KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KINANIN NİTRİL KAUÇUK (NBR) VE STİREN BÜTADİEN KAUÇUK (SBR) ESASLI MALZEMELERDE ANTİOKSİDAN ETKİSİ

ONUR KANTARCI

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KINANIN NİTRİL KAUÇUK (NBR) VE STİREN BÜTADİEN KAUÇUK (SBR) ESASLI MALZEMELERDE ANTİOKSİDAN ETKİSİ

ONUR KANTARCI

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ
Danışman, **Kocaeli Üniversitesi** .....

Doç.Dr. Mehmet KODAL
Jüri Üyesi, **Kocaeli Üniversitesi** .....

Prof.Dr. Murat ŞEN
Jüri Üyesi, **Hacettepe Üniversitesi** .....

Tezin Savunulduğu Tarih: 30.07.2019

ÖNSÜZ VE TEŞEKKÜR

Kocaeli Üniversitesi'nde Lisans öğrenimim boyunca kendisiyle tanışma fırsatı bulamadığım değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a beni Yüksek Lisans programına kabul ettiği için öncelikle şükranlarımı sunarım. Yüksek Lisans boyunca değerli hocamın desteği ve aktarmış olduğu tercübelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın bu dönemine kadar beni destekleyen biricik annem Zeynep Üstün'ün ellerinden öperim ve zor zamanlarımda şakacı kardeşim Okan Kantarcı'nın desteğine teşekkürü bir borç bilirim. Kendisinin de lisans hayatında başarılarını dilerim. Tanıştığımız günden beri ailem gibi yanımda duran değerli nişanlım Dilek Sayan'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda bilgi birikimlerini aktaran Ezgi Biçer, Esra Başaran, Sena Ezgi Selçuk, Samet Dursun, Burak Kılıç ve Fatma Güler'e teşekkürlerimi sunarım. Bu zaman zarfında öncelikle Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç hocamın göstermiş olduğu sabır ve alakasına teşekkürlerimi sunarım. Değerli ailem ve nişanlıma bu zaman zarfında ilgilenemediğim için çok özür dilerim. İyiki sizleri kazandım.

Haziran – 2019 Onur KANTARCI

İÇİNDEKİLER

ÖNSÜZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ix
ÖZET xi
ABSTRACT xii
GİRİŞ 1
1. TEORİK KISIM 3
1.1.Kauçuk ve Tarihçesi 3
1.2. Kauçuk çeşitleri 4
1.2.1. Doğal kauçuk (NR) 4
1.2.2. Sentetik kauçuk 6
1.2.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR) 6
1.2.2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR) 8
1.2.2.3. Bütadien kauçuk (BR) 10
1.2.2.4. Bütil kauçuk (IIR) 11
1.2.2.5. Etilen propilen kauçukları (EPM ve EPDM) 12
1.2.2.6. İzopren kauçuk (IR) 14
1.2.2.7. Kloropren kauçuk (CR) 15
1.2.2.8. Akrilik kauçuk (ACM) 16
1.3.Kauçuk Hamuru Bileşenleri 16
1.3.1. Dolgu maddeleri 16
1.3.1.1. Aktif dolgu maddeleri 17
1.3.1.2. Yarı aktif dolgu maddeleri 19
1.3.1.3. İnaktif dolgu maddeleri 19
1.3.2. Dolgu maddelerinin tanımlanması 19
1.3.3. Yumuşatıcılar 19
1.3.4. Koruyucular 20
1.3.4.1. Koruyucu vakslar 21
1.3.5. Aktivatörler 21
1.3.5.1. Çinko oksit 22
1.3.6. Vulkanizasyon sistemi bileşenleri 22
1.3.6.1. Kükürt vulkanizasyonu 23
1.3.6.2. Hızlandırıcılar 24
1.3.6.3. Geciktiriciler 26
1.4.Kauçuklarda Yaşlanma 27
1.4.1. Yaşlanma mekanizmaları 27
1.4.2. Yaşlanmaya karşı kullanılan kimysasallar 27
1.5.Kına 29
1.6.Kauçuk Hamuru Hazırlama Yöntemleri 31
1.6.1. Çift silindirli açık mil 31
1.6.2. Dahili karıştırıcılar 32

1.6.3. Hidrolik pres 33
1.7.Kauçuk Esaslı Malzemelerin Karekterizasyonu 34
1.7.1. Reolojik karakterizasyonu 34
1.7.1.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR) 34
1.7.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 36
1.7.3. Fiziksel karakterizasyon 39
1.7.3.1. Yoğunluk testi 39
1.7.3.2. Sertlik testi 39
1.7.4. Mekanik özelliklerin ölçümü 40
1.7.4.1. Aşınma testi 40
1.7.4.2. Çekme testi 41
1.7.4.3. Kalıcı deformasyon testi 42
1.7.5. Sıcaklık taramalı gerilim gevşeme analizi (TSSR) 43
2. LİTERATÜR TARAMASI 45
3. MALZEME VE YÖNTEM 50
3.1.Malzemeler 50
3.2.Deneysel Yöntemler 50
3.2.1. Karışım hazırlama 51
3.2.2. Reolojik özelliklerin tayini 52
3.2.3. Yoğunluk ölçümü 53
3.2.4. Hidrolik preste vulkanizasyon 53
3.2.5. Aşınma testi 53
3.2.6. Sertlik testi 53
3.2.7. Yaşlandırma 53
3.2.8. Kalıcı deformasyon testi 54
3.2.9. Çekme testi 54
3.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre analizi 54
3.2.11. Sıcaklık taramalı gerilim gevşeme testi 54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 55
4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirmesi 55
4.2. Aşınma Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi 57
4.3. Kalıcı Deformasyon Testi Sonuçlarının Değerlendirmesi 58
4.4. Sertlik Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi 59
4.5. Çekme Testi Sonuçlarının Değerlendirmesi 61
4.6. FTIR Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi 65
4.7. Vulkanizatların Sıcaklık Taramalı Gerilim-Gevşeme (TSSR) Davranışları 72
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 80
KAYNAKLAR 82
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 89
ÖZGEÇMİŞ 90

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kauçuk zincirlerinin vulkanizasyon öncesi ve sonrası durumu 3
Şekil 1.2. Hevea brasilliensis ağacı 4
Şekil 1.3. Poliizoprenin moleküler yapısı 5
Şekil 1.4. Stiren ve bütadien'nın kopolimerizasyonu ile SBR eldesi 6
Şekil 1.5. Akrilonitril bütadien kauçuğun sentez reaksiyonu 9
Şekil 1.6. ACN oranının NBR esaslı malzemelerin özellikleri üzerindeki etkileri 9
Şekil 1.7. 2,3-polibütadienin kimyasal yapısı 10
Şekil 1.8. Polimerizasyon reaksiyona göre oluşan farklı polibütadien konfigürasyonları 11
Şekil 1.9. Butil kauçuğun polimerizasyon reaksiyonu 12
Şekil 1.10. EPM kauçuk kimyasal yapısı 13
Şekil 1.11. EPDM kauçuğun kimyasal yapısı 13
Şekil 1.12. Farklı yapılardaki izopren kauçuklar 14
Şekil 1.13. Kloropren kauçuğun kimyasal yapısı 15
Şekil 1.14. Akrilik kauçuğun kimyasal yapısı 16
Şekil 1.15. Karbon siyahının kimyasal yapısı 17
Şekil 1.16. ASTM D–1765 standarta göre karbon karasının adlandırılması 18
Şekil 1.17. Vulkanizasyon sistemlerinde çinko oksittin görevi 22
Şekil 1.18. Kauçukların çaprazbağ yoğunluğu ile değişen fiziksel özellikleri 23
Şekil 1.19. Kükürt halkasının açılması 23
Şekil 1.20. Fonksiyonlarına göre hızlandırcıların sınıflandırılması 25
Şekil 1.21. Geciktiricilerin kimyasal yapıları 26
Şekil 1.22. TMQ'nun kimyasal yapısı 28
Şekil 1.23. IPPD'nin kimyasal yapısı 29
Şekil 1.24. PPD'lerin genel kimyasal yapısı 29
Şekil 1.25. Kına bitkisi 30
Şekil 1.26. Toz kına 30
Şekil 1.27. (a) Lawsone ve (b) Gallik asitin kimyasal yapıları 30
Şekil 1.28. Açık mil 32
Şekil 1.29. Dahili karıştırıcı sisteminin şematik gösterimi 33
Şekil 1.30. Hidrolik pres makinası 34
Şekil 1.31. Hareketli kalıp reometresinin kalıp geometrisi 35
Şekil 1.32. Tipik bir reometre eğrisi 35
Şekil 1.33. FTIR cihazı 36
Şekil 1.34. FTIR cihazın çalışma presibi 36
Şekil 1.35. Örnekbir FTIR spektrumu 37
Şekil 1.36. Hassas terazi ve yoğunluk ölçme 39
Şekil 1.37. Durometre A tipi sertlik ölçüm cihazı 39
Şekil 1.38. a: Aşınma test cihazı ve b: Testin şematık gösterimi 40

Şekil 1.39. Örnek bir papyon numune 41
Şekil 1.40. Çekme cihazı çenelerinin şematik gösterimi 41
Şekil 1.41. Polimerik bir malzemelerin gerilim-gerinim eğrisi 42
Şekil 1.42. Kalıcı deformasyon test düzeneği 43
Şekil 1.43. TSSR metre cihazı 43
Şekil 3.1. Banbury cihazının görüntüsü 52
Şekil 4.1. NBR kauçukların dört farklı karışımların 160°C'deki reometre eğrileri 55
Şekil 4.2. SBR kauçukların dört farklı karışımların 160°C'deki reometre eğrileri 56
Şekil 4.3. NBR kauçuk matrisli vulkanizatlara ait aşınma kayıpları (mm3) 57
Şekil 4.4. SBR kauçuk matrisli vulkanizatlara ait aşınma kayıpları (mm3) 58
Şekil 4.5. NBR'ın düşük ve yüksek sıcaklıkta deformasyon değerleri 59
Şekil 4.6. SBR'ın düşük ve yüksek sıcaklıkta deformasyon değerleri 59
Şekil 4.7. NBR esaslı vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri 60
Şekil 4.8. SBR esaslı vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri 60
Şekil 4.9. NBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa) 61
Şekil 4.10. NBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değişimleri (%) 61
Şekil 4.11. NBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri (MPa) 62
Şekil 4.12. SBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa) 63
Şekil 4.13. SBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değişimleri (%) 63
Şekil 4.14. SBR SBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri (MPa) 64
Şekil 4.15. NBR-Ref vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 65
Şekil 4.16. NBR H-1 vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 66
Şekil 4.17. NBR H-2 vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 66
Şekil 4.18. NBR H-3 vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 67
Şekil 4.19. NBR hamurlarında farklı yaşlanma sürelerinde sonunda O–H gruplarının absorbans değeleri 68
Şekil 4.20. NBR hamurlarında farklı yaşlanma sürelerinde sonunda C=O gruplarının absorbans değeleri 68
Şekil 4.21. SBR-Ref vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 69
Şekil 4.22. SBR H-1 vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 69
Şekil 4.23. SBR H-2 vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 70

Şekil 4.24. SBR H-3 vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları 70
Şekil 4.25. SBR'ların farklı yaşlanma sürelerinde O–H gruplarının absorbans değerleri 71
Şekil 4.26. SBR'ların farklı yaşlanma sürelerinde C=O gruplarının absorbans değerleri 71
Şekil 4.27. NBR-Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 72
Şekil 4.28. NBR H-1 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 73
Şekil 4.29. NBR H-2 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 73
Şekil 4.30. NBR H-3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 74
Şekil 4.31. SBR-Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 76
Şekil 4.32. SBR H-1 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 76
Şekil 4.33. SBR H-2 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 77
Şekil 4.34. SBR H-3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri 77

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Ülkelere göre doğal kauçukların cinsi ve özellikleri 5
Tablo 1.2. SBR'ın çözelti ve emülsion üretimle değişen özellikleri..... 7
Tablo 1.3. Kullanılan farkli tipteki katalizöre göre bütadien kauçuk yapıları 11
Tablo 1.4. Li ve Ti katalizör ile üretilmış izopren kauçukların özellikleri 15
Tablo 1.5. ASTM D–1765 standartına göre yaygın kullanılan karbon siyahları 18
Tablo 1.6. Mineral yağ grupları ve kauçuklarla uyumları 20
Tablo 1.7. Mikrokrstallin ve parafin vaksların özellikleri 21
Tablo 1.8. Kauçuk sanayesinde en yaygın olarak kullanılan hızlandırıcılar..... 25
Tablo 1.9. Farklı türdeki antioksidanlar..... 28
Tablo 1.10. Farklı türdeki antiozonatlar 28
Tablo 1.11. Önemli fonksiyonel gurupların dalga boyları..... 37
Tablo 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler..... 50
Tablo 3.2. NBR matrisli hamur formülasyonları 51
Tablo 3.3. SBR matrisli hamur formülasyonları..... 51
Tablo 4.1. NBR kauçuk matrisli karışımların 160°C'deki önemli reolojik özellikleri..... 56
Tablo 4.2. SBR kauçuk matrisli karışımların 160°C'deki önemli reolojik özellikleri..... 56
Tablo 4.3. NBR vulkanizatlarının orijinal (yaşlanma öncesi) T50 sıcaklıkları 74
Tablo 4.4. 70°C'de 70 h yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 74
Tablo 4.5. 70°C'de 1 hafta yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 75
Tablo 4.6 . 70°C'de 2 hafta yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 75
Tablo 4.7. 70°C'de 4 hafta yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 75
Tablo 4.8. SBR vulkanizatlarının orijinal (yaşlanma öncesi) T50 sıcaklıkları 78
Tablo 4.9. 70°C'de 70h yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 78
Tablo 4.10. 70°C'de 1 hafta yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 78
Tablo 4.11. 70°C'de 2 hafta yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 79
Tablo 4.12. 70°C'de 4 hafta yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları 79

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

C : Kalıcı deformasyon yüzdesi
E’ : Depo modülü
E” : Kayıp modül
G’ : Depo modülü
G’’ : Kayıp modül
FN : Uygulanan yük, (N).
MH : Maksimum tork, (N-m; lbf-in).
ML : Minimum tork, (N-m; Ibf-in).
mol : 6,02 x 10^{23} kadar molekül içeren madde birimi
n’ : Dinamik viskozite
nm : Nanometre
q : Yoğunluk, (gr/cm^3).
T10 : Vulkanizatın %10 deformasyona uğradığı süre, (dk).
t_{50} : % 50 pişmenin gerçekleştiği vulkanizasyon süresi, (dk).
T50 : Vulkanizatın %50 deformasyona uğradığı süre, (dk).
t_{90} : Optimum vulkanizasyon süresi, (dk).
T90 : Vulkanizatın %90 deformasyona uğradığı süre, (dk).
tanδ : Malzemenin enerji harcanımının oranı
Tg : Camsı geçiş sıcaklığı
t_{MH} : Maksimum tork uygulanan vulkanizasyon süresi, (dk).
ts2 : Scorch time (Ön vulkanizasyon zamanı), (dk).

Kısaltmalar

6PPD : N – (1,3–dimetil butil) –N’–fenil–p–fenilendiamin
ACM : Akrilik kauçuk
BEE : Polyester elastomer
BHT : 2,6–di–t–butil hidroksi toluen
BR : Bütadien kauçuk
BPH : 2,2–Metilen–bis (4–metil–6–tribütil fenol)
C/B : Karbon Black (karbon Karası)
CMCR : C - metilen kaliks rezorsin aren,
CBS : N–Siklohekzil–2–benzotiazil sülfenamid
CRI : Pişme Hız İndeksi
CR : Kloropren kauçuk
CS : Kalıcı deformasyon
DIN : Deutsches Institut Für Normung (Alman Standartlar Enstitüsü)
DMA : Dinamik Mekanik Analiz
DM : Dibenzo tiazil disülfid
DPG : Difenil guanidin
DPPD : N, N’–difenil–p– fenilendiamin
DSC : Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

EPDM : Etilen Propilen Dien Monomeri kauçuğu
EPM : Etilen Propilen kauçuğu
ETMQ : 6–Metoksi–2,2,4–trimetil–1,2–dihidro kinolin
FEF : Hızlı Ekstrüzyon Fırın Siyahı
FF : İnce Fırın Siyahı
FTIR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
GA : Gallik asit
GPF : Genel Amaçlı Fırın Siyahı
HAF : Yüksek Aşınma Fırın Siyahı
HEXA : Hegzametilen tetramin
HPLC : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisini
HRMS : Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi
IIR : Butil kauçuk
IR : İsopren kauçuk
IPPD : N–İzopropil–N'–fenil–p–fenilendiamin
ISAF : Orta Üstün Aşınma Fırın Siyahı
LDPE : Polietilen
MB : 2-kükürt-benzimidazol
MBT : 2-merkaptobenzotiazol
MC : N-4 (fenil-fenil) -maleimid
MDR : Moving Die Rheometre (Hareketli Kalıp Reometresi)
MT : Yarı Kuvvetlendirici Termal Siyah
NBR : Akrilonitril Bütadien kauçuk
NDPA : N-Nitrosodifenilen amin
NR : Doğal kauçuk
PA : Ftalik anhidrit
PAN : Fenil–α–Naftilamin
PANI : Polianilin
PBN : Fenil-β-naftilamin
PEM : Polimer elektrolit membran
pH : Çözeltinin asitlik veya bazlık derecesini ölçen birim
phr : Yüz kısım kauçuk başına miktar
PPD : Parafenilendiamin
Rpm : Rounds Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
S : Eğim indeksi
SAF : Üstün Aşınma Fırın Siyahı
SBR : Stiren Bütadien kauçuk
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
SPH : Stirenlenmiş fenol
SRF : Yarı Kuvvetlendirici Fırın Siyahı
TBBS : N-t-bütilbenzotiazil-2-sülfenamid
TETD : Tetraetil Tiuramdisülfit
TGA : Termal Gravimetrik Analizi
TMTD : Tetrametil Tiuram disülfit
TMTM : Tetrametil Tiuram monosülfit
TMQ : 2,2,4 -Trimetil–1,2–dihidrokinolin
TPE : Termoplastik Elastomer
TSSR : Sıcaklık Taramalı Gerilim Gevşeme Analizi

TS	: Türk Standartları
UV	: Ultaviyole
XRD	: X ışını difraksiyonu analizi
ZBEC	: Çinkodibenzil Ditiyokarbamat
ZBX	: Çinko butil ksantat
ZDBC	: Çinko dibutil ditiyokarbamat
ZDEC	: Çinko dibenzil ditiyokarbamat
ZDMA	: Çinko dimetakrilat
ZDMC	: Çinko dimetil ditiyo karbamat
ZIX	: Çinko izopropil ksantat
ZMBT	: Çinko 2-merkapto Benzotiyazol
W	: Genişlik indeksi

KINANIN NİTRİL KAUÇUK (NBR) VE STİREN BÜTADİEN KAUÇUK (SBR) ESASLI MALZEMELERDE ANTİOKSİDAN ETKİSİ

ÖZET

Nitril kauçuk (NBR) ve stiren bütadien kauçuk (SBR) kauçuk endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan sentetik kauçuk türlerindendir. Bu kauçuklar, araç lastiği, conta ve sızdırmazlık elemanları, konveyör kayışı gibi çok geniş bir yelpazede karşımıza çıkmaktadır. Her iki kauçuk türü de ana zincirlerinde yer alan doymamışlık nedeni ile oksidatif ve ısıl yaşlanmaya dayanıksızdırlar ve hamur bileşiminde antioksidan ve antiozonantlar gibi koruyucu katkılara ihtiyaç duyarlar. NBR ve SBR hamurlarında kullanılan sentetik koruyucuların büyük kısmı üretimleri sırasında olumsuz çevresel etkileri nedeniyle, bu katkıların doğal alternatifleri ile değiştirilmesine yönelik arayışlar sürmektedir. Bu çalışmada, alternatif ve doğal bir antioksidan olan kınanın, NBR ve SBR esaslı kauçuk hamurlarında, bu alanda en yaygın antioksidan ve antiozonatlardan oluşan bir koruyucu sistem yerine kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Artan oranlarda kına ile korunan hamurların reolojik özellikleri, fiziksel ve mekanik özellikleri ölçülmüş, yaşlanma süreci yapısal analiz ve sıcaklık taramalı gerilme-durulma davranışlarının takibi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kınanın NBR ve SBR kauçukları korumadaki başarısının farklı seviyelerde olduğu, NBR için geleneksel koruyuculara eşdeğer ya da daha yüksek oranlarda kullanılması durumunda kısa ve uzun dönem yaşlanma süreçlerinde en az geleneksel koruyucular kadar etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Antioksidan, Kına, Nitril Bütadien Kauçuk (NBR), Stiren Bütadien Kauçuk (SBR), Yaşlanma.

ANTIOXIDANT EFFECT OF HENNA ON NITRILE RUBBER (NBR) AND STYRENE-BUTADIENE RUBBER (SBR) BASED MATERIALS

ABSTRACT

Nitrile rubber (NBR) and styrene-butadiene rubber (SBR) are of most widely used synthetic raw materials in rubber industry. They are considered for a wide range applications such as tyre production, sealing materials, and conveyor belts. Both are vulnerable under oxydative aging due to unsaturation on the main polymer chain and need to be protected by stabilizers in their compound formulations. Most of the synthetic stabilizers are environmentally–unfriendly additives and tend to be replaced with their natural alternatives. In this study, henna, which has antioxidative effect, has been evaluated to be used instead of a selected commercial stabilizer combination in both NBR and SBR based rubber compounds. Henna containing compounds were analyzed in terms of rheological, physical, mechanical, structural and temperature-scanning stresrelaxation behaviors, comparatively.

It was concluded that, henna has succesful but different effects on stabilizing NBR and SBR based rubber materials. For NBR compounds, it was found to be as powerful as synhetic stabilizers for both short and long term aging conditions.

Keywords: Antioxidant, Henna, Acrylonitryl Butadiene Rubber (NBR), Styren Butadiene Rubber (SBR), Aging.

GİRİŞ

Kauçuklar araç lastiği sanayisi, beyaz eşya sanayisi, otomotiv parçalar, izolasyon malzemeleri gibi birçok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Oldukça yaygın kullanım alanına sahip olan kauçukların, kullanılacağı alandaki performansının sağlanabilmesi için hamur içerisinde kullanılan bileşenler oldukça önemlidir.

Hamurların kullanım ömürleri boyunca maruz kaldıkları nem, sıcaklık, oksijen gibi dış etkinlere karşı dayanımları oldukça önemlidir. Ürünlerin bu tip dış etkilere karşı dayanıklı olması hamur bileşimine katılan stabilizatörler tarafından gerçekleştirilmektedir. Hamur bileşiminde koruyucu olarak kullanılan bileşenler çoğunlukla antioksidanlardır. Kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan antioksidan tipleri 2,2,4–trimetill–1,2–dihidrokinolin (TMQ) ve N–izopropil–N'–fenil–p–fenilendiamin (IPPD)'dir. Ancak bu antioksidanların çevre dostu olmaması, üretim esnasında çıkan atıkların tehlikeli olması ve bu nedenle çoğu ülkede üretimlerinin azalması yeni ve çevre dostu antioksidanların arayışını hızlandırmıştır. Kına uzun yıllardır deri hastalıklarında tedavi amaçlı kullanılan ve metaller üzerinde yapılan çalışmalarda korozyon özelliği olmasından dolayı çevre dostu bir antioksidan özelliği taşımaktadır.

Nitril bütadien kauçuk (NBR) ve Stiren bütadien kauçuk (SBR), kauçuk endüstrisinde en yaygın olarak kullanılan kauçuk türleridir. Araç lastikleri, sızdırmazlık malzemeleri, depo ve tank kaplamaları gibi çok geniş bir uygulama alanına hitap ederler. NBR ve SBR de diğer kauçuklar gibi zaman içerisinde çevresel etkilerden dolayı oksidatif yaşlanmaya uğrar ve beraberinde bileşiminde yer aldığı malzemelerin fiziksel ve mekanik özelliklerinde bozulmalar meydana gelmektedir. Kauçuk esaslı malzemelerde meydana gelen bu bozulmalarla malzemenin kullanım ömründe ve performansında kayıplar olmaktadır. Bu bozulmayı azaltmak amacıyla hamur hazırlama aşamasında formülasyona çeşitli antioksidanlar eklenerek malzemenin yaşlanmaya karşı direnci artmaktadır.

Bu çalışmada, alternatif bir doğal antioksidan olan kınanın, NBR ve SBR esaslı kauçuk hamurlarında, bu alanda en yaygın antioksidan ve antiozonatlardan oluşan bir koruyucu sistem yerine kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Kına ile korunan hamurların reolojik özellikleri, fiziksel ve mekanik özellikleri ölçülmüş, yaşlanma süreci yapısal analiz ve sıcaklık taramalı gerilme-durulma davranışlarının takibi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Tezin birinci bölümünde kauçuk tarihçesi ve temel hamur bileşenleri tanıtılmış, deneysel çalışmada kullanılan ekipmanların çalışma prensipleri anlatılmıştır. İkinci bölümde, tez konusu çerçevesinde literatürde gerçekleştirilen çalışmalar özetlenmiştir. Üçüncü bölümde, tez çalışmasında kullanılan malzemeler, cihazlar ve deney koşulları hakkında bilgiler verilmiştir. Dördüncü bölümde, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilmiş sonuçlar verilmiş ve yorumlanmıştır. Son bölümde ise tez çalışmasında elde edilen bulgular ana hatlarıyla özetlenmiştir.

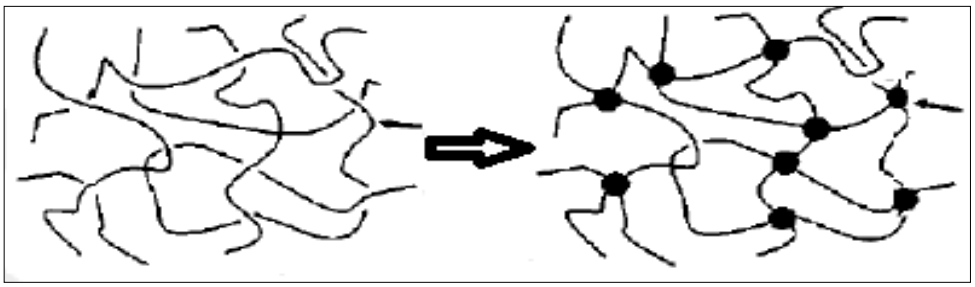
1. TEORİK KISIM

Oda sıcaklığında boyu iki katına uzayan ve bu uzamayı sağlayan kuvvetin ortadan kaldırılmasıyla tekrar eski (orijinal) boyuna dönen polimerik malzemelere "elastomer" denir. Aynı kavramı tanımlayan başka ifade ise: "düşük sıcaklılarda cama benzer sertlik gösteren, yüksek sıcaklıklarda akışkan özellikler göstermeyen seyrek çapraz bağlanmış, yani vulkanize olmuş polimerlere elastomer denir".

Polimerik malzemelerin en önemli özellikleri, doğal ürünlerin yerine kullanılmasını olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Mekanik özelliklerine bakılarak plastik, kauçuk ve elyafların kolayca ayırt edilebilmeleri mümkündür [1, 2].

1.1. Kauçuk ve Tarihçesi

Kauçuklar çapraz bağlanmamış fakat çapraz bağlanabilme özelliklerine sahip, vulkanize olabilen polimerlerdir. Vulkanize olmadan önce yapışkan, zayıf mekanik özelliklere sahip ve kimyasallardan çok fazla etkilenen bir malzeme iken, vulkanizasyon sonrasında kauçuklar yapışkanlığını kaybeder, mekanik özellikleri ve kimyasal dayanımı iyileşir. Şekil 1.1'de kauçuk zincirlerinin vulkanizasyon öncesi ve sonrası durumu şematik olarak gösterilmektedir [1].



Şekil 1.1. Kauçuk zincirlerinin vulkanizasyon öncesi ve sonrası durumu [3]

Kristof Kolomb'un kauçuğu ilk bilen beyaz olduğu tahmin edilmektedir. Kolomb, Amerika kıtasına yaptığı ikinci seyahati sırasında Haiti adasındaki yerlilerin, ağaçtan elde edilen elastik reçineden top ve çeşitli giysiler yaptıklarını görmüştür. Amazon nehri civarında yaşayan yerlilerin bu ağaca 'caa–o–chu' dedikleri bilinmektedir.

Yerlilerin dilinde ‘caa’ odun/tahta, ‘o–chu’ akmak/ağlamak demektir. Esas üretim dünyanın her yerinde Havea Brasiliensis ağacından gerçekleştirilmektedir. Bu ağacın gövdesine açılan bir yarıktan alınan lateks kullanılarak elastik malzemeler üretilmektedir. 1839 yıllında Charles Goodyear ve Thomas Hancock’un vulkanizasyonu keşfi ile doğal kauçuk daha değerli bir hammadde olarak araba lastiği gibi yüksek dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılmaya başlanmıştır. 1888 yılında John Boyd Dunlop tarafından ilk havalı bisiklet lastiği üretilmiştir. İlk sentetik kauçuk 1909’da Almanya’da F. Holman tarafından üretilmiş ve patent atına almıştır. Sentetik kauçuk kullanılarak ilk araba lastiği 1912 yılında yine Almanya’da üretilmiştir. 1929 yılında Hermann Staudinger stiren-bütadien kauçuk (SBR) ve akrilonitril-bütadien kauçuk (NBR) kauçuklarını butadien kullanarak elde etmiş ve üretimine başlanmıştır [1, 4, 5].

1.2. Kauçuk çeşitleri

Kauçuk hamurlarında temel bileşen kauçuklardır. Kauçuklar doğal kauçuk ve sentetik kauçuklar olarak iki gruba ayrılır. Bu bölümde kauçuklar hakkında temel bilgiler verilmiştir.

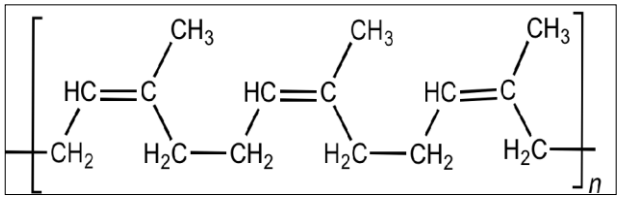
1.2.1. Doğal kauçuk (NR)

Doğal kauçuğun büyük bir kısmı Hevea Brasilliensis ağacından elde edilmektedir. Hevea Brasilliensis ağacı, tropikal iklimi olan Malezya, Endonezya, Tayland ve Vietnam gibi ülkelerde yetişmektedir. Lateks eldesi için Hevea Brasilliensis ağacından bir oyuk açılır ve kanal yoluyla sıvı akışı Şekil 1.2’de görüldüğü gibi akmaktadır. Lateks, çöktürme veya kurtuma işlemlerinden sonra doğal kauçuk elde edilmektedir [6].



Şekil 1.2. Hevea brasilliensis ağacı [7]

1829 yıllında Faraday tarafından doğal kauçuğun ampirik formülün C_5H_8 olarak açıklamıştır. Doğal kauçuk, %99 cis yapılı ve ortalama molekül ağırlığı ise 200000 – 400000 g/mol aralığındadır. Doğal kauçuk (NR), poli–cis–1,4 izopren olarak bilinen doğrusal, uzun zincirli ve doymamış yapılı bir elastomerdir. Poliizoprenin kimyasal yapısı şekil 1.4'de görüldüğü üzeredir [1, 5, 8-10].



Şekil 1.3. Poliizoprenin moleküler yapısı [5]

Doğal kauçuk Şekil 1.3'de görüldüğü üzere molekül yapısında içerdiği çift bağlardan dolayı kükürt, peroksit, izosiyanatlar ile çapraz bağlanabilir ancak oksijen ve ozona karşı dayanımları zayıftır. Peroksit, kükürt veya izosiyanat ile gerçekleşen vulkanizasyon reaksiyonlarında, doğal kauçuğun kullanım sıcaklığı 60°C ile 90°C arasında değişmektedir. Doğal kauçuğun, camsı geçiş sıcaklığı çok düşük sıcaklarda olduğu için (-70°C) düşük sıcaklarda mükemmel perfomans gösterir. Doğal kauçuk 80°C ve üzerindeki sıcaklıklarda, yumuşamakta ve dayanımı kaybettiğinden dolayı yüksek kalıcı deformasyona uğramaktadır [5, 8, 9].

Doğal kauçuk üretildiği ülkelere göre adlandırılır. Endonezya için SIR, Tayland için TTR, Vietnam için SVR ve Malezya için SMR kodları kullanılır. Doğal kauçuklar adlandırılırken verilen sayısal değerler büyük önem taşımaktadır; bu değer ne kadar küçük ise doğal kauçuk o derece temiz bir kauçuk anlamına gelmektedir. Tablo 1.1'de doğal kauçukların özelliklerine göre sınıflandırması verilmektedir.

Tablo 1.1. Ülkelere göre doğal kauçukların cinsi ve özellikleri [5]

Doğal kauçuk tipleri ve özellikleri	**RSS 1**	**TSR 5**	**TSR 20**	**SVR 5**	**SVR 10**	**SVR 20**	**SMR 5**	**SMR 10**	**SMR 20**
Safsızlık (%)	0,05	0,04	0,2	0,05	0,08	0,16	0,05	0,1	0,2
Kül miktarı (%)	0,5	0,6	1,0	0,5	0,6	0,8	0,6	0,75	1,0
Uçucu madde (%)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

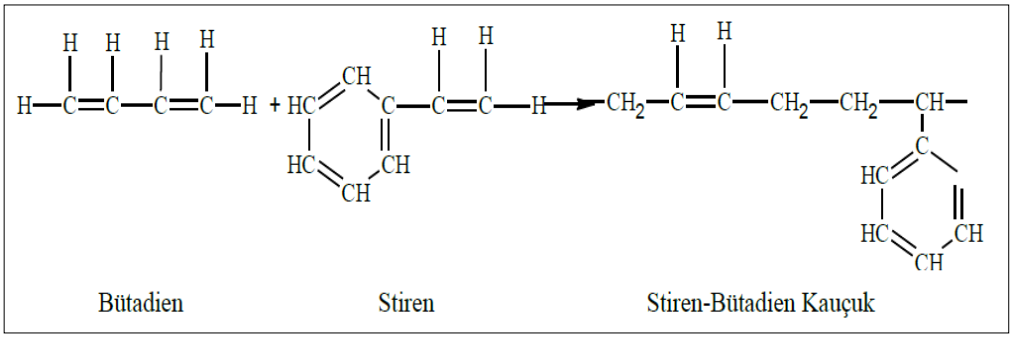
Doğal kauçuğunun büyük bir kısmı otomobil lastiğin üretiminde kullanılır. Doğal kauçuğun yüksek kullanıma sahip olması mükemmel esneklik, düşük ısı birikmesi ve titreşim sönümleme özelliklerinden dolayıdır. Doğal kauçuğun sahip olduğu bu özelliklerden dolayı araç lastiklerinin üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Doğal kauçuğun diğer kullanım alanları, ayakkabı tabanı, hortum, yer döşemesi, sünger ve yapıştırıcı üretimidir [5, 9, 10].

