

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POSS NANOTANECİKLERİ İLE TAKVİYE EDİLMİŞ NR/SBR  
HARMANLARININ MEKANİK, DİNAMİK-MEKANİK, ISIL,  
REOLOJİK, MORFOLOJİK VE POLİAMİT ELYAFLARA  
YAPIŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**ÇAĞIL ŞENOL ERDEM**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POSS NANOTANECİKLERİ İLE TAKVİYE EDİLMİŞ NR/SBR  
HARMANLARININ MEKANİK, DİNAMİK-MEKANİK, ISIL,  
REOLOJİK, MORFOLOJİK VE POLİAMİT ELYAFLARA  
YAPIŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**ÇAĞIL ŞENOL ERDEM**

**Doç. Dr. Mehmet KODAL**

**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Doç. Dr. Feray BAKAN**

**Jüri Üyesi, Sabancı Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 23.06.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Lastik endüstrisi, lastik pazarının büyümesi, artan müşteri talepleri, ülke regülasyonları ve artan çevresel duyarlılık kapsamında sürekli olarak gelişme ihtiyacı içindedir. Bu kapsamda araştırma ve geliştirme çalışmaları hız kesmeden devam etmektedir. Bu tez çalışması kapsamında, doğal kauçuk (NR) ve stiren bütadien kauçuk (SBR) içeren lastik karkas hamuru, çevre dostu ve yeni nesil takviye malzemesi olan ve akrilik fonksiyonel gruplar içeren polihedral oligomerik silseskuiookzan (A-POSS) nanopartikülleri ile takviye edilmiş ve A-POSS'un NR/SBR hamurlarının mekanik, ısı, reolojik, dinamik-mekanik ve morfolojik özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, RFL kaplanmış Nylon 6,6 ve Aramid poliamit tekstil kordlarla sinerjistik etkisinin olup olmadığı incelenerek, poliamit tekstil kordlarla NR/SBR hamuru arasındaki arayüzey etkileşimi araştırılmıştır. Tüm örnekler konvansiyonel kauçuk hamurları tekniği olan Banbury ile hazırlanmış ve çift silindirli milden geçirilerek homojenize edilmiştir.

Bu çalışma sonucu literatürde ilk defa; A-POSS'un NR/SBR hamurlarının özelliklerine olan etkileri ve RFL kaplı polimerik kordlarla olan sinerjistik etkisi ele alınmıştır. Ayrıca, çalışma kapsamında A-POSS yükleme oranının hazırlanan harmanların özellikleri üzerine olan etkileri de ele alınmıştır. Bu yönlerden ele alındığında yüksek lisans tez çalışmasının literatüre katkı koyacağı düşünülmektedir.

Yüksek lisansa başladığım ilk günden, tez çalışmamın son anına kadar daima destek olan, yol gösteren, cesaretlendiren, güler yüzünü bir kez olsun eksik etmeyen, engin bilgilerini tez çalışmam boyunca paylaşan, çok değerli hocam Doç. Dr. Mehmet Kodal'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başlamam için beni teşvik eden ve sonrasında her türlü maddi ve manevi desteği sağlayarak tez çalışmamı sonuçlandırmamı sağlayan, 4 yıl boyunca çalışmaktan çok büyük keyif aldığım, eşsiz tecrübeler edindiğim Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu tecrübeleri kazanmamın en büyük sahibi, her zaman sevgisini ve deneyimlerini paylaşarak en büyük desteği veren, vizyonumu genişleten, çok değerli müdürüm Sezgin GÖKÇESULAR'a hem hayatta bana edindirdiği tecrübeler hem de tez çalışmama verdiği sonsuz destek için kalpten teşekkür ediyorum.

Yüksek lisansa başlamama katkısı olan ve bilgi birikimiyle her daim yol gösterici olan saygı değer hocam Prof. Dr. Güralp ÖZKOÇ'a çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarım kapsamında desteklerini eksik etmeyen, çok değerli katkılar sunan ve sabırla zamanlarını ayıran arkadaşlarım Sn. Öznur Bilge KAVACIK ve Sn. Nazlı YAZICI'ya çok teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam kapsamında değerli desteklerini esirgemeyen Brisa Bridgestone Sabancı Laboratuvarı çalışanlarına ve gösterdikleri anlayış ve emekleri için Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği ve Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma teşekkür ederim. SEM analizlerinin gerçekleştirilmesinde yardımcı olan Sabancı Üniversitesi'ne ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Her anımda yanımda olan, özveri, sevgi ve güven kavramlarını öğrendiğim, kendine güvenen bir birey olarak yetişmeme katkı sağlayan, her zaman beni motive ederek huzurlu bir ortam sunan sevgili aileme sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez yazım sürecim boyunca bana tüm desteğini sunan, sevgisi ve özverisi ile yanımda olan, her zaman yoluma ışık tutan sevgili eşim Taylan ERDEM'e çok teşekkür ediyorum.

Mayıs – 2021

Çağıl ŞENOL ERDEM



## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	v
TABLolar DİZİNİ .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
GİRİŞ .....	1
1. GENEL BİLGİLER .....	4
1.1. Lastiğin Tanımı ve Görevleri .....	4
1.2. Lastiğin Tarihçesi .....	4
1.3. Lastiğin Bileşenleri .....	6
1.4. Lastiğin Hammaddeleri .....	8
1.4.1. Kauçuk .....	9
1.4.2. Dolgu maddeleri .....	17
1.4.3. İşlenebilirliği kolaylaştırıcılar (proses kolaylaştırıcılar) .....	18
1.4.4. Yumuşatıcılar (proses yağları) .....	19
1.4.5. Bozulmayı önleyiciler (koruyucu maddeler) .....	20
1.4.6. Katkı maddeleri (geciktirici/reçine) .....	21
1.4.7. Vulkanizasyon kimyasalları .....	22
1.4.8. Kordlar .....	25
1.5. Lastik Üretimi .....	28
1.5.1. Karışım harmanlama .....	29
1.5.2. Kalenderleme .....	30
1.5.3. Ekstrüder prosesi .....	30
1.5.4. Lastik imal .....	31
1.5.5. Pişirme .....	31
1.5.6. Bitirme ve son kontrol .....	32
1.6. Kauçuk - Tekstil Kord Yapışması .....	32
1.7. Polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) .....	34
2. MALZEME VE YÖNTEM .....	40
2.1. Malzemeler .....	40
2.2. Yöntem .....	41
2.3. Karakterizasyon .....	42
2.3.1. Döner kalıp reometresi (MDR) .....	43
2.3.2. Mooney testi .....	45
2.3.3. Kauçuk proses analizör (RPA) testi .....	46
2.3.4. Çekme testi .....	47
2.3.5. Sertlik testi .....	49
2.3.6. Kord- kauçuk yapışma analizi .....	49
2.3.7. Termal gravimetrik analiz (TGA) .....	49
2.3.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) .....	50
2.3.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) .....	50

2.3.10. DisperGrader testi .....	51
2.3.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	52
3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	53
3.1. Reolojik Özelliklerin Tayini.....	53
3.2. Mekanik Özelliklerin Tayini .....	57
3.3. Dinamik Özelliklerin Tayini .....	60
3.4. Karbon Karası Dağılımının DisperGrader ile Belirlenmesi .....	61
3.5. SEM Analiz Sonuçları.....	64
3.6. TGA Analiz Sonuçları.....	66
3.7. DSC Analiz Sonuçları .....	67
3.8. Yapısal Özelliklerin Tayini .....	68
3.9. Kord-Kauçuk Yapışma Analizi .....	73
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	81
KAYNAKLAR .....	85
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	94
ÖZGEÇMİŞ .....	95

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Lastiğin bileşenleri.....	6
Şekil 1.2.	Lastik üretiminde kullanılan malzemeler.....	8
Şekil 1.3.	Doğal kauçuğun moleküler yapısı, cis-1,4-poliizopren.....	10
Şekil 1.4.	Stiren bütadien kauçuğun moleküler yapısı.....	13
Şekil 1.5.	Bütadien kauçuk moleküler yapısı.....	15
Şekil 1.6.	Bütül kauçuk moleküler yapısı.....	16
Şekil 1.7.	Nylon 6,6'nın kimyasal yapısı.....	26
Şekil 1.8.	Nylon 6 sentezi ve kimyasal yapısı.....	26
Şekil 1.9.	PET'in kimyasal yapısı.....	26
Şekil 1.10.	Kevlar kimyasal yapısı.....	27
Şekil 1.11.	Rayon kimyasal yapısı.....	27
Şekil 1.12.	Lastik üretim aşamaları.....	28
Şekil 1.13.	POSS'un moleküler yapıları.....	35
Şekil 2.1.	Akrilo POSS'un kimyasal yapısı.....	40
Şekil 2.2.	Laboratuvar ölçekli Banbury mikser.....	41
Şekil 2.3.	Laboratuvar ölçekli çift silindirli mil.....	41
Şekil 2.4.	Vulkanizasyon eğrisi.....	44
Şekil 2.5.	MDR 2000 cihazı.....	44
Şekil 2.6.	Sıcak kalıplama şematik gösterimi.....	44
Şekil 2.7.	Tipik bir Mooney viskozitesi eğrisi.....	45
Şekil 2.8.	Tipik bir ön vulkanizasyon eğrisi.....	45
Şekil 2.9.	MV 2000 Cihazı.....	46
Şekil 2.10.	RPA 2000 Cihazı.....	47
Şekil 2.11.	Çekme testi.....	47
Şekil 2.12.	Çekme testi için dambıl test örneği.....	48
Şekil 3.1.	Karışımların 160°C'deki reometre pişme eğrileri.....	53
Şekil 3.2.	Karışımların Mooney eğrileri.....	55
Şekil 3.3.	Hamurların mekanik özellikleri.....	58
Şekil 3.4.	Referans hamurda karbon karası dağılım görüntüleri.....	62
Şekil 3.5.	3-A-POSS-NR/SBR hamurunda karbon karası dağılım görüntüleri.....	63
Şekil 3.6.	6-A-POSS-NR/SBR hamurunda karbon karası dağılım görüntüleri.....	63
Şekil 3.7.	Vulkanize harmanların yüzey morfolojileri; (a) REF hamur (x1000, Skala: 10 µm) ve (b) REF hamur (x2500, Skala: 10 µm), (c) 3-A-POSS-NR/SBR (x1000, Skala: 10 µm), (d) 3-A-POSS-NR/SBR (x2500, Skala: 10 µm), (e) 6-A-POSS-NR/SBR (x1000, Skala: 10 µm), (f) 6-A-POSS-NR/SBR (x2500, Skala: 10 µm).....	64
Şekil 3.8.	A-POSS-NR/SBR harmanlarının EDS elementel analiz sonuçları; (a) 3-A-POSS-NR/SBR ve (b) 6-A-POSS-NR/SBR.....	65
Şekil 3.9.	Hamurların TGA eğrileri.....	66
Şekil 3.10.	Hamurların DSC termogramları.....	67
Şekil 3.11.	A-POSS'un FTIR spektrumu.....	69

Şekil 3.12.	NR/SBR (ref) hamurunun vulkanizasyon öncesi FTIR spektrumu .....	71
Şekil 3.13.	3-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon öncesi FTIR spektrumu.....	71
Şekil 3.14.	6-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon öncesi FTIR spektrumu.....	71
Şekil 3.15.	NR/SBR (ref) hamurunun vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumu.....	72
Şekil 3.16.	3-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumu.....	72
Şekil 3.17.	6-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumu.....	72
Şekil 3.18.	RF reçine ve poliamit elyaflar arasındaki olası reaksiyon mekanizması .....	74
Şekil 3.19.	NR/SBR hamurlarının RFL uygulanmış Nylon 6,6 kord ile olan yapışma değerleri .....	75
Şekil 3.20.	Kauçuk ve doymamış lateks arasındaki olası reaksiyonlar.....	75
Şekil 3.21.	A-POSS varlığında kauçuk ve doymamış lateks arasındaki olası reaksiyonlar.....	76
Şekil 3.22.	NR/SBR hamurlarının RFL uygulanmış Aramid kord ile olan yapışma değerleri .....	76
Şekil 3.23.	(a) ve (b) REF - RFL kaplı Nylon 6,6, (c) ve (d) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6, (e) ve (f) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6 kompozitlerinin yüzey morfolojileri, sırasıyla (büyütme: x500 ve x1000; Ölçek: 50 µm ve 10 µm).....	77
Şekil 3.24.	(a) ve (b) REF – RFL kaplı Aramid, (c) ve (d) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid, (e) ve (f) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid kompozitlerinin yüzey morfolojileri, sırasıyla (büyütme: x500 ve x1000; Ölçek: 50 µm ve 10 µm).....	78
Şekil 3.25.	A-POSS-NR/SBR – RFL kaplı Nylon 6,6 kompozitlerinin EDS elementel analiz sonuçları; (a) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6 ve (b) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6.....	79
Şekil 3.26.	A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid kompozitlerinin EDS elementel analiz sonuçları; (a) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid ve (b) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid .....	80



## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Binek/ticari araç lastiklerinin bileşimleri .....	9
Tablo 1.2. Binek araç lastiği için reçete örneği .....	9
Tablo 1.3. Farklı katalizöre göre BR'nin yapısı .....	15
Tablo 1.4. Lastiklerde kullanılan elyaf çeşitleri .....	26
Tablo 2.1. Tez kapsamında kullanılan reçeteler.....	42
Tablo 3.1. Karışımların pişme özellikleri .....	54
Tablo 3.2. Karışımların ham ve pişme özellikleri.....	56
Tablo 3.3. NR/SBR ve NR/SBR/A-POSS hamurlarının mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler .....	58
Tablo 3.4. Örneklerin A-POSS varlığında mekanik özelliklerinde meydana gelen yüzde değişimler .....	59
Tablo 3.5. Karışımların reolojik ve dinamik özellikleri.....	60
Tablo 3.6. DisperGrader analiz sonuçları .....	62
Tablo 3.7. Referans hamur ve A-POSS içeren NR/SBR hamurlarının TGA analiz sonuçları.....	66
Tablo 3.8. Hamurların ısı özellikleri .....	68
Tablo 3.9. A-POSS'a ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri .....	68

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$E'$	: Depo (elastik) modül, (Pa)
$E''$	: Kayıp (viskoz) modül, (Pa)
$E^*$	: Kompleks modül (Pa)
$G'$	: Depo modülü, (kPa)
$L_0$	: Uzama bölgesinin ilk boyu, (mm)
$L$	: Uzama bölgesinin uzunluğu, (mm)
$MH$	: Maksimum tork, (dNm)
$ML$	: Minimum tork, (dNm)
$M_v$	: Minimum viskozite, (MU)
$t_5$	: Pişmeye başlama zamanı süresi, (dk)
$t_{35}$	: Kürleşme zamanı, (dk)
$t_{90}$	: Vulkanizasyonun %90 gerçekleştiği süre, (dk)
$t_{100}$	: Vulkanizasyonun %100 gerçekleştiği süre, (dk)
$\tan\delta$	: Kayıp tanjant/faktör, sönümleme faktörü
$T_{c,o}$	: Çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı, ( $^{\circ}C$ )
$T_{c,p}$	: Çapraz bağlanma pik sıcaklığı, ( $^{\circ}C$ )
$T_{c,e}$	: Çapraz bağlanma bitiş sıcaklığı, ( $^{\circ}C$ )
$T_{d5}$	: %5 ağırlık kaybının gerçekleştiği bozunma sıcaklığı, ( $^{\circ}C$ )
$T_{d10}$	: %10 ağırlık kaybının gerçekleştiği bozunma sıcaklığı, ( $^{\circ}C$ )
$T_g$	: Camsı geçiş sıcaklığı, ( $^{\circ}C$ )
$t_{s2}$	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
$\Delta H_c$	: Çapraz bağlanma için gerekli olan enerji, (J/g)

## Kısaltmalar

A-POSS	: Akrilo-Polihedral Oligomerik Silseskuiookzan
ASTM	: American Society for Testing and Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
ATR	: Attenuated Total Reflection (Zayıflatılmış Toplam Yansıma)
BR	: Bütadien Kauçuk
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız İndeksi)
CTP	: N-(sikloheksiltio) ftalimid
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EDS	: Enerji Dağılım Spektrometresi
E-SBR	: Emülsiyon Stiren Bütadien Kauçuk
EU	: European Union (Avrupa Birliği)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IARC	: The International Agency for Research on Cancer (Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı)
IIR	: Bütül Kauçuk
IR	: İzopren Kauçuk
ISO	: International Organization for Standardization (Uluslararası Standartlar Teşkilatı)

MBTS	: 2-2'-Dithiobis(benzotiyazol)
MDR	: Moving Die Rheometer (Döner Kalıp Reometresi)
MU	: Mooney Unit (Mooney Birimi)
MV	: Mooney Viskometresi
NR	: Doğal Kauçuk
PEN	: Polietilen natftalat
PET	: Polietilentereftalat
phr	: Parts per hundred by weight of rubber (Kauçuğun ağırlıkça yüzde parçaları)
POSS	: Polihedral Oligomerik Silseskuiokzan
REACH	: Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlandırılması)
RFL	: Resorsinol Formaldehit Lateks
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
RSS	: Ribbed Smoked Sheets (Tütsülenmiş Yapraklı Doğal Kauçuk)
SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
S-SBR	: Çözelti Stiren Bütadien Kauçuk
SVHC	: Substance of Very High Concern (Yüksek Önem Arz Eden Madde)
TBBS	: N-bütül-Benzotiyazol Sülfenamid
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
TSR	: Technical Specified Rubber (Teknik Sınıflandırılmış Kauçuk)
UV	: Ultraviyole
ZnS	: Çinko Sülfid

# POSS NANOTANECİKLERİ İLE TAKVİYE EDİLMİŞ NR/SBR HARMANLARININ MEKANİK, DİNAMİK-MEKANİK, ISIL, REOLOJİK, MORFOLOJİK VE POLİAMİT ELYAFLARA YAPIŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Tez çalışması kapsamında, lastik endüstrisinin ihtiyaçları doğrultusunda bir karkas hamurunun özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çalışılmıştır. Lastik, çeşitli kimyasallar, kauçuk, tekstil ve çelik kordlar gibi takviye edici elyaflardan oluşan kompozit bir malzemedir. Gövde katı olarak da bilinen karkas karışımı, bir lastiğin en önemli bileşenlerinden biridir ve lastiğe mukavemet ve stabilite sağlaması nedeniyle önemli bir role sahiptir. Bu çalışmada literatürde ilk kez; doğal kauçuk (NR), stiren bütadien kauçuk (SBR), takviye malzemesi olarak karbon siyahı ve akrilo fonksiyonel grupları içeren polihedral oligomerik silseskuiokzan (A-POSS) nanopartikülleri içeren bir karkas karışımı Banbury mikserde harmanlanmıştır. Çalışma kapsamında, standart bir karkas karışımına A-POSS nanopartiküllerinin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle A-POSS içeren karkas karışımlarının mekanik, dinamik-mekanik, reolojik, ısı ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, A-POSS nanotanicikleri varlığında RFL kaplanmış Nylon 6,6 ve Aramid poliamid lifler ve polimer matris arasındaki sinerjik etkileşim araştırılmıştır.

Elde edilen sonuçlardan, A-POSS'un NR/SBR hamurunun çapraz bağlanma reaksiyonuna katıldığı ve genellikle A-POSS nanopartikülleri varlığında NR/SBR hamurunun mekanik, dinamik-mekanik ve ısı özelliklerin ve işlenebilirliğin iyileştiği görülmüştür. Ayrıca, NR/SBR hamuruna A-POSS nanotaniciklerinin ilavesiyle poliamit elyaflar ile NR/SBR karışımı arayüzey yapışmasının pozitif yönde etkilendiği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Arayüzey Yapışması, Mekanik Özellikler, NR/SBR, Poliamit Tekstil Elyaflar, POSS.

# **INVESTIGATION OF THE MECHANICAL, DYNAMIC-MECHANICAL, THERMAL, RHEOLOGICAL, MORPHOLOGICAL AND ADHESION PROPERTIES TO POLYAMIDE CORDS OF POSS NANOPARTICLES REINFORCED NR/SBR BLENDS**

## **ABSTRACT**

Within the scope of the thesis, the improvement of the properties of a carcass compound in line with the needs of the tire industry was studied. Tire is a composite material that contains many ingredients such as various chemicals, rubber and reinforcing fibers such as textile and steel cords. The carcass compound, which is also known as body ply compound, is one of the most important components of a tire and it plays vital role because it provides strength and stability to the tire. In this study, for the first time in the literature, a standard carcass compound containing natural rubber (NR), styrene butadiene rubber (SBR), carbon black as a reinforcing material and polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles including acrylo functional groups (A-POSS) were blended in Banbury mixer. It was aimed to analyze the effect of A-POSS nanoparticles in a standard carcass compound. Therefore, the mechanical, dynamic-mechanical, rheological, thermal and morphological properties of carcass compound including A-POSS were investigated. In addition, the synergistic interaction between RFL coated Nylon 6.6 and Aramid polyamide fibers and polymer matrix was investigated.

The results showed that A-POSS nanoparticles participated in the crosslinking mechanism of NR/SBR blends. Moreover, as a general conclusion, mechanical, dynamic-mechanical, thermal properties and processability of NR/SBR blends have been improved in the presence of A-POSS nanoparticles. Besides, the addition of A-POSS nanoparticles to the NR/SBR blends positively affected the interfacial adhesion between polyamide cords and NR/SBR blends.

**Keywords:** Interfacial Adhesion, Mechanical Properties, NR/SBR, Polyamide Textile Cords, POSS.

## GİRİŞ

Kauçuk karışımları birçok bileşen içermesi nedeniyle oldukça kompleks olmakla birlikte en yaygın kullanılan malzeme sınıflarından bir tanesidir. Ham kauçuğun çeşitli kimyasallar ve dolgu maddeleri ile harmanlanması, oluşan karışımların geniş yelpazede özellikler sergilemesini sağlar. Kauçuk formülasyonlarında çok farklı malzemelerin belirli oranlarda kullanılmasıyla lastik, ayakkabı tabanı, kayış ve conta gibi farklı ürünler elde edilebilir. Uygulama alanına bağlı olarak farklı elastomerler kullanılır. Bununla birlikte, en önemli kauçuk uygulama alanı dünya çapında yaklaşık %70 doğal ve sentetik kauçuk tüketiminin olduğu lastik üretimindedir. Lastik, kauçuk, çeşitli kimyasallar ve takviye edici elyaflardan oluşan kompozit bir malzemedir. Maksimum kompozit özelliklerinin elde edilebilmesi için yüksek teknoloji gerektiren imalat süreçleri içermektedir [1].

Lastik pazarı, 2019'un sonlarında Smithers tarafından yayınlanan 'Future of Global Tires to 2024' raporuna göre, 2019'da lastik pazarının 2,36 milyar adedin üzerinde olduğu ve toplam satış hacminin 2019'dan 2024'e kadar yıllık %3,1 yıllık büyüme hızı ile devam edip, 2024'te, toplam küresel endüstri lastik hacminin 2,75 milyar adede ulaşması beklenilmektedir. 239 milyar dolarlık 2019 piyasa değerinin, (COVID-19 salgını nedeniyle 2020-2021'de çok az iyileşme görülmekle birlikte, gerçek iyileşmenin ancak 2022 yılında başlayabileceği öngörülmektedir) 2024'te 280 milyar dolara yükselmesi beklenmektedir [2].

Lastik pazarındaki artış lastik firmaları arasında ciddi rekabetler yaratmaktadır. Lastik endüstrisi, sürüş güvenliği, dayanıklılık, yakıt tüketimi ve gürültü gibi konularda artan Avrupa Birliği (EU) lastik etiket gereksinimlerini yakalayabilmek için sürekli olarak daha iyi ve daha ekolojik, çevre dostu lastik geliştirme arayışındadır [3]. Bu nedenle bu konuda yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları günümüzde büyük önem taşımaktadır [4].

Lastik üretiminde en yaygın olarak kullanılan iki elastomer, doğal kauçuk ve stiren bütadien kauçuktur. Doğal kauçuk, lateksten elde edilirken, stiren bütadien kauçuk ise,

stiren ve bütadien kopolimerizasyonu ile elde edilir. Doğal kauçuk, mükemmel yapısal düzene sahip olan bir elastomer türüdür. Kristallenmeye olan eğiliminden dolayı, doğal kauçuğun kopma dayanımı, yırtılma ve aşınma direnci gibi özellikleri çok yüksektir. Ancak, doğal kauçuğun üretim, depolama ve nakliye süreçlerinin yarattığı yüksek masraflar, sınırlı hammadde kaynağı ve değişken hammadde fiyatları nedeniyle sentetik kauçuğa olan talep artmaktadır. Bu ihtiyaçların yanı sıra, stiren bütadien kauçuk polimerizasyon tekniği ile üretildiği için farklı tipte yapısal özelliklerine göre çeşitli özellikler kazandırılması mümkündür ve doğal kauçuğa kıyasla yapısal özellikleri fazlasıyla kararlıdır. Ancak stiren bütadien kauçuk yırtılma ve aşınma direnci, ham yapışma, histerisis gibi performans özelliklerinde ise doğal kauçuğa kıyasla zayıf kalır. Bu nedenle genelde bu iki elastomer tipi harmanlanarak birlikte kullanılır ve böylece optimum özellikler yakalanması hedeflenir [5].

Lastik endüstrisinde kullanılan tekstil elyaflara, uzun yıllardır lastik imalatı öncesinde rezorsinol formaldehit (RFL) daldırma yöntemi uygulanmaktadır. Bu sayede elyaf kauçuk adhezyonu sağlanarak güçlü bir kompozit yapı eldesi sağlanmakta, böylece sürüş güvenliği başarılı kılınmaktadır. Ürün türüne bağlı olarak, RFL pazarı Rayon, Naylon, Aramid, Fiberglas, Poliester ve diğerleri olarak ayrılmıştır. Naylonun yakın gelecekte küresel RFL pazarının yüksek değerli ürün tipi segmentinde devam etmesi beklenilmektedir. Küresel RFL pazarının Aramid segmenti ise son birkaç yıldan bu yana yavaş bir hızla genişlemektedir. Lastik pazarındaki artış sonucuna paralel olarak RFL pazarındaki artış da aşikârdır. Ancak 2004 yılında Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) bu malzemeyi Grup 1 kanserojen olarak sınıflandırmış ve kullanımı kısıtlandırılmıştır [6, 7]. Bununla birlikte, lastik sektöründe endüstriyel olarak RFL daldırma yöntemine henüz rakip olabilecek bir ürün geliştirilememiştir.

Lastik endüstrisinin gelişimi ile birlikte, nanosilika, nanokil ve nanotüp gibi nanoparçacıklara eğilim son zamanlarda artış göstermiştir. Bu nanotaneciklere alternatif olarak son zamanlarda sıklıkla polihedral oligomerik silseskuiokzan (POSS) nanotanecikleri kullanılmaya başlanmıştır [3, 8, 9]. Diğer nanoparçacıkların aksine uyumlu POSS türlerinin seçilmesi durumunda polimer matrisi içinde homojen dağılımlarının sağlanması mümkündür. Polimer matrise eklenmeleri durumunda, ısı, mekanik, yanmazlık, viskozite gibi önemli özelliklerin polimer matrisinde geliştirilmesini sağlayabilme potansiyelleri bulunmaktadır. Tüm bunlara ilaveten,

uçucu olmayan ve kokusuz malzemelerdir. En önemlisi de çevre dostu malzemelerdir [10, 11].

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında lastik karkas hamurunda sıklıkla kullanılan NR/SBR hamurlarının reolojik, ısıl, mekanik, dinamik ve morfolojik özellikleri üzerine POSS nanotaniciklerinin etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. POSS, proses kolaylaştırıcı, karbon karası ve pişirici ajanlar gibi lastik hamuruna giren bileşenler ile birlikte NR ve SBR dahili bir karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra bir çift silindirli milde homojenize edilmiştir. Ayrıca, POSS nanotanicikleri varlığında NR/SBR hamurları ile RFL ile kaplanmış alifatik ve aromatik yapıda bulunan sırasıyla Nylon 6,6 ve Aramid elyaf arasında sinerjistik bir etkileşim olup olmadığı da tez çalışması kapsamında detaylıca ele alınmıştır. NR/SBR/POSS harmanları ve RFL ile kaplanmış Nylon 6,6 ve Aramid elyaf arasındaki arayüzey yapışması sıyrılma testleri ile incelenmiş, yüzey morfolojileri ise taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. POSS türü olarak yüksek lisans tez çalışması kapsamında Akrilo-POSS (A-POSS) kullanılmıştır. POSS yükleme oranı ve elyaf türleri, değişken olarak incelenmiştir.

Literatürde NR/SBR harmanlarının mekanik, reolojik, ısıl, dinamik ve morfolojik özellikleri üzerine A-POSS'un etkisinin incelendiği ve ayrıca RFL ile kaplanmış alifatik ve aromatik poliamit elyaflarla A-POSS içeren NR/SBR hamurların sinerjistik etkisinin incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle, yüksek lisans tez çalışmasının özgün olduğu ve literatüre katkı koyabilme potansiyeli olduğu düşünülmektedir.



## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Lastiğin Tanımı ve Görevleri

Lastik, aracın yer ile temasını sağlayarak, aracın hareketlenmesine, hızlanmasına, yavaşlanmasına ve durmasına olanak sağlayan, hayati derecede önemli, kompozit bir malzemedir. Dışarıdan bakıldığında basit bir görünüme sahip olsa da aslında yüksek teknoloji ile üretilmekte olan bu kompozit malzeme, içeriğinde kauçuk, çeşitli kimyasallar, çelik ve tekstil malzemeler barındırır [12].

Lastiğin temel işlevleri aşağıdaki şekildedir;

- Aracın yükünü taşır. Kritik nokta, lastiklerin ebatlarına uygun basınçlar ile şişirilmesidir ki içinde bulundurduğu basınçlı hava sayesinde aracın yükünü taşıyabilir.
- Çekiş ve frenleme kuvvetlerini yola aktarır. Motordan lastiğe aktarılan torkun harekete veya frenlemeye dönüşmesi için, lastik ve yol arasında yeterli sürtünme kuvvetinin oluşması şarttır. Bu sürtünme kuvveti, lastiğin tasarım parametresi olan desen ve karışım özellikleri ile oluşturulur.
- Aracın yönünü değiştirir ve korur. Düz zeminde veya virajlarda hem aracın manevra yapmasını ve düzgün ilerlemesini sağlar hem de oluşturduğu yanal sürtünme kuvvetleriyle kaymayı ve savrulmaları engeller.
- Yolun yarattığı sarsıntıyı azaltır. Böylece, sürüş konforu sağlanır [13, 14].

Lastiğin dört temel işlevi yukarıdaki gibi olmakla beraber, küresel ısınma ve yerel çevresel beklentiler nedeniyle talepler değişiklik göstermektedir. Bu talepler; lastiğin yuvarlanma direncini düşürerek, küresel ısınma etkilerini azaltma, aşınma direncini yükselterek, lastik ve malzeme kaynaklarının sürdürülebilirliğini sağlama ve lastiğin yarattığı sesi azaltarak, ses kirliliğini engellemeye yöneliktir [13].

### 1.2. Lastiğin Tarihçesi

Tekerlek, geniş kullanım alanları nedeniyle insanlık tarihindeki en önemli buluşlardan biri olarak kabul edilir. Tekerlek, 5000 yıl önce Bronz çağında ağır nesnelere taşımak

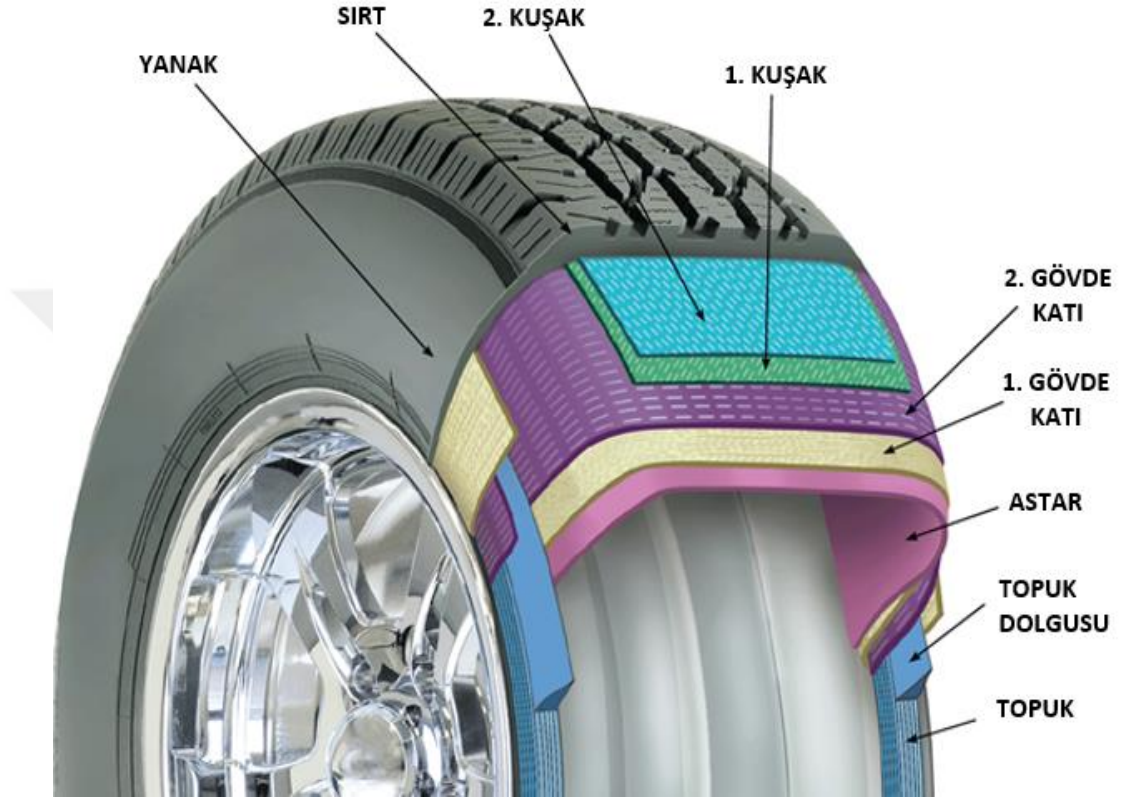
için kullanılmış ve tekerlekli araçlar MÖ 3500'de Sümer'de, MÖ 3000'de Asur'da ve MÖ 1000'de Orta Avrupa'da kullanılmıştır. Dört tekerlekli vagonlar MÖ 1500'de kullanılmıştır.

Asya Bozkırlarından Mezopotamya'ya süratli atların sokulmasıyla, at arabaları askeri uygulamalar için kullanılmıştır. Bakır ve demir bağlantısıyla, ahşap çerçevenin zarar görmesini önleyen telli tekerlek ilk 'lastik' olarak sunulmuştur [15]. 1493'te Christopher Columbus yenedünya keşifleri kapsamında Amerika'ya ikinci seyahatini gerçekleştirmiş ve kauçuğu ilk gören Avrupalı olmuştur. Bu dönemlerde kauçuk dini anlamda tanrılara adak olarak kullanılmıştır. 1800'e kadar ham kauçuğa dayalı lastik endüstrisi küçük uygulamalarla ilerlemiştir [16]. Ancak, ham kauçuk hızlı sertleşir ve şekillendirilemez olduğundan uygulamalar sınırlı kalmıştır. 1839 yılında lastik endüstrisi için çok büyük bir adım olan vulkanizasyon Charles Goodyear tarafından keşfedilmiştir. Bu sayede, ham kauçuk kükürt ile reaksiyon vererek, vulkanize kauçuk halini almış ve sıcaklık değişimlerinden etkilenmez hale gelmiştir [12]. 1845 yılında, 23 yaşındaki İskoç Robert William Thompson tarafından ilk pnömomatik lastik patenti alınmıştır. Ancak, o yıllarda yollarda bisiklet dahi bulunmadığı ve kauçuk pahalı olduğu için talep eksikliği olmuştur. Bu nedenle, bu buluşa ilgi az olmuş ve Thompson'un icadı kendi halkı tarafından dahi pek bilinmemiştir [17]. 1888 yılında John Boyd Dunlop tarafından pnömomatik lastik bisikletlerde kullanılmak üzere geliştirilmiştir. Pnömomatik lastikler ise ilk kez 1895'te piyasaya çıkmış ve ilk otomobilin ortaya çıkmasına denk gelmiştir [18].

19. yy. sonrasında lastik endüstrisi hız kazanmıştır. İlk pnömomatik lastiklerin gövdesi yani karkas kısmı pamuk ipliğinden yapılırken, lastik üretimi geliştikçe, karkas, naylon, poliester, rayon, çelik kord veya bunların çeşitli oranlarla birleştirilmesiyle üretilmeye başlanmıştır [12]. Otomobil üreticilerinin talepleri, lastik firmalarının geniş pazarlara yayılma düşüncesi ile 1980 yıllarında sonra lastik sanayi ivmelenmiştir. Bu gelişmeler; lastik yuvarlanma direncini düşürerek yakıt tüketimini azaltma, farklı hava koşullarındaki çekiş ve direksiyon kabiliyetini artırma, lastiğin ağırlığını ve sesini azaltma, ömrünü artırma, patlasa dahi gidebilen lastikleri geliştirme, kullanılmış lastikleri geri kazanma ve çevre dostu malzemeler ile lastiklerin üretimi şeklinde olmuştur [14].

