KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLYESTER KORD BEZİ - KAUÇUK YÜZEY İŞLEMİNDE YENİ EPOKSİ GÜÇLENDİRİCİLER

ADEM KARAMAN

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLYESTER KORD BEZİ - KAUÇUK YÜZEY İŞLEMİNDE YENİ EPOKSİ GÜÇLENDİRİCİLER

ADEM KARAMAN



Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç. Dr. Ayşe AYTAÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi İkrime ORKAN UÇAR
Jüri Üyesi, Düzce Üniversitesi

Tezin Savunulduğu Tarih: 27.04.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü bilgi ve deneyimi ile her zaman yanımda olan ve yönlendiren tez danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Merve DANDAN DOĞANCI' ya teşekkür ederim.

Tezime başladığım ilk günden beri yardımını ve desteğini esirgemeyen, yönlendirmeleriyle çalışmama destek olan sevgili hocam Doç. Dr. Erdinç DOĞANCI' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam kapsamında kullanılan yıldız polimerlerin sentezinde yardımcı olan Muhammet AYDIN hocama teşekkür ederim.

Kord ipliği üretiminde bir dünya devi olan Kordsa Teknik Tekstil A.Ş'ye, tez kapsamında planlanan tüm deney ve analizlerin Kordsa AR&GE Laboratuvarı'nda yapılmasına izin veren Kordsa AR&GE yöneticilerine ve çalışmalarımda bana destek olan tüm Kordsa AR&GE çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve beni destekleyen canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Nisan – 2020 Adem KARAMAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET viii
ABSTRACT ix
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİ 2
1.1. Kord Bezi Üretimi 3
1.1.1. Kord bezi nedir? 3
1.1.2. Kord bezi üretiminde kullanılan lifler ve özellikleri 4
1.1.2.1. Polyester lifler ve üretimi 6
1.1.3. Polyester iplik ve kord bezi üretim işlemi 8
1.1.3.1. Eriyikten çekme işlemi 8
1.1.3.2. Büküm işlemi 10
1.1.3.3. Dokuma işlemi 10
1.1.3.4. Kord bezi kaplama (terbiyeleme) işlemi 11
1.2. İki Aşamalı Polyester Kord Bezi Kaplama İşlemi 12
1.2.1. Aktivasyon çözeltisi 12
1.2.1.1. Aktivasyon çözeltisinde kullanılan güçlendiriciler 12
1.2.2. Resorsinol, formaldehit ve lateks çözeltisi (RFL) 15
1.2.2.1. Resorsinol ile formaldehitin reaksiyonu (RF) 15
1.2.2.2. Resorsinol, formaldehit ve lateks karışımının hazırlanması (RFL) 16
1.3. Yıldız Polimerlerin Sentezi 18
1.3.1. Yıldız polimerler 18
1.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) 19
2. LİTERATÜR TARAMASI 21
3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM 23
3.1. Malzemeler 23
3.1.1. Kullanılan kimyasallar 23
3.1.2. Kauçuk hamuru 24
3.1.3. Polyester kord ipliği 24
3.1.4. Kullanılan cihazlar 25
3.1.4.1. Karakterizasyon için kullanılan cihazlar 25
3.1.4.2. Yapışma numunelerini hazırlamak için kullanılan cihazlar 25
3.2. Yöntem 26
3.2.1. Lineer ve yıldız poli(glisidil metakrilat) sentezlenmesi (PGMA) 26
3.2.1.1. Lineer poli(glisidil metakrilat) polimerinin sentezi (LPGMA) 26

3.2.1.2. Üç kollu yıldız polimer başlatıcı (1) ve üç kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin sentezi (3SPGMA) 27
3.2.1.3. Dört kollu yıldız polimer başlatıcı (2) ve dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin sentezi (4SPGMA)..... 29
3.2.2. Epoksi-izosiyanat çözeltilerinin hazırlanması..... 31
3.2.3. Resorsinol, formaldehit ve lateks çözeltisinin hazırlanması (RFL)..... 32
3.2.4. Polyester kord ipliğinin kaplanması işlemi (terbiyeleme)..... 33
3.2.5. Tek kord şerit yapışma, H yapışma ve kopma dayanımı numunelerinin hazırlanması 35
3.2.5.1. Tek kord şerit yapışma..... 35
3.2.5.2. H yapışma 36
3.2.5.3. Kopma dayanımı..... 37
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR 38
4.1. Lineer ve Yıldız Poli(glisidil metakrilat) Polimerlerin Karakterizasyonu..... 38
4.1.1. Lineer poli(glisidil metakrilat) polimerinin karakterizasyonu (LPGMA) 38
4.1.2. Üç kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin karakterizasyonu (3SPGMA) 39
4.1.3. Dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin karakterizasyonu (4SPGMA) 41
4.1.4. Lineer, üç kollu ve dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerlerinin termal karakterizasyonu..... 43
4.2. Kaplanmış Polyester İpliklerin Karakterizasyonu..... 45
4.2.1 Tek kord şerit yapışma testi 45
4.2.2. H yapışma testi 52
4.2.3. Kopma dayanımı testi..... 58
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 62
KAYNAKLAR 66
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.. 69
ÖZGEÇMİŞ.. 70

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. a) Lastik bölümleri ve b) lastik içerisindeki kord bezi 3
Şekil 1.2. Dialkol ile dikarboksilik asit kondenzasyon tepkimesi 6
Şekil 1.3. PET oluşumu..... 6
Şekil 1.4. Eriyikten çekme işlemi 8
Şekil 1.5. Kord ipliği büküm yönleri 10
Şekil 1.6. Kord bezi dokuma yönleri 11
Şekil 1.7. Kord bezi kaplama prosesi..... 12
Şekil 1.8. Epoksi PET yüzeyi etkileşimi..... 13
Şekil 1.9. Metilol grubu ile ikincil hidroksil grubun reaksiyonu 13
Şekil 1.10. Kaprolaktam bloke metilendifenildiizosiyonat..... 13
Şekil 1.11. Kaprolaktam bloke metilendifenildiizosiyonatın açılma reaksiyonu 14
Şekil 1.12. Bloke MDI ile PET kord arasındaki amid oluşumu 14
Şekil 1.13. Resorsinol yapısı..... 15
Şekil 1.14. Resorsinol - formaldehit tepkimesinde oluşan metilen köprüleri..... 15
Şekil 1.15. Bazik ortamda resorsinol formaldehit tepkimesinin mekanizması..... 16
Şekil 1.16. Metil resollerin novalak reçinesi oluşturma mekanizması..... 16
Şekil 1.17. VP lateks yapısı..... 17
Şekil 1.18. Novalak reçine arasına girmiş lateks 18
Şekil 3.1. Lineer PGMA (LPGMA) polimerinin sentez reaksiyonu..... 27
Şekil 3.2. Üç kollu başlatıcının (1) sentezi için genel reaksiyon şeması 28
Şekil 3.3. Üç kollu yıldız poli(glisidilmetakrilat) (3SPGMA), (1) başlatıcılığında sentezi 29
Şekil 3.4. Dört kollu başlatıcının (2) sentezi için genel reaksiyon şeması..... 30
Şekil 3.5. Dört kollu yıldız poli(glisidilmetakrilat) (4SPGMA), (2) başlatıcılığında sentezi 31
Şekil 3.6. Tek kord şerit yapışma numunesi hazırlanması..... 36
Şekil 3.7. H yapışma numunesi hazırlanması 37
Şekil 4.1. a) Başlatıcı ve b) lineer PGMA polimerinin FTIR spektrumu 39
Şekil 4.2. Lineer PGMA polimerinin (LPGMA) ^{1}H NMR spektrumu..... 39
Şekil 4.3. 1,1,1-tris(hidroksimetilpropan) (a), üç kollu yıldız ATRP başlatıcısının (b) ve üç kollu yıldız PGMA (c)'a ait FTIR spektrumu..... 40
Şekil 4.4. Üç kollu yıldız ATRP başlatıcısının (1) ^{1}H NMR spektrumu 41
Şekil 4.5. Üç kollu yıldız PGMA polimerinin (3SPGMA) ^{1}H NMR spektrumu..... 41
Şekil 4.6. Pentaeritritol (a), dört kollu yıldız ATRP başlatıcısının (b) ve dört kollu yıldız PGMA (c)'a ait FTIR spektrumu 42
Şekil 4.7. Dört kollu yıldız ATRP başlatıcının (2) ^{1}H NMR spektrumu 43
Şekil 4.8. Dört kollu yıldız PGMA polimerinin (4SPGMA) ^{1}H NMR spektrumu..... 43
Şekil 4.9. Lineer ve yıldız PGMA örneklerine ait DSC eğrisi..... 44

Şekil 4.10. Lineer ve yıldız PGMA örneklerine ait TGA eğrisi 45
Şekil 4.11. Tek kord şerit yapışma testi yapılışı 45
Şekil 4.12. Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma zamanlarında tek kord şerit yapışma sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA 47
Şekil 4.13. Farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA'ya ait tek kord şerit yapışma değerleri 50
Şekil 4.14. Epoksi, izosiyanat ve RFL'nin tek kord şerit yapışmaya etkisi..... 51
Şekil 4.15. H yapışma testinin yapılışı..... 52
Şekil 4.16. Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma zamanlarında H yapışma sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA 54
Şekil 4.17. Farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA'ya ait H yapışma değerleri. 56
Şekil 4.18. Epoksi, izosiyanat ve RFL'nin H yapışmaya etkisi 57
Şekil 4.19. Kopma dayanımı testi yapılışı 58
Şekil 4.20. Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma süresinde kopma dayanımı sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA 60
Şekil 4.21. Farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA'ya ait kopma dayanımı değerleri..... 62

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasalların listesi 23
Tablo 3.2. Kauçuk hamuru bileşenleri 24
Tablo 3.3. Aktivasyon çözeltisi hazırlama reçetesi……31
Tablo 3.4. Referans olarak kullanılan epoksi-izosiyanat çözeltileri reçetesi 32
Tablo 3.5. Tipik RFL çözeltisi hazırlama reçetesi 32
Tablo 3.6. Sabit fırın sıcaklığında (240/140/240 ºC) terbiyeleme prosesi şartları 34
Tablo 3.7. %1'lik 4SPGMA çözeltisi ile üretilen numunelerin üretim proses 35
Tablo 4.1. Referanslara ve epoksi polimerlere ait tek kord şerit yapışma sonuçları 46
Tablo 4.2. 4SPGMA'nın sabit derişimde ve fırında kalma süresinde, farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen tek kord şerit yapışma sonuçları 49
Tablo 4.3. Farklı derişim ve fırında kalma süresinde H yapışma sonuçları 53
Tablo 4.4. Sabit derişim ve fırında kalma süresinde, farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA polimerinin H yapışma sonuçları 56
Tablo 4.5. Sabit fırın sıcaklığında ve derişimde epoksi polimerlere ait kopma dayanımı sonuçları 59
Tablo 4.6. Sabit fırında kalma sürelerinde ve derişimde, farklı fırın sıcaklıklarında kopma dayanımı sonuçları 62

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

^{o}C	:Santigrat derece
g	:Gram
N	:Newton
sn	:Saniye
T_g	:Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	:Erime sıcaklığı

Kısaltmalar

ASTM	:American Society for Testing Materials (Amerika Test Materyalleri Topluluğu)
ATRP	:Atomik Transfer Radikal Polimerizasyon
DSC	:Differential Scanning Calorimetry (Difransiyel Taramalı Kalorimetre)
Dteks	:İpliğin 10.000 metredeki ağırlığı
FTIR	:Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
GMA	:Glisidil Metakrilat
MDI	:Metilendifenildiizosiyonat
NMR	:Nükleer Manyetik Rezonans
NR	:Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
PET	:Poli(Etilen Teraftalat)
PGMA	:Poli(Glisidil Metakrilat)
RF	:Resorsinol-Formaldehit
RFL	:Resorsinol-Formaldehit-Lateks
SBR	:Styrene-Butadiene-Rubber (Stiren-Bütadien-Kauçuk)
TGA	:Termal Gravimetrik Analiz
VP	:Vinil Piridin Kauçuk

POLYESTER KORD BEZİ - KAUÇUK YÜZEY İŞLEMİNDE YENİ EPOKSİ GÜÇLENDİRİCİLER

ÖZET

Otomobil lastiği üretim endüstrisinde kullanılan kord bezi, lastiklerin dayanıklılığı ve yol tutuşunda büyük önem taşır. Bu yüzden kord bezi ile kauçuğun birbiri ile uyumu önemlidir. Kord bezini oluşturan ipliklerin yüzeyi resorsinol-formaldehit-lateks (RFL) reçineler ile kaplanır ve ısıl işlem uygulanarak kauçuk ile yapışması sağlanır. Kord bezi üretiminde sık kullanılan polimerik iplikler rayon, aramid, polyester ve poliamid liflerdir.

Kord bezi üretiminde en çok kullanılan polyester lif poli(etilen tereftalat) (PET) ipliklerdir. PET ipliğinin yüksek dayanım özelliğine rağmen yapışma özelliği zayıftır. Yapışma özelliğini arttırmak için RFL kaplama çözeltisi ile kaplamadan önce PET iplik genel olarak diizosiyanat ve epoksi gibi yapışmayı arttırıcı kimyasallarla kaplanmaktadır.

Bu tez çalışmasında epoksi türevi olan yeni lineer ve yıldız epoksi polimerler sentezlendi, lastik ile yapışması istenilen PET kord bezi ipliğinin yapışmasının arttırılması hedeflendi. Lineer, üç kollu ve dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) (PGMA) polimerler, kontrollü radikal polimerizasyon tekniği olan atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) metodu kullanılarak sentezlendi. Kimyasal yapısı ^{1}H NMR ve FTIR ile, termal özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi.

Değişik oranlarda hazırlanan epoksi polimer çözeltileri ile kaplanmış PET iplik, RFL banyosuna daldırıldıktan sonra ısıl işlemden geçirilerek kauçukla vulkanize edildi. Örneklere tek kord şerit yapışma, H yapışma ve kopma dayanımı gibi testler uygulanarak PET-kauçuk arasındaki yapışma özellikleri incelendi. Farklı oranlarda ve farklı epoksi polimerler ile hazırlanmış PET-kauçuk örnekleri karşılaştırıldığında dört kollu PGMA'ya ait en yüksek epoksi içeren çözelti ile kaplanmış örneğin yapışma değerlerinin en yüksek çıktığı gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu, Kauçuk, Kord Bezi, Poli(etilen tereftalat), Poli(glisidil metakrilat).

NEW EPOXY REINFORCEMENTS OF POLYESTER CORD FABRIC-RUBBER SURFACE TREATMENT

ABSTRACT

Cord fabric used in the automobile tire manufacturing industry is of great importance in the durability and handling of tires. Therefore, it is very important that the cord gland and the rubber are compatible with each other. In order to increase this compatibility, the surface of the yarns forming the cord fabric is coated with resorcinol-formaldehyde-latex (RFL) resins. Polymeric yarns commonly used in cord fabric production are rayon, aramid, polyester and polyamide fibers.

Poly(ethylene terephthalate) (PET) yarns are the most widely used polyester fiber in cord fabric production. Although PET yarn has high strength, its adhesion is poor. To improve adhesion, the PET yarn is generally coated with some adhesion promoting chemicals such as diisocyanate and epoxy prior to coating with the RFL coating solution.

In this thesis, new linear and star epoxy polymers, which is an epoxy derivative, were synthesized and it was aimed to increase the adhesion between rubber and PET cord yarn by coating these epoxy polymers to activate the surface of PET cord yarn that is desired to be bonded with rubber. Linear, three-arm and four-arm star poly(glycidyl methacrylate) (PGMA) polymers were synthesized using the atom transfer radical polymerization (ATRP) method, a controlled radical polymerization technique. Chemical structure was determined by ^{1}HNMR and FTIR, thermal properties were determined by thermal gravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC).

The PET yarn coated with epoxy polymers obtained in different ratios was dipped into RFL bath and then heat treated and vulcanized with rubber. The adhesion properties of PET-rubber were investigated by applying tests such as single cord peeling, H adhesion and tensile strength to the rubber samples vulcanized with PET yarn. In this study, the solution was prepared from epoxy polymers having three different structures in different proportions and the surface of the yarn was coated and its effect on adhesion was compared by applying different production process temperatures. When the PET-rubber samples prepared with different epoxy polymers in different ratios were compared, the adhesion values of the four-armed PGMA coated with the highest epoxy containing solution were found to be highest.

Keywords: Atom Transfer Radical Polymerization, Rubber, Cord Fabric, Poly(ethylene terephthalate), Poly(glycidyl methacrylate).

GİRİŞ

Hayatımızda birçok üründe karşımıza çıkan kauçuk, kullanım sıklığı açısından çok önemlidir ve gündelik hayatımızda birçok alanda kullanırız. Çapraz bağlı yapısından dolayı ortam şartlarına dayanıklı olduğundan bu malzemeler otomotiv, inşaat, havacılık, sağlık, makine, ayakkabıcılık, mobilya gibi çeşitli sektörler olmak üzere birçok alanda kullanılır. Kullanıldığı en önemli sektörlerden bir tanesi otomobil lastiği sektörüdür. Otomotiv sektöründe, araç kullanımının sürekli artışı ile lastiklerin kullanımı da artmaktadır. Bu yüzden kauçuk lastik üretim sürecinde kullanılan en önemli hammaddelerin başında yer alır.

Araç lastikleri araçların yüzeye temas eden ve yüzeye tutunmasını sağlayan en önemli kısmıdır. Lastik, üzerindeki yükü, içerisindeki yüksek basınçlı hava ile taşır. Motorun ürettiği torkun, aracın hareket etmesi gereken kuvvete dönüşebilmesi için lastiklerin, yol ile yeterli sürtünme kuvvetini oluşturması gerekir. Aracın fren yapabilmesi, lastik ile yol yüzeyine tutunması sayesinde olur. Gerekli sürtünme kuvvetleri, lastiğin özel deseni ve yere temas eden kısmındaki karışımın özellikleri ile yapılır [1].

Lastik; doğal kauçuk, sentetik kauçuk, karbon siyahı, kord bezi, yağlar, silika, çelik teller gibi çeşitli kimyasal maddelerden oluşur. İçinde basınçlı hava tutabilecek şekilde yapılmış, janta monte edilerek aracın yol ile temasını sağlayan en önemli kısmıdır. Topuk, omuz, yanak ve sırt olmak üzere ana dört kısımdan oluşur (Şekil 1.1.a). Sırt lastiğin yol ile temas yaptığı desenli kauçuk bölümüdür. Yola tutunmayı, su atmayı, çekişi, soğumayı sağlayan blok ve kanallardan meydana gelir. Radyal lastiklerde sırt ile gövde arasında gövdenin üst kısmında bulunan, lastiği çevreleyerek yapıya kuvvet sağlayan çelik, naylon, aramid ve polyester kordlardan oluşan lastik kısmına kuşak adı verilir. Görevi lastiğin sırt kısmını dengelemek, aşınmayı engellemek, sürüş ve çekişe yardımcı olmaktır. Lastiğin sırtından yanak kısmına geçiş yaptığı kalın kauçuktan oluşmuş üst yanak bölgesi mevcuttur. Hava basıncının lastik içerisinde kalmasını sağlayan, yükü taşıyan ve titreşimlerin azalmasını sağlayan kısım burasıdır. Genellikle çelik, naylon, rayon ve polyester kordlarından oluşur. Yanak lastiğin çevresince çelik

ve naylon kordlar vardır. Lastiğin jant ile temas eden kısmı topuktur ve bu kısım tamamen çelik kordlardan oluşur [2].

Başta otomobil lastiği endüstrisi olmak üzere birçok alanda kord bezi kullanılır. Otomobil lastiklerinin içerisinde destek görevi görür ve üretilen lastiklerin sağlamlığına yardımcı olur. Lastiğin yola daha iyi tutunması için gerekli olan en önemli hammaddelerden bir tanesidir. Taşıt ve sürüş güvenliğinde kord bezinin önemli bir yeri vardır. Bu yüzden lastik üretiminde kord bezinin çok önemli bir yeri vardır ve kord bezinin kauçuk ile olan uyumu çok önemlidir [1, 2].

Bu çalışmada lastik üretim endüstrisinde kullanılan PET kord bezinin üretim sürecinde kullanılan kauçuk ile birbirine yapışmasını sağlayan kaplama çözeltisi içerisine, yapışma güçlendirici olarak, farklı özellikte sentezlenen üç farklı epoksi çeşidi eklenerek denendi. Kaplama çözeltisinde kullanılan epoksilerin eldesin de ATRP yöntemi kullanılarak sentezlendi ve karakteristik özellikleri incelendi. Yeni epoksi eklenmiş çözeltiler ile kaplanmış olan PET kord bezi örnekleri çeşitli yapışma ve dayanım testleri uygulanarak olumlu iyileştirme sonuçları alındı. Bu çalışma sayesinde PET kord bezi kaplama endüstrisinde kullanılan yapışma güçlendirici epoksiler yerine kullanılabilecek yeni bir epoksi çeşidi sentezlendi ve kullanıldı.

1. TEORİK BİLGİ

1.1. Kord Bezi Üretimi

1.1.1. Kord bezi nedir?

Kord bezi, büküm verilmiş ham ipliklerin dokunmasından oluşur. Lastik üretiminde kullanılan kauçuk karışımları ile yapıştırılan kord bezi, bir ya da daha çok katmandan meydana gelmiş kompozit bir malzemedir. Kauçuk ile kord bezinin bir arada lastiğin gövdesini meydana getirmesi için özel yapıştırıcı çözeltiler kullanılır [2].

Kord bezinin dokunmasında en çok polyester, poliamid, rayon ve aramid lifler kullanılır [3,4]. Kord bezinde kullanılan sentetik iplikler, yüksek dayanımlı olup, lastikte kullanıldığı kısım ve lastik tipine göre değişiklik göstermektedir (Şekil 1.1.b). Lastiğe gerekli sağlamlığı verebilmek için kopma dayanımı, yorulma direnci, dayanıklılık gibi özellikleri olan pamuk, rayon, naylon, cam elyaf, polyester, aramid veya çelik gibi destek malzemeleri kullanılabilmektedir [2]. Kord bezi üretiminde günümüzde aramid ve rayon lifleri çok fazla tercih edilmemektedir. Aramid çelik sertliğine yakın bir sertliğe sahip olduğu için genelde çok fazla tercih edilmez. Rayon kordlar ise şekil bozukluğu göstermesi ve neme karşı fazla duyarlı olması nedeniyle lastik üretiminde çok fazla tercih edilmezler [2].



a) b)

Şekil 1.1. a) Lastik bölümleri ve b) lastik içerisindeki kord bezi

Kord bezi üretiminde ilk olarak yapılan işlem ham ipliklerin tek ya da daha fazla katlı şekilde bükülmesidir. Sonrasında bükülmüş şekildeki ipliklerin ince atkılarla dokunmasıdır. Üretilen kord bezi son bölümde sıcak-germe-çekme prosesiyle özel kaplama çözeltilerinde işlem yapılarak lastik üretiminde kullanmaya hazır yapışkanlığı ve fiziksel özellikleri sağlanır [3, 4].

Kord bezi kumaşları en çok otomobil lastiklerinde, hortumlarda ve darbe emici yapılarda kullanılır. Otomotiv lastik endüstrisi için çok önemli bir destek malzemesi olan kord bezi, lastikleri güçlendirir, uzun kullanımlar boyunca işlevini yapmasını sağlar. Esneklik ve dayanıklılık veren yapısıyla lastiğe gelen darbeleri sönümler. Lastiğin kullanım performansını önemli ölçüde artırır [4].

1.1.2. Kord bezi üretiminde kullanılan lifler ve özellikleri

Otomobil lastiklerinde genellikle tekstil malzemesi olarak naylon, polyester, rayon, çelik, cam lifi ve aramid lifler kullanılmaktadır. Rayon lifleri lastik karışımları için güçlendirme amaçlı kullanılan en eski malzemelerden biridir. Yirminci yüzyılın ilk yarısında yapay liflerin geliştirilmesinden sonra, rayon üretiminde azalma gözlenmiştir. Polyester, naylonla karşılaştırıldığında yüksek boyutsal kararlılığı ve uygun dayanıklılık/fiyat oranı göze çarpmaktadır. Batı Avrupa pazarlarının tersine, Amerika'da tüm radyal lastiklerin gövdeleri PET' den yapılmaktadır. Naylon ve polyesterin, rayondan bazı üstünlükleri vardır ki bunların başında yüksek kopma dayanımı gelmektedir. Bir de bu ipliklerin özellikleri nemden daha az etkilenmektedir. Naylon 6.6'nın suyu soğurması %5,8 ve PET' in ki %1,5 düzeyindeyken, rayon ise kendi ağırlığının %13'ü kadar su soğurabilmektedir. Bu su üretim veya pişme sırasında lastiklenmiş bezlerde kusurlara neden olmaktadır. Ancak kuru ve dikkatli dokunan rayonun özellikleri diğer malzemelerle karşılaştırılabilmektedir [5].

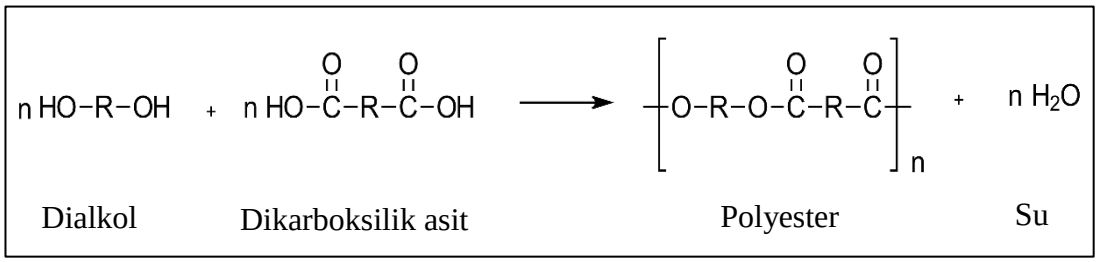
Rayon sıcak havada neredeyse hiç kısalma yapmamaktadır. Naylon 6 ve naylon 6.6 lifleri yüksek dayanım, lastik karışımına mükemmel yapışma ve yüksek yorulma dayanımı gösterirler. Naylon 6 liflerinin ısıl işlemi, naylon 6.6'ya kıyasla daha dikkat edilmesi gerektiren bir süreçtir. Kullanılan kurutma sıcaklığının 175 ºC'nin üzerine çıkmadan nem düzeyinin %3'ün altında tutulması gereklidir. Bez sıcak fırınlara girdiğinde nem düzeyi %3'ün üstünde ise (sıcak fırınlarda sıcaklık 200-210 ºC) şiddetli dayanım kaybı gerçekleşir. Eğer kurutma fırınında sıcaklık 175 ºC'yi geçerse,

benzer dayanım kaybı burada da gerçekleşir. Naylon lifleri kamyon lastiklerinde, uçak lastiklerinde ve bazı özel lastik uygulamalarında kullanılmaktadır [6]. Poli(etilen naftalat) (PEN) endüstride yaygın olarak kullanılan, PET' in yerini alabilecek yeni nesil bir polyesterdir. PEN'in mekanik özellikleri PET' e göre %30-50 daha iyi, gaz geçirgenlik özellikleri ise %200-300 oranında daha fazladır. Yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve polimer zincirinin diriliği nedeniyle tercih edilmektedir. Ancak yüksek hammadde maliyeti nedeniyle günümüzde ticari önem kazanamamıştır. Cam lifi destek malzemesi olarak, yüksek dayanımı, korozyon direnci, yorulma direnci ve sertliği ile otomotiv sektörünün ve roket sanayinin ilgisini çekmektedir. Bu malzemenin üstünlüğünü darbe direncinin iyi olmaması azaltmaktadır [7]. Cam lifinden çapraz katlı kuşaklı lastiklerin üretiminde yararlanılmaktadır. Cam lifi çok gevrek bir malzemedir, ondan en iyi şekilde yararlanılması için her bir lifin lateks reçine karışımı ile çevrilmesi gerekmektedir. Ancak, radyal lastiklerin başarısı nedeniyle çapraz katlı kuşaklı lastikler önemini yitirmiş, bu nedenle cam lifinin lastikte kullanımı azalmıştır. Çelik kordlar pirinç kaplamalı yüksek karbonlu iyi çekilmiş çelikten yapılmaktadır. Pirinç kaplama işlemi lastik ile çelik arasındaki bağlanmayı sağlayan kısımdır. Yeterli yüzey kutuplaşması (polaritesi) olmadığından lastik kauçuğunun doğrudan çelik tellere bağlanması mümkün değildir. Rayon ve çelik kordlar özellikle radyal otomobil lastiklerinin gövde ve kuşak katları için uygundur. Çelik kordla desteklenmiş lastikler yüksek patlama ve kesme dayanımı sağlamaktadır. Çelik kordlu yanaklar esnemeleri diğer malzemelere göre daha iyi emmektedir [2].