1.2.2. Sentetik kauçuk

Doğal kauçuktan farklı kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikler istenildiğinde ya da artan taleplerin çoğalmasıyla birlikte birçok sentetik kauçuk türünün gelişmesine olanak sağlanmıştır. Yaygın olarak kullanılan sentetik kauçuklar; Stiren-Bütadien kauçuk (SBR), Akrilonitril-Bütadien kauçuk (NBR), Bütadien kauçuk (BR), Bütil kauçuk (IIR), Etilen-Propilen kauçukları (EPM ve EPDM), İsopren kauçuk (IR), Kloropren kauçuk (CR) ve Akrilik kauçuk (ACM)'tur [11, 13].

1.2.2.1. Stiren bütadien kauçuk (SBR)

SBR, 1929 yılında Almanya'nın Interessengemeinschaft Farbenindusttri A.G firmasında, Edurad Tschunkur ve Walker Bock tarafından geliştirilmiştir. 2. Dünya savaşıyla birlikte doğal kauçuğa karşı talebin karşılanamamasıyla birlikte sentetik kauçukların üretimi hız kazanmıştır. SBR ilk olarak S veya GR-S olarak isimlendirilmiştir. Genellikle bütadien/stiren oranı 75/25'tir ve Şekil 1.5'te gösterildiği üzere çözelti ve emülsiyon polimerizasonu ile elde edilmektedir [13].



Şekil 1.4. Stiren ve bütadien'nın kopolimerizasyonu ile SBR eldesi [13]

Çözelti polimerizasyonunda, saf bir çözücüde monomerler çözülerek ilerlemekte ve polimerizasyon reaksiyonunun başlamasıyla birlikte ortamın viskozitesi artmaktadır.

Reaksiyon lityum ve alkil katalizörleri ile başlar. İstenilen dönüşüm oranı sağlandıktan sonra katalizörler deaktif duruma getirilir ve kauçuk çökeltiden çöktürerek ayrılır. Burada bütadien ve stiren monomerlerin reaksiyona girme durumları farklıdır, önce bütadien reaksiyona girmektedir. Bundan dolayı kauçuk zinciri bütadien ve strien bloklar halindedir.

Eter ve tersiyer aminlerin eklenmesiyle beraber zincirlerin dağılımı gelişigüzel ya da bloklar halinde oluşur. Gelişigüzel yapıda kauçuk elde edildiğinde kauçuğumsu özellikler gösterirken, blok yapılı kauçuk elde edildiğinde ise termoplastik özellikler göstermektedir.

Emülsüyon polimerizasyonu, küçük yapıların su içinde emülsiyona ayrılmış monomerın polimerizasyon reaksiyonudur. Emülsiyon polimerizasyonunda bütadien/stiren oranları 75/25'tir. Emülsiyon elde edildikten sonra peroksit katalizör yardımıyla polimerizasyon reaksiyonu başlatılmaktadır. Reaksiyonda istenilen dönüşüm sağlandığında katalizör deaktif edilir. Reaksiyona girmemiş stiren ve bütadien monomerlerinin uzaklaştırılmasıyla üretilen kauçuk lateks halindedir. Bu lateks halindeki kauçuk, tuz ve sülfürik asit yardımıyla pıhtılaştırılıp yıkama işlemi gerçekleştirildikten sonra kurutma ile üretim tamamlanır.

Emülsiyon polimerizasyon çözelti polimerizasyona göre daha üstün özellikler göstermektedir. Emülsiyon polimerizasyonda monomerler su içinde dağıldığından dolayı polimerizasyon sırasında açığa çıkan ısıyı uzaklaştırmak daha kolaydır. Emülsiyon polimerizasyonunda ısıyı uzaklaştırmak daha kolay olduğundan dolayı polimerizasyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Emülsiyon polimerizasyonu kontrol altında tutulduğundan dolayı, başlaması, geliştirmesi ve modifikasyonu da kontrol altında tutulmaktadır. Bu sebeplerden dolayı ekonomik açıdan emülsiyon polimerizasyonu avantajlı olmaktadır. Tablo 1.2'de stiren bütadien kauçukların hem çözelti, hemde emülsiyon polimerizasyon üretim tekniklerine göre bazı farklı özellikleri verilmektedir.

Tablo 1.2. SBR'ın çözelti ve emülsion üretimle değişen özellikleri [18]

Yapı Özellikleri	Çözelti SBR	Emülsiyon SBR
Stiren oranı (%)	18 – 25	23 – 40
Vinil oranı (%)	10 – 80	15 – 20

Tablo 1.3. (Devam) SBR'ın çözelti ve emülsion üretimle değişen özellikleri [18]

Yapı Özellikleri	Çözelti SBR	Emülsiyon SBR
Stiren dağlımı	Blok veya gelişigüzel	Gelişigüzel
Yağ asidi (%)	0,5	6
Molekül ağırlığı	Kontrol edilir	Kontrol edilmez
Molekül ağırlığı dağılımı	Dar	Geniş
Uzun zincir dallanması	Az	Önemli miktarda

SBR'ın kopolimerizasyon reaksiyonlarında yaygın olarak kullanılan iki yöntem bulunmaktadır, bunlar; sıcak ve soğuk kopolimerizasyondur.

Sıcak yöntemle üretilmiş SBR kauçuklar daha iyi renk tutarlar ve mekanik parçalarda tercih edilmektedirler. Fakat soğuk yöntemle üretilmiş SBR kauçukların fiziksel ve mekanik özellikleri sıcak üretilmiş SBR kauçuklara göre daha iyi olduğundan, araç lastiklerinde soğuk üretilen SBR kauçuklar kullanılmaktadır.

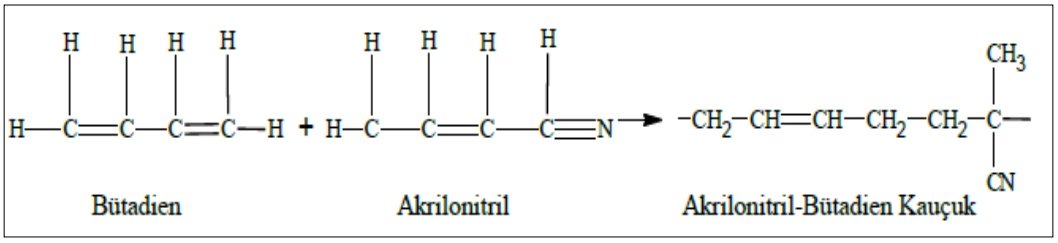
Strien bütadien kauçuk düşük polaritede bir kauçuk türüdür. Bundan dolayı yine düşük polaritedeki tüm doymamış kauçuklar ile iyi karışabilme özelliği göstermektedir. Doğal kauçuk ile yapılan karışımlarda yapışma özelliğiyle birlikte yırtılma direnci gelişmektedir. Aynı zamanda SBR'ye NR ve BR eklenerek hazırlanan karışımlar lastik sırtı ve ayakkabı tabanlarının üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Özellikle BR ile hazırlanan karışımlarda aşınma dayanımı, sürtünmeye karşı direnci artmaktadır ve düşük sıcaklardaki elastikiyet özellikleri gelişmektedir. Düşük oranlı akrilonitril içeren NBR kauçuğu ile karışım yapıldığı durumda oluşan ürünün yağ dayanımı artmaktadır [1,12, 13-16].

SBR'nin diğer kullanım alanları arasında teknik parçalar, hortum, v – kayışı, konveyör kayışları, boru contası, fen ve debriyaj balatası sayılabilir [13].

1.2.2.2. Akrilonitril bütadien kauçuk (NBR)

1930'lu yıllarda ilk kez Erich Kondrad ve Eduard Tschunker tarafından akrilonitril ve bütadienin kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. 1934 yılında Almanya'nın Leverkusen şehrindeki I.G. Farbenindustrıe firmasında ilk kez ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. 1939 yılında Amerika'da Goodrich firmasında NBR üretimi gerçekleştirilmiştir. Kauçuk endüstrisinde akrilonitril bütadien kauçuk yaygın olarak nitril kauçuk olarak bilinmektedir. Bütadien ve akrilonitril (ACN) momomerlerinin

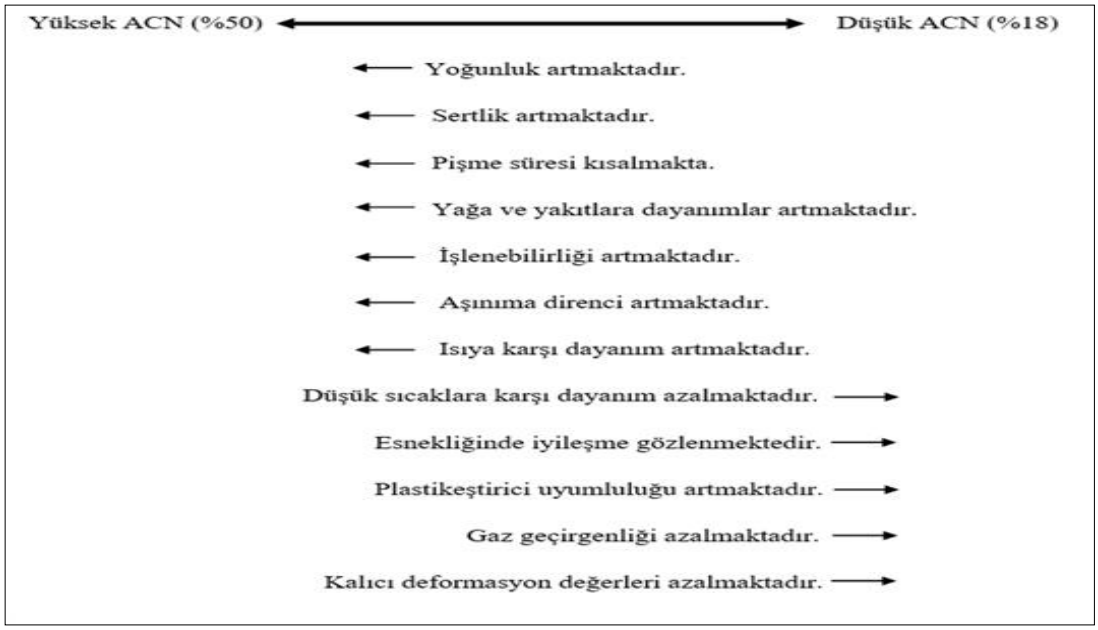
kopolimerizasyonu reaksiyonunun gerçekleşmesiyle akrilonitril bütadien kauçuğun sentezi Şekil 1.5'deki gibi gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Akrilonitril bütadien kauçuğun sentez reaksiyonu [13]

Bütadienin temel görevi kauçuksu özellikleri sergilemek ve aynı zamanda vulkanizasyon reaksiyonu için gereken çift bağları sağlamaktır. Akrilonitrilin temel görevi ise polar nitril grubu oluşturup, malzemenin hidrokarbonlarda çözünürlüğünü azaltmaktır. Bütadien ve akrilonitril monomerleri reaktiflikleri birbirlerinden farklıdır. NBR'nin özelliklerini belirleyen parametreler akrilonitril içeriği, polimerizasyon sıcaklığı, polimerizasyon sırasında kullanılan stabilizatörler, ortalama molekül ağırlığı, Mooney viskozitesi ve yumuşatıcı içeriğidir.

NBR'de ACN oranı %18 ile %50 arasında değişmektedir ve Şekil 1.6'de ACN oranının bu kauçuktan üretilen malzemelerin özellikleri üzerindeki etkileri görülmektedir.



Şekil 1.6. ACN oranının NBR esaslı malzemelerin özellikleri üzerindeki etkileri [17]

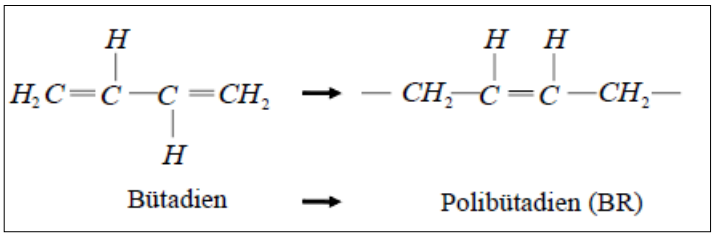
Akrilonitril oranının artmasıyla yağ ve yakıtlara karşı dayanım artmaktadır. Nitril kauçukların diğer kauçuk türleri ile uyumlu karışabilmesi için kullanılan kauçukların polar yapıda olması gerekmektedir.

Akrilonitril bütadien kauçukların aşınma, yaşlanma ve yorulma dayanımları doğal kauçuğa göre iyi iken, yırtılma dayanımı ile elektriksel yalıtkanlığı daha zayıftır. NBR, SBR ile karıştırılarak daha ekonomik karışımlar elde edilmektedir. Kloropren kauçuklar (CR) ile karıştırıldığında ise oksidasyon ve ozona karşı dayanımları artmaktadır.

Nitril kauçukların yağ ve yakıtlara dayanımı iyi olduğu için, yakıt istasyonlarında kullanılan hortumlarda, o–ring'lerde, contalarda, kapı–pencere profillerinde, iş ayakkabısı tabanlarında, silindir kaplamalarında, konveyör kayışları, bağlantı elemanı, lastik klise, mühür, iş elbisesi ve botların üretimlerinde kullanılmaktadır [8, 12, 13-16].

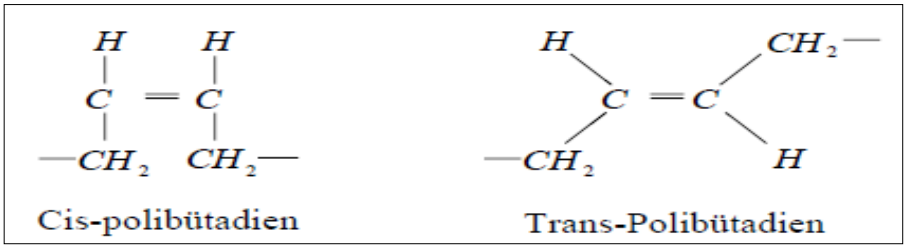
1.2.2.3. Bütadien kauçuk (BR)

Bütadien kauçuk, kauçuk endüstrisinde en çok üretilen sentetik kauçuklar arasında ikinci sırada yer alır. Bütadien kauçuk, 1930'lu yıllarda emülsiyon polimerizasyon tekniği ile üretilirken 1954'te Ziegler–Natta ve alkil lityum katalizörlerinin keşfiyle çözelti polimerizasyonu tekniği ile üretilmeye başlanmıştır. Katalizörlerin keşfinden sonra SBR ve NR'la birlikte lastik sanayisinde yerini almaya başlamıştır. Bütadien kauçuğun tekrarlanan birimi Şekil 1.7'da gösterildiği üzere bütadien monomeridir [13].



Şekil 1.7. 2,3-polibütadienin kimyasal yapısı [13]

Şekil 1.8'de farklı (cis ve trans) konfigürasyonlarda bütadien kauçuk yapıları görülmektedir. Konfigürasyonlarındaki farklılık üretimleri sırasında kullanılan katalizörlerin farklı olmasından kaynaklanır.



Şekil 1.8. Polimerizasyon reaksiyona göre oluşan farklı polibütadien konfigürasyonları [13]

Cis – 1,4 yapısındaki bütadien kauçuk, CBR olarak adlandırılır. Bu kauçuğun camsı geçiş sıcaklığının çok düşük olması, aşınmaya karşı çok iyi direnç ve iyi dinamik özellikler göstermesini sağlamaktadır. Fakat ıslak yol tutuş özelliği iyi değildir. Trans–1,4 yapısındaki bütadien kauçuk çok serttir ve bundan dolayı termoplastik özellikler sergilemektedir [13, 20].

Bütadien kauçuğun üretiminde kullanılan katalizörler molekül ağırlığı ile işlenebilirlik özelliğine etki etmektedir. Tablo 1.3'de farklı katalizör tipleri ile üretilen türde bütadien kauçukların yapısal bileşimleri verilmiştir [9].

Tablo 1.4. Kullanılan farkli tipteki katalizöre göre bütadien kauçuk yapıları [9]

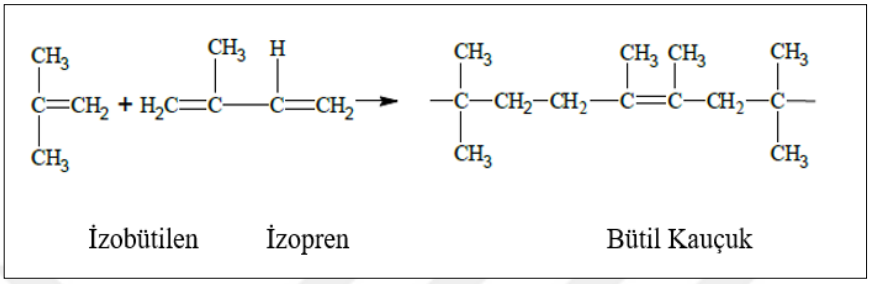
Katalizör	Cis (%)	Trans (%)	Vinil (%)
Neodimiyum	98	1	1
Nikel	98	1	1
Kobalt	97	2	1
Lityum	36	54	10
Titanyum	92	4	4

Bütadien kauçukların, aşınma dirençleri oldukça yüksektir. Bütadien kauçukların sahip oldukları camsı geçiş sıcaklığından dolayı çok düşük sıcaklarda bile çok iyi elastik özellikler göstermektedir. Üretilen bütadien kauçuğun %75–90'lık kısmı araç lastiği üretiminde kullanırken, kalan kısım da ağırlıklı olarak hortum, konveyör bant, ayakkabı tabanı, hortum ve yer döşemesinde de kullanılmaktadır [13].

1.2.2.4. Bütil kauçuk (IIR)

Bütil kauçuk, 1870'li yıllarda izobütilen (%97–%98) ile izoprenin (%2–%3) kopolimerizasyonu ile üretilmeye başlamıştır.

O yıllarda, tamamen doymuş yapıdaki izobütileni vulkanize etmek mümkün olmamıştır. 1930'lu yıllarda William J. Spark ve Robert M. Thomas, izobütilene az miktarda izopren katarak kopolimerizasyon ile doymamış bir yapı elde etmiştir. Bütil kauçuğun kimyasal yapısı ve polimerizasyon reaksiyonu Şekil 1.9'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.9. Butil kauçuğun polimerizasyon reaksiyonu [13]

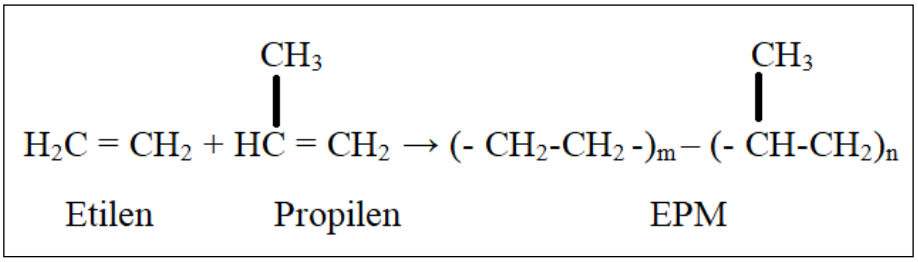
Bütil kauçuğun yapısında yer alan izopren, yapısındaki çift bağlar sayesinde kükürt ile vulkanize edilebilmektedir. Bütil kauçuğun kullanım alanları doymamışlığına göre değişmektedir. En yaygın kullanılan bütil kauçuk, %1,5–2,0 arasında doymamışlık içeren bütil kauçuk tipidir. Bütil kauçuk, ayrıca klor ve brom gibi halojenlerle reaksiyona sokularak bromobütil ve klorobütil gibi farklı yapılarda kauçuklar üretmektedir. Halojenlerle üretilen bütil kauçuklar, normal bütil kauçuğa göre daha hızlı pişer ve diğer kauçuk tipleri ile birleştirilebilirler.

Düşük doymamışlık içeren bütil kauçuk, tank kaplamalarında, sulama hortumlarında ve yüksek voltajlarda kullanılacak kabloların üretiminde tercih edilmektedir. %1,5–2 arası doymamışlıkta olanlar genellikle iç lastik ve lastik astarı üretiminde, %2 ve üzerinde doymamışlığa sahip tipleri ise konveyör kayışı, ayakkabı tabanı, süngerler ve mekanik parçaların üretiminde kullanılmaktadır [11, 13, 14, 16].

1.2.2.5. Etilen propilen kauçukları (EPM ve EPDM)

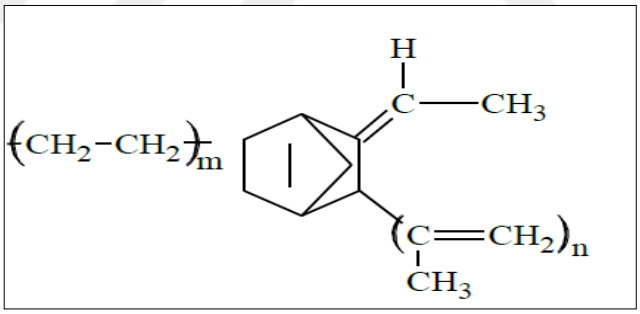
1961 yılında ilk kez ticari olarak EPM üretimi, 1963 yılında ise EPDM üretimi gerçekleşmiştir. EPM kauçuk, etilen ve propilenin kopolimerizasyonu ile üretilen doymuş yapılı bir kauçuktur. EPDM ise, etilen ve propilenin, doymamışlık sağlayacak bir dien grubuyla birlikte polimerizasyonu ile üretilen bir terpolimerdir. İçerdiği doymamışlık sayesinde kükürtle vulkanize edilebilir.

EPM kauçuğu üretiminde, Ziegler–Natta katalizörleri ve çözelti polimerizasyon tekniği kullanılmaktadır. Şekil 1.10'de EPM'in yapısı verilmiştir. EPM, amorf ve doymuş yapıda bulunmaktadır. Bu sayede ozon ve oksjen ile yaşlanmaya karşı mükemmel dayanım özelliği göstermektedir.



Şekil 1.10. EPM kauçuk kimyasal yapısı [13]

EPDM'in kimyasal yapısı Şekil 1.11'da verilmiştir. EPDM kauçuğunda çeşitli yöntemlerle vulkanizasyona olanak tanıyan dien grubu bulunmasına rağmen, bu doymamışlığın yan dallarda yer alması dolayısıyla, ozon ve oksijen ile yaşlanmaya karşı EPM gibi dayanıklıdır. EPDM kauçuk, yüksek oranlarda dolgu ve yağ ile karışabildiğinden dolayı oluşan ürün hafif ve düşük maliyetli olmaktadır.



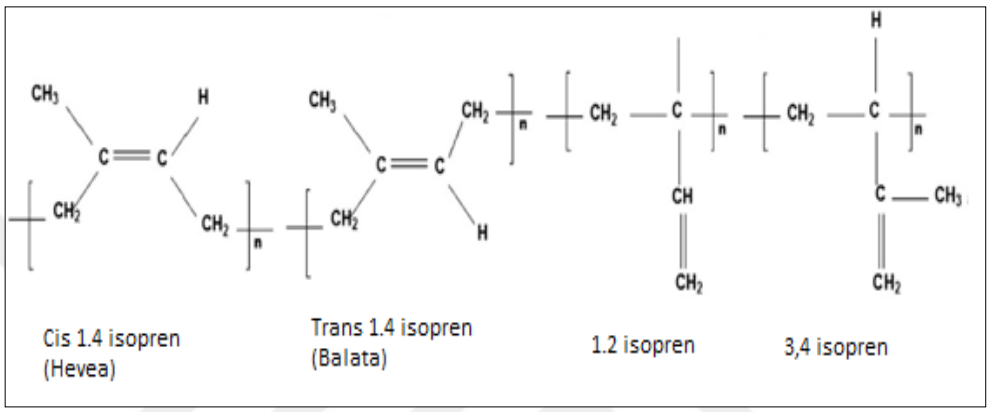
Şekil 1.11. EPDM kauçuğun kimyasal yapısı [13]

Etilidenne norbornen (ENB) en çok tercih edilen dien grubudur. Kükürt vulkanizasyonu ile hızlı pişme sağlar ve yüksek çaprazbağ yoğunluğu vermektedir.

Etilen miktarı genellikle %40 ile %80 arasında değişmektedir. Etilen miktarının artmasıyla beraber dolgu maddelerinin yüklenebilirliği artmaktadır. Aynı zamanda artan etilen oranından dolayı uzun etilen zincirleri oluşur ve kristallenebilirliği de artar. Bu durumdan dolayı mekanik özellikleri iyileşir, fakat esneklik azalır. Kullanım alanları arasında beyaz eşya yardımcı parçaları, conta, konveyör kayışları, kapı ve cam fitileri, radyatör ve silindir kaplamaları sayılabilir [12, 13-16].

1.2.2.6. İzopren kauçuk (IR)

1954 yıllarında geliştirilmiş Zigler–Natta katalizörleri ile cis–1,4 izopren kauçuk üretilmeye başlanmıştır. Ardından Titanyum (Ti) ve Lityum (Li) katalizörleri kullanılarak farklı özelliklerde izopren üretilmeye başlanmıştır. Kullanılan katalizör tipine bağlı olarak gerçekleşen polimerizasyonda 4 farklı yapı oluşmaktadır ve bu yapılar Şekil 1.12'te verilmiştir.



Şekil 1.12. Farklı yapılardaki izopren kauçuklar [21]

Hevea, Balata ve 3,4-izopren yapılı kauçuklar yüksek saflıkta üretilirken, 1,2-izopren yapılı kauçuk türü ise diğerlerinin üretiminden elde edilmektedir. Hevea yapılı kauçuk türü yumuşak ve sert yapılıyken, Balata yapılı kauçuk türü ise kristal yapısından dolayı golf toplarında kullanılmaktadır. İzopren kauçukların polimerizasyonu hegzan ya da pentan içinde çözücü polimerizasyonu ile gerçekleştirilir. Polimerizasyon başlatılmadan önce izopren monomerleri ile çözücüler saflaştırılmaktadır. Ardından, katalizörler çözücüye beslenerek polimerizasyon işlemi başlamaktadır. Polimerizasyon belirli dönüşüme geldikten sonra reaksiyon tamamlanır ve katalizör artıkları alınır. İzopren kauçuğun üretim tekniğinde kullanılan lityum ve titanyum katalizörünün etkileri Tablo 1.4'de özetlenmiştir. İsopren kauçuk, doğal kauçuk ile aynı ampirik formüle sahiptir. Ancak, isopren kauçuk, doğal kauçuktan farklı özellikler göstermektedir. İsopren kauçuk, daha hafiftir ve daha kolay işlenebilmektedir. Kalıplanması kolay, rengi daha açık, kokusuz ve molekül ağırlığı dağılımı daha dardır. İzopren kauçuğun birtakım özellikleri doğal kauçuğa göre zayıf kalmaktadır. Bunlar daha az yapışabilme, karbon siyahının takviye etkisinin daha düşük olması şeklinde sayılabilir [21].

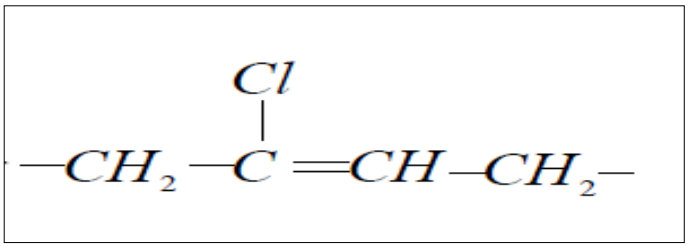
Tablo 1.5. Li ve Ti katalizör ile üretilmış izopren kauçukların özellikleri [21]

Özellikler	Li – IR	Ti – IR
Cis 1–4 miktari (%)	90 – 92	98
Trans 1–4 miktari (%)	2 – 3	---
3–4 miktari (%)	6 – 7	2
Molekül ağırlığı dağlımı	2	2 – 3
Zincir dağılımı	Doğrusal	Dallanmış

İzopren kauçukların en çok kullanıldığı yer lastik sektörüdür. Bu sektörün dışında conta, konveyör bantı, transmisyon kayışları, spor ekipmanları, koruyucu eldivenler, biberon emzikleri ve ayakkabıların tabanları olarak sayılabilir [12, 13–16].

1.2.2.7.Kloropren kauçuk (CR)

1930'lu yıllarda Wallace H. Carothers ve arkadaşları tarafından ilk kez kloropren kauçuğun polimerizasyonu gerçekleştirilmiş, 1931'de Amerika'da ilk kez üretildiğinde Duprene olarak isimlendirilip piyasaya sunulmuştur. Ardından Carothres ve Collins vinil asetilene hidrojen klorür ekleyerek emülsiyon polimerizasyonu ile 2–klorür–1,3–bütadieni elde etmişlerdir. Kloropren'nin kimyasal yapısı Şekil 1.13'te gösterildiği şekildedir.

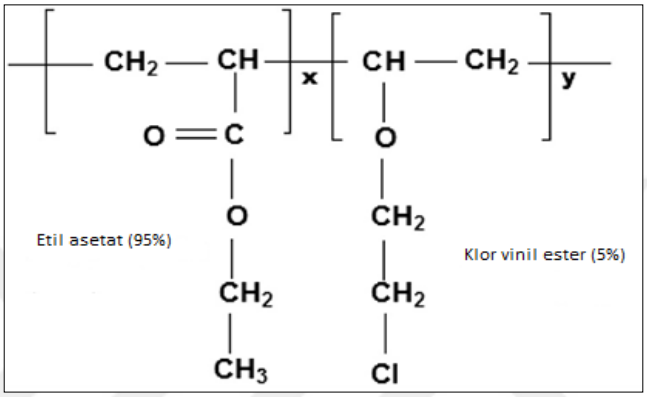


Şekil 1.13. Kloropren kauçuğun kimyasal yapısı [13]

Kloropren kauçuğun üretimi sırasında kullanılan katkı maddeleri kauçuğun türünü belirlemektedir. CR, kükürt ile vulkanize edilebildiği gibi magnezyum oksit veya çinko oksit ile de vulkanize olmaktadır. Kloropren kauçuğun, kauçuk sanayisinde yaygın olarak kullanılan bir hammaddedir. Yüksek basınç altında kullanılmaya elverişli olması, kloropreni fen hortumları, conta, hidrolik hortumlar ve motor takozları için uygun kılmaktadır. Polimerik elyaflara ve metallere yüksek yapışma kuvveti sergilemektedir. CR hava, su, kimyasallar ve yaşlanma etkilerine karşı dayanıklıdır. Yüksek kristallenme kabiliyetinden dolayı yapıştırıcı olarak da kullanılmaktadır [12, 13–16].

1.2.2.8. Akrilik kauçuk (ACM)

Goodrich, 1948 yıllında Amerika'da akrilik kauçuk üretimine başlamıştır. Akrilik kauçuklar, etil asetatın akrilik asit esterlerinin monomerleri ile kopolimerizasyonu sonucu oluşmaktadır. Akrilik kauçuk emülsiyom ve süspansiyon polimerizasyonu ile üretilebilirken, emülsiyon polimerizasyonu daha yaygındır. Akrilik kauçuğun kimyasal yapısı Şekil 1.14'de verilmiştir.



Şekil 1.14. Akrilik kauçuğun kimyasal yapısı [17]

Akrilik kauçuk, yüksek polaritede ve amorf yapıdadır. Bu sayede yağ dayanımı iyidir ve ana zincirinin kararlılığı nedeniyle de yüksel ısıl dayanıma sahiptir. Gaz geçirgenliği düşüktür. Elastikiyet özelliklerinin oldukça iyi olmasından dolayı mükemmel titreşim sönümleme özellikleri göstermektedir. Akrilik kauçuklar, 150 ile 180°C sıcaklık aralığında sürekli çalışabilmektedir. Düşük sıcaklıkta (-10°C) aşınma ve yırtılma dayanımları zayıf kalmaktadır [4]. Akrilik kauçuklar, yüksek sıcaklığa çıkılan dayanıklı o–ring uygulamalarında, şanzıman contalarında, keçelerde, yağ ve yakıt hortumlarında, silindir kaplamalarında ve yapıştırıcı olarak kullanılmaktadır [11, 12, 14, 15].

1.3. Kauçuk Hamuru Bileşenleri

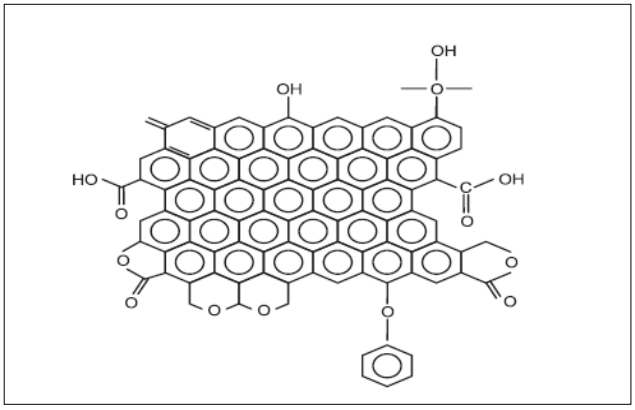
1.3.1. Dolgu maddeleri

Dolgu maddeleri kauçuklara toz halde katılan, küçük tane boyutlu, ucuzlatıcı veya güçlendirici etki yapan malzemeler olarak tanımlanır. Dolgu maddeleri ile kauçukların işlenebilirliğinin geliştirilmesi, fiziksel ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi, ucuz ve renkli malzemeler haline dönüştürülmesi mümkündür.

Dolgu maddeleri, aktif, yarı aktif ve inaktif dolgu maddeleri olmak üzere üç ana başlık altında değerlendirilebilir. Bu sınıflandırma dolgu maddelerinin ürün üzerindeki takviye etkilerine göre yapılır. Karbon siyahı ve çöktürülmüş silikalar takviye etkisi olan, yani aktif dolgu maddeleridir. Sodyum alüminyum silikat, kalsiyum silikat ve talk gibi dolgu maddeleri kısmen dayanım arttırıcı özelliği olan dolgu maddeleridir ve yarı aktif dolgu maddeleri grubunda yer alırlar. İnaktif dolgu maddeleri ise, kalsiyum karbonat, kil gibi dolgu maddeleridir ve dayanım arttırıcı etkisi olmayan inaktif dolgu maddeleri sınıfına girerler [1].