### 1.3. Lastiğin Bileşenleri

Lastik birçok alt parçanın birleştirilmesiyle üretilmekte ve ürünün performans ve servis fonksiyonları anlamında her birinin farklı bir işlevi bulunmaktadır. Şekil 1.1’de bir lastik kesitinin hangi bileşenlerden oluştuğu gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Lastiğin bileşenleri [19]

Lastiğin bileşenleri aşağıda belirtilmiştir:

**Sırt:** Lastiğin son ürün performansına etki eden en kritik bileşeni sırttır. Lastiğin, yola temas eden ve bu nedenle birçok performans parametresini kontrol eden bileşenidir. Bunlar, aşınma direnci, yol tutuş, gürültü üretimi, ısı oluşumu, viraj özellikleri, yakıt tüketimi gibi parametrelerdir. Sırt, kuru, ıslak, buz veya kar gibi tüm koşullarda kavrama sağlamak için derin su olukları ve blok kalıpları ile birlikte çalışmalı, ancak aynı zamanda minimum gürültü üretmelidir. Lastik sırtı tasarımında birbiriyle çelişen üç parametre bulunmaktadır. Bu parametreler, aşınma, ıslak kavrama ve yuvarlanma direncidir. Diğer birçok performans gereksinimi ile birlikte, bu üç performans kriterini dengelemeye çalışmak için, farklı dolgu türleriyle, farklı oranlarda birleştirilmiş çeşitli doğal ve sentetik kauçukların harmanlanmasıyla elde edilen çok çeşitli sırt formülasyonlarının geliştirilmesine yol açar. Lastik sırtı bileşenleri sıklıkla doğal

kauçuk, polibütadien (BR) ve stiren bütadien kauçuk (SBR), karbon karası, silika, yağlar ve vulkanize edici kimyasalların karıştırılmasıyla elde edilir [5, 15, 20, 21].

Omuz: Yanak ile sırt arasında kalan bölgedir ve sırttaki ısı dağılımı ve lastik viraj alma özelliklerini etkiler [5, 15].

İç sırt: Isı dağılımı, düşük yuvarlanma direnci ve kuşaklar - sırt arasında iyi bir yapışma sağlamak için kullanılan kauçuk bileşimidir [15].

Yanak: Lastiğin sırt ve topuk bölgesi arasında kalan, lastik ebat ve markalama bilgilerinin bulunduğu bölgedir. Lastiğe esneklik sağlayarak, gövdeyi yandan gelebilecek aşınmalara karşı korur, sırtı destekler ve böylece araç - lastik sürüş karakteristiğini kontrol eder. Yanak karışımları doğal kauçuk, SBR, BR, karbon siyahı, birtakım yağlar ve organik kimyasallardan oluşur [5, 14, 15]. Lastiğin özellikle bu kısmı güneşe ve havaya maruz kaldığı için oksijen ve ozon kaynaklı bozunmaları önlemek için bozunma önleyici malzemeler kullanılır. Bu malzemeler ince koruyucu bir film tabakası şeklinde yanak yüzeyini kaplar. Ancak yanak karışımının bu malzemeleri fazla miktarda içermesi de renk değişikliğine neden olabilir. UV ve ozon altında statik ve dinamik testler, yanak karışımlarının formülasyonlarının güneşin ve havanın etkilerine karşı koymadaki etkinliğini belirlemek için kullanılır [20, 21].

Topuk: Lastiğin janta temas eden bölgesidir. Kauçukla kaplanmış, yüksek mukavemetli topuk tel demetinden sarılmış bir çemberdir. Araç şiddetli manevralara maruz kaldığında hareket etmeyecek veya yerinden çıkmayacak şekilde jantla güvenli bir bağlantı kurmasını sağlar. Topuk bölgesi bileşenleri; kauçuk-topuk tel demeti, topuk dolgusu ve jant yastığından oluşur [5, 20, 21].

Astar: Lastik içinde sıkıştırılmış havayı tutan ve hava geçirgenliğini önleyen kauçuk bölümüdür. Bu özelliği sağlamak için bütül kauçuk (IIR) gibi dirençli kauçuk cinsleri kullanılır.

Kuşak: Sırt altında uzanan çelik veya tekstil katmanlar ile lastiği kuvvetlendiren, aşınma performansını iyileştiren, sürüş ve tutuşu artıran bileşendir.

Kuşak kenar gamı/karışımı: Omuz ile kuşak ve gövde arasında kalan yüksek adhezyon özelliği olan kauçuk karışımından oluşur ve sırtın aşınma ve dayanıklılığını artırır.

Gövde (Karkas/Gövde Katı): Tipik olarak çelik, Nylon, Poliester ve/veya Rayon gibi malzemelerin bükülmüş kord katmanları şeklinde paralel dizilmesiyle kat adı verilen bileşen oluşur. Bu katlar yapışma özelliği artırılmış doğal kauçuk bazlı karışımlar ile kaplanarak, kord yüzeyi ile lastiğin diğer bileşenleri arasındaki yapışmayı artırıcı özelliği verir. Gövdenin görevi, şişirilmiş lastiğin istenen profili almasını ve lastiğin maruz kaldığı gerilimleri taşımasını sağlar. Karkas malzemesi seçimi, kordlar arasındaki boşluk ve kat sayısı lastiğin mukavemetini ve sertliğini belirleyecek faktörlerdir [5, 20]. Topuktan topuğa uzanan tekstil veya çelik kordlar ile lastik gövdesine birincil takviye malzemesi olarak görev yapan bileşendir [5, 15, 21].

#### 1.4. Lastiğin Hammaddeleri

Lastik, lastik hamurunun ve takviye malzemelerinin (çelik/tekstil kord (kord bezi) ve çelik tellerin) bir araya gelmesiyle oluşur. Lastik hamurunu oluşturan başlıca hammaddeler; kauçuklar, dolgu maddeleri, çeşitli kimyasallar ve pişirici ajanlardır [15, 19, 20]. Kord kısmında kullanılan malzemeler ise organik (Poliester, Rayon, Nylon vb.) ve inorganik (çelik vb.) malzemelerdir. Lastik üretiminde kullanılan bu malzemeler Şekil 1.2’de gösterilmektedir [14].



Şekil 1.2. Lastik üretiminde kullanılan malzemeler [14]

Binek ve Ticari araç lastiklerinden beklenen performans kriterleri farklı olduğu için, malzemelerin kullanım oranları farklılık göstermektedir. Tablo 1.1’de bu bilgiler örnek olması açısından verilmiştir (belirtilen ağırlıkça yüzdeler yaklaşıktır, net sayılar

lastik şirketlerinin gizli reçetelerine dayanmakta olup, bölge/ülke/yol koşulu ve performans gereksinimlerine bağlı değişmektedir).

Tablo 1.1. Binek/ticari araç lastiklerinin bileşimleri [19]

<b>Malzemeler</b>	<b>Binek/Hafif Ticari Araç Lastiği (%)</b>	<b>Ticari Araç Lastiği (%)</b>
Doğal Kauçuk	19	34
Sentetik Kauçuk	24	11
Dolgu Maddesi	26	24
Tekstil Kord	4	0
Çelik	12	21
Piştiriciler, yaşlandırma geciktirici ve diğer kimyasallar	15	10

Lastik hamurları/karışımları reçete olarak adlandırılan belirli formülasyonlara bağlı karıştırılır. Bu formülasyonların oluşturulmasında bileşenden beklenen performans kriterleri, düşük maliyet ve etkin bir proses edebilirlik etkilidir. Bir lastiğin içine birçok hammadde girmektedir ve her bir malzeme çok önemli bir role sahiptir [20, 22]. Reçetelerin dizaynı kauçuk miktarı esas alınarak yapılır. Toplam kauçuk miktarı 100 phr olarak kabul edilir ve diğer malzemelerin miktarları phr (parts per hundred by weight of rubber) olarak hesaplanır [23]. Örnek bir reçete Tablo 1.2’de verilmiştir.

Tablo 1.2. Binek araç lastiği için reçete örneği [24]

<b>Binek Araç Lastiği için Lastik Hamur Reçetesi Örneği</b>	
<b>Malzemeler</b>	<b>phr</b>
SBR 1712	96,25 (70 kauçuk, 26,25 yağ)
Cis-1,4 BR	30,0
Çinko oksit	3,0
Stearik asit	2,0
Karbon Siyahı (N330)	85,0
Aromatik yağ	20,0
Antioksidan	1,0
Akseleratör	1,2
Sülfür	1,5
<b>Toplam</b>	<b>239,95</b>
<b>Kauçuk %</b>	<b>41,7</b>

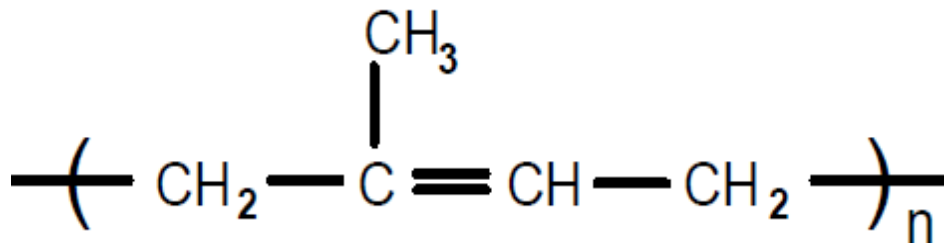
### 1.4.1. Kauçuk

Kauçuk veya diğeri bir ifadeyle elastomer, çapraz bağlanmamış ancak vulkanize olup çapraz bağlanabilme yeteneğine sahip olan bir polimerdir. Elastomerler ortam şartlarında çekildiğinde/deformasyona uğradığında kırılmadan kalabilen, başlangıçtaki boyunun minimum iki katına kadar uzayan ve etki eden kuvvet kalktığında yaklaşık olarak eski haline geri dönebilen bir davranış sergilerler. Düşük sıcaklıklarda (camsı geçiş sıcaklığı altında) bu özelliği göstermeyerek camsı bir hal alır, yüksek sıcaklıklara çıkarıldığında ise viskoz yani sıvımsı akışkan bir hal alır. Yapışkan halde olan ve yeterli mekanik özellik sergilemeyen kauçuklar peroksit veya kükürt ile vulkanize edildikten sonra yapışkan özelliğini kaybetmiş ve üstün ısı ve mekanik özellikler sergileyen bir hal almaktadır [20, 23, 24].

Lastik endüstrisinde kullanılan elastomerler yüksek molekül ağırlığına sahip uzun polimer zincirlerinden oluşur. Polimerin yapı taşı olan monomerlerin seçimi, polimerizasyon tekniği ve polimerin iskelet yapısı gibi özelliklerin hepsi polimerin dolayısıyla karışımın son ürün özelliklerinde ciddi rol oynar. Kauçuk endüstrisinde çok geniş aralıkta polimer tipleri bulunmakla birlikte, lastik endüstrisinde birkaç temel elastomer tipi kullanılmaktadır. Bunlar, doğal kauçuk (NR), izopren kauçuk (IR), stiren bütadien kauçuk (SBR), bütadien kauçuk (BR) ve bütül kauçuk (IIR)'tur [20].

#### 1.4.1.1. Doğal kauçuk (NR)

Kimyasal yapısı Şekil 1.3'te gösterilen doğal kauçuk (NR) bir diğeri adıyla cis-1,4-poliizopren yüksek ortalama moleküler ağırlığına sahiptir (yaklaşık 1000000 Daltons). NR, 200'den farklı bitki türünden elde edilebilmektedir ancak sadece Hevea Brasiliensis ağacı bu anlamda ticari öneme sahiptir. Lateks, NR'nin sulu bir koloididir [5, 20, 25-27].



Şekil 1.3. Doğal kauçuğun moleküler yapısı, cis-1,4-poliizopren [25]

Yapısında, kauçuk, su, protein, şeker ve yağ asitleri bulundurur ve yapının ağırlıkça %30-40'ı kuru kauçuktur. Lateks, Hevea ağacının kabuğu yarılarak kaplara akıtılması ile toplanır. Lateks, derişim artırma, pıhtılaştırma, yıkama, su uzaklaştırma, kurutma, temizleme gibi bir dizi işlem uygulanarak kauçuk formuna getirilir. Doğal nedenlerden dolayı saflık (yabancı madde varlığı), viskozite, oksidasyon direnci ve kürlenme oranına göre farklı çeşitlerde satılmaktadır. Kauçuk Üreticileri Derneği (Rubber Manufacturers' Association) tarafından yayınlanan, "Green Book" olarak adlandırılan uluslararası kalite ve ambalajlama standartına göre, doğal kauçuğun RSS (ribbed smoked sheets) ve yaprak (crepes) sınıfları için satışı yalnızca görsel inceleme standartlarına göre yapılır. Standartta her kategori altında genellikle 5 kısım vardır. Örnek olarak RSS için; 1RSS, 2RSS, 3RSS, 4RSS, 5RSS şeklinde sınıflandırılmıştır ve sayı yükseldikçe, kalite o kadar düşer [15, 25].

Ek olarak, Malezya kauçuk endüstrisinin öncüsü olduğu ve diğer üretici ülkelerin de takip ettiği bir diğer standartlaşma, teknik spesifikasyonlara göre sağlanmaktadır. Bu NR sınıfı TSR (technical specified rubber) olarak geçmektedir. Aşağıda belirtilen ülkeler teknik olarak belirtilen isimlerdeki doğal kauçukları üretmektedir;

SMR - Standart Malezya Kauçuğu

SIR - Standart Endonezya Kauçuğu

SSR - Özel Singapur Kauçuğu

SLR - Standart Lanka Kauçuğu

TTR – Test edilmiş Thai Kauçuğu

NSR - Nijerya Standart Kauçuğu

NR, yüksek yapısal düzenliliğinden dolayı düşük sıcaklıklarda veya gerildiğinde/çekildiğinde kristalleşmeye yatkındır. Düşük sıcaklıkta kristalleşme kauçukta sertleşmeye neden olurken, ısınma ile eski haline döndürülebilir. Çekme/gerilim kaynaklı kristalleşme ise kauçuğa yüksek kopma dayanımı (gerilme mukavemeti), yırtılma ve aşınmaya karşı direnç sağlar. NR'nin kullanımının avantajları olarak, yüksek kopma dayanımı, yüksek elastikiyet, yüksek yırtılma ve aşınma direnci, iyi dinamik özellikler ve bileşenler arası yüksek yapışkanlık sayılabilir. NR'nin ana zinciri doymamışlık içerir ve diğer doymamış kauçuklarla birlikte oksijen, ozon ve ışığa karşı dayanıklı değildir. Bu bileşikleri bu etkenlere karşı



korumak gerekir. Ek olarak, NR yağlara ve hidrokarbonlara karşı dirençli değildir [5, 15, 25].

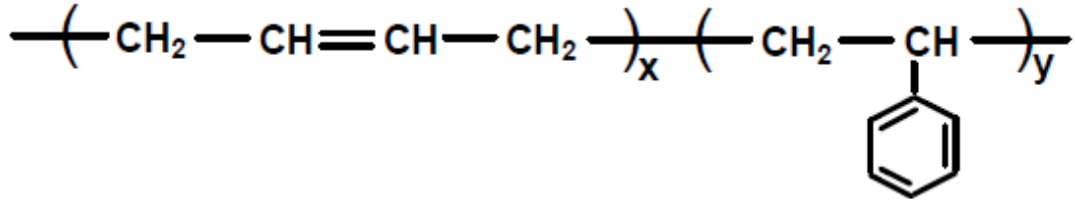
NR; kükürt, kükürt verici sistemler, peroksit, izosiyanat ve radyasyon gibi farklı yöntemlere çapraz bağlanabilmekte olup en yaygın kullanılan yöntem ise kükürt vulkanizasyonudur. Kükürt vulkanizasyonu ile ilgili detaylı bilgi yüksek lisans tez çalışmasının 1.4.7 bölümünde detaylıca anlatılmıştır. NR, yüksek moleküler ağırlığı sebebiyle proses edilmesi zor bir kauçuktur. Bu problemi aşmak veya başka bir ifadeyle molekül ağırlığını düşürmek için mastikasyon yapmak gerekir. Mastikasyon, mekaniksel bir kırma işlemi olup NR'nin işlenebilirliğini kolaylaştırmak amacıyla yapılmaktadır. Mastikasyon işleminden sonra, genellikle karıştırma sırasında peptizer adı verilen kimyasal ilave edilerek mastikasyon sonrası kırılan zincirlerin tekrar bir araya gelmesi engellenir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta peptizer yükleme oranının 0,6 phr'den yüksek olmamasıdır. Aksi durumda son ürünün fiziksel özelliklerinde kayıplar yaşanabilir. Ayrıca, doğal kauçuğun sentetik olarak üretilen versiyonu poliizopren (IR) doğal kauçuğa olan benzerliği sebebiyle NR ile tam veya kısmi yer değiştirilerek bazı faydalar sağlanır. Proses edilme kolaylığı bunlardan biridir. IR, sentetik olarak elde edildiği için NR'de bulunan kauçuk dışı maddeler, safsızlıklar IR'de bulunmaz. NR'den daha uniform özelliklere sahiptir. Molekül ağırlığı daha dardır ve bu nedenle kristalleşmeye olan eğilimi NR'ye göre daha azdır. Bunların sonucu olarak, IR'nin çekme, gerilme ve yırtılma mukavemeti NR'ye göre daha zayıftır. Vulkanize olması ise NR'den daha yavaştır. Bu nedenle IR, aynı kükürt seviyesinde, yaklaşık %10 ilave hızlandırıcı (akseleratör) varlığında NR ile yaklaşık aynı pişme hızına ulaşır [24, 25].

Çapraz katlı binek otomobil lastiklerinin karkasında, iyi kat yapışması, iyi yırtılma direnci, radyal katlı lastik yanaklarında ise yorulma direnci ve düşük ısı birikimi nedeniyle doğal kauçuk kullanılır. Yüksek kesik alma direnci ve düşük ısı birikimi gerektiren ticari araçlarda ise neredeyse tamamıyla doğal kauçuk kullanılır [20, 25, 26].

#### **1.4.1.2. Stiren bütadien kauçuk (SBR)**

Stiren bütadien kauçuk (SBR), Şekil 1.4'te gösterildiği üzere, bütadien ve stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilir. SBR en çok kullanılan sentetik kauçuktur. Doğal

kauçuğun değişken ve yüksek fiyatları, politik olaylar, plantasyonların uzaklığı nedeniyle yüksek nakliye masrafları ve küresel kauçuk talebindeki artış sentetik kauçukta talep artışına neden olmaktadır [5].



Şekil 1.4. Stiren bütadien kauçuğun moleküler yapısı [25]

SBR emülsiyon (e-SBR) veya çözelti (s-SBR) polimerizasyonu ile elde edilir. Her iki teknikte üretilen SBR da yaklaşık olarak %23 stiren içerir. Emülsiyon polimerizasyonu, emülsiyon içinde yapılan serbest radikal polimerizasyonudur. Rastgele kopolimerleri oluşturur. Sıcak veya soğuk gerçekleştirilebilir. Sıcak teknik sonucu elde edilen kopolimerler yüksek dallanma ve jelleşme (yüksek dallanma sonucu büyük molekül oluşumu) eğilimindedir. Soğuk teknik ile üretilen SBR ise sıcak teknik ile üretilen SBR'ye göre daha düzenli bir yapıdadır ve yüksek ortalama moleküler ağırlığına ve dar moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Bu özellik daha iyi aşınma direnci ve mekanik dayanım sağlar. Soğuk SBR'nin sağladığı bu özelliklerden dolayı lastik endüstrisinde, sıcak teknik ile üretilen SBR tercih edilmez. Ancak yüksek molekül ağırlığından dolayı soğuk yöntemle elde edilen SBR yağ içerikli versiyonlarıyla kullanılır ki böylece proses edebilirlik kolaylaşır [24, 26].

Çözelti polimerizasyon yöntemiyle üretilen s-SBR anyonik polimerizasyon ile solisyon ortamında sentezlenir ve başlatıcı olarak genelde alkil lityum bileşikleri kullanılır. Polimerizasyon kontrolü çok iyi sağlandığı için anlık/spontane bir sonlanma aşaması yoktur ve bu nedenle çok dar bir molekül ağırlık dağılımına ve daha az zincir dallanmasına sahip polimerler sentezlenir. Hem rastgele hem de blok kopolimerleri şeklinde elde edilebilir. Çeşitli katalizörler, monomer oranları ve proses şartlarındaki değişimlerle birlikte farklı stiren/bütadien oranına, cis, trans ve vinil içeriğine sahip SBR çeşitleri sentezlenebilir. Bu özellik emülsiyon versiyonlarına göre sağladığı esneklik nedeniyle çok avantajlıdır. Sahip olabileceği çeşitlilik nedeniyle uygulama bazında tasarlanmış özel kalitede SBR üretilmesi sağlanabilir. Bu nedenle çoğu s-SBR üreticisinin üretimi patentlidir [5, 24]

SBR genelde yağlı versiyonlarla piyasaya sunulmaktadır. Fiziksel özelliklerden kayıp vermeden daha kolay proses edebilirlik sağlar. Ayrıca, karbon siyahı ilaveli masterbatch şeklinde de tedarik edilebilmektedir. Bu sayede ileri karıştırma proseslerindeki dolgu maddesi veya yağ gibi malzeme ilavelerine ihtiyacı da azaltmış olur. SBR ana zinciri doymamışlık içerir. Bu yüzden oksijen, ozon ve ışığa karşı dayanıklı değildir. Bu bileşikleri bu etkenlere karşı korumak gerekir. Ayrıca, SBR yağlara ve hidrokarbonlara karşı dirençli değildir. SBR ilave takviye edici dolgu maddeleri olmadan, ham ve pişmiş fiziksel özellikler bakımında NR'den kötüdür. Çatlak başlama, aşınma, yaşlanmış özellikler, katlar arası yapışma ve dinamik şartlar altında ısı biriktirme direnci gibi konularda NR, SBR'den üstündür. Bu nedenle radyal lastiklerde yüksek oranda NR kullanılır. SBR, genelde NR ve BR (bütadien kauçuk) ile harmanlanıp kullanılır. SBR, ekstrüzyon prosesinde NR'ye göre daha düz ve iyi şekle sahip profiller üretilmesini sağlar. Ayrıca, proses esnasında yanma (scorch) eğilimi NR'den daha düşüktür [25, 26].

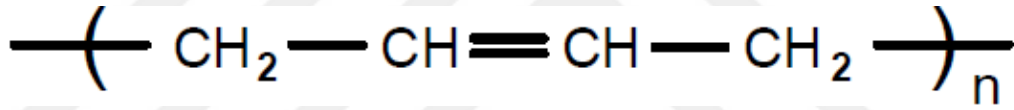
SBR farklı yöntemlere (kükürt, kükürt verici sistemler ve peroksit) çapraz bağlanabilmektedir. SBR'nin kükürt vulkanizasyonu için, NR vulkanizasyonuna göre (1,5-2,0 phr) daha az sülfür ve daha fazla hızlandırıcı gerektirir. SBR lastik endüstrisinde doğal kauçuğun yerine kullanıldığında daha fazla takviye gerektirerek ancak kabul edilebilir gerilme, yırtılma mukavemeti ve dayanıklılık sağlar. NR'den ciddi ölçüde düşük esnekliğe sahiptir bu nedenle esneme yüksek miktarda ısı biriktirir. Bu durum ticari araç lastiklerinin kalın bölümlerde kullanımını kısıtlar. Binek araçlarda ise SBR'nin esnekliğinin düşük olması bir avantaj haline gelmektedir. Çünkü lastiğin yüksek histerisis kaybı, yani ısı birikiminin (heat build-up) artması, lastiğe o kadar iyi ıslak tutuş kazandırır. Çok iyi bu ıslak tutuş ve iyi aşınma özellikleri birleştirildiğinde, lastik sırt karışımlarında yüksek hacimlerde SBR tercih edilir [5, 20, 24-26].

Polimer zincirinde  $-CH_2$  gibi esnek grupların sayısının fazlalığı polimerin camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )'sinin o kadar düşük olmasına neden olmaktadır. Bununla birlikte, SBR'deki stiren sarkaç grup nedeniyle SBR'nin  $T_g$ 'si, NR'nin  $T_g$ 'sine kıyasla daha yüksektir. Bu durum, daha pek yapıdaki stiren gruplarının zincir hareketliliğini kısıtlamasından kaynaklanmaktadır. Kauçuklarda düşük  $T_g$ , yüksek elastikiyet ve aşınma direnci sağlarken, ıslak tutuş performansını ise zayıflatır. Yüksek  $T_g$ 'de ise,

elastikiyet ve aşınma zayıflarken, ıslak tutuş ziyadesiyle fazladır. Bu nedenle SBR'nin stiren kısmı artırıldıkça, kauçuksu özellikleri zayıflar,  $T_g$  ve sertlik artar ve tutuş özellikleri çok iyiye giderken, aşınma ve elastikiyetleri kötüye gider. Ancak s-SBR proses için yeterli dallanma ve moleküler ağırlık dağılımı sağlayıp, molekül ağırlığını da maksimize ederek yuvarlanma direnci ve aşınmayı iyileştirir. Böylece, s-SBR ile yuvarlanma direnci, ıslak tutuş, aşınma direnci gibi performans beklentilerinin dengede kalması sağlanır [5, 20].

#### 1.4.1.3. Polibütadien kauçuk (BR)

SBR'den sonra en çok üretilen sentetik kauçuktur. İlk zamanlarında emülsiyon yöntemiyle elde edilirken, ticari olarak kullanılabilir hale gelmesi Zigler-Natta katalizörleri kullanılarak yapılan çözelti polimerizasyonu ile olmuştur. Polibütadien kauçuk (BR), sentetik olarak elde edilen 1,3-bütadienin ( $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ) homopolimeridir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Bütadien kauçuk moleküler yapısı [24]

Polimerizasyon sırasında kullanılan katalizörlere göre farklı cis, trans ve vinil oranlarında elde edilirler. Tablo 1.3'te bu oranlar verilmiştir.

Tablo 1.3. Farklı katalizöre göre BR'nin yapısı [5]

Katalizör tipi	Cis-1,4 (%)	Trans-1,4 (%)	Vinil (%)
Neodimiyum	99	1	1
Kobalt	96	2	2
Nikel	96	3	1
Titanyum	93	3	4
Lityum	36	52	12

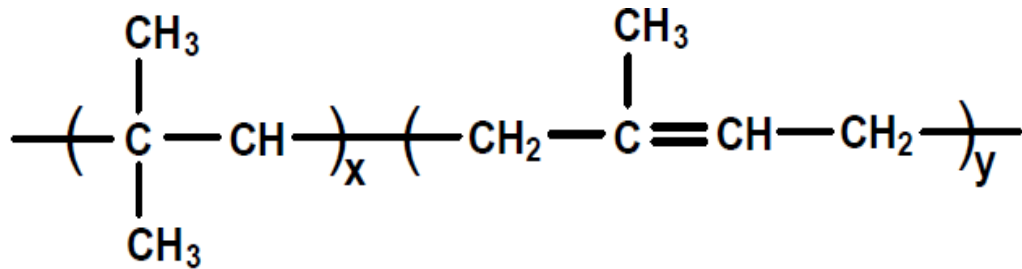
Kobalt, Nikel, Neodimiyum ve Titanyum gibi katalizörle elde edilen Cis-1,4-polibütadien, konfigürasyonu nedeniyle NR'ye benzer olduğu için ticari olarak öneme sahiptir ve araç lastiklerinde yaygın olarak kullanılır. Üretilen BR'nin %70'in üzerinde bir kullanımı lastik sırt ve yanak karışımlarındadır.

NR ve SBR'ye göre daha düşük  $T_g$ 'ye sahip olan BR çok yüksek elastikiyete sahiptir ve NR'den yüksek elastikiyete sahip tek sentetik kauçuk tipidir. Aşınma direnci ve düşük sıcaklıklardaki esnekliği çok iyidir. Düşük olan  $T_g$  değeri sayesinde düşük yuvarlanma direnci göstererek yakıt tüketimini düşürürken, ıslak tutuş performansını zayıflatır. Ayrıca, NR'ye kıyasla düşük katlar arası yapışma, düşük ham mukavemet (lastik imal prosesleri sırasında önemlidir), zayıf yırtılma mukavemeti ve çatlak büyüme direncinde (lastiğin dinamik şartlarda yırtık veya çatlağın yayılmasına karşı gösterdiği direnç) düşüş ve zayıf çekme mukavemeti sergiler. Optimum özelliklere ulaşabilmesi için yüksek dolgu maddesi ve yağ yüklemesi gereksinimleri bulunur. Tüm bu nedenlerden dolayı sırt karışımlarında NR, SBR veya IR kauçukları ile harmanlanarak kullanılırlar. Ticari araç lastiklerinde BR kullanımı ile sentetik kauçuk oranının artırılması mümkün kılınmaktadır.

Cis ve vinil oranlarına göre  $T_g$  değeri değişmektedir. Vinil, daha sert bir zincir yapısı oluşturarak BR'nin  $T_g$ 'sini artırır. BR içinde cis-1,4 içeriği azaldıkça ve 1,2-vinil içeriği arttıkça,  $T_g$  artarak, düşük sıcaklıktaki özellikleri, aşınma direnci ve esnekliği kötüye gider.

BR ana zinciri de NR ve SBR gibi doymamışlık içerir. Bu yüzden oksijen, ozon ve ışığa karşı dayanıklı değildir. Bu bileşikleri bu etkenlere karşı korumak gerekir. Ek olarak, yağlara ve hidrokarbonlara karşı da dirençli değildir. BR farklı yöntemlerle (kükürt, kükürt verici sistemler ve peroksit) çapraz bağlanabilmektedir. BR'nin kükürt vulkanizasyonu, NR vulkanizasyonuna göre daha az kükürt ve daha fazla hızlandırıcı gerektirir [5, 25, 26].

#### 1.4.1.4. Bütil kauçuk



Şekil 1.6. Bütil kauçuk moleküler yapısı [25]

Bütil kauçuk izobütülen (97%) ve izopren (3%), monomerlerinin katyonik polimerizasyonu ile elde edilen bir kopolimerdir ve yapısı Şekil 1.6'da verilmiştir. Kloro- ve bromo- olarak ticari türevleri bulunmaktadır.

Bütil kauçuk düşük hava geçirgenliği, ısı kararlılığı, titreşim sönümlenme, kimyasal ve nem direnci ile önemli avantajlara sahiptir. Yapısındaki doymuşluk nedeniyle (%0,5-3 doymamışlık içerir) oksijen, ozon ve ışığa karşı dirençlidir. En büyük kullanım amacı hava geçirgenliğinin çok düşük olmasıdır. Bu nedenle lastiklerde özellikle astar bileşenlerinde kullanılır. Yine lastik endüstrisinde iç lastik ve pişirme torbalarının imalatında bu kauçuk tercih edilir [5, 25, 26].

#### **1.4.2. Dolgu maddeleri**

Araç lastiklerinde kullanılan hammaddeler arasında dolgu maddeleri polimer matrisinin özelliklerini geliştirmede baskın bir rol oynar. Dolgu maddeleri, lastik endüstrisinde kauçuk matrisini takviye edici, maliyet düşürücü ve proses kolaylaştırıcı olarak kullanılır. Dolgu maddeleri genel olarak, takviye edici, yarı takviye edici ve takviye etmeyen olarak gruplara ayrılır. Takviye eden dolgu maddeleri, aşınma, yırtılma, kesik alma ve kopma dayanımlarını artırır. En yaygın kullanılan dolgu maddeleri karbon siyahı/karası ve silikadır [26, 28, 29].

Karbon karaları, hidrojen ve oksijenle birlikte %90-99 elementel ince karbon taneleridir [25]. Kauçuk polimer zincirleri karbon karasına kimyasal olarak bağlanarak katılır ve bu katılma karakteristiği karbon siyahının tane büyüklüğü, yüzey alanı, yapısı ve yüzey aktivitesi gibi özelliklere bağlıdır. Tane büyüklüğü veya yüzey alanı polimer – kauçuk arasındaki etkin temas yüzeyinde etkilidir. Tane büyüklüğü azaldıkça, yüzey alanı artar ve bu durum daha yüksek gerilme mukavemeti, daha düşük histerisis, daha yüksek aşınma direnci, daha yüksek elektriksel iletkenlik ve daha yüksek Mooney viskozitesi ile sonuçlanır. Bununla birlikte, ekstrüzyonda çekme (shrinkage) ve elastisite modülü üzerinde küçük etkisi vardır. Üretim sırasında karbon karası tanecikleri birbirlerine eklenerek zincir şeklinde bağlanır ve üç boyutlu üzüm salkımı şeklinde kümelerden oluşan bir yapı oluştururlar. Yapının takviye ediciliği kümeleşmenin fazlalığına bağlıdır. Yüzey aktivitesi, dolgu-dolgu maddesi ve dolgu-polimer etkileşimi ile ilgili ilişkide baskın faktördür [28, 30]. Yüzey aktivitesindeki artış (fiziksel adsorpsiyon), daha yüksek gerilmede modül ( $\geq$  %300), daha yüksek

aşınma direnci, daha yüksek adsorpsiyon özellikleri, daha yüksek "bound rubber" (bağlı kauçuk) ve daha düşük histerisise neden olur [5].

10-100 nm arası tanecik büyüklüğünde olan dolgu maddelerinin tam olarak güçlendirme etkileri vardır [25]. Karbon karası için yüzey alanları N110'dan ( $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ), N990'a ( $225 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ ) kadar değişir ve en çok takviye edici özelliğine sahip olanı N110'dur, ancak işlenebilirliği daha zordur [25, 30].

Kauçuk hamurlarında yaygın olarak kullanılan bir diğer takviye edici dolgu maddesi ise silikadır. Sodyum silikatın asit ile reaksiyonu ile elde edilir. Lastik endüstrisinde, maksimum aşınma dayanımını sağlamak için kullanılır [26].

Dolgu maddesi olarak kullanılan silika, polar yapısı nedeniyle polar yapıdaki polimeri güçlü bir şekilde takviye edebilme yeteneğine sahipken, NR ve SBR gibi polar olmayan polimerler ile iyi bir etkileşime sahip değildir. Aynı tane yapısındaki karbon karası ile kıyaslandığında, takviye edici özelliği aynı seviyede sağlanamaz. Bu nedenle lastik endüstrisinde kullanılan polar yapıda olmayan kauçuklarla uyumlu olmasını sağlamak amacıyla silan bağlayıcılar kullanılarak bu problem ortadan kaldırılır [5].

Silikalı karışımların en büyük dezavantajları, proses edilmelerinin zor olması ve silikanın kauçuk matris içinde dispersiyon problemleridir. Bu karışımların başarılı bir silanizasyon reaksiyonu gerçekleştirmesi için belirli sıcaklıklarda ve belirli zaman aralığında tutulması gerekir. Bu sıcaklık aşılırsa ön vulkanizasyon işlemi karıştırma sırasında başlar. Ayrıca, silan bağlama ajanlarının fiyatlarının yüksek oluşu nedeniyle karışımların maliyeti artar. Bu nedenlerden dolayı, birçok lastik üreticisi dolgu maddesi olarak karbon karası ile silikayı birebir değil, kısmi olarak değiştirir. Böylece iki dolgu maddesinin de avantajlarından yararlanır [20].

### **1.4.3. İşlenebilirliği kolaylaştırıcılar (proses kolaylaştırıcılar)**

Peptizer, mastikasyon sırasında polimer zincirlerini parçalayıp, viskozitenin düşmesini sağlamak amacıyla kullanılır. Bu sayede karışımın işlenebilirliği kolaylaşır ve homojenlikte iyileşme sağlanır. Ayrıca karıştırma sırasında daha düşük enerji tüketimi sağlanır. Vulkanizasyon sonrası özellikler üzerinde pek bir etkisi yoktur. Ancak aşırı kullanımında ürünün servis ömrü boyunca zincir parçalanması devam edeceği için

olumsuz bir etki yaratabilir. Bu nedenle, her peptizer optimum bir yükleme oranına sahiptir. Pentaklorotiyofenol, fenil hidrazin, bazı difenil sülfidler ve ksilil merkaptan bazı peptizer örnekleridir. Peptizer kullanımı, en çok NR, IR ve SBR üzerinde etkilidir.

Plastikleştiriciler hem işlenebilirlik hem de fiziksel özellikleri iyileştirmede kullanılırlar. Camsı geçiş sıcaklığını düşürür ve kauçuğun dolgu maddesiyle karışmasını kolaylaştırır.  $T_g$ 'nin düşmesi sonucu soğuk elastikiyet iyileşir. Plastikleştiricilerin varlığında genellikle elastisite modülü ve çekme dayanımı azalırken, daha yüksek kopmada uzama elde edilir. Ayrıca, dolgu maddesinin kauçuk matrisi ile katılımı (incorporation) ve dağılımını (dispersion) kolaylaştırarak, daha düşük sıcaklıklarda daha iyi akış özellikleri sağlarlar. Bazı özel plastikleştiriciler ile alev geciktirme, antistatik özellikler, kat yapışkanlığı veya süreklilik (istikrarlılık) iyileştirmesi sağlanır.

Plastikleştiriciler polar sıvılardır. Bu nedenle kauçuk içinde homojen karışım, plastikleştiricinin optimum etkin olması için kauçuk ile uyumluluğu büyük önem taşır. Aksi durumda plastikleştirici yüzeye sızar, çiçeklenir (blooming) veya proses sırasında uçar [5, 24].

#### **1.4.4. Yumuşatıcılar (proses yağları)**

Yumuşatıcılar karışımlarda karbon karası ve kauçuğun daha kolay ve homojen karışmasını sağlayan, işlem kolaylaştırıcı olarak görev yaparlar. Karışımın viskozitesini düşürdüğü için kolay karıştırma ve enerji tasarrufu sağlar. Yüksek dozaj yüklemeleriyle birlikte yüksek karbon karası besleme özelliğini kazandırır ve yüksek oranda kullanılmasıyla maliyet kazancı sağlar. Proses edilebilirlik ve yapışkanlık artışı sağlar. Ayrıca kauçuk ve dolgu maddelerini ıslattığı ve sürtünmeleri azalttığı için düşük karıştırma ısı ile önceden vulkanize olma riskini azaltır. Karışımın fiziksel özelliklerine etkisi olur.