Son yıllarda sentezlenmiş olan önemli bir lif çeşidi de aramidtir. Ana zincirlerinde alifatik grup bulundurmayan poliasitler aramidler olarak bilinir. Ticari adı Kevlar olan, bir aramid türü olan polimer, teraftaloil klorür ve p-fenilen diaminden üretilir. Isıl kararlılığı çok yüksek ve sert zincirlerden oluşan bir polimerdir. İyi zincir paketlenmesi nedeniyle yüksek derecede kristalindir. Yalnız birkaç çözücüde çözünür. Bunlardan birisi sülfürik asittir. Kevlar, rayona göre yaklaşık üç kat dayanıma ve çeliğe yakın bir öz dayanıma sahiptir. Öz kütlesi çelikten daha düşük olduğu için lastik üreticilerine daha hafif lastik üretme olanağı sağlar. Yüksek boyutsal kararlılığı, yorulma ve ısıl direnci ile yüksek hız lastiklerini desteklemek için ideal bir korddur. Yüksek maliyeti nedeniyle sadece kevlardan üretilen kord bezi çok fazla kullanılmamaktadır. Bunun yerine diğer liflerle karışımları kullanılmaktadır [1,5].

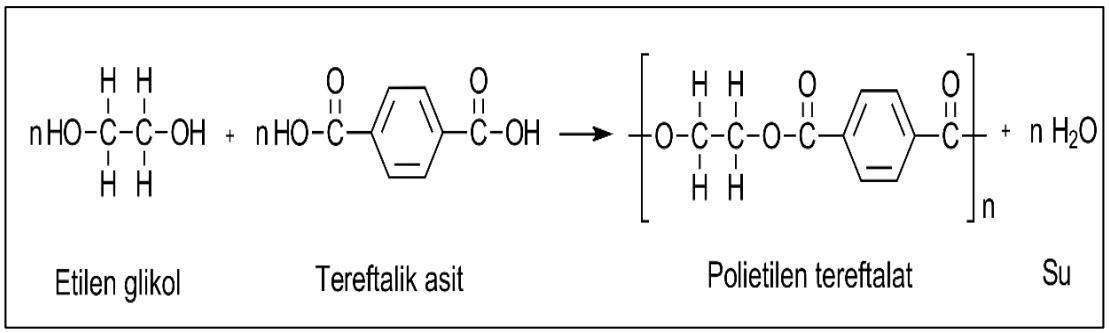
1.1.2.1. Polyester lifler ve üretimi

Polyester, genel şekilde bir dialkol ile bir dikarboksilik asidin kondenzasyon ürünü olan uzun zincirli polimerlere verilen isimdir (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Dialkol ile dikarboksilik asit kondenzasyon tepkimesi

Zincirdeki fonksiyonel gruplar alifatik yapıdaysa, polimer çok düşük bir erime noktasına sahiptir. Bu şekilde tekstil endüstrisinde kullanılamaz. Tekstilde kullanılabilmesi için aromatik yapıda bileşenler içermesi gerekir. İçerdiği bileşenlere göre farklı yapıda polyesterler elde edilir. Kimyasal adı poli(etilen tereftalat) olan PET polyesteri, Whinfield ve Dickson tarafından keşfedilip, ilk defa 1941 yılında ticari olarak sentezlenmiştir. Etilen glikolün tereftalik asit ya da tereftalik asit dimetil esteriyle kondenzasyonundan elde edilir. Başlangıç maddelerindeki farklılığa göre iki farklı yöntem uygulanır. PET polyesterinin ilk sentezlenme yöntemi bu reaksiyondur. Başlangıç maddesi olarak etilen glikol ve dimetiltereftalat kullanılır (Şekil 1.3). Bu iki bileşen arasında öncelikle 200 °C civarında katalizör etkisiyle bir ester değişimi olur. İkinci kısımda ise daha yüksek sıcaklıklarda ve katalizör yardımıyla kondenzasyon meydana gelir [8].



Şekil 1.3. PET oluşumu

Ayrılan metil alkol ve su, esterleşme reaksiyonun yapıldığı 270 °C'de uzaklaştırılır. Metil alkol tekrardan tereftalik asit dimetil ester yapımında kullanılır. Polimerleşme

reaktörünün soğutulmasından sonra alınan polyester, küçük parçalara kesilerek üretimi yapılır. Polimer 260 °C'de eritilerek eğirme yöntemi ile lif haline getirilir. Bu liflere sıcaklıkla %500'e kadar çıkarılan bir germe çekme işlemi uygulanır. Polyester liflerin kristalin bölge oranı %0 iken, germe çekme sonrasında liflerin kristalin oranı artmış olur. Germe çekme işlemi esnasında karbonil gruplarıyla metilen gruplarının hidrojen atomları ile karşılıklı gelmesiyle aralarında hidrojen bağları oluşur. Bu sayede polimer zincirleri van der Waals kuvvetleriyle beraber hidrojen bağları oluştuğundan dolayı kristalite oranı %65-85'e kadar çıkar [9].

PET liflerinin yoğunluğu diğer liflere göre oldukça fazladır (1,36–1,45 g/cm³). Bu değer polimerdeki kristalin bölgelerin oranıyla değişir. Kristalin bölge oranı fazla olan liflerde daha yüksek, az olan liflerde ise daha düşüktür. Kristalin bölge oranının yüksekliği ve polaritesinden dolayı, nem çekme özelliği azdır. Oda sıcaklığında en çok %0,4 nem tutar. Tamamen hidrofobik olması nedeniyle ıslatıldığında dayanıklılığında azalma olmaz. Kristal yapı, su moleküllerinin etkisini önler [2]. Hidrofobik yapı, yağlar ve yağlı kirlere karşı da ilgiyi artırır. Termoplastik etkiden dolayı 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda büzülme görülür. Bundan dolayı kaynar yıkama ve ütülemede dikkat edilmelidir. Ütüleme sıcaklığı 135–140 °C arasındadır. PET polyesteri 200 °C civarında yumuşama gösterir. Kaynar su veya su buharına maruz kaldığında bir süre sonra ester bağlarında hidroliz olayı ve mukavemette azalma ortaya çıkar. Bükülme ve kıvrılmaya karşı dirençlidir. Bunun için buruşmaya karşı dayanıklıdır [9].

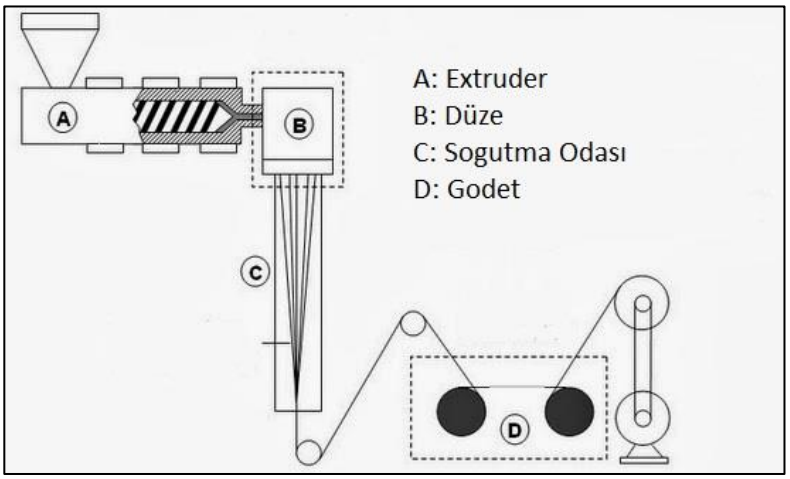
Polyester hem elastik hem de plastik özelliktedir. Çok güçlü germe ve çekmeye karşı van der Waals kuvvetleri, zincirlerin kaymasını engeller. Çok aşırı etkileşimlerde zayıf hidrojen bağları kopar. Polyester liflerinde yapılan germe-çekme işleminde kristalite artışı ile birlikte mukavemet artışı gözlenir fakat kimyasal reaktiflere karşı ilgisizlik artar. Bu yüzden polyester lifleri zayıf asit çözeltilerine karşı dayanıklıdır. Özellikle tamamen nitrik asitte çözünür. PET polyesterini zayıf bazik çözeltiler etkilemez. Bu yüzden deterjan ve sabunlara dayanıklıdır. Fakat kuvvetli bazik çözeltiler zincirdeki ester bağlarını kırarak etki eder. Güneş ışığına karşı dayanıklıdır fakat UV ışınından biraz etkilenir. Yakıldığında isli bir alev çıkarır ve erir. Dumanları aromatik ve tatlımsı kokudadır [10].

PET polyester lifleri çadır bezlerinde, döşemelik kumaşlardan çeşitli dikiş iplikleri vb. gibi birçok alanda kullanılır. PET polyester liflerinin lastik üretimi sanayisinde kord bezi olarak kullanımı da vardır. Polyesterler, yüksek boyutsal kararlılığı ve uygun dayanıklılık/fiyat oranı ile göze çarpmaktadır. Polyester lifleri, yüksek özgül kopma dayanımı, düşük kısalma özelliği ile araba lastikleri ve hortumlar gibi endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca lastik yapımı sırasında mükemmel boyutsal kararlık sağlamaktadır. Naylondan daha az yüzey düzleşmesi sorunu yaratmaktadır. Ancak polyester yüksek sıcaklık bölgesinde daha yüksek ısı oluşumu kaybı gösterir ve böylece dinamik koşullar altında daha fazla ısı üretir. Ayrıca naylona göre daha zayıf bir yorulma direnci ve iyi bir yapışma için iki basamaklı bir işleme süreci gerektirir [10].

1.1.3. Polyester iplik ve kord bezi üretim işlemi

1.1.3.1. Eriyikten çekme işlemi

Kesilmiş granül şeklindeki hammadde vakum sistemi sayesinde besleme kısmına aktarılır ve dozajlama ünitesi sayesinde istenilen miktarda ekstrüdere gönderilir. Lif üretiminin en önemli kısmı ekstrüderdir. Bu kısım ilk olarak katkı maddelerinin ve polimer granüllerinin eritilmesini, düzelerden geçebilecek viskozitede olmasını sağlar. Polimer granüllerinin erimesi için olması gereken sıcaklık kullanılan lifin türüne göre değişiklik gösterebilir. Ekstrüder; huni, kovan, vida, motor ve ısıtıcılardan oluşur (Şekil 1.4) [4].



Şekil 1.4. Eriyikten çekme işlemi

Ekstrüderde polimer ilk olarak eritilir ve düzelerden geçebilecek viskoziteye ulaşması sağlanır. Düzelere belirli özellikte erimiş polimer girebilmesi ve viskozitenin sabit olması ekstrüderde olur. Arzu edilen özellikte erimiş polimerin sıcaklığının istenilen aralıkta tutulabilmesi burada sağlanır. Eriyik polimer düzeye gelmeden önce filtreden geçirilir ve böylece erimiş polimerin içerisinde bulunabilecek yabancı maddeler düzelere gelmeden önce ayrıştırılır [4,8].

Lif üretiminin en son bölümünde ekstrüderden geçmiş erimiş polimer, belirli sıcaklık ve basınçta düze bloklarına gönderilir. Lif üretiminde en hassas kısım eriyik şekildeki polimerin düzelerden geçmesidir. Düzeden çıkmış sıcak polimer iplik niteliği kazanmamış ve çok yüksek sıcaklığa sahip olan akan sıvı kütledir. Bu sıvı katılaşabileceği bir ortama püskürtülür. Düze plakası incelendiğinde yapısında birçok delik vardır. Mono lif üretiminin düze plakasında delik adedi tek bir tanedir. Lif iplik üretimi için düzedeki delik sayısı genellikle 10–150 adet arasındadır. Düze delikleri genellikle yuvarlaktır. Böylece yuvarlak lif kesiti oluşturulur. Düzelerden çok yüksek sıcaklıkta akarak çıkan sıvı kütlesi bu kısımda katılaşarak lif hâline dönüştürülür. Bu sıvı kütlesinin katılaştırılması, ipliğin kazanacağı uzama ve mukavemet özelliklerini önemli bir şekilde etkiler [4].

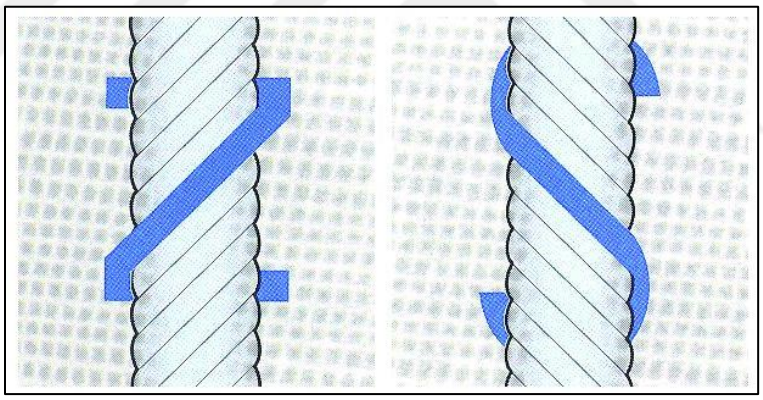
Lif üretiminden sonra elyafta yönlenmemiş amorf bölge oranının fazlalığı göze çarpmaktadır. Lif yapısında bulunan kristalin bölgelerini artırmak için life birtakım özellikleri kazandırmak üzere germe–çekme işlemi uygulanır. Germe-çekme işlemiyle amorf bölge oranı azaltılır, kristalin bölge oranı artar. Bundan dolayı elyaftaki parlaklık, esneklik özellikleri ve gerilim dayanıklılığı artış gösterir. Germe-çekme işlemi aynı yönde dönen silindirler yardımıyla sağlanır. Düzelerden çıkan lifler soğutulduktan sonra sıcak silindirler (godet) yardımıyla germe–çekme işlemi yapılır [4] (Şekil 1.4).

Lifin işlenmesi esnasında metal-lif sürtünmesini azaltıp düşük ve düzgün bir gerginlik sağlayarak lifin aşınmasını önlemek için yağlama yapılmalıdır. Liflere, iplik oluşturmak üzere buluştukları noktalarda yağlama işlemi uygulanır. Yağlama işlemi spin–finish yağı kullanarak yapılır. Spin–finish yağı bakteri öldürücü, anti statik özellik kazandırıcı ve korozyon önleyici maddelerin özel karışımından oluşmaktadır [5,6].

İplik sarma işlemi, iplik üretim prosesinin en son kısmıdır. Üretim hızı aynı zamanda sarım hızıdır. İplik sarım işleminde, ipliğin tekstil özelliklerini değiştirmeden mükemmel şekilde bobin oluşturmalıdır [4,8].

1.1.3.2. Büküm işlemi

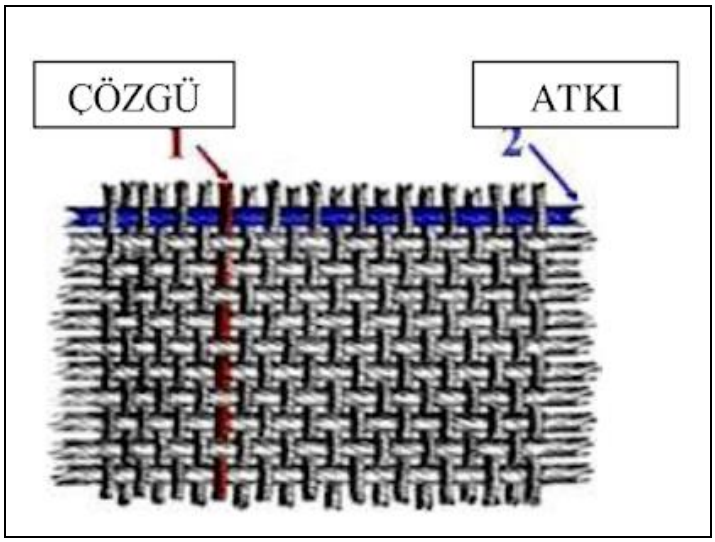
Büküm, liflerin belli oranlarda kendi ekseni etrafında döndürerek yapılır. Büküm, iplik tipine (atkı, çözgü ipliği vb.), elyaf cinsine ve kumaşın özelliklerine bağlıdır. Mukavemeti artırır ve lifleri bir arada tutar. Birden çok iplik yanyana getirilerek tekrar bükülürse katlı iplikler elde edilir. Buradaki amaç; ipliğe dayanıklılık, dikilebilirlik özelliği sağlamak ve iplik katlarını bir arada tutulmasını sağlamaktır. Büküm, ipliklerin büküm yönü ve bir metre başına düşen büküm sayısıyla alakalıdır. İpliğin büküm yönüne göre iki şekilde büküm çeşidi vardır. İplik bükülürken saat yönünde döndürülünce 'Z' büküm, saat yönünün tersine döndürülünce 'S' büküm olarak adlandırılır (Şekil 1.5) [5,6].



Şekil 1.5. Kord ipliği büküm yönleri

1.1.3.3. Dokuma işlemi

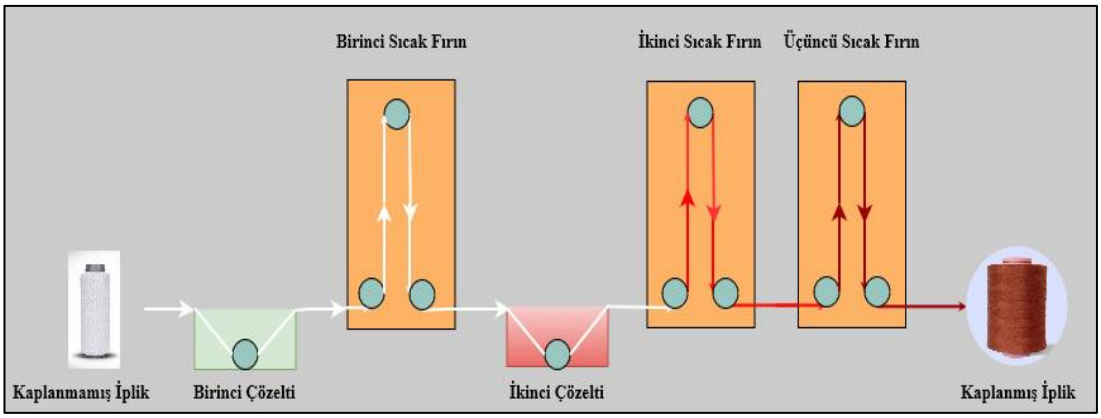
Dokuma, iki farklı ipliğin (çözgü ve atkı) 'örgü' adı verilen belirli bir sistemle birbirlerine dik açıyla bağlanmasıyla elde edilir. Bu iki iplikten çözgüler 'aktif iplik sistemi', atkılar ise 'pasif iplik sistemi' olarak isimlendirilir. Dokuma işleminde kumaşın örgü şekli çözgülerin hareket ettirilmesine bağlıdır. Sadece aktif ipliklerin yönlendirilmesi ile farklı örgü tipleri elde edilebilir. Şekil 1.6'da kord bezinin dokuma yönleri gösterilmiştir [5,8].



Şekil 1.6. Kord bezi dokuma yönleri

1.1.3.4. Kord bezi kaplama (terbiyeleme) işlemi

Kord bezi kaplama (terbiyeleme) işlemi; mukavemet, sağlamlık, boyutsal kararlılık, modülüs, uzama ve kısalma özelliğini optimize etmek için yapılır. Klasik iki aşamalı polyester kord bezi terbiyeleme işlemi ilk olarak Shoaf [11] tarafından geliştirilmiştir [12]. Kauçuk kord kompozit yapıştırıcı sistemi geçmişte birçok kişi tarafından araştırılmıştır. Takeyama [13] ve Solomon [12], daldırma çözeltisinin temel formülasyonunu ve yapışma mekanizmasını incelemiştir. Polyester polar yapıdadır ve kauçukta polar olmadığı için istenilen yapışma seviyesine ulaşmazlar. Bu nedenle epoksi/izosiyanat içeren çözeltilere daldırılarak ön işlem yapılır. Polyester kord terbiyeleme işleminde genel olarak izlenen yol; birinci banyo daldırma bölgesi, birinci ısıl işlem bölgesi, ikinci banyo daldırma bölgesi, ikinci kurutma bölgesi, üçüncü ısıl işlem bölgesi ve sarma bölgesidir (Şekil 1.7). Kimyasal kaplamanın oranı, banyodan geçme zamanı ve banyodan geçiş tansiyonu ile ayarlanmaktadır [14]. Aktivasyon çözeltisi (epoksi-izosiyanat) ve RFL (resorsinol-formaldehit-lateks) adı verilen çözeltilerden oluşur [12]. Kurutma bölgesinde kalış süresi ve sıcaklığı, kord bezinin tamamen kurutmak için ve kimyasal reaksiyon için gerekli olan enerji doğrultusunda ayarlanmaktadır. Sıcaklık ve germe kuvveti, kord bezine fiziksel özelliklerini veren, elyaf kristal/amorf oranını belirlemektedir [6,12].



Şekil 1.7. Kord bezi kaplama prosesi

Şekil 1.7'de verilen sistemde PET kord ipliğinin birinci kaplama çözeltisi içerisinden geçirilerek üzerine aktivasyon çözeltisini (epoksi-izosiyanat) alır ve sonrasında birinci fırına girer. Ardından ikinci çözelti kaplama banyosundan (RFL) geçirildikten sonra diğer fırınlardan geçerek yüzey kaplama işlemi gerçekleşir [12]. Bu esnada ipliğe fiziksel özelliklerde yüklenmiş olur [11]. Kord bezi kaplama işleminin amacı kord bezinin kauçuğa yapışmasını sağlamaktır. Aktivasyon çözeltisi (epoksi-izosiyanat) PET ipliğinin kauçuk ile yapışma özelliğini artmasını sağlar. İkinci çözelti ise kauçuk-PET yapışmasını sağlayan çözeltidir [15].

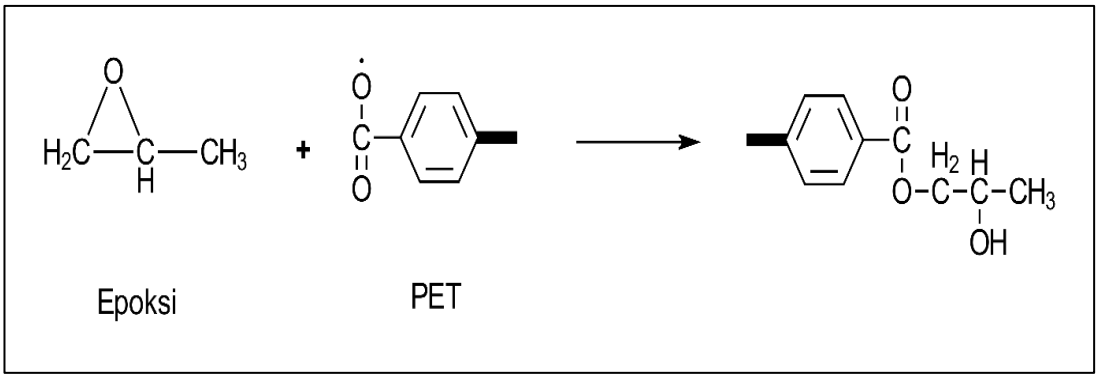
1.2. İki Aşamalı Polyester Kord Bezi Kaplama İşlemi

1.2.1. Aktivasyon çözeltisi

1.2.1.1. Aktivasyon çözeltisinde kullanılan güçlendiriciler

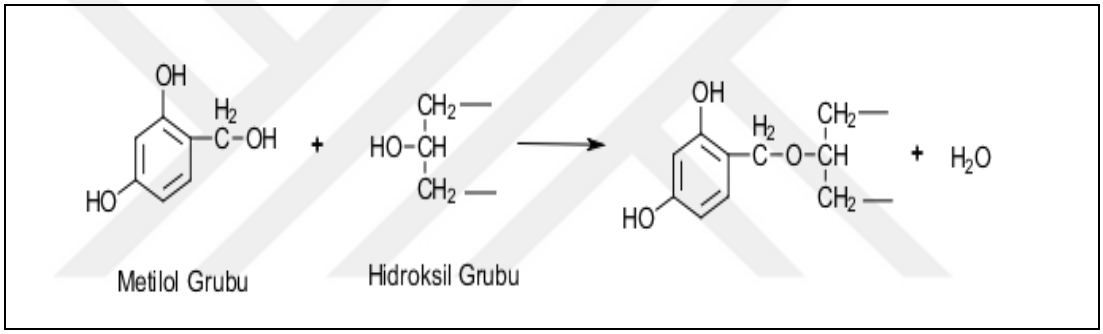
Solomon'un 1985'de yayınladığı kitabında [12] polyester kord bezi üretiminde en çok kullanılan yapışma güçlendiriciler ve alınan patentler belirtilmiştir. Suda çözünebilen epoksi eterler ve bloke izosiyanatlar en çok kullanılan türleridir [13].

Polyester kord bezi kaplama işleminde çeşitli epoksiler kullanılır. Epoksiler içerisinde bulunan aktif gruplar karboksilik asitler ile reaksiyona girmektedir. Bu nedenle, suda çözünür ya da dağılabilir alifatik ve aromatik epoksi karışımlar, polyesterin RFL ile reaksiyona girmek üzere iplik yüzeyini aktive etmesi için kullanılmaktadır [12]. Polyester zincirlerinin sonundaki hidroksil grupları epoksi grupları ile Şekil 1.8'de gösterildiği gibi reaksiyona girmektedir [16].



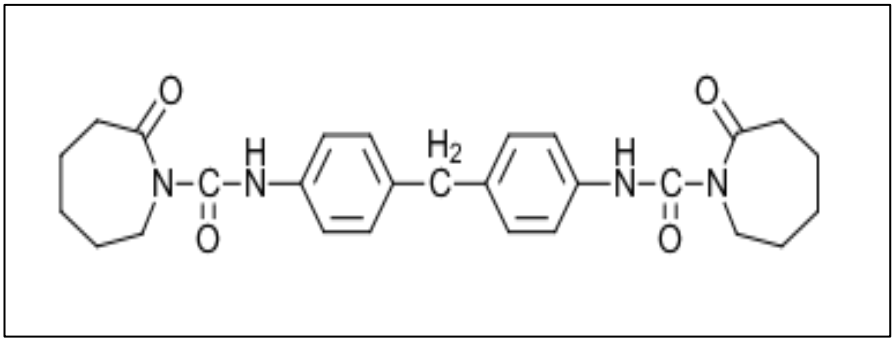
Şekil 1.8. Epoksi PET yüzeyi etkileşimi

Resorsinolik metilol grupları, birinci kaplama kimyasalı içerisinde bulunan birincil ve ikincil alifatik hidroksil grupları ile Şekil 1.9'daki reaksiyonu gerçekleştirmektedirler [10].



Şekil 1.9. Metilol grubu ile ikincil hidroksil grubun reaksiyonu

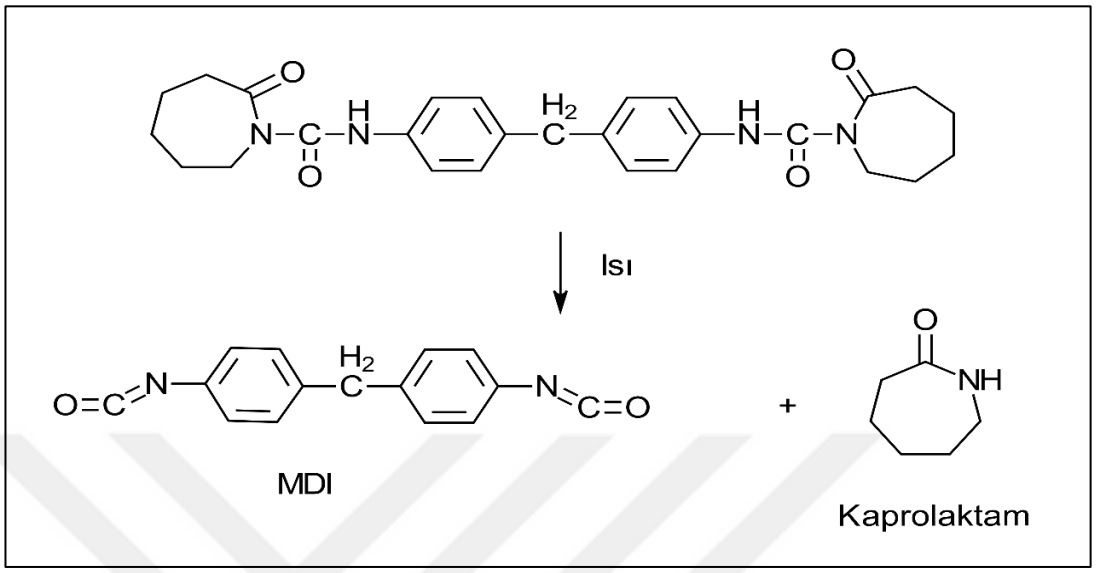
PET yüzeyinin RFL ile yüzey etkileşimini arttırmak için diizosiyonatlar kullanılır. En fazla kullanılan kaprolaktam bloke izosiyanatlardır. Yapısı Şekil 1.10'da verilmiştir.