1.3.1.1. Aktif dolgu maddeleri

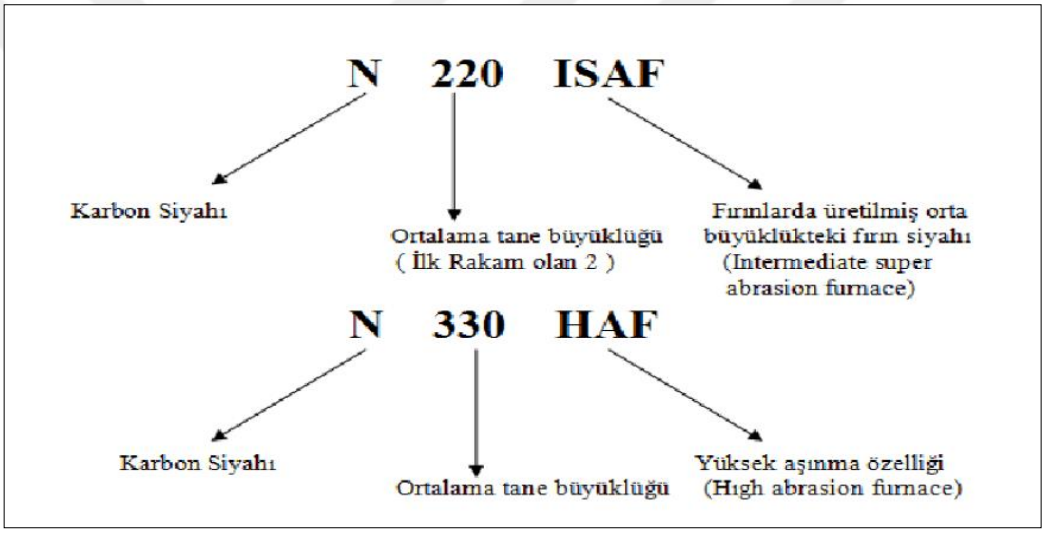
Bu grupta karbon karaları ve silikalar yer almaktadır. Karbon siyahı ya da karbon karası olarak bilinen dolgu maddesi, en yaygınıdır. Karbon karası partikülleri aggregalar halinde bulunur ve bu partiküllerin tanecik büyüklüğü, yüzey özelliği, yüzey aktivitesi, yüzey alanı ve porozitesi, kauçuk hamurların fiziksel ve kimsayal karakteristiğine etki etmektedir. Karbon karası, hamurun vulkanizasyon sonrası modül değerini ve sertliğini arttırır; bununla birlikte hamur viskozitesini de yükseltir. Karbon siyah taneleri Şekil 1.15'da görüldüğü üzere, zincirlerin birbirlerine bağlanarak üzüm salkımı gibi bir görüntü oluşturur.



Şekil 1.15. Karbon siyahının kimyasal yapısı [28]

Karbon siyahının özellikleri, üretim prosesindeki farklılığa bağlı olarak sınıflara ayrılır. Kanal, fırın ve termal prosesler olmak üzere 3 farklı yöntemle üretilirler. Kanal prosesi, gazların kontrollü hava akımı ile döner silindirlerle yakılması işlemidir. Fırın prosesinde gaz ya da sıvılar kontrollü hava akımıyla ocaklarda yakılır. Termal proseste ise gazın önceden ısıtılması ve sonra ocaklarda yakılması söz konusudur [8, 15].

Günümüzde karbon siyahları kullanım alanlarına göre tanımlanmaktadır ve belirsizliklerin azalması için ASTM D–1765 standartları geliştirilmiştir. Bu standarlara uygun olarak 4 haneden oluşan bir kodlama tanımlanmıştır. İlk hanede S, F ve N harflerden biri bulunur. Bu harflerin anlamları şunlardır: S-vulkanizasyonu yavaşlatan, F-vulkanizasyonu hızlandırıcı, N-vulkanizasyon hızını etkilemeyen. Kodlamanın 2. hanesi karbon siyahların tanecik büyüklüğü hakında bilgi vermektedir. Kodlamanın 3. hanesinde karbon siyahının yapı özelliği hakkında bilgi vermektedir. 4. ve en son hanede ise aynı gruptaki karbon siyahlarının ikincil özelliği hakkında bilgi vermektedir. Genel bir örnek olarak karbon siyahlarının standart isimlendirmesi Şekil 1.16'de ve Tablo 1.5 gösterilmiştir [5, 8, 10].



Şekil 1.16. ASTM D–1765 standarta göre karbon karasının adlandırılması [23]

Tablo 1.6. ASTM D–1765 standartına göre yaygın kullanılan karbon siyahları [8]

ASTM kodu		**Özelliği**	**Tanecik Büyüklüğü (nm)**	**Yüzey Alanı (m^2/g)**
N110	SAF	Üstün aşınma	11 – 19	121 – 150
N220	ISAF	Orta üstün aşınma	20 – 25	100 – 120
N234	ISAF	Orta üstün aşınma	20 – 25	100 – 120
N330	HAF	Yüksek aşınma	26 – 30	70 – 99
N440	FF	İnce fırın siyahı	31 – 39	50 – 69
N539	FEF	Hızlı ekstrüzyon siyahı	40 – 48	40 – 49
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon siyahı	40 – 48	40 – 49
N660	GPF	Genel amaçlı siyah	49 – 60	33 – 39
N762	SRF	Yarı kuvvetlendirici siyah	61 – 100	21 – 32
N990	MT	Yarı kuvvetlendirici siyah	250 – 350	<10

Karbon siyahlarından sonra en çok kullanılan dolgu maddesi silikadır. Silika, hamura modül, yırtılma dayanımı, sertlik kazandırırken aynı zamanda lastiklere çok iyi ıslak zemin tutuşu, düşük oranda ısı birikmesi ve düşük yuvarlanma özelliği kazandırmaktadır.

Silikanın yüksek aşındırıcılıkta bir madde olması nedeniyle, karıştırıcı ekipmanlara zarar verir ve yüzeyindeki silanol grupları dolayısıyla topaklanma eğilimindedir. Silika ve karbon karası aynı partikül büyüklüğünde kullanıldığı zaman silikanin takviye etme özelliği karbon karasından daha düşük kalmaktadır [10, 15].

1.3.1.2. Yarı aktif dolgu maddeleri

Yarı aktif dolgu maddelerinin kullanım amaçları sertlik, kopma dayanımı ve aşınma üzerinde kısmen artış sağlarken hamuru ucuzlatmaktır. Bu grupta bilinen dolgu maddeleri kalsiyum silikat, talk, kaolin ve kildir. Bu grubun içerisinde en yaygın olarak kullanılan dolgu maddesi ise kaolindir [1, 10].

1.3.1.3. İnaktif dolgu maddeleri

İnaktif dolgu maddelerinin tek kullanım amacı karışımın maliyetini düşürmektir. Bu gruptaki en iyi bilinen dolgu maddeleri kalsiyum karbonat ve baryum sülfattır [4, 8–10].

1.3.2. Dolgu maddelerinin tanımlanması

Dolgu maddelerinin tanımlamasında özgül ağırlığı, yüzey alanı, yapı özelliği, tanecik büyüklüğü ve dağılımı, spesifik gravite, kül miktarı, nem miktarı ve suda çözünen madde miktarı gibi özellikleri değerlendirilmektedir. Spesifik gravite, ürünün yoğunluğu üzerinde doğrudan etkili olduğu için önemlidir. Tane büyüklüğü ve dağılımı kauçuk hamurlarına katılan dolgu maddelerinin takviye yüzey alanı ve dağıtılabilirliği ile ilgili olduğundan önemlidir. Kauçuğu güçlendirmek istenildiği durumda tane büyüklüğü 1 ile 100 nanometre arasında değişen dolgu maddeleri tercih edilmektedir [24].

1.3.3. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, proses kolaylaştırıcılar veya proses yardımcıları olarak karşımıza çıkan katkı maddeleridir. Doğal, sentetik veya metrol türevli olarak bulunabilen yumuşatıcılar, dolgu maddeleriyle beraber karışımın bel kemiğini oluştururlar. Yumuşatıcılar kauçuk hamurun işlemini kolaylaştırırlar ve kauçuk ile reaksiyona girmeden sadece fiziksel özelliklerinde değişiklikler meydana getirirler. Dolgu maddelerini ıslatarak sürtünmeleri azaltırlar. Karışımı sırasında hamurun viskozitesini düşürerek, harcanan enerji azaltılmış olur. Karıştırma düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilerek ön pişme engellenir. Yumuşatıcıları kauçuk hamurunda kullanırken birtakım hususlara dikkat edilmesi gerekmektedir. Yüksek oranlarda yumuşatıcı kullanıldığı durumda yüzeyde kusma meydana gelebilir. Yumuşatıcılar seçilirken kauçuk matrisine kimyasal olarak uyumlu olmasına dikkat edilmelidir. Yumuşatıcı olarak kullanılan proses yağları üç ayrı başlıkta ele alınır: petrol türevli mineral yağlar, doğal yağlar ve sentetik yağlar. En yaygın olarak kullanılan yumuşatıcılar petrol türevli mineral yağlardır. Tablo 1.6'da mineral yağ tipleri sınıflandırlmış ve hangi kauçuklarda daha uyumlu oldukları belirtilmiştir [8, 25].

Tablo 1.7. Mineral yağ grupları ve kauçuklarla uyumları [22]

Yağlar	NR	SBR	BR	NBR	CR	EPDM
Parafinik	+	+	+	-	-	+
Naftanik	+	+	+	+/-	+/-	+/-
Aromatik	+	+	+	+	+	-
Yüksek Aromatik	+	+	+	+	+	-

1.3.4. Koruyucular

Kauçuk esaslı malzemelerde oksijen, ısı, UV, ozon gibi çevresel etkilere maruz kalarak zamanla kısmen veya tamamen bozunmayı ifade eden duruma yaşlanma denilmektedir. Kauçuk esaslı malzemelerin yaşlanma etkisinden dolayı birtakım özelliklerinde değişiklik olmaktadır. Malzemelerde yaşlanmaya bağlı olarak çatlama, kırılma, sertleşme gibi durumlar gözlenmektedir. Kauçukların ana zincirinde bulunan doymamış çift bağlar oksijen ve ozon gibi aktif maddelerin saldırılarına karşı zayıf kalmaktadır ve bu bölgelerden gerçekleşen peşpeşe reaksiyonlar sonucunda zaman içerisinde çok çeşitli bozunmalar gözlenebilir.

Kauçuk esaslı malzemelerin dış etkilere karşı korunması için, fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip koruyucu kullanılmaktadır. Kimyasal koruyucular da kendi

aralarında iki ayrı grupta toplanırlar. Bunlar antioksidanlar ve antiozonantlardır [7, 15]. Antiozonant olarak en çok koruyucu vakslar kullanılırlar ve aşağıda koruyucu vakslara kısaca değinilmiştir. Antioksidanlar ve kimyasal antiozonantlar ise Bölüm 1.3'de detaylı şekilde anlatılacaktır.

1.3.4.1. Koruyucu vakslar

Koruyucu vakslar, kauçuk esaslı malzemelerin yüzeylerindeki ozon ve oksijen saldırılarına karşı fiziksel olarak koruma sağlayan katkı maddeleridir. Koruyucu vakslar kauçuk malzemelerin yüzeylerine doğru göç ederek kauçuk malzemenin yüzeyinde koruyucu bir film tabakası oluşturmaktadır.

Kauçuk esaslı malzemelerde genellikle iki tip vaks kullanılmaktadır. Bunlar mikrokrsitallin vakslar ve parafin vakslardır. Mikrokristallin vakslar, amorf yapılı vakslardır ve yüksek orandaki dallanmış yapısından dolayı zincirler kolay kristalleşme özelliği göstermektedir. Parafin vakslar, çoğunlukla düz zincirlerden oluşan yüksek molekül ağırlıklı hidrokarbonlardır.

Parafin vakslar, düşük erime noktası, düşük ve düz zincir yapılarına sahiptirler. Mikrokrstallin ve parafın vaksların temel özellikleri Tablo 1.7'da gösterilmektedir [8, 15, 16].

Tablo 1.8. Mikrokrstallin ve parafin vaksların özellikleri [26]

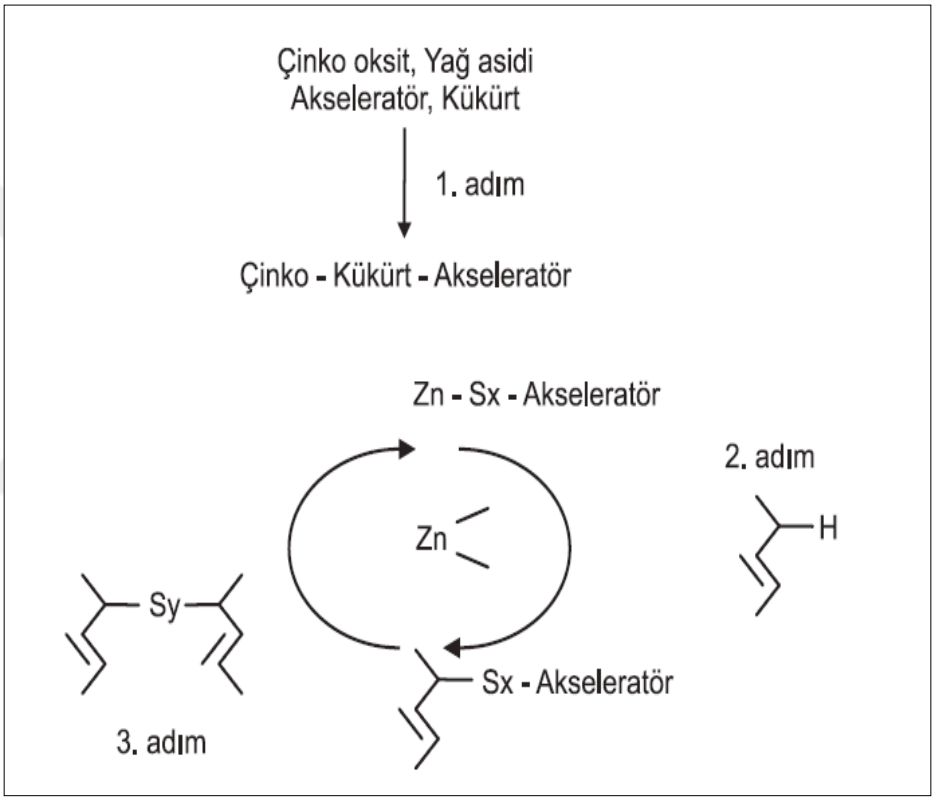
Özellik	Mikrokrstallin vaks	Parafin vaks
Ortalama molekül ağırlığı	490 – 800	350 – 420
Yüzde parafın oranı	Düşük	Yüksek
Yüzde naftenik oranı	Yüksek	Düşük
Erime sıcaklığı aralığı (°C)	57 – 100	38 – 75
Karbon zincir uzunluğu	C – 60	C – 26

1.3.5. Aktivatörler

Vulkanizasyon tepkimesinin hızlandırılmasında kullanılan hızlandırıcı katkıların aktive edilmesi amacıyla kauçuk hamuruna katılan bileşenlere aktivatör denir. Aktivatör grubunda metal oksit ve yağ asitleri yer alır. En çok kullanılanlar çinko oksit ve stearik asittir. Bazı özel durumlarda çinko oksit yerine magnezyum oksit ve kalsiyum hidroksit gibi farklı metal oksitler de kullanılabilir [1, 3, 9, 14].

1.3.5.1. Çinko oksit

Çinko oksit ilk keşfinde, dolgu maddesi olarak kullanılırken zamanla aktivatör özelliğinin bulunması ile aktivatör olarak kullanılmaya başlanmıştır. Kauçuk hamurlarında genellikle 2–10 phr arasında çinko oksit kullanılmaktadır. Aktivatör olarak çinko oksit ve stearik asit birlikte kullanılır. Bu sayede çinko oksitin hamur içindeki çözünürlüğü iyileşir. Vulkanizasyon sisteminde çinko oksitin görevi Şekil 1.17'de adım adım gösterilmektedir.



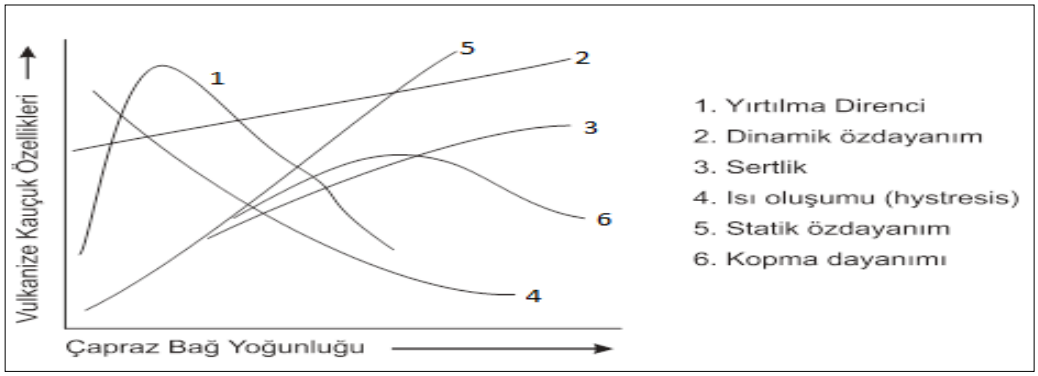
Şekil 1.17. Vulkanizasyon sistemlerinde çinko oksittin görevi [25]

Çinko oksitin vulkanizasyonda ara reaksiyonları tam olarak açıklanamamakla beraber Şekil 1.17'de olduğu gibi düşünülmektedir. Çinko oksit vulkanizasyon sisteminde hızlandırıcıları aktive ederek vulkanizasyon süresine etki etmektedir [25].

1.3.6. Vulkanizasyon sistemi bileşenleri

Vulkanizasyon sistemi bileşenleri kükürt, hızlandırıcılar ve geciktiricilerdir. Seçilen vulkanizasyon sisteminin tipine göre çapraz bağ yoğunluğu ve kauçuk malzemenin

dayanım özellikleri değişmektedir. Şekil 1.18'da gösterildiği üzere çaprazbağ yoğunluğu ile kauçuk esaslı malzemelerde değişen fiziksel özellikler verilmektedir.

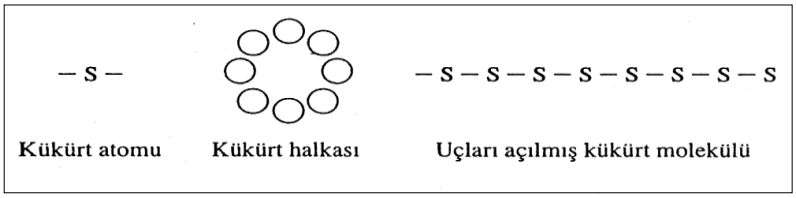


Şekil 1.18. Kauçukların çaprazbağ yoğunluğu ile değişen fiziksel özellikleri [25]

Vulkanizasyon işlemi sırasında üç boyutlu yapıyı oluşturmak üzere vulkanizasyon ajanları birbirileri ile ara türler oluşturur. Bu reaksiyon ile yumuşak, zayıf bir malzeme olan ham kauçuk, güçlü, elastik ve daha kararlı bir ürüne dönüşmektedir. Kükürt ve peroksit, çapraz bağlamada en yaygın kullanılan ajanlardır [25, 27, 28].

1.3.6.1. Kükürt vulkanizasyonu

Vulkanizasyon reaksiyonu için iki türde kükürt kullanılır: çözünmez kükürt ve çözünür kükürt. Kükürt vulkanizasyonunda ilk önce Şekil 1.19 deki gibi S_8 kükürt halkaları açılır, uçları açılmış aktif kükürt molekülleri ile hızlandırıcı kompleksleri bir araya gelerek çaprazbağ öncülerini oluşturur.



Şekil 1.19. Kükürt halkasının açılması [15]

Aktif kükürt zincirleri kauçuk hamurlarında bulunan doymamış karbon yapılarıyla bağ kurduktan sonra diğer ucu aktif olan kükürt zincirleri komşu doymamış karbonlarla bağ kurarak ağ örgülü yapı elde edilmektedir [29, 30].

Kükürt vulkanizasyonunda çaprazbağ tipi R-S_x-R şeklinde olmaktadır. Burada x, çapraz bağdaki kükürt atomu sayısını ifade etmektedir. Oluşan çaprazbağların

çoğunluğunda x, 2'den büyük bir sayı ise bu sisteme geleneksel vulkanizasyon sistemi (CV), eğer x değerleri çoğunlukla 2 ise yarı etkin vulkanizayon sistemi (semi-EV) ve çaprazbağlarda yer alan S atomu sayısı genellikle 1 ise bu sisteme etkin vulkanizasyon sistemi (EV) adı verilir [25].

1.3.6.2. Hızlandırıcılar

Vulkanizasyon reaksiyonlarında tek başına kükürt kullanıldığında reksiyon hızı çok düşük olmaktadır. Hatta bu reaksiyonlarda yüksek kükürt varlığında, yüksek sıcaklara çıkılmasına rağmen çaprazbağ yoğunluğu düşük kalmaktadır. Vulkanizasyon hızı ve verimini arttırmak için hamura eklenen bileşenlere hızlandırıcılar denir. Hızlandırıcı tipi ve miktarı değiştirilerek, istenilen vulkanizasyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile istenen çaprazbağ yoğunluğu sağlanmaktadır. Organik ve inorganik olarak iki tip hızlandırıcı bulunmaktadır, yaygın olarak kullanılan hızlandırıcılar organik tipteki hızlandırıcılardır [25].

Organik hızlandırıcılar varlığında reaksiyon için gerekli kükürt miktarı azalmaktadır. Böylece kükürt fazlası nedeniyle oluşan yan reaksiyonlar azalır. Organik hızlandırıcı varlığında ürünlerde yorulma dayanımı artış göstermektedir.

Hızlandırıcılar vulkanizasyon sürelerine yapmış olduğu etkiye göre çok hızlı, orta hızlı ve yavaş olmak üzere üç guruba ayrılırlar. Kauçuk endüstrisinde çok sayıda hızlandırıcı bulunduğundan dolayı sınıflandırma işlemi kimyasal yapıları göz önünde bulundurularak yapılır.

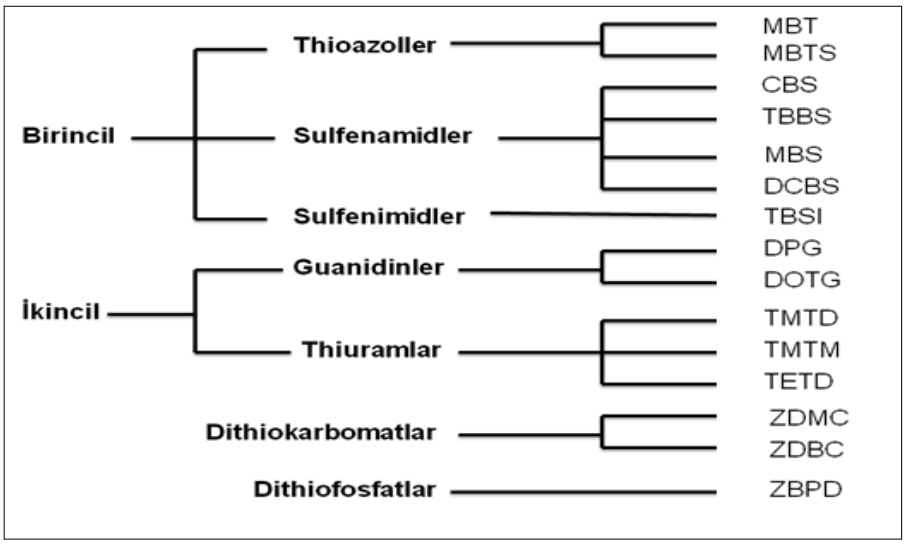
Organik hızlandırıcı olarak, guanidinler, sülfenamidler, tiyazoller, merkaptolar, dithidokarbamatlar, ksantatlar ve tiuramlar bilinmektedir. Burada en yaygın olan ve vulkanizasyon hızı en düşük olarak bilinen hızlandırıcı ise difenil guanidin (DPG)'dir.

Tablo 1.8'da görüldüğü üzere çok hızlı olan hızlandırıcılar ise çok çabuk çaprazbağ oluşturmaktadır. Bu nedenle çok fazla tercih edilmezler. En yaygın olan hızlandırıcı grupları tiyazoller ve sulfenamidlerdir. Tablo 1.8'da kauçuk endüstrisinde kullanılan hızlandırıcılar verilmektedir [30, 32, 33].

Tablo 1.9. Kauçuk sanayesinde en yaygın olarak kullanılan hızlandırıcılar [25]

Hızlandırıcı Grubu	Hızlandırıcı	Kısaltma	Hız
Dithiokarbamatlar	Çinko dietil ditiyo karbamat	ZDEC	Çok hızlı
	Çinko dibutil ditiyo karbamat	ZDBC	
	Çinko dimetil ditiyo karbamat	ZDMC	
	Çinko dibenzil ditiyo karbamat	ZBEC	
Ksantatlar	Çinko isopropil ksantat	ZIX	Çok hızlı
	Çinko butil ksantat	ZBX	
Tiuramlar	Tetra metil tiuram monosülfür	TMTM	Çok hızlı
	Tetra metil tiuram disülfür	TMTD	
	Tetra etil tiuram disülfür	TETD	
Merkaptolar	Merkapto benzo tiazol	MBT	Orta hızlı
	Dibenzo thiazil disülfid	DM	
	Çinko 2 merkapto benzo tiazol	ZMBT	
Sülfenamidler	N–siklohekzil–2–benzotiazil sülfenamid	CBS	Orta hızlı
	N–tert–butil–2–benzotiazil sülfenamid	TBBS	
Aldehid Aminler	Hexa metilen tetramin	HEXA	Yavaş

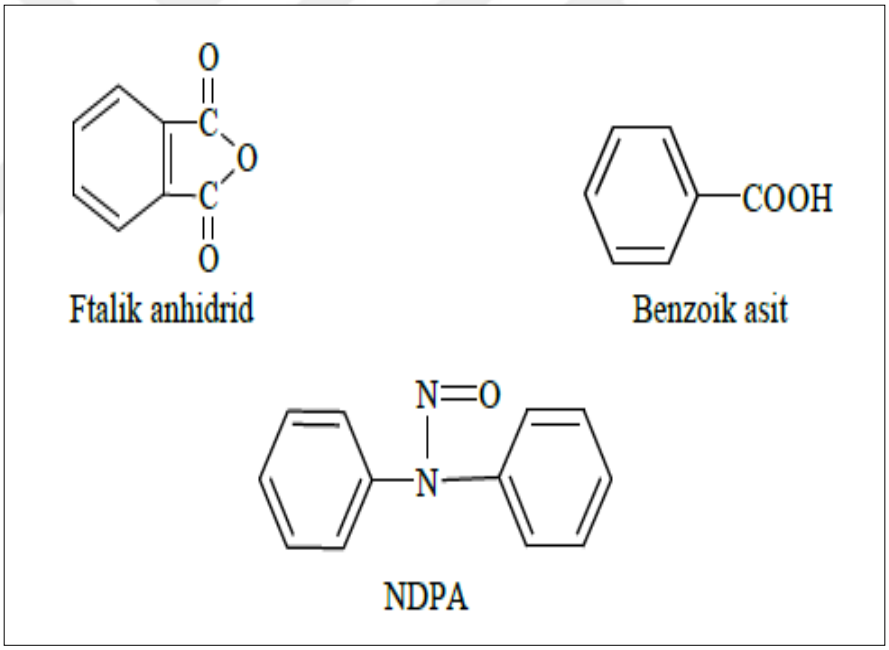
Hızlandırıcılar kendi içinde de sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma fonksiyonel olarak sınıflandırılırken birincil ve ikincil hızlandırıcılar olmak üzere ikiye ayrılır ve Şekil 1.20'de verilmektedir [31].



Şekil 1.20. Fonksiyonlarına göre hızlandırcıların sınıflandırılması [31]

1.3.6.3. Geciktiriciler

Kauçuk karışımlarının çoğu uygun proses koşullarında bile ön pişme sergileyebilmektedirler. Bu durumdan dolayı kauçuk hamuru üretimi sırasında işlenme ve şekillendirme zorlaşmaktadır. İşlenmesi ve şekillendirmesi zor olan kauçukların kullanılması imkansızdır, bundan dolayı hamurun reçetelerine geciktiriciler eklenmektedir. Geciktiriciler, vulkanizasyondakı ön pişirmeyi engellemekle birlikte hızlandırıcıların aktivitesini de düşürmektedirler. Geciktiricilerde yaygın olarak organik asitler kullanılarak, kauçuk hamurunun pH değeri düşürülmektedir. Bundan dolayı vulkanizasyon gecikmektedir. İki farklı türde geciktirici bulunmaktadır; bunlardan ilki ftalik anhidrit (PA), salisilik asit ve benzoik asit gibi zayıf asit türleridir. İkinci türü ise nitrozo bileşikleridir. Şekil 1.21'de geciktiricilerin kimyasal yapıları örneklenmiştir.



Şekil 1.21. Geciktiricilerin kimyasal yapıları [9]

Ftalik anhidrid, diğer türdeki geciktiricilerden daha yüksek etkiye sahiptir. Benzoik asittin kauçuklardaki çözünürlüğü yüksek olduğundan dolayı yüksek oranlarda kullanılması gerekmektedir. Ftalik anhidrid ve benzoik asit sırasıyla 0,5 ve 1,5 phr oranlarında kullanılmaktadır. NDPA tipindeki geciktiriciler ise sadece pişme süresini uzatmaktadır. NDPA'in kullanım oranı genellikle 0,45 phr'dır. Bu miktarın üzerine

çıkıldığı durumlarda çaprazbağ yoğunluğunu düşürmektedir, bundan dolayı da malzemenin kalıcı deformasyon değeri ve modülü kötüleşmektedir [8, 9].

1.4. Kauçuklarda Yaşlanma

Kauçukların yapılarındaki doymamış çift bağların artmasıyla beraber yaşlanmaya karşı dayanımları da azalmaktadır. Bu durum hem doğal kauçuk, hem de sentetik kauçuklarda geçerlidir. Kauçuklarda yaşlanmayla birlikte, ana zincir ve çaprazbağlarda bozunmalar meydana gelmektedir. Kauçuklarda yaşlanmayı engellemek için kauçuk hamuru hazırlanırken eklenen kimyasallara koruyucular ya da stabilizörler denilmektedir. Bu grupta genel olarak antioksidan ve antiozonantlar yer alır [8, 9].

1.4.1. Yaşlanma mekanizmaları

Kauçuk esaslı malzemelerin yaşlanmalarına birkaç olay sebep olmaktadır. Kauçuk zincirinde çeşitli nedenlerle oluşan radikallere oksijen veya ozon bağlanarak yaşlanmayı sürdürebilir, ya da ana zincirde radikal oluşumuna oksijen neden olabilir. Her iki durum için de yaşlanma sonucunda, ana zincir üzerinde kesilmeler oluşabilir, bazen bu alt fraksiyonlar birleşerek yeni uzun zincirler oluşturmak yoluyla malzemeyi bozarlar. Her ikisinde de kauçuk esaslı malzeme ilk halindeki özelliklerini kaybeder.

Sıcaklık, oksijenin malzemedeki olumsuz etkisini arttıran bir etkidir. Oksijensiz durumlarda bile sıcaklık yaşlanma üzerinde etkilidir. Bu etkenle çapraz bağlanmış zincirlerin ısıl olarak parçalanmasını veya parçalanmış zincirlerin çeşitli reaksiyonlara girmesine neden olmaktadır [9, 34].

1.4.2. Yaşlanmaya karşı kullanılan kimysasallar

Kauçuk hamuru hazırlarken iki tip antioksidan kullanılmaktadır. Bunlar, amin türevleri ve fenol türevli olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Amin türevli antioksidanlar renk değişimine neden olurken, fenol türevli antioksidanların böyle bir etkisi yoktur. Her iki antioksidanın tanımı uçuculuk ve erime noktasına göre de yapılmaktadır. Tablo 1.9 ve Tablo 1.10'da farklı tipte antioksidanlar ve antiozonatlar gösterilmektedir [3, 9, 17].

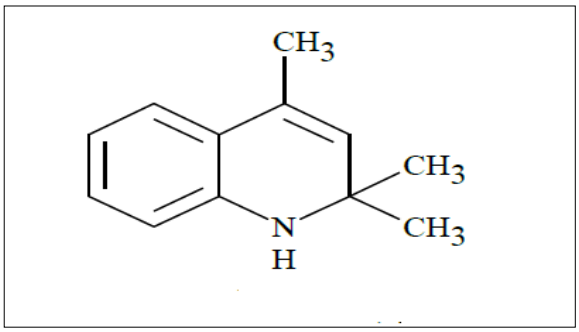
Tablo 1.10. Farklı türdeki antioksidanlar [17]

Kimyasal Sınıfı	Kimyasal Adı	Kısaltma
Amin Bazlı Antioksidanlar		
Dihidro kinolinler	2,2,4 trimetil–1,2–dihidrokinolin	TMQ
	6–Metoksi–2,2,4–trimetil–1,2–dihidro kinolin	ETMQ
Naftilamin	Fenil–α–naftilamin	PAN
	Fenil–P–naftilamin	PBN
Fenol Bazlı Antioksidanlar		
Monofenoller	Stirenlenmiş fenol	SPH
	2,6–Di–t–butil hidroksi toluen	BHT
Bısfenoller	2,20–Metilen–bis (4–metil–6–tri. bütil fenol)	BPH

Tablo 1.11. Farklı türdeki antiozonatlar [17]

Kimyasal Sınıfı	Kimyasal Adı	Kısaltma
Amin Bazlı Antiozonatlar		
Parafenilendiamin	N–(1,3–dimetil butil) –N'–fenil–p–fenilendiamin	6PPD
	N, N'–Di fenil–p– fenilendiamin	DPPD
	N–İzopropil–N'–fenil–p–fenilendiamin	IPPD
Fenol Bazlı Antiozonatlar		
Monofenoller	Stirenlenmiş fenol	SPH
Diğerleri	Parafin vaks	

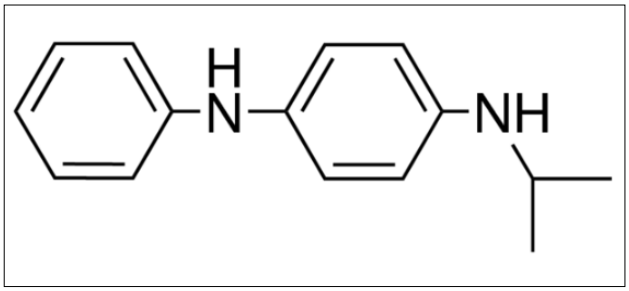
2,2,4-trimetil–1,2–dihidroquinolin, kauçuk endüstrisinde iyi bilinen TMQ'dur. Genelde 1 ile 2 phr arasında kullanılmaktadır. TMQ, oksijene karşı koruma gücü yüksek, fakat ozon ve yorulmaya karşı yetersiz bir antioksidandır. Şekil 1.22'te TMQ'nun kimyasal yapısı gösterilmektedir [35].



Şekil 1.22. TMQ'nun kimyasal yapısı [31]

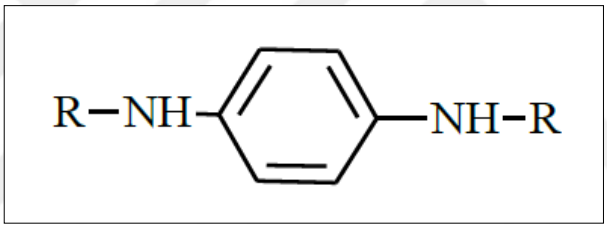
N–izopropil–N'–fenil–p–fenilendiamin (IPPD), yaşlanmaya karşı oldukça etkili bir antioksidandır. Oksidasyon ve ozon çatlaklarına karşı dayanım gösteren bir antioksidandır.

