KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SIVI KAUÇUKLARIN KORD BEZİ KAPLAMA HAMURUNUN ISIL, MEKANİK VE YAPIŞMA ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

FURKAN ÇELTİK

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER BİLİMİ VE TEKNOLOJİSİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SIVI KAUÇUKLARIN KORD BEZİ KAPLAMA HAMURUNUN ISIL, MEKANİK VE YAPIŞMA ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

FURKAN ÇELTİK

Doç.Dr. Mustafa Özgür BORA		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr. Öğr. Üyesi Derya ÜNLÜ		
Jüri Üyesi,	**Bursa Teknik Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 28.05.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde gelişen teknoloji ve artan beygir güçleriyle sektörel yönde talepler radyal lastik üzerinde yoğunlaşmaktadır. Çünkü radyal lastikler düzgün sürüş ve direksiyon hakimiyeti, yakıt tasarrufu, dönüşlerde mükemmel manevra ve fren performansı sağlamaktadır. Lastik üretiminde kullanılan en önemli iskelet yapı ise kord bezi, çelik tel veya çelik kordlardır. Özellikle bu yapıların sağladıkları performans, lastiğin hem sahada dayanımını hemde çalışma ömrünü belirlemektedir. Özellikle endüstriyel lastiklerde yüksek tonajlar altında çalışan lastiğin iskelet yapısının mükemmel seviyede mukavim ve güçlü olması gerekmektedir. Bu nedenle hem maliyet hemde mekanik ve ısıl özellikler düşünüldüğünde sektörün tercih ettiği kord türü, konvansiyonel lastiklerde tercih edilen poliamid bazlı kordların tersine, PEs (polyester-polietilen teraftalat)'dir. Karkas ve kuşak gibi bölgelerde tercih edilen PEs kord bezi en çok radyal lastiklerde tüketilmektedir. Bir kısmı ise naylon, aramid, kevlar gibi türlerdeki kord bezleri tercih edilmektedir. Burada tercih edilen kord bezinin özelliklerinin yanısıra bu kord bezini kalenderleme işlemi yapılırken kullanılan kord bezi kaplama hamurunun özellikleri de sahada çalışan lastik için önemli bir yere sahiptir. Çünkü kauçuğun kord bezi ile kimyasal etkileşimi doğal şartlar altında çok düşüktür. Ancak çeşitli katkı maddeleri ve kimyasallar ile bu etkileşimin arttırılıp lastik performansının iyileştirilmesi çalışmaları hala günümüzde de devam etmektedir. Kullanılan en belirgin kimyasallar, kauçuk için resorsinol, HMMM, HMT ve kord yüzeyindeki RFL(resorsinol formaldehit lateks) çözeltisidir. Bu çalışma ile doğal kauçuk esaslı kaplama hamurunun sıvı kauçuk ilavesi ile kord arayüzeyindeki kimyasal etkileşimi arttırıp aynı zamanda vulkanizasyon sonrası kauçuğun fiziksel, mekanik ve proses edilebilirlik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçlar ile hem sektörel yönde kullanabilirliği hemde akademik olarak çalışmaların ilerletilmesi adına diğer çalışmalara fayda sağlaması amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasının; hazırlık aşamasından, son aşamasına kadar ihtiyaç duyduğum bütün gereksinimlerimi ve manevi olarak desteklerini esirgemeyen Özka Lastik ve Kauçuk firmasına ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamda ve diğer çalışmalarımda, bilgi ve tecrübesiyle destek olan değerli hocam Doç. Dr. Bağdagül Karaağaç'a teşekkürlerimi sunarım.

Tanıştığım ilk günden itibaren ilgisi, sağladığı motivasyon ile tez çalışmamdaki zorlu süreçlerde desteğiyle yanımda olan danışman hocam Doç. Dr. Mustafa Özgür Bora'ya teşekkürlerimi sunarım.

Sevgili eşime ve aileme yüksek eğitime başlamamda göstermiş oldukları destekten ve bana olan inançlarını, sevgilerini daima hissettiren, çalışmalarım esnasında göstermiş oldukları sabırlı ve sevgi dolu yaklaşımlarından dolayı teşekkür ederim.

Mayıs-2020 Furkan ÇELTİK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER ii
ŞEKİLLER DİZİNİ iv
TABLOLAR DİZİNİ vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ vii
ÖZET ix
ABSTRACT x
GİRİŞ 1
1. GENEL BİLGİLER 2
1.1. Lastiğin Kimyasal Yapısı 3
1.1.1. Doğal kauçuk 5
1.1.2. Karbon siyahı 7
1.1.3. Yumuşatıcılar 10
1.1.4. Aktifleştiriciler 11
1.1.5. Hızlandırıcılar 11
1.1.6. Antioksidanlar 13
1.1.7. Pişiriciler (Vulkanizasyon) 14
1.1.8. Sıvı kauçuklar 15
1.2. Lastiğin Fiziksel Yapısı 16
1.2.1. Sırt (Taban) 17
1.2.2. Omuz 17
1.2.3. Yanak 18
1.2.4. Karkas 18
1.2.5. Astar 18
1.2.6. Topuk 18
1.3. Lastik Tipleri 18
1.3.1. Konvansiyonel lastik (Çapraz Katlı Lastik) 18
1.3.2. Radyal lastik 19
1.3.3. Konvansiyonel ve radyal lastik kıyaslaması 20
1.4. Üretim Ve Servis Esnasında Karşılaşılan Hatalar 20
1.5. Tezin Önemi ve Yapılması Amaçlanan Çalışmalar 22
2. LİTERATÜR 25
3. MALZEME VE YÖNTEM 36
3.1. Kullanılan Malzemeler 36
3.1.1. Doğal kauçuk 37
3.1.2. Kord 37
3.1.3. Sıvı kauçuklar 38
3.2. Karışım Reçeteleri 38
3.3. Kauçuk Karıştırma Ekipmanları 39
3.3.1. Banbury 39
3.3.2. Açık mil sistemi 42
3.4. Kauçuk Karakterizasyon Yöntemleri 44
3.4.1. Reometre (MDR) 44

3.4.2. Mooney viskozimetre testi 46
3.4.3. Kauçuk proses analizörü (Rubber process analyzer-RPA) 46
3.4.4. Çekme testi 48
3.4.5. H testi 50
3.4.6. Yaşlandırma testi 52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 53
4.1. Hamurların Reolojik Özellikleri 53
4.2. Hamurların Viskoziteleri 57
4.3. RPA İle Ölçülen Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi 58
4.3.1. Hamurların sıcaklık taraması 58
4.3.2. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi 59
4.3.3. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre gerçekleştirilen çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri 61
4.3.4. Hamur ve vulkanizat frekans taraması 63
4.4. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri 66
4.5. Vulkanizatların H-yapışma kuvveti 69
4.6. Vulkanizatların Hasar Analizi 72
5. SONUÇLAR VE BULGULAR 77
KAYNAKLAR 80
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 85
ÖZGEÇMİŞ 86

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bir malzeme seçiminde ekonomi, konfor ve performans arasındaki ilişki 3
Şekil 1.2. Doğal kauçuk kimyasal yapısı 6
Şekil 1.3. Doğal kauçuk tekrar birimleri 7
Şekil 1.4. Karbon taneciklerinin oluşturma eğilimdeki mikro yapılar 9
Şekil 1.5. Sülfür Bağlanma Tipleri 13
Şekil 1.6. Vulkanizasyonun kauçuk zincirleri üzerindeki etkisi 15
Şekil 1.7. Lastiğin yapısı 17
Şekil 1.8. Çapraz katlı lastik 19
Şekil 1.9. Radyal lastik 19
Şekil 1.10. Yanakta Şişme 21
Şekil 1.11. Topuk Üstü Şişme 21
Şekil 1.12. Kaplamadan Ayrılmış Polyester 22
Şekil 1.13. Yanak Bölgesinde Kalan Kord Bezi Kaplama Hamuru 22
Şekil 1.14. RFL kauçuk etkileşimi şematik gösterimi 23
Şekil 2.1. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen H testi sonuçları 26
Şekil 2.2. 125 °C'de 1 saat yaşlandırma işleminin polyester kord/kauçuk arayüzey yapışma değerlerine etkisi 27
Şekil 2.3. Polyester kord yüzeyi 27
Şekil 2.4. Farklı türde ve farklı ağırlık oranında dolgu takviyelerinin polibütadien malzemesinin çekme ve eğilme dayanımlarına etkisi 32
Şekil 2.5. SEM görüntüleri, a-Polyester-LNR, c- Polyester-LENR 33
Şekil 2.6. Çekme Testi 34
Şekil 2.7. 3 phr oranında farklı sıvı kauçuk eklenen stiren/bütadien kauçuğunun Tan δ değerlerindeki değişim 35
Şekil 2.8. SEM görüntüleri, 1-ESBR, 2-ESBR/LIR-290, 3- ESBR/LIR-403 35
Şekil 3.1. Banbury 40
Şekil 3.2. Açık mil 43
Şekil 3.3. Alpha Technologies Reometre Cihazı 44
Şekil 3.4. Tipik bir kauçuğun reometre eğrisi 45
Şekil 3.5. Mooney Viskozimetre Kalıbı 46
Şekil 3.6. RPA cihazı ve kalıbı 48
Şekil 3.7. Çekme test cihazı 49
Şekil 3.8. ASTM D412 standardına göre dog-bone şeklinde hazırlanmış numune boyutu 49
Şekil 3.9. Sertlik Test Cihazı 50
Şekil 3.10. H test kalıp ve numunesi 51
Şekil 3.11. Etüv 52
Şekil 4.1. LIR-403'lü hamurların reometre eğrileri 54
Şekil 4.2. LIR-410'lu hamurların reometre eğrileri 54
Şekil 4.3. Hamurların pişme genliği değerleri 55
Şekil 4.4. LIR-403'lü hamurların 150 °C ve 150 dakika reometre eğrileri 56
Şekil 4.5. LIR-410'lü hamurların 150 °C ve 150 dakika reometre eğrileri 56

Şekil 4.6. L-403 kodlu hamurların sıcaklık-sönümleme faktörü ilişkisi..... 58
Şekil 4.7. L-410 kodlu hamurların sıcaklık-sönümleme faktörü ilişkisi..... 59
Şekil 4.8. L-403 kodlu hamurların Payne etkisi..... 60
Şekil 4.9. L-410 kodlu hamurların Payne etkisi..... 60
Şekil 4.10. Hamurların elastik modüllerindeki değişim..... 61
Şekil 4.11. L-403'lü hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 62
Şekil 4.12. L-410'lu hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 62
Şekil 4.13. L-403 kodlu hamurların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları 63
Şekil 4.14. L-410 kodlu hamurların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları 64
Şekil 4.15. L-403 kodlu vulkanizatların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları 65
Şekil 4.16. L-410 kodlu vulkanizatların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları 66
Şekil 4.17. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası çekme mukavemeti değerleri..... 67
Şekil 4.18. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değerleri..... 68
Şekil 4.19. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 modül değerleri..... 68
Şekil 4.20. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri 69
Şekil 4.21. 30 dakika pişme sonrasında yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası örneklerin H-yapışma kuvveti..... 70
Şekil 4.22. 40 dakika pişme sonrasında yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası örneklerin H-yapışma kuvveti..... 71
Şekil 4.23. 150 dakika pişme sonrasında yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası örneklerin H-yapışma kuvveti 71
Şekil 4.24. 150 dakika pişirilmiş ve yaşlandırılmamış numunelerin H test yapışma testi sonrası optik mikroskop ile yüzey analizleri..... 73
Şekil 4.25. 150 dakika pişirilmiş ve yaşlandırılmış numunelerin H test yapışma testi sonrası optik mikroskop ile yüzey analizleri..... 75

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Örnek bir karışım reçetesinde kullanılan malzemelerin yüzde oranı ve PHR değerleri 5
Tablo 1.2. Karbon Siyahı ASTM sınıflandırması 8
Tablo 1.3. Karbon siyahının oluşturduğu mikro yapıların özelliklere etkisi 9
Tablo 1.4. Genel Hızlandırıcı Tipleri ve Kimyasal Yapıları 12
Tablo 2.1. Yorulma testleri sonrası numunelerin yapışma değerlerindeki değişim 28
Tablo 3.1. Kaplama Hamurunda Kullanılan Kauçuk ve Kimyasallar 36
Tablo 3.2. Doğal Kauçuk Spesifikasyonları 37
Tablo 3.3. Polyester Kordun Özellikleri 37
Tablo 3.4. Karboksilli isoprenin kimyasal yapısı ve özellikleri 38
Tablo 3.5. LIR403 sıvı kauçuğu ile hazırlanmış karışımlar 39
Tablo 3.6. LIR410 sıvı kauçuğu ile hazırlanmış karışımlar 39
Tablo 3.7. Kademe karışım adımları 41
Tablo 3.8. Kademe karışım adımları 42
Tablo 3.9. Kademe karışım adımları 42
Tablo 3.10. Milin Teknik Özellikleri 43
Tablo 3.11. Karışımın milde hazırlanma süreleri 44
Tablo 3.12. H test Şartlandırma ve Pişirme Koşulları 51
Tablo 4.1. LIR-403 ve LIR-410'lu hamurların önemli reolojik özellikleri 55
Tablo 4.2. LIR-403 ve LIR-410 hamurlarının Mooney viskozite değerleri 57

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

d	: Yoğunluk (g/mm^3)
ΔG’	: Kayıp modül farkı
G’	: Depo modülü, (kPa)
G’’	: Kayıp modülü, (kPa)
%	: Yüzde
t50	: Vulkanizasyonun %50’sinin gerçekleştiği süre, (dk)
t90	: Optimum vulkanizsyon süresi, (dk)
tanδ	: Faz açısının tanjantı
ts2	: Scorch (ön pişme) süresi, (dk)
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
Tm	: Erime sıcaklığı, (°C)

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials (Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu)
BR	: Butadiene Rubber (Bütadien Kauçuk)
BET	: Brauner-Emmett-Teller
CBS	: N-Siklohekzilbenzotiazol 2-Sülfenamid
CE	: Cure Extent (Pişme Genliği)
CLD	: Crosslink Density (Çaprazbağ Yoğunluğu)
CRI	: Cure Rate İndex (Pişme Hız İndisi)
Cu	: Bakır
Co	: Kobalt
CV	: Conventional Vulcanization System (Konvansiyonel Vulkanizasyon Sistemi)
dk	: Dakika
DPG	: Difenil Guanidin
EPDM	: Etilen Propilen Dien Monomer
e-SBR	: Emülsiyon Stiren Bütadien Kauçuk
EV	: Efficient Vulcanization System (Verimli Vulkanizasyon Sistemi)
Fe	: Demir
HMMM	: Heksametoksi Metil Melamin Formaldehit
HRH	: Hydrated Silica (Silika Hidrat Sistemi)
Hz	: Hertz (Frekans)
IRHD	: International Rubber Hardness Degrees (Uluslararası Kauçuk Sertlik Derecesi)
LIR-403	: Liquid Isoprene Rubber (Sıvı İzopren 403)
LIR-410	: Liquid Isoprene Rubber (Sıvı İzopren 410)
LR	: Liquid Rubber (Sıvı Kauçuk)
LNR	: Reactive Liquid Rubber (Reaktif Sıvı Kauçuk)
LENR	: Epoxide Liquid Rubber (Sıvı Epoksi Kauçuk)
MBS	: 2-Morfolino Tiobenzotiazol

Mc	: Molekül ağırlığı, (g/mol)
MDR	: Moving Die Rheometer (Rotorsuz Reometreler)
MH	: Maximum Torque (Maksimum tork, dNm)
ML	: Minimum Torgue (Minimum tork, dNm)
MPa	: Megapaskal
Mw	: Molecular Weight (Ağırlık Ortalamalı Molekül Ağırlığı)
Mn	: Sayı Ortalamalı Moleküler Ağırlığı
MU	: Mooney Unit (Mooney Birimi)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
NSR	: Standard Nigeria Rubber (Standart Nijerya Kauçuğu)
N	: Newton
PDI	: Polydispersity Index (Polidispersite)
PHR	: Parts Per Hundred Rubber (Yüz Birim Kauçuk Başına)
PVI	: N-(Cyclohexylthio) Phthalimide
PEs	: Polyester
Rpm	: Rounds Per Minute (Dakikadaki Devir Sayısı)
RFL	: Resorcinol Formaldehit Lateks
RF	: Resorcinol Formaldehit
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
s	: Saniye
Semi EV	: Semi-Efficient Vulcanization System Yarı-verimli Vulkanizasyon Sistemi)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
S/Acc	: Sulphur/Accelerator Ratio (Sülfür-Akseleratör Oranı)
SMR	: Standard Malaysian Rubber (Standart Malezya Kauçuğu)
SIR	: Standard Indonesia Rubber (Standart Endonezya Kauçuğu)
SLR	: Standard Lanka Rubber (Standart Lanka Kauçuğu)
SSR	: Specified Singapore Rubber (Özel Singapur Kauçuğu)
TMQ	: 2,2,4-Trimetil-1,2- Dihidrokinolin
TMTD	: Tetrametil Thiuram Disulfit
TBBS	: Butilbenzotiazol 2-sulfenamid
TMTM	: Tetrametil Tiuram Disülfid
TTR	: Standard Thai Rubber (Standart Tai Kauçuğu)
UV	: Ultraviyole
VOC	: Volatile Organic Compound (Uçucu Organik Bileşik)
ZnO	: Zinc Oxide (Çinko Oksit)
6PPD	: 1,3-dimethylbutyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine

SIVI KAUÇUKLARIN KORD BEZİ KAPLAMA HAMURUNUN ISIL, MEKANİK VE YAPIŞMA ÖZELLİKLERİNE ETKİLERİ

ÖZET

Lastik takviyesinde aramid, rayon, karbon elyaf, naylon ve polyester olmak üzere çok sayıda elyaf tipi kullanılabilir ve hangi elyafın kullanılacağına, lastikten beklenen performansa göre karar verilir. Dokunmuş kord, yani kord bezi üretiminde en yaygın kullanılan elyaflar Naylon (Nylon 6.6 ve Nylon 6.) ve Polyesterdir (PEs). Bu elyafların yapısal farklarından dolayı kauçuk hamuruna doğrudan yapışma kuvveti oldukça düşüktür ve lastiğe yerleştirilmeleri öncesi mutlaka, yapışmayı geliştirmek üzere köprü görevi gören bifonksiyonel bir kimyasal (çoğunlukla RFL) ile yüzey kaplama işlemine tabi tutulmak zorundadır. Kaplama bileşimi elyafa göre değişkenlik gösterir ve kauçuk hamuru içinde yapışma performansı en düşük, pişirme sırasında ara yüzey bozulmasına en yatkın olan elyaf PEs'tir. Bu problemin çözümüne yönelik çok sayıda akademik ve endüstriyel çalışma mevcut olmasına rağmen, lastikte kullanılan hamur bileşimlerinin çok çeşitli olması ve polyesterin doğası gereği diğer elyaflara kıyasla daha az reaktif oluşu gibi nedenlerle, PEs yapışma prosesi halen gelişmeye oldukça açık bir konudur. Bu çalışmada, hamur bileşiminde özgün değişiklikler yapılarak yapışmanın geliştirilmesi ve hamurun reolojik, fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanması amaçlanmaktadır. Ek olarak; kalenderleme ünitesinde hamurun işlenebilirlik özelliklerinde iyileştirme sağlayabilmesi amaçlanmıştır. PEs elyafın lastiğe yapışmasını geliştirmede reaktif sıvı kauçuklar kullanılacak ve uzun pişme süreleri göz önüne alınarak geri dönmenin(reversiyon) engellenmesi sağlanacaktır.

Anahtar Kelimeler: Dinamik Mekanik Özellikler, Polyester Kord, RPA, Sıvı Kauçuk, Yapışma Kuvveti.

EFFECT OF LIQUID RUBBERS ON THE THERMAL, MECHANICAL AND ADHESION PROPERTIES OF THE TIRE SKIM COMPOUND

ABSTRACT

Polymeric textile cords, steel cords and steel cables are mainly reinforcing materials that are used in tire production. Polymeric textile cords such as Polyester (PEs), Nylon, Aramid and Rayon are commonly treated with bi-functional resorcinol formaldehyde latex (RFL) to obtain desired adhesion to rubber matrix. PEs cords are known as their poor adhesion to both RFL and rubber compounds due to limited reactivity on the surface and poor reaction extent between methylol and hydroxyl groups of RFL. Increasing carboxyl content on PEs surface or in the rubber compound is one of the best strategies to overcome this adhesion problem. Liquid rubbers, which can co-vulcanize with solid rubbers, are also strong alternatives of process oils with their excellent plasticizing effect without deterioration in mechanical properties of the resulting material. Co-vulcanization also improves the stability of this additive and prevents possible bleeding and migration during service life of the tire. In this study, carboxylated grafted liquid isoprene rubber have been incorporated to rubber compound to improve adhesion in PEs-RFL-Rubber ternary system. Rheological and dynamic-mechanical properties of reactive liquid rubber containing tire rubber compounds have been evaluated extensively, as well as H-adhesion behaviour of PEs cord-rubber composite matrix.

Keywords: Dynamic-Mechanical Properties, Polyester Fabric, RPA, Liquid Rubber, Adhesion.

GİRİŞ

Doğal kauçuk (NR), kord kaplama hamurlarında yaygın olarak kullanılan bir kauçuk türüdür. Kord kaplama hamurları lastiğin ana karkas yapısını oluşturan ve lastiğe mukavemet kazandıran, lastiğin iskelet sistemi olarak tanımlayabileceğimiz bir yapıdır. Burada dip solüsyonlarına tabii tutulmuş (genellikle RFL) kord bezleri, kalenderleme ünitesinden hamur ile birlikte geçirilerek, belirli gergi ve sıcaklık toleransları içerisinde muz rollerden (banana rolls) geçirilip kalenderleme işlemi yapılmaktadır. Kalenderlenen kaplanmış kord bezleri belirli açılar ile kesilerek lastik karkas yapısı oluşturulmaktadır. Burada kullanılan kord bezi kaplama hamurun reolojik, mekanik ve yapışma özellikleri lastiğin sahada çalışma performansı ile doğrudan orantılıdır. Optimal değerlerin elde edilebilmesi için, sıvı doğal kauçuk kullanımı tercih edilmiştir. Sıvı kauçuklar, düşük molekül ağırlığına sahip viskoz formda bulunan, doğal, stiren bütadien ve bütadien sıvı kauçuklar olmak üzere üç gruba ayrılan kauçuk türleridir. Sıvı kauçuklar düşük molekül ağırlıkları sebebiyle prosese plastikleştirici olarak katılmaktadırlar. Ancak bunun yanında çapraz bağlanabilme yetenekleri sayesinde vulkanizasyon sırasında reaksiyona katılmaktadırlar. Bu özellikleri ile de geleneksel plastikleştiricilerin aksine reaksiyonun verimine ve hızına etki etmektedirler. Düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahip olmaları sebebi ile düşük sıcaklıklarda da özelliklerini koruyabilmektedirler.

Bu çalışmada, sıvı kauçukların çaprazbağa katılma performansları, karışımın polyester kord bezine yapışma özellikleri ve fiziko mekanik özelliklerindeki değişimler takip edilmiştir. Ayrıca sıvı kauçukların, karışımın proses edilebilirlik özelliklerine ve dispersiyon özelliklerine etkisi incelenmiştir.

1. GENEL BİLGİLER

Lastik, Sümerliler tarafından bulunduktan sonra günümüze kadar geçen beş bin yıllık süreçte birçok revizyona uğramıştır. Günümüzde kullandığımız lastikler, 19 yy.'da kauçuğun keşfi ile birlikte kullanılmaya başlanmışsa da yüksek performans ve dayanım sağlayan araç lastikleri 20 yy.'da elde edilmiştir. Geliştirilmeye açık bir sektör haline gelen ve bu alanda halen birçok çalışma devam etmektedir [1].

İlk defa Amerika'da Charles Goodyear ve İngiltere'de Thomas Hancock, kauçuğu kükürt ile karıştırarak ısıtıldığında, ham haldeki yapışkan ve düşük dayanımlı bir ürün yerine, yüksek elastikiyet ve dayanım sağlayan bir malzemeye dönüştüğünü keşfetmişlerdir. Kauçuğun pişirilmesi işlemine vulkanizasyon denmektedir. Böylece kauçuk daha kullanılabilir bir malzeme sınıfına yükseltilmiştir. Bu dönemden sonra kauçuk kullanımı hızla artmıştır. Özellikle vulkanizasyon keşfedilmeden önce tüketim az olduğu için Hevea Brasiliensis isimli ağacın özünden elde edilen doğal kauçuk, tüketimin artması ile ihtiyacı karşılayamamıştır. Birçok tarlanın bu ağaç ile ekilmesine ve farklı ağaçların özlerinden de faydalanılmasına rağmen, kauçuğun muadilinin bulunmasına ihtiyaç duyulmuştur. Böylece 1906 farklı türde ve özellikte sentetik kauçuklar talebi karşılamak üzere proses edilmiştir. Aynı zamanda keşfedilen yeni sentetik kauçuklar farklı özellikleri (yüksek esneklik, yüksek dayanım, düşük deformasyon ve yayılma, iyi dinamik özellikler, kolay işlenme, iyi yırtılma ve aşınma dayanımı ve polar sıvılara dayanıklılık vb.) sayesinde birçok farklı sektörün ilgisini çekmiştir [2]. Lastiğin başlıca görevleri arasında;

- Aracın yükünü taşımak,
- Araç ile yol arasında yay-sönüm elemanı olarak iş görmek,
- Motor kuvvetini zemine aktarmak, muharrik kuvveti ve fren kuvvetini sağlamak, zemin üzerinde mümkün olduğunca büyük bir temas yüzeyi gerçekleştirmek olarak belirtilebilir [3].

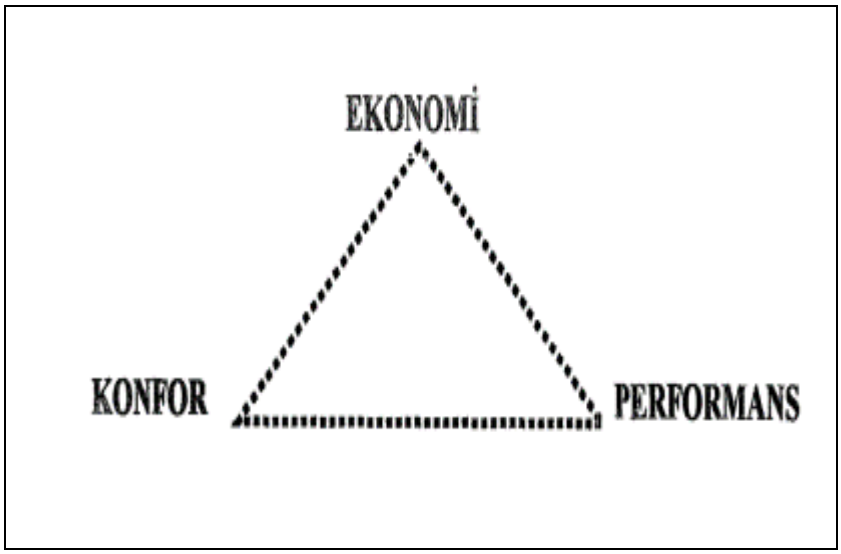
İlk motorlu taşıtlar, at arabalarında atın yerine motorun yerleştirilmesi biçiminde elde edildiklerinden, tekerlekleri ağaçtan yapılmıştır. Tekerleğin dışına geçirilen çelik bir

halka, tekerleğin dağılmasını önlemiş ve aşınmasına karşı da direnç oluşturmuştur. Çelik halkalı tekerleğin ardından, 1890 yılına kadar, içi dolu lastik tekerlekler kullanılmıştır. Her iki tür tekerlekle de güvenli hızlar 20-30 km/saat'i geçmemiştir.

Dunlop, 1888 yılında, şişirilebilen lastik (pnömatik) tekerleği geliştirmiştir. Bu buluş; konforu geliştirmesinin yanı sıra, taşıtların hızlarının arttırılmasını da mümkün hale getirdiğinden, otomotiv sektöründe bir devrim sayılmıştır [4]. Gelişen teknoloji ile lastikten beklenti daha da çeşitlenmiş ve artmıştır. Böylece;

- Yakıt tasarrufu,
- Sessiz çalışma,
- Diş açılabilme, tamir edilebilme, kaplanabilme,
- Yüksek süratlere dayanma
- Yüksek süratlerde konfor gibi özellikler beklenmektedir.

Ancak sayılan özelliklerin tamamına sahip bir malzeme yapmak neredeyse imkansızdır. Bu sebeple ekonomi, konfor, performans arasında şu ilişki çıkarılabilir (Şekil 1.1);



Şekil 1.1. Bir malzeme seçiminde ekonomi, konfor ve performans arasındaki ilişki [5]

1.1. Lastiğin Kimyasal Yapısı

Lastik kompleks bir yapıdan oluşturmaktadır. En temel yapıtaşı, esnekliği sağlayan, ana matris olarak görev alan kauçuktur. Kauçuk ise lastiğin kullanım amacına veya

bölgesine göre farklı içeriklerden oluşturulmaktadır. Kauçuk, karbon karası, bağlayıcı, yumuşatıcı, pişirici, hızlandırıcı, yavaşlatıcı, antioksidant, antiozonant gibi farklı kimyasallar ile muamele edilerek uygun yapı oluşturulmaya çalışılır. Kauçuk, vulkanizasyon işlemi uygulandığı taktirde mükemmel esneklik ve dayanım sağlayabilen bir polimer malzemedir.

İlk dönemlerde vulkanizasyon işlemi çok uzun sürdüğü için karışım içeriği zamanla değiştirilmiş, vulkanizasyon işlemi hızlandırılmaya çalışılmıştır. Bu da; kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcıların birlikte kullanılmasıyla oluşmuştur. Bu şekilde hazırlanmış bir lastik hamurunun işlenmesi zor olmaktadır. İşlenmeyi kolaylaştırmak için kırma işlemi (mastikasyon) gerekmektedir. Kırma işleminin keşfi ile kauçuğa dolgu maddelerinin daha kolay katılması sağlanmıştır. Bu şekilde kauçuğun dayanımı ve sertliğinin arttırılması sağlanmıştır. Dolgu maddelerinin kauçuğa daha kolay katılmasını sağlamak ve sertliği düşürmek amacı ile bu kez yumuşatıcıların kauçuğa ilave edilmesi gerekliliği saptanmıştır. Bu çalışmalar sonucunda; kauçuk, kükürt, çinko oksit, organik hızlandırıcılar, dolgu maddeleri ve yumuşatıcılar ile birlikte kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra kauçuğun yaşlanmasını geciktirmek için organik yaşlanma önleyicilerin (antioksidant) katılmasının gerektiği öngörülmüştür. Aynı dönem içerisinde doğal kauçuk içerisindeki hidrokarbon olmayan kısımlardaki yağ asitlerinin, hızlandırıcıların etkinliğine yardımcı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Stearik asit ilk olarak doğal kauçuk, daha sonra sentetik kauçuklu karışımlarla kullanılır hale gelmiştir. Vulkanizasyonun kükürtlü pişirme sistemi ile (kükürt, organik hızlandırıcı, çinko oksit, stearik asit) yapılması en yaygın çapraz bağlanma sistemini oluşturmuştur [6].

