A.K., Rahman Khan M.M., Azarian M.H., Sol-gel synthesis and morphology, thermal and optical properties of epoxidized natural rubber/zirconia hybrid films, *Journal of Non-Crystalline Solids*, DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.07.002.
- [96] Talabi S.I., Luz A.P., Pandolfelli V.C., Lucas A.A., Structural evolution during the catalytic graphitization of a thermosetting refractory binder and oxidation resistance of the derived carbons, *Materials Chemistry and Physics*, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.03.029.
- [97] Salaeh S., Cassagnau P., Boiteux G., Wießner S., Nakason C., Thermoplastic vulcanizates based on poly(vinylidene fluoride)/Epoxidized natural rubber blends: Effects of phenolic resin dosage and blend ratio, *Materials Chemistry and Physics*, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.08.029.

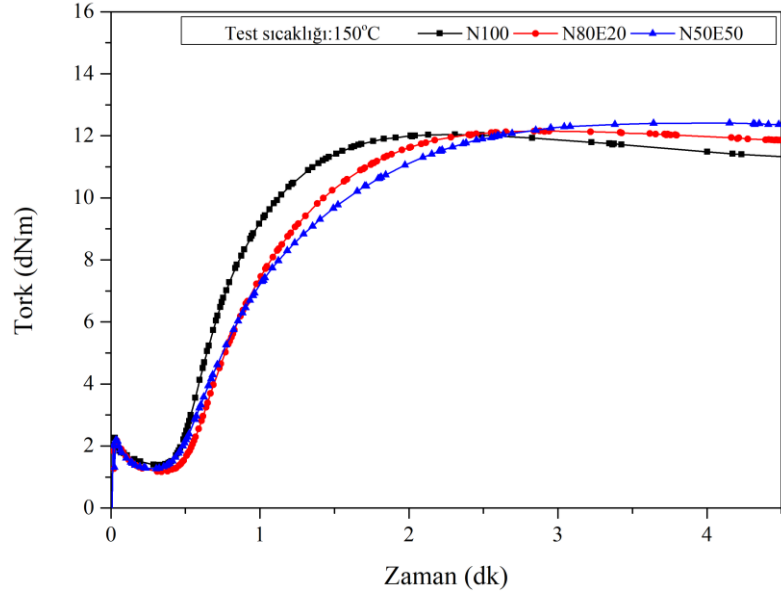


EKLER

Ek-A

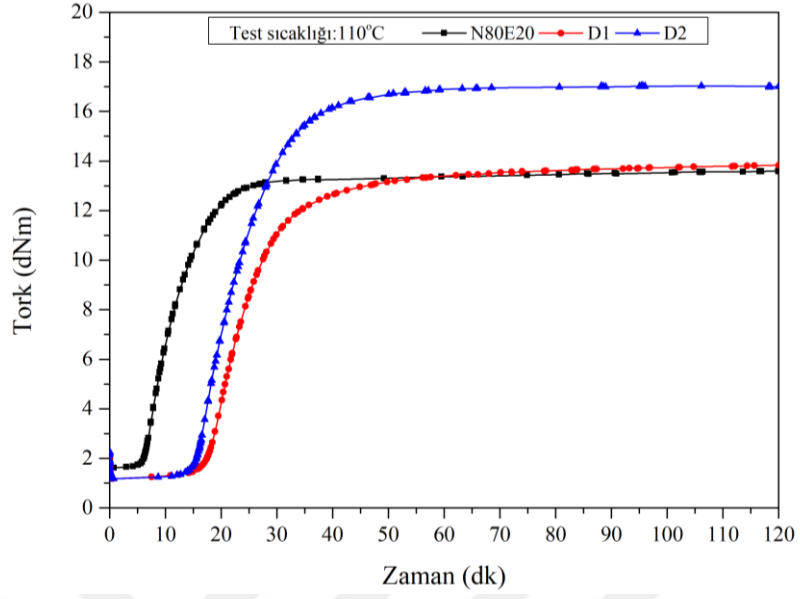


Şekil A.1. Birinci grup hamurların 110 °C'deki reometre eğrileri

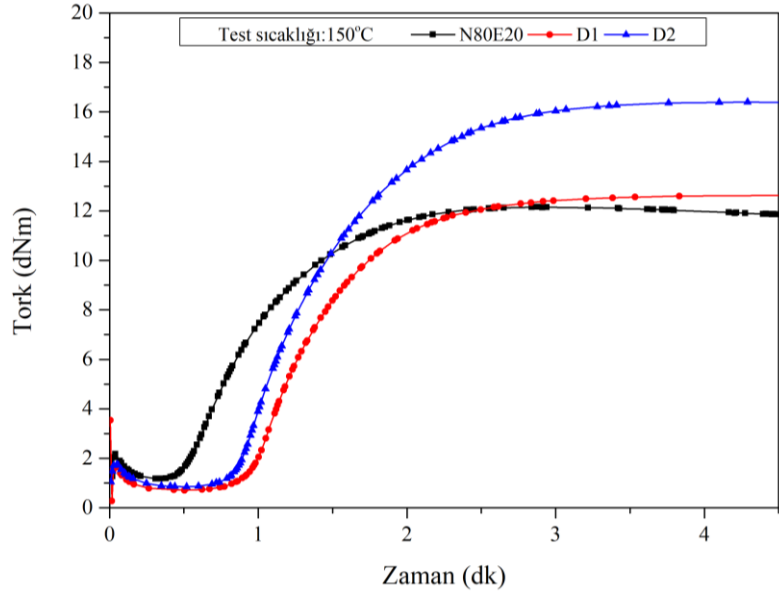


Şekil A.2. Birinci grup hamurların 150 °C'deki reometre eğrileri

Ek-B

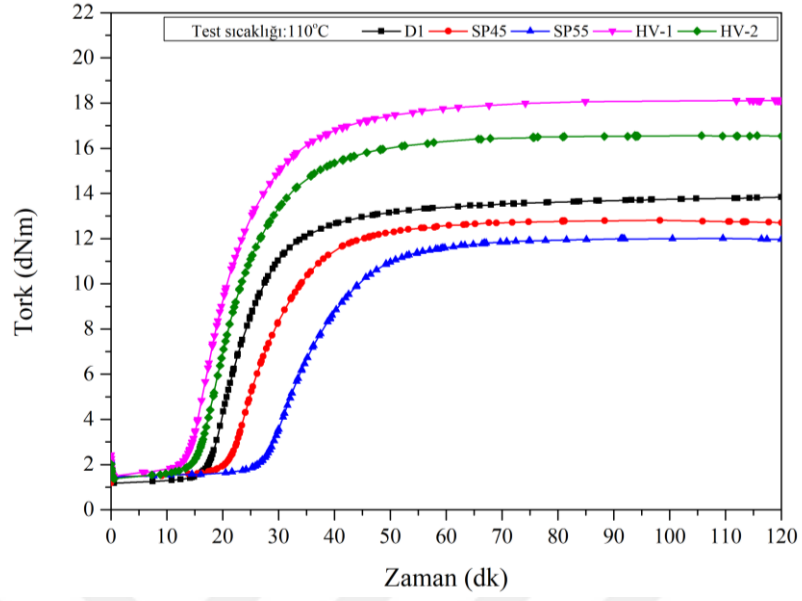


Şekil B.1. İkinci grup hamurların 110 °C'deki reometre eğrileri

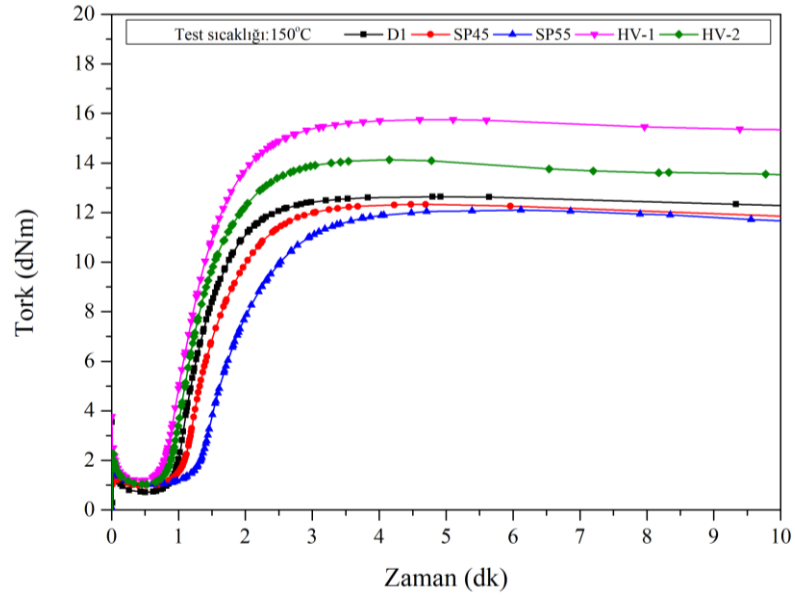


Şekil B.2. İkinci grup hamurların 150 °C'deki reometre eğrileri

Ek-C

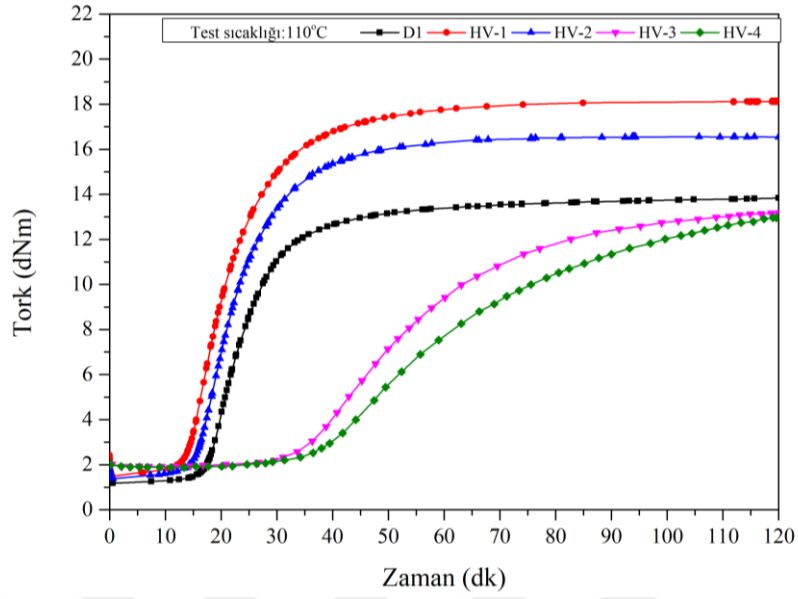


Şekil C.1. Üçüncü grup hamurların 110 °C'deki reometre eğrileri

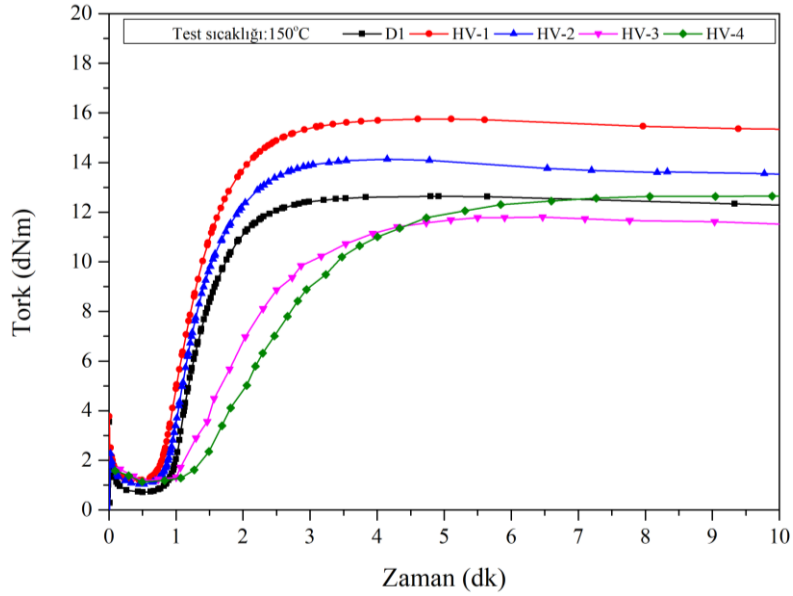