Kauçuk sanayisinde yaygın olarak 1,5 ile 2 phr arasında kullanılmaktadır. Şekil 1.23'te IPPD'nin kimyasal yapısı verilmiştir [35].



Şekil 1.23. IPPD'nin kimyasal yapısı [35]

Parafenilendiamin (PPD), ozon, oksijen, ısı ve metallere karşı iyi dayanım özelliği gösteren, hem antioksidan hem de antiozonat sınıfında yer olan bir kimyasaldır. Şekil 1.24'de PPD'lerin genel yapısı verilmiştir [9].



Şekil 1.24. PPD'lerin genel kimyasal yapısı [9]

1.5. Kına

Kına, *lythraceae* familyasına üye olan bir bitki türüdür. Kına bitkisi 9000 yıllık bir geçmişe sahiptir, Kuzey Afrika ve Güneybatı Asya'da yetişmektedir. Kına bitkisinin birçok ismi bulunmaktadır. Bunlar: Henna, Mhendi, Shudi, Madurang, Mendi, Manghati, Madayantika ve Goranti'dir. Günümüzdeki birçok ülkelede, süs ve boya bitkisi olarak kullanılan kına, hafif bir asitle karıştırıldıktan sonra geçici dövme olarak da kullanılmaktadır [36, 37].

Kına bitkileri, 35-45^{o}C arası sıcaklıklarda yetiştiğinden dolayı tropikal iklimlere özgü bir bitkidir. Yağışlarla birlikte büyüme hızı artmaktadır. Kına bitkileri çok dallı ve tüysüz yapıdadır. Genelde yeşil renktedir; fakat dökülmeye başladığında rengi sararmaktadır. Şekil 1.25'da kına bitkisi ve Şekil 1.26'de yapraklarının öğütülmesiyle lede edilen toz kına görülmektedir [38].

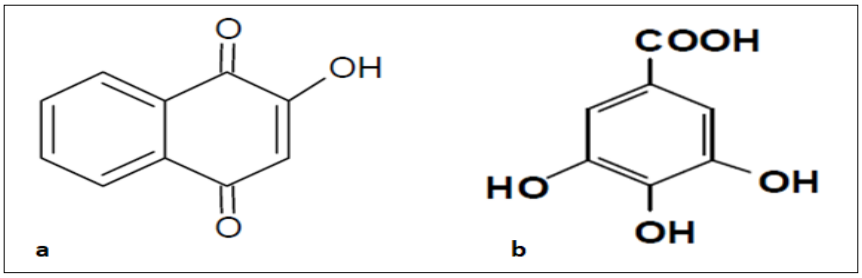


Şekil 1.25. Kına bitkisi [39]



Şekil 1.26. Toz kına [39]

Kına bitkisinin yapısında birden çok kimyasal bileşen vardır. Ancak en temel bileşeni lawsone (2–hidroksi–1,4 naftakinon) bileşiğidir ve ampirik formülü $C_{10}H_6O_3$'dür. Lawsone'nun yanı sıra kınada bulunan kimyasal türler; gallik asit, luteolin–7–o–glikozid, luteolin-3-o-glikozid, stigmasterol, kozmosiin (asasetin–7–o–glukozid), asasetin, pkumarik asit, fraksetin, skopoletin, eskuletin, 1,2-dihidroksi-4-o-glukoziloksi naftalen, lawsoniasit, laliosit, 2–metoksi–3–metil–1,4–naftakinon, apiin, apigenin, lupeol, betulin, betulinik asittir. Şekil 1.27'de lawsone ve gallik asitin moleküler yapıları gösterilmektedir [40].



Şekil 1.27. (a) Lawsone ve (b) Gallik asitin kimyasal yapıları [39]

Lawsone'nun en bilinen özellikleri turuncu renk vermesi ve metal korozyonunda karşı koruyucu olarak çeşitli formlarda kullanılabilmesidir [40].

1.6. Kauçuk Hamuru Hazırlama Yöntemleri

Kauçuk esaslı malzemeler tek başlarına işlemeye müsait malzemeler değillerdir. Bundan dolayı kauçuk hamurların içlerine farklı dolgular eklenerek işlenebilecek hale getirilmektedir. Kauçuk esaslı malzemeler iki aşamada üretilmektedir. İlk aşamada malzemenin formülasyonuna göre bir reçete hazırlanır. İkinci aşamada ise hazırlanmış reçeteye göre karışım yapılarak kauçuk hamuru hazırlanır. Bu karışımlar, ekstrüzyon, kalenderleme ve kalıplama yöntemleri ile şekillendirilir. Ardından hazırlanan karışım vulkanize edilerek malzeme haline getirilir.

Kauçuk hamurunu oluştururken uygulanan karışım kauçuğun özelliklerine uygun olmalı ve aynı zamanda uygulanan karışım ile kauçuğun işlenebilirliğine de uygun olmalıdır. Kauçuk hamurunun hazırlanması iki aşamada olmaktadır. İlkinde kauçuk ve karbon siyahı karıştırıcı sistemde belli bir süre ve sıcaklıkta karıştırılır ardından vulkanizasyon ajanları dışındaki bileşenlerin eklenmesiyle yine belirli bir süre ve belirli bir sıcaklıkla karıştırılır. Bu ilk aşamaya masterbatch hamuru denilmektedir. İkinci aşamaya geçilmeden önce masterbach hamuru belirli bir dinlenmede bırakıldıktan sonra vulkanizasyon ajanları eklenir. Bu aşamada yine belirli süre ve sıcaklıkta karışım yapılmaktadır [9, 40]. Bazı durumlarda kauçuk hamurları tek kademede hazırlanmaktadır. Burada hazırlanan kauçuk hamuruna tüm malzemeler tek aşamada eklendiği için hem avantajlı hemde dezavantajlı olabilmektedir. Düşük maliyetli bir hamur üretilmesi avantajlıdır. Ancak karışımda kauçuk ve dolgu arasında iyi dispersiyon olmaması dezavantajlar arasındadır.

Tek kademede hazırlanan kauçuk hamuru yüksek viskoziteye ulaşır. Bundan dolayı karışımda ısı açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan ısıdan dolayı kauçuk hamurunda ön pişme gerçekleşmektedir. Kauçuk hamuru hazırlanırken yaygın olarak dahili karıştırıcılar (Banbury) kullanılmaktadır [14]. Karışım tamamlandıktan sonra birbirine paralel ve ters yönde olarak dönen iki silindirli açık mil, exturder gibi cihazlarla kauçuk hamuru vulkanizasyon işlemine hazırlanmaktadır [10, 41].

1.6.1. Çift silindirli açık mil

Açık mil, kauçuk hamuru karışımı hazırlanmasında kullanılan en eski yöntemdir.

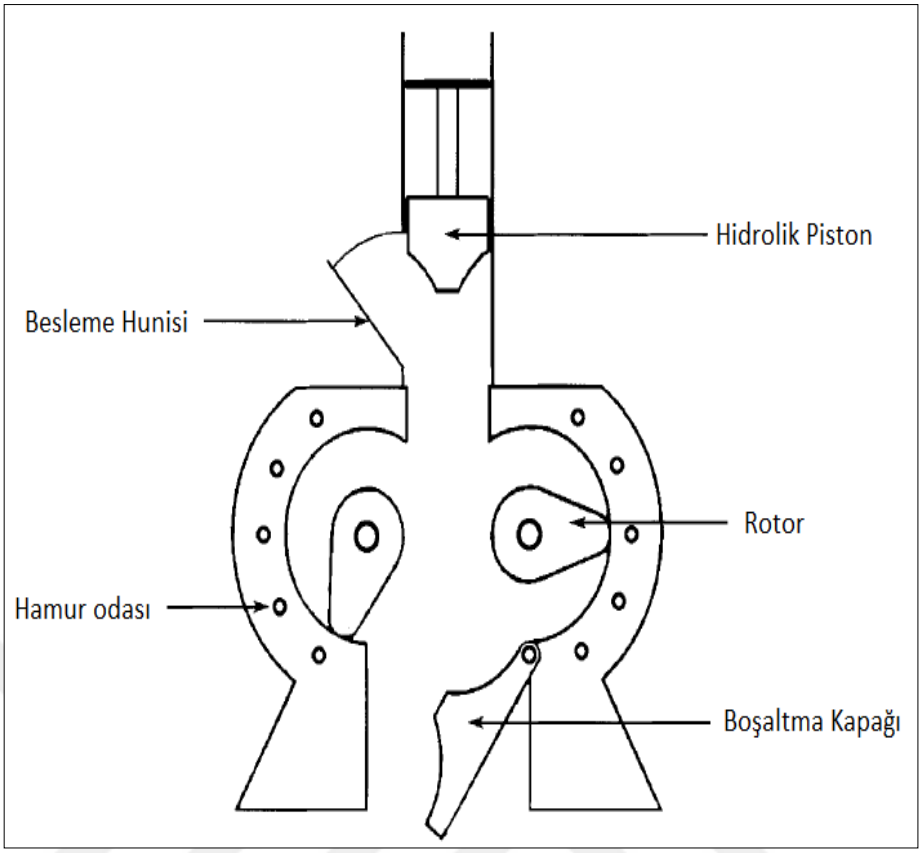
Bu sistemde Şekil 1.28'da görüldüğü üzere iki tane silindir bulunmaktadır ve iki silindir birbirine zıt yönde dönmektedir. Kauçuk karışımı hazırlanırken silindirlerin dönme hızlarından dolayı sürtünme oluşmaktadır ve oluşan sürtünmeden dolayı karışım ısınmaktadır. Sürtünme etkisinden ve yetersiz soğutmadan dolayı kauçuk hamurunun hazırlanması uzun sürmektedır. Açık ortamda karıştırma söz konusu olduğundan dolayı kirli bir işlemdir. Aynı zamanda üretilecek malzeme miktarı sınırlı olduğundan dolayı az tercih edilen yöntemdir. Kauçuk endüstrisinde bu problemi ortadan kaldırmak ve homojen bir karışım oluşturmak için yaygın olarak dahili karıştırıcılar tercih edilmektedir [12, 14, 41].



Şekil 1.28. Açık mil [22]

1.6.2. Dahili karıştırıcılar

1916 yılında Fernley H. Banbury tarafından geliştirmiştir. Dahili karıştırıcılar ile kauçuk hamurunun hazırlanması daha hızlı ve daha temiz bir şekilde gerçekleşmektedir. Dahili karıştırıcılar daha güvenli çalışırlar ve karıştırma işlemi kapalı bir ortamda gerçekleştiğinden dolayı çevreyi daha az kirletmektedir. Bundan dolayı kauçuk endüstrisinde yaygın olarak seçilen bir sistemdir. Bu sistemde, besleme hunisinden kauçuk ve dolgu maddelerin katılması ile karışıtırma başlatılır. Hidrolik piston yardımıyla hamurun rotorlara doğru hareket etmesi suretiyle başarılı bir karıştırma gerçekleşir. Şekil 1.29'da dahili karıştırıcı sistemi şematik olarak verilmiştir [25].



Şekil 1.29. Dahili karıştırıcı sisteminin şematik gösterimi [25]

Dahili karıştırıcıda operatör yardımı gerekmeden kapalı bir ortamda karıştırma işlemi gerçekleşmektedir. Fakat kapalı ortamda karışım gerçekleştiğinden dolayı fiziksel olarak herhangi bir müdale durumu olmamaktadır. Açık milde meydana gelen ısınmalar dahili karıştırıcıda gözlenmez çünkü mil duvarlarında soğutucu bir sıvının geçmesiyle sıcaklık kontrolü sağlanır. Bundan dolayı karışım sırasında ön pişme engellenebilmektedir [12, 25, 41].

1.6.3. Hidrolik pres

Kauçuk hamuru hazırlandıktan sonraki aşama hidrolik pres ile pişirmenin gerçekleşmesidir. Hazırlanmış kauçuk türün özelliklerine göre hidrolik pres makinesinde sıcaklık (pişirme sıcaklığı) ve uygulanacak basınç ayarlanmaktadır. Basınç, hamurun şekillendirilebilmesi için gereklidir. Isıtma ise, vulkanizasyon için gerekli sıcaklığa ulaşılmasını sağlar. En uygun pişirme süresi her hamur için farklı olabilmektedir. Şekil 1.30'de hidrolik pres makinası görülmektedir [25].



Şekil 1.30. Hidrolik pres makinası [42]

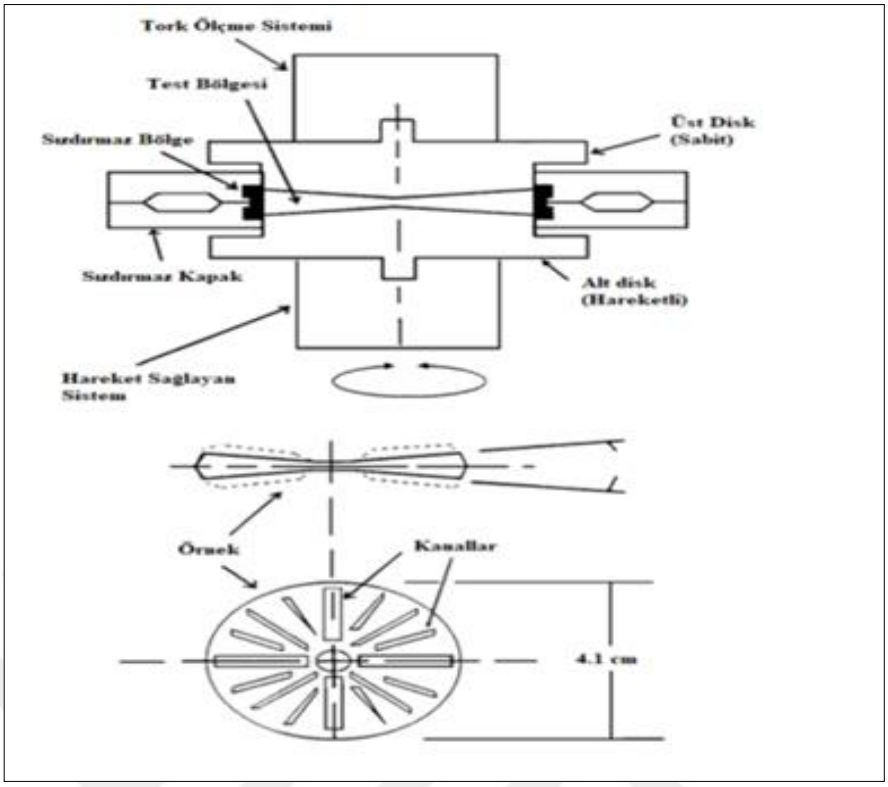
1.7. Kauçuk Esaslı Malzemelerin Karekterizasyonu

1.7.1. Reolojik karakterizasyonu

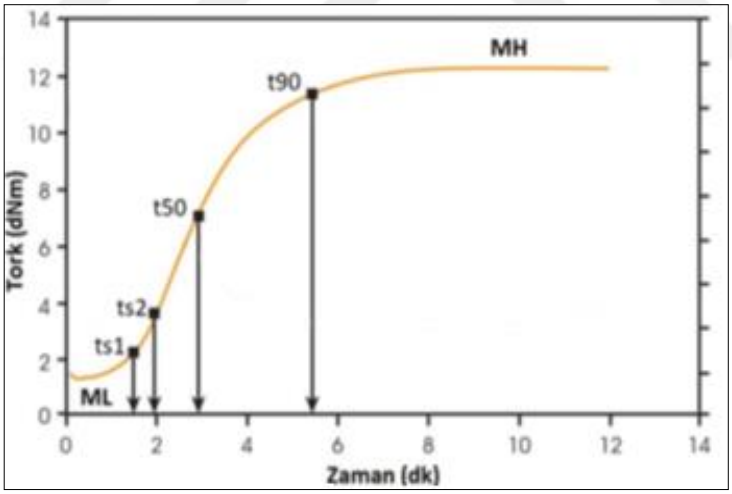
Bu bölümde hareketli kalıp reometre (MDR) test yöntemi ve kullanılan test ekipmanları anlatılacaktır.

1.7.1.1. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Kauçuk hamuru hazırlandıktan sonra ASTM D 5289 standardına göre hareketli kalıp reometresinde (MDR) sabit bir sıcaklık ve yine sabit bir basınç altında kauçuk hamurların davranışları incelenmektedir. Sabit konik bir salınım hareketine karşı hamurun sergilediği direnç, zamana karşı dönme momenti (tork) olarak grafiğe geçirilir. Bu sayede, hamurun çapraz bağlanma süreci ile detaylı bilgi edinilebilir. Reometre cihazının kalıp bölümü, biri sabit, diğeri hareketli iki diskten oluşmaktadır. Şekil 1.31'de reometre kalıbının şekli, Şekil 1.32'te ise tipik bir reometre eğrisi görülmektedir [19, 43, 44].



Şekil 1.31. Hareketli kalıp reometresinin kalıp geometrisi [45]



Şekil 1.32. Tipik bir reometre eğrisi [46]

Reometre eğrisinde, ML, en düşük tork değerini; ts2, ML'nin 2 Mooney birimi daha yüksek tork değerine ulaşmak için geçen toplam süreyi; t90, malzemenin %90 çapraz bağlanması için gereken toplam süreyi (optimum pişme süresi) ve MH, maksimum tork değerini göstermektedir. ML ile MH arasındaki bölge ise pişme bölgesini göstermektedir [25, 43, 44].

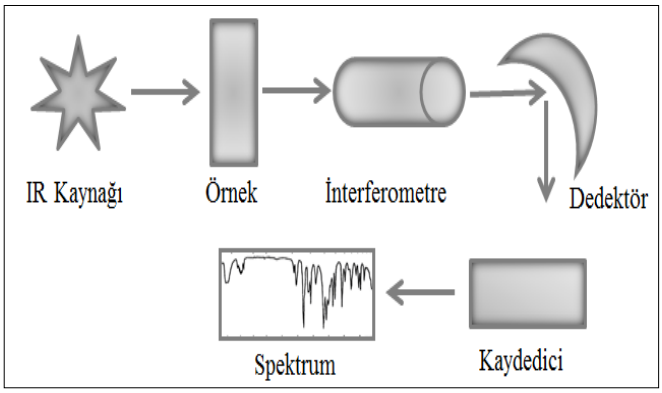
1.7.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Polimerik malzemelerin temel yapılarını, fonksiyonel gruplarını tanımlamak için en yaygın kullanılan teknik FTIR tekniğidir. Bu teknikte malzemelerin sahip olduğu moleküllerdeki kimyasal bağların titreme, eğilme, bükülme hareketlerini yapabilmesi için infrared ışınların elektromanyetik enerjilerini absorblaması gerekmektedir. Bu enerjilerin absorblanması sonucu elde edilen spektrumlar ile yapısal gruplar belirlenir. Her bir polimerik malzemede kimyasal bağlar bulunmaktadır. C–H, C–C gibi atomlar bağlanma şekilerine göre absorpsiyon gerçekleştirmektedir. Şekil 1.33'da fotoğrafı görülen FTIR cihazında piklerin boyu ve piklerin alanlarının ölçümü yapılarak malzemede tür ve miktar tayini yapılabilmektedir.



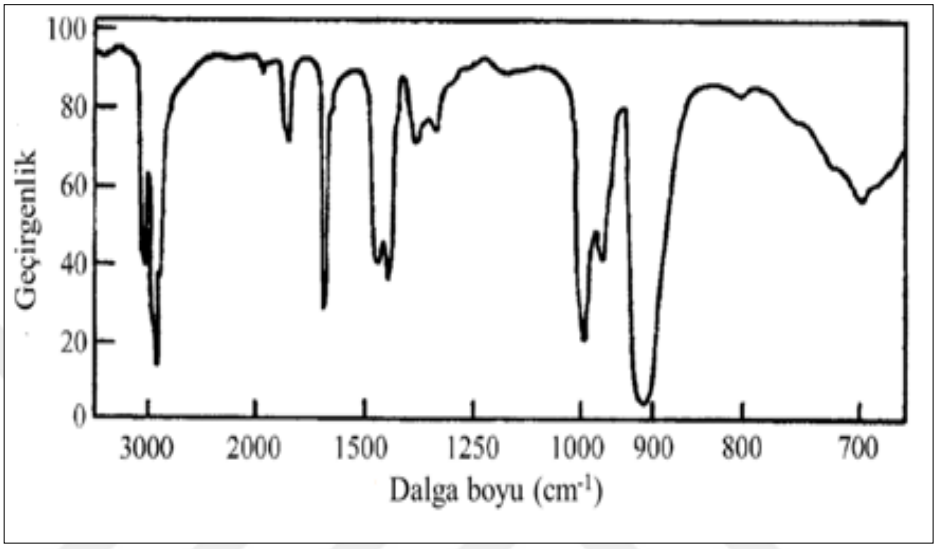
Şekil 1.33. FTIR cihazı

Şekil 1.34'ta görüldüğü üzere ışık, kaynaktan geldikten sonra ışın ayırıcına gelmektedir. Buraya gelen ışın hem sabit aynaya hem de hareketli aynaya uğramaktadır. Aynalara uğrayan ışınlar yansımayla ışın ayırıcıya uğrar ve dedektöre ulaşır. Malzemeye uğrayan ışın heterokromatik yapıdadır. Işın malzemeyle etkileşime girdikten sonra algılayıcılar tarafından algılanmasıyla bilgisayar yardımıyla ölçümler yapılmaktadır.



Şekil 1.34. FTIR cihazın çalışma presibi [49]

Şekil 1.35'de örnek bir FTIR spektrumu verilmiştir. Bu analiz iki temel bölgeye ayrılmaktadır. 4000–1500 cm^{-1} olan bölge fonksiyonel grup bölgesidir. Bu bölgedeki pikler bize malzemenin sahip olduğu kimyasal yapı hakkında bilgi vermektedir. 1500–400 cm^{-1} bölgesine ise parmak izi bölgesi adı verilir. Bu bölge aynı zamanda malzemenin iskelet bölgesidir [48-51].



Şekil 1.35. Örnekbir FTIR spektrumu [48]

Tablo 1.11'da bazı fonksiyonel guruplara ait kızıl ötesi spektrum dalga boyları verilmiştir.

Tablo 1.12. Önemli fonksiyonel gurupların dalga boyları [51]

Frekans, cm^{-1}	**FonksiyonelGrup**	**Frekans, cm^{-1}**	**Fonksiyonel Grup**
Alkanlar		**Aldehitler ve Ketonlar**	
2990 – 2850	$–CH_3$, $–CH_2–$	1720 – 1700	Keton C=O grubu
1475 – 1450	C–H	1740 – 1720	Aldehit C=O grubu
1375	C–H	1680 – 1660	α,β-doymamış ketonlar
1385 – 1370	$C(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$	2900 – 2700	Aldehit C–H grubu
720	C > 4	1625	β–Diketonlar
790 – 710	$CH_3–CH_2–$		
		Anhidritler	
Alkenler		1820 – 1760	C=O
3080	$=CH_2$		

Tablo 1.11. (Devam) Önemli fonksiyonel grupların dalga boyları [51]

Frekans, cm^{-1}	**Fonksiyonel Grup**	**Frekans, cm^{-1}**	**FonksiyonelGrup**
3020	=CHR	**Karboksilli asitler**	
1645	$RCH=CH_2$	2700 –2500	Asit –OH dimer
1655	$R_2C=CH_2$	1700	Asit C=O grubu
1660	cis-RCH=CHR	1320 – 1280	Asit C–O bağı
1675	trans-RCH=CHR	935	Asit –OH grubu
1670	$R_2C=CHR$, $R_2C=CR_2$		
		Esterler	
Sikloalkanlar	**Epoksitler**	1750 – 1740	Ester C=O grubu
3103	Siklopropan	0 – 1000	Ester C–O grubu
Alkinler		**Alkoller**	
3315 – 3270	**≡C**–H	3639 – 3633	Primer alkoller
2260 – 2210	**C≡C**	3625 – 3620	Sekonder alkoller
		3611 – 3603	Fenoller
Nitriller		3500 – 3450	Alkoller
2300 – 2200		1230	Fenoller
Arenler		1065 – 1015	Siklik alkoller
3100 – 3000	C–H	1060 – 1025	Primer alkoller
2000 – 1650	Benzen sübstitüsyonu pikleri		
770 – 730	Monosübstitüe benzenler	**Aminler**	
710 – 690	Monosübstitüe benzenler	3500 – 3300	Primer aminler
770 – 735	o–Disübstitüe benzenler	3500 – 3300	Sekonder aminler
810 – 750	m–Disübstitüe benzenler	1650 – 1590	Primer amin
710 – 690	m–Disübstitüe benzenler	1650 – 1510	Sekonder amin
860 – 800	p–Disübstitüe benzenler	1360 – 1250	Aromatik aminler
		1280 – 1180	Aromatik aminler
Açil Klorürler		3000 – 2200	Amonyum bandı
1800	Açil klorür C=O	2820 – 2760	N–Metilaminler
		Amitler	
Klorürler		1715 – 1650	Amit C=O grubu (1.Band)
760 – 540	C-Cl bağı	1670 – 1640	Amit N–H bağı (2.Band)

1.7.3. Fiziksel karakterizasyon

Bu bölümde yoğunluk testi, sertlik testi ve aşınma testi olmak üzere üç farklı test metodu özetlenmiştir.

1.7.3.1. Yoğunluk testi

Reometre cihazında vulkanize olmuş kauçuk esaslı parçaların yoğunluk tayini için kullanılan düzenek Şekil 1.36'de gösterildiği gibidir. Kauçuk hamurların yoğunluk tayini için ISO 2781 standardı kullanılmaktadır. Öncelikle kauçuk malzemenin havadaki ağırlığı ölçülür, ardından saf su içindeki ağırlığı ölçülür [31]. Örneğin yoğunluğu Eşitlik (1.1) ile hesaplanmaktadır;

$$\text{Yoğunluk} = m_{hava} / (m_{hava} - m_{saf\ su}) \quad (1.1)$$



Şekil 1.36. Hassas terazi ve yoğunluk ölçme

1.7.3.2. Sertlik testi

Kauçuk esaslı malzemelerin sertlik ölçümleri Durometre Tip A cihaz ile Shore A metodu ile belirlenmektedir (Şekil 1.37). Sertlik ölçümleri ASTM D–2240 ve DIN 53505 standartlarına göre yapılmaktadır. Örnek kalınlığı 6 mm'dir ve ölçüm, iğnenin temasından 15 s sonraki değer okunarak yapılır [31].



Şekil 1.37. Durometre A tipi sertlik ölçüm cihazı [25]

1.7.4. Mekanik özelliklerin ölçümü

Bu bölümde aşınma testi, çekme testi ve kalıcı deformasyon test metotları özetlenmiştir.

1.7.4.1. Aşınma testi

Aşındırma testi Şekil 1.38.a'da görülen silindir üzerinde, belirli bir yol boyunca ve belirli bir kuvvet ile aşındırıcı yüzeye temas edecek şekilde (Şekil 1.38.b) polimerik malzemelerin aşınma direnci hakkında bilgi vermektedir. Kauçuk esaslı malzemelerin aşınma direncini etkileyen birçok faktör bulunmaktadır. Bunların başında dolgu miktarı, dolgu cinsi, hammaddenin karakteristik özellikleri bulunmaktadır. Aşınma kaybı Eşitlik (1.2)'deki gibi hesaplanmaktadır [25].

$$Wa = (W_1-W_2) / (g.L.FN) \quad (1.2)$$

Wa: Aşınma oranı (cm^3/Nm)

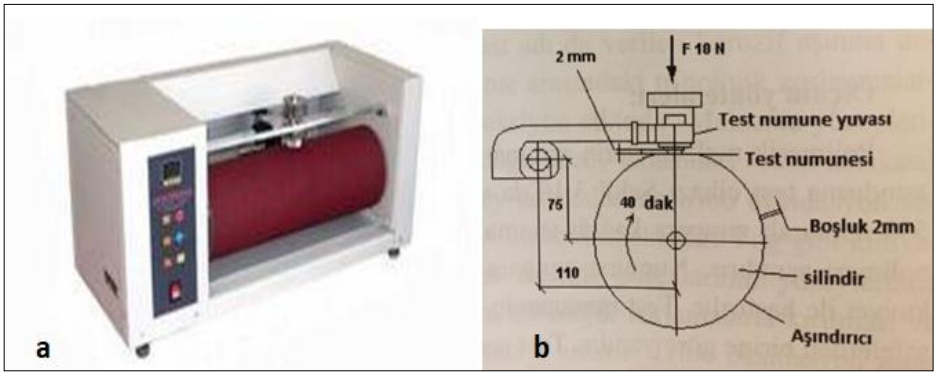
W_1: Numunenin aşınma öncesindeki ağırlığı (g)

W_2: Deney sonunda aşınmış numune ağırlığı (g)

g: Numune yoğunluk (g/cm^3)

L: Aşınma yolunun uzunluğu (m)

FN: Uygulanan yük (N)

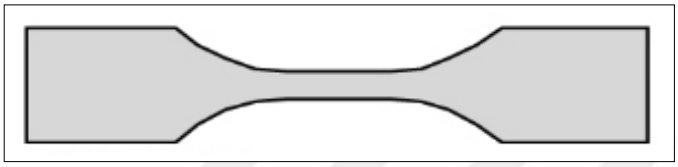


Şekil 1.38. a: Aşınma test cihazı ve b: Testin şematık gösterimi [25, 52]

1.7.4.2. Çekme testi

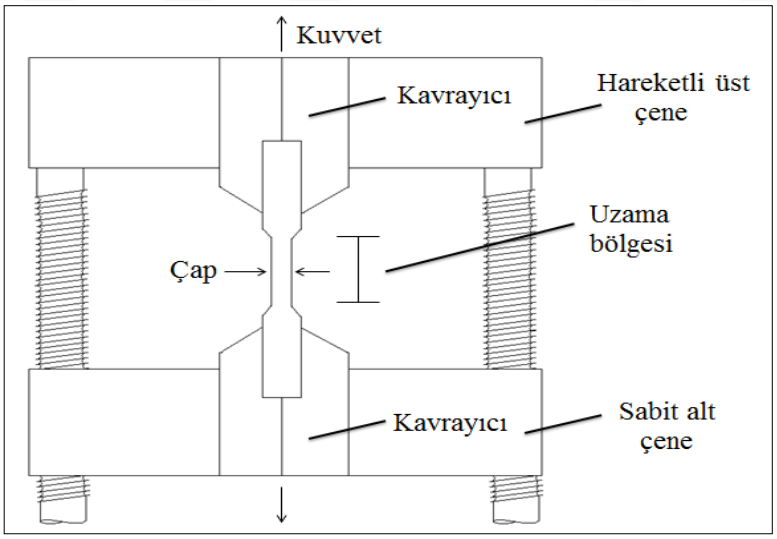
Malzemelerin mekanik yüklemeler kaşısındaki davranışlarını belirlemeye yarayan bir testtir. Çekme testi ile kauçuk esaslı malzemelerin kopma dayanımı, kopma anındaki uzama miktarı, gerilme modülü gibi özellikleri elde edilmektedir [54].

Çekme testinden önce incelenecek malzeme belirli bir standarta göre kesilerek hazırlanmaktadır. Şekil 1.39'te örnek bir papyon numune gösterilmektedir [22].



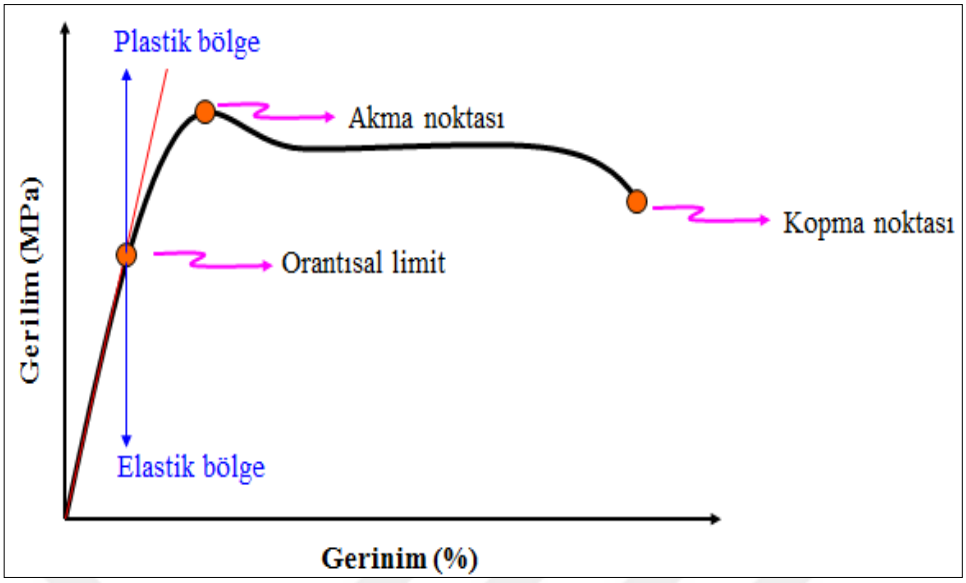
Şekil 1.39. Örnek bir papyon numune [23]

Numune, Şekil 1.40'da gösterildiği gibi iki çene arasında yerleştirilir. Alt çene sabit kalırken üst çene hareketlidir. Örnek sabit deformasyon hızında çekilirken bu deformasyona karşı gösterdiği direnç ölçülmektedir ve gerilmeye karşı uzama eğrisi elde edilmektedir. Bu ölçüm örneğin kopmasına kadar devam etmektedır [23, 54].



Şekil 1.40. Çekme cihazı çenelerinin şematik gösterimi [53]

Şekil 1.41'de örnek bir gerilim-gerinim eğrisi görülmektedir. Bu eğrinin altında kalan alan malzemenin darbe dayanımı ile orantılıdır. Bu alan ne kadar büyük olursa malzemenin darbe dayanımı o kadar yüksek olmaktadır [55].



Şekil 1.41. Polimerik bir malzemelerin gerilim-gerinim eğrisi [55]

Şekilde görülen elastik bölgenin eğiminden elastik modül ölçülmektedir. Orantısal limit, bu bölgede elastik özelliğin en üst noktasıdır. Orantısal limitten sonra artık malzemeler kalıcı deformasyona uğramaya başlamaktadır. Akma noktasında, polimerik malzemelerin zincirlerinde kayma meydana geldiği için zincirlerde şekil değişikliği başlamaktadır [55].

1.7.4.3. Kalıcı deformasyon testi

Şekil 1.42'de kalıcı deformasyon test düzeneği gösterilmektedir. Bu testte, belirli bir sıcaklık, basınç ve sürede örnekte meydana gelen kalıcı kalınlık kaybı ölçülmektedir. Bu test, DIN 53 517 veya TS 4595 standartlarına uygun olarak yapılmaktadır. Malzemelerin kalıcı deformasyon değeri Eşitlik (1.3) deki gibi hesaplanmaktadır [25].