Şekil 1.10. Kaprolaktam bloke metilendifenildiizosiyonat

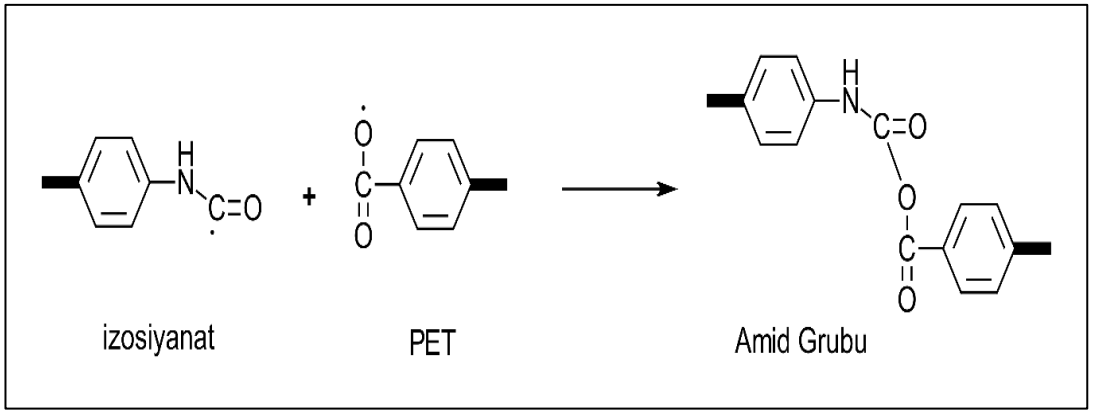
Kaprolaktam bloke izosiyonatlar 158-162 °C aralığında açılarak metilendifenil diizosiyonat (MDI) oluşturmaktadır. İzosiyonat, polyester yüzeyindeki karboksilik asit

ve alifatik hidroksil grupları ile reaksiyona girmektedir. Bloke MDI'ın sıcaklık ile açılma tepkimesi Şekil 1.11'de verilmiştir [10].



Şekil 1.11. Kaprolaktam bloke metilendifenildiizosiyonatın açılma reaksiyonu

Açılan bloke MDI'ın PET kord ipliğin yüzeyi ile yapmış olduğu amid grup tepkimesi Şekil 1.12' deki gibidir.



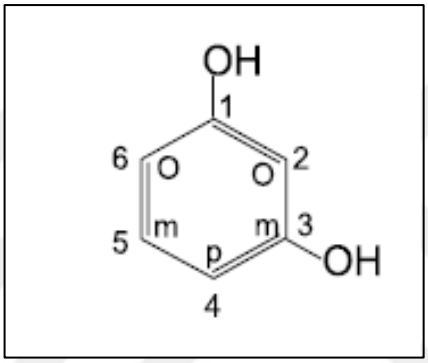
Şekil 1.12. Bloke MDI ile PET kord arasındaki amid oluşumu

Reaktivitesi yüksek olan MDI, polyester kord yüzeyi ile RFL arasında güçlü kovalent bağ kurar [10].

1.2.2. Resorsinol, formaldehit ve lateks çözeltisi (RFL)

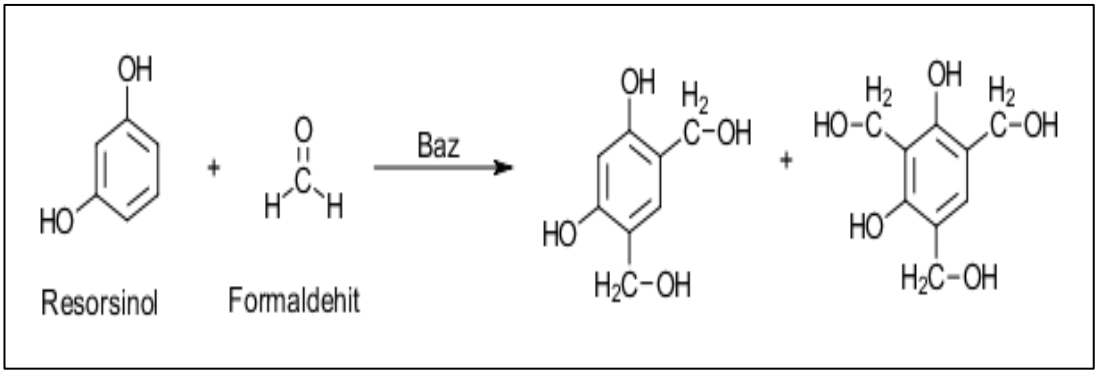
1.2.2.1. Resorsinol ile formaldehitin reaksiyonu (RF)

Kord bezinin kauçuk yüzeyine yapışması için kord bezinin yüzeyi RFL çözeltisiyle kaplanmalıdır. Bu çözeltinin hazırlanması birkaç aşamadan oluşur. Öncelikle resorsinol ve formaldehit, baz katalizliğinde sulu ortamda tepkimeye girer. Resorsinol, benzen halkasının 1,3 konumlarına iki hidroksil grubunun eklenmesiyle oluşur. Resorsinol 3 fonksiyonelli bir yapıdadır, Şekil 1.13'de fonksiyonel kısımları gösterilmektedir. Bu yüzden delta ve pi elektronlarından dolayı 2, 4 ve 6 konumlarından bağlanmalar olur Şekil [17].



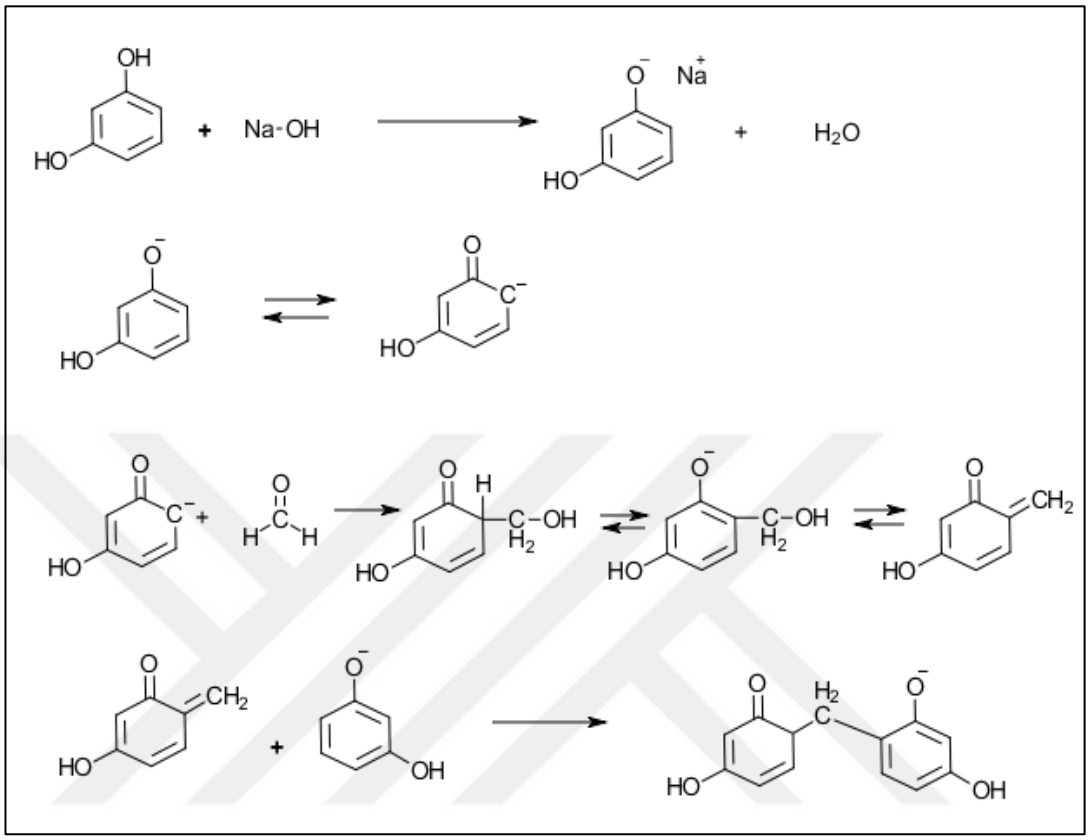
Şekil 1.13. Resorsinol yapısı

Resorsinol ile formaldehit reaksiyonu sulu ortamda oda sıcaklığında ve bazik ortamda hızlı gerçekleşir. Bu yüzden ortama belli bir miktar sodyum hidroksit eklenmesiyle reaksiyon başlar. Formaldehit resorsinolun boşta olan konumlarına yerleşerek metilen köprüleri oluştururlar. Bu reaksiyon Şekil 1.14'de gösterilmektedir [18].



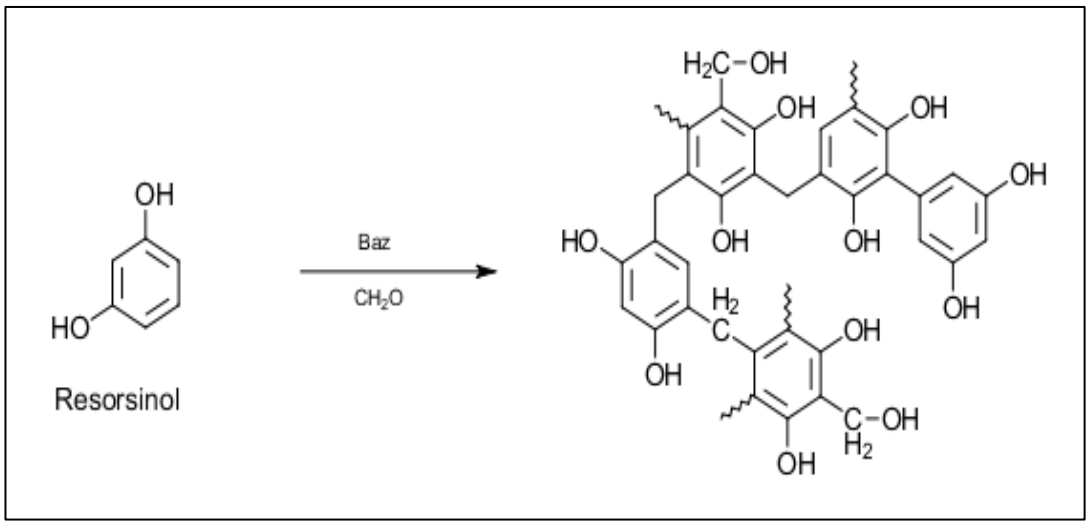
Şekil 1.14. Resorsinol - formaldehit tepkimesinde oluşan metilen köprüleri

Sodyum hidroksit katalizliğinde resorsinol-formaldehit reaksiyonunun mekanizması Şekil 1.15'de gösterilmiştir [17].



Şekil 1.15. Bazik ortamda resorsinol formaldehit tepkimesinin mekanizması

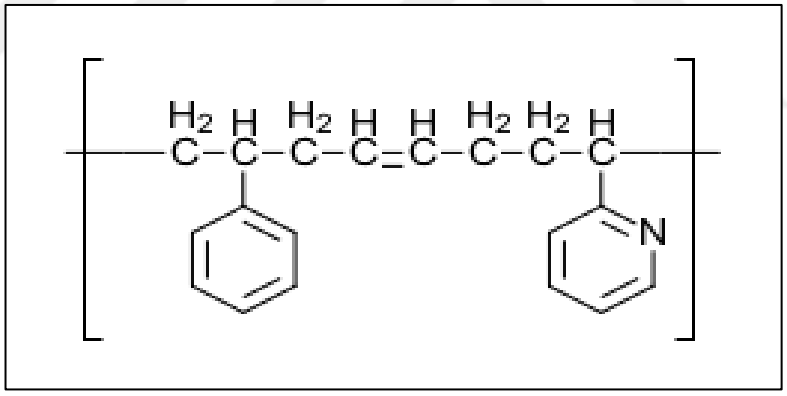
Oluşan metilen resoller birbirlerine bağlanarak novalak reçinesini oluşturur. Bazik ortamda yapılan reaksiyon Şekil 1.16'da gösterilmiştir [17].



Şekil 1.16. Metil resollerin novalak reçinesi oluşturma mekanizması

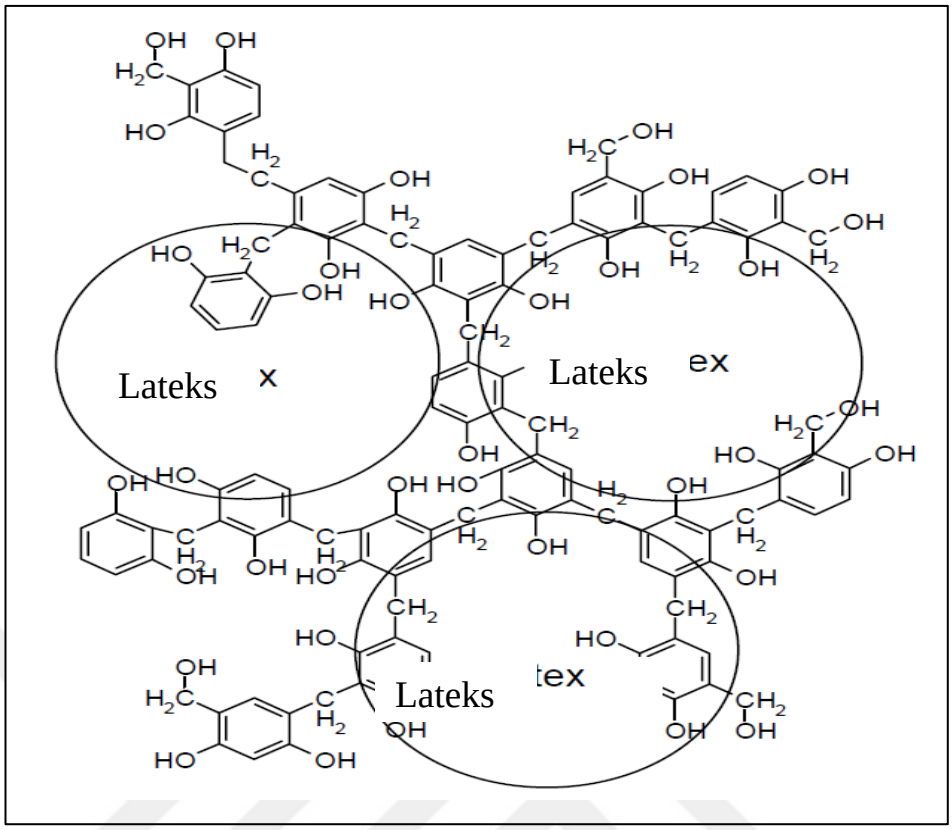
1.2.2.2. Resorsinol, formaldehit ve lateks karışımının hazırlanması (RFL)

RF reçine çözeltisi hazırlandıktan sonra hazırlanan bu çözelti içerisine lateks eklenerek devam edilir. Çünkü vulkanize edilecek kauçuk ile RF reçine arasındaki kimyasal bağlanmayı bu kısım yaptığı için son derece önemlidir. Kaplama çözeltilerinde lateks karışımlarının bu yüzden önemli bir yeri vardır. En çok kullanılan lateks türleri stiren-bütadien kauçuk (SBR), vinil piridin (VP) ve doğal kauçuk (NR) latekslerdir. Bu lateks türleri farklı özelliklerde olduğu için hazırlamak istenilen çözelti türüne göre farklılık gösterebilir. En sık kullanılan lateks türü VP latekstir. Stiren, bütadien ve vinilpiridin terpolimerlerinden oluşur. Diğer lateks türleri de istenilen yapışma özelliğine göre çeşitli oranlarda karıştırılarak kullanılır. Örnek verecek olursak, VP lateks %70, SBR lateks %30 oranında karıştırılıp kullanıldığı zaman polyester kordlarında iyi bir yapışma alındığı gözlenmiştir. Oluşturulan bu farklı lateks karışım oranlarına göre kauçuğun modülüs ve esneklik özellikleri değişkenlik gösterir. VP lateksin kimyasal formülü Şekil 1.17'deki gibidir [17].



Şekil 1.17. VP lateks yapısı

Oluşturulan RF reçine çözeltisine lateks karışımı eklendikten sonra Şekil 1.18'deki gibi lateks zincirleri RF reçine molekülleri arasına girer ve RFL'li oluşturur. Oluşturulan bu RFL karışımı ham kauçuk ile kükürt eşliğinde yüksek sıcaklık ve basınç altında vulkanize olur [17].



Şekil 1.18. Novalak reçine arasına girmiş lateks

1.3. Yıldız Polimerlerin Sentezi

1.3.1. Yıldız polimerler

Dallanmış yapılı makromoleküllerin en temel hali yıldız polimerlerdir. Yıldız polimer, polimer zincirlerinin tek bir çekirdeğe bağlı olarak oluşturdukları yapılardır. Çekirdek ve kollardan meydana gelen yıldız polimerler, kolların farklı monomer ve polimerik yapılardan meydana gelmesine göre çeşitli özellikler kazanırlar. Polimerdeki dallanmış yapı malzemenin işlenebilirlik karakterini ve fiziksel özelliğini etkileyen önemli bir etkendir. Dallanmış yapıdaki polimerler aşırı yoğunluklarından dolayı lineer polimerlerle kıyaslandıklarında sıkı yapıdadırlar, bu yüzden malzemenin mekanik, kristalin ve viskoelastik özelliklerini etkileyen bir parametredir. Farklı yapıda dallanmış yapılı polimerlere oranla daha küçük hacim kapladığından viskozitesi daha düşüktür. Yıldız polimerler lineer polimerlere oranla çok daha düzenli ve çok daha fazla fonksiyonel gruplara sahip olma nedenlerinden dolayı daha çok kullanılmaktadırlar [19].

1.3.2. Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP)

ATRP, kontrollü radikal polimerleşme yöntemleri arasında en çok kullanılan yöntemdir. Reaksiyonda başlatıcı olarak bir alkil halojenür, düşük oksidasyon basamağında geçiş metali ve uygun bir ligandın etkileşimi ile hazırlanmış monomer ile çözücü bulunur. Metal kompleksi, alkil halojenür ile etkileşerek aradaki bağı koparır ve halojen atomunu koordine ederek bir üst oksidasyon basamağında bir metal kompleksi oluşur. Oluşan radikal monomerle etkileşerek polimerleşmeyi başlatır. Yüksek oksidasyon basamağındaki metal kompleksi halojen atomlarından birini büyüyen zincire transfer ederek büyüyen zinciri bloke eder ve halojen fonksiyonel grubuna sahip polimer ile düşük oksidasyon basamağında metal kompleksi oluşturur. Başlama ve deaktivasyon oldukça hızlı olduğundan dolayı bütün zincirler büyümeye başlar [20].

ATRP reaksiyonları monomer, başlatıcı ve metal kompleksine göre birinci dereceden reaksiyonlar olmakla birlikte reaksiyonu aktive ve deaktive eden türlerin çözünürlüğü, reaksiyon ortamı, alkil halojenür başlatıcısının yapısı ve konsantrasyonu gibi faktörler reaksiyon kinetiğini etkilemektedir. Aynı zamanda, deaktive edici türün oldukça reaktif olması ve polimerleşmenin yavaş ilerlemesi ile polimerleşme kontrollü bir şekilde gerçekleştirilebilir. Bu sayede mol kütlesi dağılımı daha kolay kontrol edilebilir [20].

Birçok monomer ATRP metodu kullanılarak polimerleştirilebilir. Akrilat, stiren, metakrilamit, metakrilat, akrilonitril ve akrilamit vb. büyüyen radikalleri düzenli olabilen geniş bir monomer kitlesi ATRP metoduyla polimerleştirilebilmektedir. Birleşmeyle ya da orantısız sonlanmayla meydana gelen yan zincir reaksiyonlarının olmadığı bir polimerizasyonda, atom transfer denge sabitinin büyüklüğü ($k_{eq} = k_{akt}/k_{deakt}$) polimerizasyon hızını belirlemede etkilidir. Böylece, çok özel bir monomer için büyüyen radikallerin konsantrasyonu ve radikallerin deaktivasyon hızı, polimerizasyon hızını ayarlamaya yaramaktadır. Bu yüzden ATRP bir katalist sistem olduğundan dengenin toplam pozisyonu sadece radikallere (monomer) bağlı kalmaz aynı zamanda ilave edilen geçiş metal kompleksinin reaktivitesi ve miktarına da bağlı olacaktır [21].

Başlatıcılar birçok polimer zincirinin büyümesini sağlar. ATRP'de alkil halojenürler, temel olarak kullanılabilen başlatıcılardır. Polimerizasyon hızı başlatıcının konsantrasyonu ile ilişkilidir. Başlama basamağı iyi bir başlatıcı ile niceleyici ve hızlı olmalıdır. Birçok ATRP sistemlerinde sülfonil halojenürler ve alkil halojenürler de başlatıcı olarak kullanılabilmektedir [21].

Katalizörler, ATRP'de atom transfer dengesinin sağlanabilmesinde kullanılır. Bu nedenden dolayı ATRP'de en önemli öğe katalizörlerdir. Bakır esaslı ATRP'de ligand olarak bipiridin kullanılmaktadır. CuBr'ün bipiridinle olan çözünürlüğünü artırmak ve hızlı deaktivasyonu sağlamak için alkil dallanmış bipiridinler kullanılabilmektedir. Bu çok düşük heterojenlik indisli polimerlerin oluşumunu sağlamaktadır ($M_w/M_n < 1,1$). Piridiniminler ve fenantrolinler gibi çift dişli ligantlar pentametildietilentriamin (PMDETA) ve permetillenmiş tetraminler gibi çok dişli ligantlar da benzer olarak kullanılabilmektedir [22].

ATRP çözeltide veya heterojen sistemlerde gerçekleştirilebilir. Farklı monomerler için toluen, anisol, benzen, etil asetat, difenil eter, aseton, dimetil formamit (DMF), etilen karbonat, alkol, karbondioksit, su gibi çeşitli çözücüler kullanılır. Sentezlenecek polimer eğer monomerinde çözünmüyorsa polimerleşme reaksiyonunun çözeltide gerçekleştirilmesi gerekir [22].

ATRP'de çoğalma ve atom transfer denge sabitlerinin sıcaklığın artmasıyla polimerizasyon hızı yüksektir. Çoğalma aşamasındaki aktivasyon enerjisi birleşme ve bölünme ile sonlanma aşamasındakinden oldukça yüksektir. Bu yüzden k_p/k_t oranı yüksektir ve bu nedenle yüksek sıcaklıkta daha iyi polimerizasyon kontrolü sağlanır. Yüksek sıcaklıkta zincir transferi ve yan reaksiyonların oluşumu çok daha hızlı olur. Bu nedenle her ATRP sistemi için monomer katalizör sistemi ve istenilen molekül ağırlığı gibi etkenlere bağlı olarak minimum sıcaklık mevcuttur [23].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Literatürde PET ve farklı tür ipliklerle yapılan çalışmalar olmuştur. Ticari ürünlerde daha çok kullanıldığı için bu konuda özel şirketler çalışmalar yapmıştır ve patent almışlardır. Yapılan çalışmalar ve patentlerden bazı örnekler aşağıda verilmiştir.

Rina ve arkadaşları çalışmalarında biyopolimer olan dopamin (PDA) kullanarak ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE) ipliğin RFL çözeltisiyle etkileşimi sağlayarak kauçuk ile uyumunu arttırmışlardır. Yapılan çalışmada etilen glikol ve dopamin kullanılan iplikte diğerlerine göre yapışmasında artış gözlenmiştir. Ayrıca ipliğin yapışma yaşlanma özelliğinde de ciddi artış olmuştur [24].

Masaud ve arkadaşlarının çalışmasında PET, NY66 ve NY6 kord ipliklerinin H yapışma testi için üretilen kauçuk numuneleri farklı vulkanize sıcaklıklarında pişirilme işlemi yapılmıştır. Sonrasında üretilen H yapışma numunelerine farklı ortam sıcaklıklarında çekme işlemi yapılmıştır [25].

Hamed ve arkadaşlarının çalışmasında PET ipliğin kauçuk ile yapışması klororesorsinolik reçine kullanılarak artırılmıştır. Ticari olarak kullanılan Denabond K klororesorsinolik reçine RFL çözeltisinin %20'si kadarında olacak şekilde karıştırılmıştır. Klororesorsinolik reçinesinin PET ipliğinin yapışmasını arttırdığı gözlenmiştir [26].

Krishna ve arkadaşları NY66 yüzeyini değiştirerek RFL çözeltisiyle kapladıktan sonra kauçuk ile olan etkileşimi arttırmaya çalışmışlardır. Değişik parametrelerde formik asite maruz bırakılan NY66 kord bezi yüzeyi RFL ile kaplanarak farklı özellikteki numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numunelerden çekme, SEM, FTIR, DSC ve yapışma testleri yapılmıştır. Yüzeyinde değişim olan örneklerin yapışma değerlerinde yüzeyi değiştirilmemişine göre %124 ile %150 oranında artış olduğu gözlemlenmiştir [27].

Lee ve arkadaşları poliketon ipliği RFL çözeltisiyle kapladıktan sonra farklı sıcaklık ve nem yaşlanma şartlarında bekletmişlerdir. Hazırladıkları numunelere XPS, TGA,

SEM ve H yapışma testi yapmışlardır. Ortam yaşlanma şartları arttıkça oksidasyona bağlı olarak poliketon yüzeyinde değişmeler gözlemlenmiştir. Hazırlanan NR kauçuk ile H yapışma yapmışlar ve 125 ^{o}C'den sonra yapışma değerlerinde düşüş gözlemlemişlerdir [28].

Shoaf PET ipliğin kauçuk ile olan yapışmasını arttırmak için poliepoksi ile poliizosiyanatı bir arada kullanarak yapışmanın artmasını sağlamışlardır [29].

Spurlin PET ipliğin yüzeyini azidoformat ve izosiyanat karışımı kullanarak kaplamış ve kauçuk ile yapışmasının artmasını sağlamıştır [30].

Aufdermarsh aromatik poliizosiyanatın suda çözülebilir dispersiyonlarını hazırlayarak PET yüzeyinin kauçuk ile yapışmasını sağlamıştır [31].

Edington PET yüzeyini bis(dihidroksifenil metil)fenolün sulu bir çözeltisi ile kaplayarak PET ipliğin kauçuk ile yapışması sağlanmıştır [32].

3. MALZEMELER, YÖNTEM VE DENEYSEL TASARIM

3.1. Malzemeler

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Tablo 3.1'de tez çalışmaları sırasında kullanılan kimyasallar ve özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.1. Kullanılan kimyasalların listesi

Kimyasal Adı	Üretici	CAS Numarası	Saflığı
Denacol EX-313	Nagase	25038-04-4	%99
Kaprolaktamla bloklanmış metilen difenil izosiyanat	Grilbond® IL-6 60%	-	%60
Resorsinol	Sigma-Aldrich	108-46-3	%99
Formaldehit	Sigma-Aldrich	50-00-0	%37
Sodyum Hidroksit	Sigma-Aldrich	1310-73-2	%10
Amonyak	Sigma-Aldrich	1336-21-6	%25
Vinilpridin Lateks (Poliocord VP 106)	Omnova Solition	-	%41
SBR Lateks	Omnova Solition	-	%41
Glisidil metakrilat (GMA)	Acar Chemicals	106-91-2	%99
Etil-2-bromoizobütirat	Merck	600-00-0	%98
2-bromoizobütiril bromür	Merck	244-017-3	%98
1,1,1-tris(hidroksil metil propan)	Sigma-Aldrich	77-99-6	%98
Pentaeritritol	Acar Chemicals	115-77-5	%98
Pentametildietilentriamin (PMDETA)	Sigma-Aldrich	221-201-1	%99
Trietilamin	Alfa Aesar	204-469-4	%99
Bakırbromür (CuBr)	Sigma-Aldrich	232-131-6	%99
Alümina nötral	Sigma-Aldrich	1344-28-1	%99
Sodyumbikarbonat ($NaHCO_3$)	Sigma-Aldrich	144-55-8	%99
Magnezyum sülfat ($MgSO_4$)	Alfa Aesar	231-298-2	%99
Diklorometan (DCM)	Sigma-Aldrich	75-09-2	Teknik
Hekzan	Sigma-Aldrich	110-54-3	Teknik
Tetrahidrofuran (THF)	Sigma-Aldrich	109-99-9	Teknik
Toluen	Sigma-Aldrich	108-88-3	Teknik
Etil asetat	Sigma-Aldrich	141-78-6	Teknik
Hidroklorik asit (HCI)	Sigma-Aldrich	7647-01-0	Teknik

3.1.2. Kauçuk hamuru

Tek kord şerit yapışma ve H yapışma testlerinde kullanılacak olan 1 mm kalınlığındaki kauçuk hamuru Kordsa Teknik Tekstil A.Ş. tarafından temin edildi. Standart hamur reçetesi içerisinde bulunan hamur bileşenleri ve miktarları aşağıda Tablo 3.2'de verildi.