Şekil C.2. Üçüncü grup hamurların 150 °C'deki reometre eğrileri

Ek-D

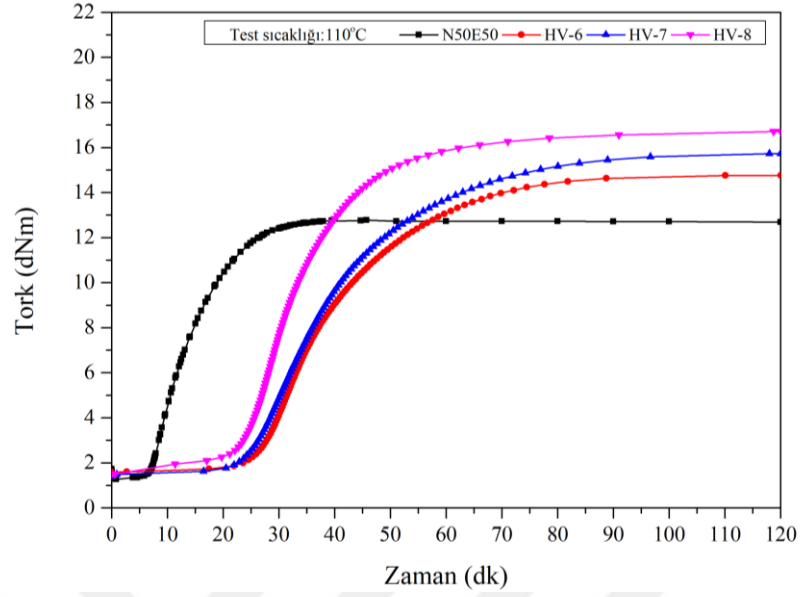


Şekil D.1. Dördüncü grup hamurların 110 °C'deki reometre eğrileri

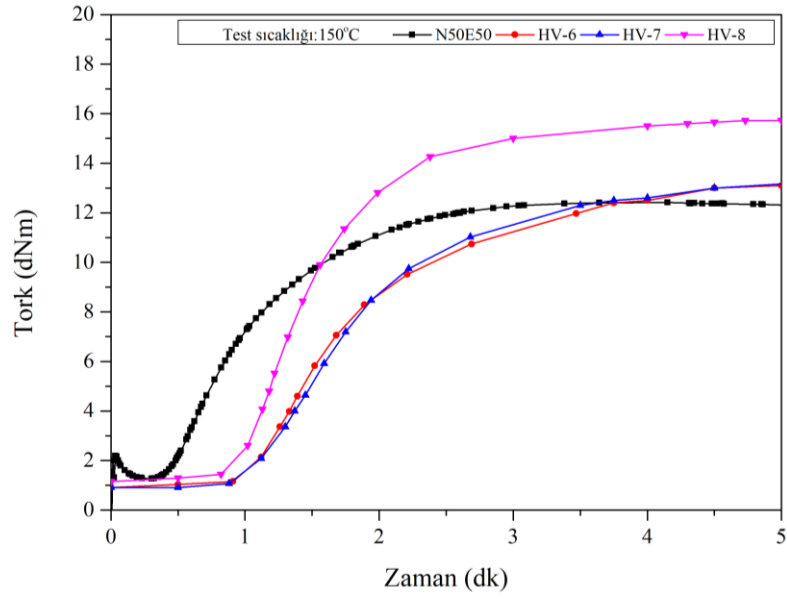


Şekil D.2. Dördüncü grup hamurların 150 °C'deki reometre eğrileri

Ek-E

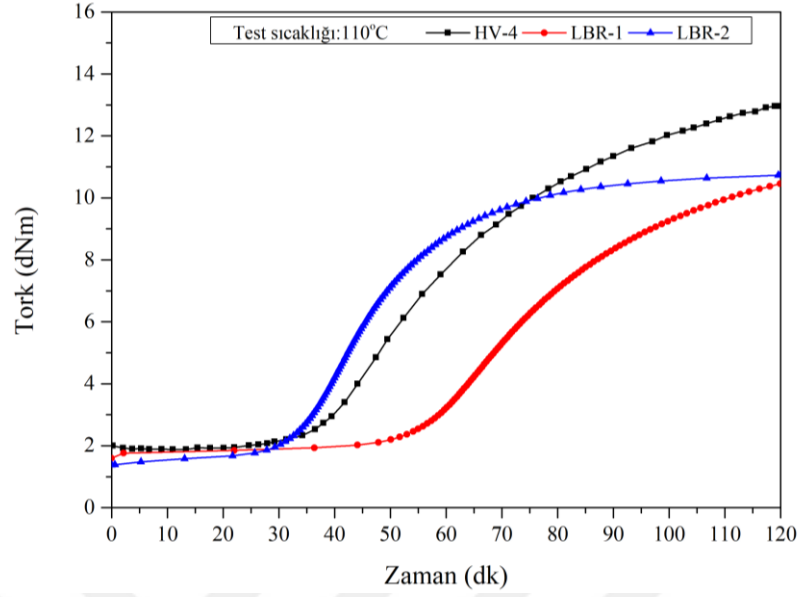


Şekil E.1. Beşinci grup hamurların 110 °C'deki reometre eğrileri

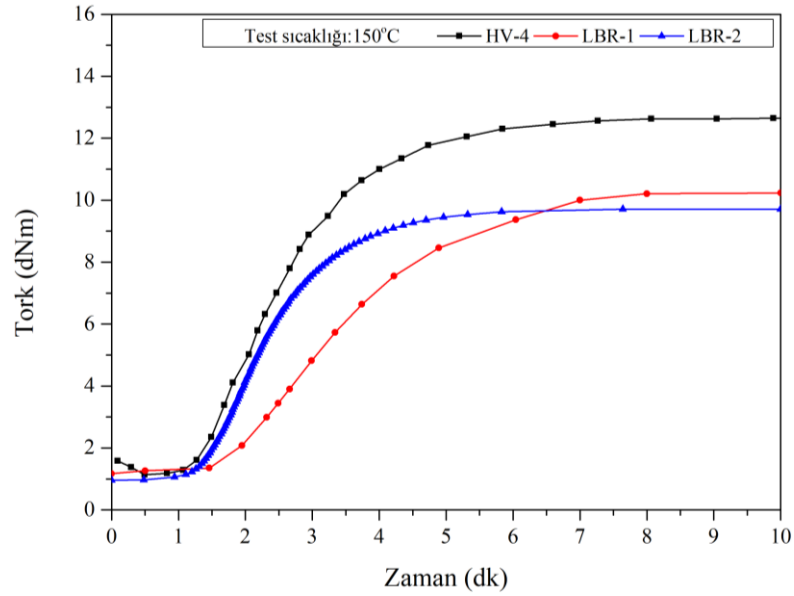


Şekil E.2. Beşinci grup hamurların 150 °C'deki reometre eğrileri

Ek-F



Şekil F.1. Altıncı grup hamurların 110 °C'deki reometre eğrileri



Şekil F.2. Altıncı grup hamurların 150 °C'deki reometre eğrileri

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Öter M.**, Düşük poliaromatik hidrokarbon (PAH) içerikli işleme yağları ile lastik hamurları tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2011, 405378.