Kauçuk reçetesinde; kullanılan tüm bileşenler normal olarak toplam 100 parça kauçuğa veya kullanılan kauçuk kombinasyonuna dayanan miktarlarda verilmektedir. Bu gösterim genellikle PHR (per hundered rubber) olarak listelenmektedir (Tablo 1.1). Böylece, farklı reçetelerin karşılaştırılmasında, kullanılan herhangi bir terkip maddesinin değişikliğinin etkisi, fiziksel özellikler veya işlem özellikleri karşılaştırıldığında kolayca belirlenmektedir [7].

Tablo 1.1. Örnek bir karışım reçetesi

	PHR	% Oran
Kauçuk	100	63,7
Karbon Siyahı	40	25,5
Yağ	5	3,2
Başlatıcı	4	2,5
Hızlandırıcı	3	1,9
Proses Kolaylaştırıcı	1	0,6
Geciktirici	0,5	0,3
Antioksidant	2	1,3
Pişirici	2	1,3
Toplam	157,5	100%

1.1.1. Doğal kauçuk

Kimyasal yapısı cis 1,4 poliizopren olan Hevea Brasiliensis ağacı özünden(lateks) elde edilen genel amaçlı önemli bir ticari polimerdir. Tipik bir lateks ağırlıkça %30-40 kuru kauçuk içerir ve toplanan latekslerin %10-20 santrifüjle konsantre edilerek lateks kıvamında kullanılır. Kauçuklar ince tabakalar halinde veya balyalar halinde proses edilir. Kauçukların, Uluslararası Standartlara göre paketlenmesi ve kalite sınıflandırması yapılmaktadır. Örneğin; 1RSS, 2RSS, 3RSS, 4RSS, 5RSS veya SIR5, SIR10, SIR20, şeklinde sınıflandırılır. Burada sayı büyüdükçe kauçuk içerisindeki kirlilik oranı da artmaktadır. İsimlendirme ise kauçuk menşei ile standartlaştırılmıştır.

Örneğin;

SMR: Standart Malaysian Rubber

SIR: Standart Indonesian Rubber

SSR: Specified Singapore Rubber

SLR: Standart Lanka Rubber

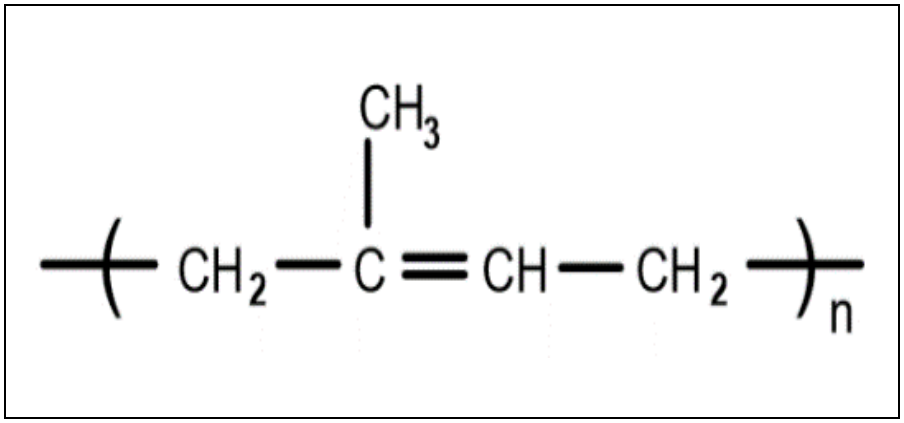
TTR: Thai Tested Rubber

NSR: Nigerian Standart Rubber

SVR : Standart Vietnam Rubber

RSS : Ribbed Smoked Rubber şeklinde isimlendirilmektedir. [8]

Doğal kauçuk zincirdeki çift bağa sahip izopren yapısını, metil (CH_3) yan grubunu ve zincirde dört karbon atomu taşımaktadır (Şekil 1.2). Çift bağın varlığı çok önemlidir, çünkü bu bağ, molekülün kimyasal reaktivitesini ve vulkanizasyon işleminde kükürt veya diğer reaktiflerle reaksiyona girme kabiliyetini belirlemektedir. Çift bağ ayrıca, kauçuk molekülünün oksidasyonu veya fiziksel özelliklerin bozulmasına neden olan diğer bozucu reaksiyonlara (yaşlanma) karşı duyarlılığının sebebi olan bağdır [9].

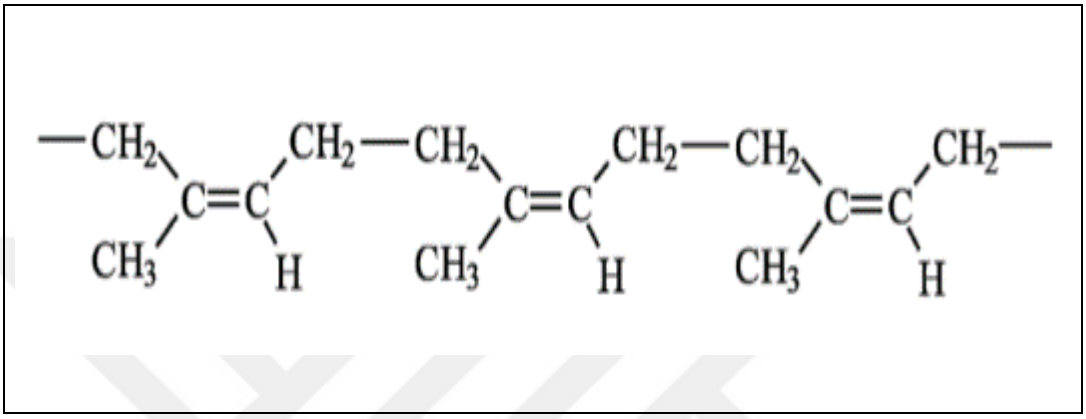


Şekil 1.2. Doğal kauçuk kimyasal yapısı [8]

Doğal kauçuğun molekül ağırlığı, polimer zincirleri içinde yaklaşık 1500-15000 isopren biriminden oluşmaktadır. Ayrıca geniş moleküler ağırlık dağılımına sahiptir. Polidispersite (PDI) veya ağırlık ortalamalı moleküler ağırlığın sayı ortalamalı

moleküler ağırlığa oranı (M_w/M_n), bazı doğal kauçuk çeşitleri için yüksek elde edilebilir (Şekil 1.3) [10,11].

Bu düşük moleküler ağırlık oranı, son ürün imalatında işleme kolaylığı sağlayacaktır. Yüksek moleküler ağırlık ortalaması, malzemenin yüksek çekme dayanımı, yırtılma dayanımı ve aşınma dayanımı göstermesini sağlar [16].



Şekil 1.3. Doğal kauçuk tekrar birimleri [12]

Yüksek molekül ağırlığı sebebiyle tabii kauçuk yüksek viskozite değerlerine sahiptir. Üretimden sonra bekleyen tabii kauçuk viskozitesi belirli bir noktaya kadar devamlı olarak artar. Bunun sebebi ise kauçuk zinciri üzerinde bulunan aldehit grupların molekülde aldehit olmayan noktalara veya komşu zincire doğru bağlanma isteğinden kaynaklanmaktadır. Bunu önlemek için kauçuk işlenirken hidroksil amin tuzları ile proses edilmektedir [13].

Doğal kauçuk ayrıca zayıf ozon direnci, yüksek sıcaklıklara, oksitlenmeye, yağlara ve derişik asit ve bazlara karşı zayıf dirence sahiptir. Genellikle sentetik kauçuklar kullanılarak NR (doğal kauçuk)'ın bu dezavantajları giderilmeye çalışılmaktadır. NR'ın başta araç lastiği üretimi olmak üzere titreşim sönümleyici, contalar, yalıtıcılar, darbe tutucular gibi pek çok endüstriyel uygulama alanı bulunmaktadır [14].

1.1.2. Karbon siyahı

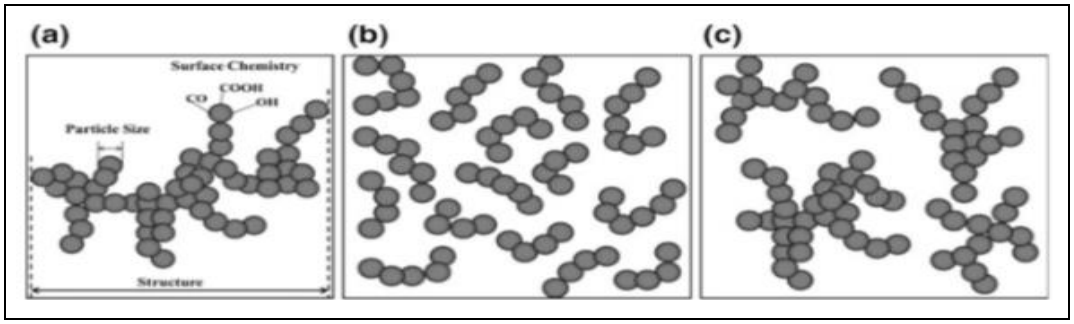
Karbon siyahı doğal gaz veya yağın kimyasal bozunması ile elde edilen, kauçuğun mekanik özelliklerini arttırmak için kullanılan bir malzemedir. İki farklı tipi, aktif fırın siyahı (%95), inaktif termal siyahı (%5) yaygın olarak kullanılmaktadır. Terminolojik olarak, ASTM standartlarına göre sınıflandırılmıştır (Tablo 1.2) [8].

Tablo 1.2. Karbon Siyahı ASTM sınıflandırması [15]

ASTM Türü	Standart	İsim	Partikül Boyutu (nm)	Ortalama Yüzey Alanı (m^2/g)
N110	SAF	Süper Aşındırıcı	15-18	124-130
N220	ISAF	Orta Süper Aşındırıcı	20-25	112-115
N330	HAF	Yüksek Aşındırıcı	28-36	76-80
N550	FEF	Hızlı Ekstrüzyon Siyahı	39-55	39-41
N660	GPF	Genel Amaçlı Siyahlar	56-70	34-36
N770	SRF	Yarı Kuvvetlendirici Siyahlar	71-96	31-32
N880	FT	İnce Termal Siyahlar	180-200	17-20
N990	MT	Orta Termal Siyahlar	250-350	7-9

Karbon siyahı genel olarak küresel yapıda bulunmaktadır. Partikül boyutları 10 nm ile 500 nm arasındadır. Karbon siyahının partikül boyutu İyot Adrospsiyon Testi ve yüzey alanı Brauner-Emmett-Teller (BET) nitrojen adsorpsiyon testi ile saptanmaktadır [15]. Karbon yüksek spesifik yüzey alanı ve yüzey enerjisi nedeniyle, partiküllerin birbirine kaynaşma ve topaklaşma oluşturma eğilimi vardır (Şekil 1.4-a). Bu eğilim, 2 farklı yapı oluşturmaktadır. Uzun ve dallanmış bir zincir oluşturmak için çok sayıda ayrı ayrı karbon siyahı parçacıkları bir araya getirildiğinde, buna yüksek yapı denir (Şekil 1.4-

c). Bu tür bir karbon siyahı, karışım için mükemmel kuvvetlendirici etki vermektedir. Düşük yapı oluşturmak için kısa ve doğrusal yapıda karbon siyahları bir araya getirilir (Şekil 1.4- b) [16].



Şekil 1.4. Karbon taneciklerinin oluşturma eğilimdeki mikro yapılar [16]

Tablo 1.3'te gösterildiği gibi, karışımın siyahlığı karbon siyahının boyutu ile doğrudan orantılıdır. Parçacık boyutu ne kadar küçükse, karbon siyahının koyuluğu / tonlama gücü o kadar yüksektir, fakat dağılımı zayıf ve kötüdür. Bunun nedeni; karbon siyahı partikülleri arasındaki güçlü kohezyon kuvveti vardır ve topaklanma eğilimi göstermektedirler. Ancak tanecik boyutu arttıkça karbon siyahını matris içerisinde dağıtmak ve proseste işlemek kolaylaşır [17].

Tablo 1.3. Karbon siyahının oluşturduğu mikro yapıların özelliklere etkisi [17]

ÖZELLİK	YÜKSEK YAPI, BÜYÜK TANECİK BOYUTU	DÜŞÜK YAPI, UFAK TANECİK BOYUTU
Dağılabilirlik	Kolay	Zor
Adsorpsiyon	Düşük	Yüksek
Islatma	Yavaş	Hızlı
İletkenlik	Yüksek	Düşük
Viskozite	Yüksek	Düşük
Yükleme Kapasitesi	Düşük	Yüksek
Renk Tonu	Düşük	Yüksek

Çoğu zaman karbon siyahı veya silika, vulkanize kauçuğun fiziksel özelliklerini arttırmak için kullanılan dolgu maddeleridir. Dolgu maddeleri (karbon siyahı, silika) kauçuğun, sertliğini, modulüsünü, çekme dayanımını, aşınma dayanımını ve kauçuk malzemenin elastik modül davranışını geliştirdiği bilinmektedir. Malzemenin bu özelliklerini geliştirmede kauçuk-karbon veya karbon-karbon etkileşimlerinin büyük bir önemi vardır. Etkili bir karışım ve yüksek mekanik özellikler elde etmek için kauçuk-karbon etkileşiminin daha yüksek olması beklenmektedir [18].

1.1.3. Yumuşatıcılar

Yumuşatıcılar, polimer ile yaptıkları etkileşim özelliklerine göre sınıflandırıldığı gibi cinsine göre de sınıflandırılabilir. Fiziksel ve kimyasal açıdan yumuşatıcılar iki ayrı başlıkta ele alınacaktır.

1.1.3.1.Kimyasal yumuşatıcılar

Kimyasal yumuşatıcı olarak peptizerler kullanılmaktadır. Özellikle doğal kauçuğa uygulanan bu işleme, mastikasyon işlemi denmektedir. Doğal kauçuğun gergin ve tok yapısı sebebiyle, mastikasyon işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Mastikasyon işlemi ile viskozite düşürülmüş ve hamurun proses edilebilirliği önemli ölçüde artırılmış olur. Bu şekilde dolgu ve kimyasalların matris içerisindeki dağılımı iyileştirilmiş olur. Peptizerler, genellikle aromatik merkaptanlar, tiofenoller ve aromatik disülfitlerin metallerle (Fe, Cu, Co) kombinasyonundan oluşturulan komplekslerdir. Oluşturulan bu kompleks yapılar malzemenin mekanik özelliklerini, stabilitelerini ve yaşlanma özelliklerinin yanı sıra vulkanizatın son özelliklerini etkilememektedir [19].

1.1.3.2.Fiziksel yumuşatıcılar - Proses yağları

Ucuz ve birçok kauçuk türü ile uyumu iyi olduğu için en çok kullanılan yağ grubudur. Düşük viskozitede olanları kauçuk molekülleri arasına girerek hamurun iç yağlanmasını sağlar, böylece dolgu maddelerinin karışıma dağıtılması kolaylaşır. Rafine edilmiş mineral yağların üç temel sınıfı vardır; Parafinik yağlar, Naftenik yağlar, Aromatik yağlar. Temel olarak aralarındaki farklar içeriklerinden kaynaklıdır. Parafinik yağların yapısında yüksek miktarda düz zincirli hidrokarbonlar bulunur. Naftanik yağlarda ise halkalı hidrokarbonlar yüksek oranda bulunmaktadır. Aromatik

yağlarda çokça tekli veya çoklu doymamış hidrokarbonlar bulunmaktadır. Bu nedenle rengi diğerlerine göre oldukça koyudur. Yüksek oranda kullanımı toksik özelliği nedeniyle yasaktır [20].

1.1.4. Aktifleştiriciler

Vulkanizasyon için hızlandırıcı adı verilen kimyasallara gereksinim vardır. Aktifleştiricilerin asıl amacı reaksiyona katılacak olan hızlandırıcıların aktifleşmesini sağlamaktır. Böylece aktifleştiricinin sülfür vulkanizasyonunda, oluşacak çapraz-bağ yoğunluğunu da artıcı yönde etkisi vardır. Genellikle çinko oksit ve magnezyum oksit en yaygın kullanılan inorganik aktivatördür. Yağ asitleri de kullanılan aktivatörlerdir [21].

1.1.5. Hızlandırıcılar

Hızlandırıcılar, daha kısa süre de ve daha düşük sıcaklıklarda vulkanizasyonun gerçekleşmesini sağlayan organik kimyasallardır. Az miktarlarda (0,5 phr) dahi kullanmak reaksiyon süresini kısaltmaktadır. Vulkanizasyon işlemi hızlandırıcı sistemi kullanılmadan gerçekleştirmek ticari olarak zayıftır. Ayrıca hızlandırıcılar veya hızlandırıcı sistemler malzemenin fiziksel özelliklerini ve yaşlanma dayanımlarını önemli ölçüde arttırmaktadır. Geniş ölçekte kullanılan birçok hızlandırıcı tipi vardır. Bunlar reaksiyonda farklı hızlanma ve çapraz-bağlanma derecesi sağlamaktadır [22]. Bunlar farklı şekilde sınıflandırılabilir. Asidik-bazik, organik-inorganik, hızlandırma yetenekleri (yavaş, orta, hızlı, çok hızlı) vb. gibi gruplandırma yapılmaktadır. Fonksiyonuna göre sınıflandırmada ise;

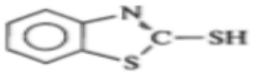
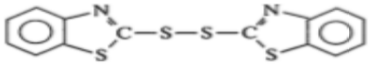
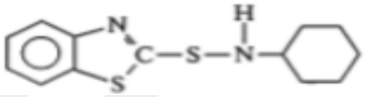
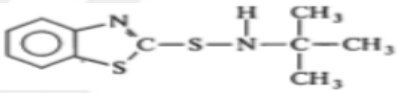
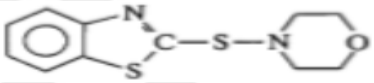
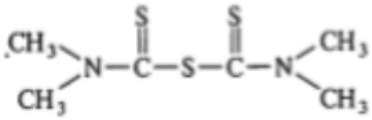
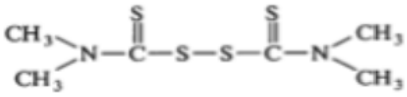
- Birincil Hızlandırıcı (Primary Accelerator)
- İkincil Hızlandırıcı (Secondary Accelerator)

Birincil hızlandırıcılar, merkapto bazlı hızlandırıcılardır. Genellikle, scorch (kavrulma) güvenliği, orta hızlı kürlenme ve iyi mekanik özellik sağlar. Örnek olarak; sülfenamid ve tiazol hızlandırıcılar primary hızlandırıcılardır.

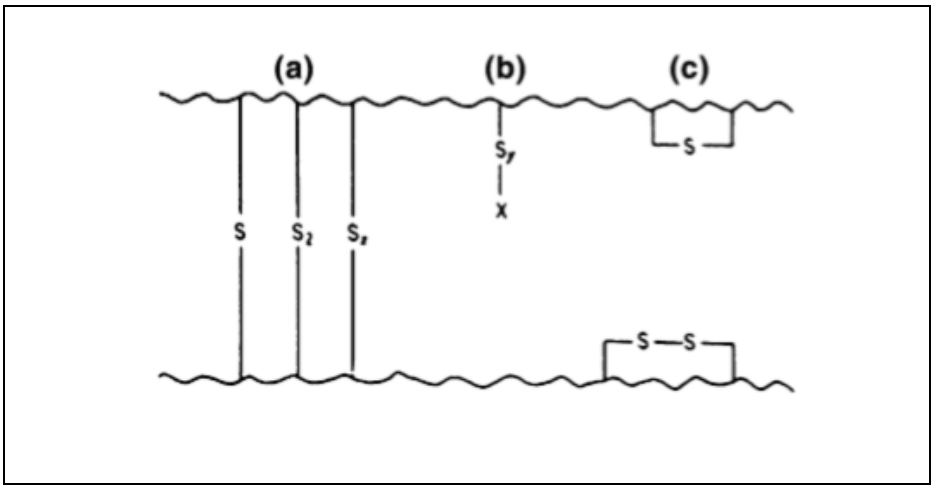
İkincil hızlandırıcılar, genellikle çok hızlı hızlandırıcılardır. Bu nedenle scorch güvenliği sağlamazlar. Reaksiyon çok hızlı bir şekilde tamamlanır. Örnek olarak;

guanidinler, thiuramlar, ditiyokarbamatlar ikincil hızlandırıcılardır. Tablo 1.4'te genel amaçlı kullanılan birincil ve ikincil hızlandırıcıların kimyasal yapıları gösterilmiştir.

Tablo 1.4. Genel Hızlandırıcı Tipleri ve Kimyasal Yapıları [23]

HIZLANDIRICI	KISALTMA	KİMYASAL YAPI
Merkapto Benzotiazol	MBT	
Ditiobisbenzo Tiazol	MBTS	
N-Siklohekzilbenzotiazol 2-Sülfenamid	CBS	
Butilbenzotiazol 2-sulfenamid	TBBS	
2-Morfolino Tiobenzotiazol	MBS	
Tetrametil Tiuram Monosülfid	TMTD	
Tetrametil Tiuram Disülfid	TMTM	

Normal şartlarda, reçetede hem birincil hem ikincil hızlandırıcılar kullanılmaktadır. Yaklaşık olarak 1 phr birincil, 0,1-0,5 phr ikincil hızlandırıcı karışımı ile daha uygun kürlenme sağlandığı tespit edilmiştir. Kullanımı yaygın olan bazı hızlandırıcılar, reaksiyonu hızlandırırken aynı zaman da sülfür bağışlayıcı olarak ortama sülfür bırakmaktadırlar. Bunlara örnek olarak; TMTD (Tetrametiltiuram Disülfit) ve DTDM (Ditiodimorfolin) gösterilebilir. Bu hızlandırıcılar reaksiyonu çok hızlandırmış olsalar bile mono ve disülfidik çapraz bağlanmaların sayısını arttırmaktadırlar. Böylece oluşan karışım, reversiyon eğilimi az ve oksidatif etkilere karşı dayanıklı bir çapraz bağlanma gerçekleştirmiş olur [22,23].



Şekil 1.5. Sülfür Bağlanma Tipleri [24]

Şekil 1.5'de gösterildiği gibi, vulkanizasyon esnasında kauçuk zincirleri arasında çiftli bağlar üzerinden farklı sayıda sülfür bağlanmaları (S-S) gerçekleşmektedir [24]. Sülfür köprüleri hızlandırıcılar sayesinde sağlanırken oluşacak sülfür köprülerindeki sülfür sayısı, hızlandırıcılar/sülfür oranına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Çok sülfürlü bağlanmalar(polysulfidic) malzemeye yüksek yorulma dayanımı sağlamaktadır. Ancak enerjisi düşük olan S-S bağları nedeniyle boyutsal kararlılık ve yaşlanma (ageing) özelliği azalmaktadır. İki karbon arasındaki sülfür miktarı azaldıkça malzemenin boyutsal kararlılığı ve yaşlanma eğilimi iyileşmektedir. Ancak düşük yorulma dayanımı gösterir. Bunları tanımlamak üzere oluşturulmuş 3 tip vulkanizasyon sistemi vardır ;

1. Verimli Vulkanizasyon Sistemi(EV) : Düşük sülfür miktarı / Yüksek hızlandırıcı miktarı (S/Acc<1)
2. Yarı-Verimli Vulkanizasyon Sistemi(Semi-EV) : Orta sülfür miktarı / Orta hızlandırıcı miktarı (S/Acc=1)
3. Konvansiyonel Vulkanizasyon Sistemi (CV) : Yüksek sülfür miktarı / Düşük hızlandırıcı miktarı (S/Acc>1) şeklinde tanımlanmaktadır.

1.1.6. Antioksidanlar

Genellikle çok fazla doymamışlıklara sahip polimerler, bozunmaya en duyarlı yapılardır. Yüksek doymamışlığa sahip polimer oksijen tarafından atağa uğramaktadır ve bozunma ısı, ultraviyole ışık, kayma kuvveti ile daha hızlı hale gelmektedir. Polimerlerin oksidatif degradasyonu serbest radikal bir işlemdir.

Antioksidanlar, organik polimerleri stabilize etmek için kullanılmaktadır. İşleme, depolama ve servis sırasında oksidasyon oranını azaltarak otomatik oksidasyonu inhibe etmekle görevlilerdir. Antioksidanlar iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlar ;

1. Birincil Antioksidanlar (Primary Antioxidants)
2. İkincil Antioksidanlar (Secondary Antioxidants) olarak adlandırılmaktadır.

Birincil antioksidanlar, zincir sonlandırıcılar olarak görev yapar ve ikincil antioksidanlar, hidroperoksit ayrıştırıcıları olarak işlev görmektedirler. Ticari olarak temin edilebilen antioksidanlar, üç kategoriye ayrılabilir: fenolik antioksidanlar, aromatik amin antioksidanları ve hidroperoksit parçalayan antioksidanlardır. Her antioksidan, polimerleri ve kauçuk bileşiklerini oksidasyondan korumak için özel bir şekilde çalışmaktadır. Her antioksidanın performansı, kimyasal reaktivitesi, vulkanize kauçuğun veya polimerlerin yüzeyini kaplaması veya göç etme hızı ve uçuculuğu ile ilgilidir [22].

1.1.7. Pişiriciler (Vulkanizasyon)

Vulkanizasyon, çapraz bağlanma veya pişirme olarak adlandırılan kauçuk teknolojisinde en önemli işlemlerden biridir. Elastomer moleküllerinin çapraz bağlanmasını sağlayan işlem, kauçuğun daha sert ve kuvvetli hale gelmesine rağmen uzama kabiliyetini korumasını sağlamaktadır. Ağırlıklı olarak, çapraz bağlanma ajanı olarak kükürt kullanılmaktadır. Uzun polimer zincirleri, allilik hidrojenleri üzerinden kükürt ile çapraz bağlanmaya katılır ve bu sayede zincirlerin akış özelliklerinde düşüş gözlemlenmektedir. Sülfür iki karşılıklı zincirle bağlanabileceği gibi komşu karbonlar ile de çapraz bağlanma gerçekleştirebilir. İki zincir arasındaki sülfür bağı(S-S) miktarı vulkanizatın nihai özelliklerini etkilemektedir [25].

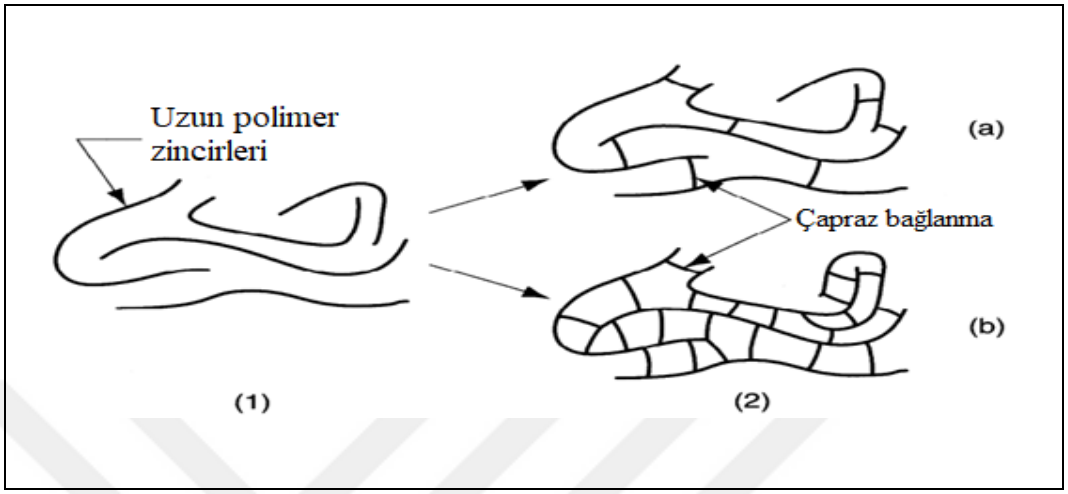
Şekil 1.6'de gösterildiği gibi;

1) Ham kauçuk zincirleri
2) Çapraz bağlanmış kauçuk zincirleri;

Esnek (soft) kauçuk – Düşük çapraz bağlanma derecesine sahip,

Katı (hard-stiff) kauçuk – Yüksek çapraz bağlanma derecesine sahip kauçuk.

Tipik esnek kauçuklar her 1000 birimde bir veya iki çapraz bağlanma yapmaktadır. Çapraz bağlanma arttıkça, polimer daha fazla katılaşmaktadır ve termoset gibi davranmaya başlamaktadır [26].



Şekil 1.6. Vulkanizasyonun kauçuk zincirleri üzerindeki etkisi [26]

1.1.8. Sıvı kauçuklar

Sıvı kauçuklar, düşük molekül ağırlıklı kauçuklar olarak tanımlanmaktadırlar. Molekül ağırlıkları polimerizasyon esnasında kontrollü bir şekilde, normal kauçuklara göre çok daha az tutularak viskoz bir halde kalmaları sağlanmaktadır. Polimerizasyona katılan farklı özellikteki monomerler ile de farklı türlerde doğal kauçuklar elde edilmektedir. Tablo 1.5'te gösterildiği gibi isopren, bütadien ve stiren-bütadien sıvı kauçuk olmak üzere temelde üç farklı sıvı kauçuk bulunmaktadır. Sıvı kauçuklar düşük molekül ağırlıkları sebebiyle prosese plastikleştirici olarak katılmaktadırlar. Ancak bunun yanında çapraz bağlanabilme yetenekleri sayesinde vulkanizasyon sırasında reaksiyona katılmaktadırlar. Bu özellikleri ile de geleneksel plastikleştiricilerin aksine reaksiyonun verimine ve hızına etki etmektedirler. Düşük camsı geçiş sıcaklığına (Tg) sahip olmaları sebebi ile düşük sıcaklıklarda da özelliklerini koruyabilmektedirler. Genel olarak, sırt karışımlarında LSBR820, LIR50, LBR302, LBR307 tip sıvı kauçukların düşük sıcaklıklarda (ıslak tutuş ve buzda tutunma) kauçuksu özelliklerini korumalarından dolayı kullanımı tavsiye edilmektedir. Apeks, topuk gibi lastiğin en sert bölgelerinde de dolgu dağılımı özelliklerini geliştirdiği için LIR50, LBR300 tip sıvı kauçukların kullanımı tavisye edilmektedir. Lastiğin yine birçok farklı bölgesinde, kord kaplama, yanak ve minder gibi bölgelerinde de kullanımı mevcuttur [48].