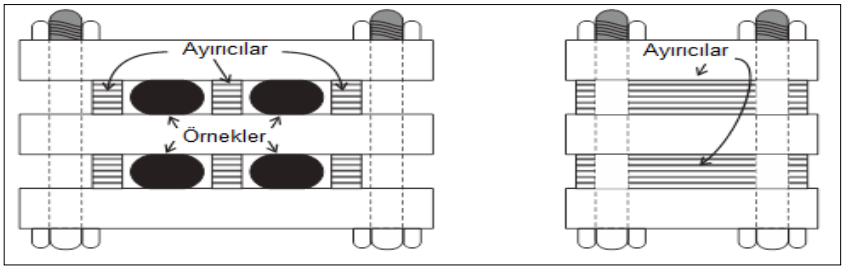
$$C = (Lo-L) / (Lo-Ls) \quad (1.3)$$

C: Kalıcı deformasyon yüzdesi

Lo: Malzemenın deformasyon öncesı kalınlığı (mm)

L: Malzemenın deformasyon sonrası kalınlığı (mm)

Ls: Ara plaka kalınlığı (4,5 mm)



Şekil 1.42. Kalıcı deformasyon test düzeneği [25]

1.7.5. Sıcaklık taramalı gerilim gevşeme analizi (TSSR)

Deneysel çalışmada kullanılan, Brabender marka TSSR-Meter cihazı Şekil 1.43'de gösterilmiştir. Bu yöntemde, cihazın elektrikle ısıtılan test odasına örnek yerleştirilir. Örneğe bir ön gerinim uygulanır. Pratikte çaprazbağ yoğunluğu ölçümü esas alınan uygulamalarda bu gerinim %50 olarak optimize edilmiştir. Ön gerinim altında, oda sıcaklığında 2 saat kadar bir sabit sıcaklık periyodu vardır. Bu sırada örneği sabit gerinimde tutmak için gerekli gerilim değerleri zamana karşı kaydedilir. Kısa dönem gevşeme prosesinin önemli kısmı bu süreçte gerçekleşir. İzotermal periyodun tamamlanmasını takiben, testin izotermal olmayan periyodu başlatılır. Örnek, ayarlanabilen bir hızla (Örneğin 2°C/dk) ısıtılır. Ulaşılabilecek sıcaklık kauçuk esaslı malzemeler için en çok 300°C'dir. Bu sırada da gerilim, zamana ve sıcaklığa karşı kaydedilir.



Şekil 1.43. TSSR metre cihazı

İzotermal olmayan test eğrisinin altında kalan alan TSSR indeksi olarak tanımlanır ve bu indeks ne kadar büyükse, malzeme o kadar elastik özellik sergiler. T10, T50, T90 gibi sıcaklık limitleri, malzemenin ısıl dayanımı hakkında fikir veren karakteristik özelliklerdir. İzotermal fazın başlangıcında, gevşeme eğrisi artan sıcaklık etkisiyle bir yükselme sergiler. Bu yükselme bölgesinin eğimi ise, kauçuk elastisite teorisine göre çaprazbağ yoğunluğu (Ve) ile ilişkilidir ve Eşitlik 1.4 aracılığı ile çaprazbağ yoğunluğuna bağlanır,

Burada κ sıcaklık katsayısı, $(d\sigma/dT)_\lambda$ sabit gerinimde denge geriliminin sıcaklığa göre türevi, R universal gaz sabiti ve λ ise gerinim değeridir [56, 57].

$$\kappa = \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_\lambda = V_e R\left(\lambda - \lambda^{-2}\right) \tag{1.4}$$

2. LİTERATÜR TARAMASI

Fang ve ark. biyobazlı bir polyester elastomeri (BEE) karbon siyahı ile takviye ederek hamurlar hazırlamış, bu hamurların yaşlanma davranışlarını incelemiştir. Çekme testi için numuneler, 100°C ve 125°C'de 72 saatlik bir zaman dilimi ile yaşlandırılmış, ardından test edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada FTIR ve DSC ile kimyasal değişiklikler araştırılmıştır. FTIR'da takip edilen fonksiyonel gruplar C=O, C–O–C ve C–O gruplarıdır. BEE' nin yaşlanma sırasında çaprazbağ yoğunluğundaki değişikliğine dayanarak bir yaşlanma mekanizması önerilmiştir [58].

Zheng ve ark. bütadien kauçuğun yaşlanma karakteristiğini, yaşlanma öncesi ve farklı sıcaklıklardaki termo- oksidatif yaşlanma sonrası baskı modunda gerilim-gevşeme analizleri ile araştırmışlardır. Yaşlanma mekanizmasını FTIR ve manyetik rezonans spektroskopisi (MR–XLD) yöntemlerini kullanmışlardır. Yaşlanma rekasiyonunu ampirik bir modeller tanımlamışlar, degradasyon aktivasyon enerjisini ölçerek, bu modelden hesaplanan karşılığı ile kıyaslamışlardır. Bu yolla modelin başarısını kanıtlamışlardır [59].

Zaho ve ark. nitril kauçuğun termo oksidatif yaşlanması sırasında çaprazbağ yapısındaki değişimi IR spektoskopisi ile takip etmiş, sonuçları şişme ölçümleri ile kıyaslamışlardır. Yöntemlerin birbirini başarılı bir şekilde desteklemediğini söylemiş, bu durumu, IR analizinde sadece çaprazbağlara ait değişimin değil, aynı zamanda ana zincir üzerinde gerçekleşen bozunmaların da ortaya konulmasına bağlamışlardır [60].

Amraee ortak nokta olarak bütadien birimleri içeren SBR, BR ve NBR elastomerlerinin, azot atmosferinde izotermal ve izotermal olmayan koşullarda, farklı hızlarda yaşlanma mekanizmalarını incelemişlerdir. TGA'da, her iki koşul için de ağırlık kaybı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiş, böylelikle bozunma takip edilmeye çalışılmıştır. DSC analizi ile bozunmanın kinetiği aydınlatılmıştır. Bütadien birimleri içeren elastomerlerin bozunmaları mekanizmalarının kendi aralarında farklılıklar sergilediği ifade edilmiştir [61].

Xiang ve ark. SBR'ın termal oksidatif yaşlanma sürecini FTIR analizi ve iki boyutlu korelasyon analizini kullanarak incelemiş, ardından viskoelastik özelliklerde meydana gelecek değişimleri dinamik mekanik analiz (DMA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile değerlendirmişlerdir. Alifatik kısımlarda, doymamış α karbonillerinin asetofenon gruplarından daha hızlı oluştuğunu, yaşlanmadan sorumlu olan grupların bunlar olduğunu ifade etmişlerdir. Yaşlanma sırasında artan karbonil konsantrasyonunun, yaşlanmanın ilerleyen safhalarında tekrar azalabileceğini, ileri safha yaşlanmada yapının stabil olmayacağını göstermişlerdir. Termal olarak bozulmuş SBR vulkanizatlarının gevşeme davranışları DMA ve DSC ile incelenmiş, her iki teknikte de camsı geçiş sıcaklığının (Tg), radikalik katılmalardan kaynaklanan çapraz bağlanmadan dolayı arttığı görülmüştür [62].

Cerná ve ark. SBR'nin termal oksidasyonunda, sentetik bir antioksidan olan 6PPD'nin etkinliği ile çeşitli alternatif antioksidanların (iminostilben, fenotiyazin, difenilamin) etkinliğini DSC ölçümleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmişlerdir. Deneysel veriler, Arrhenius eşitliğine uymayan iki farklı sıcaklık fonksiyonuna uydurulmuştur. Tüm antioksidanlar için ve bunların karışımları için koruma faktörleri hesaplanmıştır. SBR için en yüksek koruma performansının iminostilbene ait olduğu sonucuna varılmıştır [63].

Ning ve ark. yüksek ENB içeriğine sahip bir EPDM türünden hazırlanan vulkanizatların yüksek sıcaklıkta ve termo oksidatif yaşlanma direncini artırmak için alternatif antioksidanlar denemişlerdir. Karşılaştırma amacıyla önce antioksidan içermeyen örnek hazırlanmış, ardından çinko dimetakrilat (ZDMA) ve 2–kükürt–benzimidazol (MB)/N-4 (fenil-fenil) -maleimid (MC) antioksidan sistemleri kullanılarak EPDM hamurları hazırlanmıştır. Pişirici sistem olarak peroksit tercih edilmiştir. EPDM'nin sinerjistik antioksidanlar varlığında yaşlanma sırasında daha az çaprazbağ kaybına uğradığı, bu sayede malzemenin yaşlanma etkilerini daha az taşıdığı görülmüştür [64].

Li ve ark. C-metilen kaliks rezorsin aren'i (CMCR) ilk önce resorsinol ve asetaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlemiş, daha sonra sırasıyla 4-etoksimetil zinciri ve 4-heksiltiyometil zinciri içeren CMCR-1 ve CMCR-2 türevini hazırlamak için kullanmıştır. Bu iki türün antioksidan olarak etkinliğini ticari olarak

yaygın kullanılan bir antioksidan olan 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT) ile doğal kauçuk üzerinde karşılaştırılmıştır. CMCR-2'nin çok sayıda şelat yapıcı fenolik gruba sahip olduğu, bu sayede doğal kauçuk matrisinde mükemmel bir antioksidan etkisi sergilediği sonucuna varılmıştır [65].

Zhong ve ark. doğal kauçuğun yaşlanma direncinin arttırılmasında HNT üzerinde tutuklanmış poli (1,2-dihidro-2,2,4-trimetil-kinolin) (RD)'nin etkinliğini incelemiştir. Karakterizasyon aşamasında mekanik testler, DSC ve XRD yöntemlerinden yararlanılmıştır. %2,6 RD yüklemesi ile oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır. Antioksidanın HNT içinde tutuklanarak hamura katılmasının, antioksidan etkinliğinin daha uzun süre korunmasını sağladığı görülmüştür [66].

Gunasekaran ve ark. NR, SBR, NBR ve EPDM kauçukları ham halde, takviye edici dolgularla birlikte ve vulkanize edilmiş halde hazırlamışlar, her bir kauçuk tipi ve bunların harmanları için zamanla değişen FTIR spektrumlarını takip etmişlerdir. Her kauçuk için yaşlanma sırasında değişen fonksiyonel grupların neler olduğu, ne oranda değişim gösterdiği gibi önemli sonuçları derlemişlerdir. Benzer bir çalışmayı doğal kauçuk için Chen ve ark. gerçekleştirmiştir [67].

Pehlivan-Davis ve ark. yakıt hücresi olarak kullanılan silikon kauçuk esaslı contanın özelliklerini ve yaşlanma ile gerçekleşen yapısal değişimini incelemiştir. Örnekler asidik ortamda, 140 °C'de 8000 saat boyunca yaşlandırılmıştır. Düşük pH'ın yaşlanma sürecini hızlandırdığını görülmüştür. Silikon contaların işlevsel kullanım ömrünü belirlemek üzere Arrhenius yaklaşımı uyarınca ektrapolasyon yönteminden faydalanılmıştır [68].

Li ve Koening, poliizoprenin yaşlanmasını önlemede en uygun 6-PPD konsantrasyonunu belirlemek üzere, farklı 6-PPD yüklemelerinde hazırlanan poliizopren esaslı hamurların artan yaşlanma süresinde yapısal değişimini FTIR ile incelemişlerdir. Ağırlıkça %8 6-PPD kullanımında oksijen içeren radikal konsantrasyonunun minimum seviyede olduğu sonucuna varmışlardır [69].

Zhao ve ark. NBR esaslı contaların fiziksel ve yapısal özelliklerini, yaşlanma ile bu özelliklerinin değişimini FTIR spektroskopisi ve piroliz gaz kromatografisi-kütle spektroskopisi (PGC-MS) ile incelemişlerdir. Çalışılan pişirme sistemi için, yaşlanma

süresi ve sıcaklığın farklı etkilerinin olduğunu, uzun yaşlanma sürelerinde çaprazbağlardan daha fazla kayıp yaşanırken, yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen yaşlandırma süreçlerinde ana zincir kesilmelerinin baskın olduğunu göstermişlerdir [70].

Schmidt ve ark. çapraz bağlanmış PANI/EPDM karışımların ısıl kararlılığını incelemişlerdir. Karışımdaki PANI oranının ve çaprazbağlanma işleminin EPDM'in ısıl kararlılığı üzerindeki etkilerini TGA ve FTIR yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır. Yüksek çaprazbağ yoğunluğunda malzemenin bozunma aktivasyon enerjisinin arttığını görmüşlerdir [71].

Ahn ve ark. doğal bir antioksidan olduğu bilinen gallik asitin düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) filmlerin oksijen tutma özelliği üzerindeki etkisini çalışmışlardır [84]. %1, 3, 5, 10 ve %20 oranında gallik asit ve potasyum içeren bir oksijen tutucu sistem ile LDPE filmler hazırlanmış, yüzey morfolojileri, mekanik özellikleri, geçirgenlik ve optik özellikleri saf LDPE film ile karşılaştırılmıştır. SEM görüntülerinde koruyucu sistemin film matrisinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmüştür. Nem varlığında, oksijen tutucu içeren film, oksijeni etkili bir şekilde uzaklaştırabilmiştir. Geliştirilen malzemeler, et ve et ürünleri, taze kesilmiş meyveler, meyve suları, bira vb. gibi yüksek nemli yiyeceklerin paketlenmesinde kullanmak üzere önerilmiştir [72].

Pourriahi ve ark. kına ve biberiye özlerini çeliğin korozyonunu önlemede kullanmışlardır. Bitkileri %3.5'lik NaCl çözeltisi ile birlikte uygulamışlardır. Her iki bitki özünün de 304L paslanmaz çelik için korozyon engelleyici özellikler gösterdiğini ispatlamışlardır. Kına ve biberiye özlerinin tuz çözeltisi içindeki konsantrasyonlarının artmasıyla çelikteki korozyonun yavaşladığını göstermişlerdir [73].

Al-Sehaibani, metallerin sulu ortamlardaki korozyonunu önlemede kınanın etkinliği üzerine çalışmıştır. Kına yapısında korozyon önlemede en etkin olan bileşenlerin gallik asit ve dekstroz olduğunu belirtmişlerdir. Kına kökeninin ve dolayısıyla bileşiminin korozyon inhibisyonundaki başarısını ne düzeyde etkilediğini anlamak için dört farklı kaynaktan kına alarak deneysel çalışmalarını tekrarlamışlardır. Aynı zamanda metal matris olarak da çelik ve alüminyum olmak üzere iki farklı matris

seçilmiştir. Medena kökenli kınanın etkinliğinin en yüksek olduğunu, ayrıca kınanın 0,5$/kg gibi düşük bir maliyetle çoğu sentetik antioksidana göre avantajlı olduğu vurgulanmıştır [74].

Moslemizadeh ve ark. kına özütünü sodyum bentonitin şişmesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Kına özü ile modifiye edilmiş sodyum bentonit filmin ıslanabilirliği, temas açısı ölçümlerini kullanılarak incelemişlerdir. Kına özütü ve sodyum bentonit arasındaki etkileşimi SEM analizi ile açıklamaya çalışmışlardır. Kına özütünün inhibisyon özelliklerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğunu ve en yaygın iki kil stabilizatörü olan potasyum klorür ve poliamin ile karşılaştırılabilir olduğunu göstermişlerdir. Kına özütü bileşenlerinin hidroksil grubu ve sodyum bentonit silika grupları üzerinde mevcut olan oksijen atomları arasındaki hidrojen bağına, özellikle lawsone (2-hidroksi-1,4 nafakainon) üzerinden bağlanabildiğini göstermişlerdir [75].

Hamdy ve ark. kınanın metal korozyonunu önlemedeki etkinliğini değerlendirmek üzere çalışmışlar, kına yapraklarından hazırlanan, farklı konsantrasyonlarda sulu ekstrakt varlığında karbon çeliğinin korozyonunu takip etmişlerdir. Karakterizasyonda yöntemleri olarak SEM analizi, FTIR spektrometrisi ve XRD yöntemlerinden faydalanmışlardır. Artan kına konsantrasyonu ile artan sıcaklıklarda bile başarılı bir inhibisyon gözlemlemişlerdir. Kınanın aktif maddelerinden lawsone üzerinden, metal yüzeyine adsorplandığını ve bu sayede yüzeyi oksijen degradasyonundan koruduğunu belirtmişlerdir. [76].

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu çalışmada, kauçuk endüstrisinde yaşlanma önlemede yaygın olarak kullanılan TMQ, IPPD ve ozon vaks varlığında SBR ve NBR esaslı referans hamurlar hazırlanmış, her iki kauçuk grubu içinde, bu katkıların tamamının yerine farklı oranlarda kına kullanılan hamurların reolojik, fiziksel, mekanik, dinamik-mekanik ve sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme özellikleri karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Yaşlanmanın karakterizasyonu ayrıca, tüm hamurların farklı yaşlanma süreleri sonrasında yapısal değişiklikleri izlenerek gerçekleştirilmiştir. Kınanın, sözü geçen sentetik koruyucular yerine doğal ve çevreci bir alternatif olarak kullanılabilirliği değerlendirilmiştir.

3.1. Malzemeler

Tez çalışmasında kullanılan malzemeler ve temin edildiği firmalar Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tez çalışmasında kullanılan malzemeler

Malzeme	**Firma/Ticarı kodu**
NBR	Elkim Kauçuk/Krynac 3330
SBR	Elkim Kauçuk
Karbon Karası	Elkim Kauçuk
Aromatik yağ	Petroyağ/Octopus A200
Çinko Oksit	RubberChem
Stearik asit	RubberChem
TMQ	RubberChem
IPPD	RubberChem
Ozon vaks	RubberChem
Kına	Aktarlar
TMTD	RubberChem
CBS	RubberChem
Kükürt	RubberChem

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Karışım hazırlama

Çalışmanın deneysel kısmında 2 temel reçete grubu kullanılmıştır. Bu gruplardan birincisinde; NBR kauçuk, ana kauçuk matrisi olarak seçilmiş ve referans hamura koruyucu olarak TMQ, IPPD ve ozon vax, kalan 3 hamura ise artan oranlarda kına eklenmiştir. İkinci grupta; SBR kauçuk ana kauçuk matrisi olarak seçilmiş ve yine referans hamura TMQ, IPPD ve ozon vaks, diğer 3 hamura ise artan oranlarda kına eklenmiştir. Her iki reçete grubunda da amaç, referans hamurda yer alan geleneksel koruyucuların etkinliği ile artan oranlarda kınanın koruyucu etkinliğini kıyaslamaktır.

Tablo 3.2. NBR matrisli hamur formülasyonları

	NBR–Ref	**NBR–H1**	**NBR–H2**	**NBR–H3**
Malzeme	**Bileşen (phr)**			
NBR	100	100	100	100
C/B (N330)	40	40	40	40
Aromatik yağ	6	6	6	6
Çinko Oksit	5	5	5	5
Stearik asit	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ	**1**	**-**	**-**	**-**
IPPD	**1**	**-**	**-**	**-**
Ozon vaks	**1**	**-**	**-**	**-**
Kına	**-**	**3**	**6**	**9**
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5
CBS	2	2	2	2
Kükürt	1,5	1,5	1,5	1,5

Tablo 3.3. SBR matrisli hamur formülasyonları

	SBR–Ref	**SBR–H1**	**SBR–H2**	**SBR–H3**
Malzeme	**Bileşen (phr)**			
SBR	100	100	100	100
C/B (N330)	40	40	40	40
Aromatik yağ	6	6	6	6
Çinko Oksit	5	5	5	5
Stearik asit	1,5	1,5	1,5	1,5
TMQ	**1**	-	-	**-**
IPPD	**1**	-	-	**-**
Ozon vaks	**1**	-	-	-
Kına		**3**	**6**	**9**
TMTD	0,5	0,5	0,5	0,5
CBS	2	2	2	2
Kükürt	1,5	1,5	1,5	1,5



Şekil 3.1. Banbury cihazının görüntüsü

Kauçuk hamurları, Met-Gür markalı, 2 litre hacimli, 0,7 doldurma oranına sahip ve 4 adet tanjantsal tipte bıçağa sahip olan Şekil 3.1'deki dahili karıştırıcıda (Banbury) hazırlanmıştır. İlk aşamada hamur bileşiminde yer alan kauçuklara 2 dakika süre boyunca ve 25 rpm hızda mastikasyon işlemi yapılmıştır. Ardından dolgu ve proses yağı eklenerek 1 dakika süre ve 30 rpm karıştırma hızında çalışmaya devam edilmiştir. Diğer tüm katkılar Tablo 3.2 ve 3.3'teki sıraya göre eklenmiş ve her ekleme sonrasında 30 rpm'de 30 s karıştırma yapılmıştır. Karıştırma sonunda Banbury'den düşürülen hamurlar, iki silindirli laboratuvar tipi açık milden geçirilerek yaklaşık 2 mm kalınlığında levha haline getirilmiştir. Hamurlar 24h boyunca oda sıcaklığında şartlandırılmış ve karakterizasyon aşamasına geçilmiştir.

3.2.2. Reolojik özelliklerin tayini

Hazırlanan hamurların önemli reolojik özelliklerinin ve optimum pişme sürelerinin belirlenmesinde Alpha markalı MDR 2000 döner kalıp reometresi kullanılmıştır. Ölçümler, ASTM D2084 standardına uygun olarak 160°C'de gerçekleştirilmiştir. Aynı örnek için yapılan 3 analizin ortalaması alınarak, ML, MH, ts2, t90, pişme genliği ve pişme hız indisi değerleri raporlanmıştır.

3.2.3. Yoğunluk ölçümü

Reometre testi sırasında vulkanize edilen örnekler yoğunluk ölçümünde kullanılmıştır. Ölçüm, Mettler Toledo marka yoğunluk terazisinde Arşimet prensibi uyarınca, ISO 1183–1 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Hidrolik preste vulkanizasyon

Vulkanizasyon öncesinde, reometre testi ile her bir hamur için optimum pişme süresi ölçülmüştür. Hidrolik preste vulkanizasyon işlemi, bu süre esas alınarak, yine 160℃'de ve 15 MPa basınçta gerçekleştirilmiştir. Standart kalınlıklardaki kalıplara koyulması gereken hamur miktarını belirlemede, hamurların yoğunluk bilgisinden faydalanılmıştır.

3.2.5. Aşınma testi

Aşınma testi, Devotrans marka aşınma test cihazı ile, ASTM D5963 standartına (method B) göre yapılmıştır. Cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre 16 mm çapında ve 9 mm kalınlığındaki silindirik örnekler, aşındırma tamburuna 40 m boyunca sabit yük altında temas ettirilmişlerdir. Tast sonrasında örneklerdeki hacim kaybı belirlenmiştir. Her hamur için 3 adet numune ile test tekrar edilmiştir, bu sonuçların ortalaması aşınma kaybı olarak raporlanmıştır.

3.2.6. Sertlik testi

Vulkanizatların sertlik ölçümleri, Zwick marka durometre cihazı ile, ASTM D2240 standardına göre ölçülmüş, her hamur için 5 örnek test edilerek ortalama değer Shore A türünden raporlanmıştır.

3.2.7. Yaşlandırma

Vulkanizatların yapısal, mekanik ve fiziksel özellikleri ısıl yaşlanma sonrası değişimleriyle birlikte değerlendirilmiştir. Bu amaçla ısıl yaşlandırma işlemi Nüve marka hava sirkülasyonlu etüvde, sabit 70℃'de ve 70 saat, 1 hafta, 2 hafta ve 4 hafta olmak üzere farklı süreler boyunca gerçekleştirilmiştir.

3.2.8. Kalıcı deformasyon testi

Vulkanizatların kalıcı deformasyonları, ASTM D395'e göre 23°C'de 22 saat ve 70°C'de 70 saat yaşlandırma sonrasında olmak üzere iki farklı koşulada gerçekleştirilmiştir. Test öncesi ve sonrası numune kalınlıkları seramik uçlu komparatör ile ölçülmüştür. Her hamur için 5 paralel örnek ile çalışılarak, ortalama sonuçlar raporlanmıştır.

3.2.9. Çekme testi

2 mm kalınlığında vulkanize edilmiş plakalardan standart kesme bıçakları yardımı ile papyon şeklinde kesilen kauçuk numuneler, Instron marka 3365 model üniversal test cihazında ASTM D412'ye göre test edilmiştir. Her haur için yapılan 5 paralel test sonucunda, kopma mukavemeti, kopmada uzama ve gerilme modülü değerleri ortalama olarak raporlanmıştır.

3.2.10. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre analizi

Vulkanizatların yaşlanma öncesi ve farklı süreler boyunca yaşlanma sonrası yapısal analizi, ASTM D3677 standartına göre, Perkin Elmer markalı FTIR cihazında gerçekleştirilmiştir. FTIR analizinde, ATR konfigürasyonunda Germanyum kristali kullanılmış ve 650–4000 cm^{-1} dalga boyu aralığındaki pikler, oda sıcaklığında incelenmiştir.

3.2.11. Sıcaklık taramalı gerilim gevşeme testi

Sıcaklık taramalı gerilim gevşeme testleri, Brabender markalı TSSR-Metre cihazında gerçekleştirilmiştir. Vulkanize olmuş örnekler, cihazın ısıtılan test odasına %50 gerdirme ile yerleştirilmiş, önce 30°C'de 2 saat izotermal, daha sonra 30-200°C aralığında 2 °C/dk ısıtma hızı ile izotermal olmayan gerilim gevşemesi davranışı izlenmiştir. Çalışılan örneklerin izotermal durulma davranışlarında belirgin bir fark gözlenmediğinden, sadece izotermal olmayan test sonuçları raporlanmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

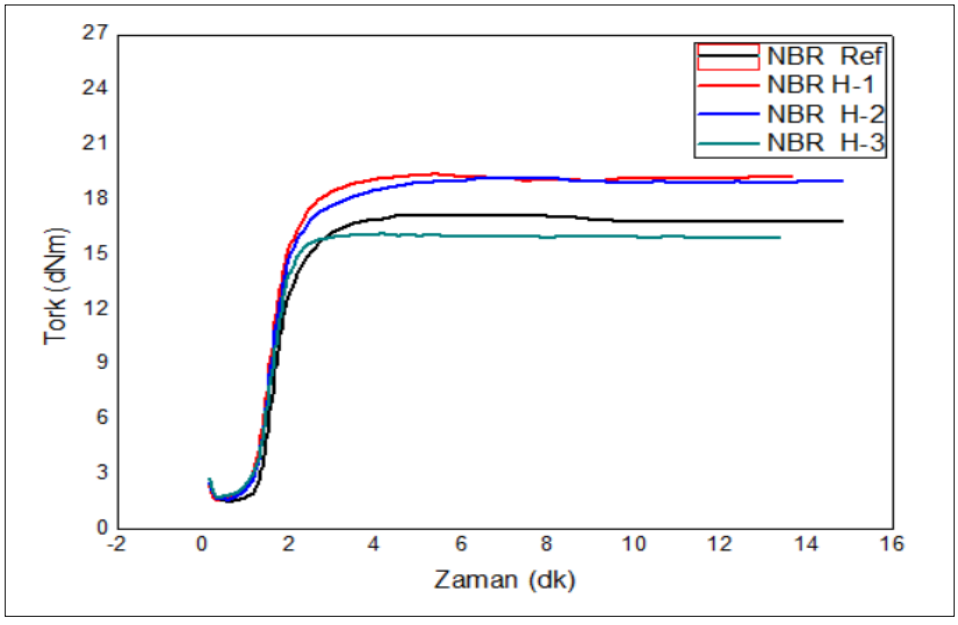
Bu çalışmada, kınanın NBR ve SBR kauçuk esaslı hamurlardaki yaşlanma önleyici olarak etkinliği, geleneksel koruyucularla kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Değerlendirmede, hamurların reolojik, fiziksel, mekanik, yapısal ve sıcaklık taramalı gerilim-gevşemesi özelliklerinden faydalanılmıştır.

4.1. Reolojik Özelliklerin Değerlendirmesi

İlgili reçetelere göre hazırlanan NBR esaslı karışımların reometre eğrileri Şekil 4.1'de, önemli reolojik özellikleri ise Tablo 4.1'de verilmiştir. Benzer şekilde SBR esaslı karışımlar için de reometre eğrileri Şekil 4.2'de, reolojik özellikler ise Şekil 4.2'de verilmiştir. Bu tablolarda hesaplanan ve çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkilendirilebilen pişme genliğinin ve pişme hızını ifade eden pişme hız indisi hesaplamalarında sırasıyla Eşitlik 4.1 ve Eşitlik 4.2 kullanılmıştır.

Pişme genliği = MH – ML (dNm) (4.1)

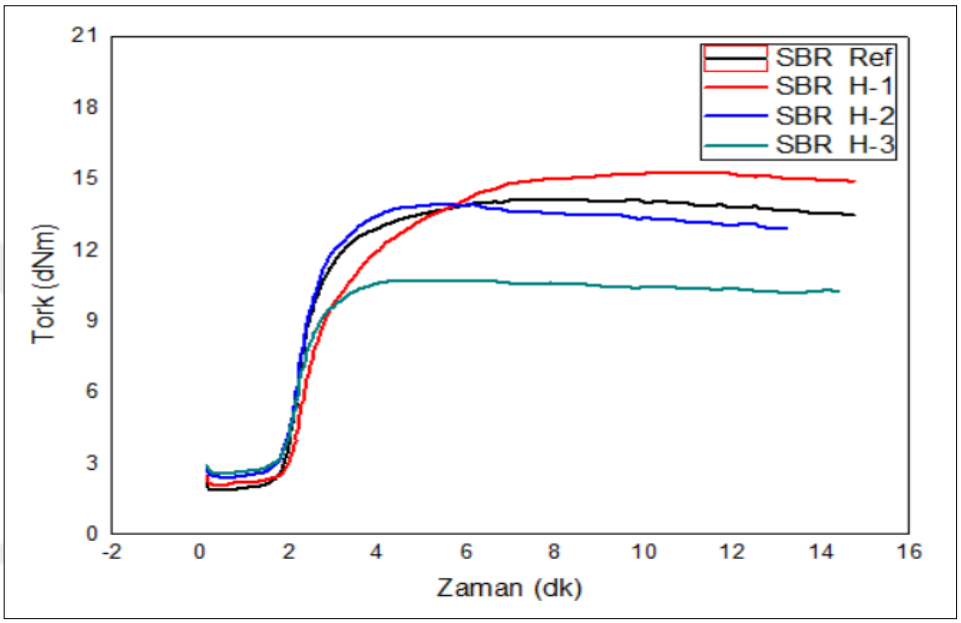
CRI= 100 / (t90 – ts2) (4.2)



Şekil 4.1. NBR kauçukların dört farklı karışımların 160°C'deki reometre eğrileri

Tablo 4.1. NBR kauçuk matrisli karışımların 160˚C'deki önemli reolojik özellikleri

	NBR Ref	NBR H–1	NBR H–2	NBR H–3
ML (dNm)	1,45	1,64	1,70	1,67
MH (dNm)	17,19	19,34	19,73	15,53
ts2 (dk)	1,35	1,41	1,23	1,20
t90 (dk)	2,75	2,98	2,66	2,52
Pişme genliği (dNm)	15,74	17,70	18,03	13,86
Pişme hız indisi (CRI)	71,43	63,69	69,93	75,76



Şekil 4.2. SBR kauçukların dört farklı karışımların 160˚C'deki reometre eğrileri

Tablo 4.2. SBR kauçuk matrisli karışımların 160˚C'deki önemli reolojik özellikleri

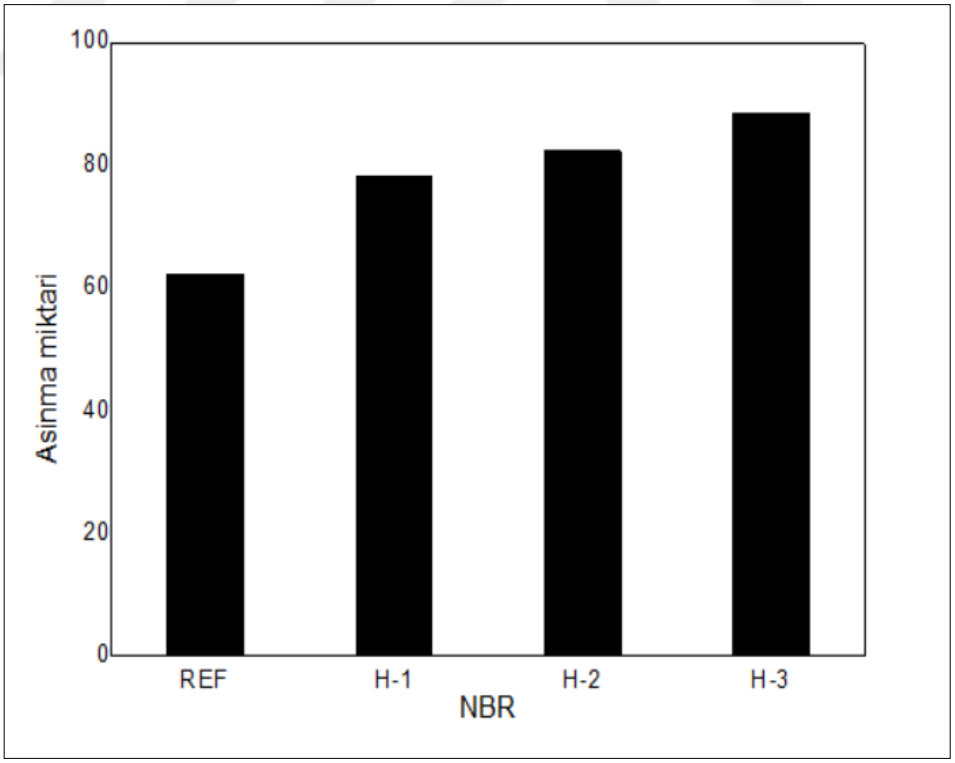
	SBR Ref	SBR H–1	SBR H–2	SBR H–3
ML (dNm)	1,77	2,06	2,35	2,54
MH (dNm)	14,02	15,32	13,91	11,44
ts2 (dk)	1,94	1,94	1,61	1,55
t90 (dk)	4,12	3,64	3,23	3,35
Pişme genliği (dNm)	12,26	13,26	11,56	8,90
Pişme hız indisi (CRI)	45,87	58,82	61,73	55,56

Pişme genliği değerleri incelendiğinde, NBR matrisli karışımların pişme genliğinin SBR matrisli karışımların pişme genliğinden yaklaşık %40 daha yüksek olduğu görülmektedir. NBR içeren karışımlarda, 3 ve 6 phr kına kullanımında çaprazbağ düzeyinin arttığı, daha yüksek kına yüklemelerinde ise referans hamura göre daha düşük pişme genliği elde edildiği görülmektedir.