Tablo 3.2. Kauçuk hamuru bileşenleri

Malzeme	Miktar (g)
Doğal Kauçuk (NR)	22,5
SBR	26,5
ZnO	2,3
Stearik Asit	0,7
Karbon Karası (N330)	17
Karbon Karası (N550)	17
Antioksidan (4010)	1,5
Aromatik Yağ (840)	7,5
TMTD (Tetrametilthurammonosülfit)	3,5
MBT (Merkaptobenzotiazol)	0,5
DM (Dibenzotiazoledisülfit)	0,5
S (Kükürt)	0,5

3.1.3. Polyester kord ipliği

PET kord ipliği kaplama işleminde kaplama çözeltilerinden geçireceğimiz 1670x2 dteks ağırlığında, 360x360 şeklinde bükülmüş, 0,65 mm kalınlığında özelliğindeki PET kord ipliği Kordsa Teknik Tekstil A.Ş. tarafından temin edildi.

3.1.4. Kullanılan cihazlar

3.1.4.1. Karakterizasyon için kullanılan cihazlar

Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektrometresi (FTIR) ölçümleri, Bruker Vertex 70 marka kızılötesi spektrometresi kullanılarak ölçüldü. Sentezler öncesinde kullanılan başlatıcıların ve sentez sonucunda oluşan polimerlerin, kimyasal bağların yapısını araştırmak için 4000–400 cm^{-1} aralığında ölçümler gerçekleştirildi ve FTIR spektrumları kaydedildi.

Nükleer manyetik rezonans (NMR); numune spektrumlarının ^{1}H Proton ve ^{13}C Carbon Nükleer Manyetik Rezonans çalışmaları, 400 MHz Bruker Avance II veya 500 MHz Varian Birlik INOVA üzerinde elde edildi.

Termal gravimetrik analiz (TGA) analizleri, Mettler Toledo marka TA Q50 model termal gravimetri analiz cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Numuneler azot gazı altında 20 ºC/dk ısıtma hızı ve 20 ml/dk süpürme hızı ile 25 ºC'den 700 ºC'ye kadar ısıtılarak analiz edildi. TGA analizi sonrası test edilen polimerlerin bozunma sıcaklıkları ve maksimum bozunma sıcaklıkları belirlendi ve dataları kaydedildi.

Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizleri, Mettler Toledo cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Numunelerin termal analizleri esnasında 10 ºC/dk'lık ısıtma hızı ve 20 ml/dk akış hızında kuru hava beslemesi uygulandı. Bütün numunelerin analizi 25-300 ºC sıcaklık aralığında ısıtılarak ölçümleri yapıldı ve dataları kaydedildi. Pişirilen kauçuk numuneleri İnstron çekme cihazı kullanılarak yapışma kopma testleri yapıldı.

3.1.4.2. Yapışma numunelerini hazırlamak için kullanılan cihazlar

Leitzher iki daldırma kabı olan ve üç fırınlı kord terbiyeleme ünitesi kullanılarak PET kord ipliği yüzeyleri kaplama çözeltileri ile kaplandı.

Kaplanmış kord numuneleri kauçuk ile Craft marka sıcak hidrolik pres kullanılarak vulkanize edilerek tek kord şerit yapışma ve H yapışma testleri için numuneler hazırlandı.

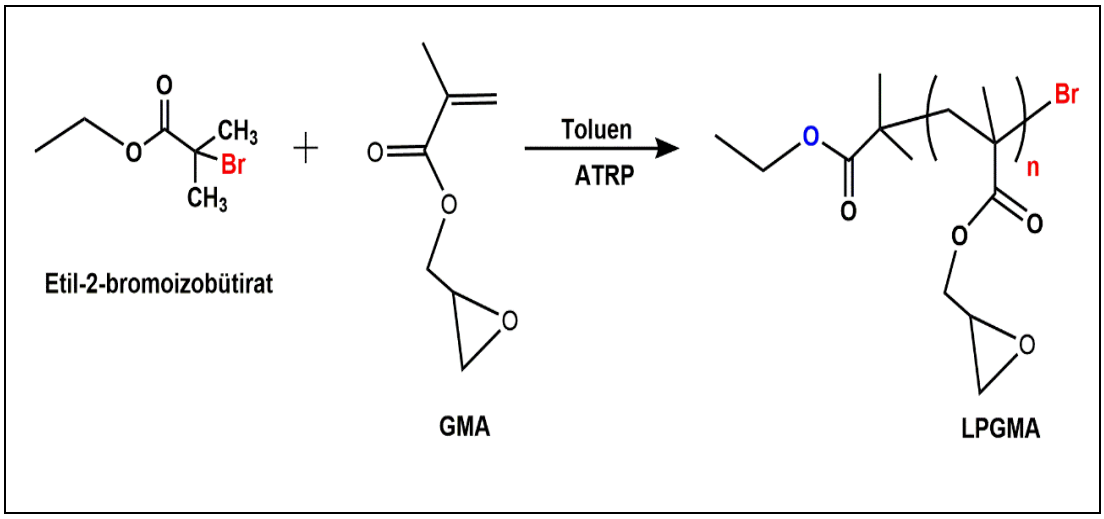
3.2. Yöntem

3.2.1. Lineer ve yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerlerinin sentezlenmesi

3.2.1.1. Lineer poli(glisidil metakrilat) polimerinin sentezi (LPGMA)

Sentezlemek istediğimiz lineer poli(glisidil metakrilat) (LPGMA) epoksi polimeri, etil 2-bromoizobütirat başlatıcılığında, glisidil metakrilat (GMA) monomerinden atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) yardımıyla sentezlendi. Etil 2-bromoizobütirat (0,05 g, 0,26 mmol), PMDETA (0,09 g, 0,52 mmol), CuBr (0,037 g, 0,26 mmol) ve glisidil metakrilat monomeri (5,47 g, 38,45 mol), 7 ml toluen içerisinde çözülerek hazırlandı. Elde edilen çözelti üç kez 5 dk degaze edildi ve hazırlanan çözeltinin 50 °C'de 3 saat boyunca polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen polimerizasyon çözeltisi 3 saat boyunda hızlı bir şekilde su-buz banyosunda soğutuldu ve yeşil renkli bir çözelti elde edildi. Daha sonra yeşil çözeltiye bir miktar DCM eklendi ve sonrasında bu çözelti nötral alüminadan geçirilerek ortamda serbest şekilde bulunan CuBr'ün ortamdan uzaklaştırılması sağlandı. Alüminadan geçirildikten sonra elde edilen renksiz sıvı düşük basınç altında döner buharlaştırıcı kullanılarak kısmi vakum altında 5 ml'ye deriştirildi. Elde edilen ürün soğuk hekzan eklenerek (300-400 ml) çöktürüldü ve bu çökelti G4 filtre yardımıyla süzülerek ayrılması sağlandı. Elde edilen çökelti 30 °C sıcaklıkta vakum altında iki gece kurutuldu ve sentezlemek istediğimiz epoksi polimeri elde edildi. Yapılan işlemler sonrasında elde edilen LPGMA epoksi polimerinin yapısı ^{1}H NMR ve FTIR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. LPGMA'nın ısıl kararlılığı (TGA) kullanılarak belirlendi. Kristal davranışları (DSC) incelemelesinden elde edilen verilerle belirlendi (Şekil 3.1).

Verim: 1,82 g (%35). $M_{n,NMR}$: 7000 g/mol; $M_{n,GPC}$: 8100 g/mol; $M_{w,GPC}$: 9900 g/mol; M_w/M_n: 1,22. FTIR (cm^{-1}): 3000-2985 (C-H); 1722 (C=O); 1481; 1448; 1253; 1146; 991; 905, 843(C-O-C); 757. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 4,08 ppm (H_g); 1,24 ppm (H_h); 1,90 (H_f); 2,45-3,01 ppm (H_a); 3,23 ppm (H_b); 3,59-4,54 ppm (H_c); 1,69-0,66 ppm (H_d) ve 1,90 ppm (H_e).

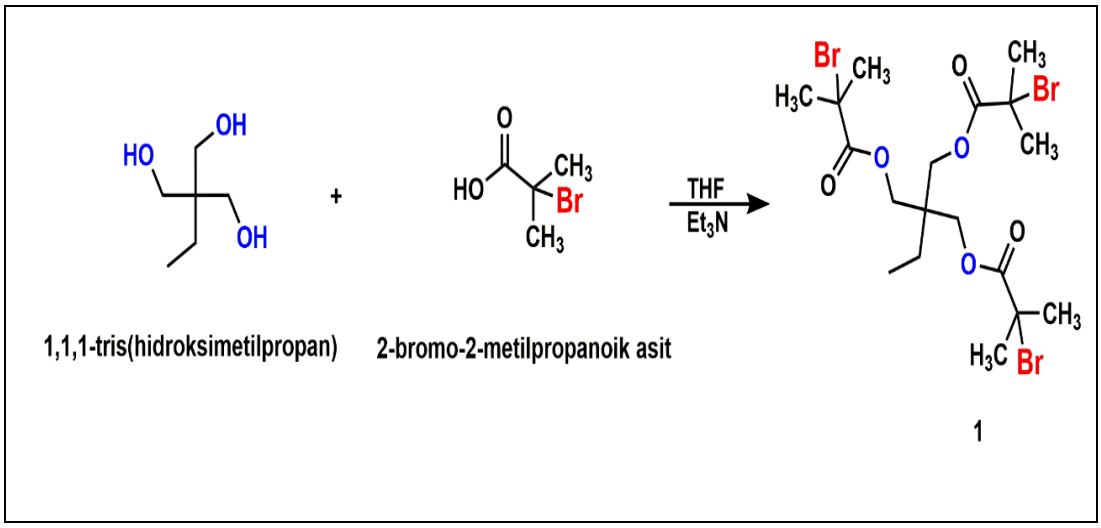


Şekil 3.1. Lineer PGMA (LPGMA) polimerinin sentez reaksiyonu

3.2.1.2. Üç kollu yıldız polimer başlatıcı (1) ve üç kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin sentezi (3SPGMA)

3SPGMA'nın sentezinde kullanacağımız üç kollu başlatıcı (1), [33,34] göre sentezlendi. 1,1,1-tris(hidroksimetilpropan) (1 g, 7,45 mmol) ve trietilamin (67 mmol, 9,35 ml), içerisinde 10 ml kuru THF içeren 100 ml'lik yuvarlak tabanlı bir şişeye ilave edildi ve çözüldü. Hazırlanan çözelti üzerine argon atmosferi altında 0 °C'de 2-bromo-2-metilpropanoik asit çözeltisi (33,5 mmol, 4,145 ml) damla damla eklenerek devam edildi. Hazırlanan bu çözeltinin reaksiyonunun olması için gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu işlemden sonra ortamda oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı ve ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon ortamındaki çözücü, düşük basınç altında döner buharlaştırıcı kullanılarak kısmi vakum altında uzaklaştırıldı. Şişe içerisinde geriye kalan katı kısım üzerine DCM eklenerek tekrar çözüldü ve %5 $NaHCO_3$ (sulu) ile ayrıştırma yapıldı. İstenilen organik faz, susuz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu ve çözücünün uzaklaştırılması sağlandı. Başlatıcı (1), (n-hekzan /etil asetat 2: 1) kullanılarak silika jel kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Şekil 3.2).

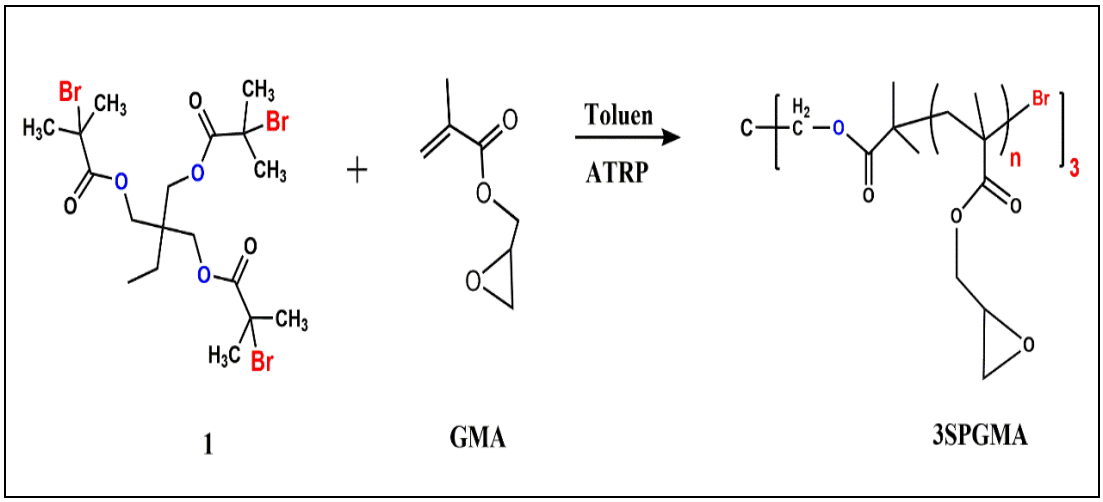
Ürün: 1,4 g (%32). Erime noktası: 55-57 ^{0}C. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3000-2985 (C-H); 1712 (C = O); 1466; 1385; 1210; 1162; 1107; 977; 816; 710; 630 (-C-Br). ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ: 0,97 ppm (H_a); 1,63 ppm (H_b); 1,93 ppm (H_d) ve 4,18 ppm (H_c). Kütle Spektrometresi: *m/z*= 582,3 [M+1], (teorik *m/z*=581,14).



Şekil 3.2. Üç kollu başlatıcının (1) sentezi için genel reaksiyon şeması

Üç kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) (3SPGMA), 1 başlatıcılığında GMA monomerinden ATRP yardımıyla sentezlendi. Başlatıcı (1) (0,05 g, 0,09 mmol), PMDETA (0,09 g, 0,52 mmol), CuBr (0,037 g, 0,26 mmol) ve GMA monomer (5,50 g, 38,71 mol), 7 ml toluen içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üç kez 5 dk degaze edildi ve hazırlanan bu çözeltinin 50 °C'de 3 saat boyunca polimerizasyonu gerçekleştirildi. Polimerizasyon 3 saat sonunda hızlı bir şekilde su-buz banyosunda soğutuldu ve yeşil renkli bir çözelti elde edildi. Daha sonra yeşil çözeltiye bir miktar DCM eklenerek nötral alüminadan geçirilerek ortamda serbest bulunan CuBr'ün uzaklaştırılması sağlandı. Alüminadan geçirilerek elde edilen renksiz sıvı düşük basınç altında döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 ml'ye deriştirildi, ürün soğuk hekzan eklenerek (300-400 ml) çöktürüldü ve çökelti G4 filtre yardımı ile süzülerek ayrıldı. 30 °C sıcaklıkta vakum altında iki gece kurutuldu. Elde edilen 3SPGMA'nın yapısı ^{1}H NMR ve FTIR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. 3SPGMA'nın ısıl kararlılığı (TGA) ve kristal davranışları (DSC) incelemelerinden elde edilen verilerle belirlendi (Şekil 3.3).

Verim: 2,2 g (%41). $M_{n,NMR}$: 26766 g/mol; $M_{n,GPC}$: 32385 g/mol; 39107 g/mol; M_w/M_n: 1,21 FTIR (cm^{-1}): 2995, 2941 (C-H); 1724 (C=O); 1481; 1450; 1254; 1145; 990; 905; 845; (C-O-C). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, δ): 2,45-3,07 ppm (H_a); 3,23 ppm (H_b); 3,63-4,60 ppm (H_c); 1,42-0,77 ppm (H_d); 1,89 ppm (H_e); 3,99 ppm (H_g); 1,62 ppm (H_h); 1,89 ppm (H_f) ve 1,45-0,47 ppm (H_i).

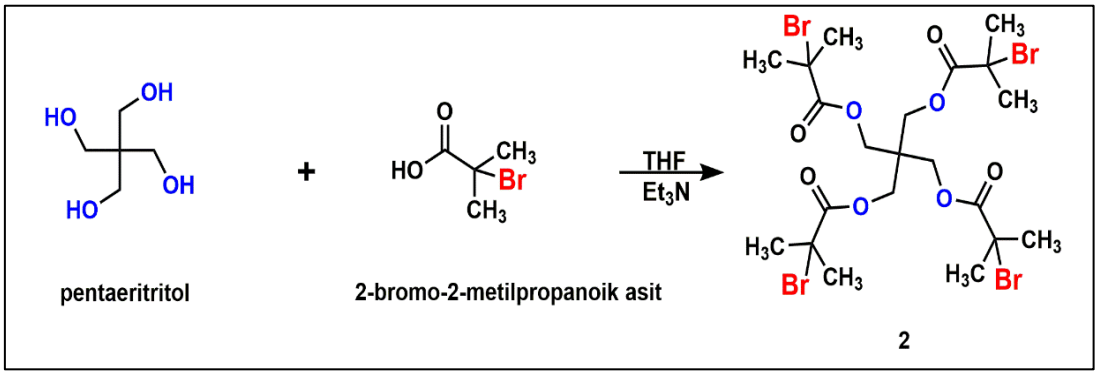


Şekil 3.3. Üç kollu yıldız poli(glisidilmetakrilat) (3SPGMA), (1) başlatıcılığında sentezi

3.2.1.3. Dört kollu yıldız polimer başlatıcı (2) ve dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin sentezi (4SPGMA)

4SPGMA'nın sentezinde kullanacağımız dört kollu başlatıcı (2), [33, 34] göre sentezlendi. Pentaeritritol (1 g, 7,34 mmol) ve trietilamin (88 mmol 12,2 ml) içerisinde 10 ml kuru THF içeren 100 ml'lik yuvarlak tabanlı bir şişeye ilave edildi ve çözüldü. Hazırlanan çözelti üzerine 2-bromo-2-metilpropanoik asit çözeltisi (44 mmol, 5,44 ml), 0 °C'de Ar atmosferi altında damla damla ilave edildi. Hazırlanan bu çözeltinin reaksiyonunun olması için gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu işlemden sonra ortamda oluşan tuzlar süzülerek ayrıldı ve ortamdan uzaklaştırıldı. Reaksiyon ortamındaki çözücü, düşük basınç altında döner buharlaştırıcı kullanılarak kısmi vakum altında uzaklaştırıldı. Şişe içerisinde geriye kalan katı kısım üzerine DCM eklenerek tekrar çözüldü. Sırasıyla iki kez 50 ml %10 HCI (sulu) çözeltisi, 50 ml doymuş $NaHCO_3$ (sulu) çözeltisi ve suyla yıkandı. Son olarak, istenilen organik katman susuz $MgSO_4$ üzerinde kurutuldu ve çözücü döner buharlaştırma yoluyla uzaklaştırıldı. Saf ürün, metanolden yeniden kristalleştirilerek beyaz bir katı halinde elde edildi (Şekil 3.4).

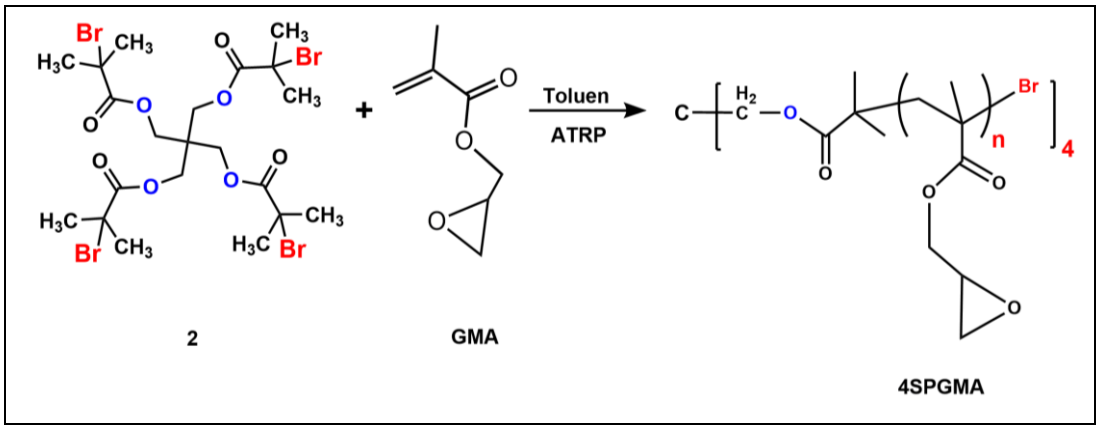
Ürün: 2,39 g, (%45) Erime noktası: 78 °C. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3005, 2982, 2932, (C-H); 1718 (C = O); 1471; 1390; 1210; 980; 816; 710; 644. ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 1,94ppm (H_a; 24H), 4,33ppm (H_b; 8H). Kütle spektrometresi: m / z = 732 [M + 1], (teorik m / z = 731).



Şekil 3.4. Dört kollu başlatıcının (2) sentezi için genel reaksiyon şeması

Dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) (4SPGMA), 2 başlatıcılığında GMA monomerinden ATRP yardımıyla sentezlendi. Başlatıcı (2) (0,04 g, 0,06 mmol), PMDETA (0,08 g, 0,44 mmol), CuBr (0,032 g, 0,22 mmol) ve GMA (4,66 g, 32,79 mol), 7 ml toluen içerisinde çözüldü. Elde edilen çözelti üç kez 5 dk degaze edildi ve hazırlanan bu çözeltinin 50 °C'de 3 saat boyunca polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen polimerizasyon 3 saat sonunda hızlı bir şekilde su-buz banyosunda soğutuldu ve yeşil renkli bir çözelti elde edildi. Daha sonra yeşil çözeltiye bir miktar DCM eklenerek nötral alüminadan geçirilerek ortamda serbest bulunan CuBr'ün uzaklaştırılması sağlandı. Alüminadan geçirilerek elde edilen renksiz sıvı düşük basınç altında döner buharlaştırıcıda kısmi vakum altında 5 ml'ye deriştirildi. İstenilen ürün soğuk hekzan eklenerek (300-400 ml) çöktürüldü ve çökelti G4 filtre yardımı ile süzülerek ayrıldı. Elde edilen çökelti 30 °C sıcaklıkta vakum altında iki gece kurutuldu ve sentezlemek istediğimiz epoksi polimeri elde edildi. Yapılan işlemler sonrasında elde edilen LPGMA epoksi polimerinin yapısı ^{1}H NMR ve FTIR spektroskopisi incelemelerinden elde edilen bilgiler ile aydınlatıldı. LPGMA'nın ısıl kararlılığı (TGA) kullanılarak belirlendi. Kristal davranışları (DSC) incelemelesinden elde edilen verilerle belirlendi (Şekil 3.5).

Verim: 1,86 g (%40). $M_{n,NMR}$: 34280 g/mol; $M_{n,GPC}$: 39760 g/mol; $M_{w,GPC}$: 48100 g/mol; M_w/M_n: 1,22 FTIR (ATR, cm^{-1}): 3001, 2931 (-CH); 1726 (C=O); 1482; 1148; 1250; 1145; 990; 906, 845 (C-O-C); 758; 695. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ): 2,50-3,05 ppm (H_a); 3,26 ppm (H_b); 3,64-4,49 ppm (H_c); 1,39-0,70 ppm (H_d); 1,92 ppm (H_e); 1,92 (H_f); 4,03 (H_g).



Şekil 3.5. Dört kollu yıldız poli(glisidilmetakrilat) (4SPGMA), (2) başlatıcılığında sentezi

3.2.2. Epoksi-izosiyanat çözeltilerinin hazırlanması

Sentezlemiş olduğumuz büyük parçalar halinde olan LPGMA, 3SPGMA ve 4SPGMA'lar öncelikle havanda dövülerek toz haline getirildi. Tablo 3.3'de verilen oranlarda destile su ile karıştırıldı. PGMA'lar suda çözünmediğinden sıvı içerisinde iyice dağılması için ultrasonik banyoda 30 dk bekletildi. Daha sonrasında her çözelti için sabit 2 g bloke kaprolaktam MDI eklenerek manyetik karıştırıcı ile 300 rpm'de 1 saat karıştırılarak çözeltiler hazırlandı.

Tablo 3.3. Aktivasyon çözeltisi hazırlama reçetesi

Epoksi Türü	Su (g)	PGMA (g)
LPGMA	97,9	0,1
	97,8	0,2
	97,7	0,3
	97,6	0,4
	97,5	0,5
	97,0	1,0
3SPGMA	97,9	0,1
	97,8	0,2
	97,7	0,3
	97,6	0,4
	97,5	0,5
	97,0	1,0
4SPGMA	97,9	0,1
	97,8	0,2
	97,7	0,3
	97,6	0,4
	97,5	0,5
	97,0	1,0

Kord bezi üretim sanayisinde en çok kullanılan epoksiler, referans seçilerek referans 1 ve referans 2 çözeltileri, Tablo 3.4'te verilen oranlarda karıştırılarak hazırlanmıştır.

Tablo 3.4. Referans olarak kullanılan epoksi-izosiyanat çözeltileri reçetesi

Çözelti	Epoksi Türü	Su (g)	Epoksi (g)	Bloke kaprolaktam MDI (g)
Referans 1	Gliserol poliglisidil eter (GTE)	97	1	2
Referans 2	Etilen glikol diglisidil eter (EGDGE)	97	1	2

3.2.3. Resorsinol, formaldehit ve lateks çözeltisinin hazırlanması

Kaplama için kullanacağımız RFL çözeltisi Tablo 3.5'te verilen oranlar kullanılarak belirtilen şartlarda hazırlandı.

Tablo 3.5. Tipik RFL çözeltisi hazırlama reçetesi

Malzeme	Miktar (g)
Su	40
Resorsinol	3,4
Formaldehit (%37)	1,4
Sodyum Hidroksit (%10)	0,2
Olgunlaşma: 25 ºC'de 3 saat	
VP Lateks (%41)	24
SBR Lateks (%41)	8
Su	22
Olgunlaşma: 25 ºC'de 6 saat	
Amonyak (%25)	1

3.2.4. Polyester kord ipliğinin kaplanması işlemi (terbiyeleme)

Kordsa Teknik Tekstil A.Ş'den temin edilen 0,65 mm kalınlığında, 1670x2 dteks ağırlığında, 360x360 bükümlü PET kord ipliği Lietzher iki daldırma kabı olan ve üç fırınlı tek kord terbiyeleme ünitesi (Şekil 1.7) kullanılarak Tablo 3.6'da belirtilen proses koşulları kullanılarak yüzeyleri kaplandı. Karşılaştırma yapabileceğimiz referans çalışma (referans 1 ve referans 2 çözeltisi) olarak polyester kord bezi üretiminde en çok kullanılan iki farklı epoksi eter türü [12] seçildi ve bu epoksi eterler kullanılarak referans numuneler hazırlandı. Ayrıca epoksi ve izosiyanatın yapışma üzerindeki etkisini incelemek için PET iplik sadece RFL, epoksi ve izosiyanat çözeltisine daldırılarak sıcak fırınlardan geçirildikten sonra numuneler elde edildi. Elde edilen bu numunelerin yapışma performansları ölçüldü. Üretim prosesinde öncelikli olarak kullanılan üç fırın sıcaklığı (240/140/240 ^{o}C), aktivasyon çözeltisi içerisinde kullanılan bloke kaprolaktam (MDI) miktarı (%2 ağırlıkça) sabit tutularak, ipliğin fırın içinde kalma süreleri (sn) ve epoksi polimer derişimi (% ağırlıkça) değiştirilerek numuneler elde edildikten sonra bu numunelerin yapışma performansları ölçülerek incelendi.

PET iplik kaplama işleminde öncelikli olarak hazırlamış olduğumuz birinci aktivasyon çözeltisine (epoksi-izosiyanat) girerek iplik yüzeyine bu çözeltiyi alır. Sonrasında birinci fırına girerek fırın uzunluğu boyunca Tablo 3.6'da belirtilen zamanda 240 ^{0}C sıcaklığa maruz kalır. Birinci fırından çıktıktan sonra hazırlamış olduğumuz ikinci çözeltiye (RFL) girer ve yüzeyine bu çözeltiyi de alır. Ardından ikinci fırına girerek fırın uzunluğu boyunca Tablo 3.6'da belirtilen zamanda 140 ^{0}C sıcaklığa maruz kalır Sonrasında üçüncü fırına girerek fırın uzunluğu boyunca Tablo 3.6'da belirtilen zamanda 240 ^{0}C sıcaklığa maruz kalır ve yüzeyi kaplanmış şekilde üçüncü fırından çıkar. En son bölümde ise soğuyarak kaplanmış şekilde iplik sarım ünitesinde giderek bobinlere sarılır. Bu şekilde kauçuk ile birbirine yapışması için gereken katmanı yüzeyine almış olur.