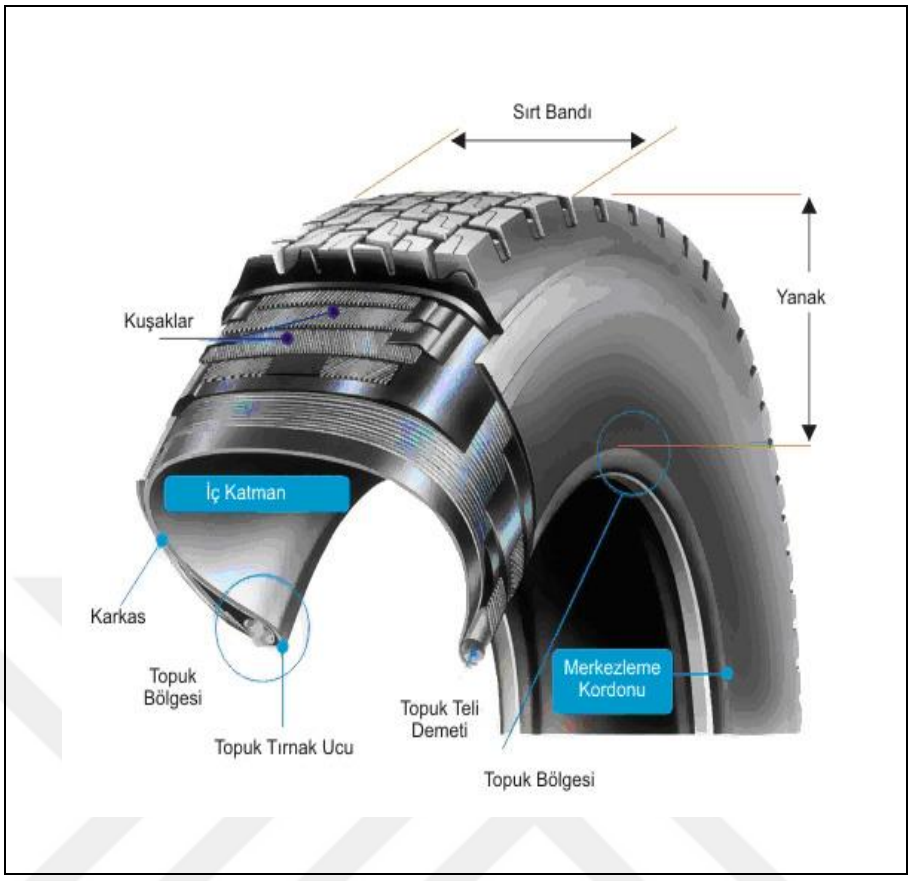
Tablo 1.5. Sıvı Kauçuk Türleri

Sıvı Kauçuk	**İzopren**	Homopolimer	LIR30 - LIR50
		Hidrojenasyon	LIR290
		Blok Kopolimer	LIR310
		Blok Kopolimer	LIR390
		Emülsiyon	LIR700
		Karboksil	LIR403 - LIR410
		Metakrilat	UC203 - UC102
	Bütadien	Homopolimer	LBR307 - LBR305 - LBR 300
	Stiren-Bütadien	Rastgele Kopolimer	LSBR820

Fiziksel görünüşleri renksiz, şeffaftırlar. Kokuları ise yok denilecek kadar azdır. Akışkanlık özellikleri, türüne göre değişmekte olup bal kıvamı olarak tanımlamak doğru olacaktır. Uçucu organik bileşik (VOC) içeriği azdır. Düşük Tg (Camsı geçiş sıcaklığı) sıcaklığına sahip oldukları için düşük sıcaklıklarda kauçuksu özellikler göstermektedir. Böylece düşük sıcaklıklar da malzemelerin elastik davranışlarını geliştirmektedir. Düşük sıcaklıklarda elastik davranışlarında kayıp olmaması sebebi ile sönümleme faktöründe (tan δ) kayıpta az olmaktadır.

1.2. Lastiğin Fiziksel Yapısı

Şekil 1.7'de gösterilen lastik kesitinde, lastik katmanları belirtilmiştir. Böylece bir lastik, sırt, omuz, yanak, karkas, astar ve topuk olmak üzere 6 farklı bölgeden oluşmaktadır. Her bölgenin lastiğe katkısı farklı yöndedir [27].



Şekil 1.7. Lastiğin yapısı [27]

1.2.1. Sırt (Taban)

Lastiğin zemin ile temas eden kısmıdır. Yol tutuşu, çekiş gücü, su tahliyesi, lastiğin kolay soğumasını sağlayan kanallar ve bloklardan oluşan desenlere sahip yapıdır. Yol ile direk temas halinde olduğundan dolayı aşınma çok fazla olmaktadır. Aşınmayı hız, sıcaklık, yolun yüzeyi, yolun durumu gibi sebeplerde arttırıp azaltmaktadır. Bu sebeple sırt desenleri ve karışımı mevsim şartlarına göre değişim göstermek zorundadır [27-28].

1.2.2. Omuz

Lastiğin sırt kısmından yanak kısmına geçiş yaptığı kısımdır. Sürüş güvenliği sağlamakla birlikte karkasın korunmasını da sağlamaktadır. Sırtta biriken ısı ve suyu tahliye edebilmek adına pencereli yapıdadır [27-28].

1.2.3. Yanak

Lastiğin sırt ile topuk arasında kalan, yola temas etmeyen kauçuk kısımdır. Gövdeyi yandan gelecek hasarlara karşı korumaktadır ve lastiğe esneklik sağlamaktadır. Lastik markalama ve ebatları yanak üzerinde bulunmaktadır [27-28].

1.2.4. Karkas

Lastiğe mukavimliği sağlayan yapıdır. Hava basıncını lastik içinde tutan, yükü taşıyan ve sarsıntıları taşıyan kısımdır. Radyal lastiklerde kuşak, çapraz lastiklerde ise sırt veya darbe katının altında yer alır. Topuk tellerinin etrafında dönerek yanak bölgesinde biter. Çelik, naylon, rayon vb. kordlardan oluşan, lastiğin ana bileşenidir [27-28].

1.2.5. Astar

İç lastiksiz lastiklerde kullanılmaktadır. Görevi lastik içerisindeki havayı dışarı sızmamasını sağlamaktır. Kauçuk karışımdan yapılmaktadır [27-28].

1.2.6. Topuk

Yan yana gelmiş farklı tel ve tur sayılarında ve kauçuk karışımı ile birbirine bağlanmış gerilmeye dayanıklı uzamayan çelik teller ve bu telleri çevreleyen topuk dolgusu ve jant yastığı başlıca topuk bileşenleridir. Topuk, lastiğin montajı esnasında janta iyi oturmasını ve sıkıca bağlanarak lastiğe mukavemet kazandırmaktadır [27-28].

1.3. Lastik Tipleri

Lastiğin karkasında kullanılan kord bezinin yerleşim geometrisi lastiğin konvansiyonel veya radyal yapıda olmasını belirlemektedir.

1.3.1. Konvansiyonel lastik (Çapraz Katlı Lastik)

Şekil 1.8'da gösterilen konvansiyonel lastiklerde, lastiğin yapısını meydana getiren kord bezleri taç açısı olarak adlandırılan 30°- 40° açılar ile üst üste ve çapraz bir şekilde lastiğe yerleştirilir. Bu nedenle konvansiyonel lastikler çapraz katlı lastikler veya diyagonal lastikler olarakta adlandırılır. Son yıllarda otomotiv lastik teknolojisinin gelişmesi ile konvansiyonel lastikler terkedilip yerine radyal lastikler tercih edilmeye başlanmıştır. Yanakta '-' işareti ile markalanmaktadır [29].



Şekil 1.8. Çapraz katlı lastik

1.3.2. Radyal lastik

Değişen ve gelişen otomotiv sektörünün, gereksinimlerini karşılamak üzere geliştirilen bir yapıdır. Şekil 1.9'da gösterilen bu lastiklerde gövde yapısı üstün özellikli rayon, naylon, polyester gibi tekstil esaslı kordların lastiğin dönüş yönüne 90° açı yapacak şekilde yerleştirilmeleri sonucunda oluşan lastiklerdir. Katların üzerinde performansı arttırmak amacı ile 15°-20° açılar ile yeniden kat atılabilmektedir. Yanakta R harfi ile markalanmaktadır [4].



Şekil 1.9. Radyal lastik

1.3.3. Konvansiyonel ve radyal lastik kıyaslaması

Gelişen teknoloji ve artan beygir güçleriyle sektörel yönde talepler radyal lastik üzerinde yoğunlaşmaktadır. Radyal lastikler, kuşaklı lastiklerdir ve yanakları ise yumuşak ve esnektir. Lastik çalışma esnasında devamlı olarak yanak üzerinde esneme hareketi yapmaktadır. Kuşaklar gövdeye sert bir yapı kazandırarak daha fazla ve homojen bir oturma yüzeyi sağlamaktadır. Buda çekiş gücünü arttırmaktadır. Radyal lastiklerin konvansiyonel lastiklere göre taban izleri daha geniştir. Buda konvansiyonel lastiklere göre %20 daha iyi yol tutma sağlamaktadır. Daha az ısınıp daha kolay soğudukları için ömürleri daha fazladır. Düzgün sürüş ve direksiyon hakimiyeti, yakıt tasarrufu, dönüşlerde mükemmel manevra ve fren performansı sağlamaktadır [4,5,29].

Konvansiyonel lastiklerdeki yanaklar radyal lastiklere göre daha serttir. Daha yumuşak olan gövde yapıları daha az bir oturma yüzeyi sağlarlar, yük altında ise bu oturma yüzeyinde Radyal katlı lastiklere göre az bir artış olmaktadır. Bu sert yapı lastiğe bozuk zeminlerde sürüş daha iyi konforu sağlar. Kesilme durumunda çalışmaya devam edilebilir. Radyal lastiklere göre fiyatı daha düşüktür [27-28].

1.4. Üretim Ve Servis Esnasında Karşılaşılan Hatalar

Lastik çalışma esnasında esneme ve hız gibi faktörler etkisiyle ısınmaktadır. Çevredeki havanın ve yol yüzeyinin bu ısıyı emerek lastiği soğutması gerekmektedir. Ancak, sıcak yaz aylarında bu işlem zor olduğundan lastikler daha çabuk aşınmakta ve hasar görmektedir [27-28]. Büyük çaplı lastikler, devamlı ve yüksek tonajlar altında çalıştıkları için lastikte ısınma daha fazladır. Buda lastiğin yapısını etkilemektedir. Lastiğin çalışma esnasında ürettiği ısı, kauçuk – kord ayrılmasına sebep olmaktadır. Üretim sürecinde görünmeyen fakat servis şartlarında birçok etkinin aynı anda ortaya çıkması ile kauçuk – kord ara yüzeyinde ayrılma tipi hasarlanmalar oluşmaktadır. Şekil 1.10 ve Şekil 1.11 servis esnasında lastikte karşılaşılan kauçuk – kord ara yüzeyindeki ayrılmalardan dolayı oluşan şişme şeklindeki hasarlanmaları göstermektedir. Bu lastikler problemsiz bir şekilde üretim hattından alınıp servise verilmiş olup çalışma esnasında (1-6 ay) şekillerde görüldüğü gibi bu tip hasarlar yanakta ya da topuk üstü bölgede oluşmaktadır.



Şekil 1.10.Yanakta Şişme



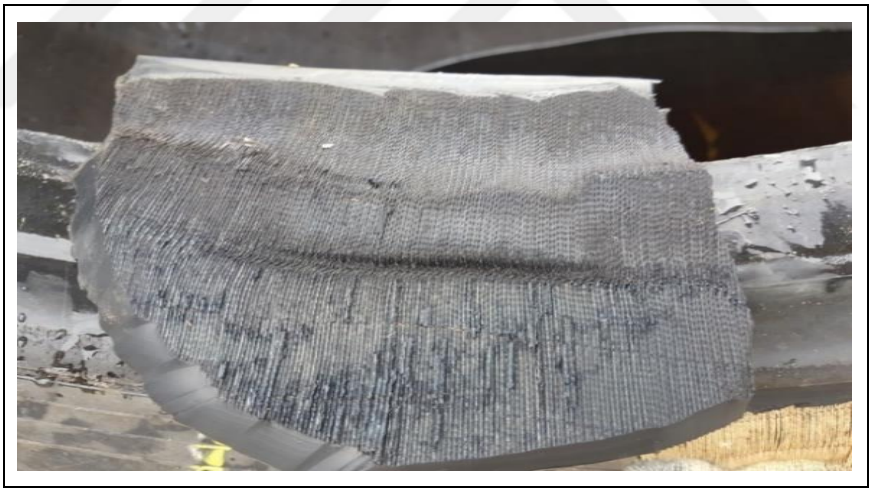
Şekil 1.11. Topuk Üstü Şişme

Hasarlı bölgelerdeki hasar mekanizmalarının tespiti için yapılan tıraşlama işlemi ise Şekil 1.12'da görüldüğü gibi kauçuk – kord ayrılması şeklinde lastiğin hasarlandığı tespit edilmiştir. Şekil 1.12 detaylı incelendiğinde, kord bezi yüzeyindeki renginden kord yüzeyde dip solüsyonun olmadığı görülmektedir. Buda kauçuk ile kord arasında iyi bir yapışma olmadığının göstergesidir. Şekil 1.13'da yanak hamurunun iç bölgesinde polyester kaplama hamurunun kaldığı gözlemlenmektedir. Bu gözlemler ışığında, kauçuk-kauçuk etkileşiminin kauçuk–kord etkileşiminden daha iyi olduğunu göstermektedir. Genelde kauçuk-kord ara yüzey yapışmasının iyi olmaması nedeniyle

radyal tip lastiklerde kauçuk-kord ayrılma hasarı gerçekleşmektedir. Tez çalışmasında nihai hedef kauçuk-kord ara yüzey yapışmasının iyileştirilmesi lastiğin dayanımını artırmaktır.



Şekil 1.12. Kaplamadan Ayrılmış Polyester

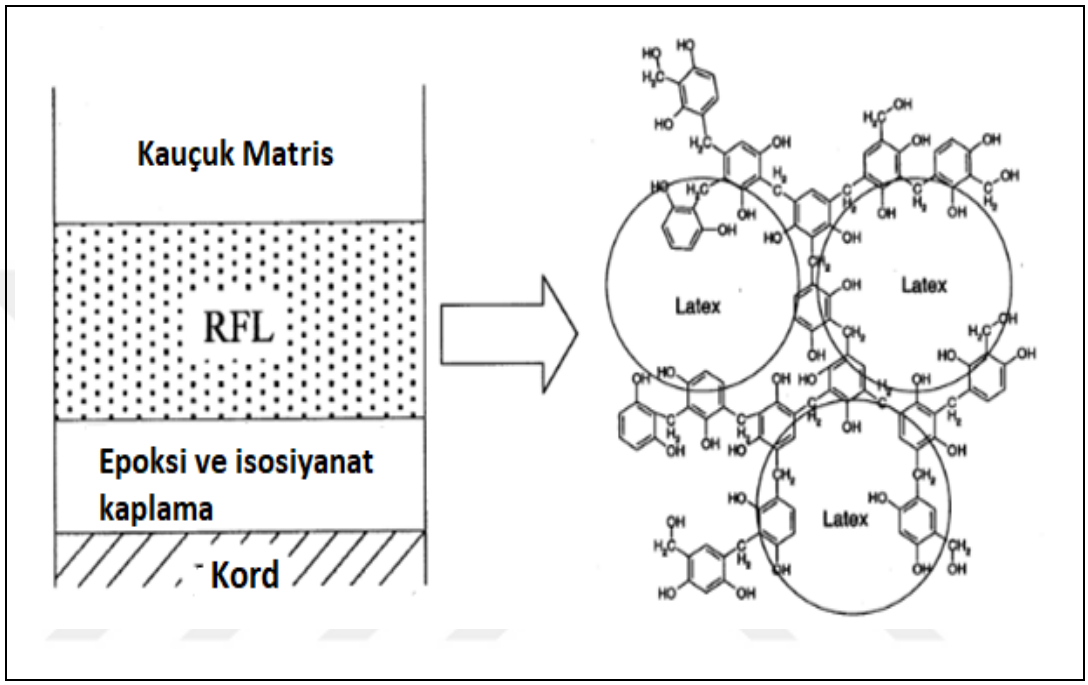


Şekil 1.13. Yanak Bölgesinde Kalan Kord Bezi Kaplama Hamuru

1.5. Tezin Önemi ve Yapılması Amaçlanan Çalışmalar

Lastik takviyesinde aramid, rayon, karbon elyaf, naylon ve polyester olmak üzere çok sayıda elyaf tipi kullanılmaktadır ve hangi elyaf türünün kullanılacağına, lastikten beklenen performansa göre karar verilmektedir. Dokunmuş kord, yani kord bezi üretiminde en yaygın kullanılan elyaflar naylon (Nylon 6.6 ve Nylon 6) ve polyesterdir (PEs). Bu elyafların yapısal farklarından dolayı kauçuk hamuruna doğrudan yapışma kuvveti oldukça düşüktür ve lastiğe yerleştirilmeleri öncesi mutlaka, yapışmayı

geliştirmek üzere köprü görevi gören bifonksiyonel bir kimyasal (çoğunlukla RFL (resorsinol formaldehit latex)) ile yüzey kaplama işlemine tabi tutulmaları gerekmektedir. Çözeltideki resorcinol-formaldehit (RF) içeriği kordla, lateks içeriği ise kauçukla etkileşim yapmasını sağlamaktadır. Arayüzey bu şekilde Şekil 1.14'de gösterildiği gibi oluşturulmaktadır [30].



Şekil 1.14. RFL kauçuk etkileşimi şematik gösterimi [30]

Kaplama bileşimi elyafa göre değişkenlik göstermektedir. Kauçuk hamuru içinde yapışma performansı en düşük ve pişirme sırasında ara yüzey ayrılmasına en yatkın olan elyaf polyesterdir [31]. Bu problemin çözümüne yönelik çok sayıda akademik ve endüstriyel çalışma mevcut olmasına rağmen, lastikte kullanılan hamur bileşimlerinin çok çeşitli olması ve polyesterin doğası gereği diğer elyaflara kıyasla daha az reaktif oluşu gibi nedenlerle, polyester yapışma prosesi halen gelişmeye oldukça açık bir konudur. Diğer yandan polyester elyafa daha iyi yapışacak bağlayıcı ajanlar ile karışımın hazırlanması ve vulkanizasyon esnasında laminasyonun uygun şekilde gerçekleşmesinin hedeflenme de hedeflenir [32]. Tez çalışmasında kord-kauçuk ara yüzey etkileşimini arttırmak için, LIR403 ve LIR410 olmak üzere iki farklı sıvı kauçuğun etkinliği değerlendirilmiştir. Farklı bileşimlerde hazırlanan karışımlardan elde edilen numunelerin reolojik, termal ve mekanik özellikleri ölçülerek, en iyi kord-kauçuk arayüzeyi veren hamur bileşimi belirlenmeye çalışılmıştır.

Kord- kauçuk ara yüzey yapışmasına etki eden diğer önemli bir parametre de pişirme süresidir. Normal şartlarda elde edilen yüksek yapışma değerlerinin, pişirme süresinin değiştirilmesiyle kötüleştiği saptanmıştır. En uygun lastik performansının elde edilebilmesi için gerekli pişirme süresinin belirlenmesi, tüm lastik üreticileri için önemli bir konudur. Zira lastiğin eksik ya da fazla pişmesi problemi halen çok büyük imalatçılar tarafından da sıkça yaşanmaktadır. Özellikle de proses parametrelerinde karşılaşılan dalgalanmalar, hatta mevsim, sıcaklık, nem vb. değişiklikler bile bu problemi doğurabilmektedir. Tez çalışmasında, zirai araçlarda kullanılan bir radyal lastik için model kord kaplama hamuru üzerinde çalışılmıştır. Bu tip lastiklerin ebatları büyük olduğundan pişirme süreleri göreceli olarak daha uzundur. Bu nedenle, tez çalışmasında kaplama hamuru için hedeflenen bir başka özellik ise uzun pişirme sürelerinde dahi stabil mekanik özellikler sergilemesidir.

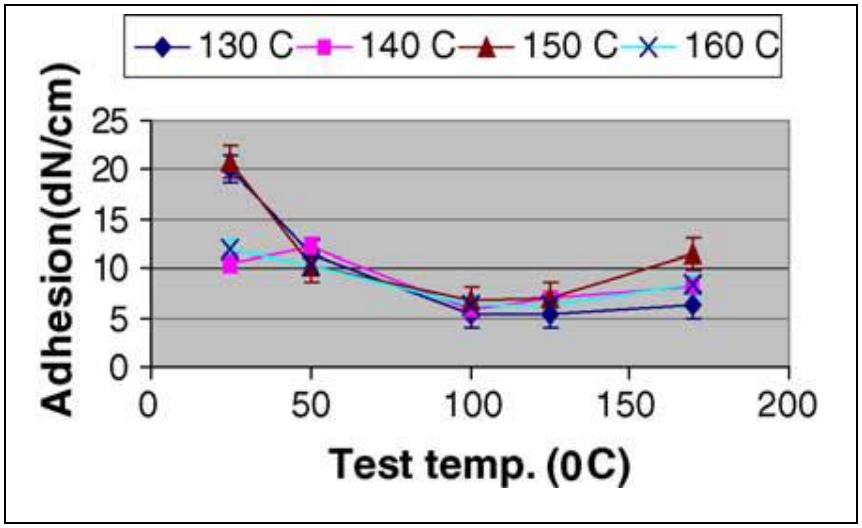
2. LİTERATÜR

Hossein R. ve diğ. [33], silika, resorsinol ve metilen donörü olarak heksametoksi metil melamin formaldehit (HMMM), akseleratör olarak N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS) ve (2,2-dithiobis(benzothiazole) (MBTS) kullanarak oluşturdukları karışımın fiziksel özelliklerini ve polyester malzemesine yapışmasını incelenmişlerdir. Elde edilen sonuçlardan silikanın yapışma üzerinde doğrudan etkisi olduğu vurgulanmıştır. Karışımda silan bağlayıcı kullanılmamıştır çünkü silanolün silika yüzeyine bağlandığında ortamdaki çinko oksitler ile reaksiyona gireceği ve bununda vulkanizasyonu kötüleştireceği bildirilmiştir. Aynı zamanda silikanın temel akselaratörleri absorbe ettiği ve bununda prosesi geciktirdiği tespit edilmiştir. Bu gecikme ile HMMM ve resorsinol arasındaki reaksiyon için daha fazla zaman gerektiği belirtilmiştir böylece yapışma değerlerinde iyileşme gözlemlendiği vurgulanmıştır. ASTM D4776'ya göre gerçekleştirilen H testi sonuçlarına göre; silika 5,76 phr, resorsinol 1,17 phr, HMMM 1,45 phr, CBS/MBTS 0,81/0,19 phr değerlerinde en iyi yapışma değerinin (15,7 kgf) elde edildiği belirlenmiştir.

N.A. Darwish ve diğ. [34], farklı bağlayıcıların Etilen Propilen Dien Monomer (EPDM) kauçuk/polyester arayüzey yapışma dayanımına etkisini ve antioksidantların yaşlanma dayanımına etkisini araştırmışlardır. EPDM kauçuk ile oluşturulan her reçete içersinde 5 phr hexametilen tetramin, hydrated silika (HRH sistem), resorsinol, M-aminofenol, O-fenilendiamine kullanılmıştır. Peel test sonuçlarına göre hexametilen tetramin, silika ve resorsinol ile oluşturulan reçetenin polyestere en iyi şekilde bağlandığı bununda dayanım değerlerini arttırdığı tespit edilmiştir. M-aminofenol içeriğine sahip reçetelerin, O-fenilendiamine içeriğine sahip reçetelere göre daha yüksek yapışma değerleri göstermiştir. Bunun sebebinin resorsinole benzeyen meta pozisyonunda iki amino grubunun varlığından kaynaklandığı, fenilen halkasının elektron yoğunluğunu arttırarak yapışmayı desteklemesindendir. Ek olarak yapışma değerlerine yaşlandırmanın etkisinin incelenmesi için test edilen reçetelere yeni bir antioksidant olan doğal kauçuk bağlı 1,5-diaminoftalen 5 phr, ve ticari olarak satılan IPPD (N-Isopropyl-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine) ve 6PPD N-(1,3-

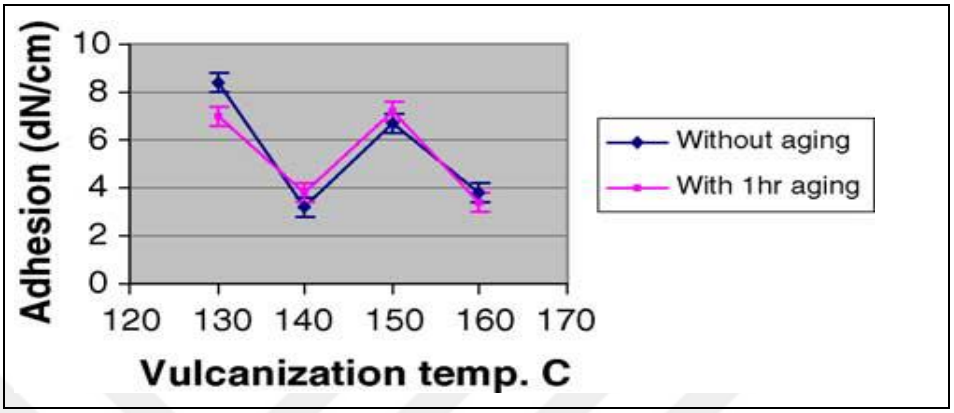
DIMETHYLBUTYL)-N'- PHENYL-P-PHENYLENEDIAMINE) birer phr olarak eklenmiştir. Numuneler maksimum 8 gün boyunca 90 ^{o}C'de bekletilmiştir. Antioksidantsız geleneksel reçetelerin sıcaklık ile zamanla EPDM-Resorsinol-Polyester etkileşiminin azaldığı ve bu nedenle de dayanım değerlerinde kayda değer bir azalmanın oluştuğu gözlemlenmiştir. 1,5 diaminoftalen'li reçetenin ise yaşlanma özelliklerine olumlu yönde katkısı olduğu, geleneksel koruyuculara göre daha iyi sonuçlar elde edildiği vurgulanmıştır.

M. Jamshidi ve diğ.[35], kord-kauçuk arayüzey etkileşiminin bir lastik veya bir konveyör bandının dayanıklı bir şekilde çalışmasının en temel özelliği olduğunu vurgulamışlardır. Çalışan bir lastiğin ısı ürettiği, bu ısının yapışma dayanımını ilk üretimine göre zamanla değiştirdiğini belirtmişlerdir. Bu sebeple, H testi ile farklı türde kord-kauçuk arayüzey yapışma dayanımını farklı sıcaklıklarda test etmişlerdir. Karışım kompozisyonu geleneksel kauçuk doğal-sentetik (SBR) ve kimyasallar ile oluşturulmuştur. Kordsa'dan alınan polyester kord ile ASTM D4776 standartlarına uygun olarak farklı sıcaklıklarda (130, 140, 150, 160 °C) 5 MPa basınç altında H testi uygulanmıştır. Şekil 2.1'de test ortam sıcaklıklarının yapışma değerlerine ne şekilde etki ettiği ortaya konulmuştur. Artan ortam sıcaklığı ile yapışma değerleri gözle görülür bir şekilde düşmüştür. Ancak test ortamının sıcaklığı 120 °C'yi geçtiği durumlarda yapışma değerlerinde bir artış gözlemlenmiştir bunun sebebinin ise kırılan bağların tekrar vulkanizasyon sıcaklıklarını gördüğünde yeni bağlar oluşturmasından kaynaklandığı belirtilmiştir.



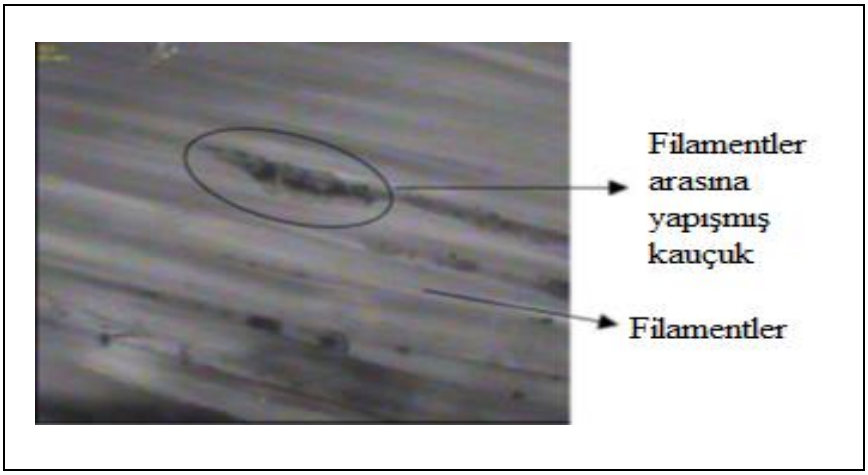
Şekil 2.1. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen H testi sonuçları [35]

Şekil 2.2'de 125 ºC'de 1 saat süre ile gerçekleştirilen yaşlandırma işleminin polyester kord/kauçuk arayüzey yapışma değerlerine etkisi verilmiştir. Şekil 2.2 detaylı olarak incelendiğinde özellikle 150 ºC pişim sürelerinde üretilen karışımlara uygulanan yaşlandırma işleminin yapışma dayanımı değerlerini iyileştirdiği tespit edilmiştir.



Şekil 2.2. 125 °C'de 1 saat yaşlandırma işleminin polyester kord/kauçuk arayüzey yapışma değerlerine etkisi [35]

Mekanik testler sonrası polyester numune yüzeyinden alınan optik mikroskop görüntülerinden düz ve kristal bir fazın oluştuğu açıkça görülmüştür (Şekil 2.3). Kauçuk kısmında ise sadece filamanların birbirleri ile olan sınırları arasında var olduğu gözlemlenmiştir. Filamanlardan bu şekilde ayrılmanın temel nedeninin sıcaklık olduğu öngörülmüştür.



Şekil 2.3. Polyester kord yüzeyi [35]

Liyong Tian ve diğ. [36], lastik endüstrisinde ağırlıklı olarak kullanılan naylon 6, Naylon 66 ve Polyester kordlarının mekanik özelliklerini ve yorulma yüklemesi altında yapışma değerlerini incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde,

dinamik özellikler açısından polyesterin sahip olduğu modül değerleri (62 MPa) naylon kordlara göre (N6=20,7 ve N66=26,4) daha iyi değerlere ulaşmıştır. Döngüsel yüklemeler ile histerisis kayıpları incelendiğinde ise kayıplar Naylon6 > Naylon66 > polyester kord olarak sıralanmıştır. Polyester lastik kordu yüksek modül değerlerine sahip, düşük termal büzülme değerlerine sahiptir ancak bunun yanında düşük yapışma dayanımı ve darbe emilimi gösterdiği belirtilmiştir.

Yorulma testlerinde deney numuneleri peel yapışma test numunelerine benzer olarak üretilmiş ve boyutlandırılmıştır. Kalınlıkları 2,17 mm ve 0,96 mm olarak iki kauçuk plaka arasına kalınlıkları 0,38 mm olan kauçuk-kord kaplamaları yerleştirilmiş ve daha sonra Instron cihazının çenelerine tutturulacak olan her iki kısım arasına ayırıcı yerleştirilmiştir. Numuneler için 12 dakika boyunca 171 °C sıcaklık ve 5,4 tonluk basınçla kürlenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Birer numune çalıştırılmayıp, dörder adet numune ortam sıcaklıkları sırası ile 65,75,85,95,105 °C ayarlanarak 3 saat boyunca 36000 döngü boyunca çalıştırılmıştır. Ardından uygulanan peel testleri ile sıcaklığa maruz bırakılmamış numuneler karşılaştırılmıştır. Elde edilen yapışma değerleri Tablo 2.1'de sunulmuştur.