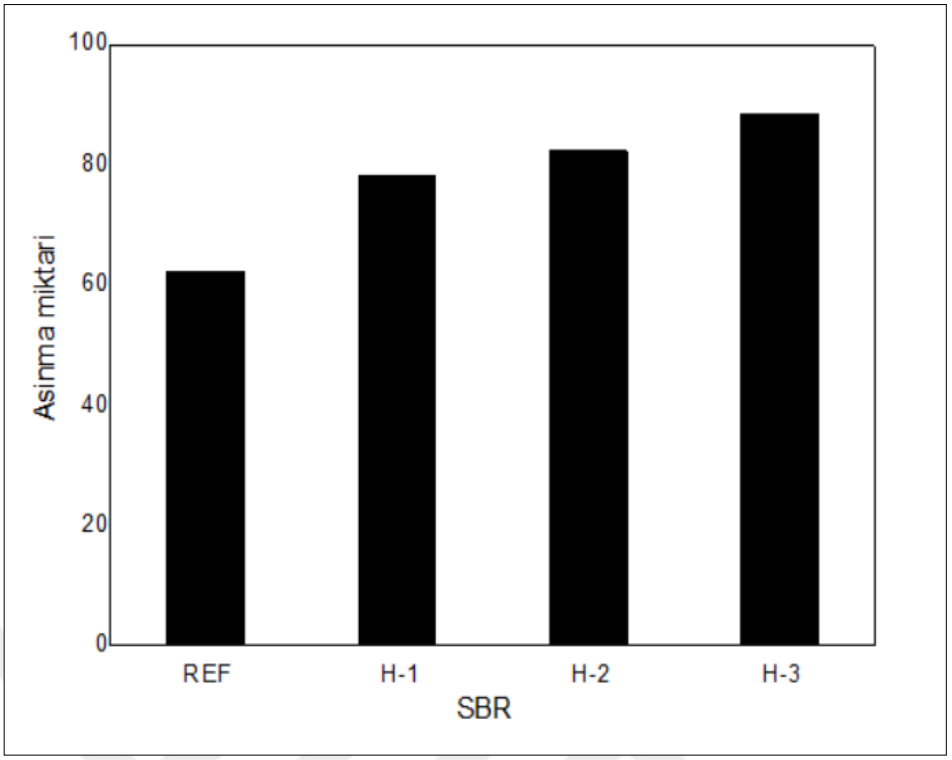
SBR içeren karışımlarda da yüksek oranda kına kullanımı durumunda, pişme genliğinde düşüş görülmektedir. Pişme hız indekleri değerlendirildiğinde, kına etkisiyle sistematik bir hız değişimi olmadığı görülmüştür. Bu iki sonuç birlikte değerlendirilerek, kınanın hem NBR, hem de SBR esaslı hamurların reolojik özellikleri üzerinde belirgin ve anlamlı bir etkisinin olmadığını ya da yol açtığı değişikliklerin tolere edilebilir seviyelerde olduğu söylenebilir. Pişme karakterinde değişikliğe neden olmaması, kına için avantaj olarak değerlendirilmiştir.

4.2. Aşınma Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.3 ve 4.4'de tüm karışımlara ait vulkanizatların aşınma kayıpları sunulmaktadır. Her iki reçetedeki kayıplar incelendiğinde, genel eğilimin aynı yönde olduğu; kına miktarının artışı ile aşınma kaybının arttığı görülmektedir. Bu durum, hamur bileşiminde göreceli olarak yüksek miktarda kullanılan toz haldeki bir katkının, takviye özelliği olmayan bir dolgu gibi davranarak vulkanizatların daha fazla aşınmasına neden olması şeklinde değerlendirilebilir.



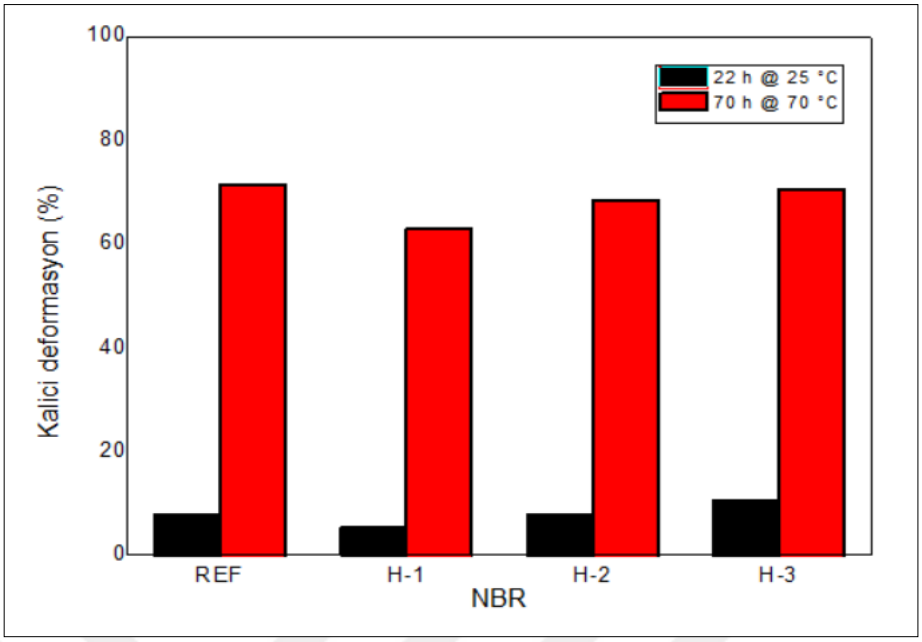
Şekil 4.3. NBR kauçuk matrisli vulkanizatlara ait aşınma kayıpları (mm3)



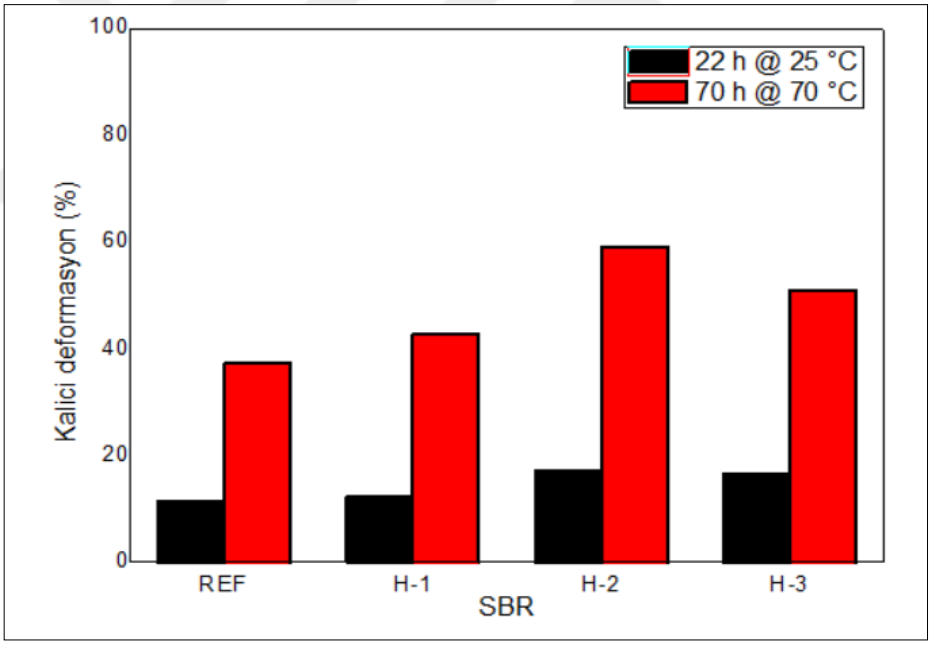
Şekil 4.4. SBR kauçuk matrisli vulkanizatlara ait aşınma kayıpları (mm3)

4.3. Kalıcı Deformasyon Testi Sonuçlarının Değerlendirmesi

Kalıcı deformasyon düzeylerindeki değişimler, NBR ve SBR kauçuk matrisli karışımlar için sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6'de görülmektedir. Şekillerde, oda sıcaklığında 22 saat ve 70°C'de 70 h boyunca yapılan testlerin sonuçları birlikte verilmiştir. Genel olarak NBR hamurlarında kalıcı deformasyonun, her iki test sıcaklığında da daha yüksek olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığındaki kalıcı deformasyon düzeylerine bakıldığında, aşınma testinde olduğu gibi, inert dolgu etkisiyle kınanın kalıcı deformasyonu arttırdığı görülmektedir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta yapılan test sonuçlarında NBR ile SBR'nin davranışları açısından farklılıklar göze çarpmaktadır. NBR hamurlarında kına kullanılarak, yüksek sıcaklıktaki kalıcı deformasyon azaltılabilinirken, SBR için bu durum tersine doğru gelişmiştir. Bu bulgu, kınanın ısıl ve oksidatif yaşlanmaya karşı koruyucu etkisinin NBR ve SBR'de farklı olabileceğini işaret etmektedir. Bununla birlikte, 9 phr kına yüklemesinde reolojik özelliklerde elde edilen düşük pişme genlikleride, zayıf elastik karakterin yüksek kalıcı deformasona neden olacağı şeklinde, bu bulguyu desteklemektedir.



Şekil 4.5. NBR'ın düşük ve yüksek sıcaklıkta deformasyon değerleri

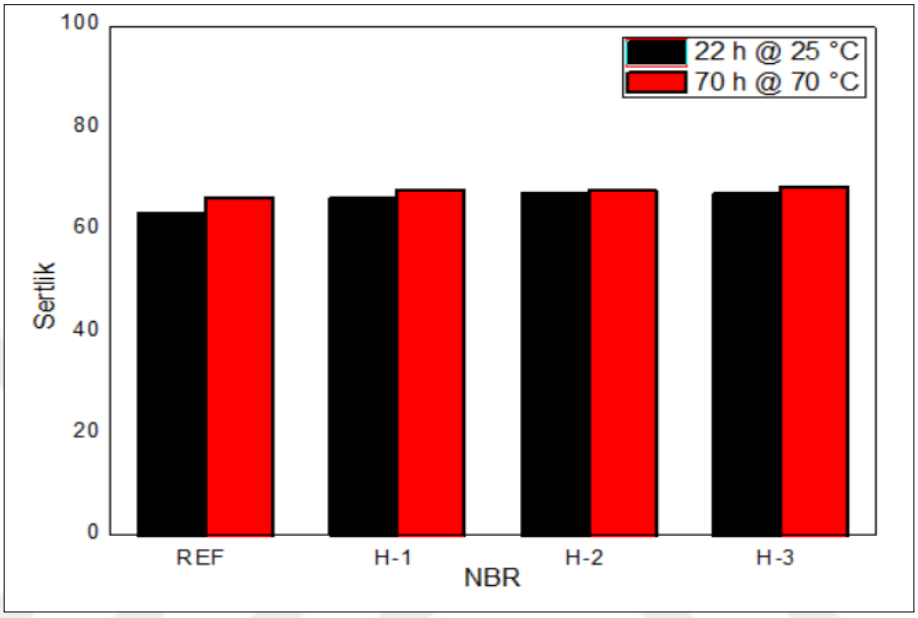


Şekil 4.6. SBR'ın düşük ve yüksek sıcaklıkta deformasyon değerleri

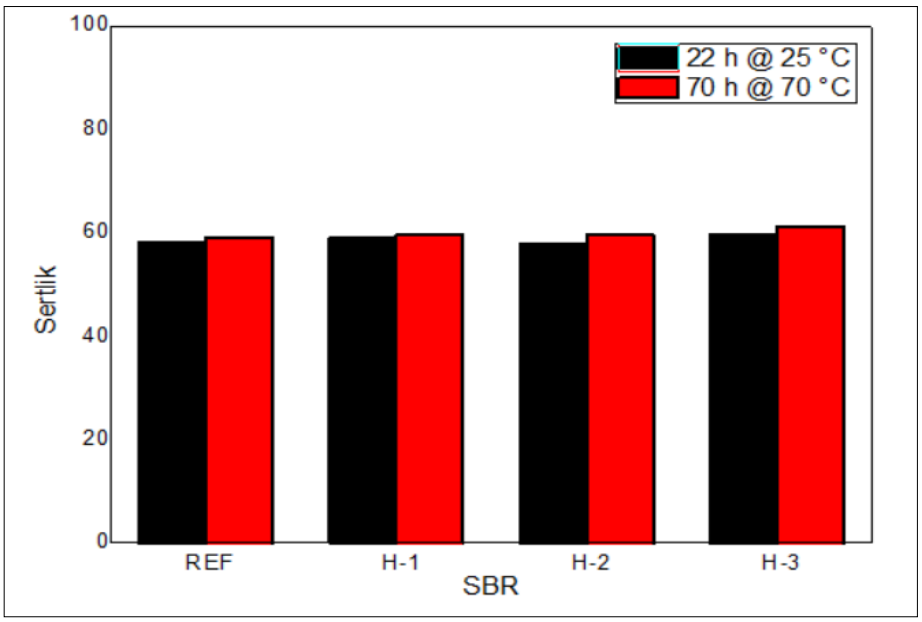
4.4. Sertlik Testi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Şekil 4.7 ve 4.8'da sırasıyla NBR ve SBR matrisli vulkanizatlara ait yaşlanma öncesi ve sonrasında ölçülen sertlik (Shore A) değerleri sunulmaktadır. Her iki hamur grubunda da kına içeren vulkanizatlarda, kına artışıyla ihmal edilebilir düzeyde bir sertlik artışı görülmektedir.

Bununla birlikte, yaşlanma ile sertleşme, her iki grup için de referans örnek ile aynı seviyededir. Kınanın, vulkanizat sertliğinde değişime neden olmaması önemli bir avantaj olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, vulkanizatları, sertlik artışına neden olan bozunma etkilerine karşı, geleneksel koruyucularla aynı seviyede koruyabiliyor olması da alternatif bir antioksidan olarak bakıldığında kınanın başarısını ortaya koymaktadır.



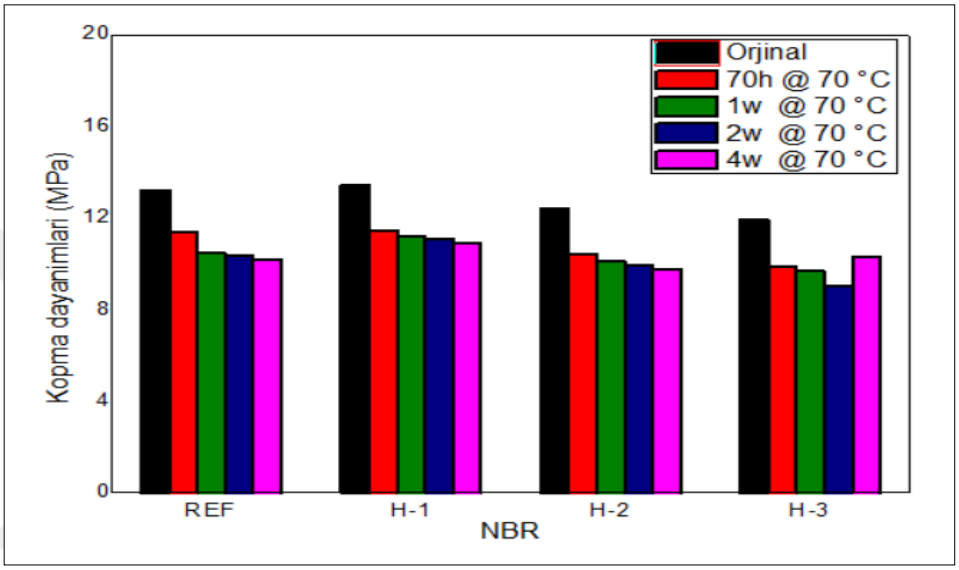
Şekil 4.7. NBR esaslı vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri



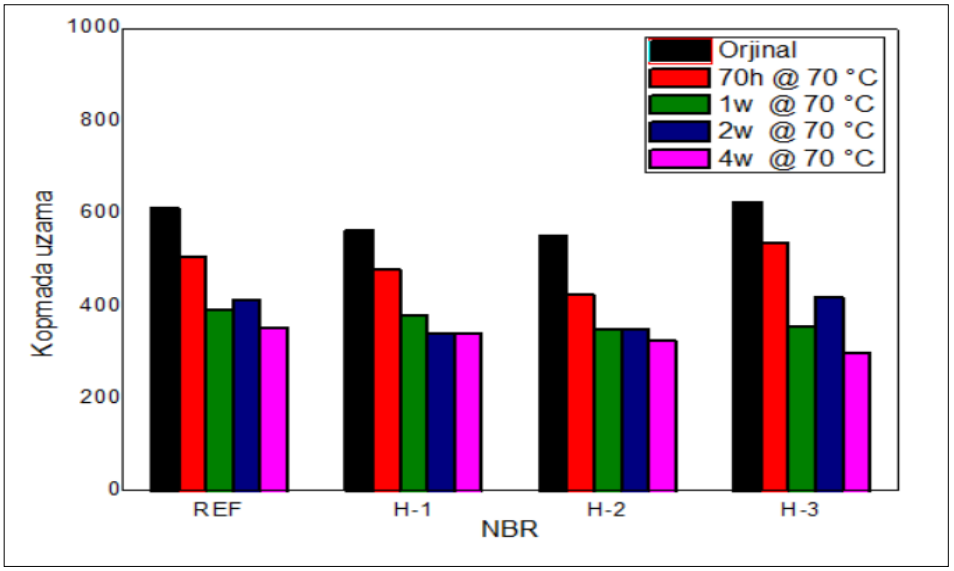
Şekil 4.8. SBR esaslı vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri

4.5. Çekme Testi Sonuçlarının Değerlendirmesi

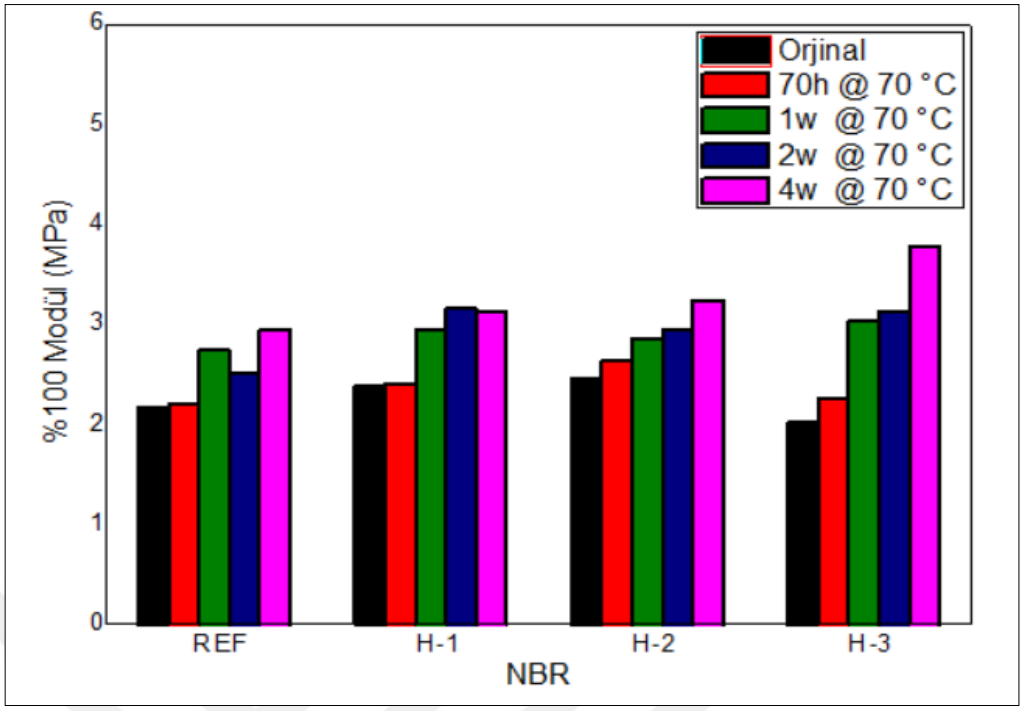
Çekme testi sonuçları, vulkanizatların kopma dayanımı, kopmada uzaması ve %100 gerilme modülü özellikleri için, yaşlanma öncesi ve farklı süreler boyunca ısıl yaşlandırma sonrası birlikte raporlanmıştır. Şekil 4.9–4.11 arasında NBR hamurlarının, Şekil 4.12–4.14 arasında da SBR hamurlarının çekme testi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.9. NBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)

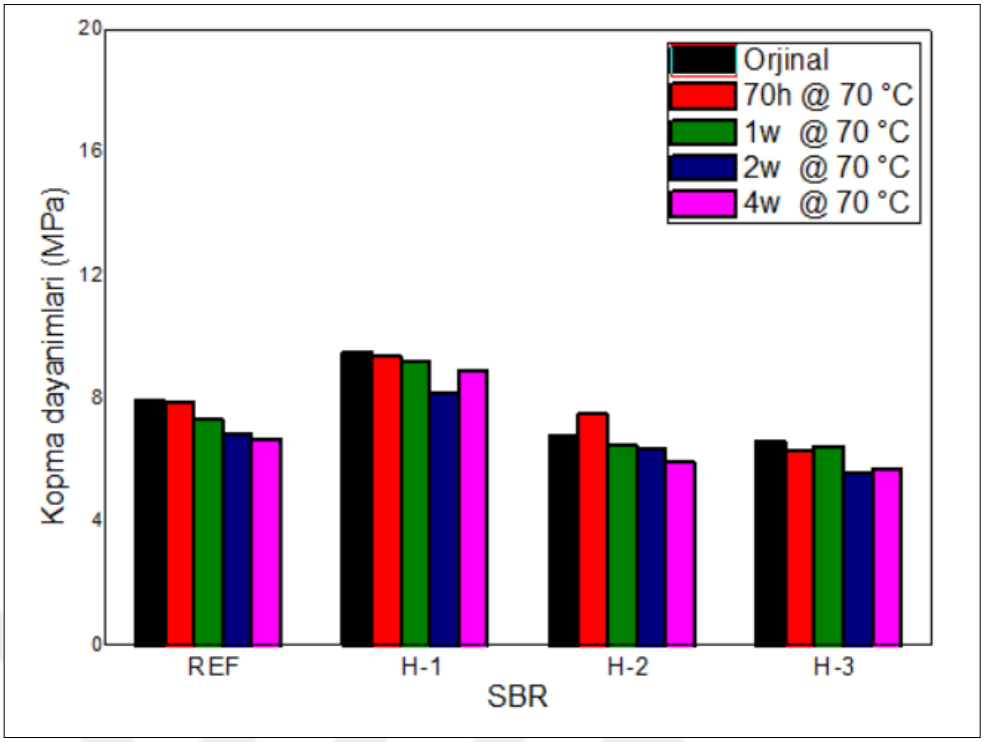


Şekil 4.10. NBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değişimleri (%)

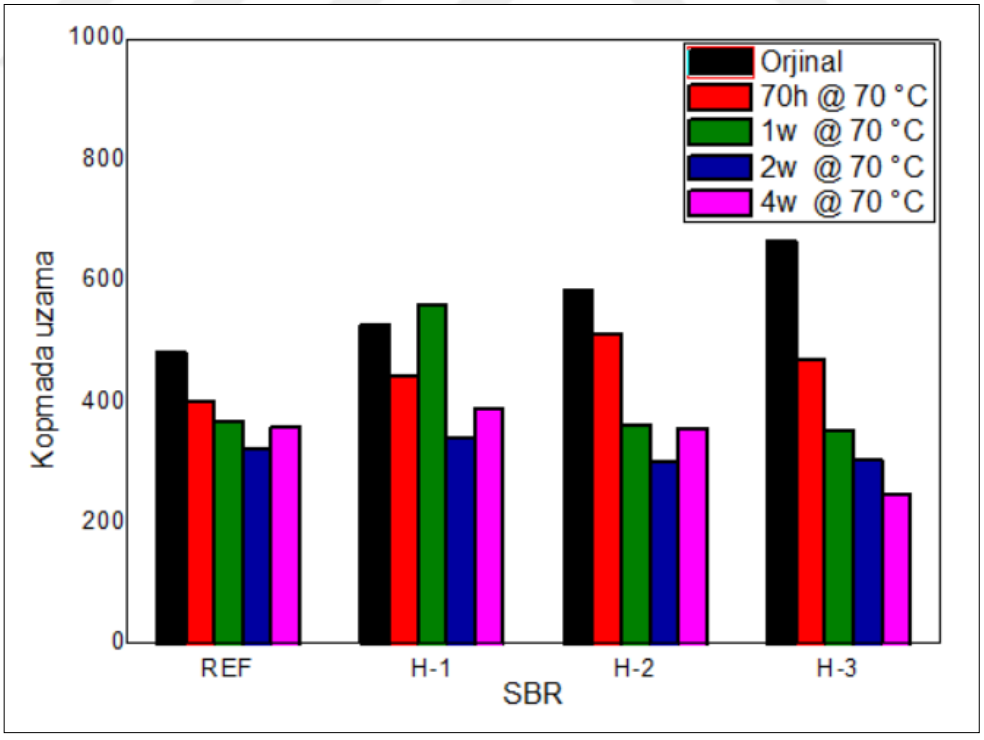


Şekil 4.11. NBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri (MPa)

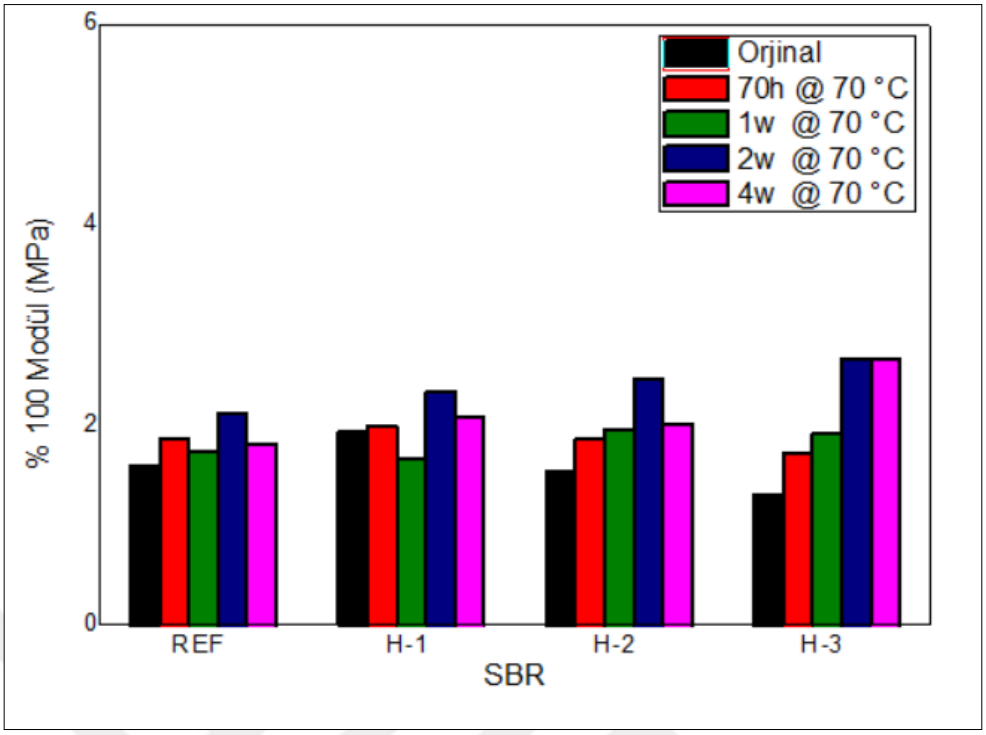
NBR esaslı vulkanizatların orijinal (yaşlanma öncesi) kopma dayanımı değerleri incelendiğinde, 6 phr ve üzeri kına içerenlerde referansa göre %10 civarında bir düşme gözlenmiştir. Bu durum, kınanın yüksek oranlarda kullanımı durumunda inert dolgu etkisi yapmasına bağlanmıştır. Bununla birlikte, H-1 ve H-2 kodlu hamurlarda yaşlanma sonrası kopma dayanımı değişiminin en çok referans kadar olduğu, hatta H-1 kodlu vulkanizatta kınanın geleneksel koruyuculara kıyasla daha başarılı bir antioksidan olarak çalıştığı sonucuna varılmıştır. Orijinal vulkanizatların kopma uzamaları değerlendirildiğinde, H kodlu vulkanizatların orijinal kopma uzamasının, hamur içerisindeki kauçuk fraksiyonunun düşmesine bağlı olarak hafifçe azaldığı, yaşlanma sonrasında da aynı eğilimin devam ettiği görülmektedir. H-3 hamuru dışındaki örneklerde, %100 gerilme modülü değerlerinin birbirine neredeyse eşit olduğu, yaşlanma ile değişimlerin de deneysel hata sınırları içerisinde birbirine oldukça yakın olduğu görülmüştür. NBR esaslı vulkanizatlar mekanik özellikler açısından genel olarak değerlendirildiğinde, koruyucu olarak 3 ve 6 phr kına kullanımında, geleneksel koruyucuların kullanıldığı referans hamura oldukça benzer yaşlanma özellikleri elde edildiği söylenebilir.



Şekil 4.12. SBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımları (MPa)



Şekil 4.13. SBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değişimleri (%)



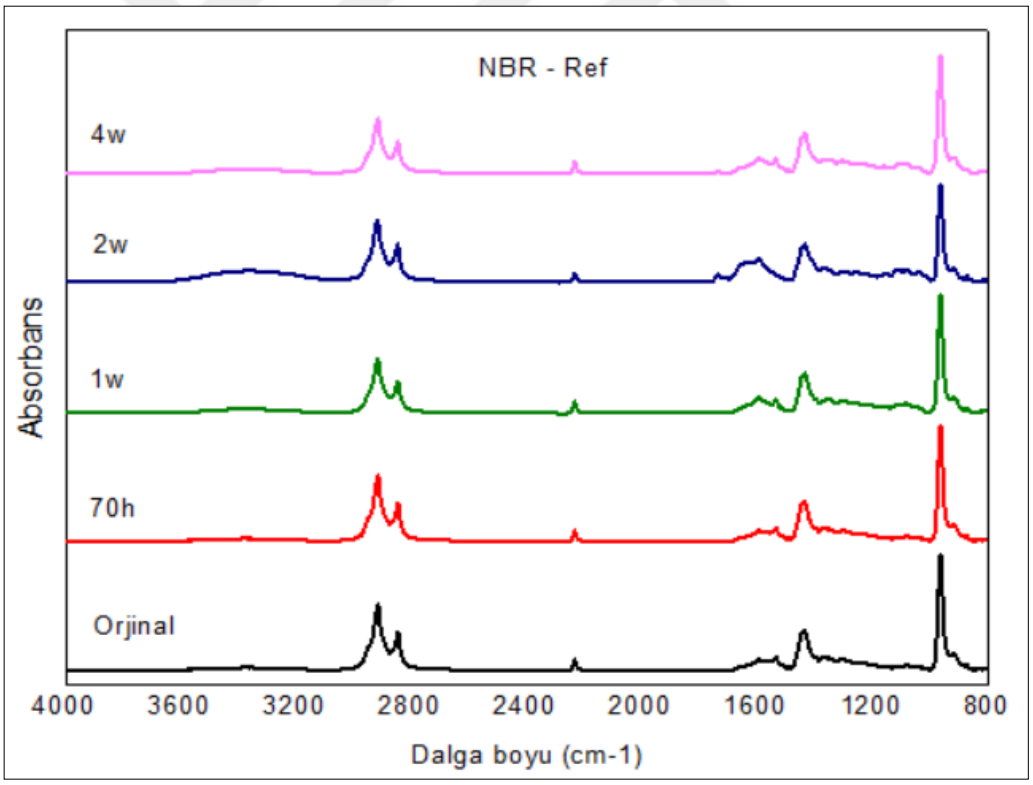
Şekil 4.14. SBR SBR matrisli vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 gerilme modülleri (MPa)

SBR esaslı vulkanizatların orijinal mekanik özellikleri kıyaslandığında, 3 phr kına kullanılan H-1 kodlu hamur için, referans hamura kıyasla daha yüksek kopma dayanımı, daha yüksek kopma uzaması ve %100 gerilme modülü sergilediği görülmektedir. Artan kına oranlarında ise, artış miktarı ile orantılı olarak kopma dayanımı ve gerilme modülünde %20'ye kadar bir kayıp gerçekleşmiştir. Aynı hamurlar için kopma uzamasında ise yakın oranda bir artış göze çarpmaktadır. Bu durum, 6 phr ve üzeri kına oranlarında, kınanın, hızlandırıcıları absorblayarak çaprazbağ yoğunluğunu azaltıcı yönde çalışmış olabileceğine bağlanmıştır. Bu bulguya paralel sonuçlar reolojik testlerde de elde edilmiştir. Bununla birlikte SBR'de kınanın reaksiyon mekanizmasını nasıl etkilediği konusunda kesin değerlendirme yapabilmek için farklı gelişmiş analiz tekniklerine ihtiyaç olduğu açıktır. SBR esaslı hamurlar, mekanik özellikler açısından genel olarak değerlendirildiğinde, koruyucu sistem bileşenlerinin birebir oranda kına ile yer değiştirilmesi durumunda benzer koruyucu performansının elde edilebildiği, artan oranlarda kına ile çalışmanın orijinal mekanik özellikleri belirgin olarak düşürmesi nedeniyle tercih edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.

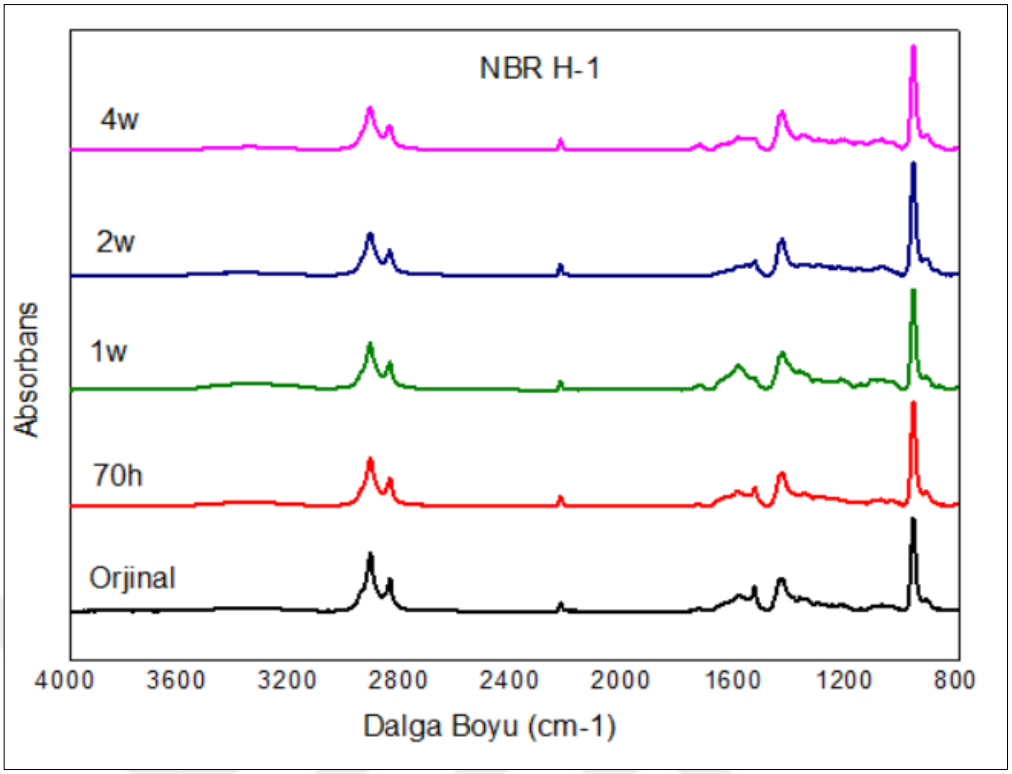
4.6. FTIR Analizi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deneysel çalışmanın bu bölümünde, hazırlanan her bir kauçuk hamuruna ait FTIR spektrumları alınmış ve reçetede değişen antioksidan oranlarına bağlı olarak, yaşlanmayla beraber bazı fonksiyonel gruplarda gerçekleşen değişimler kantitatif olarak değerlendirilmiştir. Yaşlanma prosesi sırasında takip edilen bazı önemli fonksiyonel gruplar; 1740 cm^{-1}'de gözlenen C=O ve 3350 cm-1'de OH gruplarıdır. Spektrumda yerleri belirlenen bu fonksiyonel grupların absorbans değerleri kaydedilmiş ve pik yükseklikleri indekslenerek, yaşlanmaya bağlı olarak sayısal olarak ifade edilmiştir.