Proses yağları doğal (hayvansal ve bitkisel), mineral (naftanik, parafinik ve aromatik) ve sentetik yağlar olarak üç gruba ayrılır. Doğal yağlar gelişen teknoloji, petrol kökenli mineral yağların kullanımıyla ve diğer yağ türlerine göre pahalılıklarından dolayı pek tercih edilmemektedir. Sentetik yağlar ise petrol kökenli olmayan kimyasalların senteziyle elde edilir. Yine aynı şekilde sentetik yağlar da mineral yağlara oranla daha



pahalı olduğu için pek tercih edilmezler. Mineral yağlardan daha düşük, daha yüksek sıcaklıklara ve basınca dayanıklıdırlar. Mineral yağlar ise ham petrolün işlenmesi sonucu elde edilir ve parafinik, naftenik ve aromatik olarak üç gruba ayrılır. Mineral yağlar, düşük polar veya polar olmayan dien kauçuklarla yüksek bir uyum sergilerler. Mineral yağlar, fiyat uygunluğu ve kolaylıkla kauçuk yapısına katılabilme özelliği ile en çok tercih edilen yağlardır. Parafinik yağlar uzun ve düz karbon zincirlerinden oluşurken, naftenik yağlarda karbon atomları halkalı şekilde bağlanmış ve aromatik yağlar ise bir benzen halkasından oluşur. Naftenik ve aromatik yağların ikisinde de halkalara bağlı fonksiyonel gruplar bulunur. Parafinik ve naftenik yağları benzer özellikler gösterirler ve açık renkli oldukları için açık renkli ürünlerde tercih edilirler. Aromatik yağlar ise koyu renkli olduğu için renk bozmaya neden olur. Diğer türlere göre daha ucuzdur ve kauçuklarla kullanımı daha uygundur. Yüksek dozajlarda kullanımı karışım fiziksel özelliklerinde kötüye gidiş yaratır [5, 31].

#### **1.4.5. Bozulmayı önleyiciler (koruyucu maddeler)**

Dien hidrokarbon kauçuklarının doymamış yapısı, onları hem oksijen hem de ozon tarafından saldırıya açık hale getirir. Yapılarına bakılmaksızın tüm kauçukların oksidatif bozulması kaçınılmazdır çünkü gelen doğal ışığın enerjisi, tipik bir karbon-karbon veya karbon-hidrojen bağının yaklaşık üç katıdır [25].

Oksidasyon etkisiyle polimer zincirlerinde parçalanma meydana gelerek yumuşar veya çapraz bağlanma yaptığı durumda sertleşir. Gerilme altında elastomerin ozon hassasiyeti yüksektir ve gerilme yönüne dik yönde ozon çatlakları kendini gösterir. Nem ve sıcaklık etkisi ile bu çatlakların oluşumu hızlanır [23]. Oksidatif dejenerasyonun ve ozon saldırısının etkileri kimyasalların kullanımıyla geciktirilebilir ancak ortadan kaldırılamaz. Ayrıca, uzun servis ömürlerinde, ortam sıcaklığında oksijen ile reaksiyondan ötürü antioksidan konsantrasyonu zamanla azalır [25].

Kimyasal bozulmayı önleyiciler, bozucu ile reaksiyona girerek veya bozucu kimyasalın reaksiyonuna müdahale ederek, kauçuğun bozunmasına neden olacak reaksiyonu önlerler. En yaygın türler aromatik aminler, fenolikler ve fosfitlerdir. İlk tip renk bozarken, diğer ikisi için leke verme özelliği yoktur. Fiziksel koruyucular kauçuk yüzeyine göç ederek yaşlandırıcı etkene karşı bir bariyer oluşturur. Koruyuculuğun süresi yüzeye göç etme hızına ve elastomer ile uyumuna bağlıdır [32]. Mikrokristalin

vaksların kauçuk yüzeyine göçme etme hızı parafin vakslara göre yavaş olmakla birlikte yüksek servis sıcaklığında en iyi performansı sağlar. Parafin vakslar ise düşük servis sıcaklığında daha iyi koruyuculuğa sahiptir [5].

#### **1.4.6. Katkı maddeleri (geciktirici/reçine)**

Geciktiriciler, proses esnasında ve depolama esnasında hızlandırıcıların (akseleratörlerin) etkisini azaltır. Bu özelliğinden dolayı proseste yanmayı (scorch) ve depolama sırasında ön vulkanizasyonu önlemek için kullanılır. Yüksek sıcaklıkta normal vulkanizasyon sırasında hızlandırıcıya müdahale etmemelidirler.

Günümüzde, kauçuk endüstrisinde en fazla kullanılan geciktirici N-(sikloheksiltiyo) ftalimid (CTP)'dir. CTP çapraz bağlanma hızı üzerinde çok küçük bir etki bırakarak ön pişmeyi bağımsız olarak kontrol eder. Geçmişte, CTP geliştirilmeden önce, daha az aktif olan ve toksikolojik kaygılar nedeniyle artık kullanılmayan N-nitrosodifenilamin ve bazı asidik geciktiriciler kullanılmıştır. Asidik geciktiriciler olarak salisilik asit, asetilsalisilik asit, ftalik anhidrit ve benzoik asit kullanılmıştır. Bu geciktiricilerin, ön pişme direncini geliştirirken, çapraz bağ oluşumunu azalttığı rapor edilmiştir [5, 15].

Doğal kauçuk, doğal bir yapışkanlığa sahiptir. Mastikasyona uğramış kauçuğun iki temiz yüzeyi temas ettirildiğinde, iki yüzey birbirine güçlü bir şekilde bağlanır. Bu durum, moleküler zincir uçlarının iç içe geçmesinin ardından kristalleşmenin bir sonucudur. SBR gibi amorf kauçuklar ise bu tür bir yapışkanlık göstermezler. Yapışkanlık özelliği kazandırmak için reçine eklenir [5]. Reçineler, işleme kolaylığı, yapışma özelliklerinin artması veya kürleşme gibi farklı amaçlarda kullanılırlar. Reçineler hidrokarbonlar, petrol reçineleri ve fenolik reçineler olarak sınıflandırılmıştır.

Hidrokarbon reçineleri, yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip olma eğilimindedir, böylece proses sıcaklıklarında erir ve karışım viskozitesinde iyileşmeye izin verirler. Bununla birlikte, oda sıcaklığında sertleşir ve böylece karışımın sertliğini ve modülü korurlar. Hidrokarbon reçineleri arasında, aromatik reçineler takviye edici maddeler olarak görev yaparken, alifatik reçineler yapışkanlığı geliştirir ve ara (intermediate) reçineler her iki özelliği de sağlar. Kumaron-inden reçine sistemleri bu tür sistemlere

örnektir. Bu reçineler, oda sıcaklığında sertleşmenin bir sonucu olarak geliştirilmiş çekme mukavemeti, dolgu maddelerinin daha iyi dağılmasının ve dolgu yüzeyinin ıslanmasının bir sonucu olarak artan yorulma direnci, çatlak ucundaki gerilimi dağıtarak karışım viskozitesindeki azalmanın sonucu olarak kesik büyümesinin geciktirilmesini sağlarlar. Petrol reçineleri ise petrol rafinesinde bir yan ürün olarak elde edilir. Alifatik reçineler, yapışkanlığı geliştirirken, aromatik reçineler, daha çok takviye edici özelliktedir. Fenolik reçineler, reaktif ve reaktif olmayan olmak üzere iki tiptedir. Reaktif olmayan reçineler yapışkanlığı geliştirirken, reaktif reçineler, metilen donörlerinin varlığında, reaktif reçinenin bir takviye edici ve yapışma arttırıcı olmasını sağlayan çapraz bağ ağları oluştururlar [15].

#### **1.4.7. Vulkanizasyon kimyasalları**

Vulkanizasyon (çapraz bağlanma, pişirme, kürlenme) yüksek sıcaklık ve basınç altında polimer zincirlerinin kimyasal olarak bağlanarak, polimer zincirlerinin üç boyutlu bir ağ yapısı kazanmasını sağlayan çapraz bağlanmadır [32, 33]. Vulkanizasyon reaksiyonu plastik ve kalıplanabilir bir malzemenin esnek ve elastik bir malzemeye dönüşmesini sağlar. Vulkanizasyon; çekme dayanımı, modül (stiffness), sertlik (hardness), aşınma dayanımı ve geri dönme (rebound) gibi özellikleri artırırken, uzama, histerisis (ısı oluşumu), kalıcı deformasyon (compression set) ve çözünürlüğü azaltır.

Kauçuk özelliklerindeki vulkanizasyon kaynaklı değişiklikler çapraz bağların sayısı ve uzunlukları ile orantılıdır. Aşırı çapraz bağlanma ile elastomer sert, kırılğan bir katıya dönüşebilir. Daha uzun (polisülfidik) çapraz bağlar ile daha iyi çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve yorulma özellikleri sağlanır. Daha kısa çapraz bağlar ile daha iyi oksidatif ve ısıl kararlılık ve daha düşük kalıcı deformasyon (compression set) sağlanır [26].

Vulkanizasyon öncesi, düşük kopma mukavemetine, sınırlı elastikiyete, yüksek akışkanlığa, plastik, yapışkan ve çözünür özelliklere sahip olan kauçuklar, pişirme (vulkanize olmuş) işlemi sonrasında ise yüksek kopma mukavemeti ve elastikiyet, düşük akışkanlık, yapışkan olmayan ve çözücülerden etkilenmeyen bir özellik kazanır. Kükürt, metal oksit, peroksit ve reçine vulkanizasyon yöntemleri olmakla beraber en

yaygın kullanılan vulkanizasyon yöntemi kükürt vulkanizasyonudur. Vulkanizasyon sistemleri kükürt, hızlandırıcı (akseleratör) ve uyarıcıdan (aktivatör) oluşur [32, 33].

#### **1.4.7.1. Uyarıcılar (aktivatörler)**

Kükürtün doymamış polimerle vulkanizasyon reaksiyonuna girme hızı, metal oksit ve yağ asidi gibi aktivatörler ile hızlandırılabilir. En yaygın kullanılan bileşim, çinko oksit ve stearik asittir. Metal varlığında kükürtün çift bağda bir katyon olarak reaksiyona girdiğine inanılır. Bunun sonucu, serbest radikaller oluşturabilen yüklü veya yüklenmemiş polisülfidler oluşur. Metal ile aktive edilmiş vulkanizasyon, sadece kükürt kullanılan vulkanizasyona göre daha hızlıdır ancak yeterli değildir. Stearik asidin ise vulkanizasyonu etkinleştirmedeki rolü, elastomerdeki çözünürlüğünün, moleküler ağırlığının ve erime noktasının bir fonksiyonudur. Metal oksit ve yağ asidi bileşimi kükürdü değil, vulkanizasyonda hızlandırıcı olarak kullanılan organik bileşikler aktive eder [15, 26].

#### **1.4.7.2. Pişiriciler (vulkanizasyon ajanı)**

En yaygın olarak kullanılan vulkanizasyon ajanı kükürttür. Kükürtün kauçuk ile etkin çapraz bağlanabilmesi için elastomerin allilik hidrojen içeren çift bağ içermesi gerekmektedir (NR, SBR, BR ve IR gibi kauçuklar gibi) [32].

Tek başına kükürt ile vulkanizasyonun öncelikle termal olarak başlatılan serbest radikal reaksiyonu ile başladığına inanılmaktadır. Kükürt doymamış bölgenin alliliği ile polisüflitleri oluşturmak için yavaş yavaş reaksiyona girmektedir. Bunlar daha sonra tiyil (R-S.) ve polisülfenil (R-SO.) serbest radikallerine ısı ile indüklenen homolitik bölünmeye tabi tutulur, bunlar da birbirine komşu polimer zincirleriyle reaksiyona girerek monosülfid ve çoğunlukla polisülfid bağlarını oluşturur.

Vulkanizasyonda iki tip kükürt kullanılır. Bunlar çözünür (S<sub>8</sub> halkalı rombik kristali) ve çözünmez (amorft, polimerik kükürt) kükürttür. Sekiz kükürt atomlu bir halka olan rombik kükürt kauçukta çözünür ve normalde vulkanizasyon için kullanılan formdur. Çözünmez kükürt ise kauçukta ve çoğu çözücüde çözünmeyen, yarı kararlı bir polimerdir [26]. Çözünür kükürt, karışımlarda yüzeyde beyazlamaya (çiçeklenme, blooming) neden olmaktadır. Bu durumun nedeni, yüksek karıştırma sıcaklıklarında

S<sub>8</sub> çözünürlüğü yüksektir, ortam şartlarında depolandığında ise soğuma ile çözünürlüğü düşer. Bu nedenle, çözünürlük limitine ulaşan kükürtün fazlası yüzeye göç ederek yüzey özelliklerinde görsel ve fiziksel dezavantajlar yaratır. Karışımın yapışkanlığını düşürdüğü için lastik imal proseslerinde katların yapışmasında problem yaratır. Ayrıca kükürtün homojen dağılmaması sonucu ön vulkanizasyon riski ortaya çıkmaktadır. Bu riskleri engellemek amaçlı çözünmez kükürt kullanılmaktadır. Bu formdaki kükürt depolama sırasında çözünmediği için 'çiçeklenme' riski ve yarattığı dezavantajlar görülmemektedir. Ancak 120°C'nin üzerinde çözünmez kükürt, çözünür kükürte dönüşür. Bu nedenle çözünmez kükürtün çiçeklenme direncinden yararlanabilmek amacıyla, karıştırma sıcaklıkları kesinlikle 120°C altında tutulmalıdır [32, 33]. Ayrıca, çözünmeyen kükürte yanlış bir şekilde muamele edilirse, üzerinde yüksek derecede statik elektrik biriktirir. Bu nedenle silolardan veya tanklardan boşaltılırken patlama riski oldukça yüksektir [25].

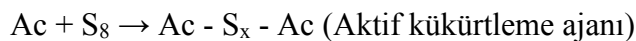
#### **1.4.7.3. Hızlandırıcılar (akseleratörler)**

Kükürt ile tek başına çapraz bağlanma yetersizdir ve pişme süresi saatler sürer. Bu nedenle vulkanizasyon hızı ve verimliliğinin artması için hızlandırıcılar (akseleratörler) ilave edilir. Böylece çapraz bağlanma hızlanmakta ve pişirme süre maliyetleri azalmaktadır [32, 33].

Farklı çeşitlilikte hızlandırıcılar vardır ve reaksiyon hızına yavaş, orta hızlı veya çok hızlı olarak etkileri olur. Çok hızlı hızlandırıcı tipleri, ditiyokarbamatları, ksantatları, tiuramları, tiyöureleri ve tiyofosfatları içerir. Orta hızlı hızlandırıcılar tiyazoller ve sülfenamidlerdir. Yavaş hızlandırıcılar ise aldehit amin ve guaidinlerdir [23, 34]. Farklı hızlandırıcılar bir arada kullanılarak vulkanizasyon özellikleri geliştirilebilir. Hızlandırıcının etkisiyle kükürt oranını düşük tutarak sağlanan vulkanizasyonlarda, yaşlanma, dinamik özellikler ve ısı dayanımında iyileştirmeler sağlanır [33].

Kükürt, hızlandırıcı ve aktivatör içeren bir vulkanizasyon reaksiyonu aşağıdaki basamaklarda gösterildiği şekilde ilerler [5]:

1. Hızlandırıcı (Ac) ve aktivatör aktif kükürtleme ajanını oluşturmak için kükürt ile etkileşime girer.



2. Kauçuk zincirler, hızlandırıcı gruplar tarafından sonlandırılan polisülfidik asılı gruplar oluşturmak için kükürtleme ajanı ile etkileşime girer.  

$$\text{Ac} - \text{S}_x - \text{Ac} + \text{RH} (\text{kauçuk zinciri}) \rightarrow \text{AcH} + \text{R} - \text{S}_x - \text{Ac} (\text{Sarkaç kükürtleme ajanı})$$
3. Polisülfidik çapraz bağlar oluşur.  

$$\text{R} - \text{S}_x - \text{Ac} + \text{RH} \rightarrow \text{AcH} + \text{R} - \text{S}_x - \text{R} (\text{Çapraz bağlar})$$
4. Yan reaksiyonlar, termal bozunma ve olgunlaşma aşağıdaki reaksiyonlara yol açar:  

$$\text{R} - \text{S}_x - \text{Ac} \rightarrow \text{Siklik sülfidler} + \text{Dienler} + \text{ZnS} (\text{Bozunma})$$

$$\text{R} - \text{S}_x - \text{Ac} \rightarrow \text{S}_{x-1} + \text{R} - \text{S} - \text{Ac} (\text{Kükürt ayrılması})$$

$$\text{R} - \text{S}_y - \text{R} \rightarrow \text{S}_{y-1} + \text{R} - \text{S} - \text{R} (\text{Monosülfidik çapraz bağlar})$$

$$\text{R} - \text{S}_{x+y} - \text{R} + \text{Ac} - \text{S}_2 - \text{Ac} \rightarrow \text{Ac} - \text{S}_{y+2} - \text{Ac} + \text{R} - \text{S}_x - \text{R} (\text{Kükürt değişimi})$$

#### 1.4.8. Kordlar

Lastik, ana bileşeni bulunduğu noktalardaki performans özelliklerini karşılayabilecek kauçuk karışımları olan, gövde bölümünde destek malzemelerinin belirlenmiş pozisyonlarda yer aldığı kompozit bir yapıdır. Lastik üretiminde kullanılan başlıca destek malzemeleri, tekstil kordlar, çelik kordlar ve çelik tellerdir. Tekstil kordlardan yapılan kord bezleri, havalı lastiklerde destek amacıyla kullanılan temel tekstil malzemeleridir. Temel görevi kauçuğu mekanik olarak takviye ederken, lastiğe her koşulda boyutsal kararlılık kazandırmaktır. Tekstil kord olarak genellikle, poliamid grubundan olan Nylon 6 ve Nylon 6,6, bir poliester olan poli(etilen tereftalat), Rayon ve Aramid kullanılmaktadır. Bu malzemeler, lastiğin pişirme prosesi sırasında uygulanan sıcaklığa dayanıklıdır ve bozunmadan kalırlar. Fiyat ve performans olarak bu lifler çeşitlilik gösterir. Tablo 1.4'te farklı lastik tipleri için lastiğin farklı bölgelerinde kullanılan elyaf çeşitleri belirtilmiştir [35, 36].

Bir mühendislik termoplastiği olan Nylon en sık kullanılan polimer türlerindedir. Lastiklerde takviye edici eleman olarak Nylon 6,6 ve Nylon 6 kord bezleri sıklıkla kullanılmaktadır. Nylon 6,6 heksametilendiamin ve adipik asit monomerlerinden polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenir (Şekil 1.7). Nylon 6 ise kaprolaktamin halka açılma polimerizasyonu ile sentezlenir ve tek bir monomerdan elde edilir (Şekil 1.8).

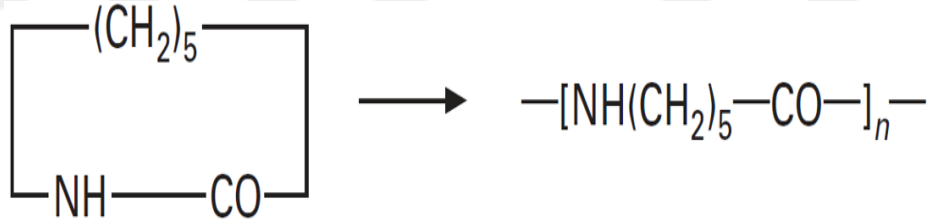
Tablo 1.4. Lastiklerde kullanılan elyaf çeşitleri [36]

Lastik Tipi → Lastik Bileşeni ↓	Standart	Yüksek Performans	Çok Yüksek Performans (>300 km/h)	Yarış Araba Lastikleri	Run Flat (Patlasa da giden lastikler)	Çok hafif
Karkas	PET Rayon	PET Rayon	Rayon Aramid PEN	Rayon Aramid	Rayon Rayon&Çelik PET	Rayon Aramid
Kuşak	Çelik	Çelik Aramid	Çelik PEN	Aramid	Çelik	Aramid
Kat (cap-ply)	-	Poliamid Aramid	Poliamid Aramid	Poliamid Aramid	Poliamid Aramid	Poliamid Aramid
Chafer (Topuk bezi)	-	Poliamid Aramid	Poliamid Aramid	Aramid	Poliamid	Aramid
Topuk	Çelik	Çelik	Çelik	Çelik Aramid	Çelik	Çelik Aramid

Nylon kristal bölgeleri sayesinde yüksek mukavemet ve yüksek yorulma dayanımı sağlar. Neme karşı hassastır ve çekme (shrinkage) gösterir [36-38].

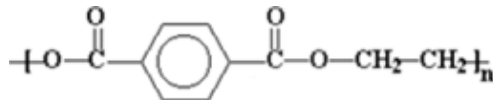


Şekil 1.7. Nylon 6,6'nın kimyasal yapısı [38]



Şekil 1.8. Nylon 6 sentezi ve kimyasal yapısı [38]

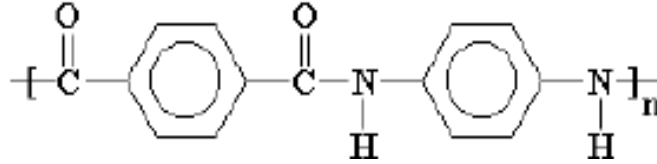
Poliesterlerin de lastikte kullanımı Nylonlar gibi yaygındır. Araç lastiklerinde Nylon gibi kord bezi olarak kullanılan ve bir poliester olan poli(etilen tereftalat) (PET), etilen glikol ve tereftalik asidin polikondenzasyon polimerizasyonundan elde edilmektedir (Şekil 1.9). Poliesterler yüksek mukavemete sahipken, neme karşı hassastır [35, 37].



Şekil 1.9. PET'in kimyasal yapısı [35]

Aramid elyaf veya bir diğer ismiyle ticari olarak en yaygın kullanılan aramid türü olan Kevlar, lastiklerde kullanılan bir diğer elyaf türüdür. Nylon 6,6 gibi amid bağı

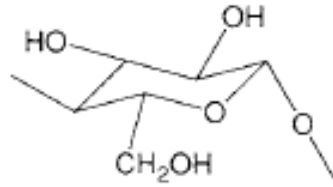
(-CO-NH) içeren Aramid elyafta amid bağları iki aromatik halkaya direk olarak bağlanmış durumdadırlar. Şekil 1.10'da Aramid elyaftın kimyasal yapısı gösterilmektedir. Kevlar'ın bir diğer adı ise poli(p-fenilen tereftalamit) olup 1,4 fenilendiamin (p-fenilendiamin) ve tereftaolil klorürün polikondenzasyon reaksiyonu ile üretilir [38, 39].



Şekil 1.10. Kevlar kimyasal yapısı [35]

Aramid elyafların gerilme mukavemetleri ve modülleri çok yüksekken, kopma anında çok düşük uzama gösterirler [1]. Ayrıca, mükemmel ısı dirence, düşük tutuşabilirliğe ve organik çözücülere karşı yüksek dirence sahiptirler. Bozunma sıcaklıkları 500°C'de başlamaktadır. Bununla birlikte, UV ışına, asitlere ve birtakım tuzlara karşı hassastırlar [38-40].

Rayon elyaflar ilk sentetik elyaftır ve lastik endüstrisinin ilk zamanlarında çok kullanılmıştır. Selülozdan elde edilir ve rejenere selüloz (Şekil 1.11) olarak da bilinir [1, 38].



Şekil 1.11. Rayon kimyasal yapısı [15]

Rayon elyaflar, neme karşı çok hassastır. Nem çekmesi ile birlikte mukavemetinde kayıplar meydana gelir. Isıtıldığında çekme eğilimindedir. Isınma esnasında çektiği nemi bırakarak lastikte kabarcık oluşturur. Bu nedenle çok iyi muhafaza edilmesi gerekmektedir [1, 35].

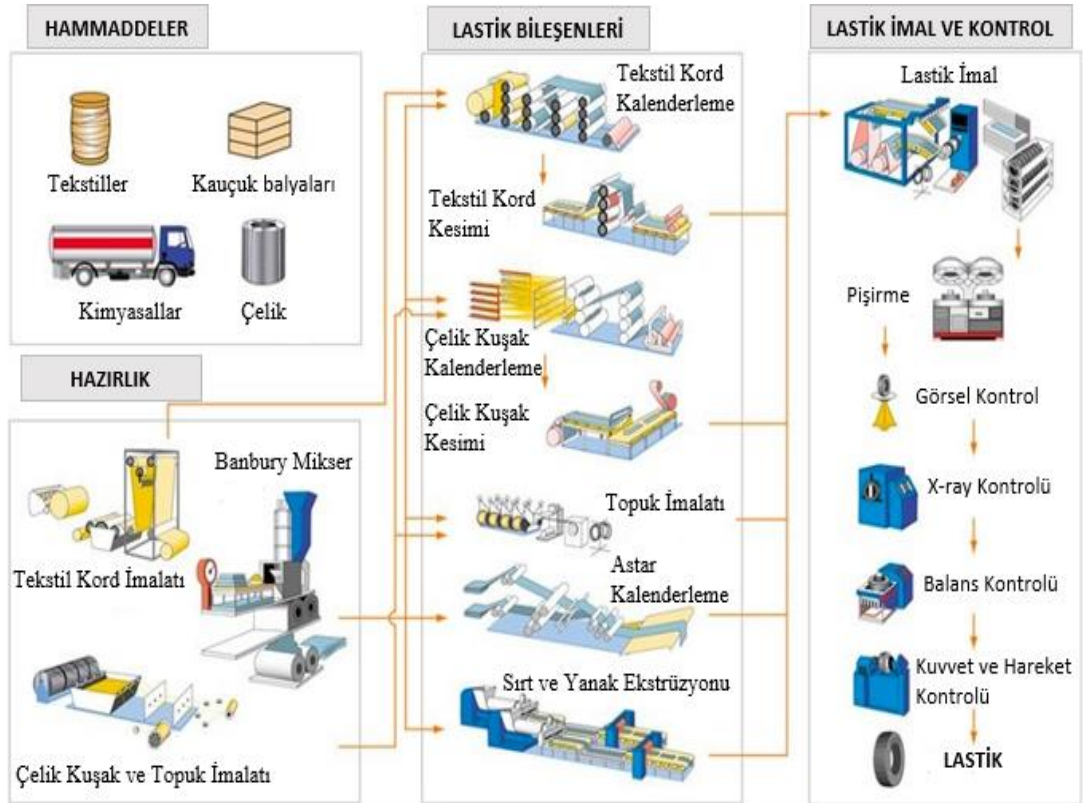
Çelik kordlar, lastikte gelişmiş mukavemet, stabilite, dayanıklılık ve sertlik sağlar. İki veya daha fazla telin birbirine sarılması ile elde edilir. Üretimi sırasında pirinç ile kaplanır. Bu sayede bitişik olduğu kauçuk ile adhezyon yani yapışma özelliği kazanır.



Kauçuk – kord arasında bakır sülfür ( $CuS$ ) oluşumu ile bu mekanizma sağlanır. Lastikteki uzun süre bu adhezyonun sürdürülebilmesi gerekmektedir. Ancak  $Zn^{2+}$  iyonları, bu yapışmanın yapısını bozar. Bu etki karışımlara kobalt veya nikel iyonları eklenerek düşürülür [41, 42].

### 1.5. Lastik Üretimi

Lastik üretim aşamaları Şekil 1.12’de gösterildiği gibi aşağıdaki adımlardan oluşur;



Şekil 1.12. Lastik üretim aşamaları [43]

1. Kauçuk, dolgu maddesi ve kimyasalların kauçuk hamuru eldesi için karıştırılması,
2. Tekstil ve çelik kordların kalenderleme operasyonu ile kauçuk hamuru ile kaplanması,
3. Sırt, yanak ve diğer lastik bileşenlerinin ekstruderde profillendirilmesi,
4. Kalender ve ekstruderde hazırlanan bileşenlerin lastik imalde birleştirilmesiyle ham lastik eldesi,
5. Ham lastiğin pişirilmesi ve pişmiş lastik eldesi,
6. Bitirme ve son kontrol adımları ile sonlanır [25, 26].

### 1.5.1. Karışım harmanlama

Lastik veya lastik bileşeninin hedeflenen malzeme özelliklerine bağlı olarak karıştırma prosesi ve ilave edilen hammaddeler çeşitlilik gösterir [21]. Karışım harmanlamanın ilk adımı mastikasyondur. Mastikasyon işlemi ile yüksek molekül ağırlığına sahip doğal kauçuğun polimer zincirleri kırılıp, molekül ağırlığı düşürülerek daha kolay işlenir bir hale getirilir. Ayrıca, doğal kauçuk doğası gereği viskozitesi açısından her türde farklılık gösterir. Viskoziteyi ve fiziksel özellikleri kontrol altında tutmak için farklı kauçuk türleri karıştırılarak harmanlanır. Bu proses genelde plastikleştiricilerin dahil edilmesiyle kolaylaştırılır. Sentetik kauçuklar özellikleri bakımından daha istikrarlı olarak üretilirler ve bu nedenle mastikasyon gereksinimi doğal kauçuklara göre azdır. Mastikasyon işlemi 180°C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Karıştırma işlemi eski dönemlerde açık milli mikserlerde yapılırken, günümüzde kapalı karıştırıcılarda yapılmaktadır. Açık milli karıştırıcılar farklı hızlarda birbirlerine doğru dönen ve sıcaklık kontrolü için ceketlendirilmiş iki milden oluşur. Bu proses yüksek kesme kuvveti sağlar. Ancak açık milli karıştırıcılar uzun süre alır, harman ağırlıkları daha düşüktür ve bu yüzden kapalı mikserlere göre verimlilikleri daha düşüktür.

Kapalı mikserlerden en yaygın kullanılanı Banbury (dahili karıştırıcı) mikserlerdir. Kapalı bir metal içinde yer alan malzeme beslenmesi için boşluk içeren bir yapıdır. İçinde birbirine doğru dönen iki rotor sayesinde karıştırma gerçekleşir. Rotor şekli, boyutu ve hızı, kesme kuvvetini ve karıştırma süresini belirler. Büyük bir Banbury, 500 kg karışımı dakikalar içinde üretebilir [26, 44].

Mastikasyon sonrası adım, ana karışım (masterbatch) hazırlama işlemidir. Vulkanizasyon kimyasalları dışında diğer hammaddelerin kauçuğa ilave edildiği aşamadır. Erken pişmenin görülme riskine karşı vulkanizasyon kimyasalları ilave edilmez ve ana karışım yoğun bir şekilde karıştırılır. Esas amaç dolgu maddesi ve kimyasalların kauçuk içinde homojen dağılması ve yüksek polimer-dolgu maddesi etkileşimi sağlanarak son ürün performansının sağlanması ve bir sonraki işlem için viskozitenin ayarlanmasıdır. Eğer ana karışım viskozitesi hala son karışım (finalbatch) için yeterli değilse veya ana karışım içindeki malzemelerin dağılımı iyi gerçekleşmemişse, ana karışım herhangi bir madde ilavesi olmadan bir daha

mikserlerde karıştırılarak (remill), viskozitenin düşmesi sağlanır. Özellikle yüksek dolgu maddeli ve düşük yağ içeren karışımlar için bu adım (remill) gereklidir. Son karışım da ise ana karışıma veya millenmiş ana karışıma vulkanizasyon malzemeleri ilave edilir. Erken vulkanizasyona (scorch) neden olmamak için karıştırma hızı ve süresi ayarlanarak vulkanizasyon bileşenlerinin hamur içinde homojen karışması sağlanır.

Tüm bu adımlar yaygın olarak Banbury tip mikserlerde gerçekleştirilir. Ancak sürekli karıştırıcılarda tek tip ürün yaratma potansiyeli anlamında popülerlik kazanmaya başlamıştır. Ancak sürekli tartım işlemi gerektireceği için işletme yapısının ve malzeme besleme formlarının bu tip mikserlere uygun ayarlanması kritiktir. Son karışım mikserden çıktıktan sonra su veya hava ile soğutularak yaprak halinde bir sonraki işlem için stoklanır [21, 26]. Karıştırma verimi ve ürün kalitesi; kauçuğun akış özelliklerine, mikserin geometrisine, sıcaklık, karıştırma süresi ve rotor hızı gibi operasyon şartlarına bağlıdır [44].

### **1.5.2. Kalenderleme**

Kalenderleme işlemi tekstil veya çelik kordun mikserden gelen son karışım ile kaplandığı ve uygun boy ve kalınlıklara getirildiği prosestir. Miller arası boşluk, mil hızları ve mil sıcakları ayarlanabilen en az üç adet mil içeren makinelerdir. Birbirlerine zıt yönde dönen millerden çelik veya tekstil kord geçirilir, üst ve alt milden de karışım geçirilerek karışım tarafından takviye malzemesinin tamamen kaplanması sağlanır. Kaplanmış ürün lastik imalde kullanılacak uzunluk ve açılarda kesilir [21, 25, 26].

Kalenderleme işlemi için karışım gereksinimleri, minimum çeken (shrinkage), komponent komponent arası optimum yapışmaya sahip ve yüksek proses sıcaklıkları için yeterli yanma direncine sahip karışımlardır [15].

### **1.5.3. Ekstrüder prosesi**

Birçok lastik bileşeni ekstrüder makinelerinde profillendirilir. Mikserden çıkan (sırt, yanak vb.) karışımlar ekstrüdere gönderilerek lastik imal aşamasında talep edilen formlara getirilirler. Lastik üretiminde kullanılan ekstrüderler iki kategoriye ayrılır; sıcak besleme ve soğuk besleme sistemleri. Soğuk besleme sistemlerinde karışım

doğrudan ekstrüdere beslenir. Sıcak besleme sistemlerinde ise karışım ekstrüder öncesinde yer alan sıcak millere ve buradan da ekstrüdere beslenir. Karışım ekstrüder kafasından beslendikten sonra özel tasarlanmış vidaların itici gücüyle önce yabancı malzeme ayıklama için eleğe sonra da kalıplara (die) doğru ittirilir. Kalıptan geçen karışım ile istenilen profile sahip bileşen elde edilir [24, 26, 45].

Ekstrüder vidası; besleme bölgesi, basınçlandırma bölgesi ve şekillendirme bölgesi olarak üç ana bölgeden oluşur. Ekstrüderin besleme kafasının altında bulunan besleme bölgesinde, karışım akışını optimize etmek için vidalı kanatlar oldukça aralıklı tasarlanmıştır. Karışım basınçlandırma bölgesinde ısıtılarak geçirilir, daha sonra, viskoziteyi azaltmak için karışımın daha da ısıtıldığı bir şekillendirme bölgesine ve profil oluşumu için kalıba girer. Sıcak besleme sistemlerinde hâlihazırda karışım sıcak ve viskozitesi düşük olduğundan basınçlandırma ve şekillendirme bölgeleri kısayken, soğuk besleme sistemlerinde viskoziteyi düşürmek için basınçlandırma ve şekillendirme bölgeleri daha uzundur [15, 25, 45].

#### **1.5.4. Lastik imal**

Ekstrüder ve kalenderleme adımlarından gelen tüm lastik bileşenlerinin bir tambur üzerinde birleştirildiği ve ham lastiğin oluşturulduğu prosestir. İlk aşamada tambur üzerine astar sarılır. Sonrasında topuklar konumlandırılır ve kat bunların üzerine sarılır. Yanaklar da çekildikten sonra kuşak ve sırt paketi çekilip basınçlı hava yardımıyla birleştirilirler. Böylece ham lastik pişirme prosesine gönderilmek üzere hazırlanmış olur [21, 25, 46].

#### **1.5.5. Pişirme**

Vulkanizasyonun gerçekleştiği prosestir. Ham lastik pişirme kalıplarına yerleştirilir. Kalıp 170°C üzerinde bir sıcaklığa ısıtılır ve pişirme torbası ham lastiğin içinde şişerek, ham lastiği 22 bar basınçla kalıba doğru bastırır. Kalıba doğru sağlanan akış ile istenilen desende sırt ve istenilen kalınlıkta yanak elde edilir. Vulkanizasyon sonrası tüm lastik bileşenleri ayrılmaz şekilde birbirine bağlanır. Böylece pişmiş lastik elde edilir [21, 26, 33].

### **1.5.6. Bitirme ve son kontrol**

Üretim sürecinin son kısmı olarak bitirme ve kontrol işlemleri yapılır. Öncelikle pişirme işlemi sonrası lastikte kalıp kaynaklı trimler (sakalcık) varsa bunlar temizlenir. Son kontrol amaçlı her bir lastik operatörler tarafından görsel olarak muayene edilir. Daha sonra makinalar aracılığıyla çap, genişlik ölçümü, balans ayarı, dayanıklılık testine tabi tutulurlar. Kat ve kuşakların tasarıma uygun yerleştiğini teyit etmek için ise X-ray kontrolleri yapılır. Tüm kontroller tamamlandıktan sonra lastikler nakliye için hazır olur [15, 21].

### **1.6. Kauçuk - Tekstil Kord Yapışması**

Lastikte tekstil elyafların kauçuk hamuru ile birbirine çok iyi bağlanması sürüş güvenliği açısından çok kritiktir. Kaplanmamış elyaf ile kauçuk arasında polarite farkı kaynaklı daima zayıf arayüzey etkileşimi bulunur [36]. Elyafalara kauçuk ile buluşmadan önce, resorsinol formaldehit lateks (RFL) daldırma işlemi uygulanarak, kaplanarak, kauçuk ile arayüzey etkileşiminin artması sağlanır. 1938'den beri RFL yöntemi en etkili ve en sık uygulanan yöntemdir [47].