Tablo 2.1. Yorulma testleri sonrası yapışma değerlerindeki değişim [36]

	Polyester			**Naylon**		
Test sıcaklığı	**Test Öncesi**	**Test Sonrası**	**Oran**	**Test Öncesi**	**Test Sonrası**	**Oran**
C	**N/in**	**N/in**	**%**	**N/in**	**N/in**	**%**
65	239,5	132,5	55,3	242,6	134,9	55,6
75	229,1	116,8	51,0	232,3	122,7	52,8
85	208,3	95,9	46,0	224,4	113,8	50,7
95	194,4	78,1	40,2	211,7	102,7	48,5
105	178,4	61,0	34,2	187,2	79,6	42,5

35,40,45,50,55,60,65 °C ayarlanan kabinin sıcaklıkları, test sonucunda numune yüzeylerinden alınan değerlerde 65,75,85,95,105 °C olarak ölçülmüştür. Tablo 2.1'de elde edilen yapışma değerleri incelendiğinde, dinamik yapışma değerlerinin, sıcaklığın artışına bağlı olarak sert bir şekilde düştüğü saptanmıştır. Her iki kord içinde 85 °C öncesi yapışma değerleri kabul edilebilir seviyelerde olmasına karşın, özellikle 85°C üzerinde polyester kordunun yapışma değerlerinde ciddi şekilde düşüş gözlemlenmiştir. Naylonun düşüş eğiliminin polyestere göre daha az olduğu tespit edilmiştir.

Liyong Tian ve diğ. [37] lastik endüstrisinde geleneksel olarak kullanılan polyester ve naylon kordlarından farklı olarak, geliştirilmiş hibrit kordların saf kordlara göre özelliklerinde iyileşmeler veya arzu edilen değerlerin optimal şekilde elde edilebilmesi üzerine araştırma yapmışlardır. Gerçekleştirilen çalışmada amaç, polyesterin yüksek modül değerleri ile naylonun yüksek yapışma değerlerinin hesaba katılarak arzu edilen hibrit kord ile istenilen özelliklerin sağlanabileceği vurgulanmıştır. Elde edilen sonuçlardan, 150 °C ve 23 dakika boyunca ASTM D 4776 standardına göre pişirilen H testi numunelerinin benzer yapışma kuvvet değerlerine ulaştığı gözlenmiştir. Ancak uzun süreli ve yüksek sıcaklıklardaki (170 °C'de 30 dakika ve 40 dakika) pişimlerde saf naylon 6 ve naylon 6,6 en iyi yapışma değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Hibrit naylon ve polyester kord, optimal vulkanizasyon sıcaklıklarında benzer yapışma özellikleri gösterse de, uzun süre pişimlerde saf polyester korda göre daha iyi yapışma dayanımı gösterdiği tespit edilmiştir.

H. Krump ve diğ.[38], polyester kord yüzeylerindeki fonksiyonel grupları arttırmak için plasma yöntemini tercih etmişlerdir. Bu sayede yapışma değerlerinin iyileşeceğini öngörmüşlerdir. Geleneksel RFL (resorsinol formaldehit lateks) yöntemi ile üretilmiş ve saf polyester ile yapışmalarını karşılaştırmışlardır. Yapılan çalışmada polyester kordları basınç altında elektrot sistemine 15 mm uzaklıkta tutularak argon ve nitrojen gazları altında plasma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu şekilde polimer yüzeyinde değişiklik yapılmak istenmiştir. Alınan SEM görüntülerinde nitrojenin yüzeye bölgesel olarak tutunduğu belirlenmiştir. Ek olarak; geleneksel yöntem olan resorsinol formaldehit lateks ile kaplanmış ve üzerinde herhangi bir solüsyonun olmadığı polyester kord ile yapışma değerleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlardan yüzey iyileştirme işlemi görmüş polyester kordun yapışma değerlerinin geleneksel RFL

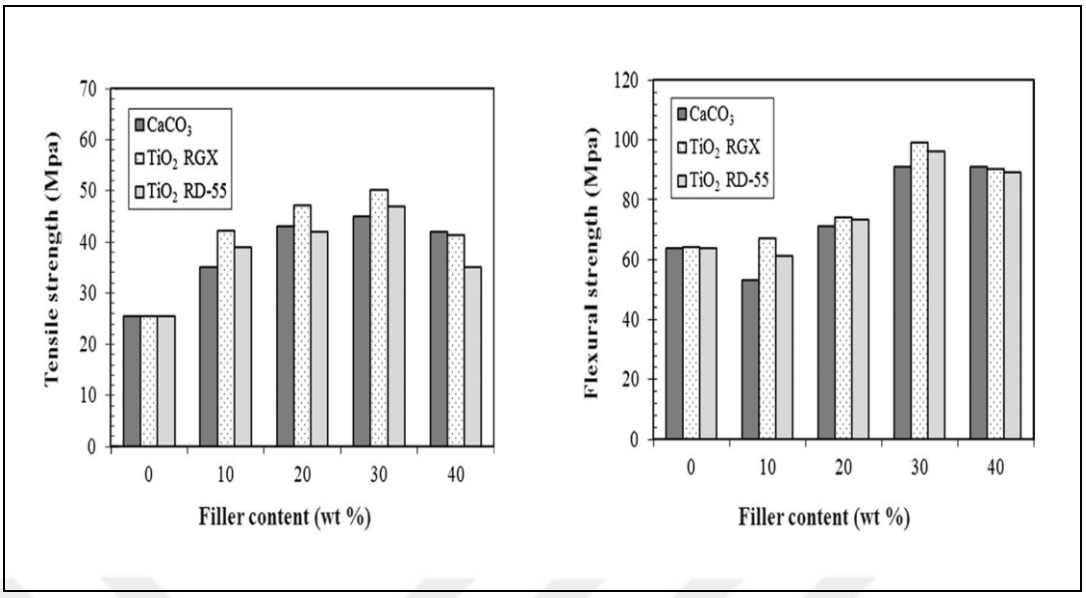
yöntemi uygulanmış kordun yapışma dayanımı değerlerini geçmeyi başaramadığı saptanmıştır. Ancak elde edilen değerler birbirlerine çok yakın olduğu için endüstriyel olarak tercih edilebilecek bir yöntem olduğu vurgulanmıştır. Plasma yöntemi ile yüzey özelliklerindeki değişikliğin yanı sıra malzemenin bu yöntem ile mekanik özelliklerini negatif yönde etki etmediği, ıslatılabilirlik değerlerinin iyileştiği belirtilmiştir.

Halim ve diğerleri [39], doğal kauçuğun polyester korda yapışmasını arttırmak için, aşılama polimerizasyonu ile doğal kauçuğa maleik anhidrid modifikasyonu yapılmıştır. Doğal kauçuğun üzerine maleik anhidrid aşılaması kesme hareketi ile katı bir fazda gerçekleştirilmiştir. (Çift rol mil kullanılmıştır). Böylece apolar yapıya sahip doğal kauçuğa polar gruplar aşılanarak daha reaktif hale getirilmiştir. Hazırlanan karışımlar daha sonra UV/O_3 radyasyonuna maruz bırakılmıştır ve mekanik özellikler ve yapışma özellikleri incelenmiştir. Silan coupling ajanı veya karbon siyahı varlığındaki karışımlarda mekanik özelliklerin dayanımında iyileşmeler gözlemlenmiştir. Silan ve karbon siyahı çapraz bağ yoğunluğunu ve/veya zincir kırılmalarını yani yeni radikal oluşumunu engellediği için dayanım artmıştır. Dolgu maddesinin ve silanın bulunmadığı karışımlarda mekanik özelliklerindeki bozulma %400 civarında gözlemlenmiştir. Peel yapışma testinde, maleik anhidridli karışımların yapışma dayanımlarını arttığı gözlemlenmiştir. Ancak bunun yanında UV/O_3 radyasyonuna maruz kalan içeriğinde maleik anhidrid ve silan coupling ajanı olan karışımlarında stabilite gözlemlenememiştir. Bunun sebebi olarak silan ve maleik anhidridin kauçuk ve polyester kord arasında ekstra çapraz bağlanmaları engellediği belirtilmiştir. Ayrıca her iki karışımın ışık mikroskobu ile incelendiğinde silansız ve maleik anhidridsiz karışımlara göre çok daha fazla boşluk içerdiği gözlemlenmiştir. Aşırı boşluk miktarı, kauçuk ile polyester yüzeyleri arasında temas yüzey alanını düşürdüğü için yapışma değerlerinde düşüş gözlemlendiği belirlenmiştir.

Takeo Nazona ve diğ. [40], sıvı stiren-bütadien kopolimerlerinin, vulkanizasyondan sonra yeterli mekanik özellikler ve termal yaşlanma işlemi sırasında malzemenin özelliklerini mükemmel bir şekilde muhafaza edilmesini sağlayan plastikleştirici olarak kullanımını incelemişlerdir. Oluşturulan temel reçete içeriğinde; SBR 100, plastikleştirici 0 ve 25, stearik asit 1,25 , çinko oksit 2,1 , akselaratör 4, sülfür 4, nispi ağırlıkça bulunmaktadır. Belirtilen reçete milde karıştırılıp 170 ^{o}C'de pişirilmiştir. Beş adet numune hazırlanmıştır. Bu numuneler plastikleştiricisiz, kütlece %18 oranlarında

yağ, farklı iki türde sıvı kauçuk karışımları ve referans karışım olarak hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlardan; sekiz hafta bekletilen numuneler arasında en fazla mekanik özellikler de değişim yağsız ve proses yağlı karışımlarda olduğu tespit edilmiştir. Sıvı kauçuk eklenmiş numunelerin mekanik ve sertliklerinin diğer numunelere göre daha az değiştiği gözlemlenmiştir. Böylece, sıvı kauçuklar plastikleştirici özelliklerini sergilerken aynı zamanda SBR'ın ağ yapısına katılarak koruma görevini üstlendiği belirtilmiştir. Böylece ana yapının daha stabil özellikler sergilemesine katkı sağladığı tespit edilmiştir.

Miroslav Vecera ve diğ. [41] sıvı polibütadienin inorganik partiküllü dolgular ile çekme ve eğilme gibi mekanik özelliklerindeki değişimleri incelemişlerdir. Sıvı polibütadien, inorganik dolgular ile (TiO_2-titanyum dioksit, $CaCO_3$-kalsiyum karbonat, çinko ile modifiye edilmiş TiO_2) başarılı bir şekilde karıştırılmıştır. Dolgu takviyelerinin ağırlıkça oranları %10 - %40 arasında değişim göstermektedir. Dolgu maddelerin sıvı kauçuk içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı ve güçlü yapışma gösteren arayüzeylerin oluşturulduğu gözlemlenmiştir. Böylece malzemenin mekanik özellikleri normal şartlara göre daha yüksek olarak elde edilmiştir. Şekil 2.4'te çekme ve eğilme dayanımlarındaki değişimler ağırlıkça takviye oranına göre verilmiştir. Şekil 2.4'te verilen çekme ve eğilme dayanım değerleri incelendiğinde genel olarak ağırlıkça % 30 takviye oranlarında malzemenin mekanik özelliklerinin maksimum değerlere ulaştığı tespit edilmiştir. Artan takviye oranlarında ise (ağırlıkça %40) hem çekme hemde eğilme dayanımı değerlerinde kayda değer bir azalma bunun nedeninin ise dolgu takviye malzemesinin topaklaşması ve matris malzemesi ile dolgu malzemesi ara yüzeyinde yeterli yapışmanın oluşmadığından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bir diğer bulgu ise TiO_2 dolgu malzemelerine yapılan hidrofobik yüzey iyileştirme işleminin (RGX) mekanik özelliklere etkisidir. Şekil 2.4'te belirtilen çekme ve eğilme dayanımı değerleri incelendiğinde tüm dolgu takviyesi ağırlık oranlarında en yüksek değerlerin RGX yüzey iyileştirme işlemleri uygulanmış TiO_2 dolgu takviyeli polibütadien malzemelerde ortaya çıktığı gözlenmiştir. Buda yapı içerisine katılan dolgu malzemelerine uygulanacak ön yüzey işlemlerinin arayüzey dayanımını iyileştirdiğini göstermektedir.



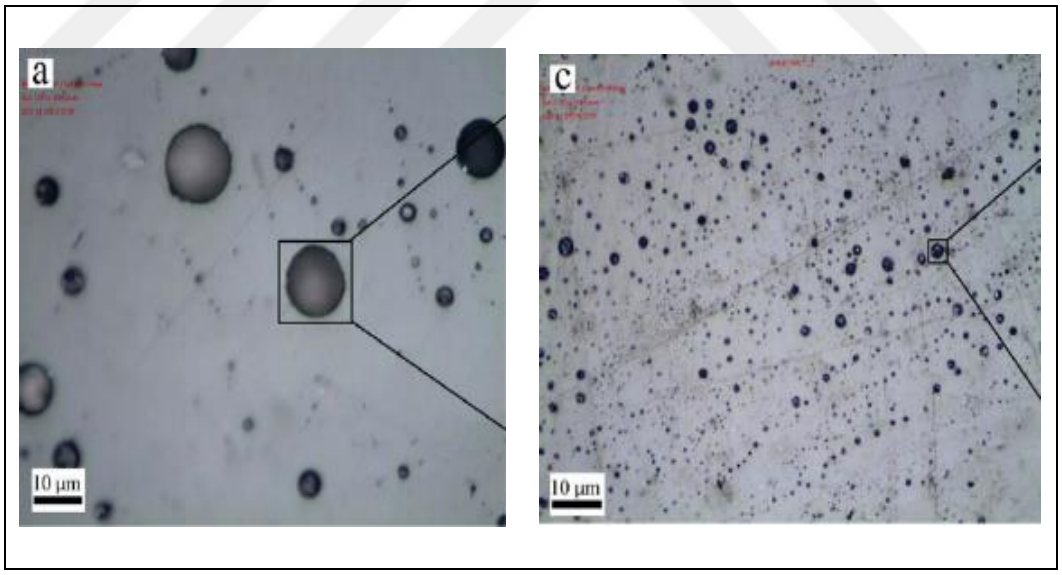
Şekil 2.4. Farklı türde ve farklı ağırlık oranında dolgu takviyelerinin polibütadien malzemesinin çekme ve eğilme dayanımlarına etkisi [41]

Dahlan ve diğ.[42], sıvı doğal kauçuk ile doğal kauçuk ve düşük yoğunluklu polietilen arasındaki arayüzey dayanımını arttırmayı hedeflemişlerdir. Doğal kauçuk ve düşük yoğunluklu polietilen arasında 60/40 oranında karışım hazırlanmış ve uyumlaştırıcı olarak sıvı doğal kauçuk (LNR-6) eklenmiştir. DMA (Dinamik Mekanik Analiz) analizleri ile incelendiğinde %15-25 oranlarında sıvı kauçuk eklenmesiyle fazlar arası etkileşimin arttığı ve erime sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir. Sıvı kauçuğun uyumlaştırıcı etkisi yapılan çalışma ile kanıtlanmıştır.

Jamil ve diğ. [43], doğal kauçuk ve yüksek yoğunluklu polietilenin pirinç kabuğu ile güçlendirilmesinde uyumlaştırıcı olarak sıvı doğal kauçuk kullanmışlardır. Sıvı doğal kauçuğun, dolgu maddesinin blend karışıma uyumluluğu mekanik, termal ve homojenite değerleri göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Doğal kauçuk ve yüksek yoğunluklu polietilen blendine pirinç kabuğu eklenmesi yapıldığında çekme ve darbe dayanımı değerlerinde yaklaşık olarak %50 kadar bir düşüş yaşanmıştır. Ancak uyumlaştırıcı olarak sıvı kauçuk varlığında ise bu düşüşün %10 seviyelerinde kaldığı belirtilmiştir. Modül ve sertlik değerlerinde ise artış gözlemlenmiştir ancak yapıya uyumlaştırıcı eklenmesi ile artış kabul edilebilir seviyede kalmıştır. Zayıf matris-dolgu etkileşimi düşük dolgu dağılımına sebep olmaktadır ve dolgu partiküllerinin topaklanma eğilimleri artmaktadır. Bu sebeple mekanik özelliklerde düşüş yaşanmaktadır. Ancak uyumlaştırıcı olarak sıvı doğal kauçuk kullanımı, fazlar arası

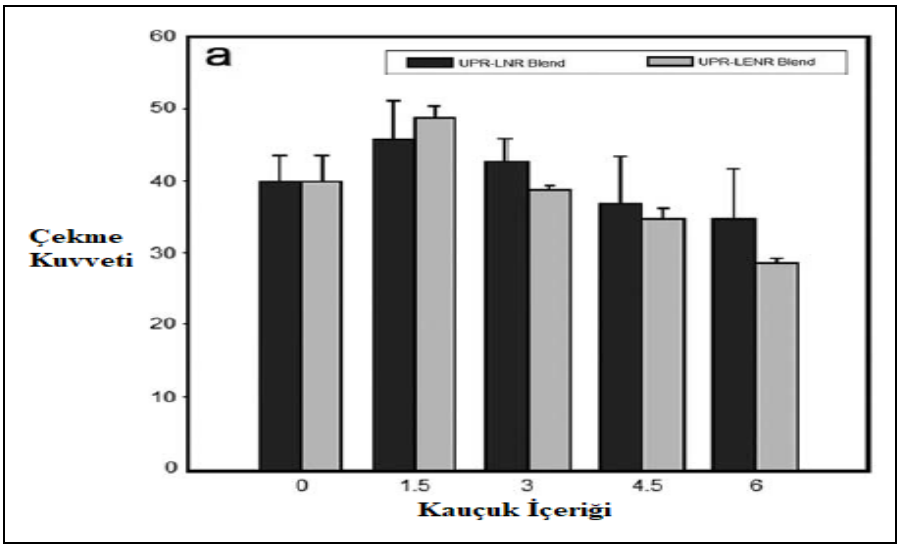
etkileşimi arttırmış, dolgu maddesini blendle daha uyumlu hale getirerek malzemenin mekanik özelliklerinde artış sağlanmıştır. Morfolojik özelliklerde ise özellikle Tg değerlerinde artış saptanmıştır.

Kararzadeh ve diğ. [44], doymamış polyester reçinesini reaktif sıvı kauçuk (LNR) ve sıvı epoksi kauçuk (LENR) ile karıştırarak malzemenin morfolojik, termal ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir. Muhtemel çapraz bağ yoğunluğu ve çapraz bağlanma üzerindeki fonksiyonel gruplarındaki değişiklikleri FTIR analizleri ile tespit etmişlerdir. Saf polyesterde 1645 cm^{-1} ve 979 cm^{-1} görülen C=C bağlarının her iki sıvı kauçuk ile oluşturulan karışımların vulkanize edilmesiyle bu piklerin yok olduğu gözlemlenmiştir. Her iki sıvı kauçuk türü ile de doymamış polyester matrisin mekanik özelliklerinde iyileşme olduğu gözlemlenmiştir. Morfolojik olarak, reaktif sıvı kauçuk partiküllerinin artan konsantrasyonlarda (ağırlıkça % 1,5, 3, 4,5, 6) tanecik boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. Ancak doymamış polyester içerisindeki sıvı epoksi kauçuğun artan konsantrasyonlarda tanecik boyutunda büyüme olmadığı konsantrasyondan bağımsız olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. SEM görüntüleri, a-Polyester-LNR, c- Polyester-LENR [44]

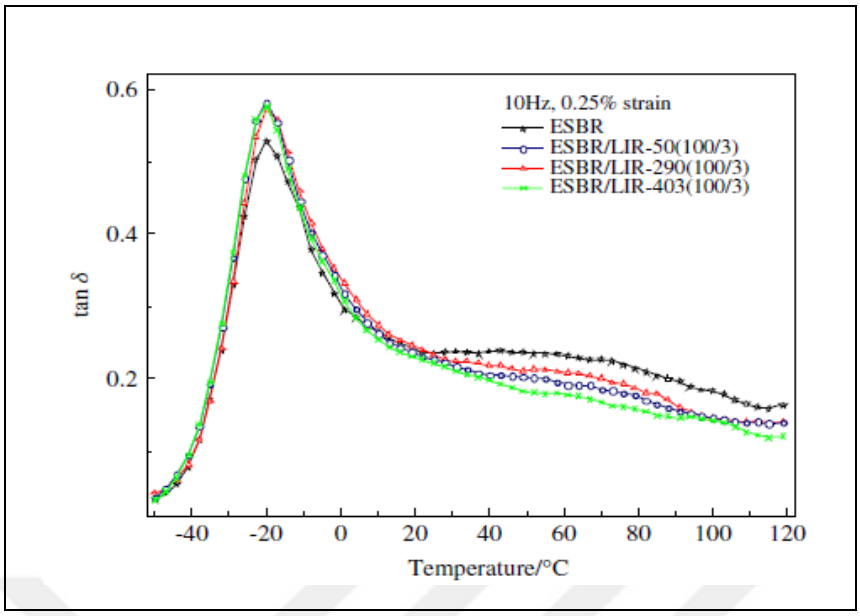
Ağırlıkça %1,5'luk konsantrasyonlardaki her iki sıvı kauçuk ile en yüksek çekme dayanımları elde edilmiştir. Sıvı epoksi kauçuk kütlece %1,5'luk karışımda reaktif sıvı kauçuğa göre daha yüksek çekme dayanımı göstermiştir (Şekil 2.6). Artan sıvı kauçuk oranlarında ise çekme kuvveti değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 2.6. Çekme Testi [43]

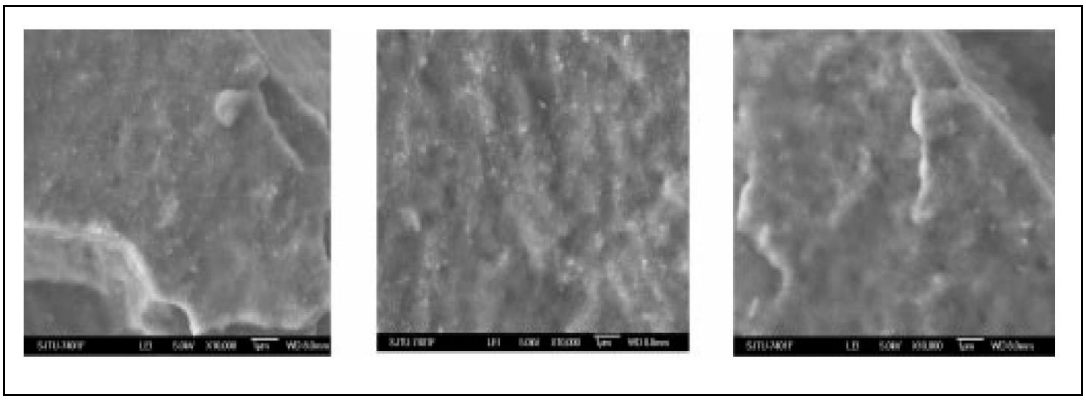
Kimyasal bağlar sayesinde LENR'nin doymamış polyestere karşı daha fazla uyumlu olduğu belirlenmiştir. Darbe dayanımı LENR konsantrasyonu % 4.5 olduğunda % 154 oranında artmaktadır, ancak LNR bu artışı yakalayamamıştır. Karışımların dinamik mekanik analizinde, modifiye polyester ve kauçuk fazına karşılık gelen iki Tg (camsı geçiş sıcaklığı) göstermiştir. Her iki modifiye edilmiş polyesterin Tg değerleri, kauçuğun eklenmesiyle düşük çapraz bağlama yoğunluğundan ötürü daha düşük sıcaklıklara kaymıştır. Her iki kauçuk ile birlikte doyamamış polyester daha yüksek depo modülüne sahip olmuştur. Sonuç olarak; sıvı epoksi kauçuk yapısının polyester ile daha uyumlu olduğu vurgulanmıştır.

Li ve diğ. [45], stiren/bütadien kauçuğun (ESRB-emulsion-polymerized styrene/butadiene rubber) dinamik mekanik özelliklerine sıvı izoprenin kauçuğun (LIR-liquid isoprene rubber) etkisini incelemek için dinamik mekanik analizler gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde özellikle karboksil gruplara sahip sıvı kauçuğun (LIR-403) yapı içerisine katılması ile karışımların -30 °C ile 0 °C arasında tanδ (kayıp faktör) değerinde %7,5 bir artışa sebep olduğu saptanmıştır. Bu değişimin özellikle sıvı kauçuğun çapraz bağ yoğunluğunu arttırmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ek olarak LIR-403 kodlu sıvı kauçuğun yapı içerisine katılmasıyla karışımların 60 °C ile 80 °C arasında tanδ değerinin ise %24,9 düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir (Şekil 2.7). Bunun sebebinin ise kauçuk ile dolgu malzemesi arayüzeyinden kaynaklandığı belirtilmiştir.



Şekil 2.7. 3 phr oranında farklı sıvı kauçuk eklenen stiren/bütadien kauçuğunun Tan δ değerlerindeki değişim [45]

Ayrıca çekilen SEM görüntülerinden (Şekil 2.8) sıvı kauçuklu karışımlarda dolgu malzemesinin kauçuk matris içerisinde daha küçük parçacıklar halinde daha verimli dağıldığı gözlemlenmiştir. Böylece, ESBR karışımının daha düşük dönme direnci gösterdiği belirtilmiştir. 3 phr LIR-403 içerikli karışım, referans ESBR karışıma göre bound rubber oranını %13 oranında artmıştır.



1 2 3

Şekil 2.8. SEM görüntüleri, 1-ESBR, 2-ESBR/LIR-290, 3- ESBR/LIR-403 [45]

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Malzemeler

Gerçekleştirilen çalışmalarda kord kaplama hamurlarında kullanılan malzemeler ile ilgili genel bilgiler Tablo 3.1'de verilmiştir. Tablo 3.1'de belirtilen malzemeler ile ilgili detaylı bilgiler ayrı ayrı alt konu başlıklarında açıklanmıştır.

Tablo 3.1. Kaplama Hamurunda Kullanılan Kauçuk ve Kimyasallar

MALZEME İSMİ	Kimyasal İsmi	Tedarikçi Firma
SIR-20	Standart Endonezya Kauçuğu	Almar Tr.
CODE 326	Yüksek Aşınma Karbon Siyahı	Alexandria Carbon Black
SİLİKA	Ultrasil Vn2	Ege Kimya
ÇİNKO OKSİT	Aktivatör	Meloş A.Ş
STEARİK ASİT	Aktivatör	Klk Oleo Chem.
YAĞ	Parafinik Yağ	Petrol Ofisi
PEPTİZER	Dibenzamin Difenil Disülfit	Swan Chemicals, Usa
REÇİNE	Termoplastik Fenolik Reçine	SI Group
PARAFİN WAX	Yaşlanma Önleyici	Ser Wax Industry
MİKRO KRİSTALİN WAX	Yaşlanma Önleyici	Ser Wax Industry
6PPD	N-(1,3-Dimetilbutil)-N´-Phenil-1,4-Benzendiamin	Rhein Chemie
TMQ	1,2 Dihidro 2,2,4 Trimetil Quinoline	Rhein Chemie
KÜKÜRT	Insoluble	Lanxess
CBS	N-Siklohekzil-2-Benzothiazol Sülfenamid	Duslo
DCBS	N,N'-Disiklohekzil-2-Benzothiazol Sülfenamide	Puyang Willing
HMT	Hekzametilen Tetramin	Cyrez
PVI	N-(Siklohekzilthio) Fitalimide	Puyang Willing
LIR 403	Sıvı Kauçuk	Kuraray Co
LIR 410	Sıvı Kauçuk	Kuraray Co

3.1.1. Doğal kauçuk

Kord yüzeyine ve lastiğin diğer yüzeylerine yapışması açısından, kaplama hamurları doğal kauçuk bazlı ve içerisinde farklı yapışmayı destekleyici ajanlar ile oluşturulmaktadır [46]. Karışım hazırlamada kullanılan doğal kauçuk Standart Endonezya Kauçuğu olup özellikleri Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Doğal Kauçuk Spesifikasyonları [47]

Karakterizasyon	Sonuç	Spesifikasyon	Test Methodu
% Kirlilik (Ağırlıkça)	0,065	Maks. 0,20	ISO 249
% Kül (Ağırlıkça)	0,50	Maks. 1,00	ISO 247
% Nemlilik (Ağırlıkça)	0,23	Maks. 0,80	ISO 244
Plastiklik İndeksi	73	Min. 50	ISO 2930
% Nitrojen (Ağırlıkça)	0,24	Maks. 0,60	ISO 1656

3.1.2. Kord

Yapışma testlerinde Shandong firmasından 1670/2/105 cinsi polyester kordu kullanılmıştır. Kullanılan kordun genel özellikleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

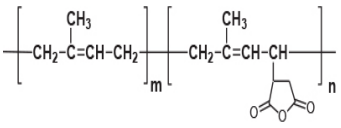
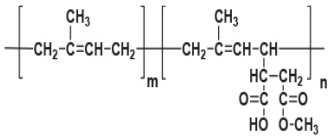
Tablo 3.3. Polyester Kordun Özellikleri

Polyester 1670 2 105	Minimum	Maksimum	Test Method
Kopma Mukavemeti (kgf)	21		ASTM D5035
Kopmada % Uzama	13	17	ASTM D5035
6,8 kg % Uzama	3,5	5,5	ASTM D5035
H yapışma Mukavemeti (kgf)	17		ASTM D4776
Kısalma %	1,3	2	ASTM D5591
Nem %	-	0,5	ASTM D2654

3.1.3. Sıvı kauçuklar

Karışımlarda kullanılan karboksilli isopren yapısındaki sıvı kauçuklar (LIR 403 ve LIR410) Kuraray Co. Ltd. firmasından tedarik edilmiş olup Tablo 3.4'te kullanılan sıvı kauçukların kimyasal yapısı ve özellikleri verilmiştir [53].

Tablo 3.4. Karboksilli isoprenin kimyasal yapısı ve özellikleri [53]

Tipi	T_g (°C)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Eriyik Viskozite (Pa*s 38 °C)	Kimyasal Yapısı
LIR 403	-60	34000	200	
LIR 410	-59	30000	430	

3.2. Karışım Reçeteleri

Tablo 3.5 ve 3.6'da sırasıyla çalışmalarda LIR-403 ve LIR-410 sıvı kauçuklar kullanılarak hazırlanan karışımlar verilmiştir. Hazırlanan hamurlardan Referans Kaplama Hamuru (REF) kodlu karışım herhangi bir sıvı kauçuk içermeyen geleneksel kaplama hamuru içeriğidir. Karboksilli isopren sıvı kauçuk içeren deneme karışımların kodlamasında ilk sayılar phr oranını(2,5 , 5, 10) kalan kısım sıvı kauçuk türünü(L-403 ve L-410) belirtmektedir. Karışımların masterbacth içeriğinde %100 doğal kauçuk, silika ve N326 tipi karbon siyahı kullanılmıştır. İçeriğine fenolik reçine ve geleneksel antioksitantlardan TMQ ve 6PPD eklenmiştir. Bu şekilde hazırlanan masterbatch, son kademe aşamasında sıvı kauçuk ilavesi ile çeşitlendirilmiştir.