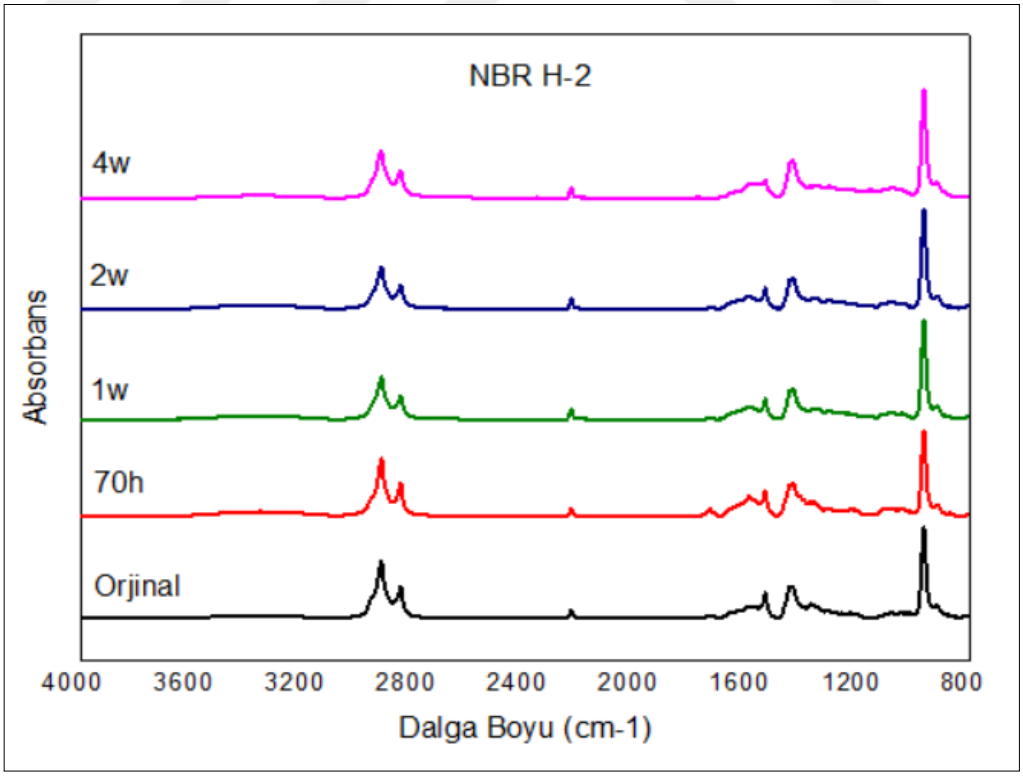
Şekil 4.15'te referans NBR hamurunun, Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'da sırasıyla NBR H-1, NBR H-2 ve NBR H-3 hamurlarının orijinal ve farklı süreler boyunca yaşlanma sonrası FTIR spektrumları verilmiştir.



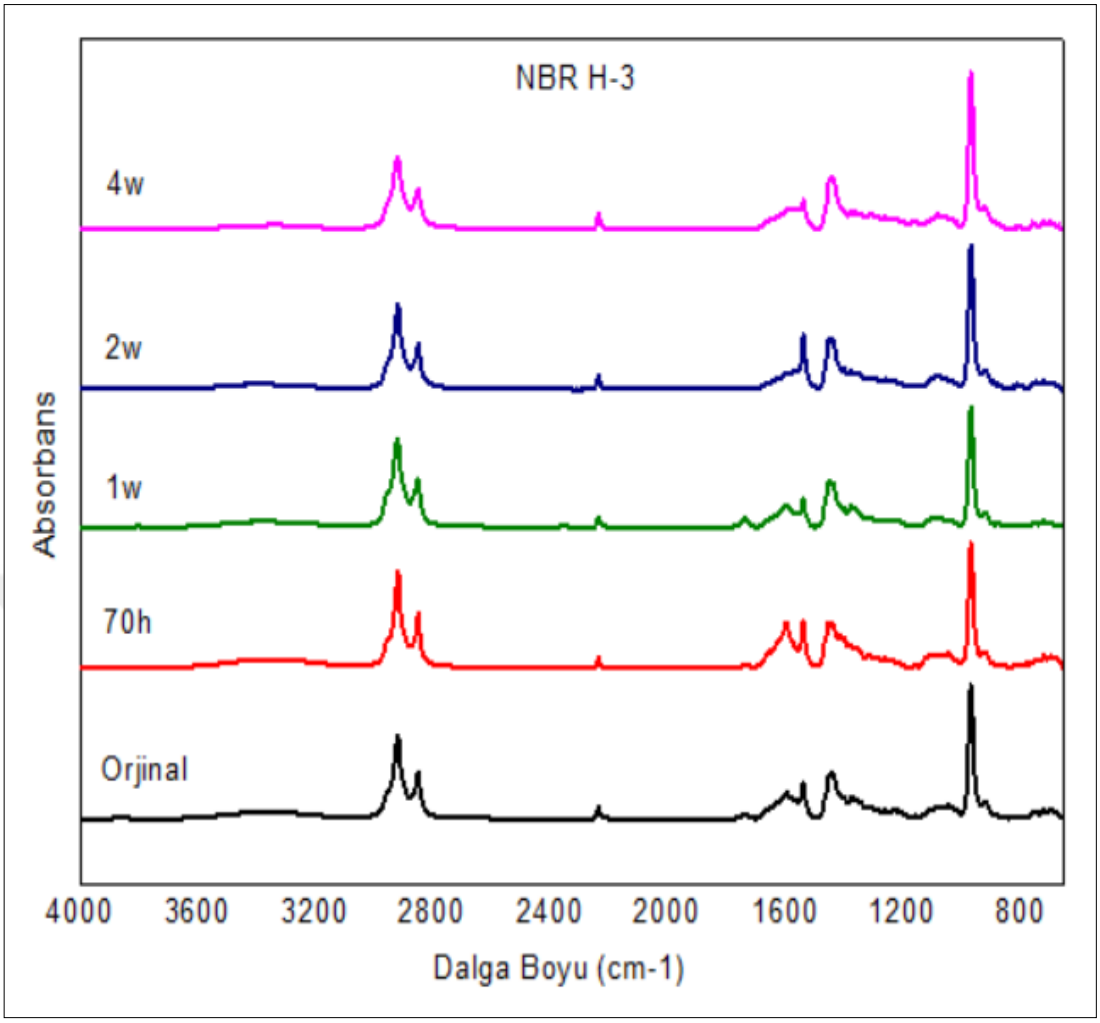
Şekil 4.15. NBR-Ref vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 4.16. NBR H-1 vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

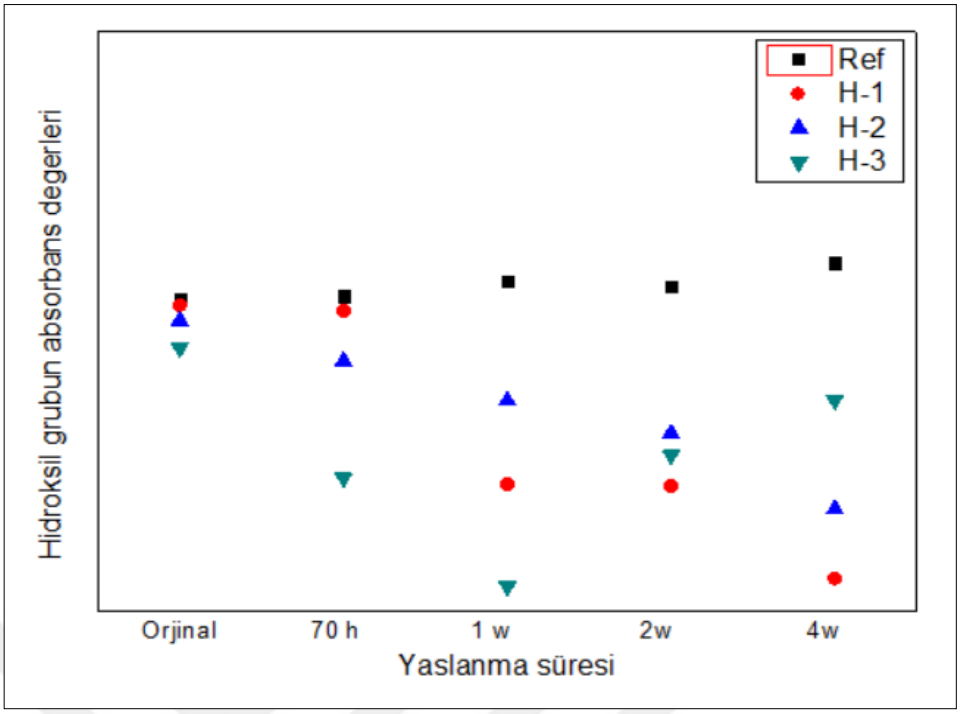


Şekil 4.17. NBR H-2 vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

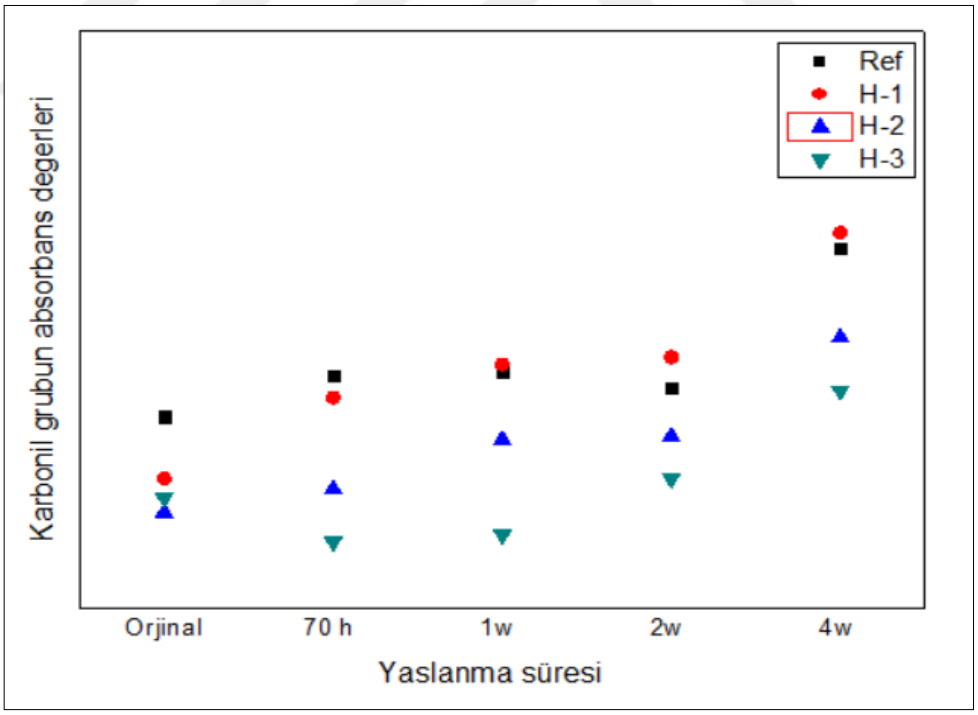


Şekil 4.18. NBR H-3 vulkanizatlarının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Yaşlanmayla birlikte hidroksil (O–H) gurubunun absorbans şiddetindeki değişim Şekil 4.19'de, karbonil (C=O) grubunun absorbans şiddetindeki değişim ise Şekil 4.20'de verilmiştir. C=O pikleri değerlendirildiğinde, H-1 hamuru ile referans hamur için zamanla değişimin oldukça benzer olduğu, artan kına oranlarında ise C=O grubundaki artışın yavaşladığı görülmektedir. O–H gruplarının konsantrasyonunda ise referans hamurda hafif fakat sürekli bir artış görülürken, H kodlu hamurlarda artışın olmadığı görülmektedir. Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, kına içeren hamurların yaşlanması sırasında toplamda malzemenin yapısına giren oksijen miktarının daha az olduğu, bir başka deyişle, kınanın, NBR esaslı malzemeyi, en az geleneksel antioksidanlar kadar iyi koruduğu söylenebilir.



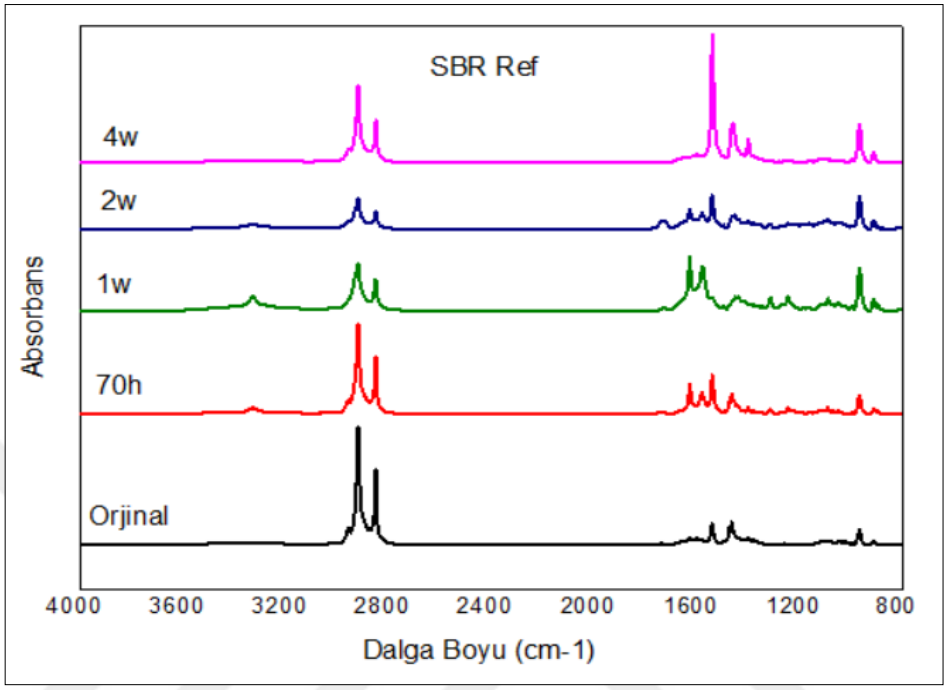
Şekil 4.19. NBR hamurlarında farklı yaşlanma sürelerinde sonunda O–H gruplarının absorbans değeleri



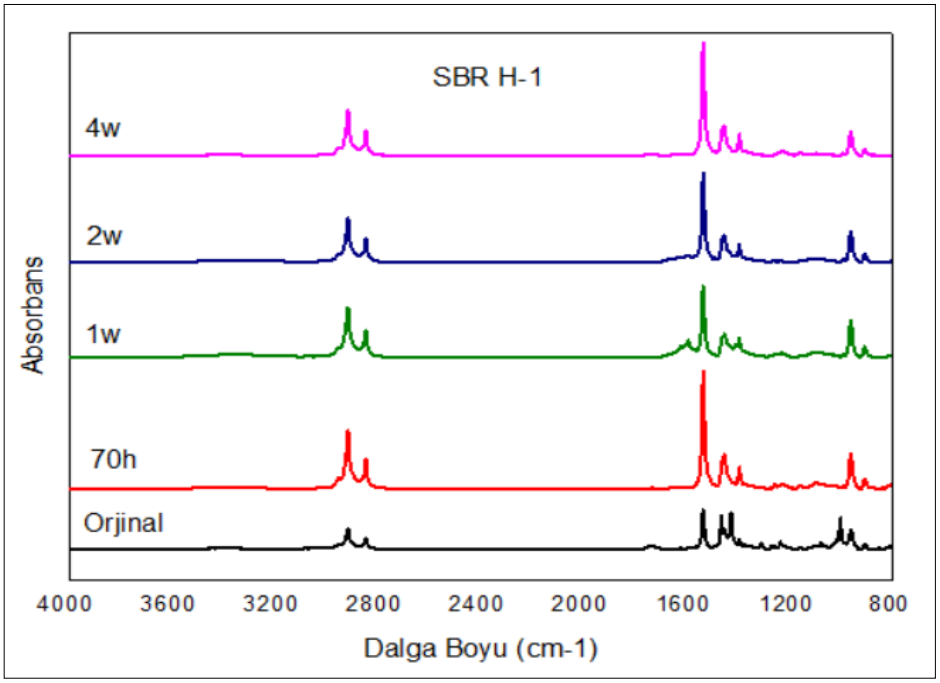
Şekil 4.20. NBR hamurlarında farklı yaşlanma sürelerinde sonunda C=O gruplarının absorbans değeleri

NBR esaslı vulkanizatlar için yapılan değerlendirmeler ayn şekilde SBR esaslı vulkanizatlar için de yapılmıştır.

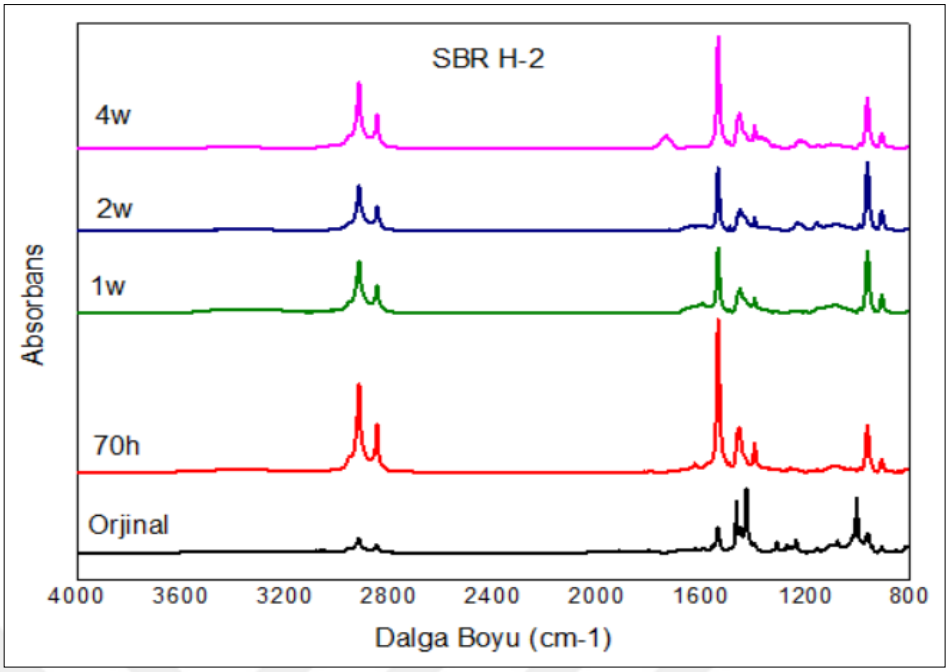
Şekil 4.21'da referans SBR hamurunun, Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de sırasıyla SBR H-1, SBR H-2 ve SBR H-3 hamurlarının orijinal ve farklı süreler boyunca yaşlanma sonrası FTIR spektrumları verilmiştir.



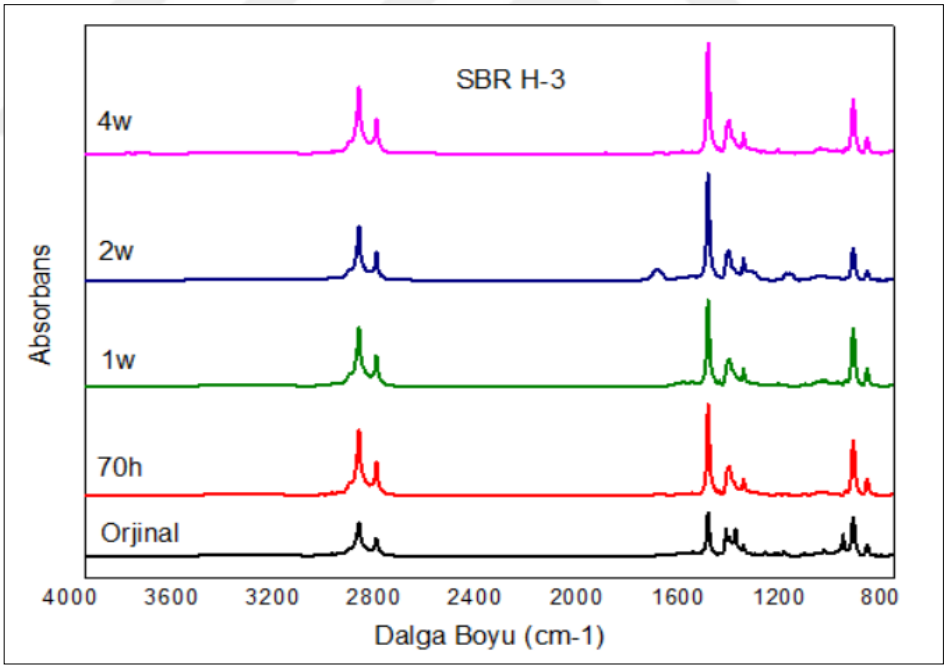
Şekil 4.21. SBR-Ref vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları



Şekil 4.22. SBR H-1 vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

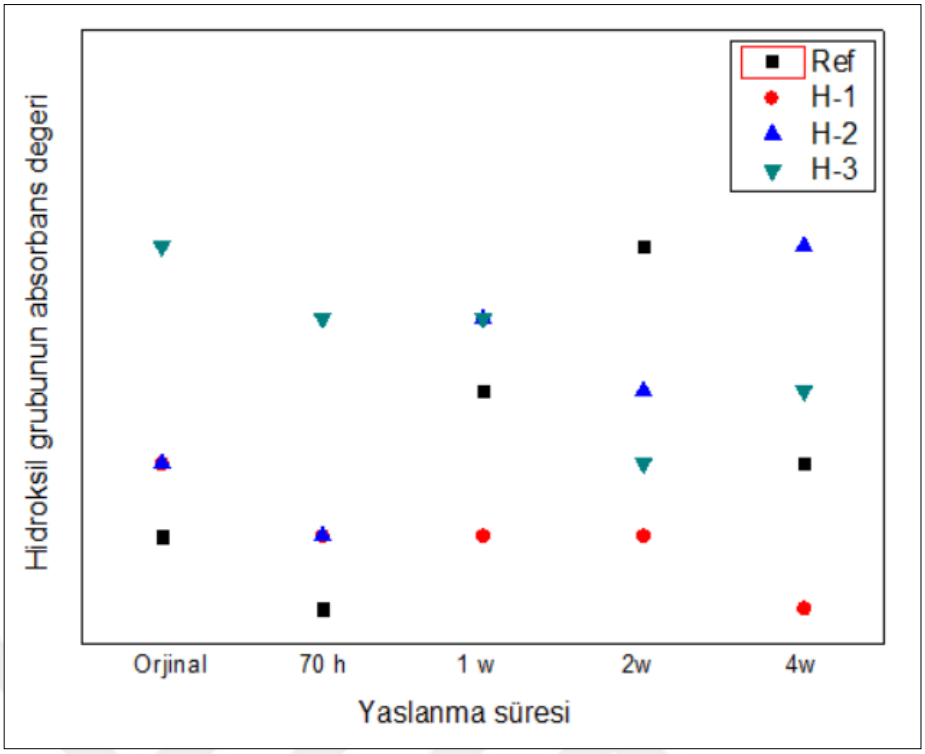


Şekil 4.23. SBR H-2 vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

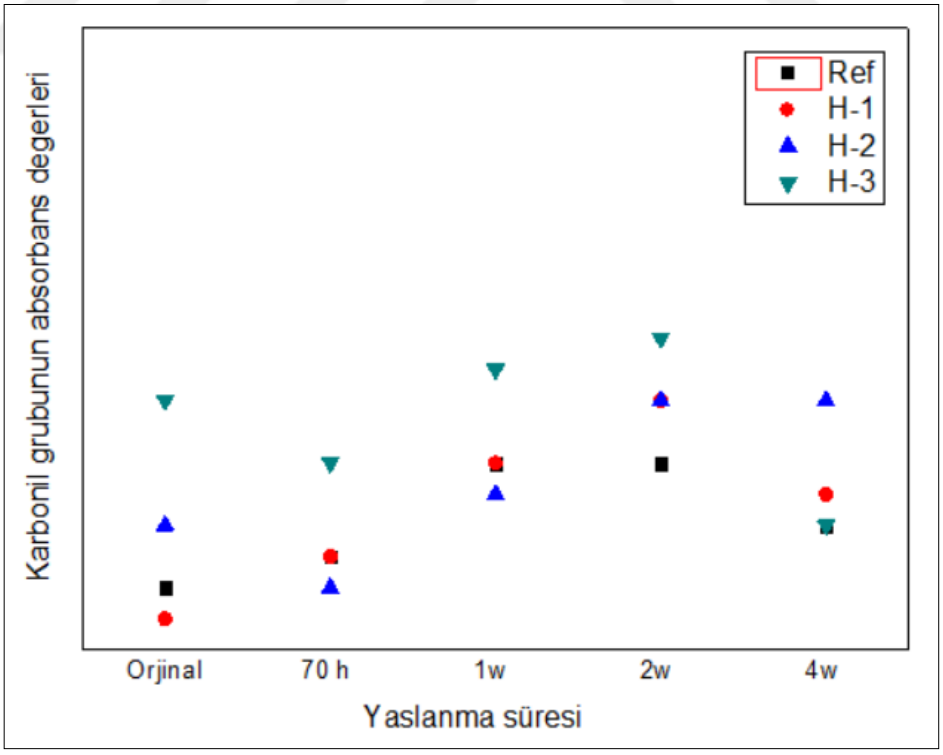


Şekil 4.24. SBR H-3 vulkanizatının yaşlanma öncesi ve sonrası FTIR spektrumları

Yaşlanmayla birlikte, 3350 cm^{-1}'deki hidroksil (O–H) gurubunun absorbans şiddetindeki değişim Şekil 4.25'de, 1740 cm^{-1}'deki karbonil (C=O) grubunun absorbans şiddetindeki değişim ise Şekil 4.26'de verilmiştir.



Şekil 4.25. SBR'ların farklı yaşlanma sürelerinde O–H gruplarının absorbans değerleri



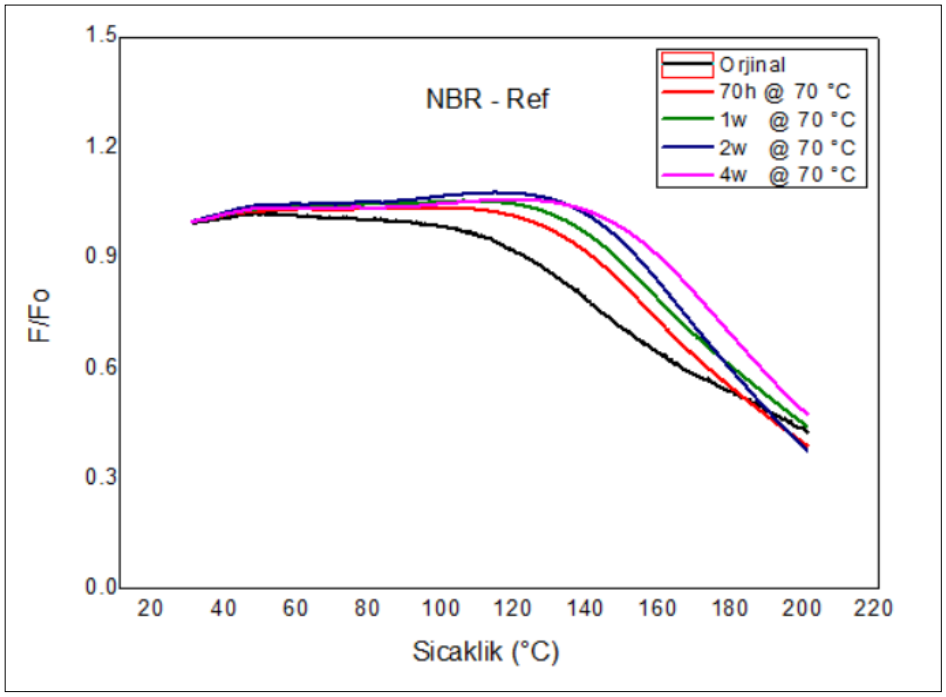
Şekil 4.26. SBR'ların farklı yaşlanma sürelerinde C=O gruplarının absorbans değerleri

C=O pikleri değerlendirildiğinde, H-3 hamuru dışındaki hamurlarda benzer bir eğilim elde edildiği görülmektedir. O–H grupları için de benzer bir değerlendirme yapmak mümkündür.

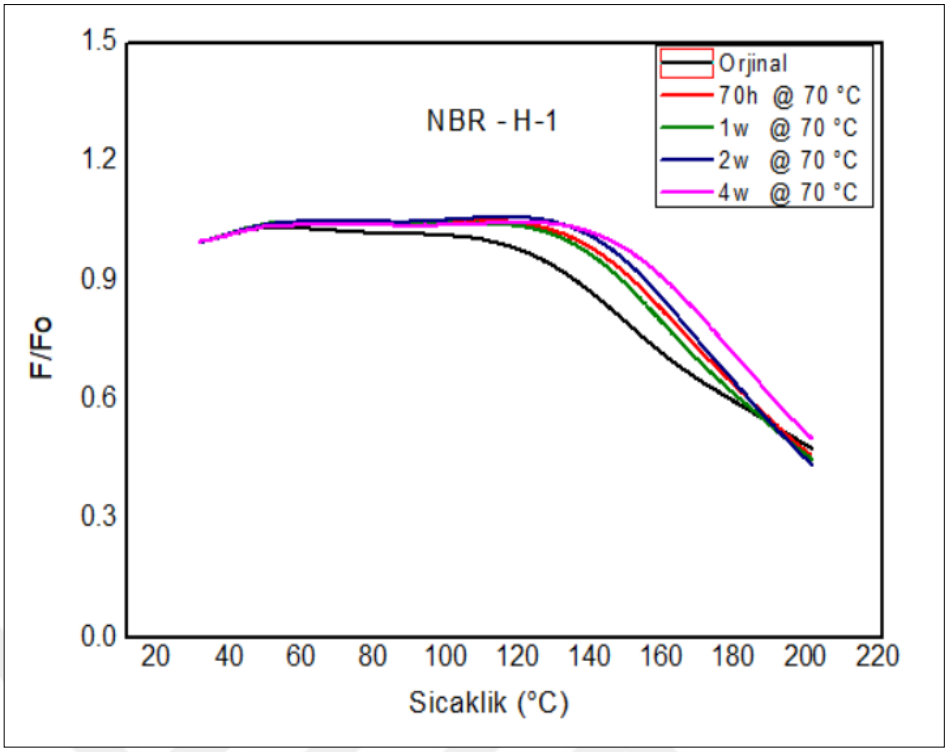
Genel olarak değerlendirildiğinde, kınanın, SBR esaslı malzemelerde de antioksidan olarak kullanımının mümkün olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, SBR örneklerinin FTIR testlerinde deneysel değişkenlikler kaynaklı olabilecek saçılmalar da gözlendiğinden, NBR malzemelerde olduğu kadar kesin yargılara ulaşmak mümkün olamamıştır.

4.7. Vulkanizatların Sıcaklık Taramalı Gerilim-Gevşeme (TSSR) Davranışları

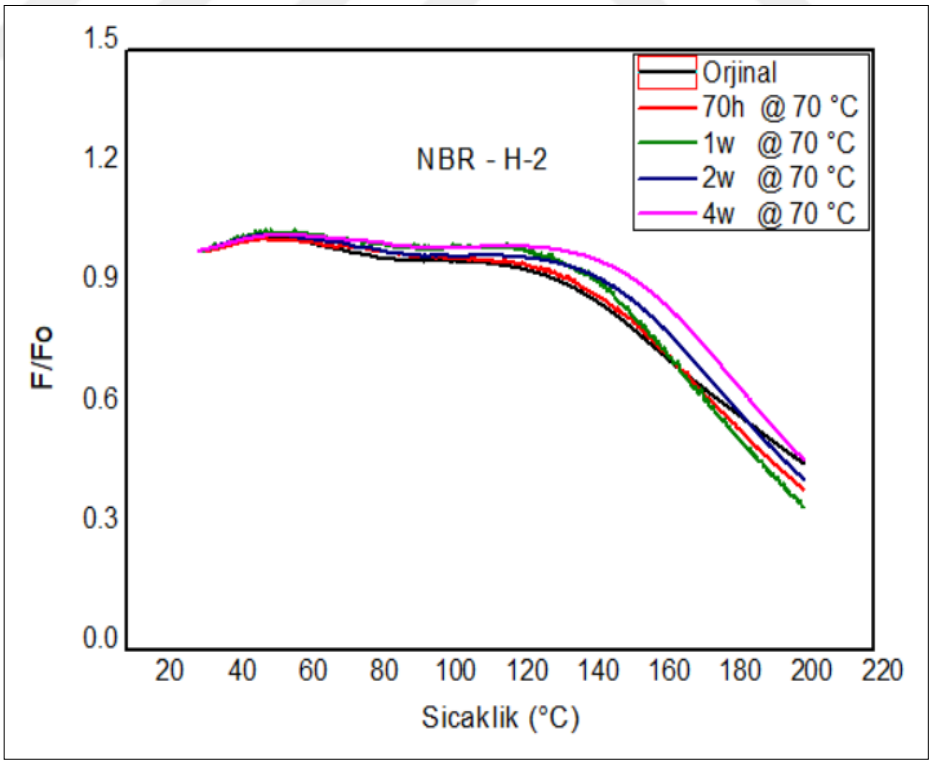
Bu bölümde, tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve farklı süreler boyunca yaşlanma sonrası izotermal olmayan TSSR davranışları değerlendirilmiştir. NBR hamurları için TSSR eğrileri Şekil 4.27–4.30 arasında verilmiştir. Vulkanizatların ısıl performanslarının kıyaslanmasında karakteristik sıcaklık olarak %50 modül kaybının gerçekleştiği sıcaklık olan T50 değeri esas alınarak karşılaştırma yapılmıştır. NBR esaslı vulkanizatlar için T50 değerleri Tablolarda (Tablo 4.3 ile 4.7) verilmiştir.