RFL daldırma sıvısı iki aşamada hazırlanır. Öncelikle resorsinol ve formaldehit çözeltisinin oda sıcaklığında bir süre bekletilmesiyle başlar. Sodyum hidroksit eklenilerek karışım temel haline gelir. İkinci adım ise lateks ve su içeren karışım, hazırlanmış rezin çözeltisine eklenir. Elyaflar hazırlanan RFL'ye daldırıldıktan sonra fırınlanıp, kurutulur. Formaldehit/resorsinol oranı, reçine / lateks oranı, çözeltinin pH'ı ve vulkanizasyon sıcaklığı, RFL işleminin üzerinde etkili olan değişkenlerdir ve istenilen RFL özelliklerini sağlamak için değişkenlik gösterir. Tipik bir RFL daldırma sıvısı %20 oranında katı bileşen bulundururken, pH değeri yaklaşık 10'dur [36, 48].

RFL'nin kauçuk ve tekstil kord ile bağ kurması iki yönlüdür. Reçine kısmı tekstil korda bağlanırken, lateks kısmı ise kauçuk ile bağ kurar [49]. Bu bağlar vulkanizasyon sırasında gerçekleşir. Yapışmanın üç yönü vardır; moleküler, kimyasal ve mekanik. Moleküler bağlanma, reçinenin difüzyon yoluyla elyaf yüzeyine absorbe edilmesinden kaynaklanır ve hidrojen bağı ve Van der Waals kuvvetleri ile tanımlanabilir. Kimyasal bağlanma; reçine, elyaf ve kauçuk arasında oluşan çapraz bağ gibi kimyasal reaksiyonlardır. Mekanik yapışma, kordun kauçuk ile kaplanma kalitesinin bir

fonksiyonudur. İyi kaplanma, iyi yapışma getirir. Her bir elyaf farklı kimyasal yapılara sahip olduğu için, her biri için farklı bir yapıştırma sistemi tasarlanmalıdır. Elyaf türünden bağımsız olarak ise her yapıştırıcı sistemde olması gereken özellikler; hızlı adhezyon oluşumu, çeşitli karışımlarla uyum, kord özelliklerinde olumsuz etkiye neden olmama, ısı dayanımı, yaşlanma dayanımı, çok iyi yapışma ve mekanik stabilitedir [15].

RFL günümüzde en sık uygulanan yöntem olmasına karşın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Bunlar, prosesin uzun, çok adımlı ve maliyetli olmasının yanı sıra toksik etkenlerinin olmasıdır [47]. Resorsinolün cilde temas ettiğinde kaşıntı ve kızarıklığa neden olduğu, gözü tahriş ettiği, karaciğer ve kardiyovasküler sistemlerde toksik özellikler gösterdiği bilinmektedir. Formaldehit ise canlılar için resorsinolden daha risklidir. Formaldehit, Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) tarafından kanserojen ve lösemiye neden olan kimyasallar listesinde yer almaktadır. 1 ppm kadar düşük formaldehit seviyesinde dahi göz, burun ve boğazda tahriş yaratır. AB tüzüğü; kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanması (REACH) kapsamında yüksek önem arz eden madde (SVHC) listesinde yer alıp, kullanımı izne tabiidir [50, 51].

RFL'nin olumsuz etkilerinden uzaklaşmak için çevre dostu yeni yöntemler araştırılmaktadır ve literatürde örnekleri bulunmaktadır. Yakın zamanda Kordsa tarafında gerçekleştirilmiş bir çalışmaya göre RFL içermeyen daha çevre dostu bir daldırma çözümleri patentlenmiştir. Üretim yöntemleri sırasıyla; suya akrilik reçine eklenmesi, pH değerinin ayarlanması, bileşime epoksi eklenmesi, bileşime poliizosiyanat eklenmesi, bileşime lateks eklenmesi ile daldırma malzemesinin elde edilmesidir. RFL ile kıyasla eşit veya daha iyi mekanik özellikler göstermektedir [51, 52]. Ancak RFL kimyasalları yerini daha çevre dostu kimyasallar almasına rağmen proses adımı olarak RFL ile aynıdır [53].

Kordsa tarafından patentlenmiş bir diğer çalışma ise daldırma yöntemi ve kürleştirmeyi tamamen ortadan kaldırılıp, üretim süre ve maliyetleri bakımında avantaj sağlar. RFL çözümleri ve aktivatörle ihtiyaç duymadan, elyaf içerisindeki doymamış bağlar vasıtasıyla vulkanizasyon sırasında kükürt ile çapraz bağlanarak kauçuk - elyaf kompozit yapısını oluşturmaktadır. Vulkanizasyon sırasında doymamış

bağlar kükürt bağları yoluyla kauçukla çapraz bağlandığı için doymamışlık derecesi önemlidir ve patente göre doymuş, doymamış monomer karışımları ile bu derece ayarlanmaktadır. Sağladığı bir başka avantaj ise doymamış bağlar içeren elyafların, doymuş bağlar içeren elyaflara göre uzamaları yüksektir. Bu nedenle yüksek iplik büküm seviyelerine ihtiyaç duymadan istenilen uzama ve yorulmayı sağlarlar. Bu özellikten dolayı da yine işletme maliyetleri azalır [54]. Bu yöntemin olumsuz yönü ise polimerik kordun malzeme özelliklerini tümüyle değiştirmesidir [53].

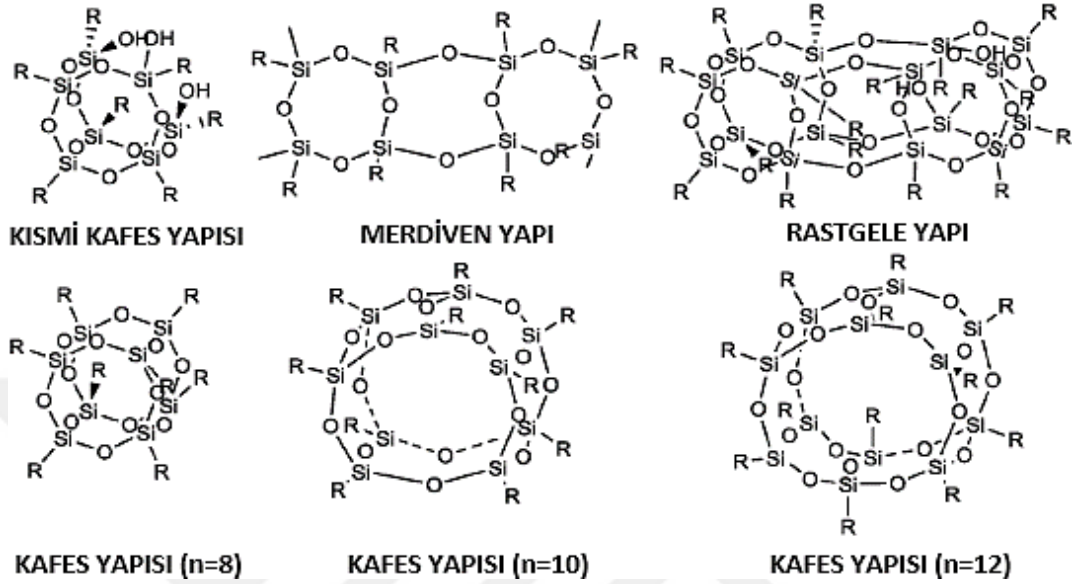
RFL yöntemine alternatif bir diğer yöntem plazma yöntemidir ve RFL kimyasallarına veya RFL’de uygulanan proses adımlarına ihtiyaç duyulmadan sağlanan bir yüzey modifikasyonudur. Yüzey modifikasyonu olduğu için malzemenin özelliklerini bozmaz. Plazma fazı, serbest radikaller, iyonlar ve elektronların bulunduğu karmaşık bir gaz halindedir. Bir elyaf plazma ile bu sayede işlenebilir. Plazma yönteminde nitrojen, argon gibi inert gazlar kullanılarak elyaf yüzeyi aşındırılır veya temizlenir. Yüzeydeki zayıf kovalent bağlar kopup buharlaşarak aşınma meydana gelir ve böylece elyafların toplam yüzey alanı artarak, yapışma özellikleri geliştirilir. Daha reaktif gazların kullanılmasıyla yüzeyde yeni fonksiyonel gruplar oluşur, böylece yüzey ile kimyasal etkileşim sağlanır. Ayrıca monomerlerin kullanımıyla yüzeyde ince bir tabaka oluşturularak polimer kaplanması sağlanır. Literatürde sağlanan bilgilere göre plazma işlemi RFL’ye alternatif olma yolunda bir potansiyele sahiptir [36, 55]. Ancak birkaç dezavantajı bulunmaktadır. Birincisi, plazma ile yüzey kaplamada oluşan egzoz gazları uzaklaştırmak için uygun tahliye sistemleri gerekliliği bulunur. Bu nedenle ek yatırım maliyetleri gerektirir. İkincisi ise plazma ile modifiye edilen yüzeyin doğasının, karmaşık plazma durumundan ötürü tahmin edilmesi güçtür [53].

Bununla birlikte, her ne kadar literatürde RFL kaplama yöntemine alternatif yöntemler araştırılsa da, araştırmaya konu olan çalışmalarda kauçuk – tekstil kordlar arasındaki arayüzey yapışmasının RFL’de olduğu kadar elde edilmemesi nedeniyle halen daha endüstriyel olarak RFL daldırma yönteminin kullanılmaya devam etmektedir.

### **1.7. Polihedral oligomerik silseskuiookzan (POSS)**

Polihedral oligomerik silseskuiookzan (POSS), silikanın en küçük hibrit parçacıkları olarak düşünülebilir. İnorganik bir çekirdek ve fonksiyonel gruplarla çevrili 3 boyutlu bir yapıdan oluşur. Çekirdek yapısı 1-3 nm arasındadır. Genel formülü  $R_n(SiO_{1.5})_n$  ‘dir

ve n genel olarak 6, 8, 10 ve 12 olarak değişir. Yaygın olarak çalışmalar n=8 üzerinedir [56]. POSS'un moleküler yapısı; kafesli, kısmi kafesli, rastgele ve merdiven yapı olarak çeşitlilik gösterir (Şekil 1.13) [57].



Şekil 1.13. POSS'un moleküler yapıları [57]

POSS'un Si-O-Si bağlarına sahip siloksan kafesi içeren hibrit nanoyapısı, ısı ve kimyasal olarak güçlü bir iskelet sağlar. Sert ve inert SiO çekirdek yapısı, polimer malzemelerin mekanik özelliklerini güçlendirirken, aynı zamanda düşük termal iletkenliği nedeniyle ısıyı izole ederek ısı bir bariyer olarak çalışır. Bu özelliklerinden dolayı polimerlerde mekanik ve ısı özellikleri geliştirmek için kullanılır. 8 sarkaç organik grup, organik matris içinde mükemmel bir çözünürlük ve karışabilirlik sunar. Asimetrik POSS yapıları üzerine yapılan bazı araştırmalara göre, simetrisinin bozulmasıyla organik çözücülerde ve polimer matrisinde daha gelişmiş POSS çözünürlüğü elde edildiği gösterilmiştir. POSS yapıları farklı polimerik yapılarda kullanılmak üzere çeşitli reaktif gruplar ile işlevsel hale getirilmektedir [56]. POSS kullanımının dezavantajı ise maliyettir. Ancak askeri, havacılık ve uzay gibi maliyet önemli olmayan alanlarda pratikte uygulamalar elde etmiştir. POSS'un bazı öncü ve potansiyel uygulamalarda kullanımıyla (medikal gibi) pazarı artma potansiyelinde olacaktır. Bununla birlikte, yüksek miktarlarda satın alındıklarında veya bir başka bir ifadeyle endüstriyel ölçekte tüketildiklerinde maliyet dezavantajları büyük ölçüde ortadan kalkacaktır [58].



Özetle, geleneksel organik bileşenlerin aksine POSS türevleri, kokusuz, uçucu olmayan ve çevre dostu bir malzeme olarak polimerlerin mekanik (modül, sertlik ve mukavemet) ve ısıl özellikleri büyük ölçüde geliştirme potansiyeline sahiptir. Ayrıca, proses sırasında viskoziteyi düşürerek işleme kolaylığı sağladıkları da literatürde rapor edilmiştir [57].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, POSS nanotanicikleri kullanılarak doğal kauçuk ve sentetik kauçuk matrisi kullanılıp, kordlar arasındaki yapışmanın iyileştirilmesi ve RFL daldırma işlemi ile sinerjistik etkisinin incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır.

POSS nanotaniciklerinin lastikte kullanılan kauçuk tiplerinde etkileşimini inceleyen bazı çalışmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda farklı POSS tiplerinin daha çok dolgu maddesi olarak kullanımı incelenmiştir.

NR/SBR kauçuk matrisine sahip silika/karbon karası dolgu maddesi içeren bir reçetede alkoksi silseskuiookzan etkileri incelenmiştir. Polimer – dolgu maddesi etkileşimi arttığı için takviye edicilik artmış, viskozite düşmüştür [58, 59]. Bir başka çalışmada ise amino alkoksi silseskuiookzan kullanılarak NR içeren bir reçetenin çelik tele yapışması incelenmiş ve iyileştirme sağlanmıştır [58, 60].

Sentetik kauçuk ile alınan patentler bir hayli azdır. Bir çalışmada SBR matrisi silika-karbon karası dolgu maddesi ve POSS ile çalışılmıştır. POSS masterbatch veya ana karışım sırasında ilk tercih olarak 2-4 phr arasında veya 2. tercih olarak 1-6 phr ve son tercih olarak da 1-10 phr arası katılabilmektedir. Trisilanol izobütül POSS kullanımıyla hamurun pişme özelliklerinde farklılıklar olduğu gözlemlenmiştir. Pişmenin %90'ına daha kısa sürede ulaşmış, fiziksel özellikler ve histerisiste iyileşme görülmüştür [58, 61]. Bir başka çalışmada ise, oktavinil-POSS (OV-POSS), NR ile harmanlanmış ve OV-POSS varlığında vulkanizatların termal kararlılığı ve mekanik özellikleri artarken,  $T_g$ 'sinin çok fazla değişmediği raporlanmıştır. Ayrıca, OV-POSS yükleme oranındaki artışın mekanik özellikler üzerinde olumlu bir etki göstermediği ifade edilmiştir. Yüksek POSS konsantrasyonlarında çekme, yırtılma mukavemeti ve sertliğin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum POSS parçacıklarının aglomerasyona meyilli olması ve yüksek stress konsantrasyonları yaratmasıyla açıklanmıştır [58, 62]. Diğer bir çalışmada, NR/BR polimer matrisinde OV-POSS ile çalışılmıştır. POSS yüklenmesine

bağlı olarak çapraz bağ yoğunluğunda düşüş gözlenmiştir. POSS ilavesi artıkça termal kararlılığın artığı gözlenmiştir. Düşük yüklenme oranlarında POSS dağılımının ve çekme mukavemetinin yüksek yüklemelere göre daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu etkinin yüksek dozajda aglomerasyon etkisi nedeniyle olduğu belirtilmiştir [63].

OV-POSS ile yapılan bir başka çalışmada ise NR içeren bir tekstil kord kaplama karışımı ve tekstil kordlara yapışması incelenmiştir. OV-POSS ilaveli reçeteler, OV-POSS içermeyen reçetelere göre daha düşük modüle sahipken, çekme ve kopma mukavemeti bakımından eşit veya daha düşük oldukları gözlenmiştir. OV-POSS içeren NR harmanlarında RFL performansını karşılayamamakla birlikte, RFL kaplı olmayan kordlarda yapışma performansını geliştirdiği tespit edilmiştir. Bu bulgular POSS nanotaniciklerinin kauçuk – kord arayüzey etkileşimini artırabilme potansiyelinin olduğunu göstermiştir [64].

Literatürde POSS nanotaniciklerinin daha çok silikon kauçuk (SR) temelli hamurlarda kullanıldığına dair çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda POSS nanotaniciklerinin termal kararlılık ve mekanik özelliklere etkisi öncelikli olarak incelenmiştir [65-70].

Theodore ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, PDMS (polidimetilsiloksan) polimer matrisinde, POSS hem çapraz bağlayıcı hem dolgu maddesi olarak kullanılarak, yeni nesil elastomerik nanokompozit sentezi yapılmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. POSS tiplerinden Oktasilan-POSS (OS-POSS) ve OS-POSS çekirdeğine iki sarkaç grupta bağlanmış hepta(izobütil) POSS (süper-POSS) PDMS polimerine etkileri analiz edilmiştir. Referans olarak standart bir çapraz bağlanma ajanı olan tetrakisdimetilsiloksisilane (TDSS) ve PDMS seçilmiştir. POSS nanokompozitlerinde, mekanik özelliklerin iyileştiği görülmüştür. Yeni tip bu elastomerlerdeki en yüksek iyileşme, POSS dolgusunun artan hacim fraksiyonu nedeniyle süper-POSS kompozitlerinde, sonrasında ise çapraz bağlanma ajanı olarak görev almış OS-POSS kompozitlerinde görülmüştür [65].

Yapılan bir çalışmada, oktamaleamik asit (OM-POSS) takviyeli silika dolgulu silikon kauçuk kompozitlerinin özellikleri incelenmiştir. OM-POSS içeren silikon kauçuk kompozitlerinde, peroksit pişme karakteristiğinin OM-POSS varlığında değiştiği gözlemlenmiştir. OM-POSS ilaveleriyle, kürlenme süresinin geciktiği, çapraz

bağlanma yoğunluğunun azaldığı ve vulkanizasyonun daha düşük sıcaklıklarda başladığı tespit edilmiştir. OM-POSS ilaveleriyle silikon kauçuk kompozitlerinin termal kararlılıkları bir hayli iyileşmiştir. Mekanik özelliklerin referans kompozitle karşılaştırılabilir olduğu görülürken, düşük miktarda OM-POSS içeren kompozitlerde OM-POSS homojen dağılırken, OM-POSS miktarı arttıkça aglomerasyonlar gözlemlenmiştir. OM-POSS kullanımı ile Rayon fiber ile silikon kauçuk yapışmasının iyileştirdiği kanıtlanmıştır [66]. Aynı çalışma grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, silikon kauçuğun iki farklı POSS tipi ile Rayon elyaf arasındaki ilişki incelenmiştir. Bu POSS tipleri, polar olmayan oktavinil-POSS (O-POSS) ve Rayon elyaf ile hidrojen bağı yapabilen ve polar olan metakril-POSS (M-POSS) türleridir. İki tip POSS türü de C=C çift bağı içerdiğinde peroksit vulkanizasyonuna katılabilir yapıda olduğu için seçilmiştir. Referans kompozitlere göre, POSS içeren silikon kompozitlerin rayon elyaf ile arayüzey yapışması iyileşirken, özellikle M-POSS ciddi derecede bir iyileşme sergilemiştir. Elyaf ve kauçuk matrisindeki bu iyileşmenin önemi vurgulanmıştır ve gelecek çalışmalar için RFL prosesine alternatif bir yöntem olarak bu iki POSS türü ile çalışılabileceği belirtilmiştir. İki POSS türünün kullanımında, termal kararlılık iyileşirken, mekanik özellikler zayıflamıştır. Düşük POSS yüklemelerinde M-POSS'un matris içerisindeki dağılımının ve mekanik özelliklerinin, O-POSS'a kıyasla daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, O-POSS kompozitlerinin termal kararlılığının, M-POSS kompozitlerine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle ileride yapılacak çalışmalar için çalışmada bahsi geçen bu iki POSS türünün birlikte kullanımının değerlendirilebileceği belirtilmiştir [67].

Bir başka çalışmada, dolgu maddesi olarak silika ve çapraz bağlayıcı olarak da divinil-hekza[(trimetoksisilil)etil]-POSS (DVPS) kullanılarak RTV (ortam koşullarında vulkanize olan silikon kauçuk) silikon kauçuklarına etkileri analiz edilmiştir. POSS ve silika arasındaki sinerjik etkiden kaynaklı, termal kararlılığın ve mekanik özelliklerin ciddi derecede iyileştiği rapor edilmiştir [68].

Liu ve arkadaşları tarafından yürütülen bir çalışmada, üç farklı tip POSS (trisilanolfenil-POSS, monosilanolizobütil-POSS ve trisilanolizobütil-POSS) içeren metilsilikon nanokompozitleri hazırlanmıştır. Referans metilsilikona göre, POSS nanokompozitlerinin tümünde ısıl kararlılığın arttığı gözlemlenmiştir. POSS türleri içinde

ısıll kararlılık en yüksek olarak trisilanolizobütil-POSS (küttelece %5)/metilsilikon nanokompozitlerinde tespit edilmiştir [69].

Bir başka çalışmada ise, çapraz bağlayıcı olarak okta[(trimetoksisilil)etil]-POSS (OPS) sentezlenerek, RTV türünde bir dizi silikon kauçuğa uygulanmış ve etkileri analiz edilmiştir. Yeni çapraz bağlayıcı OPS ile hazırlanan silikon kauçuklarının ısıll kararlılık ve mekanik özelliklerinin, tetrametoksisilan (TMOS), tetraetoksisilan (TEOS) ve metiltrimetoksisilan (MTMOS) çapraz bağlayıcılarla hazırlanan silikon kauçuklara kıyasla belirgin düzeyde iyileştirme etkisinin olduğu raporlanmıştır [70].

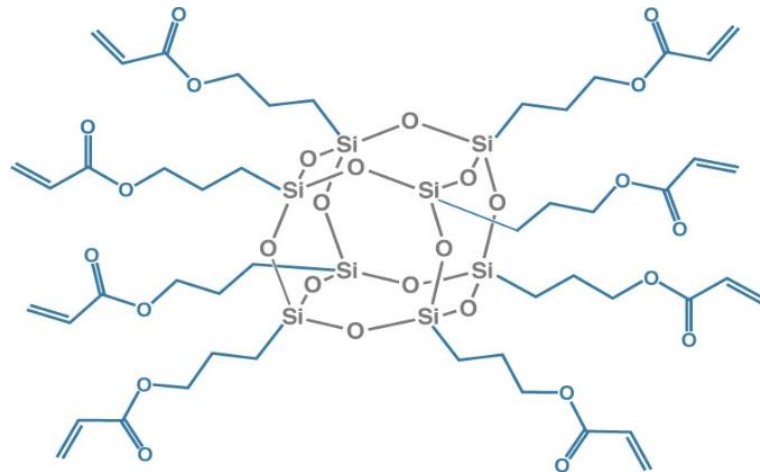
Bu çalışma kapsamında literatürdeki araştırmalardan farklı olarak ilk defa, akrilik fonksiyonel grup içeren akrilo-POSS nanotaneçiklerinin NR/SBR karışımının ısıll, mekanik, dinamik-mekanik, morfolojik ve reolojik özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Akrilo-POSS yükleme oranı proses değişkeni olarak ele alınmıştır. Ayrıca, bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında ilk defa, akrilo-POSS içeren harmanların RFL ile sinerjistik bir etkileşim gösterip göstermedikleri ve sırasıyla aromatik ve alifatik yapıdaki poliamit elyaflarla yani bir başka ifadeyle RFL kaplı Aramid elyaf - NR/SBR ve RFL kaplı Nylon 6,6 elyaf – NR/SBR arasındaki arayüzey etkileşimine etkisi ele alınmıştır. Literatürde benzer bir çalışmanın olmadığı ve çalışmanın bu yönüyle ele alındığında özgünlük içerdiği ve bu yüksek lisans tez çalışması sonucunda elde edilen bulgularla literatüre katkı sağlanacağı düşünülmektedir.

## 2. MALZEME VE YÖNTEM

### 2.1. Malzemeler

Tez kapsamında kullanılan, NR, SBR ve diğer kimyasal tüm ürünler Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi A.Ş. olanakları ile temin edilmiş olup mevcut lastik üretiminde yaygın olarak kullanılan kimyasallardır. Bu nedenle kimyasal tedarikçi ve detay bilgileri tez kapsamında belirtilememekle birlikte isimleri şu şekildedir; polimer olarak doğal kauçuk (RSS) ve sentetik kauçuk (%27,3 yağ içeren SBR 1723) kullanılmıştır. Dolgu maddesi olarak kullanılan karbon siyahı N660 tiptir. Vulkanizasyon sistemi için çözünmez kükürt, stearik asit, çinko oksit, Pilcure NS (TBBS), Pilcure MBTS ve Pilgrad PVI (CTP) kullanılmıştır. Proses kolaylaştırıcı olarak peptizer, proses yağı olarak naftenik yağ, reçine olarak ise petrol reçinesi kullanılmıştır. Ayrıca, yaşlanma önleyici olarak N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamin (6PPD) ve 2,2,4-Trimetil-1,2-Dihidrokinolin (TMQ) kullanılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında Hybrid Plastics Inc.'den (ABD) NR/SBR hamurunun çapraz bağlanma reaksiyonuna girebilme potansiyeline sahip olan Akrilo POSS (A-POSS) satın alınmıştır. Şekil 2.1'de A-POSS'un kimyasal yapısı görülmektedir.



Şekil 2.1. Akrilo POSS'un kimyasal yapısı [71]

Nylon ve Aramid elyaflar ise Kordsa'dan temin edilmiştir.

## 2.2. Yöntem

Hamur hazırlama işlemleri 1,2 kg kullanılabilir kapasiteli, teğetsel (tangential) rotorlu ve pnömatik ramli Banbury mikserde (dahili karıştırıcı) gerçekleştirmiştir. Banbury mikserde hazırlanan karışım/hamur, sonrasında homojenleştirme amaçlı çift silindirli açık millerden geçirilmiştir. Banbury ve çift silindirli açık mil uygulaması Brisa laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir ve bu harmanlama makinalarının benzerleri Şekil 2.2 ve Şekil 2.3'te temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Laboratuvar ölçekli Banbury mikser [72]



Şekil 2.3. Laboratuvar ölçekli çift silindirli mil [73]

Tez kapsamında çalışılan tekstil kord kaplama reçeteleri Tablo 2.1’de verilmiştir. İlk önce Banbury mikserde doğal kauçuk ve peptizer mastikasyonu gerçekleştirilmiş ve 30 saniye boyunca karıştırılmıştır. Sonrasında karbon karası, kimyasallar ve A-POSS eklenerek ana karışım karıştırma işlemi 85 rpm’de gerçekleştirilmiş ve 125°C’de karıştırma sonlandırılmıştır. Son karışım için ise ana karışım ve ilgili kimyasallar (pişirici sistem) eklenerek Banbury mikserde 70 rpm’de karıştırılarak, 105°C’de karışımları tamamlanmıştır. Karıştırma süresi toplamda 10 dakikadır. Hem ana karışımlar hem son karışımlar Banbury’de karıştıktan sonra 3-4 dakika çift silindirli açık millerde millenmiştir.

Tablo 2.1. Tez kapsamında kullanılan reçeteler

Adım	Hammadde	NR/SBR	3-POSS-	6-POSS-
		(referans)	NR/SBR	NR/SBR
Mastikasyon	NR (RSS)	70	70	70
	Peptizer	0,07	0,07	0,07
	SBR 1723	41,25	41,25	41,25
ANA KARIŞIM	Stearik Asit	2	2	2
	Pilflex 13	0,5	0,5	0,5
	Pilnox TDQ	1	1	1
	N660 Karbon Karası	40	40	40
	Naftenik Yağ	12	12	12
	Petrol reçine	2	2	2
	Akrilo-POSS	0	3	6
	TOPLAM ANA KARIŞIM	168,82	171,82	174,82

Adım	Hammadde	NR/SBR	3-POSS-	6-POSS-
		(referans)	NR/SBR	NR/SBR
SON KARIŞIM	TOPLAM ANA KARIŞIM	168,82	171,82	174,82
	Çinko oksit	3,00	3,00	3,00
	Pilcure NS	0,70	0,70	0,70
	Pilcure MBTS	0,10	0,10	0,10
	Pilgard PVI	0,10	0,10	0,10
	Çözünmez kükürt	2,75	2,75	2,75
TOPLAM SON KARIŞIM	175,47	178,47	181,47	

Yüksek lisans çalışmasında Akrilo-POSS içermeyen, referans NR/SBR tekstil kord kaplama karışımı ve farklı yükleme oranlarında (3 phr ve 6 phr) Akrilo-POSS içeren NR/SBR karışımların, reolojik özellikleri döner kalıp reometresi (MDR) ve Mooney testi ile, reolojik ve dinamik özellikleri kauçuk proses analizörü (RPA) ile, mekanik özellikleri çekme ve sertlik testi ile, ısı özellikleri ve ısı kararlılıkları sırasıyla diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termal gravimetrik analiz (TGA) ile, yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile ve muhtemel yapısal değişiklikler

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizleri ile incelenmiştir. Dolgu maddesi dağılımı ise DisperGrader ile gözlenmiştir.

Tüm bu çalışmalara ilaveten, Akrilo-POSS içeren ve içermeyen karışımlar, RFL daldırma çözeltisi ile kaplanmış olan Aramid ve Nylon 6,6 tekstil kordları ile kaplanarak, kauçuk-kord yapışma analiz testleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede kauçuk-kord arayüzey etkileşimi incelenmiştir.

Referans karışım NR/SBR (Ref) olarak isimlendirilirken, 3 phr Akrilo-POSS içeren karışım 3-A-POSS-NR/SBR ve 6 phr Akrilo-POSS içeren karışım 6-A-POSS-NR/SBR olarak isimlendirilmiştir. Bu karışımların reolojik, dinamik, mekanik ve morfolojik sonuçları kıyaslanarak Akrilo-POSS nanaparçacıklarının standart bir NR/SBR tekstil kord kaplama/karkas lastik karışımına olana etkileri tartışılmıştır.

### **2.3. Karakterizasyon**

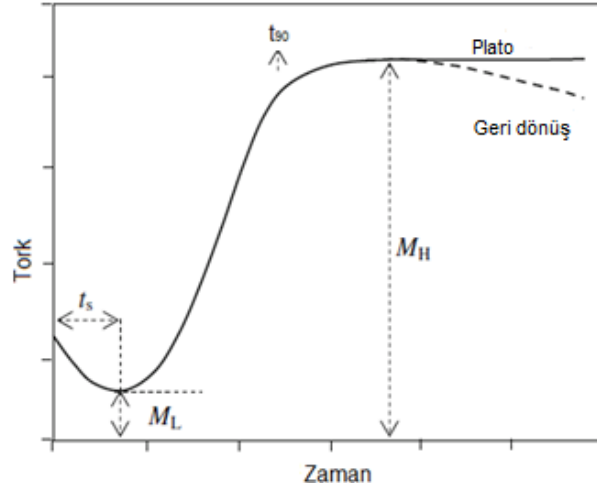
Tez çalışmasının bu aşamasında hazırlanan hamurlara uygulanan test yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

#### **2.3.1. Döner kalıp reometresi (MDR)**

Döner kalıp reometresi (MDR) Monsanto (günümüzde Alpha Technologies olarak bilinen) tarafından geliştirilmiş özel bir reometre türüdür. Reometrenin mekanik kısmı, test edilecek elastomerik numunenin konulacağı bikonik bir boşluk oluşturan iki kalıptan oluşur. Kalıplar ısıtılır ve kalıplardan birinin salınımı için gereken tork izlenir. Zamana karşı tork grafiği, vulkanizasyon reaksiyonunun ilerlemesinin açık bir göstergesidir. Malzeme piştikçe sertleşir ve tork artar [25]. Şekil 2.4'te bir vulkanizasyon eğrisi gösterilmiştir. Ön vulkanizasyon (scorch) zamanı  $t_{s2}$  (dakika), minimum tork ML (dNm), maksimum tork MH (dNm) ve maksimum tork değerinin %90'nına ulaşma zamanı ise  $t_{90}$ 'dır (dakika).

Tez kapsamında karışımların pişme davranışı MDR 2000 (Alpha Technologies) cihazı ile ASTM D 5289 standardı doğrultusunda incelenmiştir (Şekil 2.5). Hazırlanan karışımlar endüstriyel uygulamalarda kullanıldığı üzere 160°C'de pişirilmiştir ve plato oluşumu gözlenmiştir. 30 dakika süre ile reometre eğrileri elde edilmiştir.



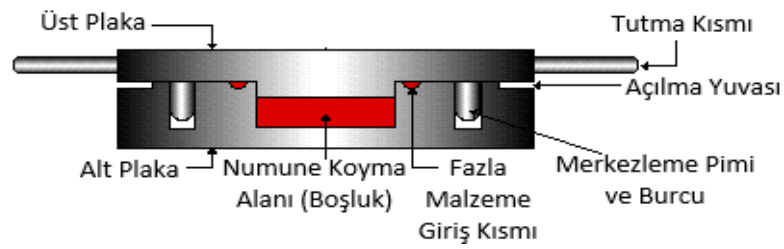


Şekil 2.4. Vulkanizasyon eğrisi [23]



Şekil 2.5. MDR 2000 cihazı [74]

Pişmiş özellik gerektiren testler için ham (henüz vulkanize olmamış) karışımlar 160°C sıcaklıkta ve MDR’de belirlenen optimum pişme süresi boyunca yerleştirildikleri kalıplar içinde (Şekil 2.6) laboratuvar fırınında vulkanize edilmiştir.

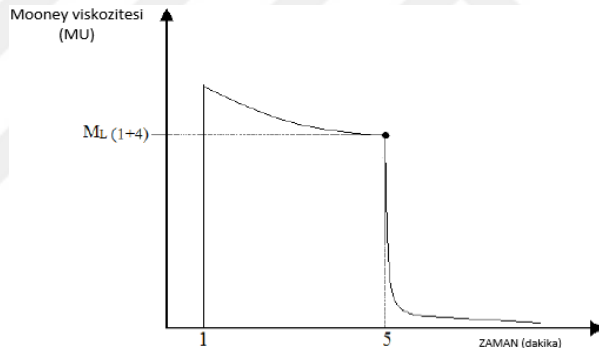


Şekil 2.6. Sıcak kalıplama şematik gösterimi [75]

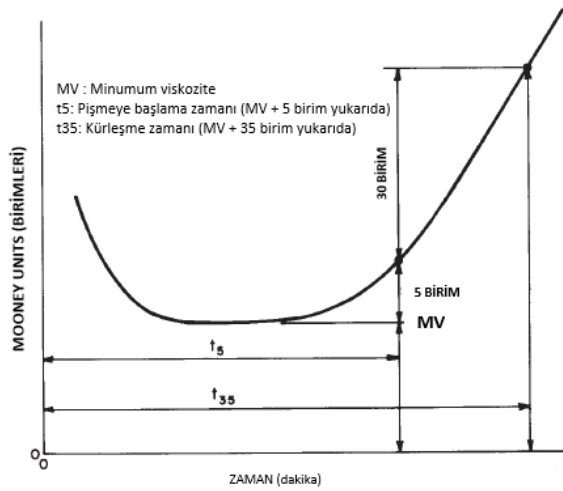
### 2.3.2. Mooney testi

Vulkanize olmamış elastomerlerin viskozitesinin ölçüldüğü cihazdır. Çalışma mekanizması, altlı üstlü iki kalıp arasına yerleştirilen kauçuğun, rotor hareketinden kaynaklanan kesme kuvvetine karşı direncinin ölçülmesine dayanır ve dönme momenti (tork) ölçülür. Mooney testinde Mooney birimi kullanılır ve ölçülen dirençten kauçuğun viskozitesi tespit edilir [25].

Şekil 2.7’de tipik bir Mooney eğrisi gösterilmiştir. Burada 1 olarak belirtilen değer, numunenin rotor çalışmadan içeride ısındığı sürenin dakika cinsinden, ilave 4 ise numunenin rotor çalışırken harcadığı zamanın dakika cinsinden gösterilmesidir. ML (1+4) ise Mooney viskozitesinin ön ısıtma (rotor çalışmaz) ve rotorun çalışma süreci boyunca temsilidir. İlave olarak kauçuğun ön vulkanizasyon davranışının tipik bir eğrisi Şekil 2.8’de gösterilmiştir [76].



Şekil 2.7. Tipik bir Mooney viskozitesi eğrisi [77]



Şekil 2.8. Tipik bir ön vulkanizasyon eğrisi [76]

Tez kapsamında ham karışımlar MV 2000 Mooney Viscometer (Alpha Technologies) (Şekil 2.9) cihazı ile ASTM D 1646 standardı doğrultusunda incelenmiştir.



Şekil 2.9. MV 2000 Cihazı [74]

### 2.3.3. Kauçuk proses analizör (RPA) testi

Kauçuk Proses Analizörü (RPA) ham elastomerin veya karışımların vulkanizasyon öncesi, vulkanizasyon esnasındaki veya vulkanizasyon sonrasındaki dinamik özelliklerini test etmek için kullanılır [60]. Dinamik test ile karışımların viskoelastik yapısı tespit edilir. Başlıca dinamik özellikler, kompleks modül ( $E^*$ ), depo (elastik) modülü ( $E'$ ), kayıp (viskoz) modül ( $E''$ ) ve kayıp (sönümlenme) faktörüdür ( $\tan\delta = E''/E'$ ). Dinamik cevap, sinüzoidal kuvvet veya deformasyon (dinamik test) altındaki lastik karışımlarının toplam performansını belirler. Bu nedenle dinamik özellikler, lastiğin yuvarlanma direncini, ıslak ve kuru tutuşunu, kış performansını ve aşınma dayanımını belirler [78].

MDR ile çok ortak yanı (görüntü, rotor, numune yerleştirme bölgesi vb.) olmakla birlikte çalışma yöntemi çok daha kompleksdir. Salınımı hızı, sıcaklık ve gerilme seviyelerinin hepsi ayarlanabilir parametrelerdir. Bu şekilde çok farklı test yöntemleri dizayn edilebilir.

Tez kapsamında RPA 2000 (Alpha Technologies) cihazı kullanılmıştır (Şekil 2.10). Kullanılan yöntem lastik uygulamalarında sürekli kullanılan özel ve kompleks bir yöntem olduğu için gizlilik kapsamında paylaşılacaktır.