Tablo 3.5. LIR403 sıvı kauçuğu ile hazırlanmış karışımlar

Karışım Kodu	REF	2,5 L-403	5 L-403	10 L-403
	Miktar (phr)			
LIR 403		2,5	5	10
INSULFUR	4,2	4,3	4,4	4,6
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5
DCBS	1,2	1,2	1,2	1,2
CBS	0,5	0,5	-	-
HMT80	1,04	1,04	1,04	1,04
PAVI	0,4	0,4	0,4	0,4

Tablo 3.6. LIR410 sıvı kauçuğu ile hazırlanmış karışımlar

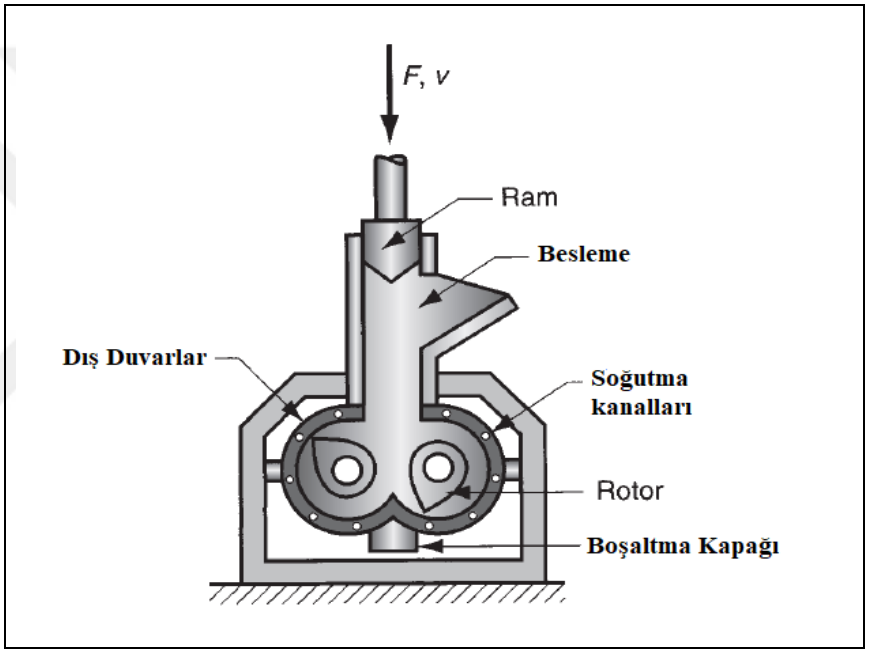
Karışım Kodu	REF	2,5 L-410	2,5 L-410	2,5 L-410
	Miktar (phr)			
LIR 410		2,5	5	10
INSULFUR	4,2	4,3	4,4	4,6
ZnO	1,5	1,5	1,5	1,5
DCBS	1,2	1,2	1,2	1,2
CBS	0,5	0,5	-	-
HMT80	1,04	1,04	1,04	1,04
PAVI	0,4	0,4	0,4	0,4

3.3. Kauçuk Karıştırma Ekipmanları

3.3.1. Banbury

Kapalı karıştırıcılar olarak adlandırılmaktadır. Hızlı, kontrollü ve temiz bir karıştırıcıdır. Üç ana bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler besleme, karışım ve motor

ünitesi bölümüdür. Karışım bölümü, kapalı bir çevre içerisinde karıştırıcı rotorlar ve boşaltma kapağından oluşmaktadır. Karışım bu bölgede gerçekleşmektedir. Karışım esnasında artan sıcaklık kontrolünü rotorlar veya karışım ünitesinin duvarlarına yerleştirilen soğutma kanalları ile sağlanmaktadır. Soğutma işlemi genellikle su veya yağ ile gerçekleştirilir. Tipik bir banbury cihazının gösterimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir [49]. Tangential ve intermesh olmak üzere iki çeşit rotor tipi bulunmaktadır. İki farklı rotor tipide geniş çapta kullanılmaktadır. Rotor tercihi karışıma, kaliteye ve üretimin tipine göre değişmektedir. Lastik üreticileri genellikle kapasiteyi göz önüne almaları sebebi ile tangential rotoru tercih etmektedirler.



Şekil 3.1. Banbury [49]

Tangential rotorlu banburylerde karıştırma işlemi rotor ile dış duvar arasında gerçekleşmektedir. Bu sebeple karışım hızlı gerçekleşmektedir. İki rotor arasındaki mesafe geniş olması sebebiyle çok fazla kauçuk alabilmektedir. Yüksek kayma gerilmesi sebebiyle malzeme karışım esnasında hızla ısınmaktadır. Isı soğutma suları ile kontrol edilmelidir aksi taktirde hamur pişme tehlikesi altındadır. İntermesh rotorlu banburylerde ise karıştırma işlemi rotor-rotor ve rotor dış duvar arasında gerçekleşmektedir. İki rotor arası mesafe kısadır ve bu böyle de karıştırma işlemi de yapılmaktadır. Bu nedenle karıştırma süresi tangential rotora göre daha uzundur. Ancak karışım kalitesi olarak tangential rotora göre daha iyidir. Sıcaklık kontrolü daha kolaydır [50].

Bölüm 3.2'de belirtilen karışımlar, HF Mixing Group firmasının 270 Litrelik tangential rotorlu banburylerinde karıştırılmıştır. Nonprodaktif karışımlar banburyde tam otomatik karıştırılmış, sülfür ve diğer akseleratör sistemleri açık milde operatör tarafından eklenerek karıştırılmıştır. Banbury devirleri birinci kademe için sabit 55 rpm, ikinci ve üçüncü kademeler için sabit 45 rpm olarak belirlenmiştir. 1., 2. ve 3. kademe karışım adımları Tablo 3.7-3.9'da verilmiştir. Malzemeye ilk olarak 20 saniye kırma işlemi uygulanmış olup ardından gelen bütün adımlar sıcaklık esasına göre uygulanmıştır. 100 °C'de karbon, 120 °C'de yağ girişi yapılmıştır. Malzeme bir defa ram kaldırılarak serbest bırakılıp ardından 170 °C'ye kadar karıştırılmıştır. Karışım 170 °C sıcaklığa, 180 saniyede ulaşmıştır. İkinci kademede karbonun kalan kısmı eklenmiştir ve kapak açma sıcaklığı 160 °C olarak ayarlanmıştır. Üçüncü kademede dispersiyonu arttırmaya yönelik sadece karıştırma işlemi yapılıp 160 °C'de 120 saniye karışmıştır.

Tablo 3.7. Kademe karışım adımları

1 Kademe Komutlar	**Süre (Sn)**	**Sıcaklık (°C)**	**Devir (rpm)**
Hammadde Girişi	20	-	55
Karbon Girişi		100	55
Yağ Girişi		120	55
Ram Kaldır		130	55
Boşaltma		170	55

Tablo 3.8. Kademe karışım adımları

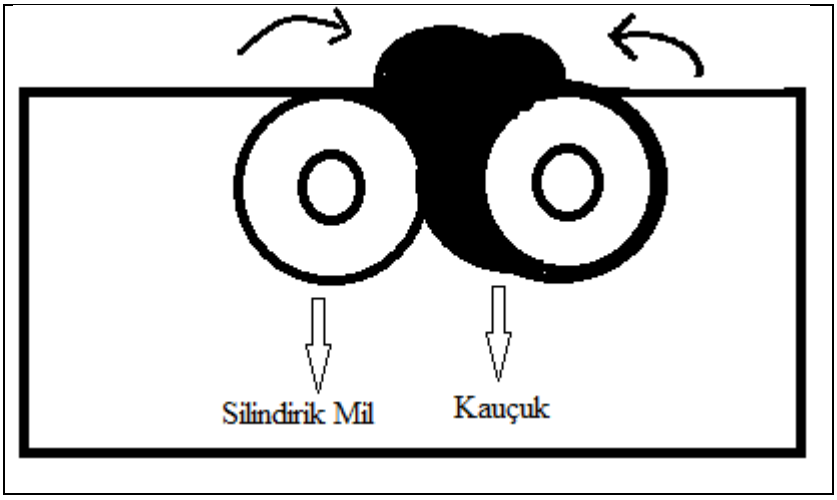
2 Kademe Komutlar	Süre (Sn)	Sıcaklık (ºC)	Devir (rpm)
Hammadde Girişi	20	-	45
Karbon Girişi		110	45
Ram Kaldır		130	45
Boşaltma		160	45

Tablo 3.9. Kademe karışım adımları

3 Kademe Komutlar	Süre (Sn)	Sıcaklık ºC	Devir (rpm)
Hammadde Girişi	20	-	45
Ram Kaldır		120	45
Boşaltma		160	45

3.3.2. Açık mil sistemi

Banbury'e göre daha basit yapılı bir karıştırma aletidir. Birbirine ters yönde ve farklı hızlarda dönen iki milden oluşmaktadır. Banburye göre daha pis, daha az miktarı, daha uzun sürede karıştırmaktadır. El becerisi yüksek operatöre ihtiyaç duymaktadır. Karışım kalitesi, kimyasalların ve dolguların disperse olma oranı banburyde karışmış bir karışma göre daha düşüktür. Isıyı ve sıcaklığı kontrol etmek zordur. Bu nedenle hamurun vulkanize olma ihtimali vardır. Soğutma işlemi genellikle birbirine ters yönde dönen miller içerisinden geçirilen soğuk su ile sağlanmaktadır (Şekil 3.2). Çalışmalarda kullanılan açık milin teknik özellikleri Tablo 3.10'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Açık mil

Tablo 3.10. Milin Teknik Özellikleri

Teknik Özellikleri	
Silindir Çapı	16 cm
Silindir Uzunluğu	34 cm
Ön Silindir Dönme Hızı	7 m/dk
Friksiyon Oranı	1,2
Maksimum Merdane Aralığı	15 mm
Kapasite	0,5 - 5 kg
Motor Gücü	20 KW
Ağırlığı	1500 kg

Banbury'de hazır hale getirilen hamur ile iki kilogramlık karışımlar açık mil yardımı ile karıştırılmıştır. Mil sıcaklığı 80 °C sıcaklığa ayarlanmıştır. Bu kademe de sadece sülfür, akselaratörler ve diğer pişiri ajanları eklenmiştir. Tablo 3.11'de karışımın milde hazırlanma süreleri verilmiştir.

Tablo 3.11. Karışımın milde hazırlanma süreleri

Son Karışım	Süre (dk)
Ön karıştırma	0
Pişirici Kimyasallar	3,0-3,5
Mil Boşaltma	7-8

3.4. Kauçuk Karakterizasyon Yöntemleri

3.4.1. Reometre (MDR)

Bölüm 3.2'de belirtilen Tablo 3.5-3.6'daki karışımların pişim özellikleri ASTM D 5289 standartına göre Alpha Technologies Reometre Cihazı'nda (Şekil 3.3) ölçülmüştür. Ölçümlerde, sabit hacimli kalıba, sabit frekansta ısı ve basınç uygulanarak deformasyon oluşturulmuş ve pişim eğrisi elde edilmiştir. Birimi Nm'dir. Herbir karışım için üç adet numune test edilmiştir.



Şekil 3.3. Alpha Technologies Reometre

Reometre cihazından elde edilen değerler tanımlanırken aşağıda belirtilen değişkenler kullanılmıştır (Şekil 3.4) ve bu veriler ile Denklem (3.1) ve Denklem (3.2) kullanılarak pişme genliği ve pişme hızı indeksi değerleri bulunmuştur.

Pişme Genliği (Cure Extent - dNm) : MH – ML (3.1)

Pişme Hızı İndeksi (CRI – dk^{-1}) : $\frac{100}{t90-ts2}$ (3.2)

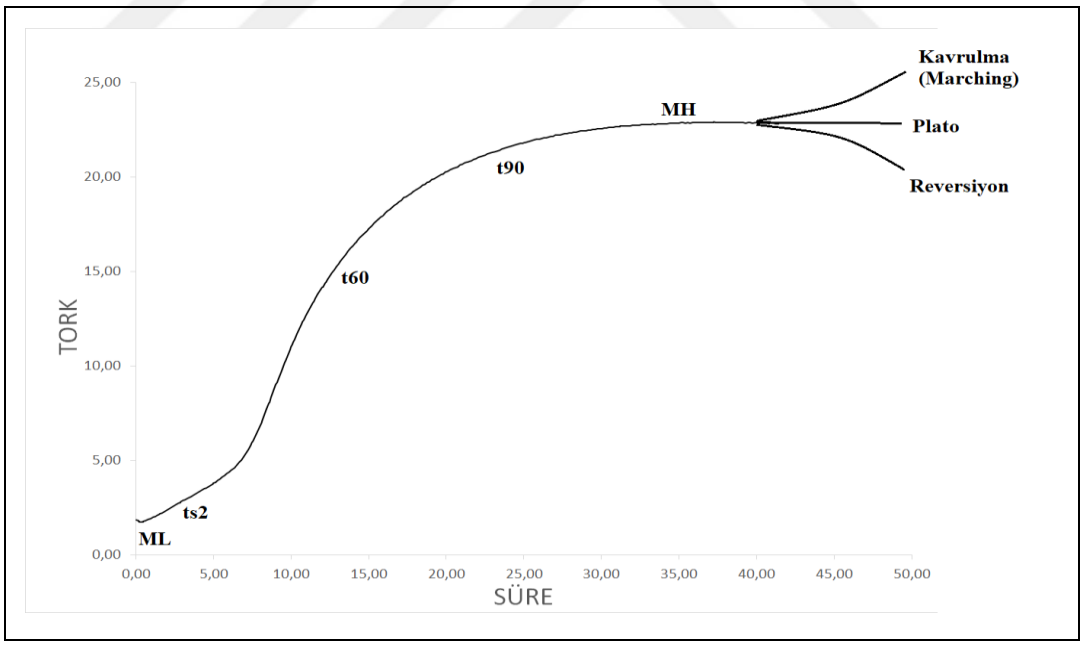
ts_2: Kauçuk malzemenin scorch(kavrulma) süresini temsil eder. Çapraz bağlanma başlar.

t_{60}: Vulkanizasyonun %60'lık kısmının tamamlandığı süreyi temsil eder.

t_{90}: Vulkanizasyonun %90'lık kısmının tamamlandığı süreyi temsil eder. Bu süreden sonra enerji kazanımı için kauçuğu pişirme gereksinimi yoktur. Pişme için yeterli süredir.

ML: Hamurun en yumuşak olduğu andaki tork kuvvetidir. Viskozite ile ilgilidir.

MH: Maksimum çapraz bağlanmanın olduğu andaki tork değeridir. Malzemenin mekanik özellikleri ile ilgilidir.



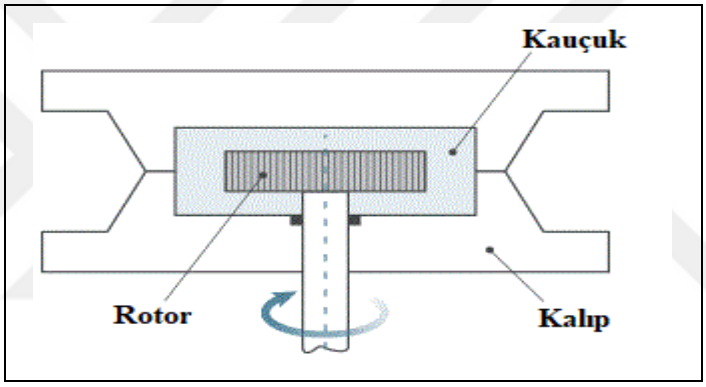
Şekil 3.4. Tipik bir kauçuğun reometre eğrisi

Kauçuk t_{100} süresinde pişmesini tamamladığında sıcaklığa maruziyeti devam ederse, kavrulma veya reversiyon gösterme eğilimindedir. Reversiyon, zincir kesilmesi olarak adlandırılmaktadır. Oluşturulan köprüler kopar ve maksimum torkta düşüş gözlemlenmektedir. Kavrulma ise kauçuk malzeme de kopan bağların daha kısa zincir

köprüleri oluşturup malzemeyi ebonitleştirmesidir ve MH değerinin üzerinde bir değer elde edilmektedir [25,27]. Lastik üretimi esnasında pres içerisinde kaldığı ortalama sıcaklık 150 °C olarak gözlemlenmiştir. Bu nedenle yapılan herbir karışım için reometre cihazında 150 °C deki optimal pişim süreleri belirlenmiştir.

3.4.2. Mooney viskozimetre testi

Mooney cihazı (Şekil 3.5) ile kauçuk malzemelerin viskoziteleri ölçülmektedir. Hareketli döner rotor ve sabit üst kalıp arasında kalan kauçuğun sabit sıcaklık altında rotorun hareketine 3x3 cm boyutlarındaki malzemenin göstermiş olduğu direnç ile viskozitesi belirlenmektedir [51]. Bu test için ASTM D1646 standartı referans alınmış ve ML (mooney low) 1+1,5 (100 °C) olarak ölçülmüştür.



Şekil 3.5. Mooney Viskozimetre Kalıbı

3.4.3. Kauçuk proses analizörü (Rubber process analyzer-RPA)

RPA cihazı (Şekil 3.6) kauçuğun pişme öncesi, pişme ve pişme sonrası davranışlarının analiz edilmesinde kullanılmaktadır. Kauçuk malzemenin pişme sonrasında farklı frekanslarda, farklı açılarda, farklı sıcaklıklarda ölçümünü sağlayan malzemenin proses etmeden önce sergileyeceği davranışları simule eden bir test cihazıdır. RPA cihazı ile kauçuk malzemelerin kayıp modülleri (G’’), depo modülleri (G’), sönümleme faktörü (tan δ) ve kompleks viskozite (n*) gibi özelliklerini belirlenebilmektedir [52]. Çalışmalarda Bölüm 3.2’de belirtilen karışımların sönümleme faktörleri (tan δ) çeşitli testler ile değerlendirilmiştir. İlk olarak hamurlara uygulanan sıcaklık taraması testidir. Test 60-120^{o}C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiştir ve her 10 ^{o}C artışta tan δ değişim takip edilmiştir. Proses şartlarının en iyi olduğu sıcaklık parametresini belirlemede kullanılabilecek bir test yöntemidir.

İkinci test, polimer-dolgu etkileşiminin incelendiği Payne test yöntemidir. Bu test yöntemi ile kullanılan dolgu maddesinin (karbon siyahı, silika, talk, vb.) polimer zincirleri arasındaki yerleşiminin ne kadar uygun yapılıp yapılmadığı belirlenebilir. Aynı zamanda karşımının ne kadar verimli yapıldığı konusunda da fikir vermektedir. Çünkü zincirler arasına yerleşen dolgu maddeleri düşük frekanslarda dağılma göstermezken, artan frekans değerlerinde zincirlerden ayrılmaktadır. Bu ayrılmanın sonucunda malzemenin depo modülünde azalma gözlemlenmektedir. Bu da polimer-dolgu etkileşiminin yetersiz olduğunun ve dolgu-dolgu etkileşiminin (topaklanma) daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Etkileşimin iyi olması malzemenin mekanik özellikleri (çekme dayanımı, eğilme mukavemeti, sertlik) ve kimyasal maddelere karşı dayanımını geliştirmektedir [40]. Böylece, malzemenin düşük ve yüksek frekanslarda elde edilen depo modülleri arasındaki fark Payne'yi ifade etmektedir. Payne'nin düşük olması etkin ve güzel bir karışım sağlandığı polimer-dolgu etkileşiminin iyi olduğunu göstermektedir [56]. Test, sabit 100 ^{o}C ve 1 Hz frekansta ve %1 ile %280 strain(deformasyon) aralığında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen deformasyon aralığında karışımların depo modülleri(G') ölçülmüştür. Üçüncü olarak, hamur ve vulkanizat üzerinden gerçekleştirilen test ile Denklem (3.3) ve Denklem (3.4)'de belirtilen Lee-Pawlowski-Coran denklemi kullanılarak malzemenin fiziksel ve kimyasal çapraz bağ yoğunluklarının tayini gerçekleştirilmiştir. Pawlowski, hamur halde kauçuk zincirleri arasındaki zincir dolanmaları, dolgu maddesinin polimer zincirleri arasına etkin yerleşimi sonucu oluşan fiziksel çapraz bağlanmaları temsil etmektedir. Kimyasal çapraz bağlar ise vulkanizasyon esnasında gerçekleşen yeni çaprazbağları temsil etmektedir. Ölçümler sabit 100 ^{o}C ve %3,5 deformasyonda 5 Hz frekansta depo modülleri ölçülmektedir. Bu değer fiziksel çaprazbağı temsil etmektedir. Bu ölçümün ardından aynı numune vulkanizasyon şartlarına setlenerek (%7 deformasyon, 1,67 Hz, hamurların spesifik pişirme zaman ve sıcaklığı) hamur pişirilir. Pişmiş numune tekrar 100 ^{o}C soğutulan numune, %3,5 deformasyonda 0,5 Hz frekansta tekrar depo modülleri ölçülmektedir. Elde edilen depo modül değerleri malzemenin toplam çapraz bağ miktarını göstermektedir [57]. R ideal gaz sabitini (8,314 kj/kmolK), T Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir.

$$X_{kim}=[G'cured\ (@0,5\ Hz)-G'uncured\ (@5\ Hz)]/2RT \quad (3.3)$$

$$X_{toplam}=X_{kim}+X_{fiz} \quad (3.4)$$

Son test yöntemi, frekans taramasıdır. Hamur ve vulkanizat üzerinden sönümleme faktörü (Tan δ) değerleri kaydedilen test yönteminde, 100 ^{o}C ve %7 sabit deformasyonda 1 Hz ile 33 Hz arasında değişen frekanslarda ölçümler yapılmaktadır. Hamurlardan elde edilen sönümleme faktörleri malzemenin direkt olarak işlenebilirlik özellikleri ile bağlantılı olduğundan dolayı, Tan δ değerinin artması malzemenin daha kolay proses edilebilir olduğu anlamını taşımaktadır. Böylece parti bazlı üretim içerisindeki her bir harmanın daha kaliteli ve güvenceli bir şekilde proses edilmesine olanak sağlamaktadır [60]. Testin devamında RPA test cihazı içerisinde hamurdan alınan Tan δ değerlerinin ardından, hamur spesifik pişirme zaman ve sıcaklığı ile pişirilir. Sonrasında vulkanizat üzerine benzer koşullarda 1-33 Hz frekanslarında tarama gerçekleştirilir. Vulkanizat için elde edilen Tan δ değerleri malzemenin elastik modül özelliği ile ilgili bilgi vermektedir. Tan δ değerlerinin düşük olması malzemenin elastik özelliklerinin daha iyi olduğunu belirtmektedir.



Şekil 3.6. RPA cihazı ve kalıbı [52]

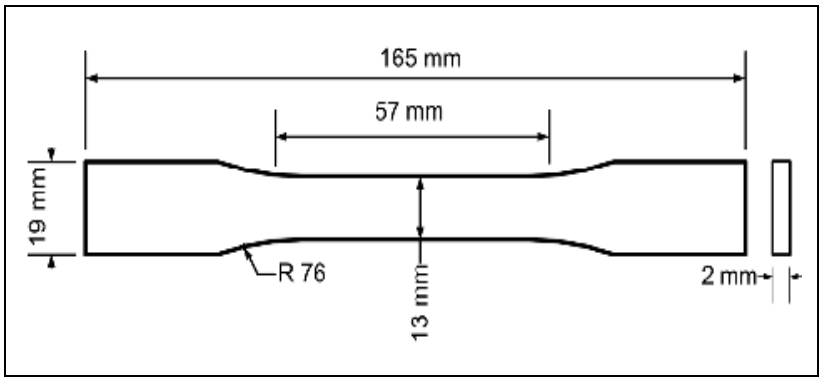
3.4.4. Çekme testi

ÖZ-KA lastik bünyesinde bulunan Zwick (Yük kapasitesi üst çene için 10kN, alt çene için 2,5 kN'dir) marka çekme cihazı (Şekil 3.7) ile farklı karışımlardaki kauçuk malzemelerin çekme dayanımı, kopmada yüzde uzama, ve çekme modülü değerleri belirlenmiştir. [54]



Şekil 3.7. Çekme test cihazı

Çekme testlerinde 150 °C'de (150 °C optimal pişim süreleri reometre de belirlenmiştir.) pişirilen numuneler ASTM D412 standardına göre dogbone şeklinde hazırlanmış olup Şekil 3.8'de gösterildiği gibi boyuta sahiptir. Çekme işlemi boyunca uygulanan kuvvet/ boyutsal değişim kayıt altına alınmaktadır. Modül değerleri, ASTM D412 standardına göre Zwick Roell Z010 marka tensometre ile ölçülmüştür. Herbir karışım için beş adet numune test edilmiş olup sonuçlar standart sapma belirtilerek verilmiştir.



Şekil 3.8. ASTM D412 standardına göre şeklinde hazırlanmış numune boyutu [54]

Kauçuk malzemelerin sertliği genelde iki şekilde ölçülmektedir.

1. IRHD (Uluslararası Kauçuk Sertlik Derecesi)
2. Shore A (yumuşak malzemeler), Shore D (sert malzemeler)

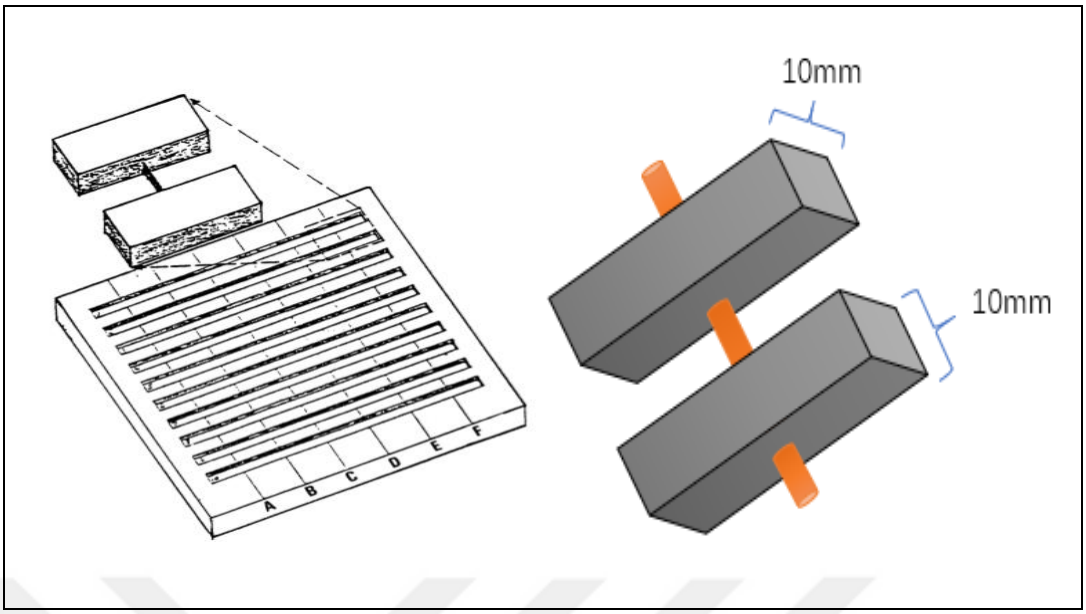
Yumuşak malzemelerde yüzeyde deformasyonun olmama ihtimali nedeniyle, sertlik cihazının batma esnasında malzemenin göstermiş olduğu direnç ölçülmektedir. Bu tez çalışmasında 150 °C'de (150 °C optimal pişim süreleri reometre de belirlenmiştir) pişirilen numuneler ASTM D2240 standartı referans alınarak Zwick Roell marka sertlik cihazı (Şekil 3.9) ile Shore A ölçümleri yapılmıştır. Batıcı uç numune üzerinde üçer saniye bekletilip toplamda alınan beş sertlik ölçümünün ortalaması not edilmiştir.



Şekil 3.9. Sertlik Test Cihazı

3.4.5. H testi

Kauçuk-kord ara yüzey yapışma dayanımını tayin etmekte kullanılan en yaygın test yöntemidir. H testi ASTM D4776 standartları referans alınarak hazırlanmıştır. H test numunesi, kalıptaki 2 cm derinliğindeki ince oluklar halindeki boşlukları karışım hamuru ile şeritler halinde doldurulmaktadır (Şekil 3.10). Bu hamura dik konumda yerleştirilen kord bezlerinin üzerine 50 gramlık ağırlıklar bağlanıp ön germe işlemi uygulanmaktadır. Kordların üzeri şeritler halinde kesilmiş ikinci hamurlarla örtülmektedir. Daha sonra 150 °C'de farklı sürelerde 150±10 Bar basınca ayarlanmış preslerde numuneler pişirilmektedir. Presten çıkarılan numuneler soğutulduktan sonra H şeklinde kesilmiştir. Tablo 3.12'te test edilecek kord ve H test numunelerinin Şartlanma Koşulları verilmiştir. H testi numunleri, H testi için tasarlanmış çeneler vasıtası ile Zwick Roell Z010 çekme cihazında test edilmiştir.



Şekil 3.10. H test kalıp ve numunesi [55]

Tablo 3.12. H test Şartlandırma ve Pişirme Koşulları

H test Koşulları	**Şartlar**
Test Edilecek Kord Şartlandırma Koşulları	Sıcaklık: 25°C ± 2°C Nem: 55% ± 5% Süre: 24sa + 4sa
Pre-loading Ağırlığı	50 g
Pres Basıncı	150 ± 10
Pişim Sonrası Numunelerin Test Koşulları	Sıcaklık: 25°C ± 2°C Nem: 55% ± 5% Süre: 1 gün
Test Süreleri (dakika)	30-60-90-120-150 - ∞
Test Hızı	200 mm/dk

H testi sonrasında kauçuk-elyaf etkileşimini görüntüleyebilmek ve elde edilen veriler ile karşılaştırabilmek adına H test numunlerin görüntüleri alınmıştır. Görüntüleme işlemi, Olympos SZ51 marka optik görüntüleme mikroskobu ile Kocaeli Üniversitesi

Havacılık ve Uzay Bilimleri Fakültesi HAMAG laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. 16X zoom ile 500µm boyutunda kordların görüntüleri alınmıştır.

3.4.6. Yaşlandırma testi

Isıl yaşlandırma testi Şekil 3.11.'de gösterilen etüvde gerçekleştirilmiştir. Doğal kauçuğun servis sıcaklığı 70-75 °C'dir. Bu esasa dayanarak yaşlandırma işlemi 75 °C ve 72 saat olarak belirlenmiş olup, bütün numunelere bu esas uygulanmıştır. Yaşlanma uygulanan numuneler yeniden teste tabii tutulmuştur. Sıcaklığın mekanik özelliklere ve yapışmaya etkisi gözlemlenmiştir.