Aynı üretim prosesi kullanılarak Tablo 3.6'da belirtilen şartlarda çalışılmış ve farklı özelliklerdeki kaplanmış kord ipliği numuneleri hazırlanmıştır.

Tablo 3.6 Sabit fırın sıcaklığında (240/140/240 ºC) terbiyeleme prosesi şartları

Polimerler	Epoksi Derişimi (% ağırlıkça)	Fırında Kalma Süresi (sn)
RFL	0	90
		60
		30
Referans 1 (Gliserol Poliglisidil Eter)	1	90
		60
		30
Referans 2 (Etilen Glikol Diglisidil Eter)	1	90
		60
		30
LPGMA	0,1	90
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
	0,1	60
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
	0,1	30
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
3SPGMA	0,1	90
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
	0,1	60
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
	0,1	30
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
4SPGMA	0,1	90
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
	0,1	60
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	
	0,1	30
	0,2	
	0,3	
	0,4	
	0,5	
	1,0	

4SPGMA epoksi polimerinden, sabit derişimde (ağırlıkça %1) çözelti hazırlanarak ve sabit fırında kalma süresinde (60 sn) tutularak, 1., 2. ve 3. fırın sıcaklığı değişikliği yapılarak sıcaklığın etkisinin araştırıldığı farklı numuneler hazırlandı (Tablo 3.7).

Tablo 3.7. %1'lik 4SPGMA çözeltisi ile üretilen numunelerin üretim prosesi

<table>
<tr><th>1. FIRIN SICAKLIĞI (ºC)</th><th>2. FIRIN SICAKLIĞI (ºC)</th><th>3.FIRIN SICAKLIĞI (ºC)</th></tr>
<tr><td>250</td><td rowspan="4">140</td><td rowspan="4">240</td></tr>
<tr><td>230</td></tr>
<tr><td>220</td></tr>
<tr><td>200</td></tr>
<tr><td rowspan="4">240</td><td rowspan="4">140</td><td>250</td></tr>
<tr><td>230</td></tr>
<tr><td>220</td></tr>
<tr><td>200</td></tr>
<tr><td rowspan="4">240</td><td>200</td><td rowspan="4">240</td></tr>
<tr><td>170</td></tr>
<tr><td>120</td></tr>
<tr><td>100</td></tr>
</table>

Farklı fırın sıcaklığı değişimleri ile kaplanmış PET kord ipliği numuneleri hazırlanmıştır.

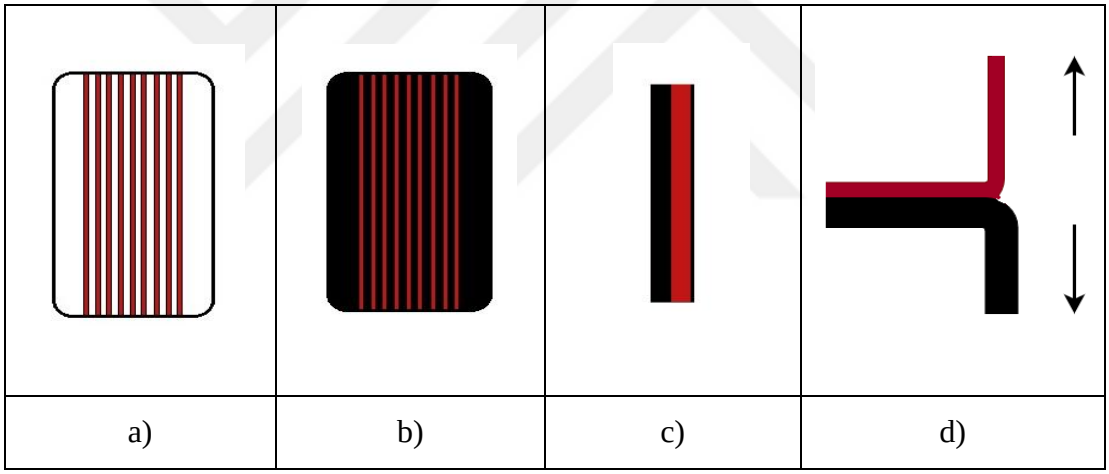
3.2.5. Tek kord şerit yapışma, H yapışma ve kopma dayanımı numunelerinin hazırlanması

Üretilen kaplanmış PET tek kord ipliklerinden kauçuk ile vulkanize edilerek tek kord şerit yapışma ve H yapışma testi numuneleri hazırlanmıştır. Ayrıca bu numunelerden kopma dayanımı testi içinde numune hazırlanmıştır.

3.2.5.1. Tek kord şerit yapışma

Üretilen PET kord ipliği numunelerine tek kord şerit yapışma testi yapıldı. Tek kord şerit yapışma testindeki amaç bir yüzeyi kauçuk, diğer yüzeyi kord ipliğinden oluşan kompozit malzemede kord ipliğinin kauçuktan sıyrılırken ki kopma dayanımının ölçülmesidir. Bu test ile kord ipliğinin kauçuk yüzey ile yapışma kuvveti incelenmiştir.

Üretilen kaplanmış PET kord ipliği numuneleri tek kord şerit yapışma kalıbı üzerine (10x15 cm ölçüsünde) aralarında 1 cm boşluk olacak şekilde, paralel olarak yan yana şeritler haline getirilerek, kalıp boşluklarına yerleştirildi (Şekil 3.6.a). 1 mm kalınlığındaki kauçuk hamurları 10x15 cm ebatlarında kesilerek iki hamur üst üste yapıştırıldı ve kalınlığı 2 mm yapıldı. Daha sonra 2 mm kalınlığındaki kauçuk, kalıp üzerine yerleştirilmiş paralel kordların üzerine kapatıldı. Hazırlanan kalıp içerisindeki numune 150 ^{o}C, 30 dk ve 3,2 MPa basınç şartlarında hidrolik pres kullanılarak pişirildi (Şekil 3.6.b). Pişmiş tek kord şerit yapışma numuneleri çıkarıldıktan sonra laboratuvar şartlarında 1 saat soğumaya bırakıldı. Soğuyan pişmiş tek kord şerit yapışma numuneleri tek kord şerit yapışma testine uygun şekilde şeritler halinde kesildi (Şekil 3.6.c). Kauçuk ile pişirilmiş kaplanmış iplik numuneleri daha sonra İnstron marka çekme cihazının tek kord şerit yapışma çenelerine yerleştirilerek yapışma değerleri ölçüldü (Şekil 3.6.d).

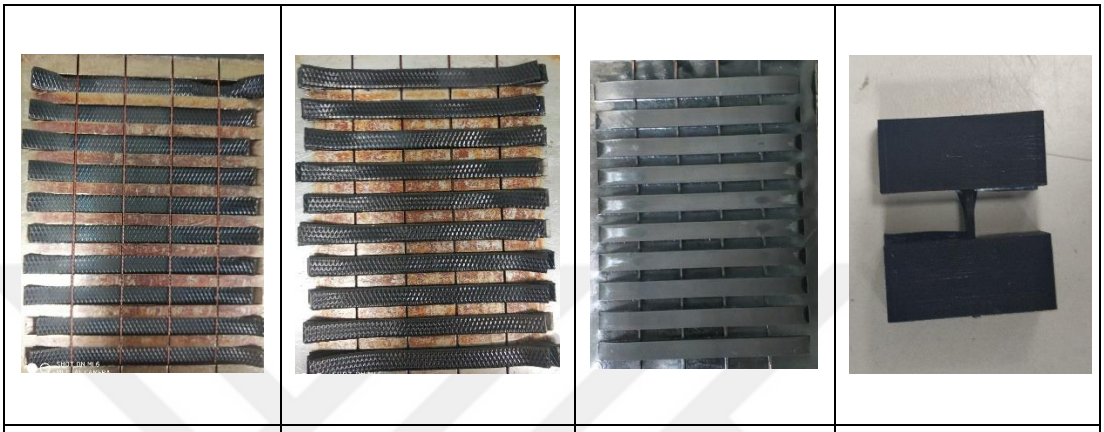


Şekil 3.6. Tek kord şerit yapışma numunesi hazırlanması

3.2.5.2. H yapışma

H yapışma testi ASTM D4776 standart test metodudur. Lastik üretim sektöründe kord ipliğin kauçuk yüzey ile yapışmasını ölçmemize yarayan en önemli testlerden biridir. Test için hazırlanan numuneler H harfine benzediği için bu ismi almıştır. 1mm kalınlığındaki kauçuk hamuru 100x5 mm boyutlarında kesildi. H yapışma testinde kullanabilmemiz için 4 mm olması gerekmektedir. Kauçuk hamuru kalınlığı 4 mm olması için 1 mm kalınlığındaki 4 adet hamur üst üste yapıştırıldı ve H yapışma kalıbı gözeneklerine yerleştirildi. Gözenek üzerine yerleştirilmiş 4 mm kalınlığındaki hamurların üzerine hazırlamış olduğumuz kaplanmış PET kord ipliği numunelerimiz

yerleştirildi (Şekil 3.7.a). Sonrasında üzerine 4 mm kalınlığında ikinci bir kat hamurla örtüldü ve kaplanmış PET kord ipliğinin 4 mm kalınlığındaki iki kauçuk hamuru arasında kalması sağlanmıştır (Şekil 3.7.b). Hazırlanan numune kalıbının üzerine metal kapağıyla kapatıldı. Sonrasında hidrolik preste 150 ^{o}C sıcaklıkta ve 3,2 MPa basınç ile 30 dk sürede pişirildi (Şekil 3.7.c).



a)	b)	c)	d)

Şekil 3.7. H yapışma numunesi hazırlanması

Pişirilen H yapışma numuneleri laboratuvar şartlarında bir saat boyunca soğumaya bırakıldı. Hazırlanan H yapışma numuneleri makas yardımı ile H harfi şeklinde kesildi ve çekim için hazırlandı (Şekil 3.7.d). H harfi şeklinde kesilmiş H yapışma numuneleri İnstron marka çekme cihazının H yapışma çenelerine yerleştirilerek koparıldı ve yapışma değerleri ölçülerek kayıt edildi.

3.2.5.3. Kopma dayanımı

Kaplanmış iplik numuneleri 25 cm uzunluğunda makas yardımıyla düz bir şekilde kesilerek 24 saat silikajelli desikatörde laboratuvar şartlarında bekletildi ve nemi alındı. Daha sonrasında nemi alınan kaplanmış iplik numuneleri desikatörden tek tek alınarak İnstron marka çekme cihazının kord çekme çenelerine yerleştirilerek çekip koparıldı ve çekmeye karşı olan kopma dayanımları ölçülerek sonuçlar kaydedildi.

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde sentezlediğimiz LPGMA, 3SPGMA ve 4SPGMA epoksi polimerlerinin sentezlendikten sonraki karakterizasyonu, yüzeyleri kaplanan epoksi-izosiyanat ve RFL kaplı kord ipliklerinin tek kord şerit yapışma, H yapışma ve kopma dayanımı performansları değerlendirilmiştir. Bu örnekler referans örneklerle karşılaştırılıp değerlendirilmiştir.

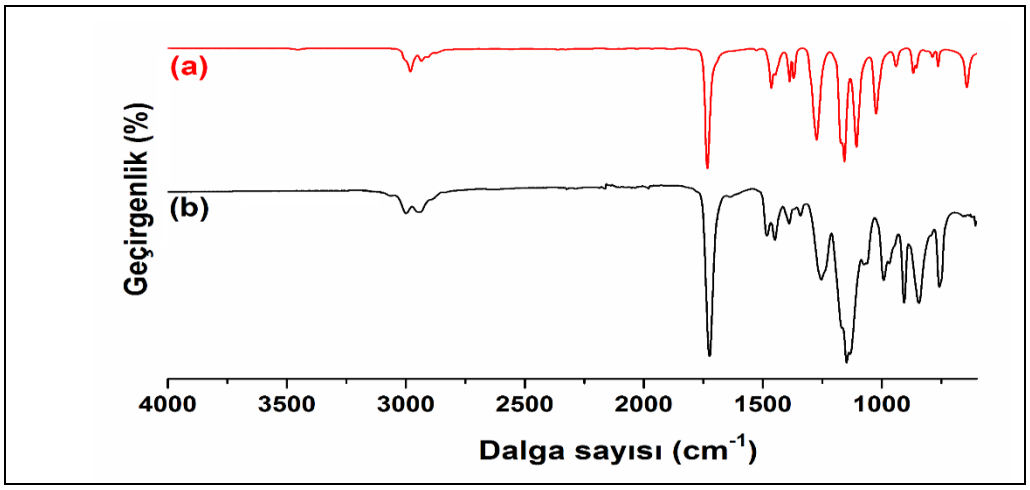
4.1. Lineer ve Yıldız Poli(glisidil metakrilat) Polimerlerin Karakterizasyonu

Hazırlanan PGMA numuneleri bileşenleri arasında oluşan etkileşimlerin, yapısındaki fonksiyonel grupların ve bağların belirlenmesi amacıyla numunelerin FTIR analizleri ve ^{1}H NMR analizleri yapılmıştır. Numunelerin FTIR ölçümleri 4000-650 cm^{-1} arasında taranarak ölçüldü ve elde edilen spektrumlar birbirleri ile karşılaştırılıp yorumlandı. Termal özelliklerinin belirlenmesi içinde 25-300 ^{o}C'ye kadar DSC analizleri yapılıp yorumlanmıştır. TGA analizleri ise 25-700 ^{o}C'ye kadar yapılıp incelenmiş ve yorumlanmıştır.

4.1.1. Lineer poli(glisidil metakrilat polimerinin karakterizasyonu) (LPGMA)

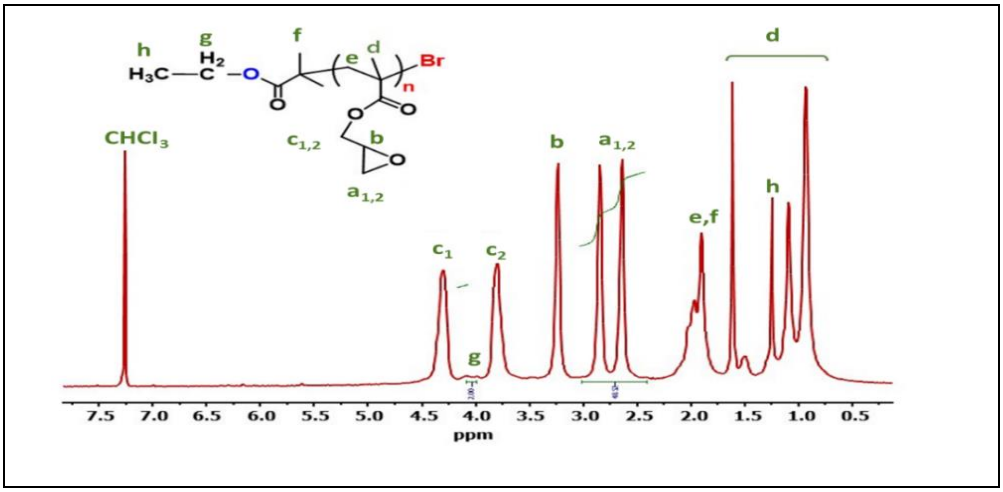
Şekil 4.1'de verilen lineer PGMA (b) ve başlatıcısına (a) ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1722 cm^{-1}'de gözlenen keskin pikler C=O gerilme frekansına karşılık gelmektedir. 3000-2985 cm^{-1}'de ve 2943-2937 cm^{-1}'de aralıklarında gözlenen pikler ise C-H gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Spektrum (a)'da olmayıp ta spektrum (b)'de görülen sırasıyla 1210, 816 ve 710 cm^{-1}'de keskin pikler epoksiye ait olan C-O-C gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Spektrum (a)'da başlatıcıda olan 650-700 cm^{-1}'de görülen C-Br gerilme frekansına ait pikin spektrum (b)'de yüksek oranda azaldığı görülmüştür.

FTIR spektrumlarında kaybolan ve oluşan piklerin görülmesi sentezlemek istediğimiz epoksi polimerin başarılı ve doğru bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.1. a) Başlatıcı ve b) lineer PGMA polimerinin FTIR spektrumu

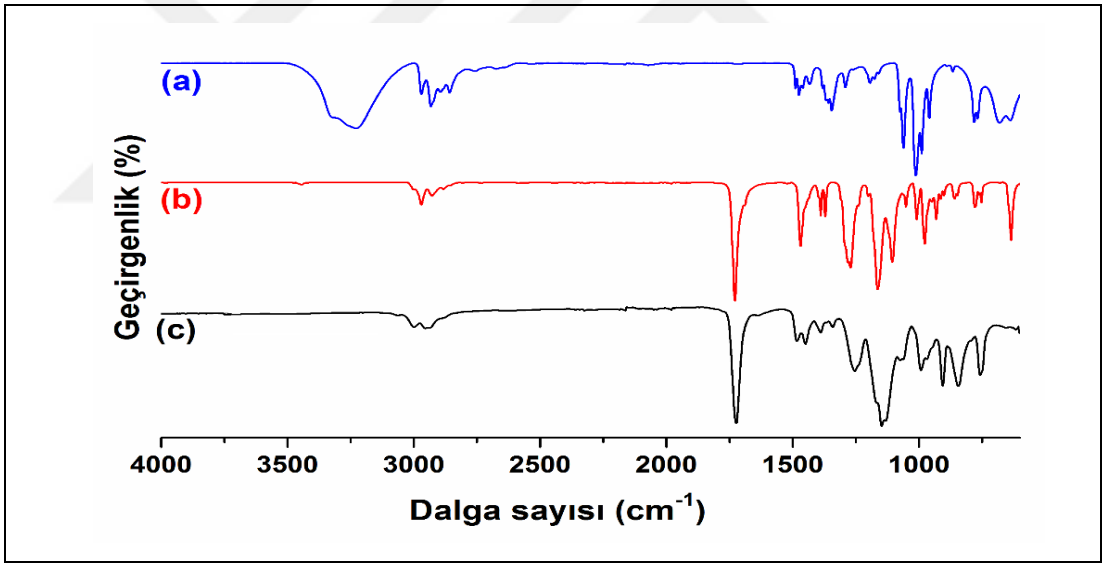
Lineer PGMA (LPGMA) polimerine ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^1H NMR spektrumundan Şekil 4.2'de elde edilen veriler incelendiğinde, etil 2-bromoizobütirat ile başlayan ATRP polimerizasyonun başarıyla gerçekleştirildiği görüldü. Şekil 4.2'deki LPGMA polimerine ait spektrum incelendiğinde 4,08 (H_g), 1,24 (H_h) ve 1,90 (H_f) ppm'de gözlenen pikler lineer polimerin başlatıcısından gelen sırasıyla metilen (CH_3CH_2O-), metil (CH_3CH_2O-, -$OCOC(CH_3)_2CH_2$-) protonlarına aittir. 2,45-3,01 ppm arasında ve 3,23 ppm'de görülen piklerin sırasıyla H_a ve H_b epoksi halkasında bulunan gruplara ait olduğu saptandı. 3,59- 4,54 ppm aralığında görülen büyük piklerin (H_c) ise –$COOCH_2$- grubu protonlarına ait olduğu görüldü. 1,69-0,66 ppm aralığında görülen çoklu büyük pikler ve 1,90 ppm de görülen geniş yayvan pik polimer ana zinciri üzerinde bulunan metakrilat tekrarlanan birimin sırasıyla metil (H_d) ve metilen (H_e) grubu protonlarına ait olduğu belirlendi.



Şekil 4.2. Lineer PGMA polimerinin (LPGMA) ^1H NMR spektrumu

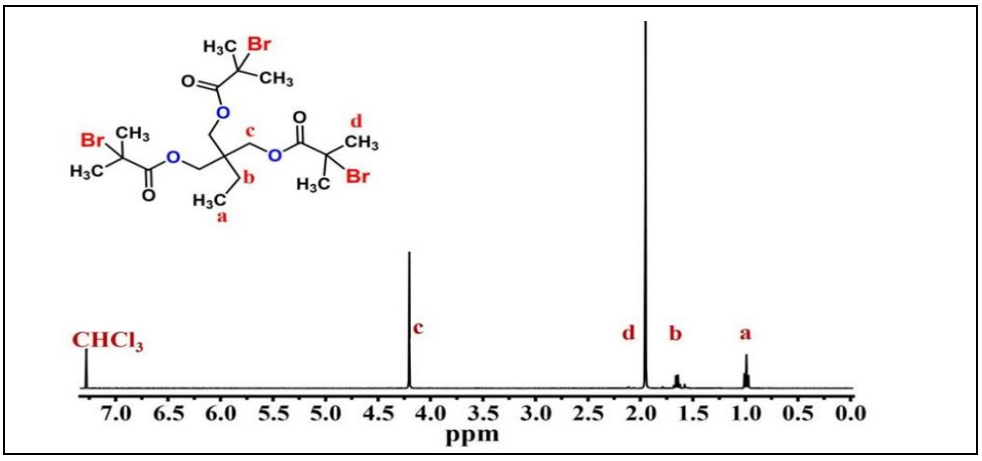
4.1.2. Üç kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin karakterizasyonu (3SPGMA)

Şekil 4.3'de verilen üç kollu yıldız PGMA sentezine ait FTIR spektrumu incelendiğinde 1,1,1-tris(hidroksimetilpropan)'a ait olan spektrumda (a) 3000-3400 cm^{-1}'de gözlenen yayvan O-H pikinin üç kollu yıldız ATRP başlatıcı 1'e ait spektrum (b)'da kaybolduğu görülmüştür. Aynı zamanda spektrum (a)'ya göre spektrum (b)'de 1712 cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilme frekansına ait keskin piklerin varlığı esterifikasyon reaksiyonuyla ATRP başlatıcısının başarılı bir şekilde sentezlendiği kanıtlanmıştır. Spektrum (b)'de olmayan spektrum (c)'de görülen sırasıyla 1210, 816 ve 710 cm^{-1}'de görülen keskin pikler epoksiye ait C-O-C gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Spektrum (b)'de başlatıcıda 650-700 cm^{-1}'de görülen C-Br gerilme frekansına ait pikin spektrum (c)'de yüksek oranda azaldığı görülmüştür. Buda istediğimiz polimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



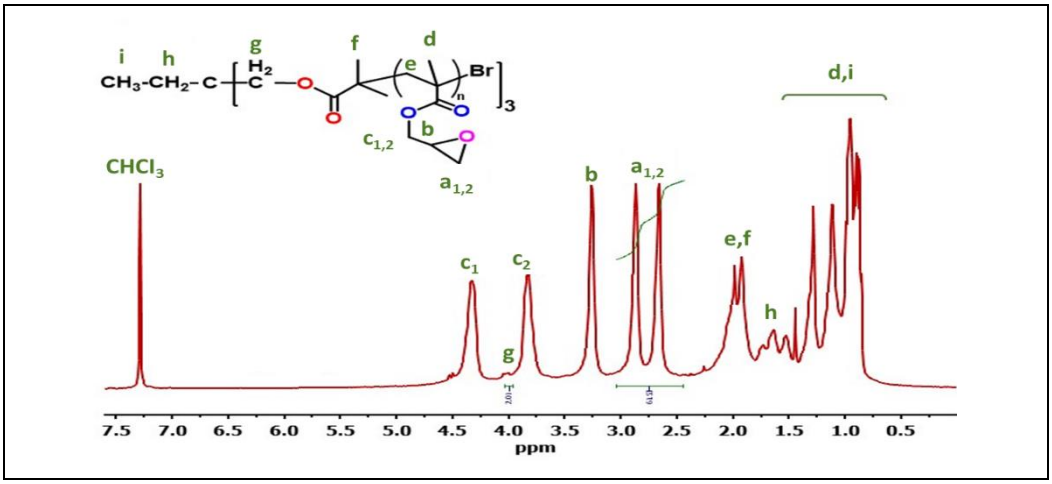
Şekil 4.3. 1,1,1-tris(hidroksimetilpropan) (a), üç kollu yıldız ATRP başlatıcısının (b) ve üç kollu yıldız PGMA (c)'a ait FTIR spektrumu

Üç kollu yıldız ATRP başlatıcısı olarak sentezlediğimiz Bileşik 1'e ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^1H NMR spektrumundan Şekil 4.4'de elde edilen veriler incelendiğinde, 1,1,1-tris(hidroksimetilpropan) ve 2-bromo-2-metilpropanoik asit 'in esterifikasyon reaksiyonu başarıyla gerçekleştirildiği görüldü. Şekil 4.4'deki Bileşik 1'e ait spektrum incelendiğinde; 1,61 (H_b), 4,21 (H_c), 1,01 (H_a) ve 1,92 (H_d) ppm gözlenen pikler Bileşik 1'e ait sırasıyla metilen (CH_3CH_2C-, -CCH_2OCO-) ve metil (CH_3CH_2C-, -$OCOC(CH_3)_2Br$) protonlarına aittir.



Şekil 4.4. Üç kollu yıldız ATRP başlatıcısının (1) ^{1}H NMR spektrumu

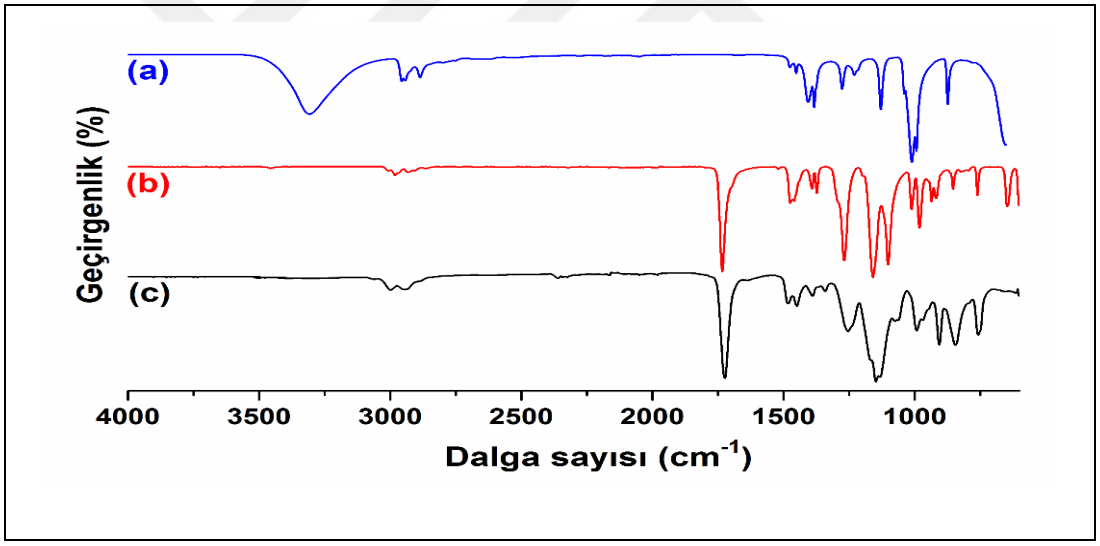
Üç kollu yıldız PGMA (3SPGMA) polimerine ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H NMR spektrumundan Şekil 4.5'de elde edilen veriler incelendiğinde, Bileşik 1'den başlayan ATRP polimerizasyonun başarıyla gerçekleştirildiği görüldü. Şekil 4.5'deki 3SPGMA polimerine ait spektrum incelendiğinde; 3,99 (H_g), 1,62 (H_h), 1,89 (H_f) ve 1,45-0,47 (H_i) ppm aralığında gözlenen pikler üç kollu yıldız polimerin başlatıcısından gelen sırasıyla metilen (-C*H*$_2$OCOC(CH$_3$)$_2$-, CH$_3$C*H*$_2$-C-), metil (-OCOC(C*H*$_3$)$_2$CH$_2$, C*H*$_3$CH$_2$O-) protonlarına aittir. 2,45-3,07 ppm arasında ve 3,23 ppm'de görülen pikler sırasıyla H_a ve H_b epoksi halkasında bulunan gruplara ait olduğu saptandı. 3,63- 4,60 ppm aralığında görülen büyük pikler (H_c) ise –COOCH$_2$- grubu protonlarına ait olduğu görüldü. 1,42-0,77 ppm aralığında görülen çoklu büyük pikler ve 1,89 ppm de görülen geniş yayvan pik polimer ana zinciri üzerinde bulunan metakrilat tekrarlanan birimin sırasıyla metil (H_d) ve metilen (H_e) grubu protonlarına ait olduğu belirlendi.