Şekil 2.10. RPA 2000 Cihazı [74]

#### 2.3.4. Çekme testi

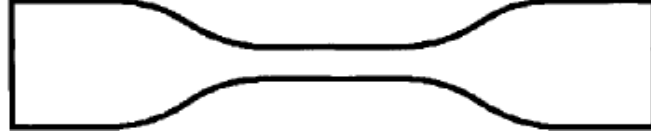
Kauçuk gerilir, ezilir veya başka bir şekilde mekanik olarak deforme olursa, gerilme adı verilen bir basınç sonucunda, malzemede gerinim adı verilen bir deformasyon (şekil değişikliği) meydana gelir. Gerilme (uzama), sıkıştırma (ezme), kesme (çekme ve sıkıştırma kombinasyonu) ve burulma (bükülme) gibi tanımlanmış belirli şekil değiştirme modları vardır.

Çekme testinde, Şekil 2.11’de gösterildiği gibi alt ve üst çene arasına yerleştirilen bir parça kauçuk kopana kadar gerilir. Kauçuk kopma meydana gelmeden önce önemli miktarda uzamaya uğrar [79].



Şekil 2.11. Çekme testi [80]

Çekme testi, ilk önce Şekil 2.12’de görüldüğü gibi dambıl (kemik, papyon) biçimli parçaların kalıpla kesildiği yaklaşık 2 mm kalınlığında düz bir kauçuk levha kalıplanarak gerçekleştirilir.



Şekil 2.12. Çekme testi için dambıl test örneği [79]

Test parçaları daha sonra çekme testi makinesinde gerilir ve numuneleri germek için gereken kuvvet ölçülür. Gerilme değerleri (kuvvet, dambıl düz kısmının gerilmemiş kesit alanına bölünerek bulunur), kopma noktasına kadar çeşitli uzama seviyelerinde kaydedilir. Uzama, yüzde uzama olarak ölçülür ve Eşitlik (2.1) ile tanımlanır;

$$(L - L_0) \div L_0 \times 100 \quad (2.1)$$

“ $L_0$ ” uzama bölgesinin ilk boyu (mm), “ $L$ ” ise uzama bölgesinin uzunluğunu (mm) ifade etmektedir. Gerilmenin gerinime olan oranından modül değerleri hesaplanır. Modül, belirli bir uzamadaki gerilme değeri (stress) anlamına gelir. Kauçuklarda genellikle %100, %200 ve %300 uzamadaki modülleri ölçülür.

Çekme testinin önemli bir işlevi, karıştırma prosesi sırasında kimyasalların ve dolgu maddelerinin kauçuk bileşiminde ne kadar iyi dağıldığını belirlemektir. Örneğin, karbon siyahı zayıf bir şekilde dağılmışsa, vulkanize kauçuğun gerilme mukavemeti (kopma anında) olması gerekenden daha düşük olacaktır. Yetersiz vulkanizasyon süresi veya sıcaklık nedeniyle düşük vulkanizasyon durumu da daha düşük bir gerilme mukavemeti verecektir. Bir karışım çok fazla karbon siyahına ve yeterli yağa sahip değilse veya aşırı kükürt veya hızlandırıcıdan dolayı çok yüksek bir vulkanizasyon durumuna sahipse, daha yüksek bir modül değeri gösterecektir. Çok fazla proses edilmiş bir NR vulkanize karışımı, daha düşük bir modül değerine sahip olabilir [79].

Tez kapsamında çekme testi, pişmiş örneklere ASTM D 412 standardına uygun olarak Instron çekme test cihazı ile oda sıcaklığında yapılmış ve 500 mm/dakika çekme hızıyla test gerçekleştirilmiştir. Kopma dayanımı, kopmada uzama ve modül değerleri 4 adet örneğin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

### **2.3.5. Sertlik testi**

Sertlik, kauçuğun en yaygın kullanılan kürlenmiş özelliğidir ve yaygın olarak durometre cihazlı ile ölçülür. Bu aletin çalışma prensibi, iğne benzeri bir ucun numuneye bastırılması ve noktanın penetrasyon derinliğini kararlaştırılmış bir sayı ölçeğiyle ilişkilendirilmesi esasına dayanır. Noktanın penetrasyonu ne kadar büyükse, sertlik o kadar düşük olur [79].

Yüksek lisans tez çalışması kapsamında pişmiş örneklerin sertlikleri ASTM D2240 standardı ile Shore A türünden belirlenmiştir. 4 adet örneğin sertlik değerlerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır.

### **2.3.6. Kord- kauçuk yapışma analizi**

Kauçuk ve tekstil kordların yapışma analizleri ile etkileşiminin belirlenmesi için Brisa laboratuvarlarında lastik üretiminde sürekli uygulanan bir yöntem kullanılmıştır. Bu test ile elyaf-kauçuk yapışmasının verimi anlaşılmaktadır. Bu testte, bir dizi kord yan yana dizilir ve kauçuğun yüzeyine bağlanır. Sıyrılmak suretiyle kauçuktan sabit genişlikteki kordları soymak için gereken kuvvet ölçülür. Numuneyi hazırlarken, bir kord bezi parçası uygun bir şekillendiricinin etrafına sarılan, istenen aralıkta eşdeğer bir iplik tabakası verecek şekilde bir kalıba yerleştirilir. Bu tabakanın bir ucuna bir parça ayırma kâğıdı yerleştirilir ve ardından yapışmanın test edileceği kauçuk bileşiği kalıba yerleştirilir; daha sonra desteklemek ve sertleştirmek için bu kauçuğun arkasına hafif bir kumaş katmanı yerleştirilir. Bu kompozit daha sonra kürlenir ve soğumaya bırakılır.

Soğutulduktan sonra, bu kürlenmiş numunenin belirlenen genişlikte bir şeridi, kordonlar ile aynı yönde olacak şekilde kesilir ve kordon tabakasının ucu, ayırma kâğıdı vasıtasıyla taban kauçuktan ayrılır. Ayrılan iki uç daha sonra bir çekme testi makinesinin çenelerine yerleştirilir ve kord tabakasının kauçuktan ayrılmasını sağlamak için gereken kuvvet ölçülür [81].

### **2.3.7. Termal gravimetrik analiz (TGA)**

Termogravimetrik analiz ile numunede meydana gelen kütle kaybı ve/veya kazanımları sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak belirlenir. Kütlede değişime

neden olan etkenler genel olarak; bir bileşenin buharlaşması, bozunma ve yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Numune sabit ısıtma hızında ısıtılıp kütle değişimi sıcaklık ilişkisi veya numune sabit bir sıcaklıkta tutularak kütle değişimi zaman ilişkisi ölçülür. Malzemelerin termal kararlılığının değerlendirilmesi, plastikleştirici, polimer, karbon siyahı ve inorganik türler gibi temel karışım bileşenlerinin analizleri ile kompozisyon analizlerinde kullanılır [25, 82].

Tez kapsamında, TAQ50 model TGA cihazı kullanılarak NR/SBR temelli harmanların ısıl kararlılığı belirlenmiştir. TGA analizleri azot ortamında örneklerin oda sıcaklığından 10°C/dakika hızla 600°C'ye kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

### **2.3.8. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)**

Kızılötesi spektroskopisi (IR), organik veya inorganik bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılır. Kızılötesi ışığın numune tarafından soğrulması esasına dayanır. Soğrulma, molekül bağlarının titreşim ve dönüş için gereken dalga enerjisinin, cihaz tarafından gönderilen kızılötesi ile aynı olduğu an sağlanır. Kızılötesi ışık eş iki atomlu moleküllerde sonuç vermezken (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> gibi), değişken dipol momente sahip moleküllerde sonuç verir. IR spektrumlarında, moleküler arası bağların titreşimi sonucu oluşan frekansa karşın absorpsiyon pikleri gözlemlenir. Pikler, molekül bağların gözlenmesi açısından parmak izi niteliğindedir [82, 83].

Tez kapsamında, NR/SBR hamurlarında vulkanizasyon öncesi ve sonrası oluşan yapısal değişiklikleri gözlemlemek amaçlı FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100 model) analizi gerçekleştirilmiştir. ATR ünitesinde bulunan elmas kristal üstüne yerleştirilen numunelerin 650 - 4000 cm<sup>-1</sup> arasında IR spektrumları gözlemlenmiştir.

### **2.3.9. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)**

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC), farklı tip faz geçişleri veya diğer fiziksel işlemlerle ilişkili entalpilerin tespitinde kullanılan bir termal karakterizasyon yöntemidir. DSC ile polimerik bir örneğin erime, kristallenme, camsı geçiş sıcaklığı ve çapraz bağlanma sıcaklıkları belirlenebilir.

DSC hücresi içinde bulunan fırın bölgesinde numune ve referans örnek DSC numune kabı (DSC pan) üzerine yerleştirilip, ısıl çiftler bağlanılarak numune ile referansın

sıcaklıkları ve arasındaki sıcaklık farkının kaydedilmesini sağlar. Numune sabit sıcaklıkta tutulurken veya ısıtılıp/soğutulurken, soğurulan/salınan enerjiyi numune ve referans örnekten gelen/uzaklaşan ısı farkının sıcaklık veya zamana bağlı ölçülmesine dayanan bir analiz yöntemidir. Numune ve referans sıcaklığı aynı tutularak arada bir sıcaklık farkı saptandığında sıcaklığı eşitlemek için numuneye verilen enerji miktarı değişir ve böylece faz değişimi esnasındaki ısı transfer miktarı tespit edilir [82, 84].

Tez çalışması kapsamında Mettler Toledo DSC1 Star System model DSC cihazı kullanılarak örneklerin ısıl özellikleri belirlenmiştir. DSC analizleri -90 ve 300°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızı ile süpürücü gaz olarak azot kullanılarak yapılmış ve DSC termogramları elde edilmiştir.

### **2.3.10. DisperGrader testi**

DisperGrader testi, dolgu maddesinin makrodispersiyon derecesinin hızlı ve karşılaştırmalı değerlendirmesi için kullanılan kalitatif bir görsel yöntemdir. Dolgu maddesi (karbon karası) elastomer içinde iyi dağılıma sahipse, ışığın yeni kesilmiş bir yüzeyden yansıtılması, pürüzsüz, kusursuz bir doku ortaya çıkarır. Dolgu maddesinin elastomer içinde dağılımı iyi değilse, genellikle yüzeyde dairesel, dışbükey tümsekler veya içbükey çukurlar şeklini alan düzensizlikler görülür. Bu düzensizliklerin boyutu ve sıklığı on fotoğraftan oluşan bir standarta dayanır. Bu standart fotoğraflarla karşılaştırılarak numunelerin dispersiyon dereceleri sayısal olarak numaralandırılır. Test prosedüründe X ve Y değerleri saptanır ve 10 üzerinden derecelendirilir. X değeri dağılımı (aglomerat çapı), Y değeri ise büyük aglomerat varlığını, sayısını ve boyutunu temsil eder. X değeri 10'a ne kadar yakınsa dağılım o kadar iyidir ve fiziksel özellikler de iyi taraftadır. X değeri 1'e ne kadar yakınsa dağılım o denli zayıftır. Y değerinin 10 olarak derecelendirilmesi ise, incelenen yüzeyde ortalama çapı 25 µm'dan büyük aglomeratın bulunmadığını göstermektedir [85, 86]. Yüksek çaplı aglomeratların bulunması ise aşınma ve yorulma problemlerine neden olur [87, 88].

Vulkanize hamurlarda karbon karası dağılımı kalitesini belirlemek amacıyla ISO 11345 test metoduna göre DisperGrader analizleri gerçekleştirilmiştir. 4 adet taramanın ortalaması alınarak X değeri, Y değeri ve % Dispersiyonu gösteren değerler raporlanmıştır.



### 2.3.11. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

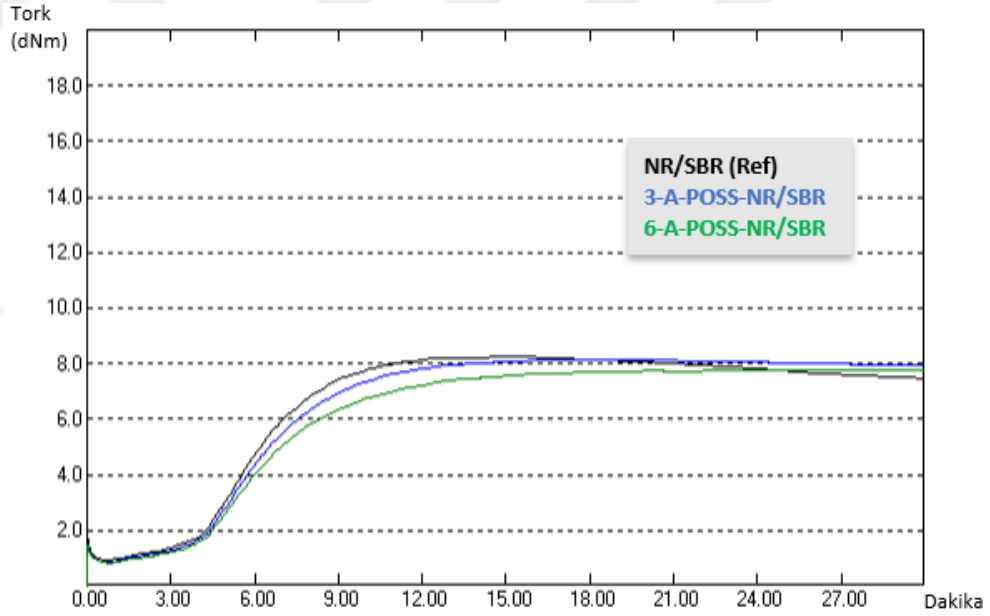
Taramalı elektron mikroskobu malzemelerin morfolojik yapıları hakkında bilgi almak için kullanılan bir elektron mikroskobudur. Malzeme yüzeyine gönderilen elektron demeti ile numune yüzeyi taranır ve elektron demetlerinden yansıyan sinyaller dedektörlerde toplanarak görüntü elde edilir. Böylece yüzeyin topografik ve elementel kompozisyonunu ortaya koyarak yüksek çözünürlükte büyütme ile görüntü analizi yapılmasını sağlar. Yüzeyin iletken olması gerektiğinden, çoğu polimer yüzeyi iletken bir kaplama ile kaplanmalıdır. Elementel analiz için ayrıca SEM ekipmanı bir enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) ile kullanılarak da malzemelerde kimyasal dağılım belirlenir [89, 90].

Tez kapsamında, referans ve POSS içeren NR/SBR harmanlarının yüzey morfolojisi ve tekstil elyaf ile bu harmanların arasındaki arayüzey etkileşimi taramalı elektron mikroskobu ile analiz edilmiştir. JEOL marka JIB 4601F MultiBeam model bir SEM EDS kullanılmıştır. Örnekler analiz edilmeden önce yüzeyleri altın ile kaplanmıştır.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Reolojik Özelliklerin Tayini

Hazırlanan karışımların reolojik özellikleri ve optimum vulkanizasyon süreleri MDR ile belirlenmiştir. MDR testinden elde edilen reometre eğrileri (Şekil 3.1) yardımıyla karışımların  $t_{100}$  değerlerine göre pişme süreleri belirlenmiş ve Referans NR/SBR ve farklı konsantrasyonlarda A-POSS içeren NR/SBR hamurları bu sürelerle pişirilerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.1. Karışımların 160°C'deki reometre pişme eğrileri

ML, MH,  $t_{s2}$ ,  $t_{90}$  değerleri MDR test sonucunda elde edilirken, pişme genliği Eşitlik (3.1) ve pişme hızı indeksi (CRI) Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır [91, 92]. Sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir. Tablo 3.1'de verilen sonuçlar değerlendirildiğinde, A-POSS ilavesi ile birlikte ön pişme zamanı ve optimum pişme zamanı artarken, minimum tork, maksimum tork, pişme genliği ve pişme hızı indeksi azalmaktadır.

$$\text{Pişme genliği} = \text{MH} - \text{ML} \quad (3.1)$$

$$\text{Pişme Hızı İndeksi (CRI)} = 100 \div (t_{90} - t_{s2}) \quad (3.2)$$

Tablo 3.1. Karışımların pişme özellikleri

Malzeme	$t_{s2}$ (dakika)	$t_{90}$ (dakika)	ML (dNm)	MH (dNm)	Pişme Genliği (dNm)	CRI
NR/SBR (Ref)	4,90	9,25	0,94	8,24	7,30	22,99
3-A-POSS-NR/SBR	4,99	10,27	0,88	8,14	7,26	18,94
6-A-POSS-NR/SBR	5,12	11,30	0,83	7,78	6,95	16,18

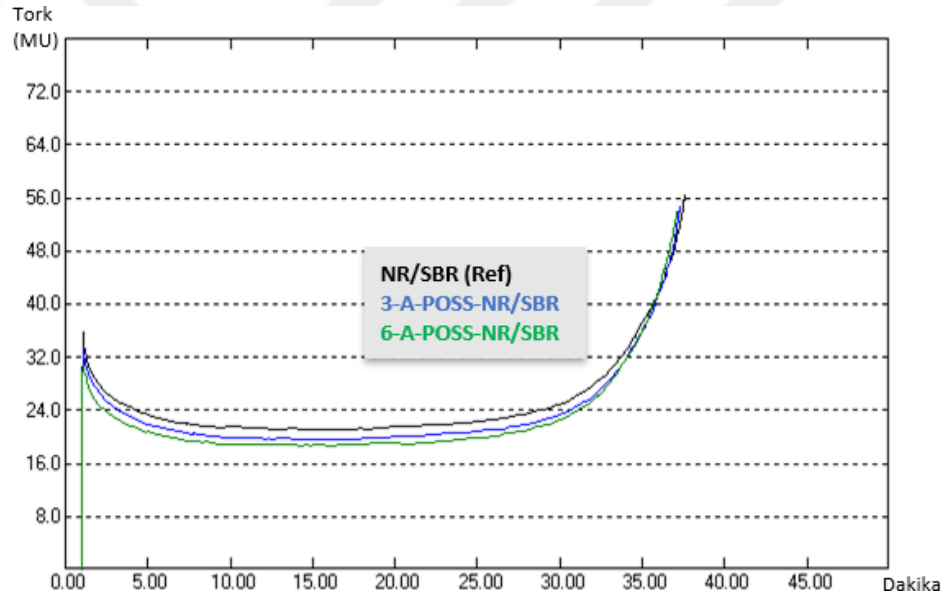
Referans hamurun ön pişme süresi ( $t_{s2}$ ), A-POSS ilavesiyle birlikte artmış yani malzeme yanma hassasiyeti bakımından daha güvenli bir hal almıştır. Bu nedenle, A-POSS kauçuk hamurunda ön vulkanizasyonu geciktiren bir kimyasal gibi görev almıştır. Ayrıca, A-POSS ilavesi ile  $t_{90}$ 'da meydana gelen artış, CRI'da düşüğe yani daha yavaş vulkanizasyona neden olmuştur. Bu nedenle CRI'daki düşüş beklenen bir durumdur. ML değeri viskozite ile ilişkilidir [91, 92]. A-POSS ilavesiyle viskozite düşmüş ve böylece NR/SBR hamurun işlenebilirliği artmıştır.

Pişme genliği ne kadar yüksek ise, çapraz bağ yoğunluğu o kadar yüksektir [92]. Tablo 3.1'den görüleceği üzere, referans hamura 3 phr A-POSS ilavesiyle pişme genliği dolayısıyla çapraz bağ yoğunluğu bir miktar azalmıştır. Artan A-POSS yükleme oranı ile birlikte pişme genliğindeki azalış devam etmiştir. Bu durumun ise, A-POSS ile kükürt arasındaki muhtemel etkileşimlerden meydana geldiği düşünülmektedir. Böylece, çapraz bağlanmaya giren kükürt miktarının azalmasıyla birlikte çapraz bağ yoğunluğu da düşmüştür. Benzer bulgular, NR hamuru için OV-POSS varlığında da literatürde vurgulanmıştır [64]. Tez çalışması kapsamında A-POSS içeren karışım ile referans karışımın pişirici sistemi (kükürt ve akseleratör miktarları) aynı miktarlarda çalışılmıştır. Eğer, A-POSS içeren karışım için pişirici sisteme (kükürt ve akseleratör miktar güncellemesi) müdahale edilirse çapraz bağ yoğunluğunun ayarlanabileceği düşünülmektedir. Özellikle, çapraz bağ yoğunluğunun genellikle sertlik (hardness) ve/veya modül gibi mekanik özellikler üzerinde etkili olduğundan bu durum önem arz etmektedir [92, 93]. Ayrıca, A-POSS varlığında ve A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında NR/SBR hamurlarının CRI değerlerinde meydana gelen azalış, A-POSS'un NR/SBR sisteminin vulkanizasyon mekanizmasını değiştirdiği şeklinde de yorumlanabilir.

Çapraz bağ yoğunluğu çok yüksek olduğunda, çapraz bağlı zincirlerin uzunluğu kısa olmakta, bu da sonuç olarak gerilmiş çapraz bağ zincirlerinin oryantasyonunu

kısıtlayarak, kopma dayanımı azalmasına neden olmaktadır [94]. Tez çalışmasında reoloji analizlerinden elde edilen bulgular, A-POSS içeren reçetelerde çapraz bağ yoğunluğu daha düşük olduğu için, çapraz bağ zincir uzunluklarının referans reçeteye göre daha uzun olduğu düşünülmektedir. Bu sayede kazanılan esnek zincir hareketi sayesinde kopma dayanımının ve kopmada uzamanın artması beklenmektedir. Bu durum, Bölüm 3.2’de mekanik analiz test sonuçlarında tartışılmıştır.

NR/SBR ve A-POSS içeren NR/SBR hamurlarının reolojik özellikleri belirlemek amacıyla Mooney viskometre testleri de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Mooney reometre eğrileri Şekil 3.2’de verilmiştir. Mooney eğrilerinden elde edilen bulgular, Tablo 3.2’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Karışımların Mooney eğrileri

Örneklerin minimum viskozitesi ( $M_v$ ), Mooney viskozitesi ( $ML(1+4)$ ), pişmeye başlama zamanı ( $t_5$ ) ve kürleşme zamanı ( $t_{35}$ ) Mooney testleri ile elde edilmiştir. Eşitlik (3.3) kullanılarak pişme hızı tayin edilmiştir [76].

$$\text{Pişme hızı} = t_{35} - t_5 \quad (3.3)$$

Mooney sonuçları incelendiğinde, A-POSS ilavesi ile viskozitede düşüş yaşandığı ve A-POSS yükleme oranı arttıkça viskozitede düşüşün devam ettiği saptanmıştır. MDR sonucu elde edilen ve viskozite göstergesi olan ML değerleri ile Mooney viskozitesi sonuçları tamamıyla paralellik göstermektedir. Elde edilen bu bulgular A-POSS

varlığında NR/SBR hamurlarının camsı geçiş sıcaklığında meydana gelen değişimlere bağlanabilir. Bu durum, Bölüm 3.7’de DSC analiz test sonuçlarında detaylıca ele alınmıştır. Ayrıca, literatürde farklı POSS nanotaneceklerinin farklı polimer matrislerin camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğüne dair çalışmalar bulunmaktadır [63].

Tablo 3.2. Karışımların ham ve pişme özellikleri

<b>Malzeme</b>	<b>M<sub>v</sub> (MU)</b>	<b>ML(1+4) (MU)</b>	<b>t<sub>5</sub> (dakika)</b>	<b>t<sub>35</sub> (dakika)</b>	<b>Pişme Hızı (dakika)</b>
<b>NR/SBR (Ref)</b>	21,10	23,30	30,90	37,60	6,70
<b>3-A-POSS-NR/SBR</b>	19,70	21,90	31,12	37,32	6,20
<b>6-A-POSS-NR/SBR</b>	18,70	20,70	30,95	37,11	6,16

Viskozitenin artmasında kauçuk-dolgu etkileşiminin artması etkilidir. Polimer-dolgu maddesi etkileşimi artıkça, daha fazla fiziksel çapraz bağ (dolgu maddesi Van der Waals gibi zayıf fiziksel kuvvetler yoluyla kauçuk molekül zincirleriyle etkileşime girer ve bu etkileşim kauçukta genellikle fiziksel çapraz bağlanma, bound rubber oluşumu olarak adlandırılır) oluşur. Oluşan fiziksel çapraz bağ, kauçuk molekül zincirlerinin hareketliliği kısıtlar, bu yüzden viskozite yükselir. Fiziksel çapraz bağ, minimum reometre torkundan (ML) kabaca tahmin edilebilir [95]. Ancak, agrega yapısı dağılımı genişledikçe ise işleme özelliğindeki trendin biraz daha düşük Mooney viskozitesine doğru olduğu bildirilmiştir [96].

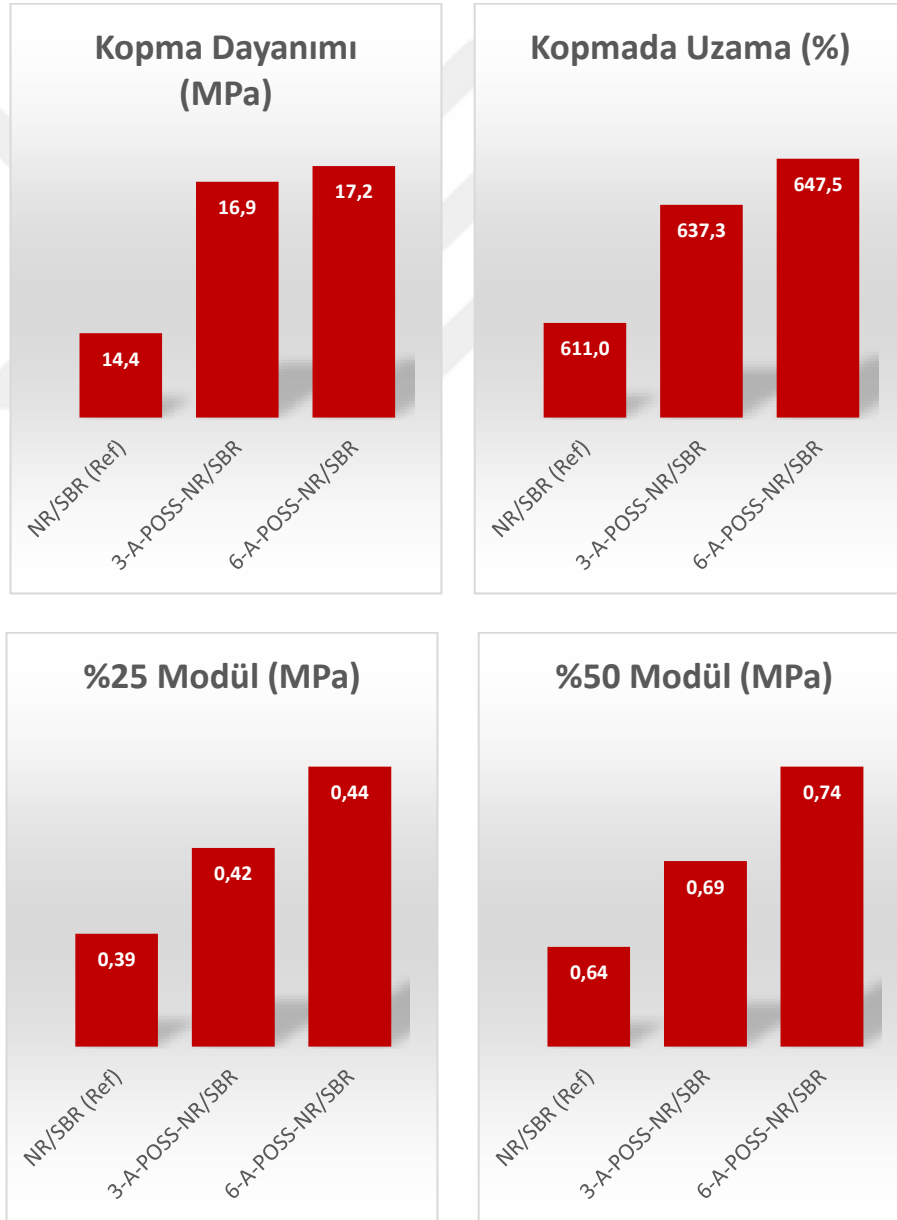
Bu çalışmada ise NR/SBR hamurunda artan A-POSS ilavesiyle düşen viskozite kauçuk-dolgu maddesi etkileşiminin azaldığını bir başka ifadeyle dolgu-dolgu maddesi etkileşiminin kauçuk-dolgu maddesi etkileşiminden baskın olduğunu veya agrega dağılımının genişlediğini göstermektedir. A-POSS yükleme oranı 3 phr’dan 6 phr’ye artırılınca A-POSS’un NR/SBR matrisinde nispi topaklanmalar sergilediği tespit edilmiştir. Bu durum, Bölüm 3.5’te ele alınmıştır. Bağlı kauçuğun bu etkisinden kaynaklı mekanik özellikler olumsuz etkilenebilirken, agrega yapısından dolayı ise mekanik özellikler gelişmektedir [58]. Bu durum, Bölüm 3.2’de tartışılmıştır. Bununla birlikte, A-POSS varlığında viskozitede meydana gelen azalışın A-POSS’un NR/SBR hamurunun camsı geçiş sıcaklığını düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Pişmeye başlama sıcaklıkları ise A-POSS ilavesi ile bir miktar artmıştır, bu nedenle pişme hızı düşmüştür. Böylece karışım yanma hassasiyeti azalarak proses güvenliği

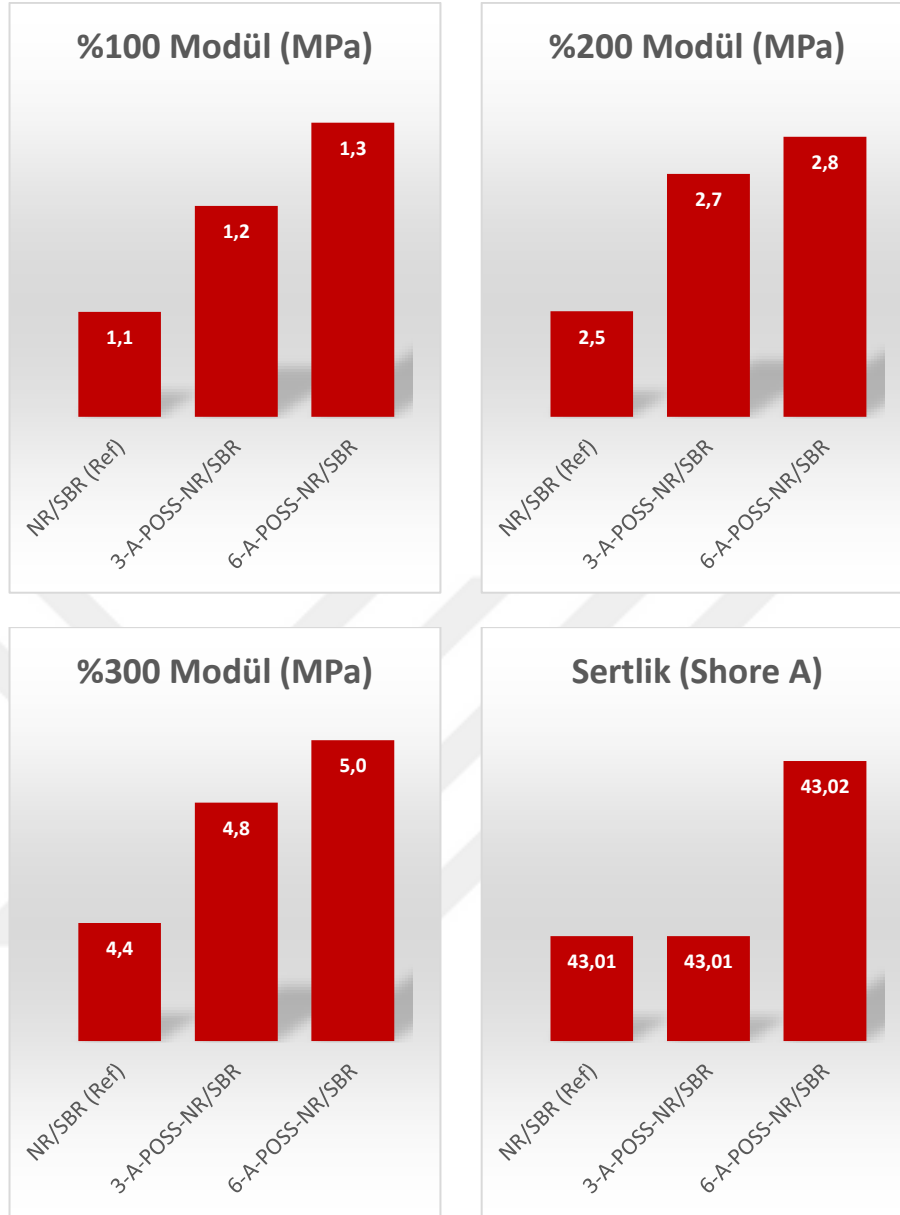
açısında istenilen bir durum oluşturulmuştur. Ayrıca MDR sonuçları ile yine paralellik göstermektedir.

### 3.2. Mekanik Özelliklerin Tayini

Hazırlanan hamurların mekanik özellikleri çekme ve sertlik testleri ile belirlenmiştir. Kopma dayanımı, kopmada uzama, farklı uzamalardaki modül ve sertlik sonuçları Şekil 3.3'te gösterilmektedir. Elde edilen tüm sonuçlar ise Tablo 3.3'te verilmiştir. A-POSS varlığında NR/SBR hamurunun mekanik özelliklerinde meydana gelen yüzde değişimler ise Tablo 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.3. Hamurların mekanik özellikleri



Şekil 3.3. Hamurların mekanik özellikleri (Devam)

Tablo 3.3. NR/SBR ve NR/SBR/A-POSS hamurlarının mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimler

Malzeme	Kopma Dayanımı (MPa)	Kopmada Uzama (%)	%25 Modül (MPa)	%50 Modül (MPa)	%100 Modül (MPa)	%200 Modül (MPa)	%300 Modül (MPa)	Sertlik (Shore A)
NR/SBR (Ref)	14,41±0,5	611±16	0,39±0,01	0,64±0,05	1,10±0,05	2,50±0,05	4,44±0,08	43,01±1,0
3-A-POSS-NR/SBR	16,94±0,7	637,3±17	0,42±0,02	0,69±0,01	1,20±0,04	2,70±0,04	4,78±0,08	43,01±1,0
6-A-POSS-NR/SBR	17,20±0,7	647,5±20	0,44±0,01	0,74±0,01	1,28±0,05	2,75±0,05	4,96±0,09	43,02±1,0

A-POSS ilavesi ile NR/SBR hamurlarının kopma dayanımı, kopmada uzama ve spesifik bir uzamadaki modül değerlerinde (örneğin %25 modül gibi) artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, A-POSS konsantrasyonunun artışı ile birlikte NR/SBR

hamurlarının mekanik özelliklerinde nispi artışlar gözlemlenmiştir. A-POSS varlığında Shore A sertlik değerlerinde ise herhangi bir değişim tespit edilmemiştir.

Tablo 3.4. Örneklerin A-POSS varlığında mekanik özelliklerinde meydana gelen yüzde değişimler

Malzeme	Kopma Dayanımı (%)	Kopmada Uzama (%)	%25 Modül (%)	%50 Modül (%)	%100 Modül (%)	%200 Modül (%)	%300 Modül (%)	Sertlik (%)
3-A-POSS-NR/SBR	17,56	4,30	6,25	7,69	9,18	7,84	7,73	0,00
6-A-POSS-NR/SBR	19,36	5,97	12,17	16,17	16,36	9,97	11,77	0,02

A-POSS varlığında viskozite düşüşü ile dolgu-kauçuk etkileşim azalması ve bunun sonucu mekanik özelliklerde kötüye gitme olabileceği beklenmesine rağmen bu durum gerçekleşmemiştir. Mekanik özellikler polimer-dolgu maddesi etkileşimindeki yüzey reaktivitesi, aglomerat oluşumu, partiküllerin boyut ve şekilleri ve dolgu maddelerinin kauçuk içinde dağılımı (dispersiyon) gibi birçok parametreden etkilenmektedir [97]. Ayrıca, parçacık takviyeli kompozit malzemelerde mekanik özellikler, polimer ve partikül arasındaki gerilme (stres) transferinden etkilenmektedir. Partiküllerin aglomerasyonu ise gerilme transferini engellemekte ve mekanik özellikleri olumsuz yönde etkilemektedir. Literatürde farklı POSS nanotaniciklerinin özellikle yüksek yükleme oranlarında aglomerasyona meyilli oldukları ifade edilmektedir [57, 58, 62, 63, 98].

Her ne kadar reoloji analiz test sonuçlarından elde edilen bulgular A-POSS varlığında ve A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında NR/SBR hamurun çapraz bağ yoğunluğunu düşürdüğünü gösterse de, A-POSS içeren NR/SBR hamurların referans hamura kıyasla daha yüksek kopma dayanımı değerleri göstermesinin A-POSS ve NR/SBR hamurun arayüzey etkileşiminin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, A-POSS'un sahip olduğu çift bağlar yoluyla NR/SBR'nin çapraz bağlanma mekanizmasına da katıldığı düşünülmektedir. NR/SBR/A-POSS hamurlarının yüksek kopmada uzama değerleri sergilemesi ise, A-POSS'un zincir hareketliliğini kolaylaştırmasına ve matris içinde homojen bir şekilde dağılan A-POSS nanotaniciklerinin gerilme transferini etkin bir şekilde gerçekleştirmelerine bağlanabilir. Elde edilen bu bulgular, SEM analiz sonuçları ile Bölüm 3.5'te doğrulanmıştır. İlave olarak, her ne kadar A-POSS'un yüksek yükleme oranlarında nispi topaklanmalar gözlemlense de, NR/SBR matrisinde oldukça homojen bir şekilde



dağıldıkları ve A-POSS varlığında da hamur kalitesinin yüksek olduğu sırasıyla Bölüm 3.4 ve Bölüm 3.5'teki analiz sonuçlarından görülmektedir. A-POSS'un matris içinde dispersiyonun iyi olması daha yüksek bir arayüzey alanı oluşturmuş ve spesifik bir uzamadaki modül değerlerinde artışa neden olmuştur.