- [2] **Öter M.**, Karaağaç B., Deniz V., Substitution of aromatic processing oils in rubber compounds. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2011, **64**(9), 48.
- [3] **Öter M.**, Karaağaç B., Deniz V., Design of Rubber Compounds by using Low PAH content Process Oils, *IRC 2011- International Rubber Conference*, Sao Paulo, Brasil, 15-17 June 2011.
- [4] **Öter M.**, Karaağaç B., Deniz V., Lastik Hamurlarındaki Aromatik İşleme Yağlarının Değiştirilmesi, *I. Ulusal Ege Kompozit Malzemeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 17-19 Kasım 2011.
- [5] **Öter M.**, Yıldız S., Karaağaç B., Deniz V., Lastik Hamurlarındaki Aromatik İşleme Yağlarının Değiştirilmesi, *Kauçuk Dergisi*, 2011, (43), 42-49.
- [6] **Öter M.**, Karaağaç B., Epoxidised natural rubber as adhesion promoter in natural rubber based compounds, *Journal of Rubber Research*, DOI:10.1007/s42464-020-00061-9.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. Lisans eğitimini Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya mühendisliği Bölümünde 2002-2007 yılları arasında tamamladı. 2008 yılında ÖZKA Lastik’te ARGE ve Teknoloji Mühendisi olarak çalışmaya başladı. Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nde Yüksek Lisansını 2011 yılında tamamladı. 2015 yılında başladığı doktora öğrenimine halen devam etmektedir. Ayrıca 2017 yılından itibaren ÖZKA Lastik’te Üretim Müdürü olarak çalışmaya devam etmektedir.