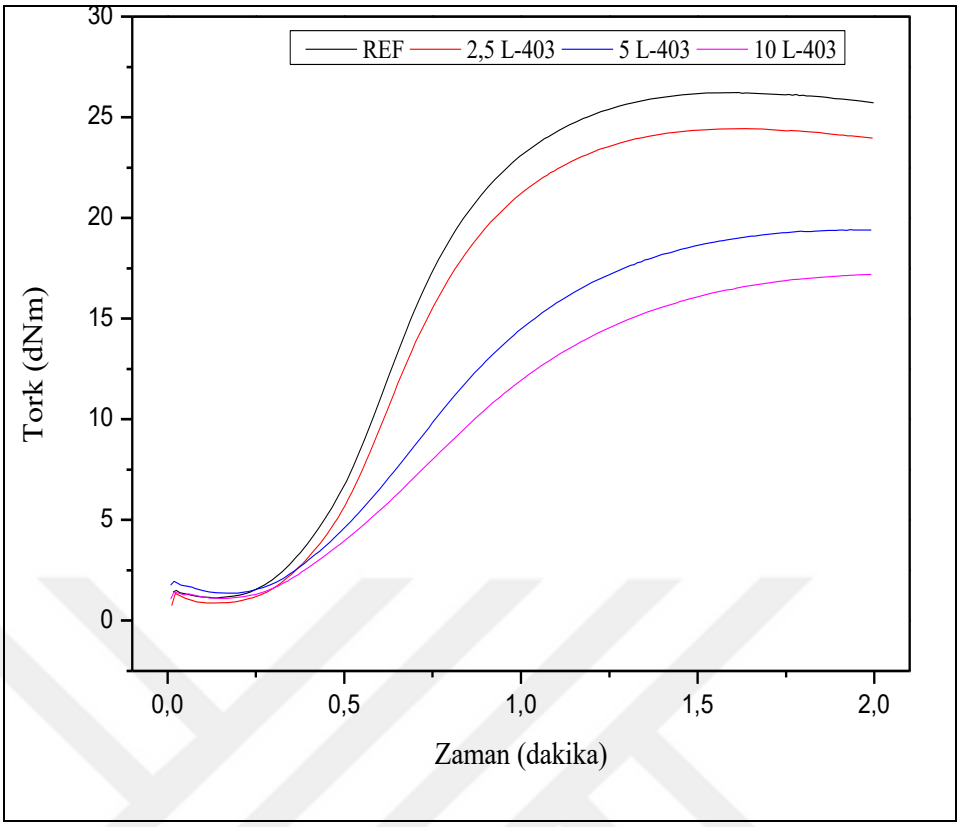
Şekil 3.11. Etüv

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

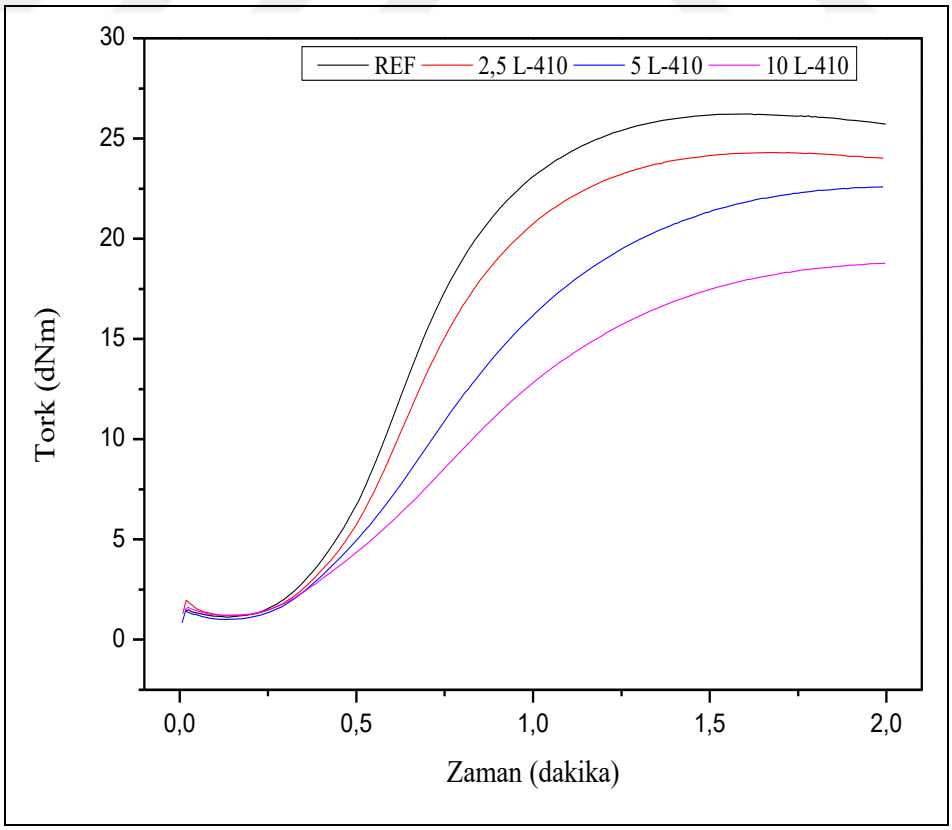
Bu çalışmada, doğal kauçuk esaslı kaplama hamurunun, isopren esaslı karboksilli sıvı kauçuklar ile polyester korduna yapışması ve kaplama hamurunun mekanik, reolojik özelliklerindeki değişim değerlendirilmiştir. Karboksilli reaktif uçlara sahip düşük molekül ağırlıklı sıvı kauçuklar ile yapışma değerlerini arttırarak, mekanik ve işlenebilirlik özelliklerinin de iyileşmesini sağlamak amacı ile hazırlanan karışımlar çok yönlü olarak incelenmiştir. Hazırlanan doğal kauçuk esaslı masterbatch ile doğal kauçuk ve SBR ile rahat karışabilen karboksilli reaktif uçlara sahip LIR403(sıvı isopren kauçuk) ve LIR410(sıvı isopren kauçuk) sıvı kauçuklar kullanılmıştır. Her iki sıvı kauçuk türü de benzer PHR (2,5, 5, 10) oranlarında karıştırılmış ve optimum değerler saptanmaya çalışılmıştır. Her iki sıvı kauçuk türü de referans reçete ile karşılaştırılmıştır.

4.1. Hamurların Reolojik Özellikleri

LIR-403 ve LIR-410 kullanılarak hazırlanan hamurların 191 ^{o}C ve 2 dakikada gerçekleştirilen pişim testinde elde edilen reometre eğrileri sırasıyla Şekil 4.1'de ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Hamurların minimum tork değeri (Minimum Torque - ML), maksimum tork değeri (Maximum Torque - MH), ön pişme süresi (Scorch - t_{s2}) ve optimum pişme süresi (Optimal Curing Time - t_{90}) gibi reometre eğrilerinden okunan önemli reolojik özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir. Karışımların MH ve ML değerleri kullanılarak hesaplanan pişme genliği değerleri (cure extent, CE) yani vulkanizasyonu gerçekleştirdikten sonra sahip olduğu çaprazbağ miktarıyla birlikte artan tork değeri ve ham kauçuğun sahip olduğu minimum tork değerleri arasındaki fark hesaplanmıştır. Ayrıca t_{s2} ve t_{90} değerleri kullanılarak hesaplanan pişme hız indeksi (cure rate index, CRI) yani vulkanizasyonun gerçekleşme hızı olarak tabir edebileceğimiz gibi pişme karakteristikleri de aşağıdaki Tablo 4.1'de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.1. LIR-403'lü hamurların reometre eğrileri

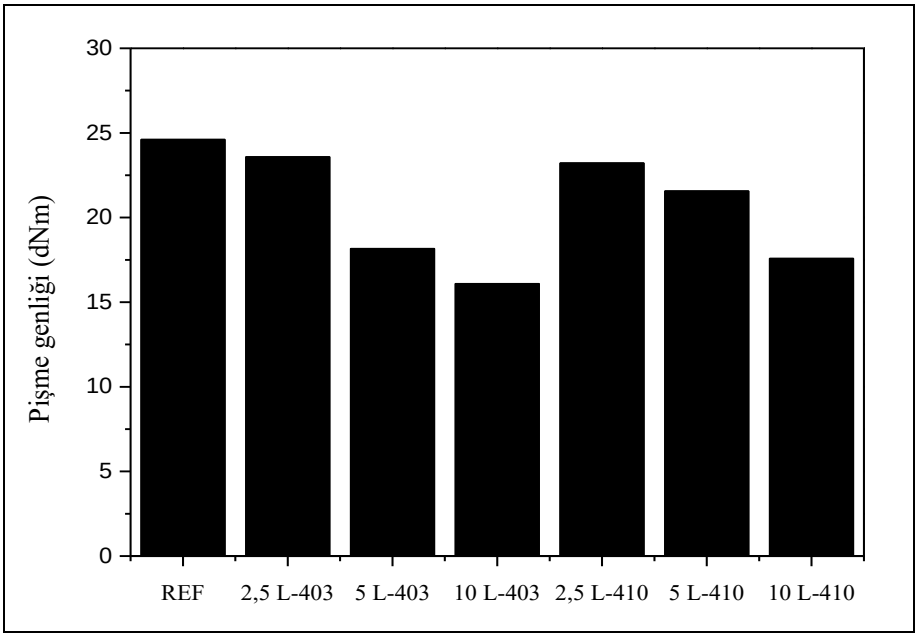


Şekil 4.2. LIR-410'lu hamurların reometre eğrileri

Tablo 4.1. LIR-403 ve LIR-410'lu hamurların önemli reolojik özellikleri

Bileşim	ML (dNm)	MH (dNm)	t_{s2} (dk)	t_{90} (dk)	CE (dNm)	CRI (dk^{-1})
REF	1,22	25,79	0,37	1,05	24,61	147,06
2,5 L-403	1,18	24,47	0,37	1,07	23,25	142,86
5 L-403	1,14	19,53	0,42	1,31	18,39	112,36
10 L-403	1,08	17,21	0,44	1,41	16,13	103,09
2,5 L-410	1,20	24,45	0,39	1,10	23,22	140,85
5 L-410	1,01	22,58	0,39	1,36	21,57	103,09
10 L-410	1,12	18,79	0,42	1,43	17,67	99,01

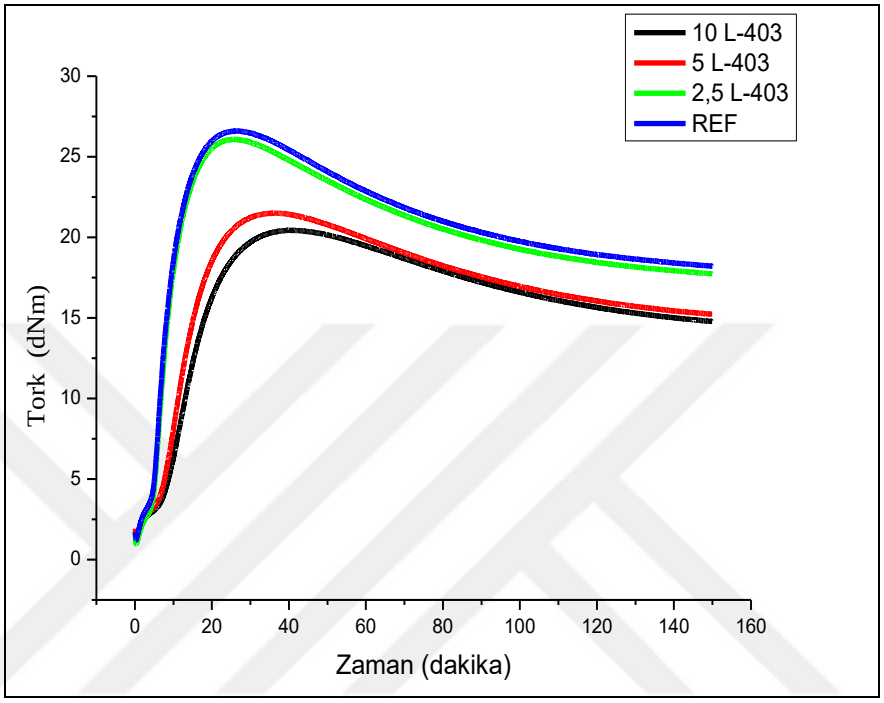
ML değerleri incelendiğinde, tüm oranlarda sıvı kauçuk ilavesinin ML değerini düşürdüğü görülmektedir. ML değerindeki bu düşüş, viskoziteyi düşürdüğünden işlenebilirliği kolaylaştıracağı düşünülmektedir. Tablo 4.2'deki sıvı kauçuk ilaveli karışımların Mooney viskozite değerleri incelendiğinde, ML değeri ile paralel sonuçlar verdiği görülmüştür.



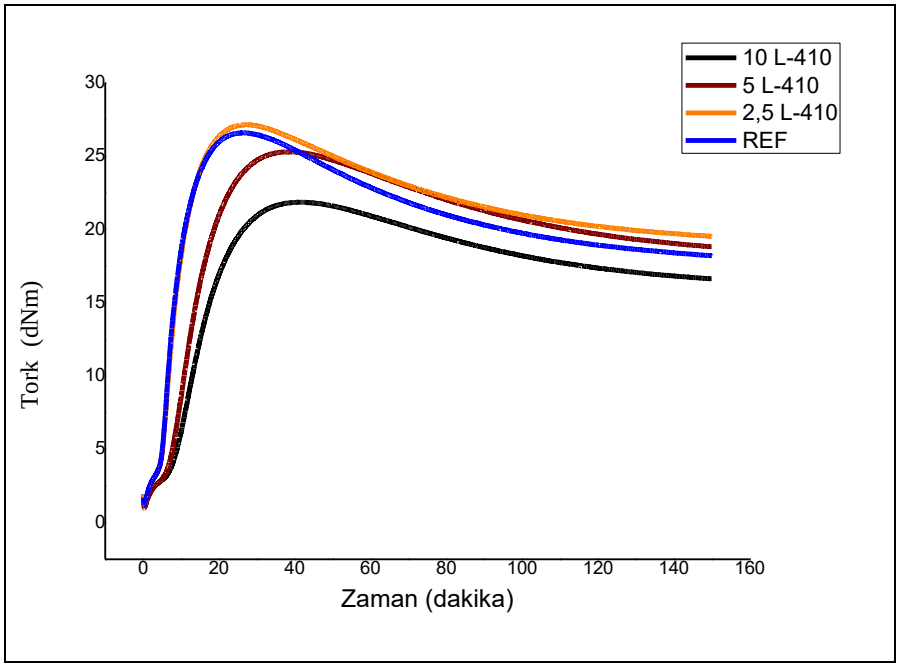
Şekil 4.3. Hamurların pişme genliği değerleri

Şekil 4.3'deki pişme genliği değerleri incelendiğinde, 2,5 L-403 ve 2,5 L-410 hamurlarının referans hamura göre çaprazbağlanma yüzeylerinin yakın olduğu

görülmektedir. Her iki sıvı kauçuk için, 5 ve 10 phr sıvı kauçuk ilavesinde çaprazbağ düzeyi düşmektedir. Bunlara ek olarak pişme hız indeksi, sıvı kauçuk ilavesi ile düşmektedir ve dolayısıyla çaprazbağlanma verimini olumsuz etkilediği görülmektedir.



Şekil 4.4. LIR-403'lü hamurların 150 ^{o}C ve 150 dakika reometre eğrileri



Şekil 4.5. LIR-410'lü hamurların 150 ^{o}C ve 150 dakika reometre eğrileri

Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te hamurların 150 ^{o}C ve 150 dakika reometre eğrileri gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, sıvı kauçuk ilaveli hamurların vulkanizasyonu, t_{100} süresine ulaştıktan sonra referans hamura göre reversiyon eğilimlerinin daha az olduğu gözlemlenmiştir. 5 L-403 ve 5 L-410 karışımların t_{100}'ü tamamladıktan sonraki reversiyon oranları referans hamura göre %20, 10 L-403 ve 10 L-410 hamurlarının ise %30 daha düşüktür. Bu bulgular, sıvı kauçuk varlığında oluşturulan çaprazbağların ısıl kararlılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir [25]. Aynı sıvı kauçukların kullanımıyla, e-SBR kauçuğunun mekanik ve termal özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla kullanılan LIR403, LIR50 kauçuklarla gerçekleştirilen araştırmalarda da benzer sonuçların elde edildiği görülmüştür [45]. Ayrıca, 150 ^{o}C ve 150 dakika pişirme koşulları, yapışma test örneklerinin hazırlanmasında kullanılan koşullar ile aynı olduğundan, reolojik özellikler ile yapışma karakteristiklerinin ilişkilendirilmesinde kullanılabildiği için üzerinde önemle durulmaktadır.

4.2. Hamurların Viskoziteleri

Tablo 4.2'de hazırlanan hamurların Mooney viskozite değerleri verilmiştir.

Tablo 4.2. LIR-403 ve LIR-410 hamurlarının viskozite değerleri

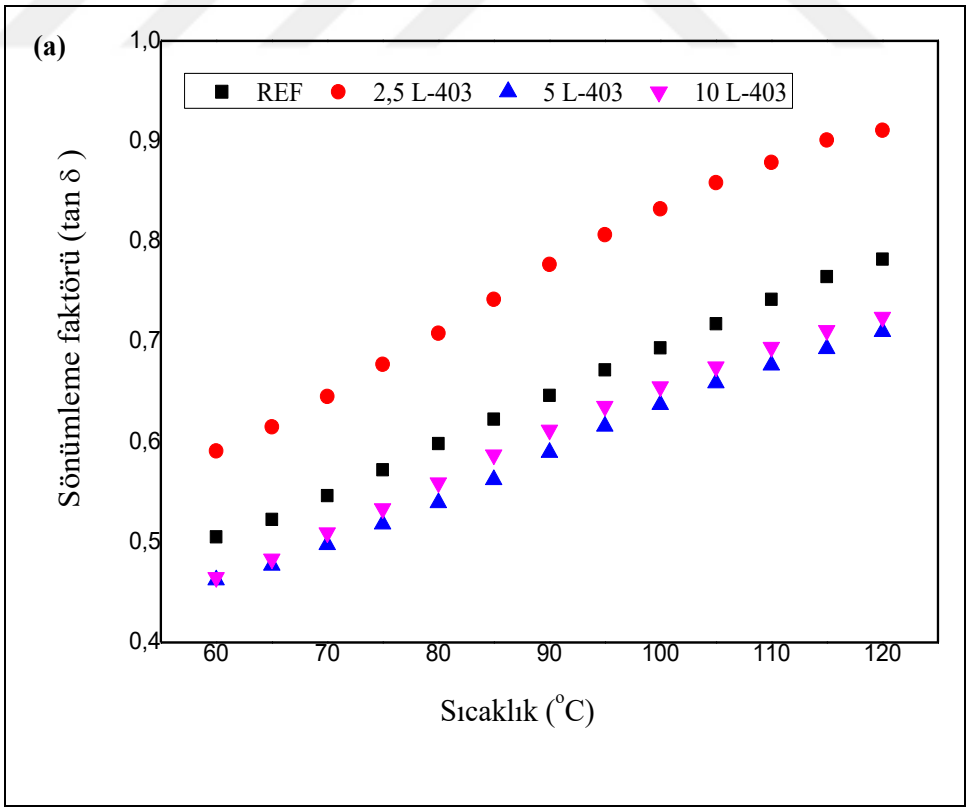
BİLEŞİM	MOONEY VİSKOZİTE
REF	28,0
2,5 L-403	25,5
5 L-403	24,5
10 L-403	21,8
2,5 L-410	23,5
5 L-410	21,8
10 L-410	22,7

Referans hamurun viskozitesi 28 MU olarak ölçülmüştür. Sıvı kauçuk ilavesi ile hamurların viskozite değerlerinde beklenildiği şekilde düşüş olduğu görülmektedir. Sıvı kauçukların düşük molekül ağırlığına sahip olmasından dolayı hamurun viskozitesini düşürür ve buna bağlı olarak işlenebilirliği iyileştirmektedir [40]. Bölüm 4.1'deki ML değerleri incelendiğinde Mooney viskozitesi ile paralel sonuçların elde edildiği görülmektedir. Buna ek olarak viskozite değerleri, Bölüm 4.3'te açıklanan RPA'daki işlenebilirlik test sonuçları ile de örtüşmektedir.

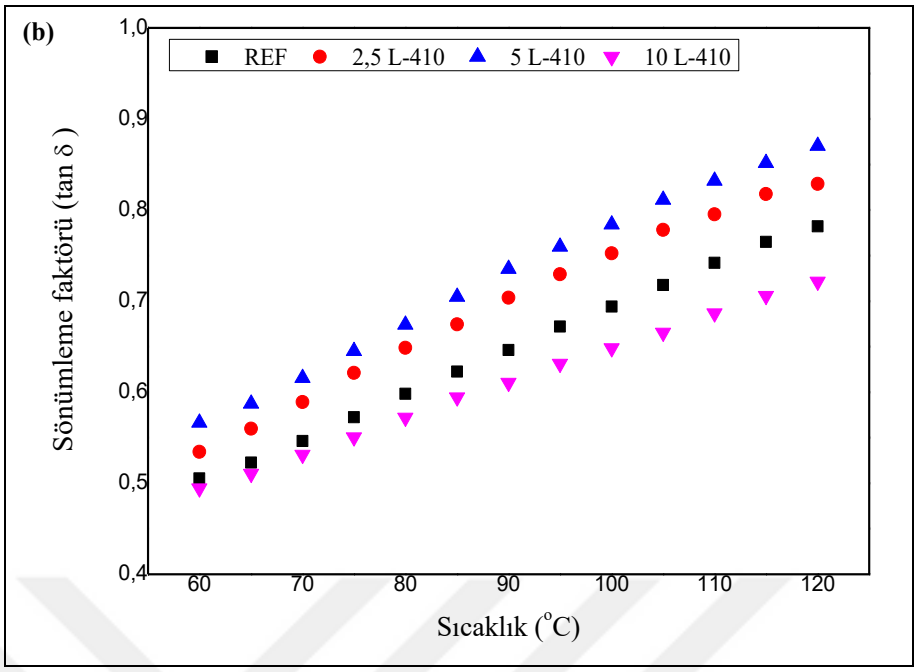
4.3. RPA İle Ölçülen Dinamik Özelliklerin Değerlendirilmesi

4.3.1. Hamurların sıcaklık taraması

Tüm hamurlar için pişme öncesinde gerçekleştirilen, 60-120°C aralığındaki sıcaklık taraması sonuçları Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Vulkanizasyonu yapmamış kauçuklar çaprazbağa sahip olmadıkları için elastik davranış sergilememektedir. Polimerler zincirleri artan sıcaklıklarda hareketlenmekte, daha kolay akış göstermektedir [61].



Şekil 4.6. L-403 kodlu hamurların sıcaklık-sönümleme faktörü ilişkisi

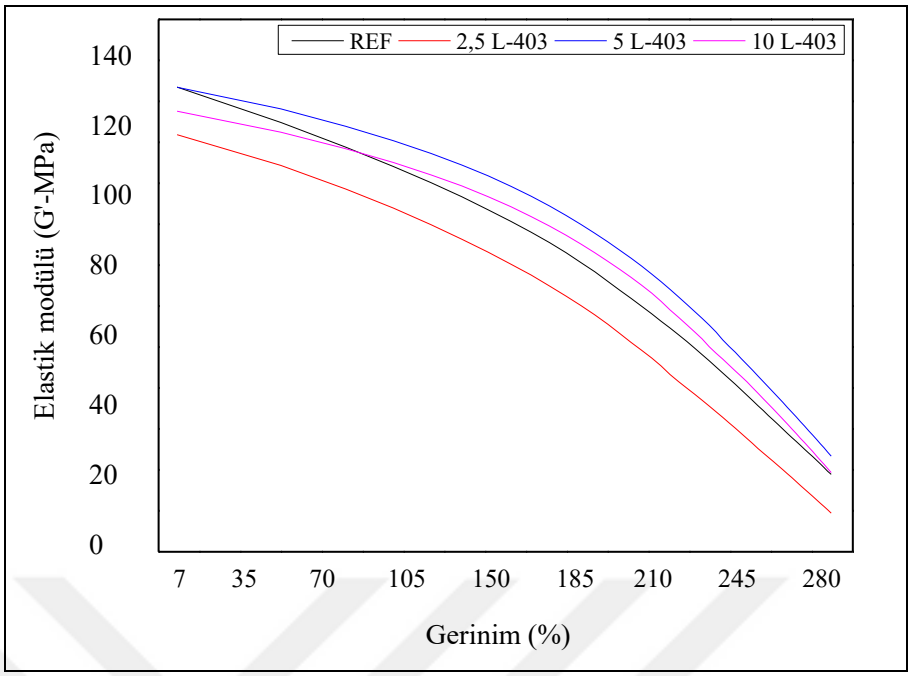


Şekil 4.7. L-410 kodlu hamurların sıcaklık-sönümleme faktörü ilişkisi

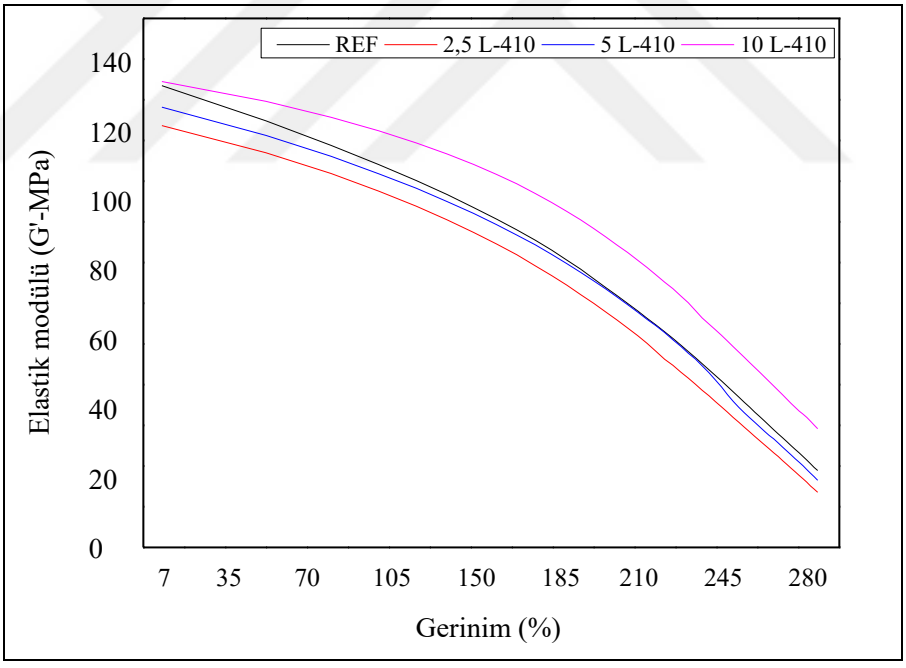
Böylece, hamurlardan bakılan tan δ değerleri işlenebilirlik ile orantılı olduğundan, her iki sıvı kauçukta da 2,5 phr ilavede, referans hamura kıyasla ciddi miktarda tan δ değerinin daha yüksek olmasından kaynaklı işlenebilirliği kolaylaştırmıştır. 10 phr sıvı kauçuk ilavesinin, hamur içindeki polimer fraksiyonunun belirgin bir şekilde artmasına bağlı olarak, zincir dolanmalarını arttırdığı ve olumsuz etkilediği görülmektedir. 120°C ve üzerindeki sıcaklıkların, ekstrüder prosesinde güvensiz bir sıcaklık aralığı olduğu düşünüldüğünden 100-110°C sıcaklık aralığındaki hamur davranışları değerlendirilmiş ve 2,5 phr sıvı kauçuk içeren hamurun seçilen koşullar için en iyi akış özelliğine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3.2. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da hamur formundaki numunelerin Payne test sonuçları verilmiştir. Test, sabit 100 °C ve 1 Hz frekansta, %1 ile %280 gerinim(deformasyon) aralığında gerçekleştirilmiştir. Belirlenen deformasyon aralığında karışımların depo modülleri(G') ölçülmüştür. Payne testi, dolgunun polimer zincirleri arasındaki yerleşiminin verimliliğini tayin etmekte kullanılan bir yöntemdir. Yani temelde polimer-dolgu etkileşiminin ifadesidir. Hamurun düşük ve yüksek deformasyonlarda sahip olduğu elastik modül değerleri arasındaki fark ne kadar az ise Payne etkisi o kadar düşüktür ve karışımın dispersiyon özellikleri o denli iyidir [58].



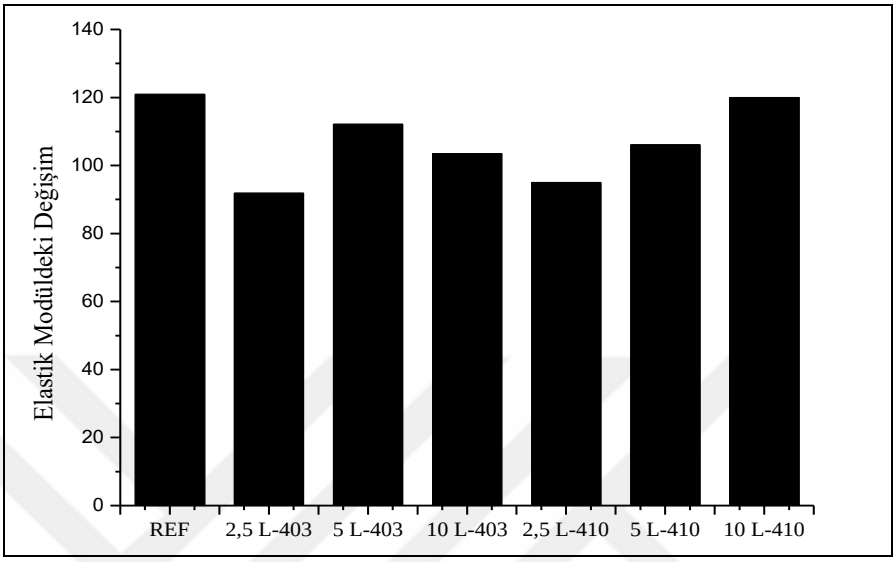
Şekil 4.8. L-403 kodlu hamurların Payne etkisi



Şekil 4.9. L-410 kodlu hamurların Payne etkisi

Şekil 4.10'da elastik modülün kayıp miktarları (ΔG') gösterilmiştir. Sıvı kauçuk ilavesi ile referans hamura oranla Payne etkisinin düştüğü gözlemlenmektedir. Ancak en düşük Payne etkisi değeri 2,5 phr'lık oranlarda hazırlanan her iki sıvı kauçuklu karışımlarda da elde edilmiştir. 2,5 L-403 ve 2,5 L-410 karışımlarının dolgu maddesinin polimer zincirleri arasındaki dağılımını kolaylaştırdığı ve etkileşimi

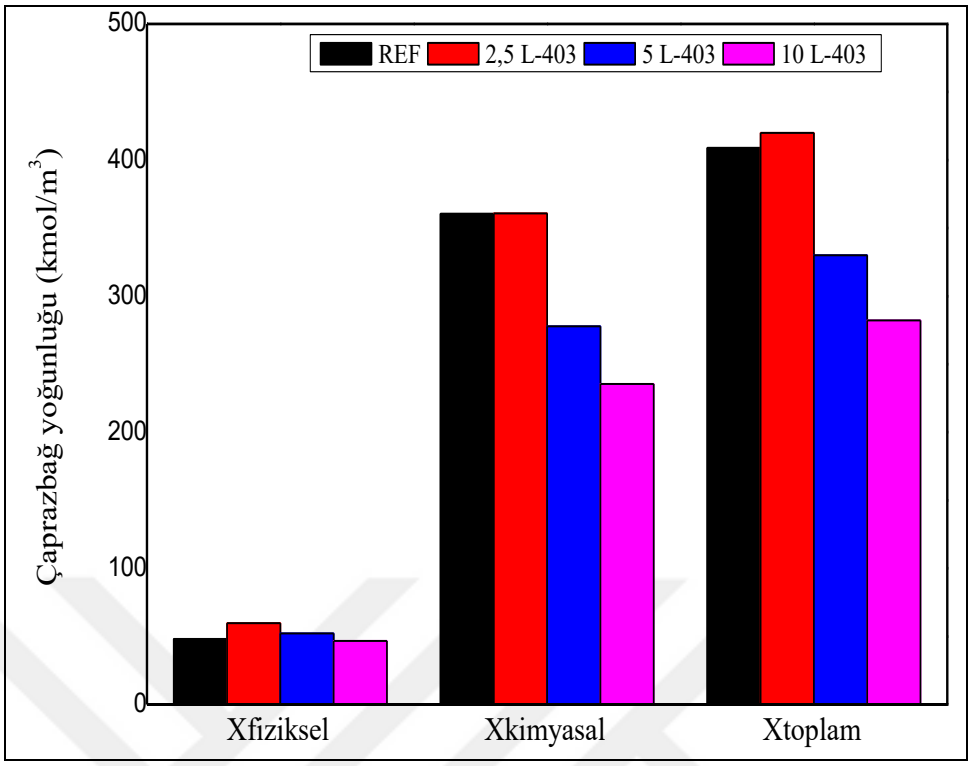
arttırdığı sonucuna varılmıştır. Artan sıvı kauçuk miktarlarında dolgu maddelerinin topaklanma eğiliminde bulunduğu düşünülmektedir [41,43]. Bu sebeple 5 ve 10 phr'lık sıvı kauçuk miktarlarında Payne etkisinde bir miktar artış gözlemlenmiştir.