### 3.3. Dinamik Özelliklerin Tayini

Hazırlanan karışımların reolojik ve dinamik özellikleri kauçuk proses analizörü (RPA) ile belirlenmiştir. Tablo 3.5'te, düşük (DG), orta (OG) ve yüksek (YG) gerinimler için elde edilen depo modülü ( $G'$ ) sonuçları gösterilmektedir.  $G'$ @YG ham karışımdan alınan bir değer olmakla birlikte,  $G'$ @DG,  $G'$ @YG ve  $Tan\delta$ @OG vulkanize edilmiş hamurlar için depo modülünün bir göstergesidir. Kullanılan yöntem lastik uygulamalarında Brisa tarafından sürekli kullanılan özel ve kompleks bir yöntem olduğu için gizlilik kapsamında gerinim değerleri paylaşılamamaktadır.

Tablo 3.5. Karışımların reolojik ve dinamik özellikleri

Malzeme	Ham özellik, $G'$ @ YG, kPa	Pişmiş özellik, $Tan\delta$ @OG	Pişmiş özellik, $G'$ @ DG, kPa	Pişmiş özellik, $G'$ @ YG, kPa
NR/SBR (Ref)	34,11	0,110	433,63	321,15
3-A-POSS-NR/SBR	32,36	0,087	489,95	374,48
6-A-POSS-NR/SBR	30,04	0,080	494,31	387,14

Pişmemiş NR/SBR hamurları için yüksek gerinim değerinde elde edilen depo modülü değeri örneklerin viskozitesinde meydana gelen değişim olarak ele alınabilir. Tablo 3.5'ten görüleceği üzere, referans hamura 3 phr A-POSS ilavesi ile birlikte  $G'$ @YG değerinde azalma meydana gelmiştir.  $G'$ @YG değerindeki azalış, A-POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte devam etmiştir. A-POSS ilavesi ile NR/SBR hamurunun viskozitenin azaldığı MDR, Mooney testi yanısıra RPA ile de teyit edilmiştir ve tüm testlerde elde edilen sonuçlar birbirine paralellik göstermektedir. Elde edilen bu bulgular, A-POSS varlığında proses edilebilirliğin iyileştiğini net bir şekilde göstermektedir.

$G'$ @DG,  $G'$ @YG ve  $Tan\delta$ @OG değerlerinden elde edilen sonuçlar ile farklı gerinimlerdeki dinamik özellikler tespit edilmiştir. Sonuçlar irdelendiğinde, A-POSS ilavesiyle yüksek ve düşük gerinimlerde depo modülü artmış, orta gerinimde elde

edilen sönümlenme faktörü tan $\delta$  ise düşmüştür. Elde edilen bu bulgular, A-POSS'un NR/SBR hamurlarının dinamik özelliklerini iyileştirdiğini göstermektedir.

Literatürde farklı türde POSS tipleri ve farklı tipte polimerler ile çalışıldığında POSS'un polimeri takviye ettiği, polimer-dolgu etkileşimini artırıp, viskoziteyi düşürdüğü, mekanik özellikleri, depo modülü ve histerisisi iyileştirdiği farklı yayınlarda incelenmiştir [58]. Kauçuğumsu bölgede ve camsı geçiş sıcaklığının üzerinde polimerlerde depo modülü çapraz bağ yoğunluğundan etkilenmektedir. Ayrıca, çapraz bağ yoğunluğunun artmasıyla birlikte dinamik-mekanik özellikler de iyileşmektedir [99, 100]. Her ne kadar A-POSS varlığında A-POSS'un kükürt ile muhtemel etkileşimlerinden kaynaklı olarak, NR/SBR vulkanizatlarının çapraz bağ yoğunluğu nispeten azalsa da, A-POSS NR/SBR/A-POSS vulkanizatlarının daha yüksek  $G'@DG$  ve  $G'@YG$  değerleri sergilemesi A-POSS ile NR/SBR matris arasındaki arayüzey etkileşiminin iyi olması sonucu daha yüksek bir yüzey alanı oluşmasından kaynaklanmaktadır. Literatürde, dolgu-matris arayüzey alanının yetersiz olması durumunda dinamik mekanik özelliklerin düştüğü rapor edilmiştir [101, 102].

A-POSS ile NR/SBR matrisi arasındaki yüksek etkileşim, orta gerinimlerde elde edilen tan $\delta$  değerlerinden de görülmektedir. 3 phr A-POSS ilavesiyle NR/SBR vulkanizatının azalan tan $\delta$  değeri A-POSS miktarının 6 phr'ye çıkarılmasıyla daha da azalmıştır. Bu durum A-POSS içeren hamurların daha düşük kayıp modülü değerleri sergilediğinin de bir göstergesidir. Kayıp modül, viskoelastik malzemelerin viskoz davranışını temsil etmektedir ve malzemenin enerji sönümlemesinin bir ölçüsüdür. A-POSS ve matris arasındaki arayüzey alanının büyük olması, NR/SBR hamurundaki ısı birikimini veya başka bir ifadeyle histerisisi olumlu yönde etkilemiştir.

Genel bir değerlendirme yapılacak olursa, RPA sonuçlarından elde edilen bulgulardan ham ve pişmiş NR/SBR vulkanizatlarının A-POSS varlığında dinamik-mekanik özelliklerinde iyileşmeler tespit edilmiştir.

### **3.4. Karbon Karası Dağılımının DisperGrader ile Belirlenmesi**

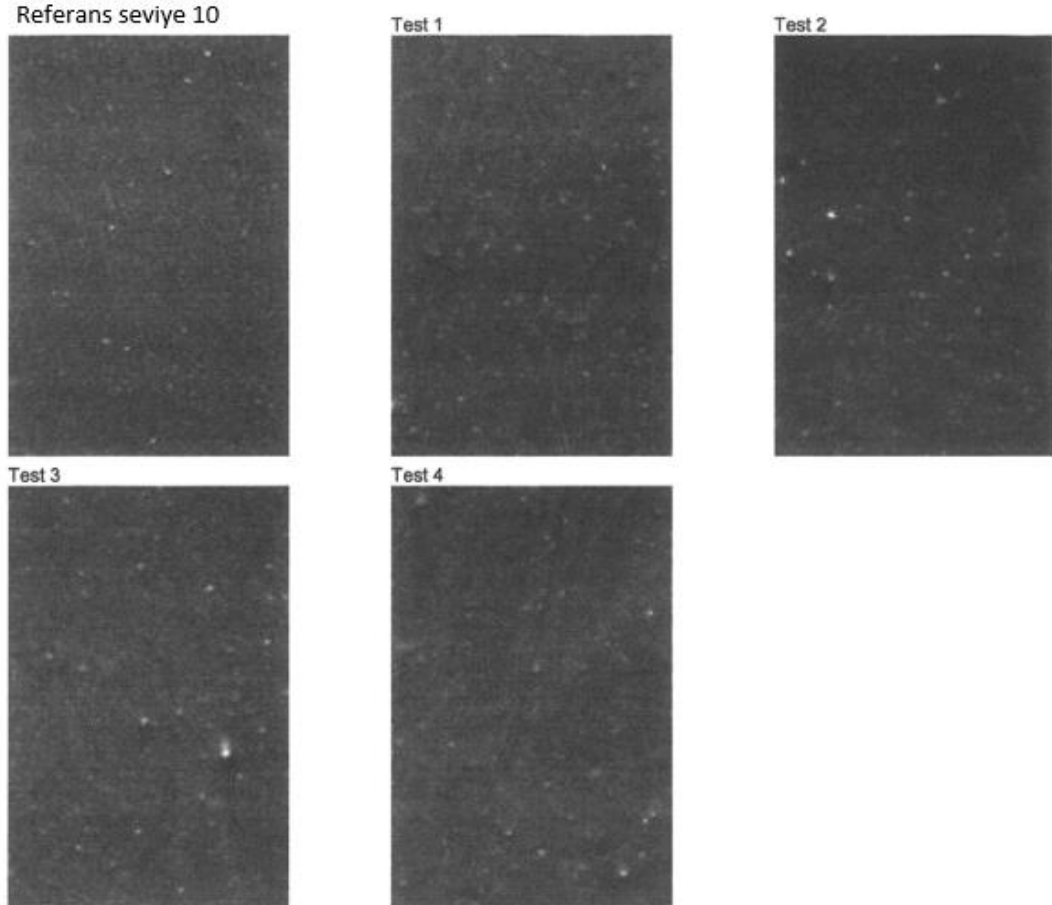
Yüksek lisans tez çalışması kapsamında hazırlanan NR/SBR temelli hamurlarda karbon karası dağılımının belirlenmesi bir başka ifadeyle hamur kalitesinin tespit

edilmesi amacıyla DisperGrader analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sonucu elde edilen X ve Y değerleri ile % dispersiyonun sonuçları Tablo 3.6’da gösterilmektedir. Görsel sonuçlar ise, eşlendiği referans seviye ve 4 testin görüntüleriyle birlikte Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6’da gösterilmektedir.

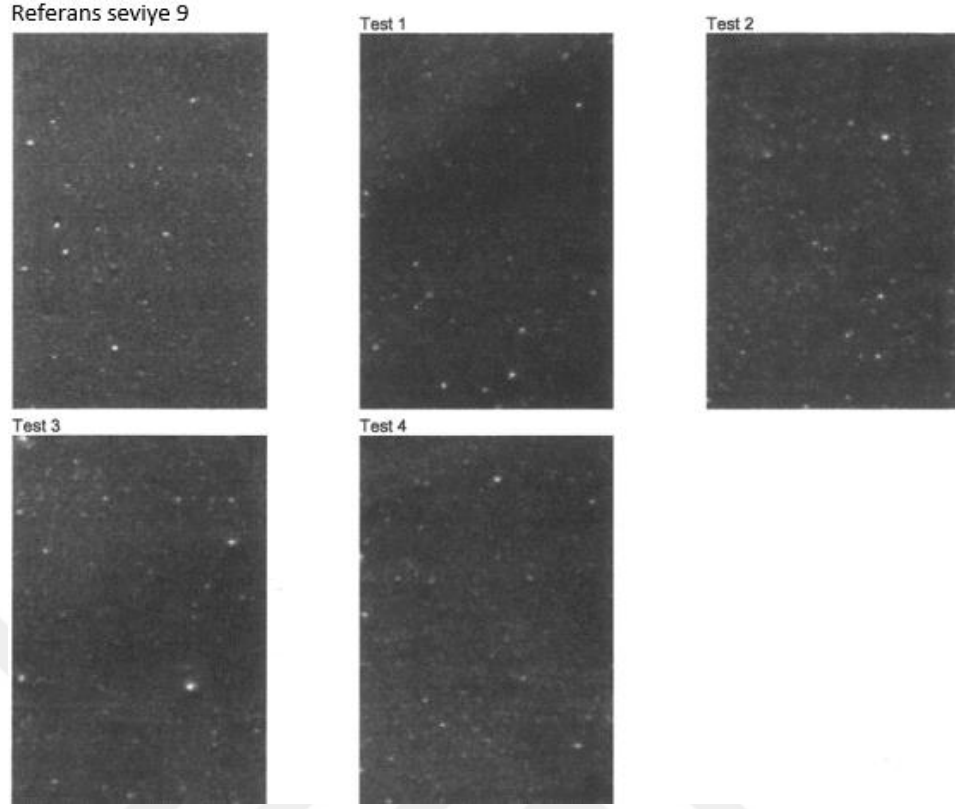
Tablo 3.6. DisperGrader analiz sonuçları

Malzeme	X	Y	% Dispersiyon
NR/SBR (Ref)	9,91	9,98	98,64
3-A-POSS-NR/SBR	9,26	9,90	96,94
6-A-POSS-NR/SBR	8,99	9,89	96,14

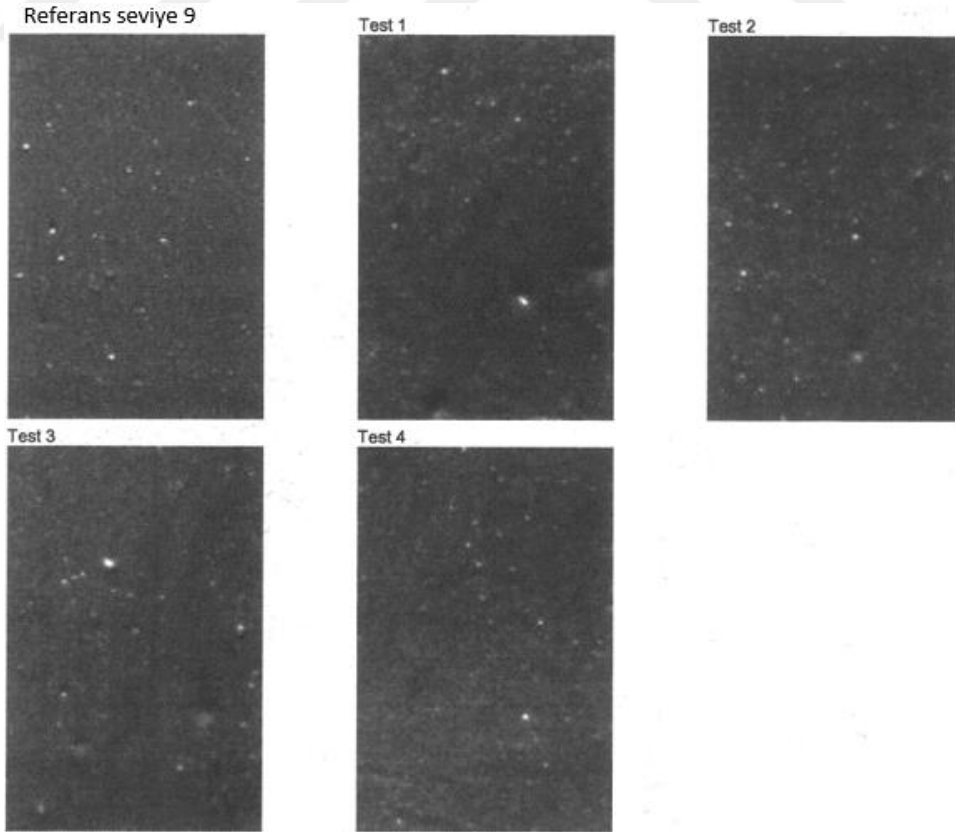
Tablo 3.6’den görüleceği üzere, tüm hamurlarda %96’nın üzerinde bir karbon karası dağılımı söz konusudur. X ve Y değerleri, başka bir ifadeyle karbon karası aglomerat çapı ve büyük aglomeratların varlığı, tüm hamurlarda aynı seviyelerde kalmış ve tümü 9 üzerinde seyretmiştir.



Şekil 3.4. Referans hamurda karbon karası dağılım görüntüleri



Şekil 3.5. 3-A-POSS-NR/SBR hamurunda karbon karası dağılım görüntüleri

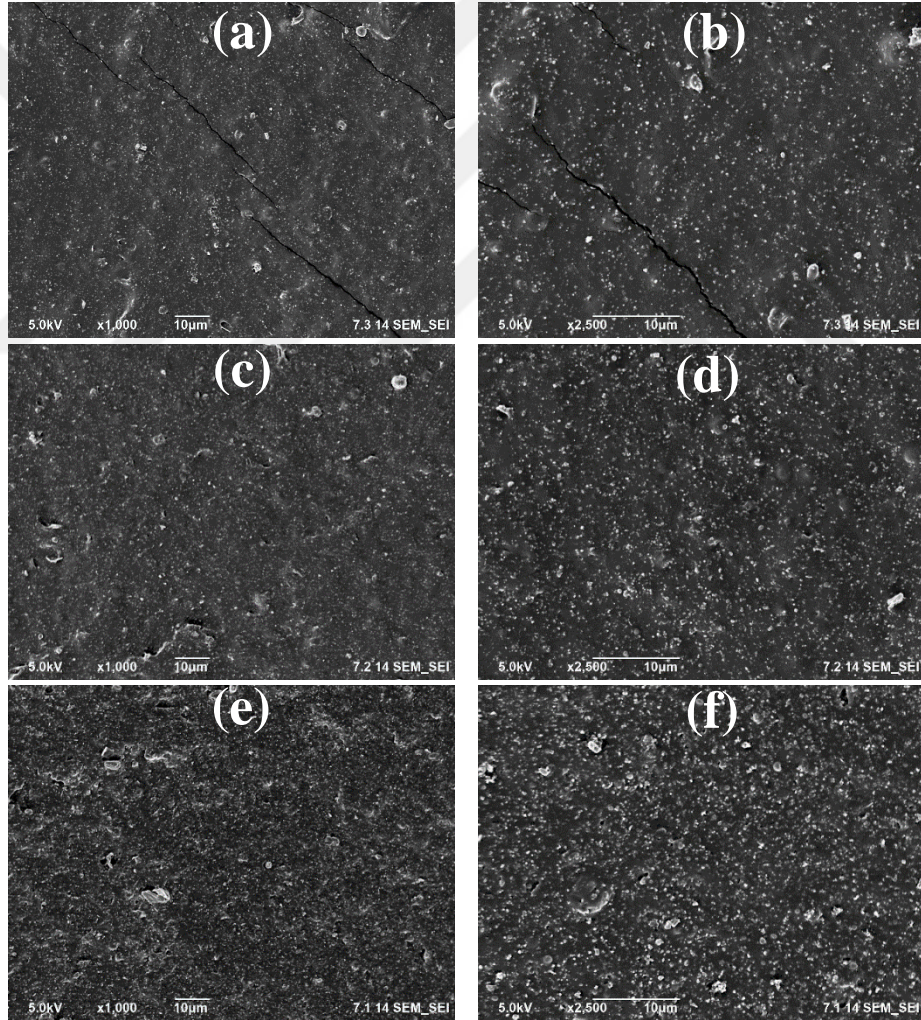


Şekil 3.6. 6-A-POSS-NR/SBR hamurunda karbon karası dağılım görüntüleri

Elde edilen bulgular, tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm karışımlarda hamur kalitesinin iyi olduğunu göstermiştir. A-POSS içeren hamurların daha yüksek mekanik ve dinamik mekanik özellikler sergilemesi karbon karası ve matris arasındaki arayüzey etkileşiminin artmasına da bağlanabilir. Bölüm 3.5’te detaylı olarak anlatılmıştır.

### 3.5. SEM Analiz Sonuçları

Referans ve A-POSS içeren hamurların yüzey morfolojileri SEM ile incelenmiştir. Şekil 3.7’de vulkanize referans harman ve 3 ve 6 phr A-POSS içeren harmanların yüzey morfolojileri gösterilmektedir. Şekil 3.8’de ise elemental analiz sonuçları paylaşılmıştır.

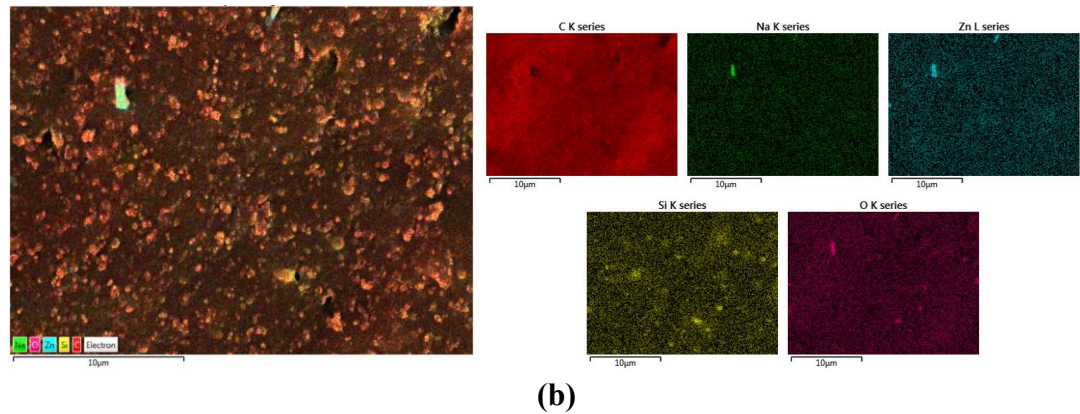
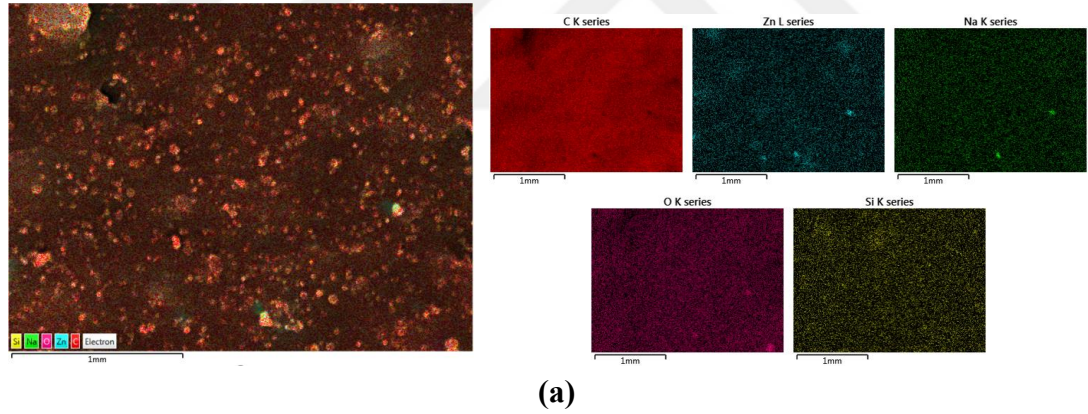


Şekil 3.7. Vulkanize harmanların yüzey morfolojileri; (a) REF hamur (x1000, Skala:10 µm) ve (b) REF hamur (x2500, Skala:10 µm), (c) 3-A-POSS-NR/SBR (x1000, Skala:10 µm), (d) 3-A-POSS-NR/SBR (x2500, Skala:10 µm), (e) 6-A-POSS-NR/SBR (x1000, Skala:10 µm), (f) 6-A-POSS-NR/SBR (x2500, Skala:10 µm)



Şekil 3.7’den görüleceği üzere, referans NR/SBR hamurunun yüzeyinde derin ve enlemesine çatlakların varlığı söz konusudur. A-POSS içeren NR/SBR hamurlarında ise bu çatlaklara rastlanmamaktadır. A-POSS varlığında akışkanlığın iyileşmesi veya başka bir ifadeyle viskozitenin azalmasının bu duruma neden olduğu düşünülmektedir. Hazırlanan tüm hamurlarda karbon karasının NR/SBR matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir. Ayrıca, A-POSS’un özellikle yüksek yükleme oranlarında, karbon karasının matris içinde daha yoğun bir şekilde yer aldığı ve parçacık boyutu bakımından küçük agregalar halinde yapı içinde dağıldığı görülmektedir. Bu durum, dolgu-matris arayüzey alanının arttığı ve böylelikle A-POSS içeren hamurların daha yüksek mekanik özellikler sergilemesinin bir göstergesidir.

Çalışma kapsamında hazırlanan NR/SBR hamurlarında birçok bileşen olması ve bu nedenle matris içinde A-POSS nanotaneçiklerinin gözlemlenmesinin belirlenmesi amacıyla EDS analizleri de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular A-POSS yükleme oranına bağlı olarak Şekil 3.8’de verilmiştir.

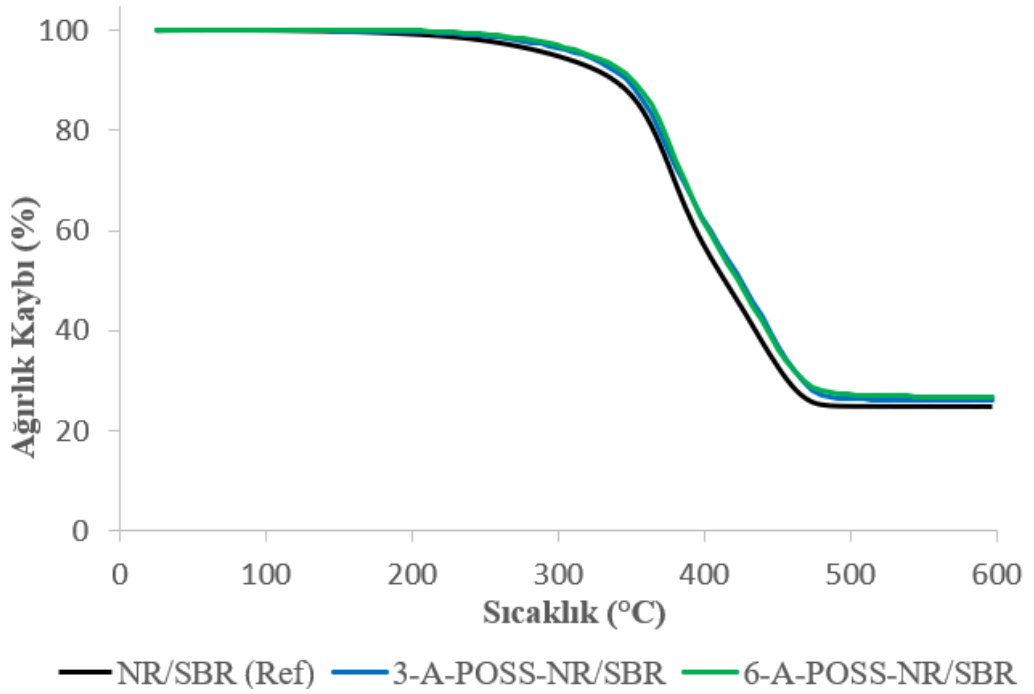


Şekil 3.8. A-POSS-NR/SBR harmanlarının EDS elementel analiz sonuçları; (a) 3-A-POSS-NR/SBR ve (b) 6-A-POSS-NR/SBR

Şekil 3.8'den görüleceği üzere, her ne kadar 6 phr A-POSS yükleme oranında Si atomlarının matris içinde belirli bölgelerde nispi topaklanmalar gösterdiği elde edilse de her iki A-POSS yükleme oranında da A-POSS'un NR/SBR matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir.

### 3.6. TGA Analiz Sonuçları

Hazırlanan karışımların ısıl kararlılıkları TGA ile incelenmiştir. Karışımlara ait TGA eğrileri Şekil 3.9'da verilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar ise Tablo 3.7'de gösterilmektedir.



Şekil 3.9. Hamurların TGA eğrileri

Tablo 3.7. Referans hamur ve A-POSS içeren NR/SBR hamurlarının TGA analiz sonuçları

Malzeme	T <sub>d5</sub> (°C)	T <sub>d10</sub> (°C)	Kül Miktarı (%)
<b>NR/SBR (Ref)</b>	298,0	338,0	24,7
<b>3-A-POSS-NR/SBR</b>	318,0	347,1	26,0
<b>6-A-POSS-NR/SBR</b>	322,8	350,9	26,8

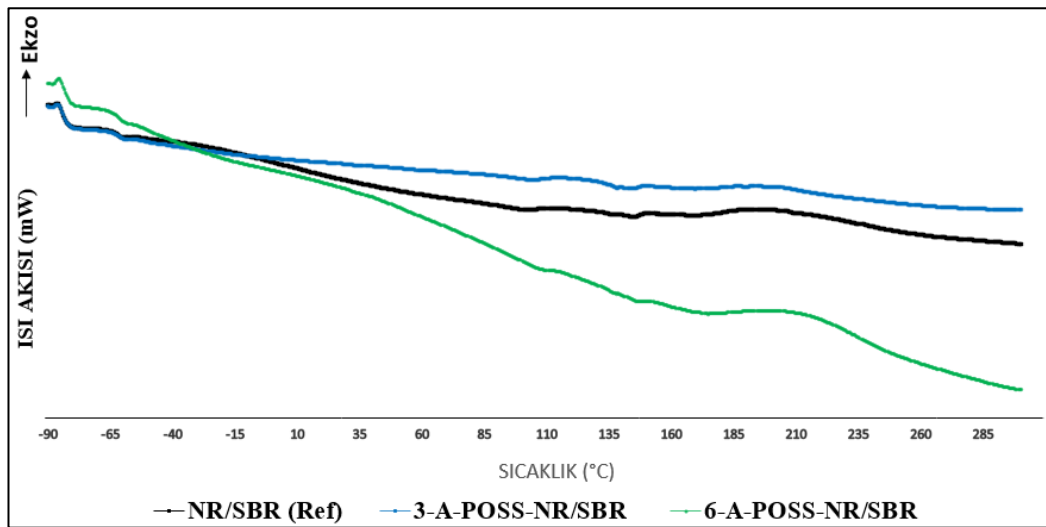
Referans hamur ve A-POSS içeren hamurların TGA eğrileri incelendiğinde, tüm hamurlarda dekompozisyonun tek aşamada gerçekleştiği görülmektedir. A-POSS varlığında TGA eğrileri daha yüksek sıcaklık değerlerine kaymıştır. Tablo 3.7'de

görülebileceği üzere, %5 ve %10 kütle kaybındaki bozunma sıcaklıklarının ( $T_{d5}$  ve  $T_{d10}$ ) NR/SBR/A-POSS hamurlarında daha yüksek değerler sergilediği görülmektedir. Referans hamurla kıyaslandığında, 3 ve 6 phr A-POSS içeren NR/SBR hamurunun  $T_{d5}$  değeri sırasıyla kayda değer bir şekilde  $20^{\circ}\text{C}$  ve  $25^{\circ}\text{C}$  bir artış göstermiştir. Bunlara ilaveten,  $600^{\circ}\text{C}$ 'de kalıntı kül miktarı da A-POSS içeren hamurlarda daha yüksek değerlere sahiptir.

TGA analizlerinden elde edilen veriler, A-POSS ilavesi ile NR/SBR hamurunun ısıl dayanımının iyileştiğini göstermiştir. A-POSS nanotaneçikleri fiziksel bir bariyer gibi davranarak, matrise gelen ısı akısını azaltmış ve NR/SBR hamurunun ısıl kararlılığını iyileştirmiştir. Literatürde birçok yayında POSS'un ısıl kararlılığı artıran bir malzeme olduğu belirtilmektedir [62, 63, 67-70]. Ayrıca, A-POSS'un özellikle yüksek yüklem oranlarında NR/SBR'nin çapraz bağlanma mekanizmasına da katıldığı ve bu durumun da ısıl kararlılığa pozitif yönde katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

### 3.7. DSC Analiz Sonuçları

Hazırlanan hamurların ısıl özellikleri ise DSC analizleri ile incelenmiştir. Referans NR/SBR ve A-POSS içeren NR/SBR hamurlarının DSC termogramları Şekil 3.10'da verilmiştir. DSC termogramlarından elde edilen camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ), çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı ( $T_{c,o}$ ), çapraz bağlanma pik sıcaklığı ( $T_{c,p}$ ), çapraz bağlanma bitiş sıcaklığı ( $T_{c,e}$ ) ve çapraz bağlanma için gerekli olan enerji ( $\Delta H_c$ ) değerleri Tablo 3.8'de gösterilmektedir.



Şekil 3.10. Hamurların DSC termogramları



Tablo 3.8. Hamurların ısıl özellikleri

Malzeme	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>c,o</sub> (°C)	T <sub>c,p</sub> (°C)	T <sub>c,e</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> , J/g
NR/SBR (Ref)	-64,71	181,23	203,47	210,72	19,9
3-A-POSS-NR/SBR	-65,33	182,79	201,35	227,03	21,5
6-A-POSS-NR/SBR	-67,23	184,51	211,60	255,36	23,0

Tablo 3.8’den görüleceği üzere, A-POSS ilavesiyle birlikte NR/SBR hamurların camısı geçiş sıcaklık değerleri azalış göstermiştir. Bu durum, A-POSS varlığında işlenebilirliğin kolaylaştığının bir başka göstergesidir. A-POSS varlığında çapraz bağlanma başlangıç sıcaklığı (T<sub>c,o</sub>) değerlerinin nispeten arttığı ve çapraz bağlanma bitiş sıcaklığı (T<sub>c,e</sub>) değerlerinin ise kayda değer bir şekilde daha yüksek sıcaklıklara kaydığı tespit edilmiştir. Ayrıca, A-POSS içeren karışımlarda çapraz bağlanmanın tamamlanması için gereken sürenin de arttığı gözlemlenmiştir. Bunlara ilave olarak, DSC termogramlarından görüleceği üzere, artan A-POSS ilavesi ile birlikte DSC eğrileri yayvanlaşmıştır. Bir diğer dikkat çeken nokta ise, referans hamura kıyasla A-POSS’un artan konsantrasyonu ile birlikte çapraz bağlanma ekzotermelerinin genliği artmış ve ayrıca çapraz bağlanma için gerekli olan enerji de (ΔH<sub>c</sub>) artmıştır. Elde edilen bu bulgular, A-POSS varlığının NR/SBR hamurlarının çapraz bağlanma mekanizmasını değiştirdiğini ve A-POSS’un da NR/SBR’nin çapraz bağlanmasına katıldığının bir göstergesi olarak ele alınabilir.

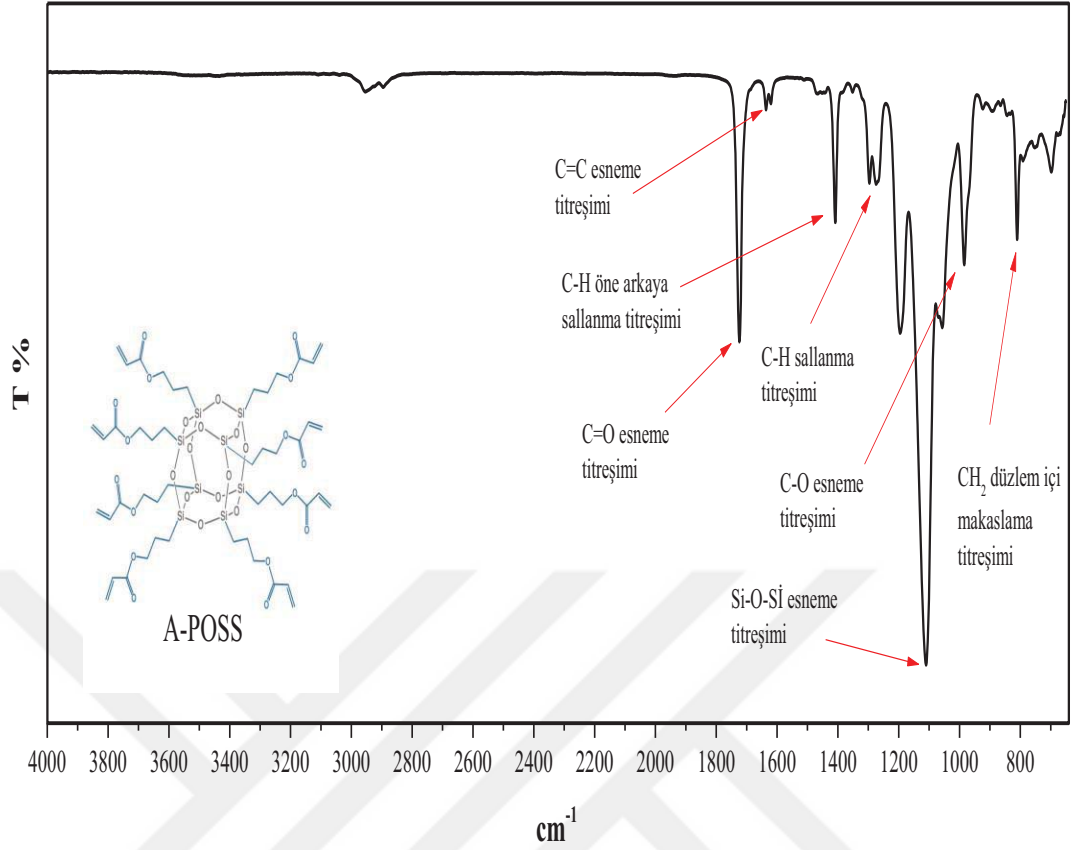
### 3.8. Yapısal Özelliklerin Tayini

Vulkanizasyon sırasında meydana gelen yapısal değişikliklerin incelenmesi amacıyla FTIR analizi yapılmıştır.

Tablo 3.9. A-POSS’a ait FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikler ve titreşim türleri

Malzeme	Dalga sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Titreşim türü
A-POSS	1723	C=O esneme titreşimi
	1636	C=C esneme titreşimi
	1408	C-H öne arkaya sallanma titreşimi
	1272-1296	C-H sallanma titreşimi
	1111	Si-O-Si esneme titreşimi
	984	C-O esneme titreşimi
	810	CH <sub>2</sub> düzlem içi makaslama titreşimi

A-POSS’a ait FTIR spektrumu Şekil 3.11’de ve karakteristik pikler ve titreşim türleri Tablo 3.9’da verilmiştir.



Şekil 3.11. A-POSS'un FTIR spektrumu

Çiğ hamurların FTIR spektrumları Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14'te, vulkanizasyon sonrası hamurlara ait FTIR spektrumları ise Şekil 3.15, Şekil 3.16 ve Şekil 3.17'de gösterilmektedir.