Şekil 4.5. Üç kollu yıldız PGMA polimerinin (3SPGMA) ^{1}H NMR spektrumu

4.1.3. Dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerinin karakterizasyonu (4SPGMA)

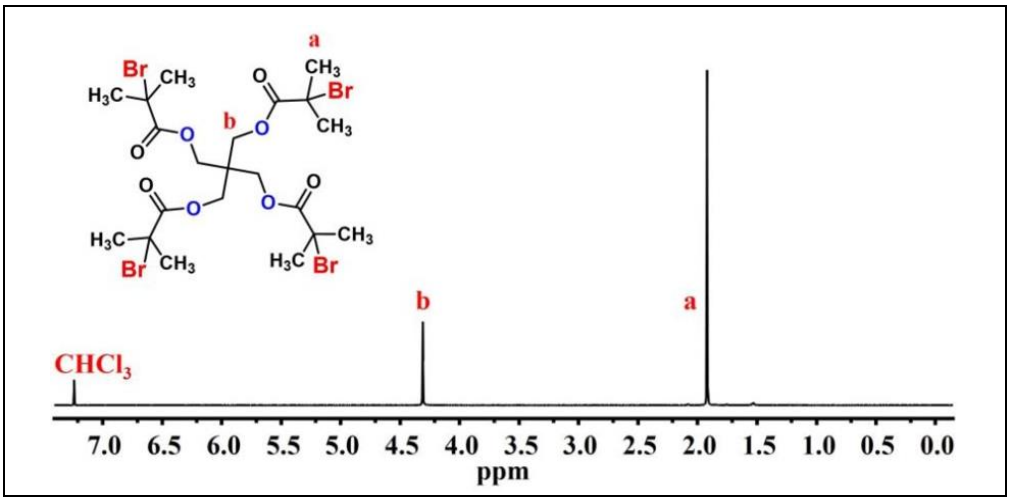
Dört kollu yıldız PGMA sentezine ait Şekil 4.6'da FTIR spektrumu incelendiğinde pentaeritritole ait olan spektrumda (a) 3000-3400 cm^{-1}'de gözlenen yayvan O-H pikinin dört kollu yıldız ATRP başlatıcı 2'e ait spektrum (b)'da kaybolduğu görülmüştür. Aynı zamanda spektrum (a)'ya göre spektrum (b)'de 1718 cm^{-1}'de gözlenen C=O gerilme frekansına ait keskin piklerin varlığı esterifikasyon reaksiyonuyla ATRP başlatıcısının başarılı bir şekilde sentezlendiği kanıtlanmıştır. Spektrum (b)'de olmayan spektrum (c)'de görülen sırasıyla 1210, 816 ve 710 cm^{-1}'de görülen keskin pikler epoksiye ait C-O-C gerilme frekansına karşılık gelmektedir. Spektrum (b)'de başlatıcıda 650-700 cm^{-1}'de görülen C-Br gerilme frekansına ait pikin spektrum (c)'de yüksek oranda azaldığı görülmüştür. Buda istediğimiz polimerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 4.6. Pentaeritritol (a), dört kollu yıldız ATRP başlatıcısının (b) ve dört kollu yıldız PGMA (c)'a ait FTIR spektrumu

Dört kollu yıldız başlatıcısı olarak sentezlediğimiz Bileşik 2'e ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^1H NMR spektrumundan Şekil 4.6'da elde edilen veriler incelendiğinde, pentaeritritol ve 2-bromo-2-metilpropanoik asidin esterifikasyon reaksiyonu başarıyla gerçekleştirildiği görüldü.

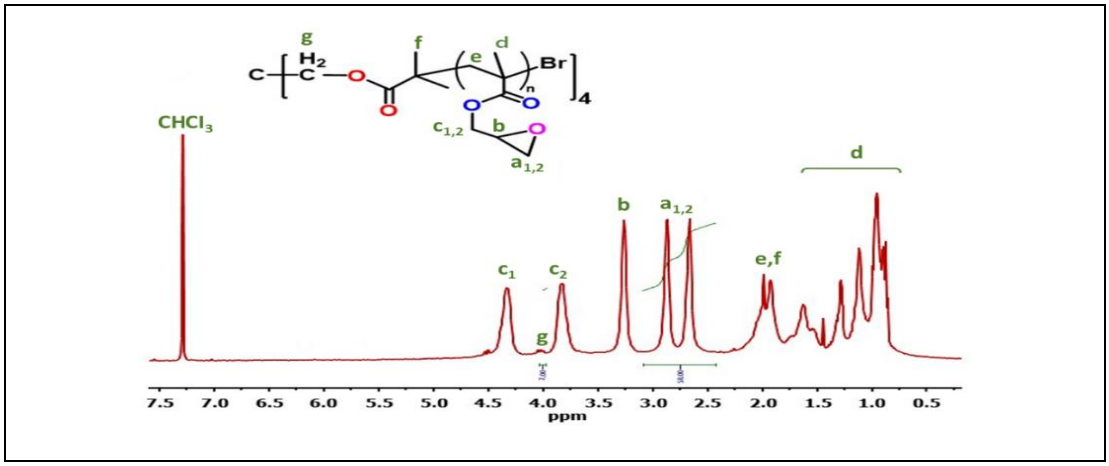
Şekil 4.7'deki Bileşik 2'ye ait spektrum incelendiğinde; 4,35 (H_b) ve 1,88 (H_a) ppm gözlenen pikler Bileşik 2'e ait sırasıyla metilen (-CCH_2OCO-) ve metil (-OCOC(CH_3)$_2$Br) protonlarına aittir.



Şekil 4.7. Dört kollu yıldız ATRP başlatıcının (2) ^{1}H NMR spektrumu

Dört kollu yıldız PGMA (4SPGMA) polimerine ait oda sıcaklığında $CDCl_3$'te alınan ^{1}H NMR spektrumundan Şekil 4.7'de elde edilen veriler incelendiğinde, Bileşik 2'den başlayan ATRP polimerizasyonun başarıyla gerçekleştirildiği görüldü.

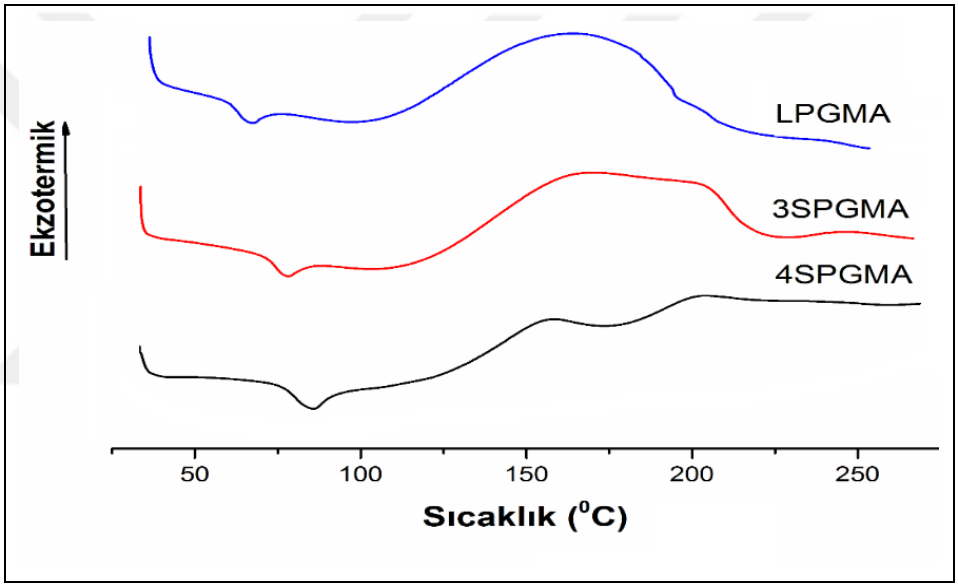
Şekil 4.8'deki 4SPGMA polimerine ait spektrum incelendiğinde; 4,03 (H_g) ve 1,92 (H_f) ppm aralığında gözlenen pikler dört kollu yıldız polimerin başlatıcısından gelen sırasıyla metilen (C-CH_2OCO-) ve metil (-OCOC(CH_3)$_2$CH_2-) protonlarına aittir. 2,50-3,05 ppm arasında ve 3,26 ppm'de görülen pikler sırasıyla H_a ve H_b epoksi halkasında bulunan gruplara ait olduğu saptandı. 3,64-4,49 ppm aralığında görülen büyük pikler (H_c) ise –COOCH_2- grubu protonlarına ait olduğu görüldü. 1,39-0,70 ppm aralığında görülen çoklu büyük pikler ve 1,92 ppm de görülen geniş yayvan pik polimer ana zinciri üzerinde bulunan metakrilat tekrarlanan birimin sırasıyla metil (H_d) ve metilen (H_e) grubu protonlarına ait olduğu belirlendi.



Şekil 4.8. Dört kollu yıldız PGMA polimerinin (4SPGMA) ^{1}H NMR spektrumu

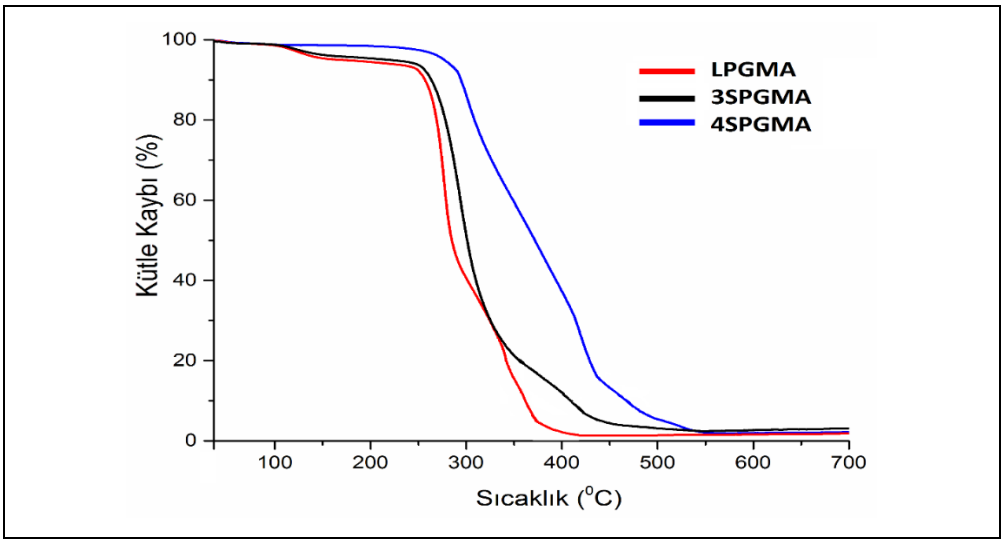
4.1.4. Lineer, üç kollu ve dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) polimerlerinin termal karakterizasyonu

Şekil 4.9'da sentezlenen üç farklı yıldız PGMA örneklerine ait birincil ısıtmalı DSC termogramı verilmiştir. DSC termogramı incelendiğinde farklı kol sayısına sahip olan yıldız PGMA'ların erime sıcaklıkları arasında fark olduğu görülmüştür. Lineer PGMA (LPGMA) örneğinde erime sıcaklığı 72 °C civarlarında gelirken, PGMA örneklerinde kol sayısı arttıkça yapıda daha fazla epoksi halkası olduğu için erime sıcaklığında artış gözlemlenmiştir. Üç kollu yıldız PGMA (3SPGMA) örneğinin erime sıcaklığı 78 °C civarlarında iken, dört kollu yıldız PGMA (4SPGMA) örneğininki 83 °C civarlarında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9. Lineer ve yıldız PGMA örneklerine ait DSC eğrisi

Şekil 4.10'da sentezlenen üç farklı yıldız PGMA örneklerine ait TGA eğrisi verilmiştir. TGA eğrisi incelendiğinde üç örnekte de 100 °C'den sonra termal bozunma başladığı görülmüştür. Lineer ve üç kollu PGMA örneklerinde 100 °C'den sonra bozunmanın hızı, dört kollu PGMA örneğine göre daha fazla olduğu görülmüştür. 250 °C'den sonra lineer ve üç kollu PGMA örneklerinde keskin bir düşüş meydana gelmiştir. Dört kollu PGMA örneğinde ise 320 °C'den sonra keskin bir düşüş görülmüştür. PGMA örneklerinde kol sayısını arttırdıkça bozunma sıcaklığındaki artış TGA eğrisinde gözlemlenmiştir. Bozunma sonucunda geride kalan kül miktarı karşılaştırıldığında hemen hemen birbirine yakın değerler aldığı görülmüştür.

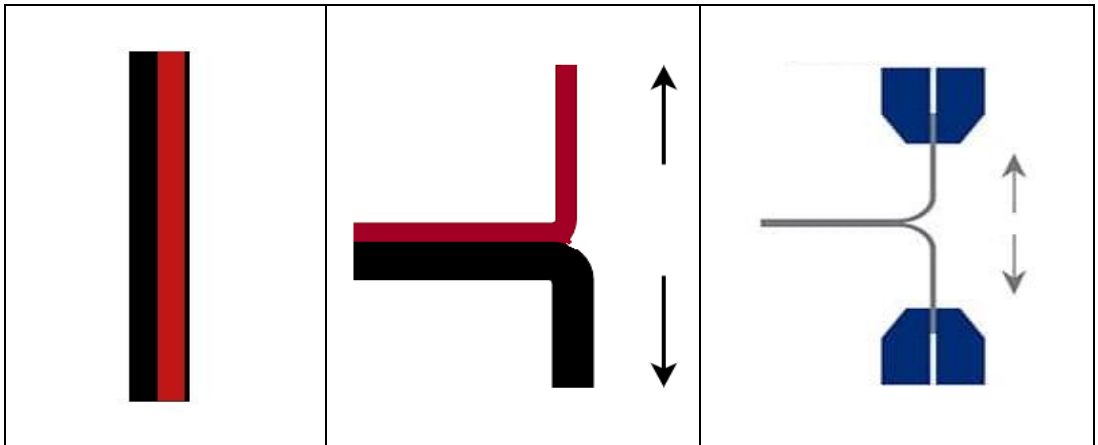


Şekil 4.10. Lineer ve yıldız PGMA örneklerine ait TGA eğrisi

4.2. Kaplanmış Polyester İpliklerin Karakterizasyonu

4.2.1 Tek kord şerit yapışma testi

Pişirilmiş tek kord şerit yapışma numuneleri makas yardımı ile kesildikten sonra (Şekil 4.11.a) yapışma çenelerine tutturacak kadar ayrılarak (Şekil 4.11.b) İnstron marka dinamometrenin yapışma çenelerine tutturuldu (Şekil 4.11.c). 300 mm/dk hızla çekilerek iki yüzey birbirinden ayrıldı ve tek kord şerit yapışma sonuçları elde edildi.



a)	b)	c)

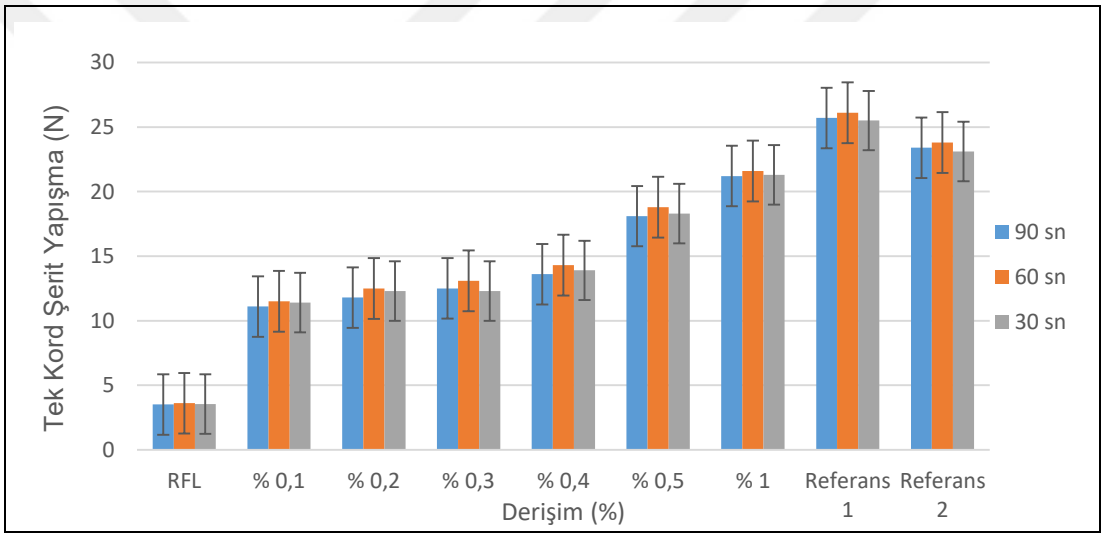
Şekil 4.11. Tek kord şerit yapışma testi yapılışı

Sabit fırın sıcaklığı (240/140/240 °C) ve sabit bloke MDI (%2 ağırlıkça) miktarında, Tablo 3.6'da verilen üretim şartlarına göre hazırlanmış (farklı derişim ve fırında kalma süresi) epoksi polimerlere ait tek kord şerit yapışma sonuçları aşağıda Tablo 4.1'de verilmiştir.

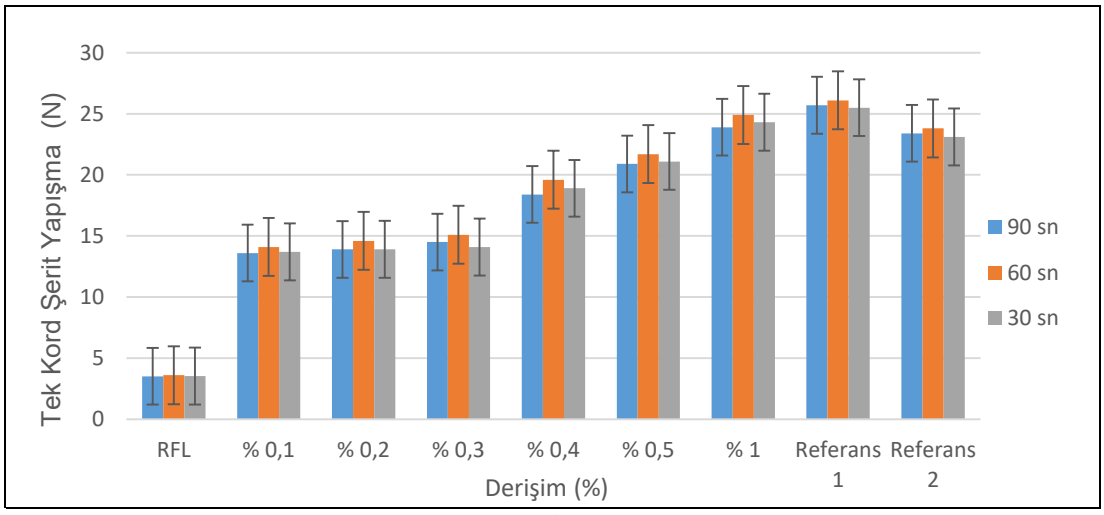
Tablo 4.1. Referanslara ve epoksi polimerlere ait tek kord şerit yapışma sonuçları

Fırında Kalma Süresi (sn)	Epoksi Derişimi (%)	Polimerler	Tek Kord Şerit Yapışma (N)
90	0	RFL	3,5
60			3,6
30			3,5
90	1	Referans 1 (Gliserol triglisidil eter)	25,4
60			26,1
30			25,1
90	1	Referans 2 (Etilenglikol diglisidil eter)	23,4
60			23,8
30			23,1
90	0,1	LPGMA	11,1
	0,2		11,8
	0,3		12,5
	0,4		13,6
	0,5		18,1
	1,0		21,2
60	0,1		11,5
	0,2		12,5
	0,3		13,1
	0,4		14,3
	0,5		18,8
	1,0		21,6
30	0,1		11,4
	0,2		12,3
	0,3		12,3
	0,4		13,9
	0,5		18,3
	1,0		21,3
90	0,1	3SPGMA	13,6
	0,2		13,9
	0,3		14,5
	0,4		18,4
	0,5		20,2
	1,0		23,3
60	0,1		14,1
	0,2		13,5
	0,3		15,1
	0,4		19,8
	0,5		21,7
	1,0		24,9
30	0,1		12,6
	0,2		13,9
	0,3		13,1
	0,4		15,9
	0,5		19,9
	1,0		24,3
90	0,1	4SPGMA	13,9
	0,2		14,7
	0,3		16,4
	0,4		19,7
	0,5		23,1
	1,0		26,4
60	0,1		14,9
	0,2		16,1
	0,3		17,9
	0,4		20,1
	0,5		23,6
	1,0		27,4
30	0,1		14,5
	0,2		15,1
	0,3		17,1
	0,4		18,6
	0,5		22,8
	1,0		26,0

Sabit sıcaklıktaki fırınlarda (240/140/240 °C), sabit bloke MDI (%2 ağırlıkça) miktarında, farklı PGMA derişim oranlarında (% ağırlıkça 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0) ve farklı fırında kalma sürelerinde (30, 60 ve 90 sn) hazırlanarak vulkanize olmuş kauçuk örneğine ait tek kord şerit yapışma değerlerine ait grafikler Şekil 4.12'de verilmiştir. Bu şartlarda hazırlanan kauçuk numunelerine ait tek kord şerit yapışma değerleri ile karşılaştırma yapmak için referans çalışmalar, aynı sabit sıcaklıklarda ve aynı fırında kalma süresinde hazırlanmış PGMA içermeyen (RFL) ve kord bezi üretiminde kullanılan iki farklı epoksi eterden (referans 1 ve referans 2) yapılmış vulkanize kauçuk örneklerine ait tek kord şerit yapışma grafikleri Şekil 4.12'de yer almaktadır.

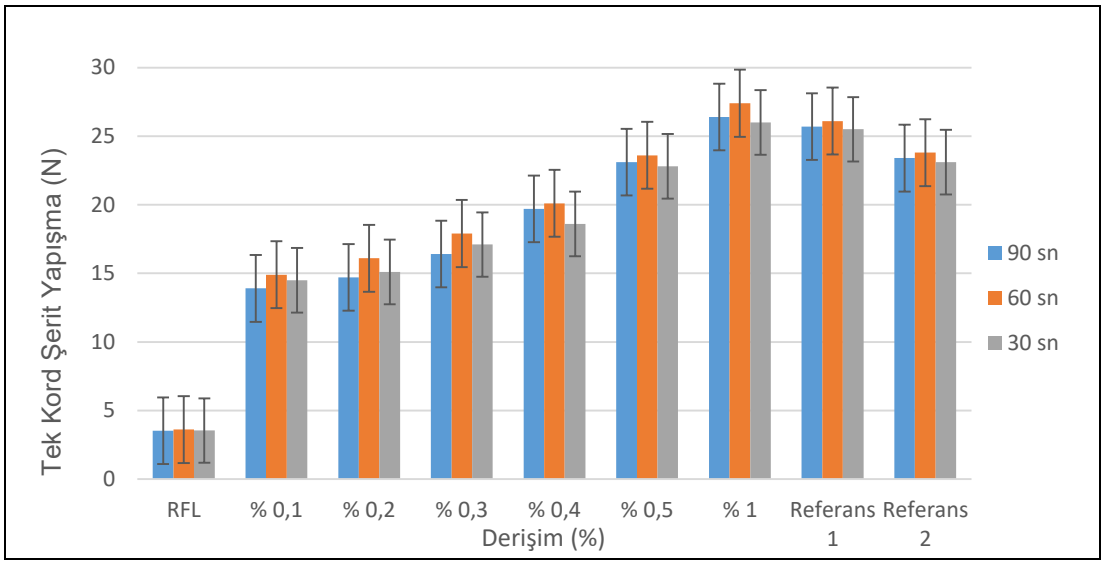


a)



b)

Şekil 4.12. Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma zamanlarında tek kord şerit yapışma sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA



c)

Şekil 4.12. (Devam) Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma zamanlarında tek kord şerit yapışma sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA

Şekil 4.12'deki tek kord şerit yapışma değerlerine göre PGMA derişiminin artmasıyla her üç farklı fırında kalma süresinde tek kord şerit yapışma değerlerinin lineer olarak arttığı görülmüştür. Üç farklı fırında kalma süresinde elde edilen tek kord şerit yapışma değerleri karşılaştırıldığında en yüksek 60 sn fırında kalma süresine ait tek kord şerit yapışma değerleri tüm derişimlerde genellikle diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. PGMA polimerlerine ait kol sayıları karşılaştırıldığında artan kol sayısı ile tek kord şerit yapışma değerlerinin arttığı görüldü. Artan PGMA derişimi ile elde edilen tek kord şerit yapışma değerleri PGMA içermeyen numuneye (RFL) ait tek kord şerit yapışma değerleri ile karşılaştırıldığında ciddi bir artış gözlemlendi. Standart kord bezi üretiminde kullanılan % 1' lik epoksi eterlerle karşılaştırdığımız zaman ise (referans 1 ve referans 2) tek kord şerit yapışma değerlerinin % 1' lik derişimde birbirine yakın olduğu gözlemlendi.