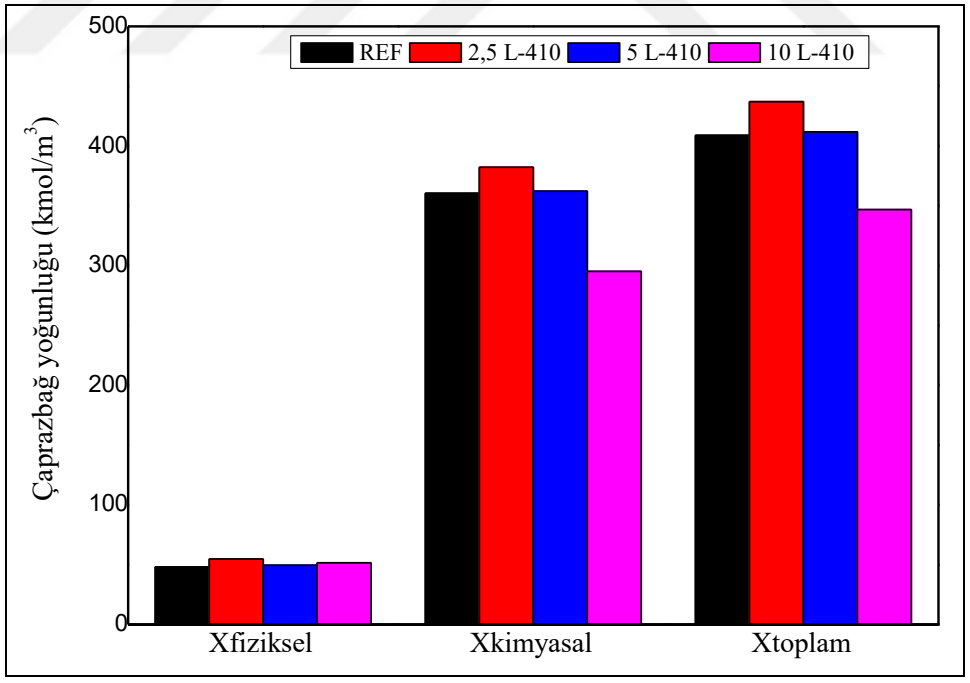
Şekil 4.10. Hamurların elastik modüllerindeki değişim

4.3.3. Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre gerçekleştirilen çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri

RPA'nın ilginç uygulama alanlarından biri de bileşime ait hamur ve vulkanizat için gerçekleştirilen dinamik testlerden yola çıkılarak, Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre fiziksel ve kimyasal çaprazbağ yoğunluklarının ayrı ayrı ölçülebilmesidir. Kauçuk hamurlarında, dolgular ve polimer zincirleri arasındaki reaktif etkileşimler ve uzun polimer zincirlerinin birbirlerine takılmaları dolayısıyla mevcut olan ağ yapı fiziksel çaprazbağ olarak tanımlanır. Vulkanizasyon sırasında, çaprazbağlama ajanları aracılığıyla polimer zincirleri arasında oluşan kovalent karakteri ağ yapısı ise kimyasal çaprazbağları temsil etmektedir. Bu yaklaşımda, hamur formundayken sadece fiziksel çaprazbağ yoğunluğunu, vulkanizasyon tamamlandıktan sonra ise toplam çaprazbağ yoğunluğunu ölçmek mümkündür [57]. Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'da sırası ile L-403 ve L-410 kodlu hamurların Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre 3. bölümde bahsedilen Denklem 3.3 ve Denklem 3.4'e göre hesaplanan fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları görülmektedir.



Şekil 4.11. L-403'lü hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

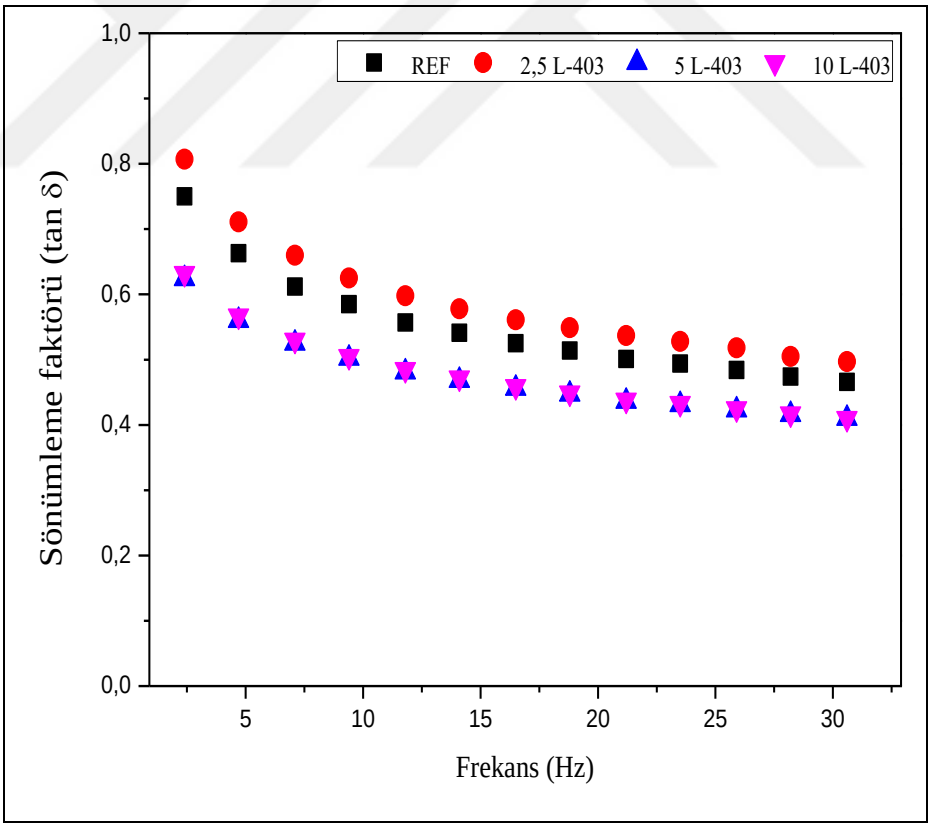


Şekil 4.12. L-410'lu hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

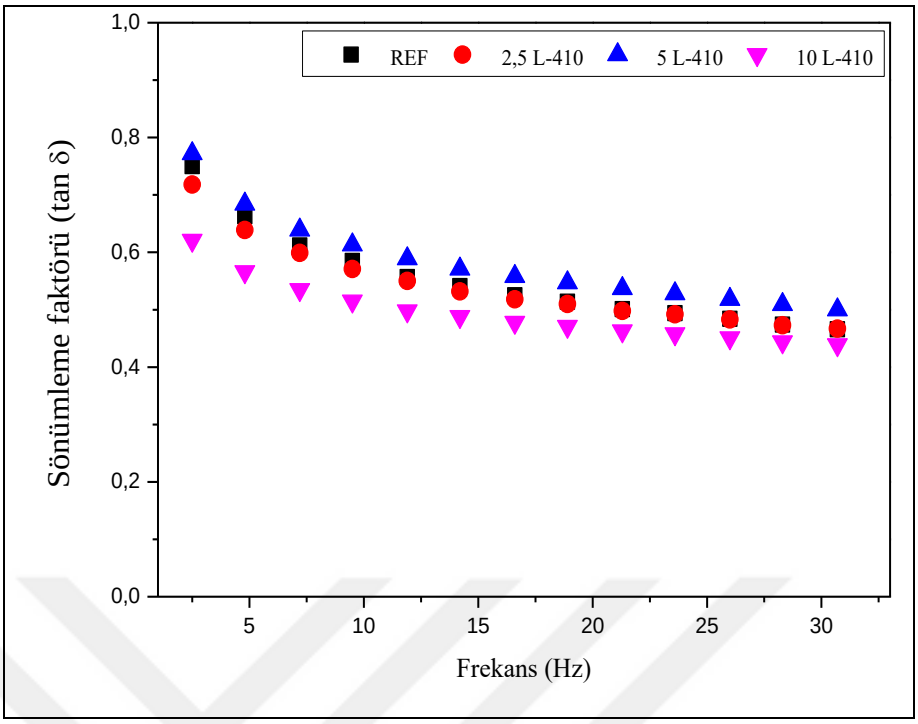
Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'da görüldüğü gibi, sıvı kauçuk ilavesi ile birlikte fiziksel çaprazbağlarda artış meydana gelmiştir. Bu artış, sıvı kauçukların dolgu ile etkileşimin

daha kolay gerçekleşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir [41]. Kimyasal çaprazbağ göz önüne alındığında, en yüksek çaprazbağ yoğunluğu 2,5 L-403 ve 2,5 L-410 vulkanizatlarında elde edilmiştir. Buna paralel olarak toplam çaprazbağ yoğunluğu da 2,5 L-403 ve 2,5 L-410 vulkanizatlarında daha yüksektir. 5 ve 10 phr sıvı kauçuk ilavesinde çaprazbağ yoğunluğunun düştüğü görülmektedir. Bu bulgu, aynı hamurlar için elde edilen pişme genliği sonuçları ile örtüşmekte olup yüksek miktarlardaki sıvı kauçuk ilavesinin vulkanizasyon performansını olumsuz etkilediğini doğrulamaktadır. L-403 hamurlarında 421 kmol/m^3'e kadar yüksek çaprazbağ yoğunluğu elde edilebilirken bu değer L-410 hamurlar için en çok 437 kmol/m^3'tür ve yüksek oranlarda (5 ve 10 phr) L-410 hamurunun çaprazbağ yoğunluğunun L-403'e göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu bulgu reometre ile ölçülen pişme genliği verileriyle de örtüşmektedir.

4.3.4. Hamur ve vulkanizat frekans taraması



Şekil 4.13. L-403 kodlu hamurların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları



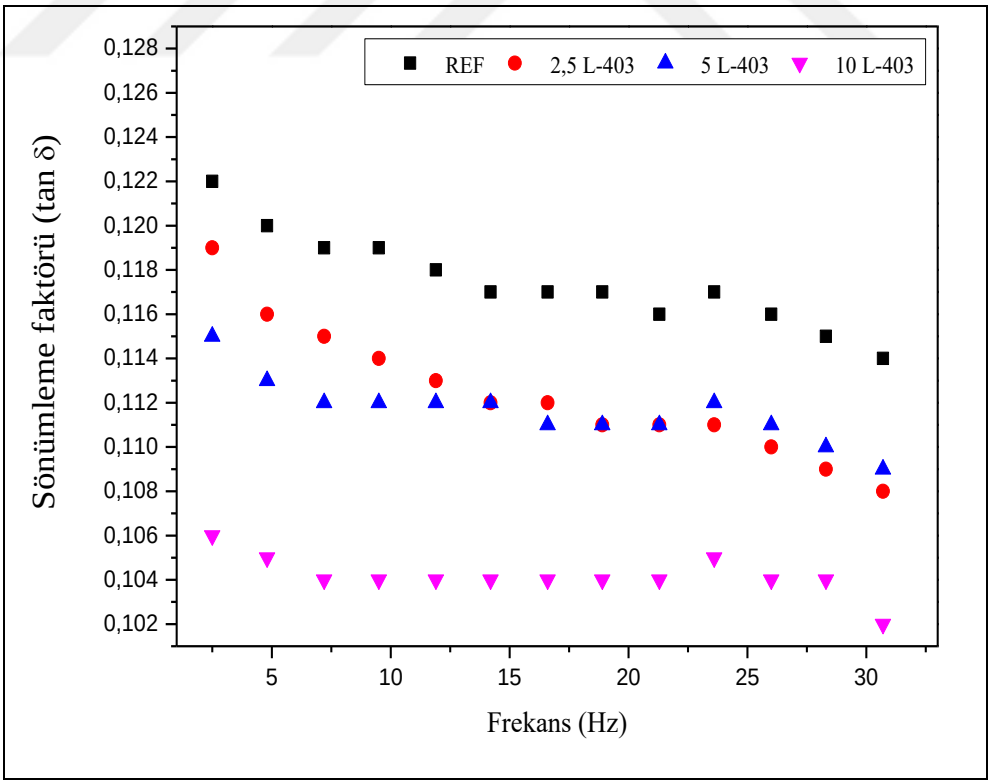
Şekil 4.14. L-410 kodlu hamurların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları

Tez çalışmasında hazırlanan tüm deneme hamurları ve referans hamuru için frekans taraması, 100 ^{o}C ve %7 deformasyonda (strain), 0,1 – 33 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Malzemelerin hamur formunun Tan δ değerleri Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilmiştir. Hamura uygulanan frekans taramasının ardından, 150 ^{o}C'de hamurlar kendi pişim karakteristiğine uygun olarak belirlenen sürelerde pişirilmiştir. Ardından, vulkanizat tekrar 100 ^{o}C sıcaklığa koşullandırılıp, vulkanizata 1-33 Hz frekans aralığında ölçüm gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümden elde edilen Tan δ değerleri Şekil 4.15 ve 4.16'da gösterilmiştir.

Kauçuk malzemelerin G"-kayıp modülü, malzemenin viskoz özellikleri ile bağlantılıdır. Numunelerin hamur formundan farklı frekanslarda kayıt edilen tan δ değerleri hamurun işlenebilirliği hakkında bilgi vermektedir [53]. Malzemelerin viskozite değerleri işlenebilirlik özellikleri ile ilgili olsa da, benzer viskozite değerlerine sahip farklı menşeili, farklı lotlu kauçukların işlenebilirlik özellikleri arasında farklar olmaktadır. Bunun en temel sebebi kauçukların viskoelastik özellik göstermesinden kaynaklıdır. Bu nedenle farklı kayma gerilmelerinde hamurların işlenme özelliklerine bakılması en değerli sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır [60]. Şekil 4.13 ve 4.14'te L-403 ve L-410 hamurlarının frekans taraması sonuçları

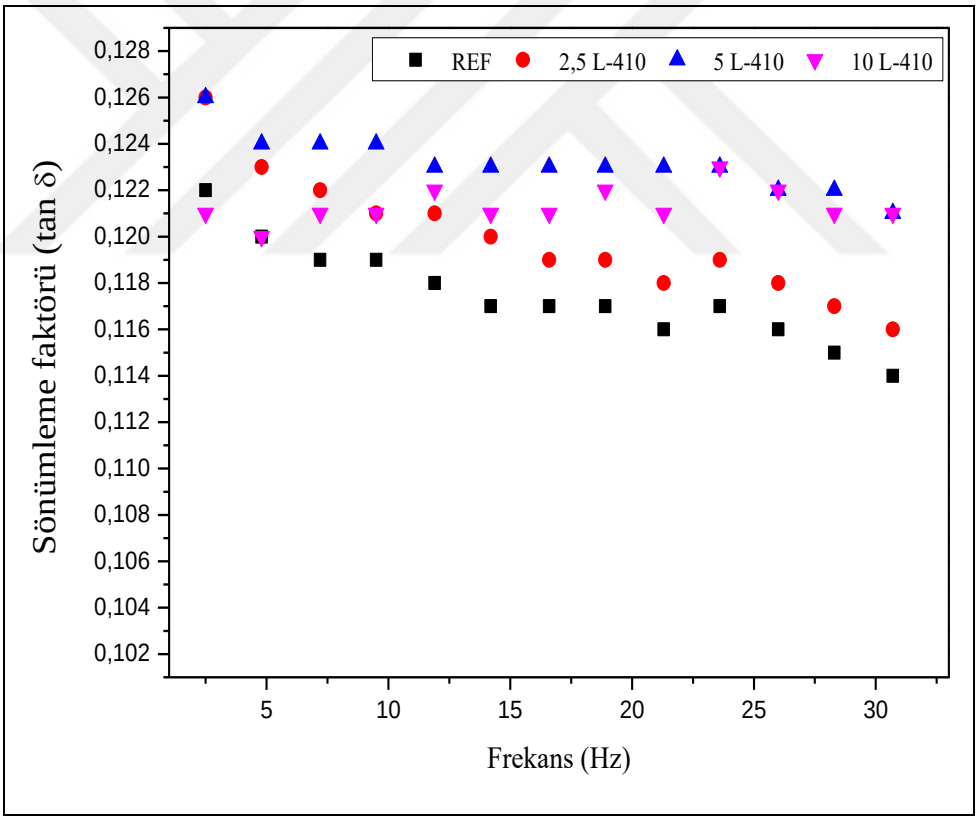
verilmiştir. Sonuçlarda görüldüğü gibi her iki sıvı kauçuk ilavesinde de 2,5 phrlık karışımların işlenebilirlik değerlerinde iyileşme sağladığı gözlemlenmiştir. Artan sıvı kauçuk miktarlarında işlenebilme özelliklerinde referans hamura göre düşüş gözlemlenmiştir. Sıcaklık taraması ve frekans taraması testleri arasında reolojik olarak bir ilişki vardır. Artan frekans değerleri teorik olarak düşen sıcaklık verileri ile orantılıdır [62]. Bu sonuç benzer şekilde Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'deki sıcaklık taraması verileri ile de örtüşmektedir. Şekil 4.8 ve Şekil 4.9 Payne etkisi test sonuçları ışığında, sıvı kauçuk varlığında arzu edilen daha yüksek miktarda dolgu maddesi ilavesi ile çalışmaya olanak sağlayabileceği ve işlenebilirlik özelliklerinde herhangi bir kayıp yaşamadan malzemelerin çok daha iyi disperse ederek işlenebileceği gözlemlenmiştir.

Vulkanize olmuş kauçukların frekans tarama sonuçları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir. Vulkanizatların tan δ değerinin düşük olması malzemenin elastik özelliğinin daha iyi olduğunu vurgulamaktadır. Şekil 4.15'te L-403 sıvı kauçuk ilaveli karışımların tamamı vulkanize olduktan sonra tan δ değerlerinde referans hamura göre daha düşük değerler sergilemiştir.



Şekil 4.15. L-403 kodlu vulkanizatların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları

Artan frekans değerlerinde elastik özelliklerinin sabit veya daha düşük seviye de olması istenilen bir özelliktir. Lee-Pawloski-Coran çarpazbağ yoğunluk hesabı ile elde edilen veriler ışığında 2,5 L-403 ve 2,5 L-410 içerikli karışımların daha iyi elastik özellik göstermesi beklenmiştir. 2,5 L-403 ile daha iyi, 2,5 L-410 ise referansa yakın elastik özellikleri sağlamıştır. Daha düşük çaprazbağ yoğunluğu elde edilmiş 5 ve 10 phrlık L-410 ilaveli karışımların daha düşük dinamik özellikler sergilemesinin sonucu, benzer şekilde daha yüksek tan δ değerleri ile karşılık bulmuştur. Ancak 5 ve 10 phrlık L-403 ilaveli karışımların düşük çaprazbağ yoğunluğuna rağmen referansa göre daha iyi elastik özellik sergilemesi ilginç bir bulgudur. Bu bulgu, sıvı kauçukların, bu çalışmada değinilen 2,5-10 phr oranlarında kullanımı durumunda, yüksek frekans koşullarında vulkanizat davranışını değiştirdiklerini, vulkanizatın toplam elastik potansiyelini arttırarak kauçuksu davranışını desteklediklerini işaret etmektedir.

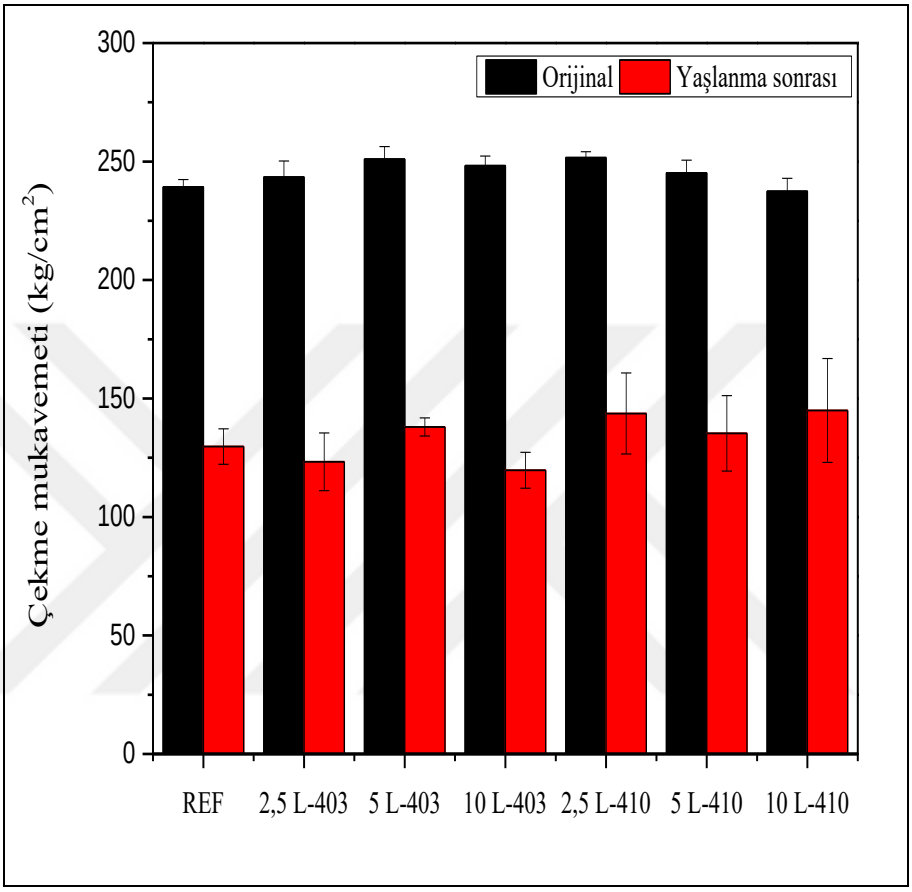


Şekil 4.16. L-410 kodlu vulkanizatların frekans tarama ile elde edilen tan δ sonuçları

4.4. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri

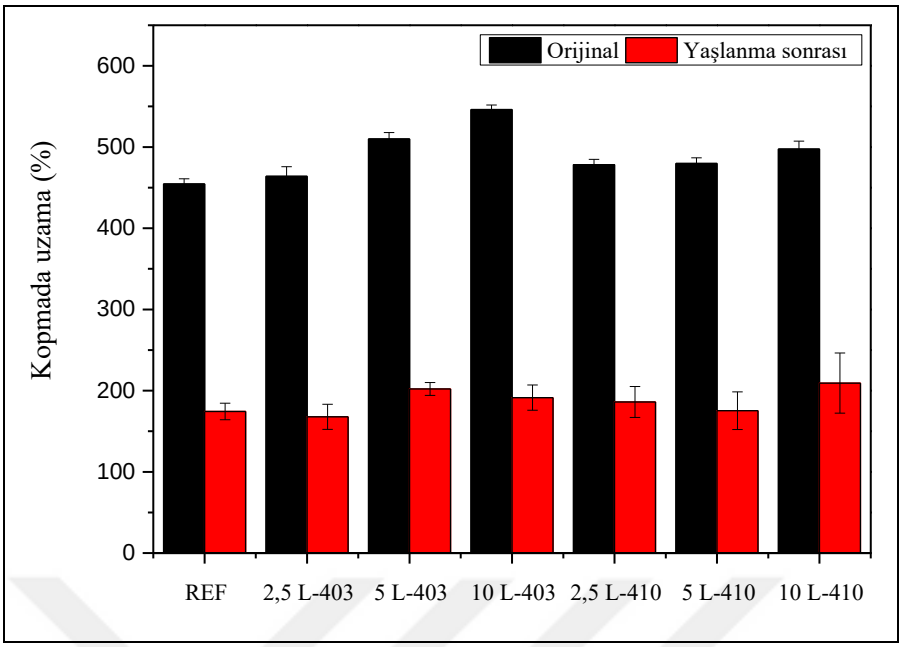
150 °C ve Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'ten alınan optimum(t_{100}) pişme süreleri ile pişirilen kauçuk vulkanizatların mekanik özelliklerini belirlemek için yaşlanma öncesi ve

sonrası çekme ve sertlik ölçümü gerçekleştirilmiştir. Oksidatif ısıl yaşlandırma 75°C'de 72 saat olmak üzere gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'da tüm vulkanizatların sırası ile çekme mukavemeti, kopmada uzama, %100 modül ve sertlik testi sonuçları verilmiştir.

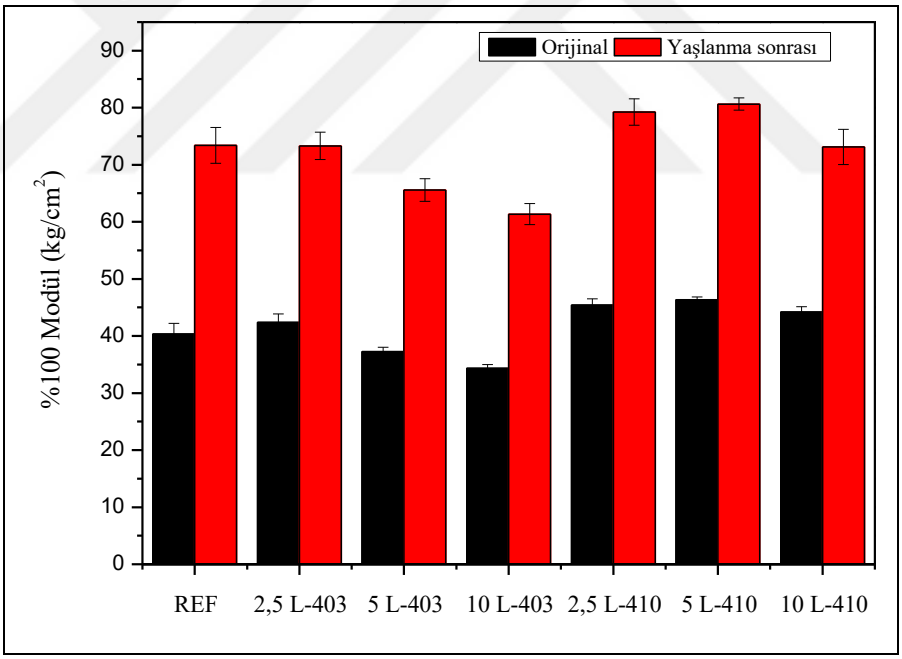


Şekil 4.17. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası çekme mukavemeti değerleri

Şekil 4.17'deki çekme mukavemeti değerleri incelendiğinde, sıvı kauçuk ilavesi referans vulkanizata göre çekme mukavemetini iyileştirdiği görülmektedir. En yüksek çekme mukavemeti değerlerinin 2,5 phr sıvı kauçuk yüklemelerinde elde edilmiştir. Bu sonuç, diğer bölümlerde ifade edilen çaprazbağ yoğunluğu ile paralel olduğu görülmektedir. Yaşlandırma ile kauçuk zincir kesilmesinden kaynaklı çaprazbağ yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir ve buna bağlı olarak da çekme mukavemetinde beklenilen seviyede azalma olduğu görülmektedir. Üzerinde sayıca daha fazla fonksiyonel grup barındıran L-410 içerikli karışımlar yaşlanma sonrası değerlerindeki düşüş referans hamura göre %15 daha az olmuştur [40-41].



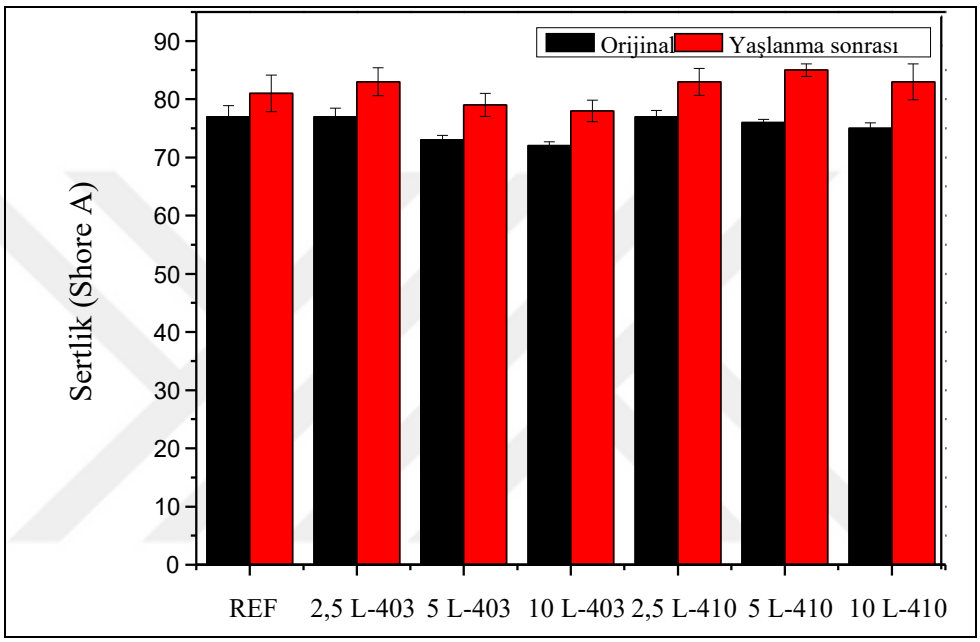
Şekil 4.18.Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopmada uzama değerleri



Şekil 4.19. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası %100 modül değerleri

Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 kopmada uzamanın artması ve spesifik gerilme modülünün düşmesi malzemenin elastik özelliklerinde kayıp olduğunun göstergesidir [59]. Kopmada uzama ve modül değerleri birbiri ile ters orantılı büyüklükler olduğundan dolayı, modül değerindeki artış olan vulkanizatların kopmada uzama değerlerinde de düşüş olduğu görülmektedir. L-410 kodlu vulkanizatların, L-403 kodlu vulkanizatlara

kıyasla modül değerleri hem yaşlandırma öncesi hem de yaşlandırma sonrasında artış vardır. L-410 sıvı kauçuğun yapısındaki karboksil gruplarının fazlalılığı kükürt ile kolay aktifleşerek vulkanizasyon reaksiyonuna daha kolay katılmasına olanak sağlamaktadır. L-403 sıvı kauçuğunda ise bu avantajın söz konusu olmaması nedeniyle vulkanizasyona istenilen düzeyde katılamadığı ve mekanik özellikleri olumsuz etkilediği düşünülmektedir [53].