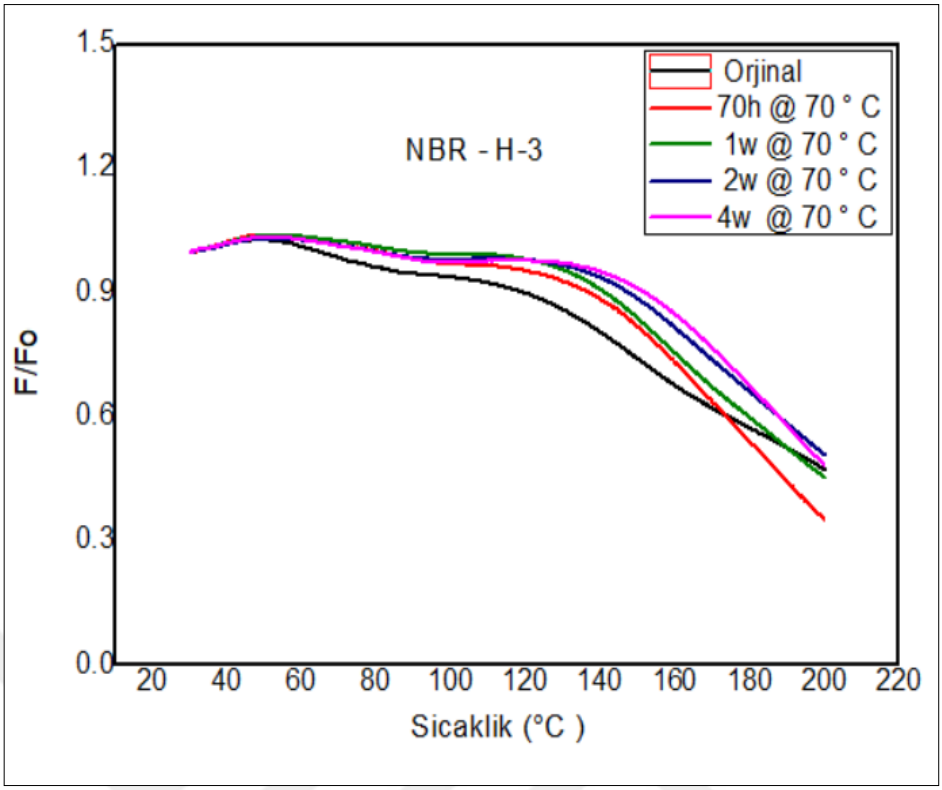
Şekil 4.27. NBR-Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.28. NBR H-1 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.29. NBR H-2 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.30. NBR H-3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri

Tablo 4.3. NBR vulkanizatlarının orijinal (yaşlanma öncesi) T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	**T50**
NBR–Ref	186,3
NBR–H-1	196,2
NBR–H-2	195,1
NBR–H-3	195,0

Tablo 4.3'ten, orijinal NBR vulkanizatlarında referans ve farklı oranlarda kına içeren H hamurları karşılaştırıldığında, H hamurlarının ısıl performans açısından referans hamurdan daha başarılı olduğu görülmektedir.

Tablo 4.4. 70°C'de 70 h yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	**T50 (°C)**
NBR–Ref	184,9
NBR–H-1	194,9
NBR–H-2	188,0
NBR–H-3	184,5

Tablo 4.5. 70°C'de 1 hafta yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (°C)
NBR–Ref	192,1
NBR–H-1	193,4
NBR–H-2	185,0
NBR–H-3	193,7

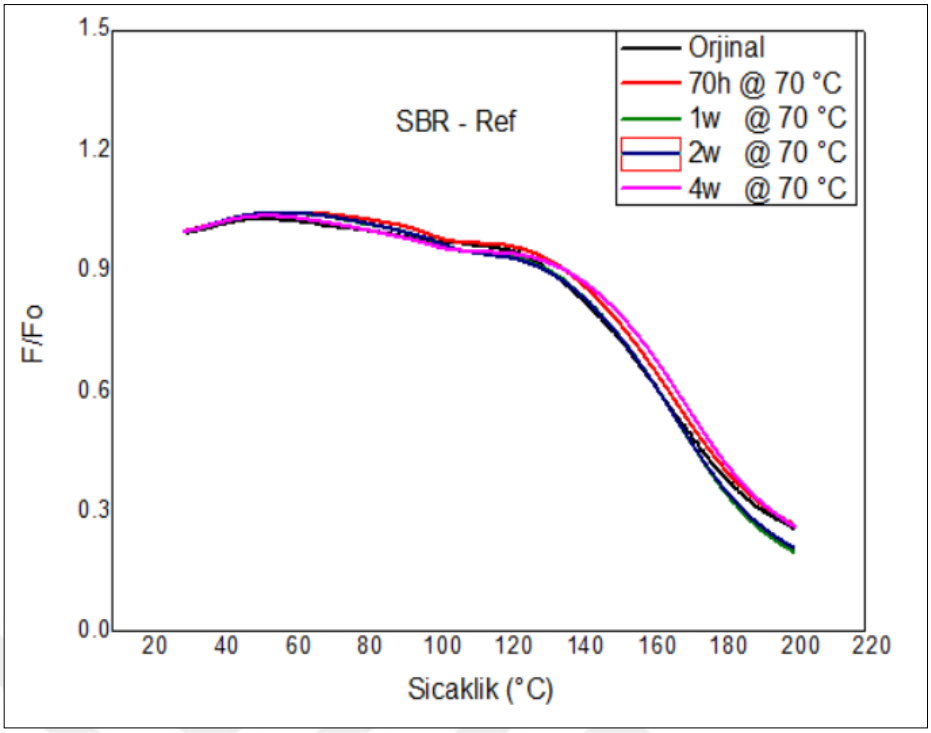
Tablo 4.6 . 70°C'de 2 hafta yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (°C)
NBR–Ref	187,8
NBR–H-1	193,3
NBR–H-2	192,0
NBR–H-3	196,4

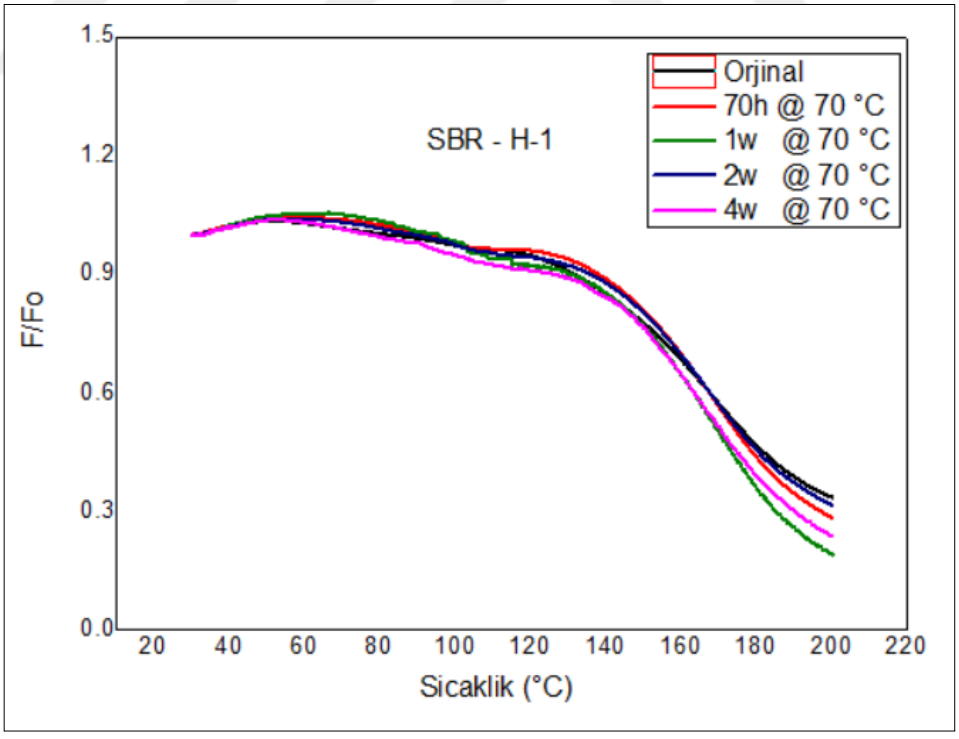
Tablo 4.7. 70°C'de 4 hafta yaşlandırılmış NBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (°C)
NBR–Ref	197,3
NBR–H-1	193,1
NBR–H-2	197,6
NBR–H-3	198,4

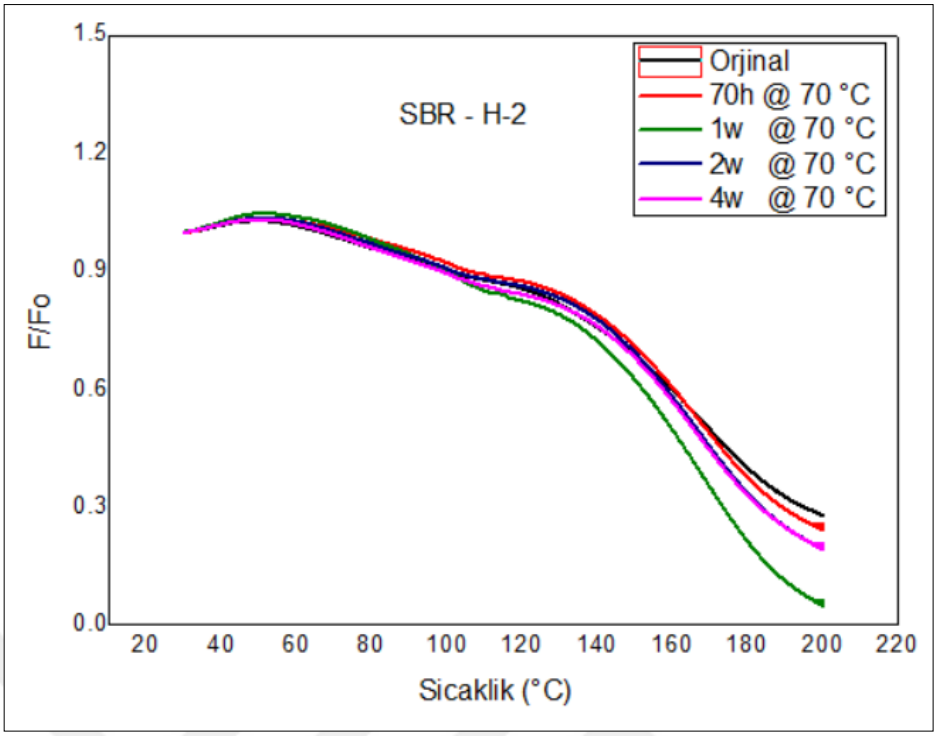
Yaşlanmış NBR esaslı örneklerin T50 sıcaklıkları karşılaştırıldığında, kına içeren hamurların, 4 haftadan az yaşlandırmalarda, tüm yaşlandırma süreleri için referans hamurdan daha yüksek sıcaklıklarda yarı modül kaybına uğradığı görülmektedir. T50 sıcaklıklarının aralarındaki fark önemli derecede olmamakla birlikte, NBR hamurlarında, diğer tüm analiz tekniklerinde olduğu gibi, kınanın 3 ve 6 phr kullanımı durumunda 3 phr toplam geleneksel koruyucuya en az eşit seviyede koruyucu özellik sergilediği söylenebilir. SBR hamurları için TSSR eğrileri Şekil 4.31–4.34 arasında verilmiştir. Bu vulkanizatlar için T50 değerleri ise Tablolarda (Tablo 4.8 ile 4.12) verilmiştir.



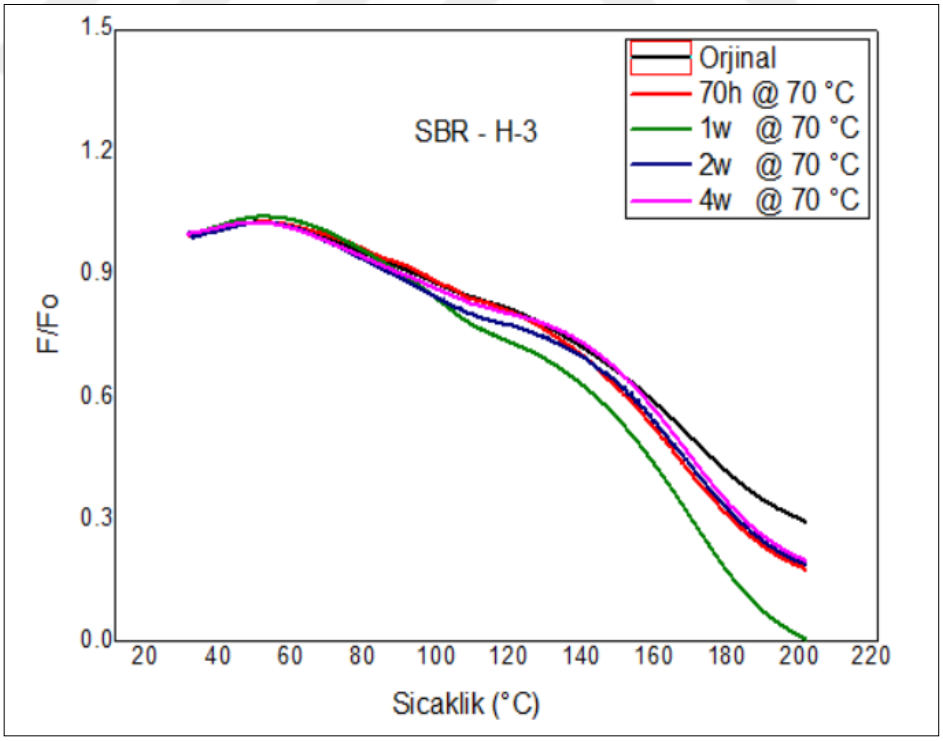
Şekil 4.31. SBR-Ref kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.32. SBR H-1 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.33. SBR H-2 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri



Şekil 4.34. SBR H-3 kodlu vulkanizatların izotermal olmayan durulma eğrileri

Tablo 4.8. SBR vulkanizatlarının orijinal (yaşlanma öncesi) T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (°C)
SBR–Ref	170,4
SBR–H-1	176,7
SBR–H-2	169,6
SBR–H-3	168,4

Tablo 4.8'dan, orijinal SBR vulkanizatlarında referans ve farklı oranlarda kına içeren H hamurları karşılaştırıldığında, H-1 hamurunun ısıl performans açısından referans hamurdan daha başarılı olduğu görülmektedir. Artan kına oranlarında ise bu olumlu etki gözlenememiştir. Bu bulgu, aynı hamurlar için tüm reolojik ve mekanik test sonuçları ile örtüşmektedir.

Tablo 4.9. 70°C'de 70h yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (°C)
SBR–Ref	172,8
SBR–H-1	174,8
SBR–H-2	168,8
SBR–H-3	160,4

Tablo 4.9'da kısa dönem yaşlanma sonrası referans hamur ile H-1 ve H-2 kodlu kınalı hamurlara bakıldığında yaşlanmaya rağmen T50 değerleri birbirlerine yakın sonuçlar göstermiştir, sadece H-1 kodlu karışımda çaprazbağ yoğunluğunda bir artış görülmüştür, bu artışında kınanın vulkanizasyon sırasında hızlandırıcı mekanizmasına yapmış olduğu etkiden dolayı çaprazbağ yoğunluğunda bir artış gerçekleşmiştir. Yinede sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda kınanın kısa dönem yaşlanmalarında referans hamurlu karışımlara iyi bir alternatif olduğu görülmüştür.

Tablo 4.10. 70°C'de 1 hafta yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (°C)
SBR–Ref	169,5
SBR–H-1	173,9
SBR–H-2	159,9
SBR–H-3	152,8

Tablo 4.11. 70℃'de 2 hafta yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (℃)
SBR–Ref	169,5
SBR–H-1	175,8
SBR–H-2	166,3
SBR–H-3	161,9

Tablo 4.12. 70℃'de 4 hafta yaşlandırılmış SBR vulkanizatlarının T50 sıcaklıkları

Örnek kodu	T50 (℃)
SBR–Ref	174,8
SBR–H-1	170,3
SBR–H-2	165,5
SBR–H-3	164,6

Yaşlanmış SBR esaslı örneklerin T50 sıcaklıkları karşılaştırıldığında, orijinal vulkanizatlarda olduğu gibi, referans hamurun içerdiği toplam koruyucu miktarına eşit miktarda kına kullanılan H-1 hamurunda referans hamura oldukça yakın T50 sıcaklıkları elde edilmiştir. Artan kına oranlarında ise aynı performansın izlenemediği görülmektedir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, alternatif bir doğal antioksidan olan kınanın, NBR ve SBR esaslı kauçuk hamurlarında, bu alanda en yaygın antioksidan ve antiozonatlardan oluşan bir koruyucu sistem yerine kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Artan oranlarda kına ile korunan hamurların reolojik özellikleri, fiziksel ve mekanik özellikleri ölçülmüş, yaşlanma süreci yapısal analiz ve sıcaklık taramalı gerilme-durulma davranışlarının takibi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Kınanın, her iki kauçuk tipi için de referans hamurların reolojik özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmadığı görülmüş ve bu durum önemli bir avantaj olarak değerlendirilmiştir.

Hamur bileşiminde göreceli olarak yüksek miktarda kullanılan kınanın, inert bir dolgu vazifesi görerek vulkanizatların yaşlanma öncesi aşınma kaybı ve kalıcı deformasyonunu kısmen arttırdığı görülmüştür. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta kalıcı deformasyon özellikleri, kınanın ısıl ve oksidatif yaşlanmaya karşı koruyucu etkisinin NBR ve SBR'de farklı olduğunu, NBR için daha başarılı bir antioksidan olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Kına kullanımının, vulkanizatların yaşlanma öncesi sertliğinde değişime neden olmadığı, vulkanizatları yaşlanma ile sertlik artışına neden olan bozunma etkilerine karşı, geleneksel koruyucularla aynı seviyede koruyabildiği görülmüştür. NBR esaslı vulkanizatlar mekanik özellikler açısından genel olarak değerlendirildiğinde, koruyucu olarak 3 ve 6 phr kına kullanımında, geleneksel koruyucuların kullanıldığı referans hamura oldukça benzer yaşlanma özellikleri elde edildiği görülmüştür. SBR vulkanizatlarında ise koruyucu sistem bileşenlerinin birebir oranda kına ile yer değiştirilmesi durumunda benzer koruyucu performansının elde edilebildiği, artan oranlarda kına ile çalışmanın orijinal mekanik özellikleri belirgin olarak düşürmesi nedeniyle tercih edilemeyeceği sonucuna varılmıştır.

Artan yaşlanma süreleri sonrasında vulkanizatlar için 1740 cm^{-1}'de gözlenen C=O ve 3350 cm^{-1}'de gözlenen OH grupları için absorbans şiddetleri izlenmiştir. Kına ile

korunan NBR hamurların yaşlanması sırasında toplamda malzemenin yapısına giren oksijen miktarının daha az olduğu, bir başka deyişle, kınanın, NBR esaslı malzemeyi, en az geleneksel antioksidanlar kadar iyi koruduğu sonucuna varılmıştır. SBR örneklerinde ise, FTIR testlerinde deneysel değişkenlikler kaynaklı olabilecek saçılmalar ayırt edilemediğinden, NBR malzemelerde olduğu kadar kesin yargılara ulaşmak mümkün olamamıştır. Kınanın NBR ve SBR hamurları için en başarılı çalıştığı oranlar için vulkanizatların sıcaklık taramalı gerilme-durulma davranışları da kınanın bu oranlar için malzemenin yaşlanma sonrası performansını, en az geleneksel koruyucular kadar koruyabildiği sonucunu doğrulamıştır.

KAYNAKLAR

[1] Erkek S., Karbon Siyahı/Yağ ve Karbon Siyahı/Dolgu Maddesi Oranının Farklı Vulkanizasyon Sistemlerinde EPDM, NBR ve SBR Elastomerlerinin Fiziko-Mekaniksel Özellikleri Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Adana, 2007, 178503.

[2] http://web.hitit.edu.tr/dosyalar/materyaller/eminerdin@hititedutr300420180Z7L9U0W.pdf, (Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2018).

[3] D.C. Blackley, *Polymer Latices: Science and Technology*, 2nd ed., Chapman & Hall, London, 4-64, 2012.

[4] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler: Sınıflandırma, Derleme Makalesi, *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,* 2013, **4**(1), 25-34.

[5] Kamarah S. R., Effect of Natural Filler on the Characterization of Natural Rubber, Bachelor Thesis, University Malaysia Pahang, Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Malaysia, 2010.

[6] Simpson R.B., *Rubber Basics*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 2002.

[7] https://www.google.com/search?q=Hevea+brasiliensis&rlz=1C1GKLA_enTR767TR769&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=0ahUKEwigsYHBwuniAhUkPewKHVJzBSMQ_AUIECgB&biw=1396&bih=686#imgrc=BcktLxScvQ6AdM:, (Ziyaret tarihi: 5 Eylül 2018).

[8] Babapour A., Doğal Kauçuk/Bütadien Kauçuk Esaslı Silecek Lastiği Malzemelerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Ankara, 2013, 346083.

[9] Niyogi U. K., *Polymer Sciens, Polymer Additives and Compounding – Additives for Rubber*, 1st ed., Division of Material Science Shri Ram Institute for Industrial Research, Delhi, 2007.

[10] Brentin R., Sarnacke P., *Rubber Compounds -A Market Opportunity Study*, 1st ed., Omni Tech International Ltd., Midland, 28-38, 2011.

[11] Kim J. H., Cho U. R., Synthesis and Characterization of Acrylic Rubber, *The 18th International Conference on Composite Materials*, Jeju, Korea, 21-26 August 2011.

[12] Buchheim W., Baranwal K. C., May R., Samples R., Wilborn M., Lituri R., Deforte J., DeMello J., *Design Guide for Bonding Rubbers and Thermoplastic Elastomers Volume 3*., 1.st ed., Henkel Corporation, Rocky Hill U.S.A., 2011.

[13] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler II: Sentetik Kauçuk, *Karadeniz Teknik University Journal of Science and Engineering*, 2006, **9** (1), 44-55.

[14] Groover M. P., *Fundamentals of Modern Manufacturing Materials Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley & Sons Inc., Hoboken, USA, 2010.

[15] Dean J. A., Polymers, Rubbers, Fats, Oils, and Waxes, Editor: Esposito R., *Lange's Handbook of Chemistry*, 5th ed., McGraw-Hill Inc., San Francisco, USA, 10.1-10.73, 1999.

[16] Wang S., Ver Strate G. W., Lohse D. J., Wang S., Galiatsatos V., Zhang R., Acrylonitrile Butadiene Elastomers, Polychloroprene, Ethylene-Propylene-Diene Monomer Elastomers, Poly (Isobutylene) Butyl Rubber Halobutyl Rubber, Styrene-Butadiene Elastomers, Editor: Mark J. E., *Polymer Data Handbook*, 3rd ed., Oxford University Press, Cincinnati, USA, 1; 103; 375; 600; 983-984, 1999.

[17] Sisanth K. S., Thomas M. G., Abraham J., Thomas S., General Introduction to Rubber Compounding, Editors: Thomas S., Maria., *Progress in Rubber Nanocompoties*, 1st ed., Elsevier Academic Press, London, United Kingdom 4-38, 2017.

[18] UZAN G., Styrene-Butadiene Rubber/Halloysite Nanotubes Nanocomposites Modified by Itaconic Acid, M.Sc. Thesis, İstanbul Technical University, Polymer Science and Technology, İstanbul, 2013, 352422.

[19] Dick J., *Rubber Technology Compunding and Testing for Performance*, 2nd Edition, Hanser Publishers, Munich, 2001.

[20] White J., De K., Naskar K., *Rubber Technologist's Handbook Volume 2,* 1. Edition, Smithers Rapra Technology, Shawbury, 2009.

[21] Hanhi KM., Tirilä H., M., Elastomeric Materials, Tampere University of Technology, *The Laboratory of plastics and Elastomer Technology*, 2007.

[22] Bayram, A., T., Dinamik Uygulamalarda EPDM'in NR Terine Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 455543.

[23] http://www.polymer.hacettepe.edu.tr/webim/msen/undergraduate/NNT602/Kaucuk_ve_nanoteknoloji.pdf, (Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2018).

[24] Suzukı, N., Ito, N., Yatsuyanag, F., Effect of Rubber / Filler İnteractions on Deformation Behaviour of Silica Filled SBR Systems, *Polymer*, 2005, **46**, 193-201.

[25] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, 1st ed., Smithers Rapra Publications, Shawbury, 1999.

[26] R. Chen, J. Yura, Wax Build-Up On The Surfaces of Natural Rubber Bridge Bearings, *Center For Transportation Research Bureau of Engineering Research The University of Texas at Austin*, Research Project Number 0-1304, 1995.

[27] Karşal Ç., Preparation and Physical Characterization Of Clay/EPDM Nanocomposites, Master of Science, İzmir Institute of Technology, Material Science and Engineering, İzmir, 2008, 232973.

[28] Coraan A. T., Vulcanization, Editors: Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R., *The Science and Technology of Rubber, 3rd ed.*, Elsevier Academic Press, London, United Kingdom 321-366, 2005.

[29] Chouch S., Chang D., Kinetics of SulfurVulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **61**, 449-454.

[30] Semsarzadeh M. A., Bakhshandeh G. R., Ghasemzadeh-Barvarz M., Effect of Carbon Black on Rate Constantand Activation Energy of Vulcanization in EPDM/BR and EPDM/NR Blends, *Iranian Polymer Journal*, 2005, **14**(6), 573-578.

[31] Yeşil, B. N., Karbon Elyaf Takviyeli NR ve NR/ENR Esaslı Kauçuk Hamurlarının Özellikleri ve Vulkanizasyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2016, 436191.

[32] Khang T. H., Ariff Z. M., Vulcanization Kinetics Study of Natural Rubber Compounds Having Different Formulation Variables, *Journal of Therm Analysis and Calorimetry*, DOI: 10.1007/s10973-011-1937-3.

[33] Rohana Yahya Y. S., Azura A. R., Ahmad Z., Effect of Curing Systems on Thermal Degradation Behaviour of Natural Rubber (SMR CV 60), *Journal of Physical Science*, 2011, **22** (2), 1-14.

[34] Huntink N. M., *Durability of Rubber Products Development of New Antidegradants for Long-Term Protection*, 1st ed., Twente University Press, The Netherlands, 2003.

[35] Franta I., *Elastomer and Rubber Compunding Materials*, 1. Edition, Elsevier Science Publishing Company, Newyork, 1989.

[36] Lavhate M.S., Mishra S.H**.**, Nutritional and Therapeutic Potential of Ailanthus Excelsa, Pharmacog Review, 2007, **1**(1), 105-113.

[37] Kortsch A., Christine B., *Dress Culture In Late Victorian Womens' Fiction*, 1. Edition, Ashgate Publishing Limited, 81, 2009.

[38] Bechtold T., Mussak R., *Handbook of Natural Colorants*, 1. Edition, John Wiley & Sons, 155, 2009.

[39] Tekin, V., Kına Yaprağından Ekstrakte Edilen Lawsone Bileşiğinin Radyo işaretlenerek, *In Vıvo* ve *In Vıtro* Yöntemlerle Biyoetkinliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İzmir, 2013, 371368.

[40] Muhammad H.S., Muhammad S., The use of Lawsonia Inermis linn. (Henna) in The Management of Burn Wound İnfections, *African Journal of Biotechnology*. 2005, **4**(9), 934-937.

[41] ISO 2393:2014 Rubber Test Mixes-Preparation, Mixing and Vulcanization-Equipment and Procedures, *International Standard Organization*, 4th ed., Switzerland, 2014.

[42] https://www.mib.org.tr/uploads/UserFile/Pdf/bb2_8w3ZbNqzRDhIpVZB49HwPGrrFTeLaJm4.pdf, (Ziyaret tarihi: 5 Kasım 2018).

[43] ISO 6502, Rubber – Guide to The Use of Curemeters, *The International Organization for Standardization*, 3th ed., Switzerland, 1999.

[44] ASTM D 5289–95, Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization using Rotorless Cure Meters, *ASTM International*, Newyork, 2001.

[45] Mark J.E., Erman B., *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, 2nd ed, Cambridge University Press, 2007.

[46] http://www.rubber-testing.com/products/moving-die-rheometer, (Ziyaret tarihi: 11 Ekim 2018).

[47] Brown R., *Handbook of Polymer Testing: Physical Methods*, 1st ed., Marcel Dekker, Shawbury, 1999.

[48] Bower D. I., *An Introduction to Polymer Physics*, 1.st ed., Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

[49] Cheremisinoff N. P., *Polymer Characterization-Laboratory Techniques and Analysis*, 1st ed., Noyes Publications, New Jersey, 1996.

[50] Stuart B., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, 1st ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 2004.

[51] Coates J., *Interpretation of Infrared Spectra, APratical Approach*, 1st ed, John Wiley & Sons, Newtown, 2000.

[52] Taşdemir M., Plastik Malzemelerin Test Teknikleri, 1. Baskı, Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2018.

[53] Kemaloğlu Ş., Termal ara yüzey malzemesi olarak kullanılabilecek polimer/bor nitrür mikro ve nano kompozitlerinin üretim teknolojilerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 259402.

[54] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1. baskı, Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.

[55] Brostow W., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 1.st ed., John Wiley and Sons Inc., Chichester, 2005.

[56] Chatterjee T., Vennemann N., Naskar, K., Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements: A Unique Perspective for Evaluation of the Thermomechanical Behavior of Shape Memory Polymer Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, DOI:10.1002/app.45680.

[57] https://www.intechopen.com/download/pdf/34074, (Ziyaret tarihi: 22 Şubat 2018).

[58] Fang B., Kang H., Wang R., Zhao Wang, Wang W., Zhang L., Aging Behavior and Mechanism of Bio-Based Engineering Polyester Elastomer Nanocomposites, *Journal of Applied Polymer*, DOI:10.1002/app.40862.

[59] Zheng W., Zhao X., Li Q., Chan T. W., Zhang L., Wu S., Compressive Stress Relaxation Modeling of Butadiene Rubber Under Thermo-Oxidative Aging, *Journal of Applied Polymer*, DOI:10.1002/app.44630.

[60] Zhao J., Yang R., Iervolino R., Barbera S., Investigation of Crosslinking in the Thermooxidative Aging of Nitrile–Butadiene Rubber, *Journal of Applied Polymer*, DOI:10.1002/app.41319.

[61] Amraee I. A., The Effect of Heat History on Thermal Degradation of Elastomers Containing Butadiene Units, *Journal of Applied Polymer*, DOI 10.1002/app.30406.

[62] Xiang K., Wang X, Huang G., Zheng J., Huang J., Li G., Thermal Ageing Behavior of Styreneebutadiene Random Copolymer: A study on the Ageing Mechanism and Relaxation Properties, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 1704-1715.

[63] Cerná A., Cibulková Z., Simon P, Uhlár J., Lehocký P., DSC Study of Selected Antioxidants and Their Binary Mixtures in Styrene-Butadiene Rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 2012, **97**, 1724-1729.

[64] Ning N., Ma Q., Zhang Y., Zhang L. Wu H., Tian M., Enhanced Thermo-Oxidative Aging Resistance of EPDM at High Temperature by using Synergistic Antioxidants, *Polymer Degradation and Stability*, 2014, **102**, 1-8.

[65] Li H., Zhong Y., Wu W., Zhang L., Lai X., Zeng X., Phenolic Antioxidants Based on Calixarene: Synthesis, Structural Characterization, and Antioxidative Properties in Natural Rubber, *Journal of Applied Polymer*, DOI:10.1002/app. 45144.

[66] Zhong B., Lin J., Liu M., Jia Z., Luo Y., Jia D., Liu F., Preparation of Halloysite Nanotubes Loaded Antioxidant and its Antioxidative Behaviour in Natural Rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 2017, **141**, 19-25.

[67] 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.

[68] Pehlivan-Davis S., Clarke J., Armour S., Comparison of Accelerated Aging of Silicone Rubber Gasket Material with Aging in a Fuel Cell Environment, *Journal of Applied Polymer*, DOI:10.1002/app.38837.

[69] Li G. Y., Koenig J.L., FTIR İmaging of Oxidation of Polyisoprene 2. The Role of N-phenyl-N'-dimethyl-butyl-p-phenylenediamine Antioxidant, *Polymer Degradation and Stability*, DOI:10.5254/RCT.13.87969.

[70] Zhao J., Ruı Yang, Iervolıno R., Barbera S., Changes of Chemıcal Structure And Mechanıcal Property Levels Durıng Thermo-Oxidatıve Agıng of NBR, *Rubber Chemıstry And Technology,* 2013, **86**(4), 591–603.

[71] Schmidt V., Domenech S.C., Soldi M.S., Pinheiro E.A., Soldi V., Thermal Stability of Polyaniline/Ethylene Propylene Diene Rubber Blends Prepared by Solvent Casting, *Polymer Degradation and Stability*, DOI:10.1016/j-polymdegradstab.2003.08.011

[72] Ahn B. J., Gaikwad K. K., Lee Y. S., Characterization and Properties of LDPE film with Gallic-Acid-based Oxygen Scavenging System useful as a Functional Packaging Material, *Journal of Applied Polymer*, , DOI:10.1002/app.44138.

[73] Pourriahi M., Esfahani M. N., Motalebi A., Effect of Henna and Rosemary Extracts on the Corrosion of 304L Stainless Steel in 3.5% NaCl Solution, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2014, **50**(6), 525-533.

[74] H. Al-Sehaibani, Evaluation of Extracts of Henna Leaves as Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors for Metals, *Materials Science and Engineering Technology*, 2000, **31**(12), 1060-1063.

[75] Moslemizadeh A., Shadizadeh S. R., Moomenie M., Experimental investigation of the Effect of Henna Extract on the Swelling of Sodium Bentonite in Aqueous Solution, *Applied Clay Science,* 2015, **105–106**, 78–88.

[76] Hamdy A., Nour S., Gendy E., Thermodynamic, Adsorption and Electrochemical Studies for Corrosion İnhibition of Carbon Steel by Henna Extract in Acid Medium, *Egyptian Journal of Petroleum,* 2013, **22**, 17–25.

KİŞİŞEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Kantarcı O**., Karaağaç B., Anti-Aging Performance of Henna in NBR Based Vulcanizates, *RubberCon 2018*, İstanbul, 10-11 May 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Almanya'nın Gummersbach şehrinde doğdu. İlkokul eğitimini Almanya'da tamamladıktan sonra, Türkiye'ye temmeli dönüş yaptı. Okul hayatına İstanbul Şehit Öğretmen Hasan Akan İlköğretim Okulu'nda devam ettikten sonra, 2006 yılında T.E.B Ataşehir lisesinde başladı ve 2011 yılında Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne başladı ve yatay geçiş ile Kocaeli Üniversitesi'ne geçiş yaptı ve lisans eğitimini 2016 yılında bitirdi. 2016 yılında aile şirketi sürücü kursu müdür olarak işe başladı ve hala devam etmektedir. Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine tez aşamasında devam etmektedir. Anadil seviyesinde Almanca ve orta düzeyde İngilizce bilmektedir.