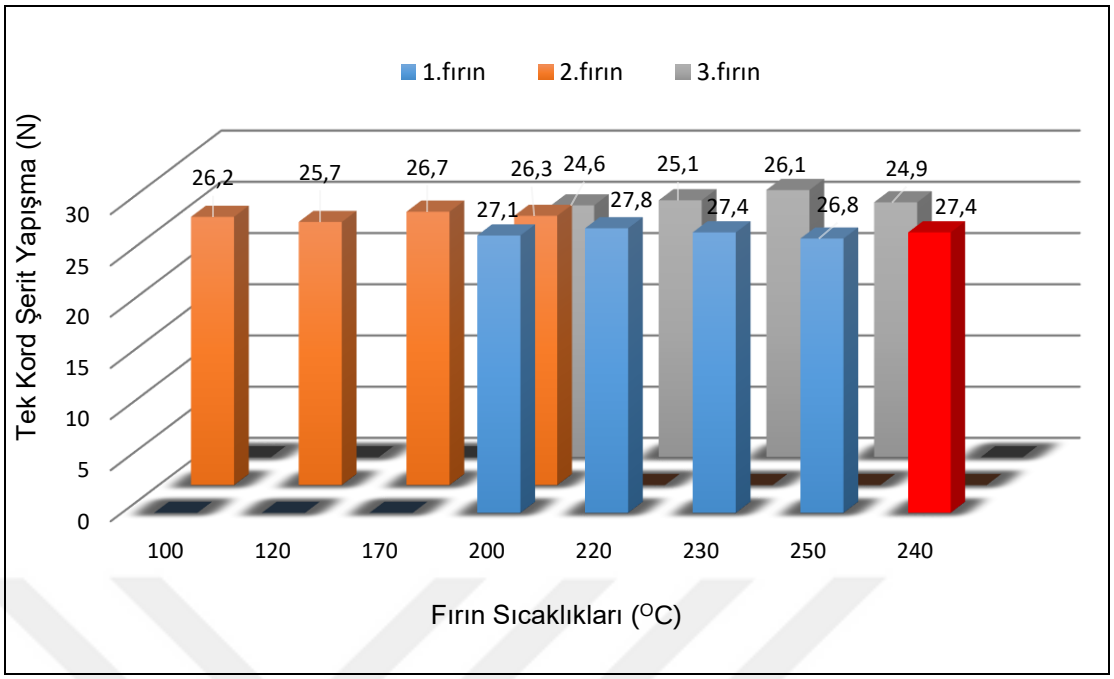
Yukarıdaki fırında kalma süresi ve derişim değişimlerine göre; elde ettiğimiz PGMA polimerlerinden sabit fırın sıcaklıklarında, farklı fırında kalma sürelerinde ve farklı polimer derişimlerinde en iyi tek kord şerit yapışma değerleri dört kollu yıldız PGMA (4SPGMA) polimerinde görülmüştür. Bu sonuca göre sabit fırında kalma süresi (60 sn) %1 4SPGMA (% ağırlıkça) içeren banyodan geçirilen iplikler farklı fırın sıcaklıklarında tutularak sıcaklıkların tek kord şerit yapışma değerlerine etkisi incelenmiştir. 4SPGMA' nın % 1' lik hazırlanmış çözeltisine ait sabit fırında kalma

süresi (60 sn) ve derişimde (%1 ağırlıkça) farklı fırın sıcaklıklarında hazırlanan kaplanmış kord numunelerinin kauçuk ile olan tek kord şerit yapışma sonuçları Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 4SPGMA'nın sabit derişimde ve fırında kalma süresinde, farklı fırın sıcaklıklarında elde edilen tek kord şerit yapışma sonuçları

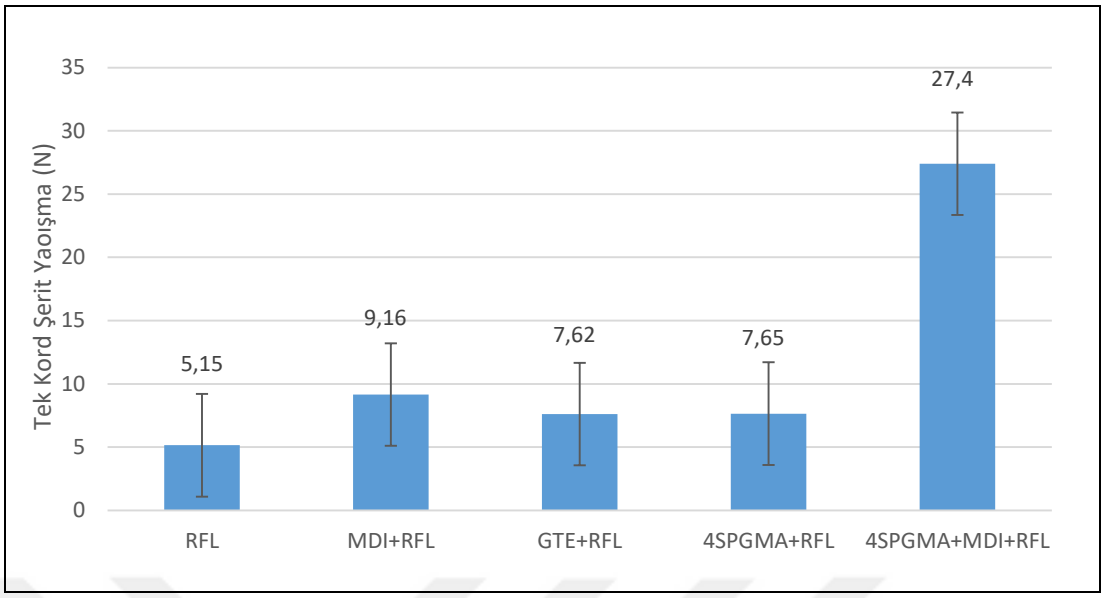
1.FIRIN SICAKLIĞI (°C)	2.FIRIN SICAKLIĞI (°C)	3.FIRIN SICAKLIĞI (°C)	Tek Kord Şerit Yapışma (N)
250	140	240	26,8
230			25,7
220			27,8
200			27,1
240	140	250	26,5
		230	25,1
		220	27,6
		200	24,9
240	200	240	26,2
	170		25,7
	120		26,7
	100		26,3

Tablo 4.3'de ve Şekil 4.13'deki tek kord şerit yapışma değerleri incelendiğinde 4SPGMA'ya ait farklı sıcaklıklardaki tek kord şerit yapışma değerlerinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında Tablo 4.1'de bulunan fırın sıcaklık değerlerine ait sonuçlar dikkate alındı. Şekil 4.13'te mavi sütunlar birinci fırın sıcaklık, turuncu sütunlar ikinci fırın, gri sütunlar üçüncü fırın sıcaklıklarına ait tek kord şerit yapışma değerlerini gösterirken, referans olarak bu değerler ile karşılaştırmak için Tablo 4.2'de verilen fırın sıcaklıklarına ait tek kord şerit yapışma değerleri kırmızı sütunda gösterilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA'ya ait tek kord şerit yapışma değerleri

Kord ipliği kaplama işleminde, epoksi ve izosiyanatın kaplama üzerindeki etkisini görmek için PET kord ipliği sabit sıcaklık ve sabit fırında kalma süresi kullanılarak (240/140/240 °C ve 60 sn) ilk olarak sadece RFL çözeltisine daldırıldı. Sıcak fırınlardan geçirilerek yüzeyi sadece RFL çözeltisi ile kaplandı. Daha sonrasında 98 g su ve 2 g bloke MDI içeren çözelti hazırlanarak (MDI+RFL) PET kord ipliği önce bu çözelti içerisine daldırıldı ve 240 °C'lik fırına girdikten sonra RFL çözeltisine daldırılarak sıcak fırınlardan geçirilerek yüzeyi izosiyanat ve RFL ile kaplanarak numunelar üretildi. Referans 1'de kullandığımız epoksiden (GTE) 1 g alınarak 99 g suda çözülerek epoksi çözeltisi hazırlanarak (epoksi+RFL) PET kord ipliği önce bu çözelti içerisine daldırıldı ve 240 °C'lik fırına girdikten sonra RFL çözeltisinden geçirilerek sıcak fırınlardan geçirildi, yüzeyi epoksi RFL kaplanarak numune üretildi. Bu numune ile karşılaştırmak için 4SPGMA epoksi polimerinden %1'lik çözelti hazırlanarak (4SPGMA+RFL) PET kord ipliği önce bu çözelti içerisine daldırıldı ve 240 °C'lik fırına girdikten sonra RFL çözeltisinden geçirilerek sıcak fırınlardan geçtikten sonra yüzeyleri kaplanarak numuneler üretildi. Üretilen numunelere ait tek kord şerit yapışma sonuçları Şekil 4.14'de verilmiştir.



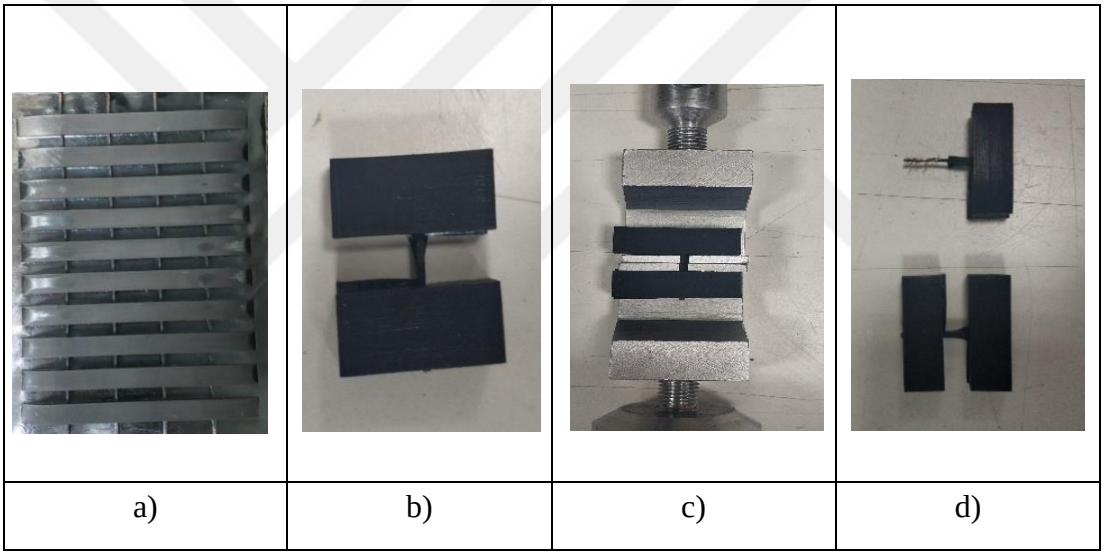
Şekil 4.14. Epoksi, izosiyanat ve RFL'nin tek kord şerit yapışmaya etkisi

Şekil 4.14'de verilen tek kord şerit yapışma değerlerine göre sabit sıcaklık ve fırında kalma süresinde üretilen numunelerde PET kord ipliğini sadece RFL çözeltisine daldırdığımız zaman kauçuk ile kuvvetli bir yapışma olmamaktadır. RFL çözeltisine girmeden önce birinci bölgede sadece GTE çözeltisine daldırıp RFL'den geçirdiğimizde ise yine istenilen kuvvette kauçuk ile bir yapışma sağlanmamaktadır. RFL çözeltisine girmeden önce birinci bölgede sadece MDI çözeltisine daldırıp RFL'den geçirdiğimizde ise yine istenilen kuvvette kauçuk ile bir yapışma sağlanmamaktadır. Şekil 4.12'de verilen sonuçlara göre tek kord şerit yapışması en iyi gelen 4SPGMA epoksi polimerinden hazırlanmış (4SPGMA+RFL) çözeltisinden hazırlanmış kaplanmış kord ipliği numunesinin yapışma sonuçlarında referans 1 epoksi numunesinin (GTE+RFL) tek kord şerit yapışma değerlerine yakın gelmiştir. 4SPGMA epoksi polimerinin tek kord yapışma sonucu da istenilen kuvvette kauçuk ile yapışma sağlanmamaktadır. En iyi yapışma sonucu Şekil 4.14'de görüldüğü gibi epoksi, izosiyanat ve RFL çözeltisinin (4SPGMA+MDI+RFL) olduğu çalışmada geldiği görülmüştür. Bu yüzden kuvvetli bir kaplanmış kord ipliği-kauçuk yapışması elde etmek için epoksi, izosiyanat ve RFL çözeltisinin kaplama prosesinde bir arada kullanılması gerektiği görülmektedir.

4.2.2. H yapışma testi

Referans epoksilerle ve sentezlediğimiz epoksi polimerlerden üretilmiş kaplanmış PET kord ipliği numunelerinden pişirilen vulkanize olmuş H yapışma örnekleri (Şekil 4.15.a) makas yardımı ile temizlenerek H harfi şeklinde kesildi, çekim için hazırlandı (Şekil 4.15.b).

Çekim için hazırlanmış H harfi şeklindeki H yapışma numuneleri, İnstron marka dinamometre cihazı kullanılarak, H yapışma çenelerine yerleştirildi (Şekil 4.15.c). H yapışma çenelerine yerleştirilmiş H yapışma numuneleri 100 cm/dk hızla çekilip koparıldı (Şekil 4.15.d). Hazırlanmış bütün numunelerin H yapışma kopma değerleri ölçülerek dataları kaydedildi.



a)	b)	c)	d)

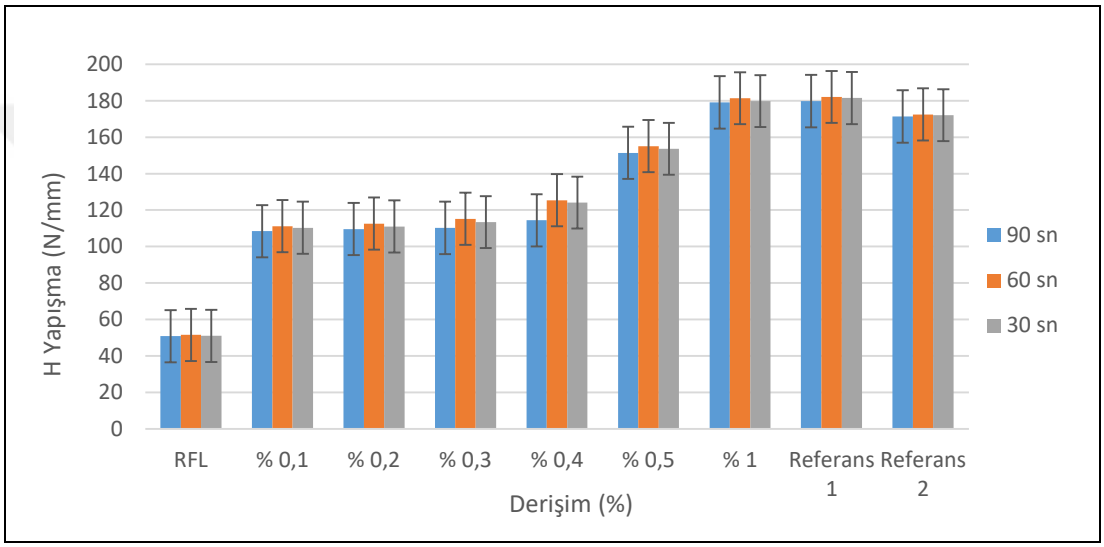
Şekil 4.15. H yapışma testinin yapılışı

Üç fırın için sabit fırın sıcaklığı (240/140/240 ºC) kullanılarak ve aktivasyon kaplama çözeltisi içerisine sabit bloke MDI (%2 ağırlıkça) miktarında, Tablo 3.6'da verilen PET iplik kaplama üretim şartlarına göre hazırlanmış (farklı epoksi derişimi ve farklı fırında kalma süresi uygulanmış) epoksi polimerlerine ait H yapışma numuneleri, H yapışma çeneleri ile çekilerek koparılmıştır. Koparılan H yapışma numunelerine ait veriler aşağıdaki Tablo 4.3'de verilmiştir.

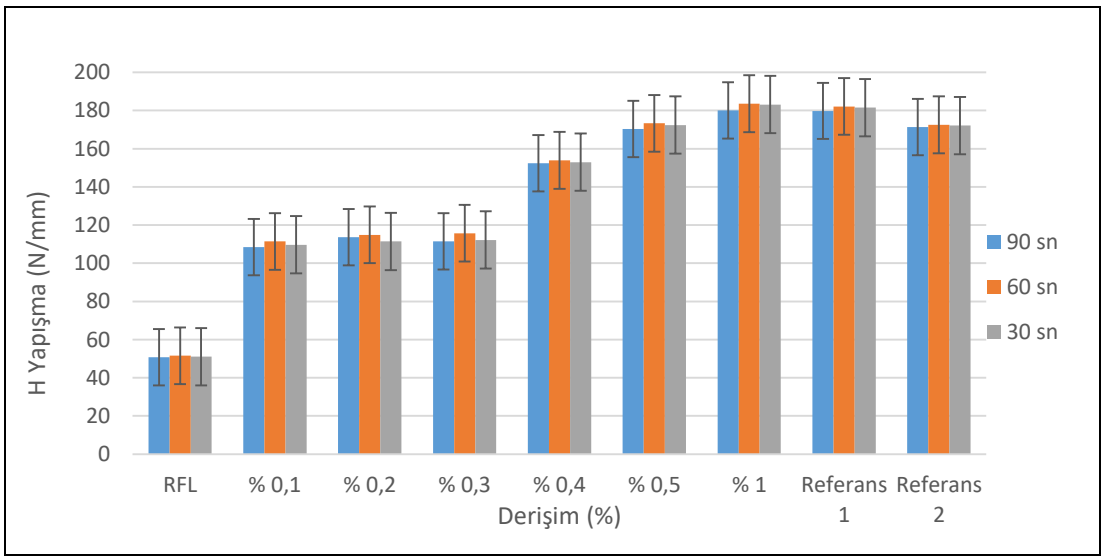
Tablo 4.3. Farklı derişim ve fırında kalma süresinde H yapışma sonuçları

Fırında Kalma Süresi (sn)	Derişim (%)	Polimerler	H Yapışma (N)
90	0	RFL	50,8
60			51,5
30			51,1
90	1	Referans 1 (Gliserol triglisidil eter)	179,8
60			182,1
30			181,5
90	1	Referans 2 (Etilen glikol diglisidil eter)	171,4
60			172,5
30			172,1
90	0,1	LPGMA	108,4
	0,2		109,6
	0,3		110,2
	0,4		114,4
	0,5		151,4
	1,0		179,1
60	0,1		111,2
	0,2		112,6
	0,3		115,0
	0,4		125,4
	0,5		155,1
	1,0		181,4
30	0,1		110,3
	0,2		111,0
	0,3		113,4
	0,4		124,1
	0,5		153,6
	1,0		179,8
90	0,1	3SPGMA	108,4
	0,2		113,6
	0,3		111,5
	0,4		152,4
	0,5		170,3
	1,0		180,1
60	0,1		111,4
	0,2		114,9
	0,3		115,7
	0,4		153,9
	0,5		173,3
	1,0		183,6
30	0,1		109,7
	0,2		111,4
	0,3		112,1
	0,4		152,9
	0,5		172,4
	1,0		183,1
90	0,1	4SPGMA	112,3
	0,2		116,9
	0,3		122,4
	0,4		167,9
	0,5		179,2
	1,0		191,2
60	0,1		111,7
	0,2		116,9
	0,3		124,1
	0,4		170,4
	0,5		181,2
	1,0		193,6
30	0,1		110,2
	0,2		113,6
	0,3		123,6
	0,4		168,1
	0,5		178,7
	1,0		190,8

Sabit sıcaklıktaki fırınlarda (240/140/240 ºC), sabit bloke MDI (%2 ağırlıkça) miktarında, farklı PGMA derişim oranlarında (% ağırlıkça 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0) ve farklı fırında kalma sürelerinde (30, 60 ve 90 sn) hazırlanarak vulkanize olmuş kauçuk örneğine ait H yapışma değerlerine ait grafikler Şekil 4.16'da verilmiştir. Bu şartlarda hazırlanan kauçuk numunelere ait H yapışma değerleri ile karşılaştırma yapmak için referans çalışmalar, aynı sabit sıcaklıklarda ve aynı fırında kalma süresinde hazırlanmış PGMA içermeyen ve farklı epoksi eterlerden yapılmış vulkanize kauçuk örneklerine ait H yapışma değerleri Şekil 4.16'da yer almaktadır.

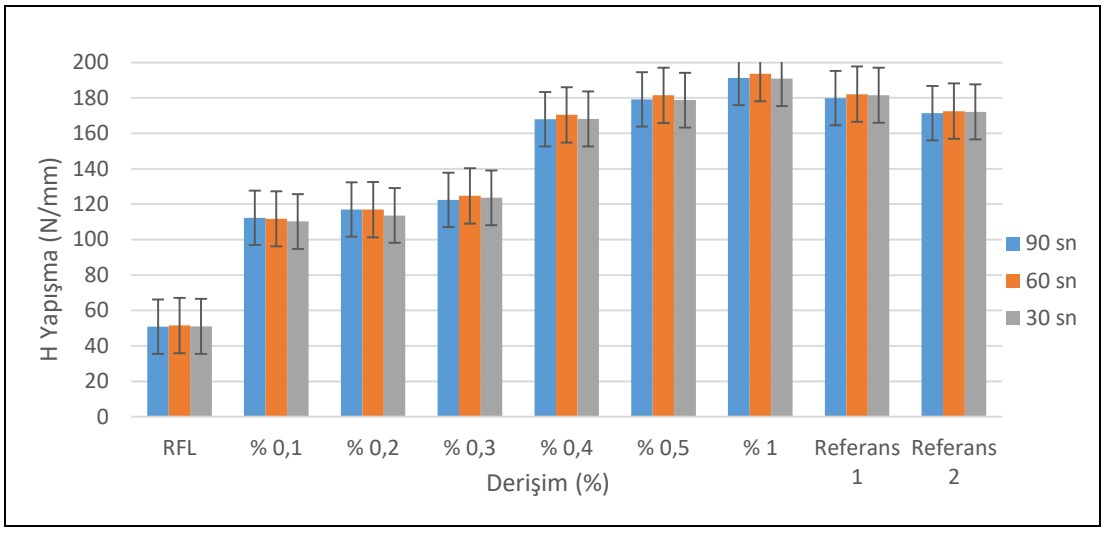


a)



b)

Şekil 4.16. Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma zamanlarında H yapışma sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA



c)

Şekil 4.16. (Devam) Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma zamanlarında H yapışma sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA

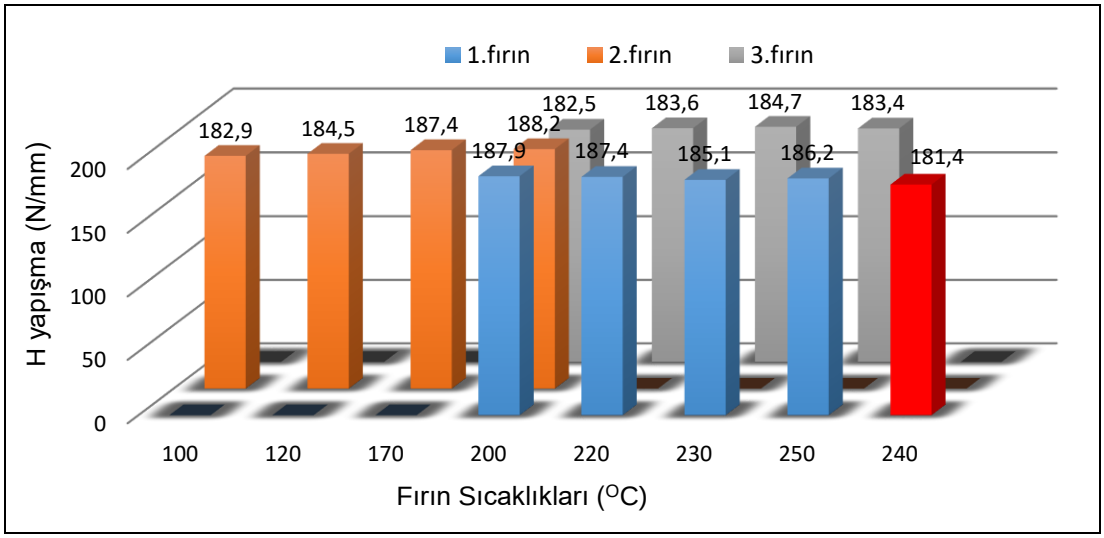
Şekil 4.16'daki tek kord şerit yapışma değerlerine göre PGMA derişiminin artmasıyla her üç farklı fırında kalma süresinde H yapışma değerlerinin lineer olarak arttığı görülmüştür. Üç farklı fırında kalma süresinde elde edilen H yapışma değerleri karşılaştırıldığında 60 sn fırında kalma süresine ait H yapışma değerleri tüm derişimlerde diğerlerine göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. PGMA polimerlerine ait kol sayıları karşılaştırıldığında artan kol sayısı ile H yapışma değerlerinin arttığı görüldü. Artan PGMA derişimi ile elde edilen H yapışma değerleri PGMA içermeyen numuneye (sadece RFL) ait H yapışma değerleri ile karşılaştırıldığında ciddi bir artış gözlemlendi. Standart kord bezi üretiminde kullanılan %1' lik derişimde epoksi eterlerle karşılaştırdığımız zaman ise (referans 1 ve referans 2) H yapışma değerlerinin % 1'lik derişimde birbirine yakın olduğu gözlemlendi.

Yukarıdaki fırında kalma süresi ve derişim değişimlerine göre; elde ettiğimiz PGMA polimerlerinden sabit fırın sıcaklıklarında, farklı fırında kalma sürelerinde ve farklı polimer derişimlerinde en iyi H yapışma değerleri dört kollu yıldız PGMA (4SPGMA) polimerinde görülmüştür. Bu sonuca göre sabit fırında kalma süresi (60 sn) ve %1 4SPGMA (ağırlıkça) içeren banyodan geçirilen iplikler farklı fırın sıcaklıklarında tutularak sıcaklıkların H yapışma değerlerine etkisi incelenmiştir. 4SPGMA çözeltisine ait sabit fırında kalma süresi (60 sn) ve derişimde (%1 ağırlıkça) farklı fırın sıcaklıklarında hazırlanan kaplanmış kord numunelerinin kauçuk ile olan H yapışma sonuçları tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Sabit derişim ve fırında kalma süresinde, farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA polimerinin H yapışma sonuçları

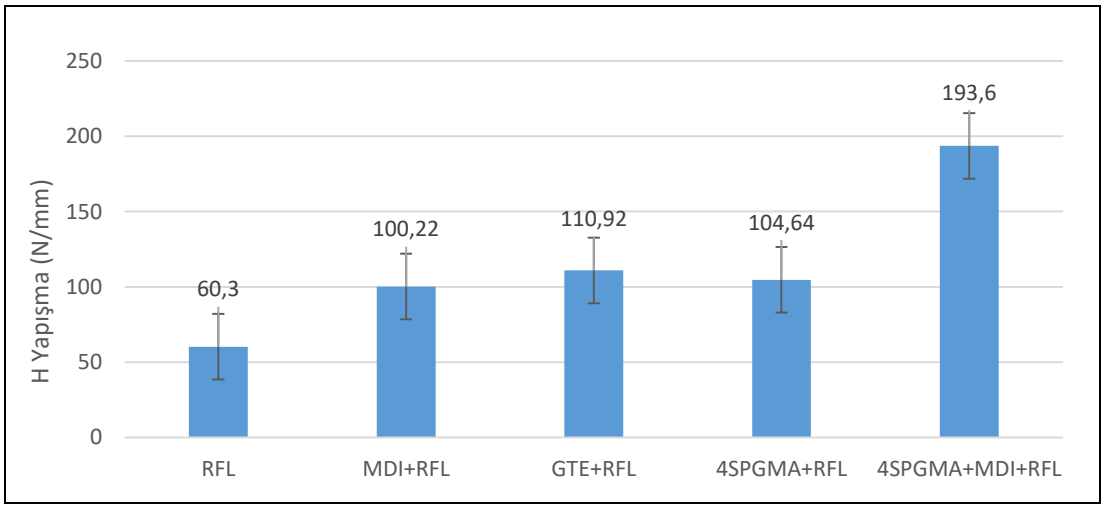
1. FIRIN SICAKLIĞI (°C)	2. FIRIN SICAKLIĞI (°C)	3. FIRIN SICAKLIĞI (°C)	H Yapışma (N)
250	140	240	182,6
230			190,3
220			187,4
200			187,9
240	140	250	182,5
		230	191,2
		220	184,7
		200	183,7
240	200	240	182,9
	170		184,5
	120		189,6
	100		188,2

Tablo 4.5'de ve Şekil 4.17'deki H yapışma değerleri incelendiğinde 4SPGMA'ya ait farklı sıcaklıklardaki H yapışma değerlerinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında Tablo 4.4' de bulunan fırın sıcaklık değerlerine ait sonuçlar dikkate alındı. Şekil 4.17'de mavi sütunlar birinci fırın sıcaklık, turuncu sütunlar ikinci fırın, gri sütunlar üçüncü fırın sıcaklıklarına ait H yapışma değerlerini gösterirken, referans olarak bu değerler ile karşılaştırmak için Tablo 4.3'de verilen fırın sıcaklıklarına ait H yapışma değerleri kırmızı sütunda gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA'ya ait H yapışma değerleri.

Kord ipliği kaplama işleminde, epoksi ve izosiyanatın kaplama üzerindeki etkisini görmek için PET kord ipliği sabit sıcaklık ve sabit fırında kalma süresi kullanılarak (240/140/240 ^{o}C ve 60 sn) ilk önce sadece RFL çözeltisine daldırıldıktan sonra sıcak fırınlardan geçirilerek yüzeyi kaplandı. Daha sonrasında 98 g su ve 2 g bloke MDI içeren çözelti hazırlanarak (MDI+RFL) PET kord ipliği önce bu çözelti içerisine daldırıldı. MDI çözeltisine daldırılmış PET kord ipliği 240 ^{o}C'lik fırına girdikten sonra RFL çözeltisine daldırılarak sıcak fırınlardan geçirildi ve yüzeyi kaplandı. Referans 1'de kullandığımız epoksiden (GTE) 1 g alınarak 99 g suda çözüldü (%1 ağırlıkça). Hazırlanan epoksi çözeltisi içerisine (GTE+RFL) PET kord ipliği önce bu çözelti içerisine daldırıldı ve 240 ^{o}C'lik fırından geçirildikten sonra RFL çözeltisine daldırıldı. Sonrasında sıcak fırınlardan geçirilerek yüzeyi kaplandı. Bu numune ile karşılaştırmak için 4SPGMA epoksi polimerinden %1'lik çözelti (% ağırlıkça) hazırlanarak (4SPGMA+RFL) PET kord ipliği önce bu çözelti içerisine daldırıldı ve 240 ^{o}C'lik fırından geçirildi. Sonrasında RFL çözeltisine daldırılarak sıcak fırınlardan geçirilerek yüzeyi kaplandı ve numune üretildi. Farklı türdeki birinci bölge çözeltileri ile hazırlanmış PET kord ipliği numunelerine ait H yapışma sonuçları Şekil 4.18'de verilmiştir.