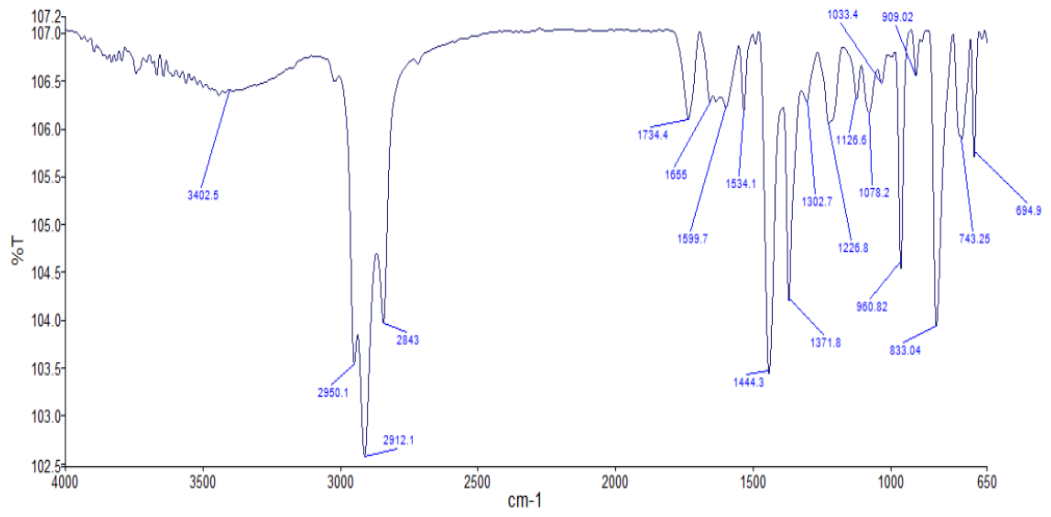
Şekil 3.12'de görülen, NR/SBR harmanlarında  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ 'de konumlanan titreşim bantları,  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının asimetric ve simetric gerilmelerine karşılık gelir [103].  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşim bantları C=O esneme titreşimini göstermektedir.  $1451$ ,  $1493$ ,  $1582$  ve  $1602\text{ cm}^{-1}$ 'deki titreşimler aromatik halkadaki karbon atomlarının esnemelerine karşılık gelir.  $1447$  ve  $1377\text{ cm}^{-1}$ 'deki bantlar  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının asimetric deformasyon titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.  $1074$  ve  $1029\text{ cm}^{-1}$ 'deki gerilme titreşimleri ise sırasıyla stiren ve cis-polibütadien birimlerine karşılık gelmektedir.  $759$  ve  $699\text{ cm}^{-1}$ 'de konumlanan absorpsiyon bantları sırasıyla aromatik halkadaki CH gruplarının deformasyonuna ve düzlem dışı bükülmesinden kaynaklanmaktadır.  $1663-1666\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan pikler C=C bağlarının kuvvetli göstergesidir [103, 104]. Referans NR/SBR hamurundan farklı olarak, A-POSS içeren

çiğ hamurlarda görülen 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  arasında konumlanan pikler ise A-POSS'un Si-O-Si bağlarından kaynaklanmaktadır [105].

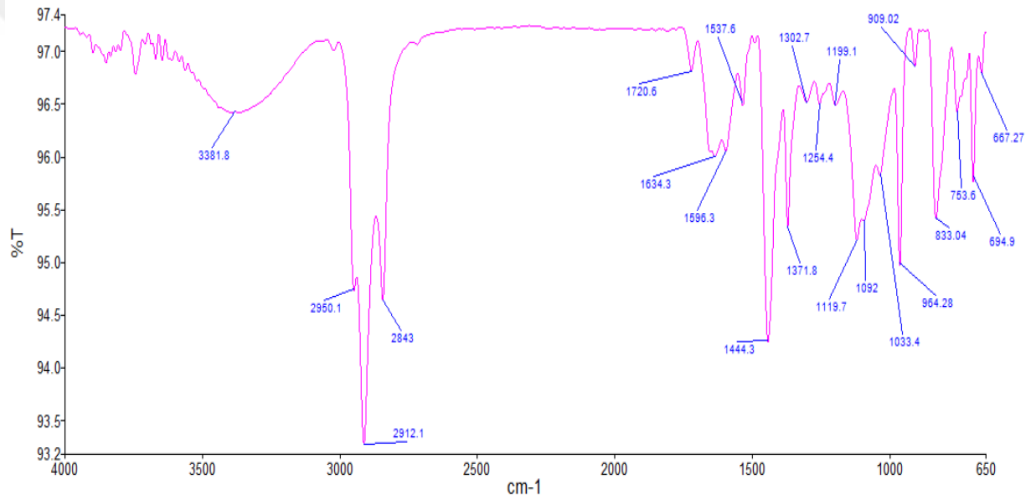
Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14 birlikte değerlendirildiğinde, POSS içeren çiğ hamurlarda görülen 1119  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki absorpsiyon piki Si-O-Si bağıni yani POSS varlığını işaret etmektedir [62]. Ayrıca, POSS içeren hamurlarda 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de konumlanmış olan absorpsiyon bantı ise A-POSS'un kafes yapısındaki radikal gruplardan gelen C=O esneme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. C=C esneme titreşim bantları, referans hamura kıyasla POSS varlığında bir miktarda olsa düşük dalga sayılarına doğru kaymıştır.

Vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumları incelendiğinde, tüm hamurlarda 700-730  $\text{cm}^{-1}$  arasında yeni pikler oluşmuştur. Bu pikler vulkanizasyon kaynaklı olup C-S-C, C-S ve S-S gibi kükürt bağlarının güçlü bir göstergesidir [106]. Ayrıca, vulkanizasyon sonrası tüm hamurlarda  $\text{CH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  gruplarının asimetric deformasyon titreşimlerine ait 1444  $\text{cm}^{-1}$ 'deki tüm bantlar 1454  $\text{cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Ayrıca, pişme işlemi sonrasında tüm hamurlarda 1396  $\text{cm}^{-1}$ 'de konumlanan yeni bir pik tespit edilmiştir. Bunlara ilaveten, 1534  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddeti ise artmıştır. Bu pikler C-H bükülme titreşim bandını temsil etmektedir [107]. Bu bulgulardan, vulkanizasyon sonrası NR/SBR ve A-POSS arasında bir takım kimyasal etkileşimlerin olduğu sonucuna varılabilir. Vulkanizasyon öncesinde tüm hamurlarda görülen ve hidroksil bağlarından kaynaklanan 3354-3402  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş absorpsiyon bantlarının, vulkanizasyon sonrası hamur kompozisyonuna bağlı olarak pik şiddetinin azaldığı veya tamamen ortadan kaybolduğu tespit edilmiştir [108].

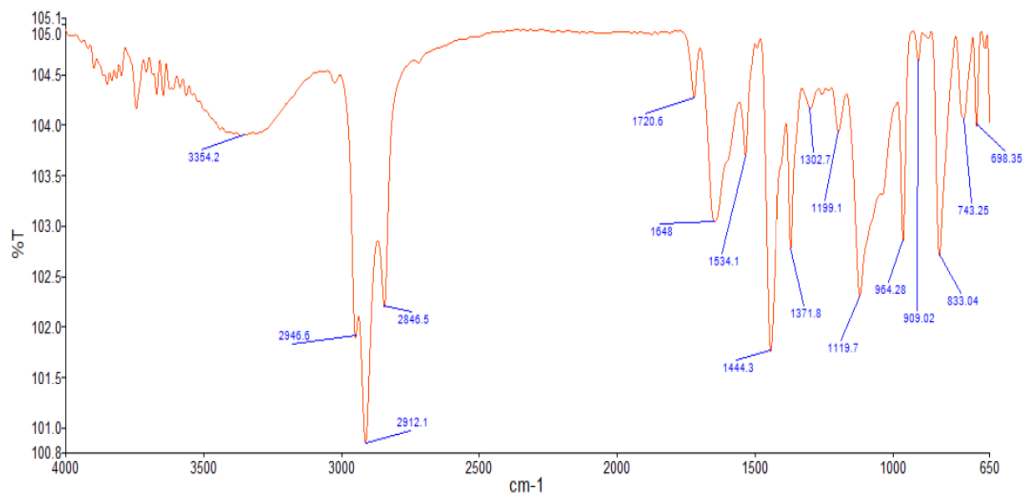
Elde edilen tüm bu bulguların yanında, vulkanizasyon öncesi referans hamurda 1655  $\text{cm}^{-1}$ , 3-A-POSS-NR/SBR hamurunda 1634  $\text{cm}^{-1}$  ve 6-A-POSS-NR/SBR hamurunda 1648  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen C=C bağlarının vulkanizasyon sonrası gözükmemektedir. A-POSS içeren hamurlarda vulkanizasyon öncesinde gözlemlenen ve 1720  $\text{cm}^{-1}$ 'de konumlanan C=O esneme titreşim pikleri, vulkanizasyon sonrası 1731-1734  $\text{cm}^{-1}$  arasına kaymıştır. Vulkanizasyon sonrasında ayrıca, A-POSS içeren hamurlarda Si-O-Si bantları net olarak görülmekle birlikte, bir miktar kaymalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Tüm veriler değerlendirildiğinde, A-POSS'un NR/SBR hamurunun çapraz bağlanma mekanizmasına katıldığı söylenebilir.



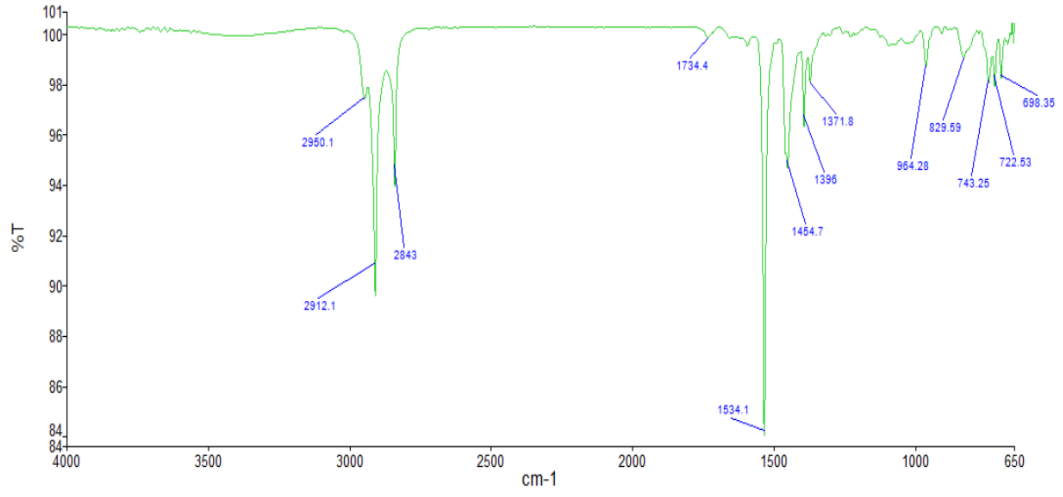
Şekil 3.12. NR/SBR (ref) hamurunun vulkanizasyon öncesi FTIR spektrumu



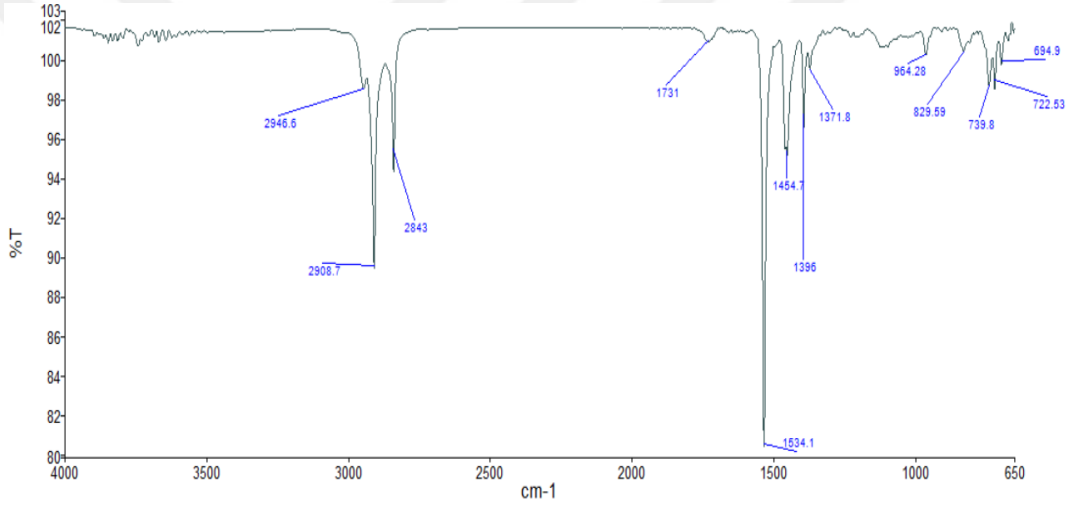
Şekil 3.13. 3-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon öncesi FTIR spektrumu



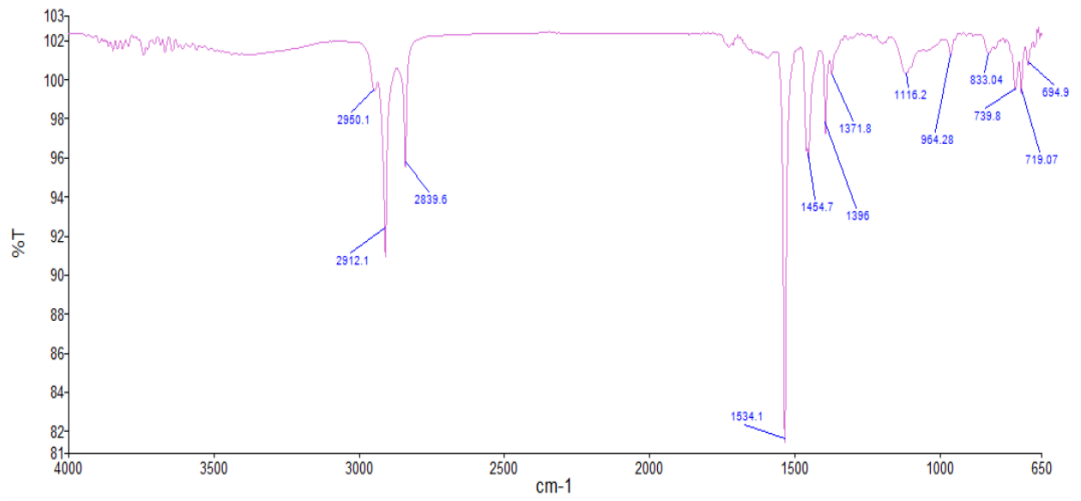
Şekil 3.14. 6-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon öncesi FTIR spektrumu



Şekil 3.15. NR/SBR (ref) hamurunun vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumu



Şekil 3.16. 3-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumu

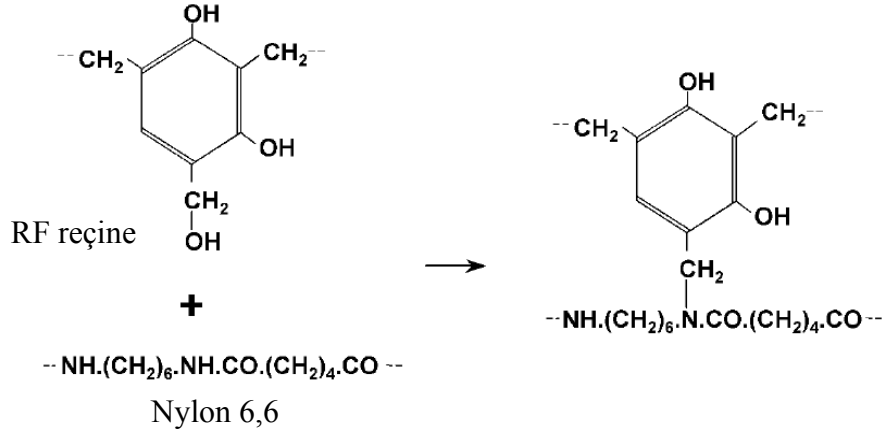


Şekil 3.17. 6-A-POSS-NR/SBR hamurunun vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumu

### 3.9. Kord-Kauçuk Yapışma Analizi

Daha önce de ifade edildiği gibi, lastiğin boyutsal kararlılığını korumak ve lastiğin daha fazla yük taşıyabilmesini sağlamak için araç lastikleri Aramid ve Nylon 6,6 gibi tekstil elyaflarla takviye edilmektedir. Bununla birlikte, tekstil kordların takviye etkisi, ancak uygulanan yükün kauçuktan korda etkili bir şekilde aktarılabilirdiğinde elde edilebilir. Bu nedenle, kord bezi kauçuk karışımına ne kadar iyi yapışır veya başka bir ifadeyle kompozit içi arayüzey bağları ne kadar kuvvetli olursa, ürün özellikleri de o kadar iyi olmaktadır. Kauçuk matris ile tekstil kordlar arasında yapışma olmaması durumunda ise kord bezinin kompozit performansına katkısı olmayacaktır; çünkü maruz kalınan ufak yüklerde bile, kord bezi kauçuk matriste kayacaktır. Ancak, polimerik kordlar ile kauçuk hamur, birbiri ile uyumsuz olduklarından dolayı birbiri ile yapışmazlar. Genel olarak, polimerik kordlar polar karakterlerinin yanı sıra pürüzsüz ve inert bir yüzeye sahiptirler. Bu nedenle, polar olmayan kauçuk ile etkileşimleri zayıftır. Bu durumu iyileştirmek için kord bezini oluşturan ipliklerin yüzeyi resorsinol formaldehit lateks (RFL) reçineler ile kaplanır ve ısıtılarak uygulanarak kauçuk ile yapışması sağlanır. Bölüm 1.6'da bahsedildiği gibi RFL'nin kauçuk ve kord ile bağlanması moleküler, kimyasal ve mekanik gibi farklı yapışma mekanizmalarına dayanır. Reçine kısmı kord ile etkileşirken, lateks kısmı ise kauçuk ile etkileşir. RFL ve kauçuk yapışmasının büyük bir kısmı vulkanizasyon kaynaklı olup, küçük bir kısmı da kovalent ve hidrojen bağları gibi kuvvetli birincil ve ikincil etkileşimlerden kaynaklıdır. Alifatik veya aromatik yapıdaki poliamit elyaflar ile RFL etkileşimi ise net olarak açıklanamamakla birlikte olası reaksiyon; reçine üzerindeki metoksi grupları ile kord zincirindeki aktif hidroksil veya amit grupları arasındaki kondenzasyon reaksiyonlarıdır (Şekil 3.18). Literatürde, Nylon 6,6 ve RFL arasındaki bağlanmanın %60'ının kovalent bağlar yoluyla gerçekleştiğinden bahsedilmektedir. Yapışmanın kalan kısmı ise ikincil bağlar (%20'si hidrojen bağına), difüzyon (%5) ve mekanik (%15) yapışmaya atfedilmektedir. Ayrıca farklı tipte kordlar için bu mekanizmalar farklı şekilde çalışmaktadır. Örneğin rayon ve reçine arasında meydana gelen sterik engel kovalent bağ kaynaklı yapışma dengesini bozabilmektedir [81].

Tez çalışmasının bu kısmında, RFL ile dip edilmiş Aramid elyaf - NR/SBR hamuru ve RFL ile dip edilmiş Nylon 6,6 elyaf - NR/SBR hamuru arasındaki arayüzey etkileşimine A-POSS'un ve yükleme oranının etkisinin olup olmadığı ele alınmıştır.

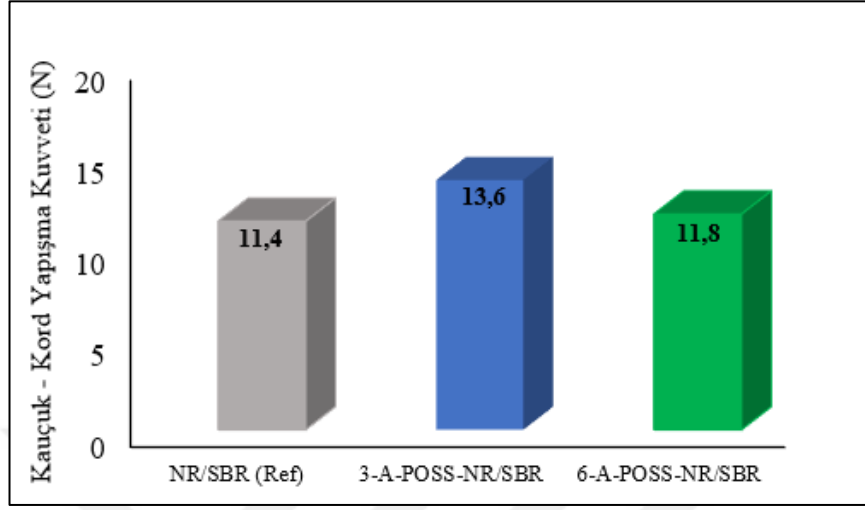


Şekil 3.18. RF reçine ve poliamit elyaflar arasındaki olası reaksiyon mekanizması [81]

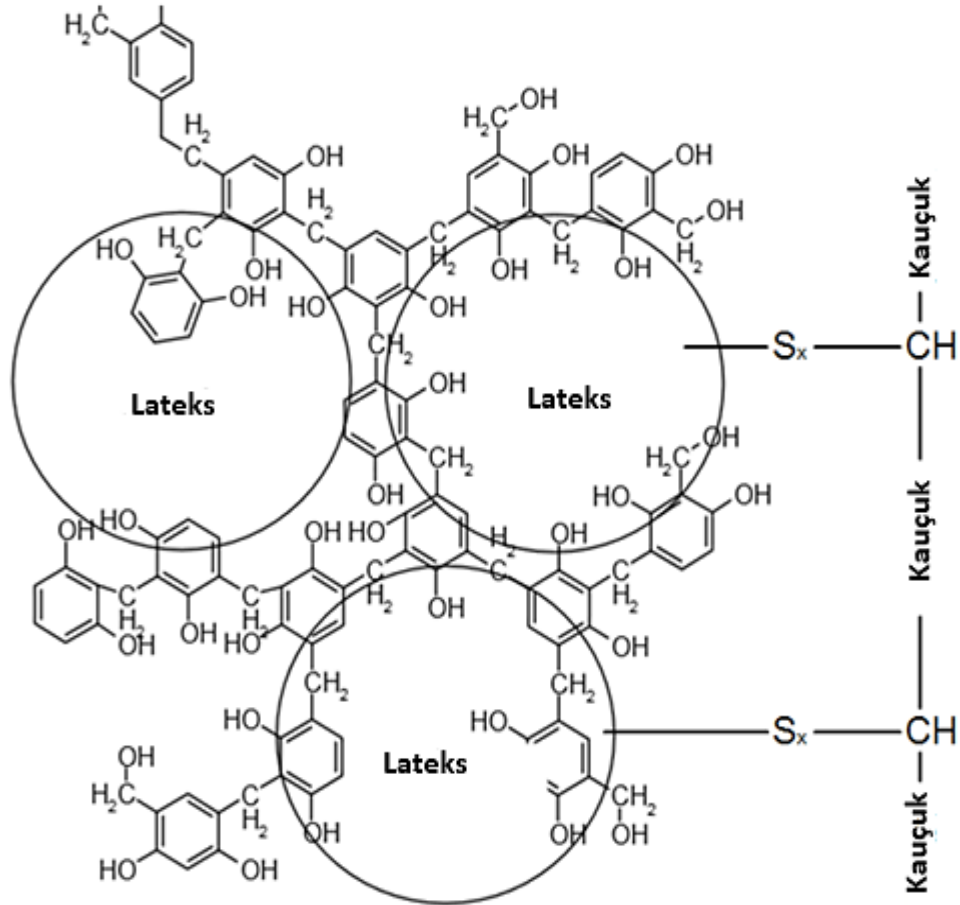
Şekil 3.19'dan görüleceği üzere, referans NR/SBR hamuru ile RFL kaplı Nylon 6,6 elyaf arasındaki yapışma dayanımı 11,4 N'dur. Referans hamura 3 phr A-POSS ilavesiyle birlikte, RFL kaplı Nylon 6,6 kord ile NR/SBR hamuru arasındaki yapışma dayanımı yaklaşık %20 oranında iyileştirilerek 13,6 N değerine yükselmiştir. Bununla birlikte, her ne kadar A-POSS içermeyen hamur ile RFL kaplı Nylon 6,6 elyaf arasındaki yapışma dayanımı değerinden nispeten daha yüksek bir yapışma dayanımı değeri sergilese de, A-POSS yükleme oranının artırılmasıyla elde edilen hamurda yapışma dayanımı değerinin bir nebze de olsa azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgulardan, DSC analiz sonuçlarında da gösterildiği üzere, A-POSS'un vinil grupları üzerinden NR/SBR'nin vulkanizasyonuna katılmasının yanısıra, yine vinil grupları üzerinden Nylon 6,6 elyaf ile birincil veya ikincil etkileşimler yoluyla kimyasal bağ kurabilme potansiyelinde olduğu da düşünülmektedir. Yüksek A-POSS yükleme oranında yapışma dayanımı değerinin azalması ise, A-POSS'un matris içinde nispi topaklanmasından ve yapışmadan daha çok çapraz bağlanmaya katkı koymasından kaynaklandığı varsayılmaktadır.

Tüm bunlara ilave olarak, lateks ile matris polimeri arasında doğrudan çapraz bağlanmayı sağlayabilmek için, küratiflerin yani kükürtün ve hızlandırıcının (veya bunlardan türetilen aktif grupların) matristen RFL kaplamasına doğru hareket etmesi gerekmektedir. Kürlenme sisteminin formülasyonu, elde edilen yapışma seviyeleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Ayrıca, kürlenme sisteminin yeterli oranlarda RFL tabakasına nüfus edebilmesi için, kürlenme sisteminin, aktif ajanların oluşumu ve

RFL'ye doğru hareketi için yeteri kadar bir süre olması gerekir [53]. Şekil 3.21'de kauçuk lateks çapraz bağlanma mekanizması gösterilmektedir.



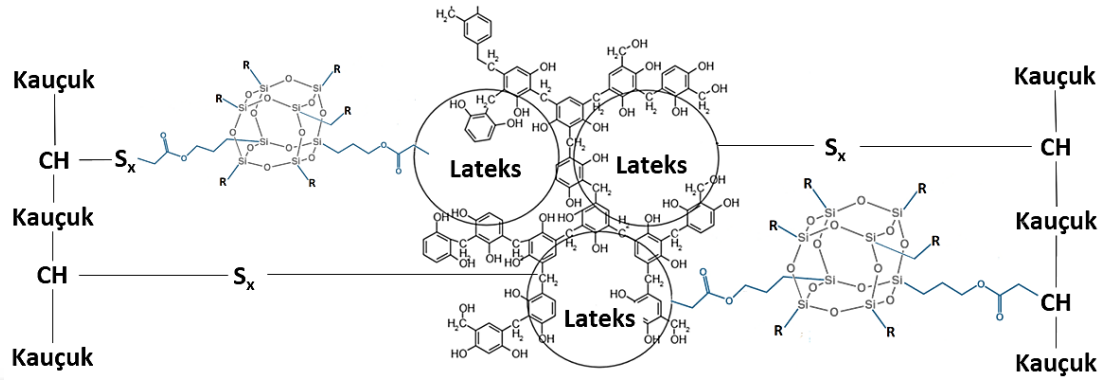
Şekil 3.19. NR/SBR hamurlarının RFL uygulanmış Nylon 6,6 kord ile olan yapışma değerleri



Şekil 3.20. Kauçuk ve doymamış lateks arasındaki olası reaksiyonlar [53]

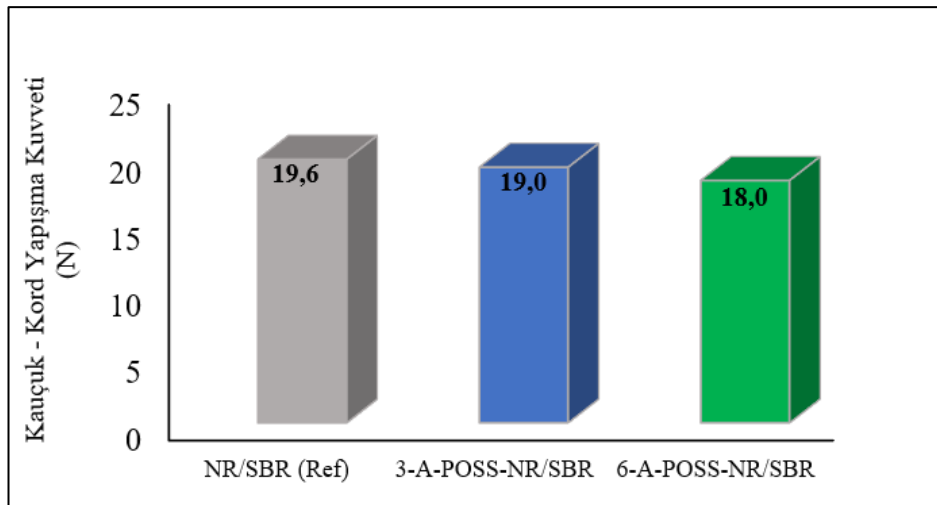


A-POSS varlığında ise A-POSS'un vinil reaktif grupları üzerinden lateks ile etkileşime girdiği ve RFL kaplanmış Nylon 6,6 ile NR/SBR hamuru arasındaki etkileşimi sinerjistik bir etki yaratarak artırdığı düşünülmektedir (Şekil 3.21).



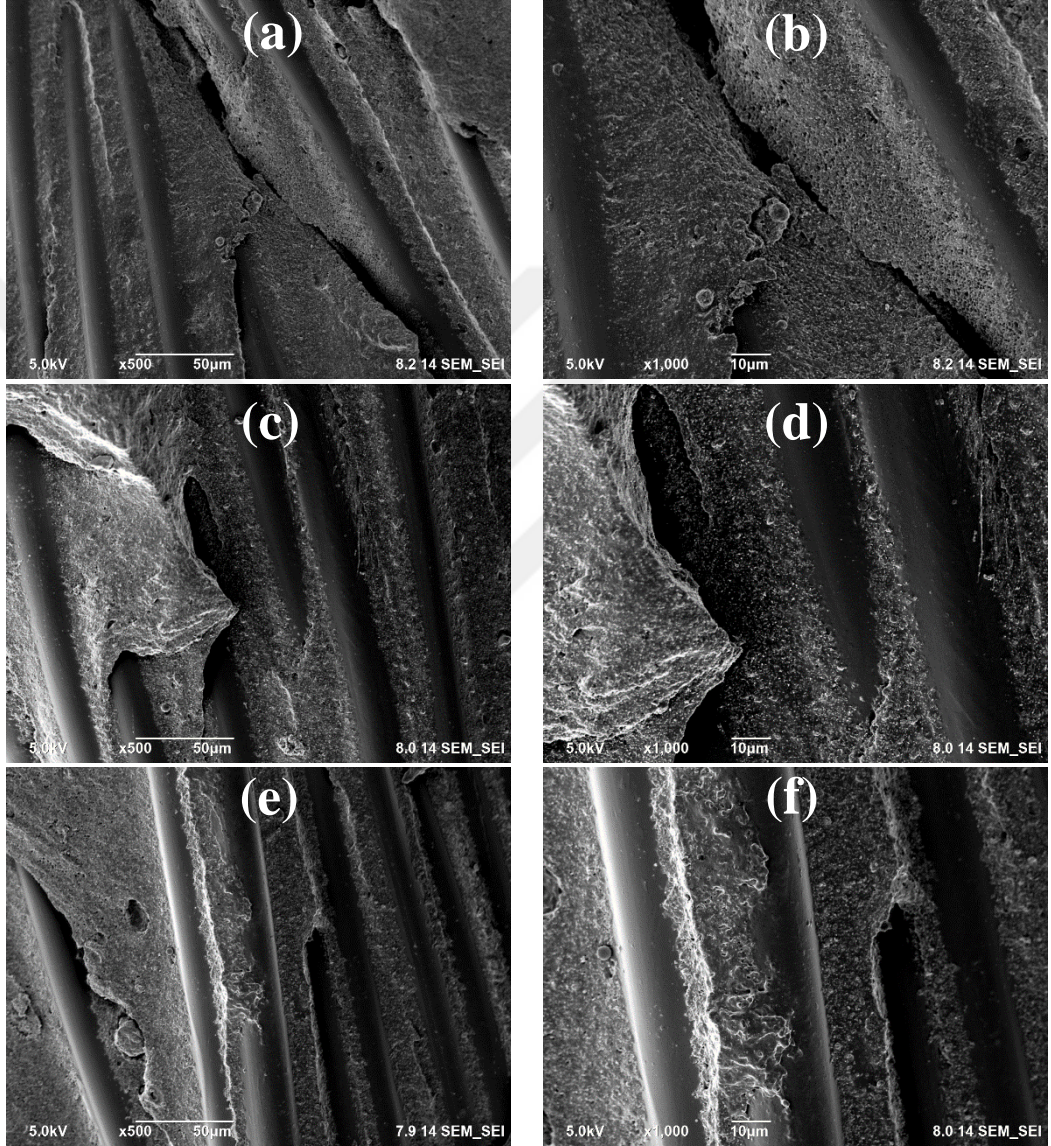
Şekil 3.21. A-POSS varlığında kauçuk ve doymamış lateks arasındaki olası reaksiyonlar

Şekil 3.22'de ise A-POSS içeren ve içermeyen NR/SBR hamuru ile RFL kaplı Aramid elyaf arasındaki arayüzey yapışması gösterilmektedir. RFL kaplı Aramid ile A-POSS içeren hamurların yapışma kuvvetleri referans hamura kıyasla A-POSS yükleme oranına bağlı olarak %3 ila %8 azalmıştır. RFL kaplı Nylon 6,6 kord ve NR/SBR hamuru arayüzey etkileşimi A-POSS ilavesiyle artarken, Aramid kord ve NR/SBR hamuru arasındaki arayüzey etkileşiminin bir miktar azalmaktadır. Bu durumun, Aramid elyafın aromatik yapısı sonucu oluşan sterik engelden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.22. NR/SBR hamurlarının RFL uygulanmış Aramid kord ile olan yapışma değerleri

Yapışma analizlerine ilave olarak, tekstil kordlar ve NR/SBR hamuru arasındaki arayüzey etkileşimini morfolojik olarak gözlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.23 ve Şekil 3.24'te referans hamur ve farklı yükleme oranlarında A-POSS içeren kompozitlerin sırasıyla Nylon 6,6 ve Aramid kord ile yapışma arayüzey morfolojileri gösterilmektedir.

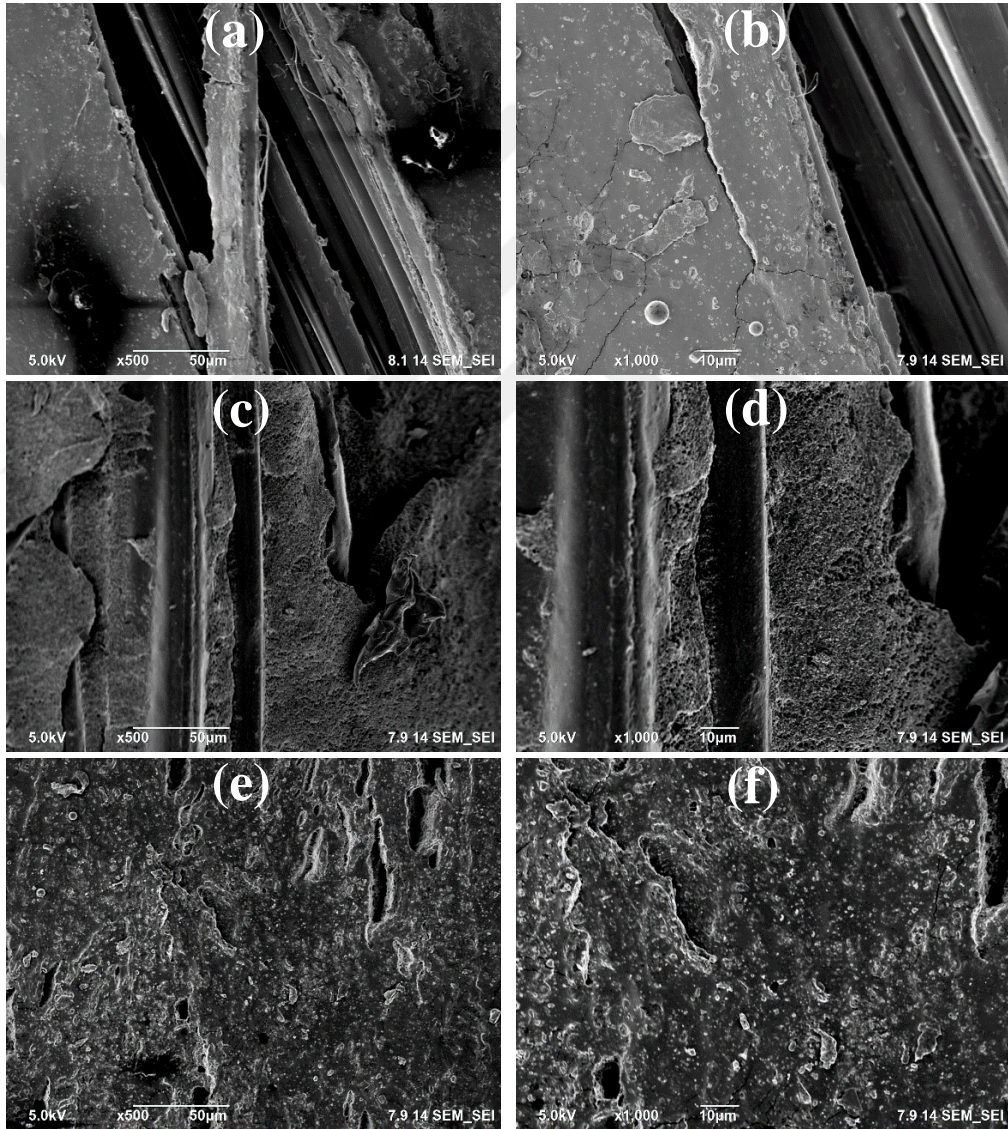


Şekil 3.23. (a) ve (b) REF - RFL kaplı Nylon 6,6, (c) ve (d) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6, (e) ve (f) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6 kompozitlerinin yüzey morfolojileri, sırasıyla (büyütme: x500 ve x1000; Ölçek: 50  $\mu$ m ve 10  $\mu$ m)

Şekil 3.23'te görüleceği üzere, matris/RFL kaplı Nylon 6,6 yapışması incelendiğinde, referans hamur ile kord arasında yoğun bir kauçuk tabakası görülmektedir. Bu durum, NR/SBR hamuru ile RFL kaplı Nylon 6,6 arayüzey etkileşiminin istenilen düzeyde

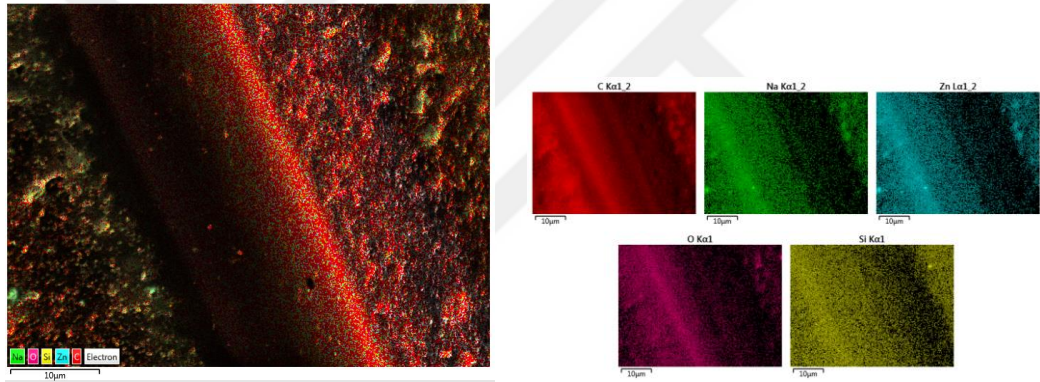


olduğunu göstermektedir. A-POSS içeren kompozitler incelendiğinde ise, referans hamura kıyasla ciddi iyileşme görülmektedir. Özellikle 3 phr A-POSS içeren kompozitte, kordlar arasında ve kordların yüzeyinde kauçuk tabakasında bir yoğunluk göze çarpmaktadır. Her ne kadar 3 phr A-POSS içeren hamurdaki kadar olmasa da, 6 phr A-POSS içeren kompozit de referans hamurla kıyaslandığında, Nylon 6,6 kordlar arasında daha yoğun kauçuk tabakası görülmektedir. Bu sonuçlar, kauçuk ve kord yapışmasının mekanik olarak incelendiği Şekil 3.19'da elde edilen bulgular ile de örtüşmektedir.