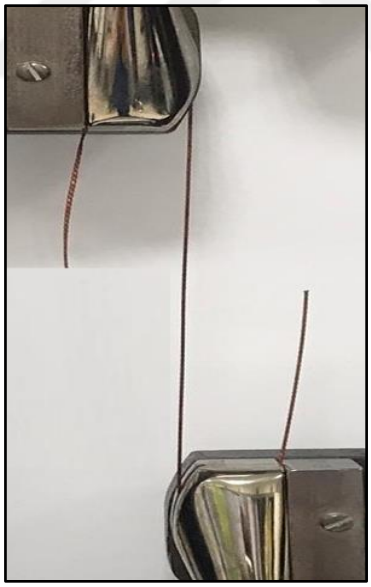
Şekil 4.18. Epoksi, izosiyanat ve RFL'nin H yapışmaya etkisi

Şekil 4.18'de verilen H yapışma değerlerine göre sabit sıcaklık ve fırında kalma süresinde üretilen numunelerde PET ipliğini sadece RFL çözeltisine daldırdığımız zaman kauçuk ile kuvvetli bir yapışma olmamaktadır. RFL çözeltisine girmeden önce sadece GTE çözeltisine daldırdığımızda ise yine istenilen kuvvette kauçuk ile bir yapışma sağlanmamaktadır. RFL çözeltisine girmeden önce sadece MDI çözeltisine

daldırdığımızda ise yine istenilen kuvvette kauçuk ile bir yapışma sağlanmamaktadır. Şekil 4.16'de verilen sonuçlara H yapışması en iyi gelen 4SPGMA epoksi polimerinden hazırlanmış (4SPGMA+RFL) çözeltisinin numunesinin yapışma sonuçlarında referans 1 epoksi numunesinin (GTE+RFL) değerlerine yakın gelmiştir. 4SPGMA epoksi polimerinin yapışma sonucu da istenilen kuvvette kauçuk ile yapışma sağlanmamaktadır. En iyi yapışma sonucu Şekil 4.18'de görüldüğü gibi epoksi, izosiyanat ve RFL çözeltisinin (4SPGMA+MDI+RFL) olduğu çalışmada geldiği görülmüştür. Bu yüzden kuvvetli bir kaplanmış kord ipliği-kauçuk yapışması elde etmek için epoksi, izosiyanat ve RFL çözeltisinin kaplama prosesinde bir arada kullanılması gerektiği görülmektedir.

4.2.3. Kopma dayanımı testi

Farklı şartlarda üretilen numuneler 25 cm uzunluğunda kesilerek İnstron marka dinamometrede kord çekme çeneleri kullanılarak 100 mm/dk hızla çekilerek koparıldı ve çekmeye karşı dayanımları ölçülerek veriler kaydedildi (Şekil 4.19).



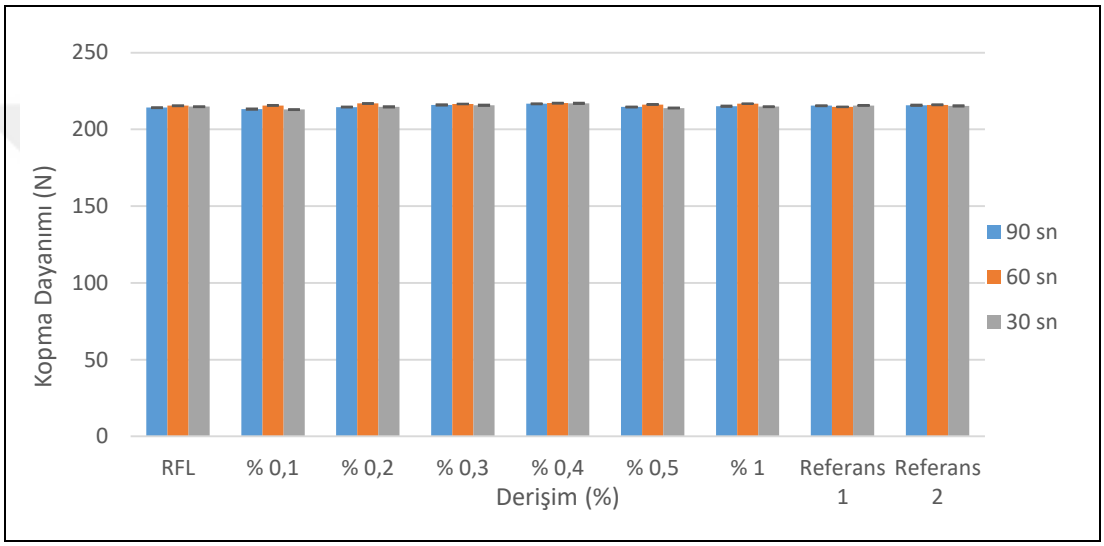
Şekil 4.19. Kopma dayanımı testi yapılışı

Sabit fırın sıcaklığı (240/140/240 °C) ve sabit bloke MDI (%2 ağırlıkça) miktarında, Tablo 3.6'da verilen üretim şartlarına göre hazırlanmış (farklı derişim ve fırında kalma süresi) epoksi polimerlere ait kopma dayanımı sonuçları aşağıda Tablo 4.5'de verilmiştir.

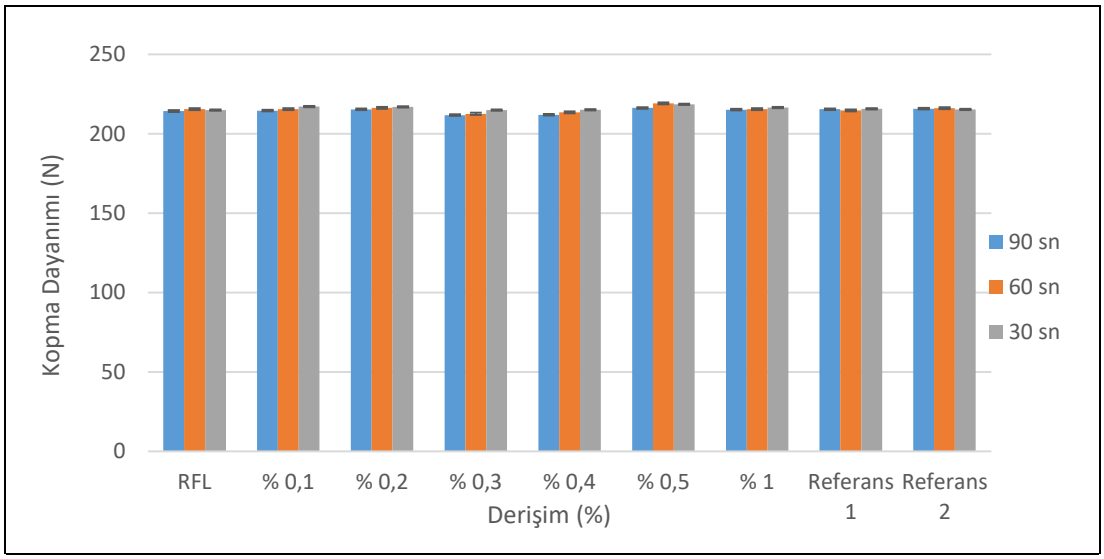
Tablo 4.5. Sabit fırın sıcaklığında ve derişimde epoksi polimerlere ait kopma dayanımı sonuçları

Fırında Kalma Süresi (sn)	Derişimi (%)	Polimerler	Kopma Dayanımı (N)
90	0	RFL	215,1
60			214,5
30			214,8
90	1	Referans 1 (Gliserol triglisidil eter)	215,4
60			214,7
30			215,6
90	1	Referans 2 (Etilen glikol diglisidil eter)	215,7
60			216,0
30			215,3
90	0,1	LPGMA	213,2
	0,2		214,5
	0,3		215,9
	0,4		216,7
	0,5		214,6
	1,0		215,1
60	0,1		215,6
	0,2		216,9
	0,3		216,5
	0,4		217,1
	0,5		216,2
	1,0		216,8
30	0,1		212,9
	0,2		214,7
	0,3		215,7
	0,4		216,9
	0,5		213,7
	1,0		214,8
90	0,1	3SPGMA	214,5
	0,2		215,3
	0,3		211,7
	0,4		211,9
	0,5		216,2
	1,0		215,1
60	0,1		215,4
	0,2		216,3
	0,3		212,5
	0,4		213,1
	0,5		219,1
	1,0		215,1
30	0,1		217,1
	0,2		216,9
	0,3		214,8
	0,4		215,1
	0,5		218,4
	1,0		216,5
90	0,1	4SPGMA	212,8
	0,2		213,3
	0,3		211,2
	0,4		211,7
	0,5		214,5
	1,0		213,6
60	0,1		216,1
	0,2		215,4
	0,3		216,8
	0,4		210,7
	0,5		214,2
	1,0		216,3
30	0,1		216,7
	0,2		214,5
	0,3		213,6
	0,4		211,3
	0,5		215,1
	1,0		215,2

Sabit sıcaklıktaki fırınlarda (240/140/240 ℃) ve sabit bloke MDI (%2 ağırlıkça) miktarında, farklı PGMA derişim oranlarında (% ağırlıkça 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 1,0) ve farklı fırında kalma sürelerinde (30, 60 ve 90 sn) hazırlanmış kord ipliği numunelerine ait grafikler Şekil 4.20'de verilmiştir. Bu şartlarda hazırlanan kord ipliği numunelerine ait kopma dayanımı değerleri ile karşılaştırma yapmak için referans çalışmalar, aynı sabit sıcaklıklarda ve aynı fırında kalma süresinde hazırlanmış PGMA içermeyen ve farklı epoksi eterlerden yapılmış kord ipliği örneklerine ait kopma dayanımı değerleri grafikler Şekil 4.20'de yer almaktadır.

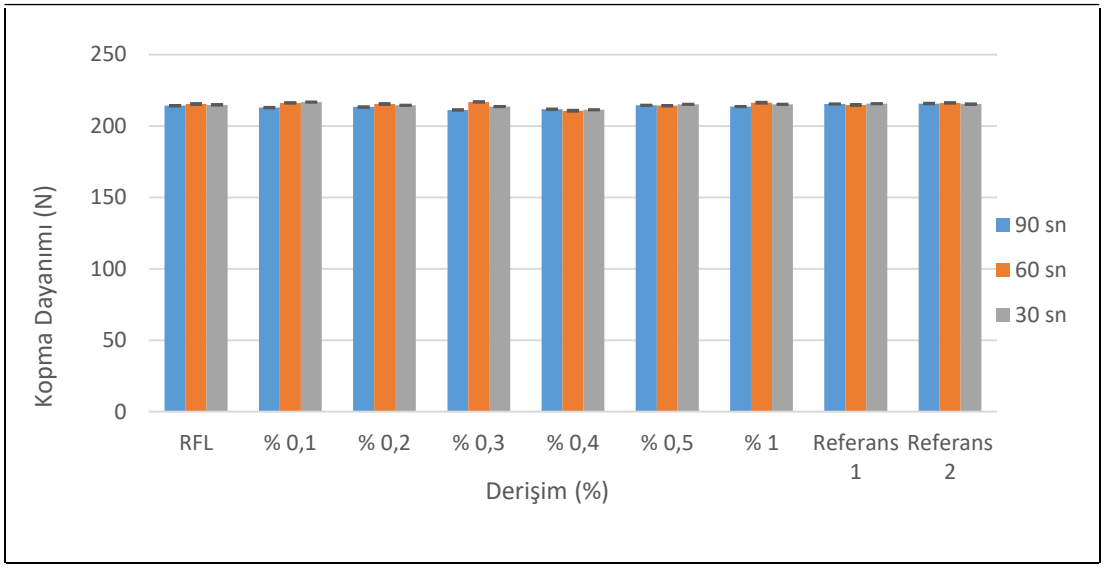


a)



b)

Şekil 4.20. Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma süresinde kopma dayanımı sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA



c)

Şekil 4.20. (Devam) Sabit sıcaklıkta farklı derişimde ve fırında kalma süresinde kopma dayanımı sonuçları a) LPGMA, b) 3SPGMA ve c) 4SPGMA

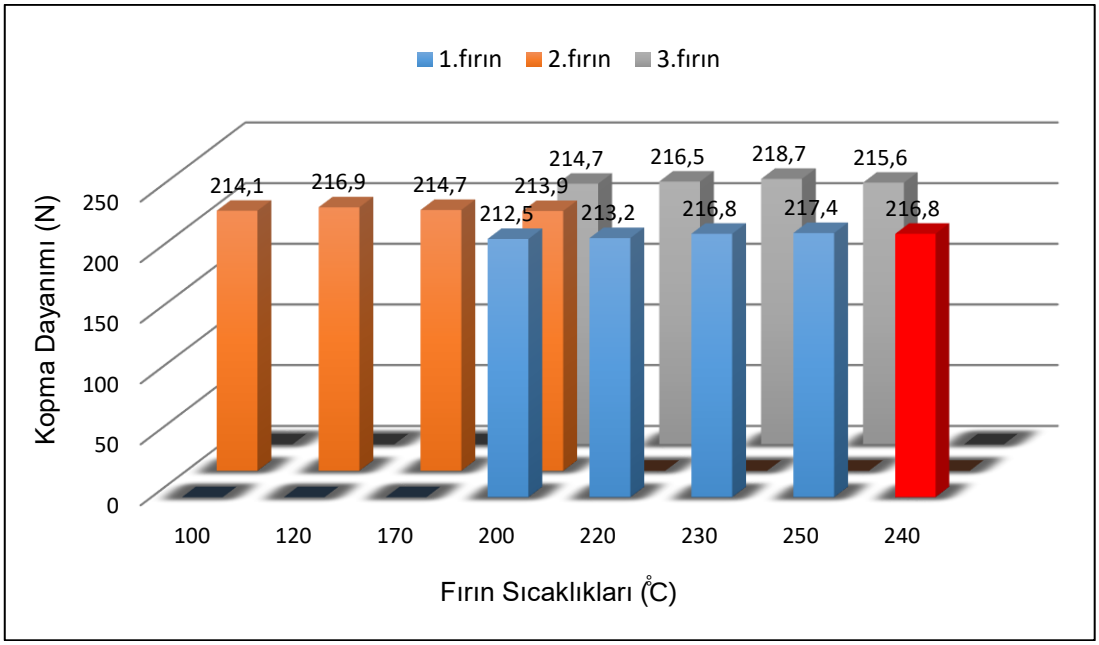
Şekil 4.20'deki kopma dayanımı değerlerine göre PGMA derişiminin artmasıyla her üç farklı fırında kalma süresinde kopma dayanımı değerlerinin çok fazla değişmeyerek birbirine yakın olduğu görülmüştür. PGMA polimerlerine ait kol sayıları karşılaştırıldığında artan kol sayısı ile kopma dayanımı değerlerinin çok fazla değişmediği görüldü. Artan PGMA derişimi ile elde edilen kopma dayanımı değerleri PGMA içermeyen numuneye (sadece RFL) ait kopma dayanımı değerleri ile karşılaştırıldığında ciddi bir artış yada azalış olmadığı gözlemlendi. Standart kord bezi üretiminde kullanılan % 1'lik epoksi eterlerle karşılaştırdığımız zaman ise (referans 1 ve referans 2) kopma dayanımı değerlerinin tüm derişimler için birbirine yakın olduğu gözlemlendi.

Yukarıdaki fırın içinde kalma süresi ve derişim değişimlerine göre; elde ettiğimiz PGMA polimerlerinden sabit fırın sıcaklıklarında, farklı fırın içinde kalma süresinde ve farklı polimer derişimlerinde elde edilen kopma dayanımı değerleri çok fazla değişmediği gözlemlenmiştir. Bu sonuca göre sabit fırında kalma süresi (60 sn) ve %1 4SPGMA (% ağırlıkça) içeren banyodan geçirilen iplikler farklı fırın sıcaklıklarında tutularak sıcaklıkların kopma dayanımı değerlerine etkisi incelenmiştir. 4SPGMA çözeltisine ait sabit fırında kalma süresi (60 sn) ve derişimde (%1 ağırlıkça) farklı fırın sıcaklıklarında hazırlanan kaplanmış kord numunelerinin kopma dayanımı sonuçları Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. Sabit fırında kalma sürelerinde ve derişimde, farklı fırın sıcaklıklarında kopma dayanımı sonuçları

1.FIRIN SICAKLIĞI (°C)	2.FIRIN SICAKLIĞI (°C)	3.FIRIN SICAKLIĞI (°C)	Kopma Dayanımı (N)
250	140	240	217,4
230			219,6
220			211,2
200			212,5
240	140	250	214,7
		230	216,5
		220	218,7
		200	215,6
240	200	240	214,1
	170		216,9
	120		214,7
	100		214,7

Tablo 4.6'da ve Şekil 4.21'deki kopma dayanımı değerleri incelendiğinde 4SPGMA'ya ait farklı sıcaklıklardaki kopma dayanımı değerlerinde ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Bu nedenle elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında Tablo 4.6'da bulunan fırın sıcaklık değerlerine ait sonuçlar dikkate alındı. Şekil 4.21'de mavi sütunlar birinci fırın sıcaklık, turuncu sütunlar ikinci fırın, gri sütunlar üçüncü fırın sıcaklıklarına ait kopma dayanımı değerlerini gösterirken, referans olarak bu değerler ile karşılaştırmak için Tablo 4.6'da verilen fırın sıcaklıklarına ait kopma dayanımı değerleri kırmızı sütunda gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Farklı fırın sıcaklıklarında 4SPGMA'ya ait kopma dayanımı değerleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, polyester (PET) kord bezi üretiminde kullanılan aktivasyon çözeltisi içerisinde yer alan, epoksi polimerler yerine alternatif olabilecek yeni epoksi polimerler denenmiştir. Bunun için ATRP polimerleştirme yöntemi kullanılarak sentezlenen lineer poli(glisidil metakrilat) (LPGMA), üç kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) (3SPGMA) ve dört kollu yıldız poli(glisidil metakrilat) (4SPGMA) polimerleri kullanılmıştır. Öncelikli olarak sentezlenen yeni yıldız epoksi polimerlerin FTIR, ^{1}H NMR, DSC ve TGA'ları incelenerek yapılan sentezler karakterize edilmiştir.

Sentezlenen lineer ve iki farklı yıldız polimerin farklı derişimde çözeltileri hazırlanarak polyester kord bezi terbiye prosesinde kullanılmıştır, sabit ve farklı proseslerde (fırında kalma süresi ve sıcaklık) denemeler yapılarak; bu sayede zaman ve enerji maliyetleri iyileştirme çalışması, epoksi polimer zinciri üzerinde bulunan çift bağ sayısı artışı ile kaplanmış kord ipliğinin kauçuğa ne kadar güçlü yapışabildiği incelenmiştir. Hazırlanan kaplanmış kord ipliği numuneleri kauçuk ile vulkanize edilerek yapışma (H ve şerit) testleri yapılarak, sentezlenen PGMA epoksi polimerlerinin yapışma performansları incelenmiştir.

Bu yüksek lisans tez çalışması ile literatürde ilk defa;

Polyester (PET) kord bezi üretiminde kullanılan aktivasyon çözeltisi içerisinde yer alan, epoksi polimerler yerine alternatif olabilecek yıldız epoksi polimerler ilk defa denenmiştir.

PGMA türünün ve aktivasyon çözeltisinde kullanılan derişiminin yapışma üzerine etkisi ilk defa incelenmiştir.

Polyester kord bezi üretiminde, sabit ve farklı proseslerde (fırında kalma süresi ve sıcaklık) denemeler yapılarak zaman ve enerji sarfiyatı iyileştirmesi incelenmiştir.

Lineer ve yıldız PGMA epoksi polimerlerinde kol sayısı artışı (epoksi polimer zinciri üzerinde bulunan epoksi halkası sayısı artışı) ile kaplanmış kord ipliğinin kauçuğa ne kadar güçlü yapışabildiği incelenmiştir.

Çalışma kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir:

Referanslarla karşılaştırıldığında sentezlenen LPGMA, 3SPGMA ve 4SPGMA epoksi polimerler, polyester (PET) kord bezi üretiminde kullanılarak kauçuk ile kord ipliği arasındaki yapışma arttırılmıştır.

Denenen PGMA epoksi polimerlerinden en iyi yapışma değeri veren polimer, 240/140/240 ºC fırın sıcaklıklarında, 60 sn fırında kalma süresinde ve %1 derişimde 4SPGMA olmuştur. Bu yüzden en iyi çalışma şartlarının bu değerler olduğu anlaşılmıştır.

4SPGMA'nın sabit fırında kalma süresi (60 sn) ve derişimde (%1) tutularak; birinci, ikinci ve üçüncü fırın sıcaklıkları değiştirilerek üretilen kaplanmış kord ipliği ile olan kauçuk yapışmalarında çok fazla bir değişim olmadığı görülmüştür.

Sentezlenen PGMA epoksi polimerleriyle kaplanmış kord ipliklerinin farklı şartlardaki kopma dayanımı sonuçları ile kaplanmamış kord ipliği kopma dayanımı sonuçlarını karşılaştırdığımızda değerlerde azalma ya da artış gözlenmemiştir.

Sentezlenen 4SPGMA epoksi polimerinin %1 derişimdeki yapışma sonuçları, kord bezi kaplama prosesinde kullanılan referans epoksilerden (referans 1 ve referans 2) daha iyi gelmiştir.

Sentezlenen PGMA örneklerinde polimer üzerinde bulunan kol sayısı artışı ile tek kord şerit yapışma ve H yapışma değerlerinde artış olduğu gözlenmiştir.

Her bir polimer için denenen derişimlerde en iyi gelen derişim %1 olarak belirlenmiştir.

İyi bir kaplanmış kord ipliği ile kauçuk yapışması elde etmek için güçlendirici çözeltisi içerinde bulunan epoksi ve izosiyanatın bir arada kullanılması gerektiği ispatlanmıştır.

Sentezlenen PGMA örneklerinde polimer üzerinde bulunan kol sayısı artışı ile erime noktasında ve termal bozunma sıcaklığında artış gözlemlenmiştir.

Bu çalışma süresince elde edinilen birikim ve deneyim sayesinde ileride epoksi polimerler ile ilgili çalışma yapacak olan araştırmacılara aşağıdaki önermeler yapılmaktadır:

Eğer kullanacağımız epoksi örnekleri suda çözünmüyor ise polimeri suda iyi dağıtabilmek için parçacık boyutu daha yeni ve gelişmiş yöntemler kullanılarak en minimum düzeye indirilebilir. Bu sayede polimer suda ne kadar iyi dağıtılırsa, kord ipliği yüzeyine bu polimeri o kadar iyi alır ve bu yüzden istenilen yapışma değerine daha kolay ulaşılabilir.

KAYNAKLAR

[1] Adhikari B., De D., Maiti S., Reclamation and Recycling of Waste Rubber, *Progress in Polymer Science*, 2000, **25**(7), 909-948.

[2] Kanuma T., Adhesion Technology of Textiles to Rubber, *Polymer Science Technology*, 1992, **19**(8), 32–40.

[3] McDonel E., The Pneumatic Tire, *National Highway Traffic Safety Administration*, Akron, 2006.

[4] Aldhufairi O. A., Developments in Tyre Design for Lower Rolling Resistance, *Journal of Automobile Engineering*, 2018, **232**(14), 1865-1882.

[5] İnan R. P, Ceviz N. Ö., Otomotiv Teknik Tekstillerinde Kullanılan Liflerin Özelliklerinin İncelenmesi, *I. International Conference on Intelligent Transportation Systems*, Balıkesir, Türkiye, 19-21 Nisan 2018.

[6] Yilmaz B., Investigation into the Effects of Accelerated Aging Conditions on Adhesion of Resorcinol–Formaldehyde–Latex Treated Synthetic Cords, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2009, **23**(15), 1893-1906.

[7] Gupta V., *Melt Spinning Processes Manufactured Fibre Technology*, 2.nd ed., Springer, Delhi, 1997.

[8] Samui B. K., Hysteresis Characteristics of High Modulus Low Shrinkage Polyester Tire Yarn and Cord, *Rubber Chemistry and Technology*, 2011, **84**(4), 565-579.

[9] Amari T., Themelis N. J., Wernick I. K., Resource Recovery from Used Rubber Tires, *Resources Policy*, 1999, **25**(3), 179-188.

[10] Kothari V., *Testing of* Manufactured Fibre Technology, *Springer Science Business Media*, 2012, **29**(15), 248.

[11] Jefferson S. C., Shaped Structures Treated with Polyepoxide and Polyisocyanate for Improving Adherence to Rubbers, 1967, U. S. Patent No. 3,307,966., *U.S. Patent and Trademark Office*.

[12] Solomon T. S., Preparation of Cord for Bonding to Rubber, 1984, U. S. Patent No. 4,448,813., *U.S. Patent and Trademark Office*.

[13] Takeyama T., Matsui J., Recent Developments with Tire Cords and Cord to Rubber Bonding, *Rubber Chemistry and Technology*, 1969, **42**(1), 159-256.

[14] Boles H.J., Adhesion Bonding Dip for Tire Reinforcement Fabrics, 1976, U.S. Patent No. 3,964,950., *U.S. Patent and Trademark Office*.

[15] Gülbeycan N., Polyester Kord Bezi Yüzey İşlemi Üretim Süreci ve Modellemesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 364193.

[16] Porter N.K., Latex Properties and Their Effect on RFL Dip Performance, *Coated Fabrics*, 1996, **25**(1), 268–275.

[17] Wennekes B., Noordermeer M., Mechanistic İnvestigations into the Adhesion between RFLTreated Cords and Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 2007, **80**(4), 545-564.

[18] Hisaki H., Takinami S., Suzuki S., Improvement Mechanism of Heat Resistant Adhesion of Polyester Tyre Cord to Rubber by the Use of a Double Layer Adhesive Model, *Polymer Science Technology*, 1990, **17**(7), 54–60.

[19] Hadjichristidis N., Asymmetric Star Polymers, Synthesis and Properties in Branched Polymers, *Advances in Polymer Science*, 1999, **65**(3195), 71-127.

[20] Davis K. A., Matyjaszewski K., *A*tom Transfer Radical Polymerization of Tert-Butyl Acrylate and Preparation of Block Copolymers, *Macromolecules*, 2000, **33**(11), 4039-4047.

[21] Matyjaszewski K., Controlling Polymer Structures by Atom Transfer Radical Polymerization and Other Controlled Living Radical Polymerizations, *Macromolecular*, 1998, 31(17), 5958-5959.

[22] Angot S., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using a Novel Octafunctional Initiator, Synthesis of Well-defined Polystyrene Stars, *Macromolecules*, 1998, **31**(21), 7218-7225.

[23] Paik H. J., Gaynor S. G., Matyjaszewski K., Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Poly (vinyl chloride) with Styrene and (meth) Acrylates by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, 1998, **19**(1), 47-52.

[24] Sa R., Wei Z., Wang L., Catechol and Epoxy Functionalized Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) Fibers with İmproved Surface Activity and İnterfacial Adhesion, *Composites Science and Technology*, 2015, **113**, 54-62.

[25] Jamshidi M., Taromi F. A., Mohammadi N., The Effect of Temperature on Interfacial Interactions of Cord-RFL-Rubber System, *Iranian Polymer Journal*, 2005, **14**(3), 229-234.

[26] Hamed G., Ruksakulpiwat C., Bonding of Vulcanized Rubber to Polyester Cord Using RFL Adhesives Modified with Chlororesorcinolic Resin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**(3), 1993-1996.

[27] Krishna G., Surface Modification of Nylon Fabric and its Optimization for Improved Adhesion in Rubber Composites, *The Journal of the Textile Institute*, 2017, **108**(6), 1001-1009.

[28] Lee H.K., Effects of Thermal and Humidity Aging on the Interfacial Adhesion of Polyketone Fiber Reinforced Natural Rubber Composites, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016, **95**(5), 215-227.

[29] Shoaf J. C., Shaped Structures Treated with Polyepoxide and Polyisocyanate for Improving Adherence to Rubbers, 1967, U. S. Patent No. 3,307,966., *U.S. Patent and Trademark Office.*

[30] Spurlin H. M., Azidoformate-Isocyanate Compounds and Their Uses, 1971, U. S. Patent No. 3,754,973., *U.S. Patent and Trademark Office*.

[31] Aufdermarsh., Preparation of Aqueous Dispersions of Blocked Aromatic Polyizocyanates, 1976, U. S. Patent No. 3,997,592., *U.S. Patent and Trademark Office.*

[32] Edington, Bonding of Shaped Articles of Polyesters, 1972, U. S. Patent No. 3,660,202., *U.S. Patent and Trademark Office.*

[33] Jeong J., Preparation and Analysis of Bicyclic Polystyrene, *Macromolecules*, 2014, **47**(12), 3791-3796.

[34] Matyjaszewski K., Synthesis and Characterization of Star Polymers with Varying Arm Number, Length, and Composition from Organic and Hybrid İnorganic/Organic Multifunctional Initiators, *Macromolecules*, 1999, **32**(20), 6526-6535.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Karaman A**., Doğancı Dandan M., Doğancı E., Lastik Endüstrisi için İplik Üretimi ve RFL Kaplamaları, *31. Ulusal Kimya Kongresi*, Türkiye Kimya Derneği, İstanbul, 10-13 Eylül 2019.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Kırşehir'de doğan Adem KARAMAN, ilk ve orta öğrenimini Kocaeli'de Seka Çocuk Dostları İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Kocaeli'de Körfez Oruç Reis Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında Kayseri'de Erciyes Üniversitesi Kimya Bölümü'nde üniversite lisans eğitimine başladı. 2009 yılında mezun oldu. 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Polimer Bilimi ve Teknolojisi Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılında, Kordsa Teknik Tekstil A.Ş.'de ARGE bölümünde Kimyager olarak işe başladı ve bu görevini sürdürmektedir.