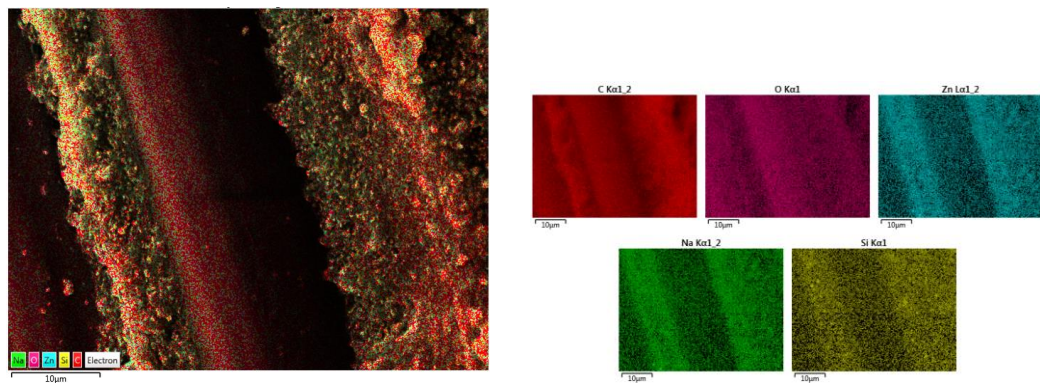


Şekil 3.24. (a) ve (b) REF - RFL kaplı Aramid, (c) ve (d) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid, (e) ve (f) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid kompozitlerinin yüzey morfolojileri, sırasıyla (büyütme: x500 ve x1000; Ölçek: 50  $\mu$ m ve 10  $\mu$ m)

Şekil 3.24'ten görüleceği üzere, matris/Aramid yapışması incelendiğinde ise, referans hamur yoğun bir şekilde RFL kaplı Aramid kord yüzeyini kaplamış durumdadır. A-POSS içeren kompozitler incelendiğinde ise, referans hamura kıyasla ciddi düzeyde iyileşme görülmektedir. 3 phr A-POSS içeren kompozitte, kordlar arasında ve kordların yüzeyinde kauçuk tabakası ciddi derecede yoğundur ve hatta Aramid kordun yüzeyi zor görülmektedir. 6 phr A-POSS içeren kompozitte ise referans hamura ve 3 phr A-POSS içeren kompozite kıyasla, kord ve kauçuk arasındaki etkileşim çok ciddi düzeyde iyileşmiştir ki Aramid kordun yüzeyi gözükmemektedir. Kauçuk ve kord yapışmasının mekanik olarak incelendiği Şekil 3.22'de elde edilen bulgularda A-POSS ilavesiyle az bir miktar da olsa arayüzey etkileşiminde azalma tespit edilse de SEM ile yapılan yüzey analizlerinde A-POSS'un RFL kaplı Aramid kord ve kauçuk matrisi arasındaki arayüzeyi iyileştirdiği gözükmemektedir.



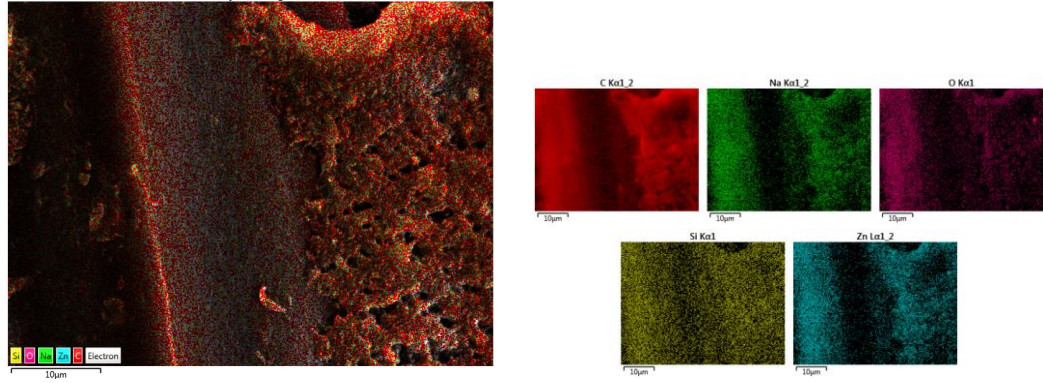
(a)



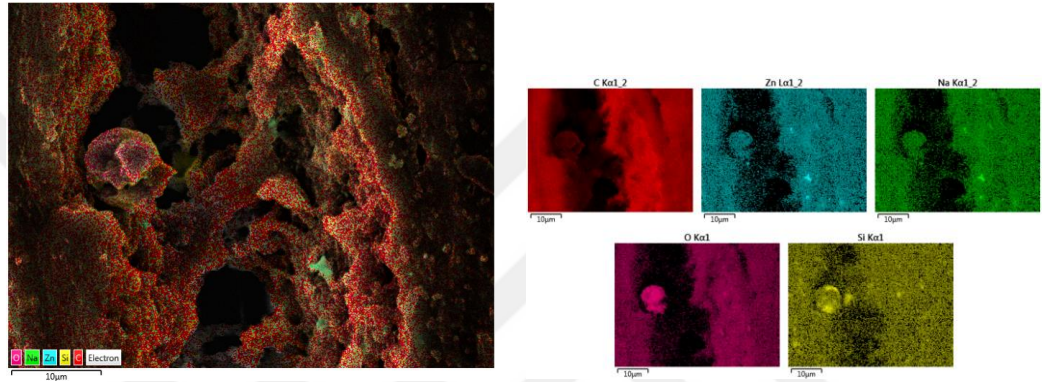
(b)

Şekil 3.25. A-POSS-NR/SBR – RFL kaplı Nylon 6,6 kompozitlerinin EDS elementel analiz sonuçları; (a) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6 ve (b) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Nylon 6,6





(a)



(b)

Şekil 3.26. A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid kompozitlerinin EDS elementel analiz sonuçları; (a) 3-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid ve (b) 6-A-POSS-NR/SBR - RFL kaplı Aramid

RFL kaplı tekstil kordlar ile kauçuk arayüzeyinde A-POSS varlığı ve dağılımının kontrol edilmesi amacıyla EDS analizleri de gerçekleştirilerek A-POSS kafes yapısına bağlı Si atomları haritalandırılmıştır. Elde edilen bulgular Şekil 3.25 ve Şekil 3.26'da gösterilmiştir.

Hem Şekil 3.25 ve hem de Şekil 3.26'dan görüleceği üzere, A-POSS yapısından gelen Si atomlarının, RFL kaplı Nylon 6,6-NR/SBR hamuru ve RFL kaplı Aramid-NR/SBR hamuru arayüzeyinde homojen olarak dağıldığı gözükmemektedir. Ayrıca, A-POSS yükleme oranının artmasıyla birlikte, Si atomlarının arayüzeyde yoğun bir tabaka halinde yer aldığı da tespit edilmiştir. Elde edilen bu bulgular, RFL ile A-POSS arasında sinerjistik bir etkileşimin olduğunu ve poliamit elyaflar ile NR/SBR hamuru arayüzey etkileşimine katkı koyduğunun bir başka göstergesidir.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tezi kapsamında, artan talepler, müşteri ihtiyaçları, ülke regülasyonları gibi nedenlerle sürekli gelişim gereksinimi duyan lastik endüstrisinin ihtiyaçları göz önünde bulundurularak NR/SBR karkas hamurunun özellikleri ve poliamit elyaflara yapışmasının iyileştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Lastik birçok bileşenden oluşmakta ve bunlardan en önemlilerinden biri de lastiğe kararlılık ve mukavemet sağlayan tekstil kaplama karışımlarıdır. Bu tez çalışması kapsamında referans karışım olarak standart bir kaplama karışımı reçetesiyle çalışılmıştır. Kauçuk hamur ile olan etkileşimi artırmak için kordlara günümüzde en sık uygulanan yöntem RFL ile kaplama yöntemidir. Bu tez çalışmasında, NR/SBR hamuru, NR/SBR hamurun doğrudan vulkanizasyon mekanizmasına katılma potansiyeli olan ve akrilik fonksiyonel gruplara sahip POSS nanotaneçikleri ile takviye edilmiş ve elde edilen malzemelerin mekanik, dinamik-mekanik, reolojik, ısıl ve morfolojik özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca, A-POSS içeren hamurlar ile RFL ile kaplanmış poliamit elyaflar arasındaki sinerjistik etkileşim incelenmiştir. Ayrıca, tez çalışması kapsamında POSS yükleme oranının NR/SBR hamurların özelliklerine etkisi de ele alınmıştır. POSS yükleme oranı olarak 3 ve 6 phr oranları seçilmiştir. Tüm harmanlar dâhili bir karıştırıcıda hazırlanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışması sonucunda ön plana çıkan sonuçlar aşağıda verilmiştir;

1. Döner kalıp reometresi (MDR) testinden elde edilen sonuçlara göre, A-POSS ilavesiyle ön pişme, optimum pişme zamanı artmış ve CRI değerinde azalma görülmüştür. Elde edilen bu bulgular, A-POSS'un NR/SBR harmanlarının vulkanizasyon mekanizmasını değiştirdiğini ve referans konvansiyonel hamurla kıyaslandığında daha yüksek bir pişme güvenliği sağladığını göstermiştir. Ayrıca, MDR testinden elde edilen sonuçlara göre A-POSS ilavesiyle pişme genliği düşmüş, çapraz bağ yoğunluğu azalmıştır. A-POSS yükleme miktarı arttıkça pişme genliğinde gözlenen azalış devam etmiştir. Bu durum, A-POSS'un vulkanizasyon mekanizmasında değişiklikler yaratmasından kaynaklanmıştır.

2. Mooney sonuçları incelendiğinde, A-POSS ilavesi ile viskozitede düşüş yaşandığı ve A-POSS yükleme oranı artıkça viskozitede düşüşün devam ettiği saptanmıştır. MDR sonucu elde edilen ve viskozite göstergesi olan ML değerleri ile Mooney viskozitesi sonuçları tamamıyla paralellik göstermiştir.
3. A-POSS ilavesi ile NR/SBR hamurlarının kopma dayanımı, kopmada uzama ve spesifik bir uzamadaki modül değerlerinde (örneğin %25 modül gibi) artış gözlemlenmiştir. Ayrıca, A-POSS konsantrasyonunun artışı ile birlikte NR/SBR hamurlarının mekanik özelliklerinde nispi artışlar gözlemlenmiştir. A-POSS varlığında Shore A sertlik değerlerinde ise herhangi bir değişim tespit edilmemiştir.
4. Dinamik mekanik analiz sonuçları, A-POSS ilavesiyle yüksek ve düşük gerinimlerde depo modülü arttığını, orta gerinimde elde edilen sönümleme faktörü  $\tan\delta$ 'nın ise düştüğünü göstermiştir. Elde edilen bu bulgular, A-POSS'un NR/SBR hamurlarının dinamik özelliklerini iyileştirdiğini göstermiştir.
5. DisperGrader analiz sonuçları, tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm karışımlarda hamur kalitesinin iyi olduğunu göstermiştir.
6. SEM analiz sonuçlarından, her ne kadar 6 phr A-POSS yükleme oranında Si atomlarının matris içinde belirli bölgelerde nispi topaklanmalar gösterdiği elde edilse de her iki A-POSS yükleme oranında da A-POSS'un NR/SBR matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı tespit edilmiştir.
7. TGA analizlerinden elde edilen veriler, A-POSS ilavesi ile NR/SBR hamurunun ısıl dayanımının iyileştiğini göstermiştir.
8. DSC analiz sonuçları, referans hamura kıyasla A-POSS'un artan konsantrasyonu ile birlikte çapraz bağlanma ekzotermelerinin genliğinin ve ayrıca çapraz bağlanma için gerekli olan enerjinin de ( $\Delta H_c$ ) arttığını göstermiştir.
9. FTIR analizlerinden elde edilen bulgular A-POSS'un NR/SBR hamurunun çapraz bağlanma mekanizmasına katıldığını göstermiştir.
10. Kord – kauçuk yapışma analiz sonuçları, RFL kaplı Aramid ile A-POSS içeren hamurların yapışma kuvveti değerlerinin referans hamura kıyasla A-POSS yükleme oranına bağlı olarak %3 ila %8 oranında azaldığını göstermiştir. Bununla birlikte, referans hamura 3 phr A-POSS ilavesiyle birlikte, RFL kaplı Nylon 6,6 kord ile NR/SBR hamuru arasındaki yapışma dayanımı yaklaşık %20 oranında iyileştirilmiştir.

11. SEM analiz sonuçları ise, RFL ile A-POSS'un birlikte kullanıldığı durumlarda, polimerik kordlar ile NR/SBR hamuru arayüzey etkileşiminin iyileştiğini göstermiştir.

Bu çalışmada deneyimlenen bilgiler sayesinde, ileride NR/SBR/POSS ile yapılacak çalışmalara dair aşağıdaki öneriler sunulmaktadır;

- Kauçuk ile uyumlu, vulkanizasyona katılabilecek ve çalışma sıcaklığı vulkanizasyona uygun olan farklı POSS tipleri ile çalışarak malzeme üzerindeki etkileri incelenebilir.
- Daha yüksek POSS yüklemeleri için (9, 12, 15 phr gibi) çalışılarak vulkanizasyona ve kord-kauçuk arayüzeyine etkisi incelenebilir.
- Farklı NR/SBR oranlarında hamurlar hazırlanabilir ve POSS nanotaniciklerinin bu hamurlar üzerindeki etkileri incelenebilir. Sentetik kauçuk olarak bütadien kauçuk da yapıya dâhil edilerek NR/SBR/BR polimer matrisi ile de kıyaslamalar yapılabilir.
- NR/SBR/POSS karışımı tamamen karbon karası ile takviye edilmek yerine karbon karası ve silika ile birlikte takviye edilip, malzeme özellikleri incelenebilir.
- Tez kapsamında tek tip karbon karası kullanılmıştır. Farklı boyutlarda karbon karaları kullanılarak mekanik ve dinamik özelliklere etkisi incelenebilir.
- Tez çalışması kapsamında hazırlanan tüm kauçuk harmanlarında aynı tür ve miktarda kürlendirici ajanlar kullanılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan kükürt ve akseleratör miktarının da A-POSS içeren hamurlara etkisi incelenebilir.
- Farklı vulkanizasyon kimyasalları seçilerek malzeme özellikleri ve vulkanizasyon mekanizması incelenebilir.
- NR/SBR/POSS hamuru RFL ile kaplanmış Nylon 6,6 ve Aramid kordlar ile takviye edilmiş ve belirlenmiş sıcaklıkta vulkanizasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı vulkanizasyon sıcaklıklarının kauçuk-kord arayüzeyine etkisi incelenebilir.
- NR/SBR/POSS hamurunun tekstil kord ile etkileşimi Poliester ve Rayon gibi farklı tipte kordlar ile de incelenebilir.
- Kord kauçuk hamuru ile kaplanmadan önce, korda POSS içerikli bir ön daldırma



işlemi uygulanarak veya POSS'un yapısına bazı bağlayıcı ajanlar aşılıyarak kauçuk-kord arayüzey etkileşimi de incelenebilir.



## KAYNAKLAR

- [1] White J., De S. K., Naskar K., *Rubber Technologist's Handbook Volume 2*, 1st ed., Smithers Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2009.
- [2] Young J., What the Tire Industry Will Look Like in 2021 and Beyond, Tire Review Babcox Media, <https://www.tirereview.com/tire-industry-2021-beyond/>, (Ziyaret tarihi: 17 Aralık 2020).
- [3] Felix D. G., Kumar G. S., Nano particles in Automobile Tires, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 2014, **11**(4), 7-11.
- [4] Market Research Report, Rubber Tire Market, *Transparency Market Research*, TMRGL1526, 460, 2019.
- [5] Bhatia S. C., Goel A., *Rubber Technology*, 1st ed., Woodhead Publishing India Pvt. Ltd., New Delhi, 2019.
- [6] Market Research Report, Resorcinol Formaldehyde Latex Market, *Transparency Market Research*, TMRGL76869, 245, 2020.
- [7] Cogliano V. J., Grosse Y., Baan R. A., Straif K., Secretan M. B., Ghissassi F. E., Meeting Report: Summary of IARC Monographs on Formaldehyde, 2-Butoxyethanol, and 1-tert-Butoxy-2-Propanol, *Environmental Health Perspectives*, 2005, **113**(9), 1205-1208.
- [8] Thomas S., Stephen R., *Rubber Nanocomposites Preparation, Properties and Application*, 1st ed., John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, Singapore, 2010.
- [9] Heinrich G., *Advanced Rubber Composites*, 1st ed., Springer, Germany, Volume 239, 2011.
- [10] Kodal M., Plastikleştirilmiş Poli(laktik asit) Temelli Nanokompozitlerin Fiziksel Özellikleri ve Kristalizasyon Davranışının İncelenmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2014, 379726.
- [11] Kuo S., Chang F., POSS related polymer nanocomposites, *Progress in Polymer Science*, 2011, **36**(12), 1649-1696.
- [12] Geredelioğlu O. C., Taşıt Lastikleri, *TMMOB Makine Mühendisleri Odası*, Ankara, Türkiye, 20 Kasım 2012.
- [13] Nakajima Y., *Advances Tire Mechanism*, 1st ed., Springer Nature Singapore Pte Ltd., Singapore, Volume 1, 2019.

- [14] Bridgestone Lastik Dünyası Detay Bilgiler, Bridgestone Türkiye, <https://www.bridgestone.com.tr/detayli-bilgiler>, (Ziyaret Tarihi: 29 Mart 2020).
- [15] Mark J. E., Erman B., Eirich F. R., *The Science and Technology of Rubber*, 4rd ed., Elsevier Academic Press, USA, 2013.
- [16] Batır B., Türkiye İçin Kullanılmış Lastik Yönetimi Araştırması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002, 126736.
- [17] Robert Thomson's House, BBC Homepage Scotland Coast, <https://www.bbc.co.uk/scotland/whereilive/coast/stages.shtml?walk=northeast&stage=4>, (Ziyaret Tarihi: 5 Nisan 2020).
- [18] Dunlop Tyre Science and Technology, National Museums Scotland, <https://www.nms.ac.uk/explore-our-collections/stories/science-and-technology/made-in-scotland-changing-the-world/scottish-science-innovations/dunlop-tyre/>, (Ziyaret Tarihi: 5 Nisan 2020).
- [19] What's In a Tire, U.S. Tire Manufacturers Association, <https://www.ustires.org/whats-tire-0>, (Ziyaret Tarihi: 16 Ekim 2020).
- [20] Evans M. S., Tyre Compounding for Improved Performance, *Rapra Technology Limited*, Review Report 140, 3-22, 2002.
- [21] Leister G., *Passenger Car Tires and Wheels*, 1st ed., Springer International Publishing, Switzerland, 2018.
- [22] How is a tire made, Michelin North America Inc., <https://www.michelinman.com/howTireMade.html>, (Ziyaret Tarihi: 17 Ekim 2020).
- [23] Babapour A., Doğal kauçuk/bütadien kauçuk esaslı silecek lastiği malzemelerinin hazırlanması ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 346083.
- [24] Nakajima N., *Science and Practice of Rubber Mixing*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2000.
- [25] Simpson R. B., *Rubber Basics*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2002.
- [26] Ciullo P. A, Hewitt N., *The Rubber Formulary*, 1st ed., Noyes Publications, USA, 1999.
- [27] Linos A., Berekaa M. M., Reichelt R., Keller U., Schmitt J., Flemming H., Kroppenstedt R. M., Steinbüchel A., Biodegradation of cis-1,4-Polyisoprene Rubbers by Distinct Actinomycetes: Microbial Strategies and Detailed Surface Analysis, *Applied and Environmental Microbiology*, 2000, **66**(4), 1639-1645.

- [28] Fröhlich J., Niedermeier W., Lunginsland H. D., The effect of filler-filler and filler-elastomer interaction on rubber reinforcement, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**(4), 449-460.
- [29] Kamal M. M., Clarke J., Ahmad M. A., Comparison of Properties of Natural Rubber Compounds with Various Fillers, *Journal of Rubber Research*, 2009, **12**(1), 27-44.
- [30] Karbon Karaları ve Testleri (524KI0246), T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2011.
- [31] Yumuşatıcılar ve Testleri (524KI0247), T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2011.
- [32] Hamed G.R., Materials and Compounds, Editors: Gent A. N., *Engineering with Rubber*, 3rd edition, Carl Hanser Verlag GmbH & Co, Munich, 11-36, 2012.
- [33] Lastikte Pişirme İşlemi (524KI0311), T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2011.
- [34] Vulcanization & Accelerators, Nocil Limited-Arvind Mafatlal Group, <http://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>, (Ziyaret Tarihi: 21 Aralık 2020).
- [35] Kord Bezi (524KI0088), T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2011.
- [36] Wennekes W., Adhesion of RFL-treated cords to rubber: new insights into interfacial phenomena, Doktora Tezi, University of Twente, Elastomer Technology and Engineering, Enschede, 2008.
- [37] Yıldız Z., Dual-curable Textile Adhesives for cord/rubber applications, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2017.
- [38] Alagirusamy R., Das A., *Technical textile yarns Industrial and medical applications*, 1st ed., Woodhead Publishing, Cambridge, 2010.
- [39] Chawia K., Chawia N., Fibrous Reinforcements for Composites, Editors: Beaumont P., Zweben C. H., *Comprehensive Composite Materials II*, 1st ed., Elsevier Ltd, USA, 1-12, 2018.
- [40] Ash R. A., Vehicle armor, Editors: Bhatnagar A., *Lightweight Ballistic Composites*, 2nd ed., Woodhead Publishing, Cambridge, 285-309, 2016.
- [41] Ooij W. J. V., Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords-An Overview, *Rubber Chemistry and Technology*, 1984, **57**(3), 421-456.
- [42] Rodgers B., *Rubber Compounding, Chemistry and Applications*, 1st ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2004.

- [43] Tire Manufacturing, Maxxis International USA, <https://www.maxxis.com/technology/how-a-tire-is-made>, (Ziyaret Tarihi: 30 Kasım 2020).
- [44] Funt J. F., *Mixing of Rubber*, 1st ed., Smithers Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2009.
- [45] Lastik Bileşenleri Oluşturma (524KI0309), T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2011.
- [46] Ham Lastik (524KI0294), T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara, 2011.
- [47] Dierkes W., Louis A., Noordermeer J., Blume A., A Novel Approach of Promoting Adhesion of Reinforcing Cord to Elastomers by Plasma Polymerization, *Polymers*, 2019, **11**(4), 577.
- [48] Şirin H., Silikon Elastomer/Sürekli Elyaf Kompozitlerinde Arayüzey Yapışmasının ve Matris Özelliklerinin Fonksiyonel Nanoparçacıklar ile Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 438577.
- [49] Valantin C., Lacroix F., Deffarges M., Morcel J., Hocine N. A., Interfacial Damage on Fatigue-Loaded Textile–Rubber Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **132**(4), 41346.
- [50] Bas S., Cevahir N., Acar E. A., A RFL-Free Dipping Composition Providing High Performance for Cord Fabric, 2015, US 20150315410 A1, *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [51] Cevahir N., Şen A., Resorcinol Formaldehyde Free Dip Technology for Adhesion, *European Rubber Journal*, 2013, **195**(6), XXV-XXVI.
- [52] Cevahir N. N., A Dipping Material for Cord Fabrics and a Production Method Thereof, 2014, WO 2014/091376 A1, *The Patent Cooperation Treaty (PCT)*.
- [53] Louis A., Noordermeer J. W. M., Dierkes W. K., Blume A., Technologies for Polymer Cord / Rubber Adhesion in Tire Applications (Paper 41), *186th Technical Meeting ACS Rubber Division*, Nashville, TN, October 14, 2014.
- [54] Bas S., Ergun B., A Method for Producing Fiber Reinforced Rubber Comprising Unsaturated Bonds, 2014, WO 2014/020570 A2, *The Patent Cooperation Treaty (PCT)*.
- [55] Hockenberger A., Güler N., Mutlu M., Plazma İşleminin Rejenere Selüloz Esaslı Liflerin Mekanik ve Yüzey Özelliklerine Etkisinin İncelenmesi, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 2008, **13**(2), 139–150.
- [56] Li Z., Kong J., Wang F., He C., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSSs): An Important Building Block for Organic Optoelectronic Materials, *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**(22), 5283-5298.

- [57] Zhou H., Ye Q., Xu J., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-based Hybrid Material and Their Applications, *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, **1**(2), 212-230.
- [58] Kosmalska A., Zaborski M., Rubbers Reinforced by POSS, Editors: Kalia S., Pielichowski K., *Polymer/POSS Nanocomposites and Hybrid Materials*, 1st ed., Springer Publishing, Switzerland, 299-336, 2018.
- [59] Hergenrother W. L., Lin C. J., Hogan T. E., Hilton A. S., Compounding silica-reinforced rubber with low volatile organic compound (VOC) emission, 2016, US9403969B2, *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [60] Hergenrother W. L., Tomaszewski W., Hilton A., Hayes M., Pawlow J. H., Hogan T. E., Amino alokoxy-modified silsesquioxane adhesives for improved metal adhesion and metal adhesion retention to cured rubber, 2008, US8794282B2, *U.S. Patent and Trademark Office*.
- [61] Crutchley G., Rubber composition comprising a polyhedral oligomeric silsesquioxane additive, 2006, WO 2006/027618 A1, *The Patent Cooperation Treaty (PCT)*.
- [62] Zhao L., Li J., Li Z., Zhang Y., Liao S., Yu R., Hui D., Morphology and thermomechanical properties of natural rubber vulcanizates containing octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane, *Composites Part B Engineering*, 2018, **139**, 40-46.
- [63] Kalkan M., Karakaya N., Özkoç G., POSS nanoparticles as a potential compatibilizer for natural rubber/butadiene rubber blends, *Polymers for Advanced Technology*, 2020, **31**(10), 2290-2300.
- [64] Yazıcı N., Dursun S., Yarıcı T., Kılıç B., Mert O., Karaağaç B., Özkoç G., Kodal M., Effect of Octavinyl-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on the Cross-linking, Cure Kinetics, and Adhesion Properties of Natural Rubber/Textile Cord Composites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, **59**(5), 1888-1901.
- [65] Baumann T., Jones T. V., Wilson T., Saab A. P., Maxwell R. S., Synthesis and characterization of novel PDMS nanocomposites using POSS derivatives as cross-linking filler, *Journal of Polymer Science*, 2009, **47**(10), 2589-2596.
- [66] Sirin H., Kodal M., Karaagac B. Ozkoc G., Effects of octamaleamic acid-POSS used as the adhesion enhancer on the properties of silicone rubber/silica nanocomposites, *Composites Part B*, 2016, **98**, 370-381.
- [67] Kodal M., Sirin H., Karaagac B. Ozkoc G., Improved interfacial adhesion with the help of functional polyhedral oligomeric silsesquioxanes in silicone rubber/rayon fiber composites: Physical, mechanical, thermal, and morphological properties, *Polymer Engineering and Science*, 2020, **60**(8), 1958-1972.

- [68] Chen D., Liu Y., Huang C., Synergistic effect between POSS and fumed silica on thermal stabilities and mechanical properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**(3), 308-315.
- [69] Liu Y. R., Huang Y. D., Liu L., Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites, *Composite Science and Technology*, 2007, **67**(13), 2864-2876.
- [70] Chen D., Yi S., Fang P., Zhong Y., Huang C., Wu X., Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using octa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker, *Reactive and Functional Polymers*, 2011, **71**(4), 502-511.
- [71] MA0736 – Acrylo POSS Cage Mixture, Hybrid Plastics Inc., <https://hybridplastics.com/product/ma0736-acrylo-poss-cage-mixture/>, (Ziyaret Tarihi: 7 Aralık 2020).
- [72] Laboratory internal mixers for rubber compounding technology, Vela International, <https://velmachines.net/images/pdf/lab-mixer.pdf>, (Ziyaret Tarihi: 7 Aralık 2020).
- [73] Laboratory rubber machines, Qingdao Shun Cheong Machine Co. Ltd., <http://rubber-process.com/14-laboratory-rubber-machine/>, (Ziyaret Tarihi: 7 Aralık 2020).
- [74] Series 2000 Instruments, Alpha Technologies, <https://www.alpha-technologies.com/>, (Ziyaret Tarihi: 7 Aralık 2020).
- [75] Compression Rubber Molding, Hawthorne Rubber Manufacturing Corp., <http://www.hawthornerubber.com/compression.html>, (Ziyaret Tarihi: 8 Aralık 2020).
- [76] ASTM D 1646, Standard Test Methods for Rubber—Viscosity, Stress Relaxation, and Pre-Vulcanization Characteristics (Mooney Viscometer), *ASTM International*, Pennsylvania, 2004.
- [77] Polat Y., Influence of halloysite nanotubes on the mechanical and thermal properties of EPDM nanocomposites, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 362598.
- [78] Pannikottu A., Hendrickson K., Comparison of Dynamic Testing Equipment and Test Methods for Tire Tread Compounds, *International Tire Exhibition and Conference*, Akron, 10-12 Eylül 1996.
- [79] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 1999.
- [80] Products, Instron, <https://www.instron.us/products>, (Ziyaret Tarihi: 8 Aralık 2020).

- [81] Wooton D. B., *The Application of Textiles in Rubber*, 1st ed., Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2001.
- [82] Termal Analiz Laboratuvarı, ODTÜ Merkezi Laboratuvar, <https://merlab.metu.edu.tr/tr/termal-analiz-laboratuvari-tal>, (Ziyaret Tarihi: 15 Aralık 2020).
- [83] Büyüksirt T., Kuleşan H., Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi ve Gıda Analizlerinde Kullanımı, *Gıda*, 2014, **39**(4), 235-241.
- [84] Truran G. A., Analysis of the Thermal Properties of Ammonium Nitrate and Polystyrene by Differential Scanning Calorimetry (DSC), Williams College, [https://web.williams.edu/wp-etc/chemistry/epeacock/EPL\\_CHEM\\_366/366\\_LAB\\_WEB/Expt\\_8\\_DSC.pdf](https://web.williams.edu/wp-etc/chemistry/epeacock/EPL_CHEM_366/366_LAB_WEB/Expt_8_DSC.pdf), (Ziyaret Tarihi: 16 Aralık 2020).
- [85] ISO 11345:2006 Rubber – Assessment of carbon black and carbon black/silica dispersion – Rapid comparative methods, *International Organization for Standardization*, Switzerland, 2009.
- [86] Andersson L. O., Persson S., Skoog L., Dispersion Control for Rubber Manufacturers, *RubberTech*, China, 24-26 March 1998.
- [87] Huneau B., Masquelier I., Marco Y., Saux V. L., Noizet S., Schiel C., Charrier P., Fatigue crack initiation in a carbon black-filled natural rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 2016, **89**(1), 126-141.
- [88] Kim J. H., Jeong H. Y., A study on the material properties and fatigue life of natural rubber with different carbon blacks, *International Journal of Fatigue*, 2005, **27**(3), 263-272.
- [89] Guerra E., Lima E., *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*, 1st ed., John Wiley & Sons Inc. New Jersey, 2013.
- [90] Carraher C. E., *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, 6th ed., Marcel Dekker Inc, USA, 2003.
- [91] Setyadewi N. M., Indrajati I. N., Darmawan N., Mechanical properties and curing characteristics of shape memory natural rubber, *International Seminar on Metallurgy and Materials*, Indonesia, 25-26 September 2018.
- [92] Doğan M., Oral D. D., Yılmaz B., Savu M., Karahan S., Bayramlı E., Physical Properties and Cure Characteristics of Natural Rubber/Nanoclay Composites with Two Different Compatibilizers, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**(3), 1530-1535.
- [93] Kim J., Choi K., Yoon J., Kim S., Cure Characteristics and Physical Properties of Hydrogenated Acrylonitrile Butadiene Rubber: Effects of Pre Vulcanization Temperature and Time, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2006, **12**(4), 608-614.



- [94] Zhao F., Bi W., Zhao S., Influence of Crosslink Density on Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates, *Journal of Macromolecular Science Part B: Physics*, 2011, **50**(7), 1460-1469.
- [95] Indrajati I. N., Setyorini I., Relaxation behavior of natural rubber composites based on mooney stress relaxation and rheometer data, *International Seminar on Metallurgy and Materials*, Indonesia, 25-26 September 2018.
- [96] Egwaikhide A. P., Okieimen F. E., Lawal U., Rheological and mechanical properties of natural rubber compounds filled with carbonized palm kernel husk and carbon black (N330), *Science Journal of Chemistry*, 2013, **1**(15), 50-55.
- [97] Ulfah I. M., Fidyarningsih R., Rahayu S., Fitriani D. A., Saputra D. A., Winarto D. A., Wisojodharmo L. A., Influence of Carbon Black and Silica Filler on the Rheological and Mechanical Properties of Natural Rubber Compound, *Procedia Chemistry*, 2015, **16**(2015), 258-264.
- [98] Bartczak Z., Galeski A., Mechanical Properties of Polymer Blends, Editors: Utracki L., Wilkie C., *Polymer Blends Handbook*, 2nd edition, Springer, Dordrecht, 1203-1297, 2014.
- [99] R. Hagen, L. Salmén, B. Stenberg, Effects of the type of crosslink on viscoelastic properties of natural rubber, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 1996, **34**(12), 1997–2006.
- [100] A. Mousa, J. Karger-Kocsis, Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, 2001, **286**(4), 260–266.
- [101] Bashir, M.A. Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers. *Solids*, 2021, **2**(1), 108-120.
- [102] S. Sattayanurak, K. Sahakaro, W. Kaewsakul, W.K. Dierkes, L.A.E.M. Reuvekamp, A. Blume, J.W.M. Noordermeer, Synergistic effect by high specific surface area carbon black as secondary filler in silica reinforced natural rubber tire tread compounds, *Polymer Testing*, 2020, **81**(2020), 106173.
- [103] Rolere S., Liengprayoon S., Vaysse L., Sainte-Beuve J., Bonfils F., Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously, *Polymer Testing*, 2015, **43**(2015), 83-93.
- [104] Munteanu S. B., Vasile C., Spectral and thermal characterization of styrene-butadiene copolymers with different architectures, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2005, **7**(6), 3135-3148.
- [105] Gunasekaran S., Natarajan R. K., Kala A., FTIR Spectra and Mechanical Strength Analysis of Some Selected Rubber Derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **68**(2), 323–330.

- [106] Burgaz E, Gencoglu O, Goksuzoglu M., Carbon black reinforced natural rubber/butadiene rubber and natural rubber/butadiene rubber/styrene-butadiene rubber composites Part I: Rheological, mechanical and thermomechanical properties, *Res. Eng. Struct. Mater.*, 2019, **5**(3), 233-247.
- [107] Zaini M. A. A., Arsad A., Zakaria Z. A., Abdollah, A., Wahid, Z. A., Physicochemical characteristics of recycled tyre tread compounds, *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 2018, **22**(5), 775-784.
- [108] Taghvaei-Ganjali S., Malekzadeh M., Farahani M., Abbasian A., Khosravi M., Effect of surface-modified zinc oxide as cure activator on the properties of a rubber compound based on NR/SBR, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **122**(1), 249-256.



## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

- [1] **Şenol Erdem Ç.**, Yazıcı N., Kavacık Ö., Gökçesular S., Özkoç G., Kodal M., Effect of Acrylo-Poss Nanoparticles on the Passenger Carcass Tire Compound Properties, *2nd International Symposium on Applied Science and Engineering ISASE2021*, Atatürk University, Erzurum, 7-9 April 2021.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta, lise ve lisans öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2014 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2015-2019 yılları sürecinde Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi A.Ş.'de Karışım Geliştirme Mühendisi olarak görev aldı. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2019 yılında başladığı Roketsan Roket Sanayi A.Ş.'de Proses Mühendisi olarak görevine devam etmektedir.