Şekil 4.20. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri

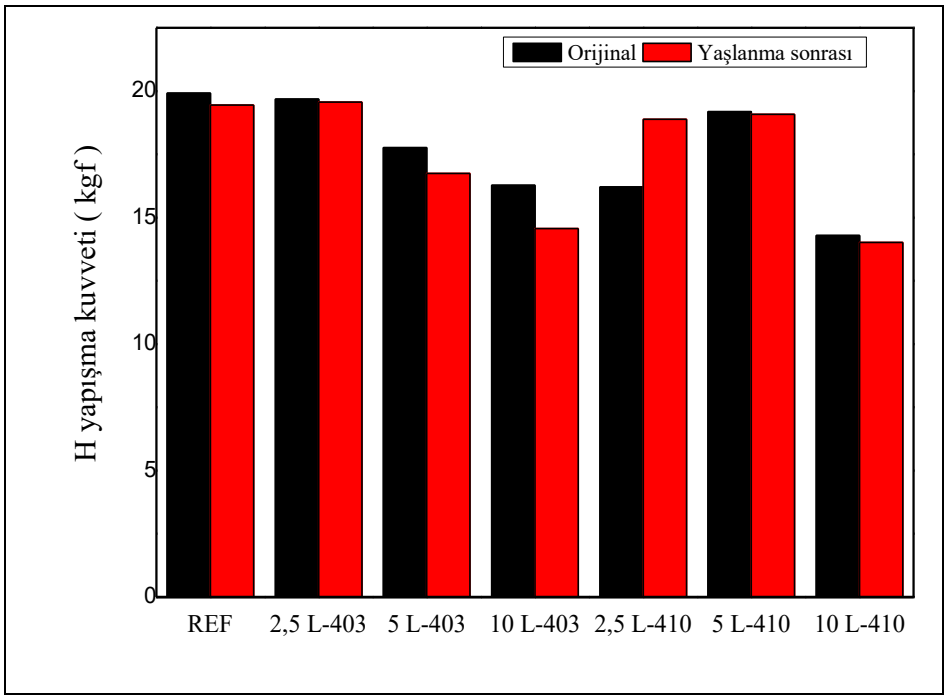
Şekil 4.20 da gösterilen vulkanizatların sertlik değerleri arasında anlamlı farklılık gözlemlenmemiştir. Ancak L-410 sıvı kauçuklu karışımların modül değerlerine benzer olarak, sertlik değerlerinin de diğer karışımlara göre bir miktar daha yüksek olduğu söylenebilir. Vulkanizatların 75 ^{o}C ve 72 saat boyunca ısıl yaşlandırmaya maruz kaldıktan sonra referans hamur ile benzer şekilde sertlik artışı sergilediği görülmektedir. Özetlenecek olursa, mekanik özellikler açısından L-410 içerikli karışımların daha iyi sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.

4.5. Vulkanizatların H-yapışma kuvveti

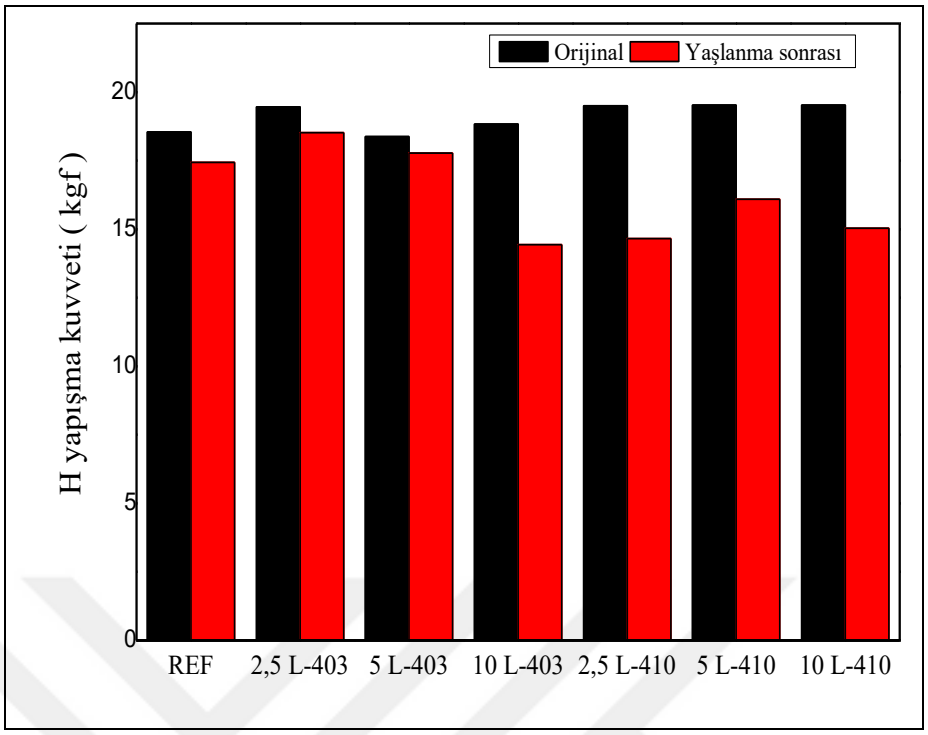
Şekil 4.21, Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de referans hamur ve sıvı kauçuk tipi ve yükleme oranına göre hazırlanan hamurların 150^{o}C sıcaklıktaki 30, 40 ve 150 dakika pişme sonrasındaki polyester elyaf arasındaki H-yapışma kuvvetinde meydana gelen

değişimler gösterilmektedir. Kısa süre pişmelerinde (30 dakika) referans hamura kıyasla sıvı kauçuk ilavesi ile H-yapışma kuvvetinin azaldığı görülmektedir. Bunun nedeninin, Bölüm 4.1'deki 150^{o}C'deki pişme karakteristikleri incelendiğinde, sıvı kauçukların %100 çaprazbağlanma düzeyine ulaşması için 30 dakikalık pişme süresinin yeterli olmadığı düşünülmektedir. 30 dakika pişirilmiş hamurların, 75^{o}C'de 72 saat boyunca yaşlandırma sonrasındaki H-yapışma testi sonuçlarına göre de, yaşlandırma öncesindeki gibi referans vulkanizata kıyasla sıvı kauçuk ilavesi ile yapışma kuvvetinde düşüş olduğu görülmektedir. Yaşlandırma işlemi ile, vulkanizatlarda ve kord-kauçuk arayüzeyinde sıcaklık etkisi ile zincir kesilmeleri meydana geldiğinden yapışma kuvveti yaşlanmamış vulkanizatlara göre daha düşük seviyelerde ölçülmektedir.

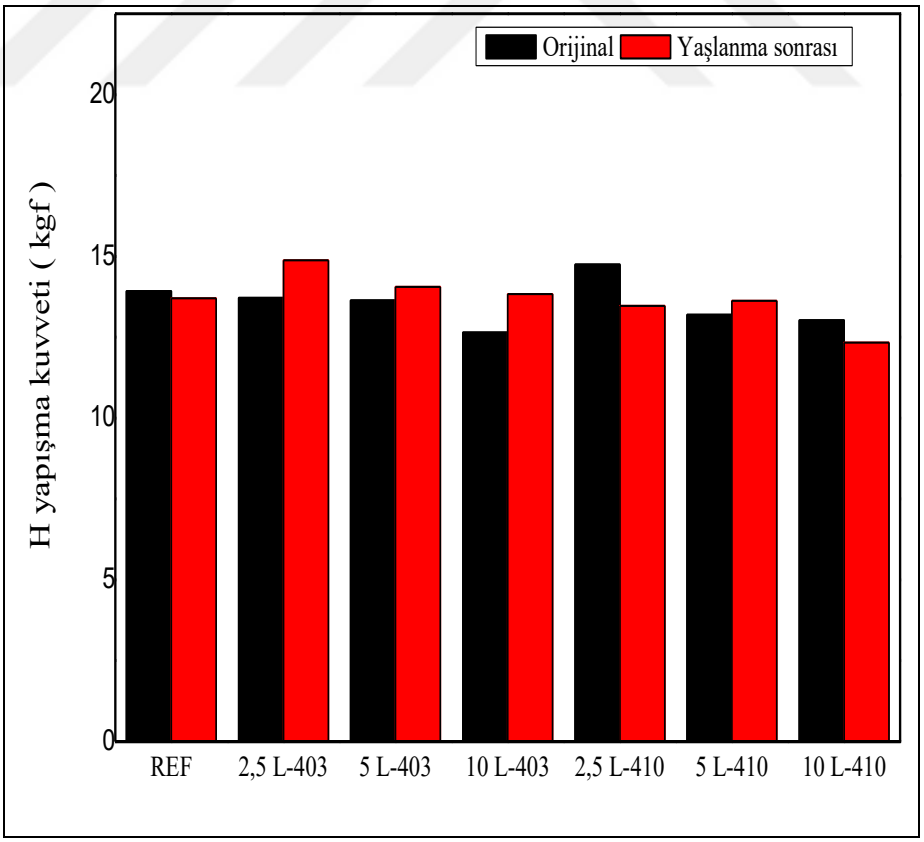
Şekil 4.22'de 40 dakikalık pişme sürelerindeki H-yapışma kuvveti referansa kıyasla, sıvı kauçuk ilavesi ile artış göstermektedir. L-410 kodlu sıvı kauçuğun kullanıldığı hamurlarda H yapışma kuvveti L-403 kodlu sıvı kauçuğun kullanıldığı hamurlara göre daha yüksek ölçülmüştür. Bu durum, L-410 kodlu sıvı kauçuğun yapısındaki karboksilli grup sayısının L-403 kodlu sıvı kauçuğa göre daha fazla olmasına bağlanmıştır.



Şekil 4.21.30 dakika pişme sonrasında yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası örneklerin H-yapışma kuvveti



Şekil 4.22.40 dakika pişme sonrasında yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası örneklerin H-yapışma kuvveti



Şekil 4.23. 150 dakika pişme sonrasında yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası örneklerin H-yapışma kuvveti

Şekil 4.23'de 150 dakika pişirilmiş tüm hamurlarda yapışma dayanımının belirgin şekilde düştüğü görülmektedir. Yüksek pişme sürelerinde referans hamurun reversiyon etkisinin sıvı kauçuk ilavesi ile azaltılabiliyor olması, kalın profilli lastiklerde olduğu gibi uzun süreli pişirme işlemlerinde sıvı kauçukların tercih edilmesinin oldukça faydalı olduğunu işaret etmektedir. Reversiyon, hem kauçuk matrisinde, hem de kord-kauçuk arayüzeyinde kimyasal etkileşimi azalttığı için yapışma dayanımını azaltmaktadır [35]. Bu nedenle, sıvı kauçuk kullanımı ile ısıl kararlılığı ve reversiyon dayanımı geliştirilmiş olan hamurların referans hamurdan daha yüksek yapışma dayanımı sergilediği görülmüştür. Buna ek olarak, sıvı kauçuklarla hazırlanan hamurlarda, küçük sapmalar dışında, referans hamurdan farklı olarak yaşlandırma ile yapışmanın iyileştiği görülmektedir. Bunun nedeni, yaşlandırma sırasında, sıvı kauçukların hala çaprazbağ reaksiyonlarını sürdürmeleri(post-cure) olduğu düşünülmektedir. Endüstriyel lastik hamurlarının, boyutsal (cidar ve diş kalınlıkları) özelliklerinden kaynaklı uzun pişme süreleri tercih edilmektedir. Sıvı kauçuklar, hamurların yüksek pişme sürelerinde daha iyi yapışma performansı sağlaması nedeniyle endüstriyel lastik üretimi için başarılı birer katkı olarak önerilmektedir.

4.6. Vulkanizatların Hasar Analizi

Şekil 4.24'te 150 dakika pişirilmiş ve yaşlandırılmamış numunelerin H test yapışma testi sonrası gerçekleştirilen optik mikroskop incelemelerinden elde edilen yüzey görüntüleri gösterilmiştir. Şekil 4.24'ten genel olarak koyu kahverengi ile görülen bölgelerin kord ile hamurun iyi olarak yapıştığı bölgeler olduğu bunun yanında daha açık renk (açık kahverengi) ile görülen bölgelerde ise hamurun kord yüzeylerini iyi bir şekilde ıslatıp saramadığı yani istenilen arayüzey yapışmasının olmadığı görülmektedir. Şekil 4.24-a'da referans numunenin H-test sonrası kord/hamur yüzeyi gösterilmiştir. Referans numunenin boğum bölgelerinde hamurun korda daha iyi tutunduğu fakat diğer bölgelerde kordu oluşturan lifli yapının içine tam olarak sızamadığı görülmektedir. Boğum bölgeleri daha koyu kahverengi renkte iken diğer bölgelerde lokal olarak tutunma nedenli açık kahverengi bölgelerin daha fazla olduğu tespit edilmiştir.



-a- Referans Numune



-b-2,5 L-403



-c- 5 L-403



-d- 10 L-403



-e- 2,5 L-410



-f- 5 L-410



-g- 10 L-410

Şekil 4.24. 150 dakika pişirilmiş ve yaşlandırılmamış numunelerin H test yapışma testi sonrası optik mikroskop ile yüzey analizleri

Farklı phr oranlarında sıvı kauçuk takviyesinde ise genel olarak artan sıvı kauçuk phr oranının (10 phr Şekil 4.24-d ve g) kord/hamur arayüzey yapışmasına kayda değer bir iyileştirme yapmadığı özellikle 2,5 phr sıvı kauçuk takviyesinde hamurun kord yüzeyine iyi bir şekilde tutunma sağlayarak koyu kahverengi bölgelerin görsel olarak artmasına sebebiyet verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.24-b ve e). Elde edilen yüzey görüntüler ile H-test sonuçları irdelendiğinde optik mikroskop görüntülerinin sonuçları genel olarak doğruladığı görülmektedir. Özellikle yaşlandırılmamış numunelerin H-test sonuçlarına göre referans numuneye göre 410 kodlu 2,5 phr sıvı kauçuk takviyesinde dayanım değerlerinin arttığı diğer phr oranlarında ise dayanım değerlerinin standart sapma içerisinde kaldığı görülmektedir. Şekil 4.24-e'de 410 kodlu 2,5 phr sıvı kauçuk takviyeli numunenin optik mikroskop ile alınan yüzey görüntüsü gösterilmiştir. Yapılan detaylı incelemede hem referans hem de diğer sıvı kauçuk takviyeli numunelere göre hamurun korda daha iyi tutunduğu tespit edilmiştir. 150 dakika pişirilmiş ve yaşlandırılmış numunelerin H test yapışma testi sonrası optik mikroskop ile yüzey analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25'den genel olarak yaşlandırma sonrası referans numunedeki kord/hamur yapışma oranının diğer bir deyiş ile hamurun kordu iyi bir şekilde ıslatma oranının kayda değer bir şekilde azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 4.25-a). Bununda özellikle referans numune için H-test yapışma testlerinden elde edilen dayanım değerlerinin kayda değer bir şekilde azalmasına sebep olduğu görülmektedir. Sıvı kauçuk takviyeli numunelerin yüzey analizlerine bakıldığında ise (Şekil Y-b-g) sıvı kauçuk türünün (L-403 ya da L-410) kayda değer bir şekilde hamur/kord arayüzey yapışmasını etkilediği belirlenmiştir. Özellikle L-403 kodlu sıvı kauçuk takviyeli numunelerin H-test sonrası yüzey analizlerinden hamurun kordu istenilen bir şekilde sararak dayanım değerlerini iyileştirdiği tespit edilmiştir. L-403 kodlu sıvı kauçuktan 2,5 phr oranında yapılan takviyede hamurun kordu iyi bir şekilde ıslattığı hatta kord liflerinin neredeyse görülmediği tespit edilmiştir. Bu tür bir ara yüzeyin dayanım değerlerini de kayda değer bir şekilde arttıracağı öngörülmektedir ki zaten H-test dayanım test sonuçları incelendiğinde L-403 kodlu 2,5 phr sıvı kauçuk takviyeli numunenin dayanım değerlerinin kayda değer bir şekilde arttığı görülmektedir. Elde edilen görsellerde test sonuçlarını desteklemektedir. Ek olarak artan sıvı kauçuk phr oranının yine hamurun kordu istenilen seviyede ıslatıp sarmasını zorlaştırdığı tespit edilmiştir.



-a- Referans numune



-b- 2,5 L-403



-c- 5 L-403



-d- 10 L-403



-e- 5 L-410



-f- 10 L-410



-g- 2,5 L-410

Şekil 4.25. 150 dakika pişirilmiş ve yaşlandırılmış numunelerin H test yapışma testi sonrası optik mikroskop ile yüzey analizleri

L-410 kodlu sıvı kauçuk takviyeli numunelerin optik mikroskop görüntüleri incelendiğinde ise referans numuneye göre tutunmanın iyi olmakla birlikte L-403 kodlu sıvı kauçuk takviyeli numunelere göre kayda değer bir tutunma sağlanamadığı belirlenmiştir. Yine H-test sonuçları incelendiğinde yaşlandırma yapılmamış L-410 kodlu sıvı kauçuk takviyeli numunelere göre dayanım değerlerinde bir miktar düşüş olduğu ama referans numunenin dayanım değerlerine göre stabil kaldığı gözlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE BULGULAR

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, izopren esaslı farklı karboksilli fonksiyonel grup sayısına sahip LIR403 ve LIR410 sıvı kauçuk türleri ile, lastik endüstrisinde kullanılan kord bezi kaplama hamurunun polyester korduna yapışma özellikleri, hamurun mekanik, fiziksel ve morfolojik özellikleri incelenmiştir ve değerlendirilmiştir. Her iki sıvı kauçuk türüde, referans hamur ile karşılaştırılmıştır.

Her iki sıvı kauçuk türünde de artan sıvı kauçuk oranlarında beklenilen şekilde viskozitenin düştüğü gözlemlenmiştir. Bu, kauçuk malzemenin sıvı kauçuk varlığında daha kolay işlenebilirlik özelliklerine sahip olacağı anlamını taşımaktadır. Yine viskozite ile benzer olarak sıvı kauçuk ilaveli malzemelerin ML değerlerinde de bariz bir şekilde düşüş gözlemlenmiştir. Ancak daha düşük viskoziteye sahip 5 ve 10 phrlık karışımların işlenebilme değerlerinin referans ve 2,5 phrlık karışımlara göre daha düşük olmasının sebebi yüksek miktardaki sıvı kauçuk yüklemeleri ile malzemede zincir dolanmalarının ve dolgu maddelerinin topaklanma eğilimlerini arttırmasına bağlanmaktadır. Nitekim her iki sıvı kauçuk türünde de 2,5 phrlık karışımların Payne etkileri referans hamura göre ve 5-10 phrlık sıvı kauçuk ilaveli karışımlara göre daha iyi özellik sergilediği görülmüştür. 5-10 phrlık karışımların Payne etkileri ise referansa yakın veya bir miktar daha yüksek değerde ölçülmüştür. Birbirleriyle örtüşen bu sonuçlar neticesinde optimum miktar ile sıvı kauçuk varlığında kauçuk karışımların ham işlenebilirlik özelliklerinin iyileştiği ve reçete içerisindeki dolgu maddelerinin (karbon siyahı-silika) daha iyi disperse olabildiği sonucuna varılmıştır. Bu etkinin, malzemenin hem mekanik özelliklerine hem de silikanın yapışma üzerindeki etkisi sebebiyle, daha iyi sonuçların elde edilebileceği gözlemlenmiştir. Sıvı kauçuklar, iyi disperse olabilme kabiliyeti kazandırması sebebiyle reçete içerisindeki kimyasallarında kauçuk matrisi içerisinde daha iyi dağılmasını ve malzemenin her noktasında benzer özelliklerin sağlanmasına katkıda bulunacağı değerlendirilmesi yapılmıştır. Bu beklentiler ışığında özellikle sıvı kauçuk ilaveli karışımların yapışma testi sonrası alınan kord görüntülerinde, kord bezi üzerinde daha sabit dağılım gösterdiği bu sonuçları kanıtlar niteliktedir. Genellikle kordun büküm yaptığı

bölgeler de yoğunlaşan ve korda tutunan kauçuk diğer bölgelerde daha az tutunduğu, kord yüzeyinin beyaz olduğu gözlemlenmiştir. Yine saha da alınan lastik arızalarında ise kord yüzeyinin benzer şekilde beyazlaştığı hamurun tutunmadığı gözlemlenmişti. Ancak görüntüsü alınan kordlar sıvı kauçuk ilaveli karışımların özellikle yaşlanma sonrasında bariz şekilde kordu bütünüyle sardığı ve kord yüzeyindeki RFL (resorsinol formaldehit lateks) ile tutunduğu, ayrılma bölgelerinde ise yüzeydeki RFL'in kord yüzeyini terk ettiği gözlemlenmiştir.

Karışımların reolojik özellikleri incelendiğinde, sıvı kauçuk ilavesi ile çaprazbağlanma miktarında düşüş yaşandığı gözlemlenmiştir. Karışımların pişme genliği değerleri, artan sıvı kauçuk oranı ile sistematik olarak düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımı kullanılarak ölçülen kauçuk malzemelerin çaprazbağ yoğunluğu hesabı ile benzer sonuçların elde edildiği yapılan testler ile ortaya koyulmuştur. Reolojik sonuçlar ışığında, 2,5 phrlık karışımların referans hamura en yakın sonuçların elde edildiği ve yukarıda bahsedilen disperse özelliklerin iyileşmesi ile kauçuk zincirlerinin ham halde bulunurken ikincil etkileşimlerinin iyileşmesi etkisi ile fiziksel çaprazbağ yoğunluğunun diğer bütün karışımlara göre daha iyi sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır. Nitekim Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımıyla elde edilen, L-403 hamurları için en çok 421 kmol/m^3 yüksek çaprazbağ yoğunluğu elde edilebilirken; bu değer L-410 hamurları için en çok 437 kmol/m^3'tür. Bu değer referans hamurda 405 kmol/m^3 seviyesinde kalmıştır. Ancak sıvı kauçuğun kimyasal çaprazbağlanmaya kesin olarak olumsuz bir etkisi olduğu artan sıvı kauçuk miktarıyla gözlemlenmiştir. Ek olarak, reolojik sonuçlar incelendiğinde sıvı kauçuk ilaveli karışımların hepsinde ilave miktarıyla orantılı olarak pişme hız indeksi (CRI) değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bu değerin düşük olması kaplama hamurlarında kordu ıslatabilme süresi açısından önemli bir gelişme olarak görülmektedir.

Sıvı kauçuk ilavesi ile hamurun çekme mukavemeti özelliklerinde iyileşme sağlanırken, kopmada uzama değerlerinde sıvı kauçuk ilaveli karışımların uzama boyunun arttığı gözlemlenmiştir. Kopmada uzamanın artması ve elastik modülünün düşmesi malzemenin elastik özelliklerinde kayıp olduğunun göstergesidir. H testleri sonucunda, sıvı kauçuğun polyester korda yapışmasını ciddi olarak etkilediği yönünde bir bulguya ulaşılamamıştır. Ancak uzun süreli pişmeler için sıvı kauçukların tercih

edilebilir olduğu düşünülmektedir. Bunun nedeni, yüksek pişme sürelerinde referans hamurun reversiyon etkisinin sıvı kauçuk ilavesi olan hamurlara göre daha yüksek olduğu Bölüm 4.1'de görülmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlar şunu göstermektedir ki, yaşlandırma sonrasında da sıvı kauçuk içeren vulkanizatların yapışma kuvveti referansa göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yaşlandırma ile sıvı kauçuk ilaveli vulkanizatların ekstra çaprazbağ (post-cure) oluşturmasından kaynaklı yapışma performansını olumlu etkilediği düşünülmektedir. Endüstriyel lastik hamurlarının, boyutsal (cidar ve diş kalınlıkları) özelliklerinden kaynaklı uzun pişme süreleri tercih edilmektedir. Sıvı kauçuklu hamurların yüksek pişme sürelerinde daha iyi yapışma performansı sergilemesinden kaynaklı, mekanik, reolojik ve proses edilebilirlik verilerinde ise negatif yönde bir etki görülmemesinden dolayı endüstriyel lastik üretimi için optimum oranlar belirlenerek alternatif bir kauçuk çeşidi olabileceği öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **www.konlas.com.tr/ LastikBilgileri.aspx?WheelPageId=27** ,(Ziyaret Tarihi 23 Mayıs 2019).

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

[3] Öğüt H., 1998, Tarım traktörleri, Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Yayınları No;23, Konya, 126-133.

[4] Erol D., *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*, 2011, **3**(3), 37-50.

[5] Ö. Şerbetçi, Araç Lastikleri ve Trafik Kazalarında Lastiğin Yeri ve Önemi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002, 125861.

[6] Savran Ö., *Elastomer Teknolojisi 1*, 1. Basım, Kauçuk Derneği Yayınları, İstanbul, 2001.

[7] M. Morton, *Rubber Technology: Compounding Recipes and Their Use*, 3th Edition, Ohio, 1973.

[8] Simpson R.B., *Rubber Basic*, Rapra Technology LTD, 1st Edition, Shawbury England,2002.

[9] Treloar L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Ed., 1975,1-10.

[10] Cyr DS. Rubber Natural. In: Kroschwitz JI, ed. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 14., 2d ed., New York: Wiley, 1988:687–716.

[11] Baker CSL, Fulton WS. Rubber, natural. In: Kroschwitz JI, Howe-Grant M, eds. Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. **21**, 4th ed. New York: Wiley, 1997:562–591.

[12] Mahler HR, *Cordes EH.Basic Biological Chemistry*, NewYork, Harper&Row, 1969.

[13] Süpürenel S., Kauçuk Katkı Maddelerinin ve Kükürtlü Vulkanizasyon Sistemlerinin Ürün Özelliklerine Etkilerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.

[14] Dick J. S., *Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance*, 1st ed., Hanser, Munich, 2009.

[15] ASTM D1765-99, Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products, *ASTM International*, 2018.

[16] Mather PJ, Thomas KM, Carbon Black/High Density Polyethylene Conducting Composite Materials: Part I Structural Modification of a Carbon Black by Gasification in Carbon Dioxide and The Effect on The Electrical and Mechanical Properties of The Composite. *J Mater Sci*, 1997, **32**(2), 401–407.

[17] Donnet JB (ed), *Carbon Black: Science and Technology*, 2nd Edition, CRC Press, Boca Raton,1993.

[18] S.S.Choi, Effect of Filler–Filler Interaction on Rheological Behaviour of Natural Rubber Compounds Filled with Both Carbon Black and Silica, *Polymer International*, 2003, **52**, 23-28, DOI: 10.1002/pi.975.

[19] Fries H., Pandit R. R. Mastication of Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1982, **55**(2), 309-327.

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

[21] Visakh P. M., Thomas S., Chandra A. K., Mathew P. A., *Advence in Elastomer*, 1st. Edition, Blends and Interpenetrating Networks, Berlin Heidelberg, 2013.

[22] Bhowmick A.K., Hall M.M., Benary H.A.: *Rubber Products Manufacturing Technology,* Marcel Dekker, CRC Press, New York, 1994.

[23] White J.R., De S.K.: *Rubber Technoloist's Handbook,* Rapra Technology, Shawbury, 2001.

[24] Loan L.D.: Mechanism of Peroxide Vulcanization of Elastomers, *Rubber Chem. Technology*, 1967, **40**(1), 149–176.

[25] Kysela G., Hudec I., Alexy P., *Manufacturing & Processing of Rubber*, 1st ed., Pearson, Slovakia, 2010.

[26] M. P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing,*2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2002.

[27] Petlas Lastik Fabrikası Eğitim Dökümanları Eylül, Kırşehir, 2011.

[28] Lassa Lastik Fabrikası Eğitim Dökümanları Ocak, Kocaeli, 2010.

[29] Ekinci Ş., Bahçe Traktörlerinde Kullanılan Bazı Muharrik Lastiklerin Yapısal ve İşletme Özelliklerinin Çeki Performans Etkisi, Tarım Makineleri Dergisi, 2011, **8**(2), 249-255.

[30] Wennekes W. B., J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chemistry and Technology*, 2007, **80**(4), 545.

[31] Porter N. K., *RFL Dip Technology Ucsf Library & Ckm*, 2015, **24**, 230-239.

[32] Durairaj R.B., Resorcinol-Chemistry, *Technology and Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, Germany, 2005.

[33] Hossein R., Margharian P. H., Fatemeh K., Adhesion Optimization of Rubber Compound on Polyester Cord to Retain Physico-Mechanical Properties, *Iranian Polymer Journal*, 2019, **28**, 909–919, DOI: 10.1007/s13726-019-00753-z.

[34] Darwish N.A., A.A.El-Wakil, AhmedI.Abou-Kandil, Effect Of Bonding Systems Antioxidants on The Adhesion Between EPDM Rubber and Polyester Fabric, *International Journal of Adhesion & Adhesives*,2009, **29**,745–749, DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2009.04.002.

[35] Jamshidi M., Afshar F., Mohammadi N., Pourmahdian S., Study on Cord/Rubber Interface at Elevated Temperatures by H-Pull Test Method, *Applied Surface Science*, 2005, 249, 208–215, DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.11.081.

[36] Tian L., Wang D., Study On Dynamic Mechanical Properties of a Nylon-Like Polyester Tire Cord, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2019, **14**, 1-7, DOI: 10.1177/1558925019868807.

[37] Tian L., Lv P., Zhuo J., Wei Q., Preparation And Characteristics of an Advanced Polyester Tire Cord with Hybrid Effect, *Journal of Engineered Fibers And Fabrics*, 2018, **14**, 1-7, DOI: 10.1177/1558925018825271.

[38] Krump H., Hudec I., Jasso M., Dayss E., A.S. Luyt, Physical-Morphological And Chemical Changes Leading to an Increase In Adhesion Between Plasma Treated Polyester Fibres And Rubber Matrix, *Applied Surface Science*, **252**, 2006, 4264–4278, DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.07.003.

[39] Halim. S.F, Abou-Kandil A. I., A. Awad & N. Darwish In situ Grafting of Maleic Anhydride Onto Natural Rubber to Improve Its Adhesion to Polyester Fabric: Mechanical and Spectroscopic Analyses, *Journal of Adhesion Science and Technology*,2012, **23**:1, DOI: 10.1163/156856108X335603.

[40] Nakazono T, Matsumoto A., Mechanical Properties and Thermal Aging Behavior of Styrene-Butadiene Rubbers Vulcanized Using Liquid Diene Polymers as the Plasticizer, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **118**, 2314–2320, DOI: 10.1002/app.31483.

[41] Vecera M., Lubos Prokupek, Jana Machotova, Jaromır Snuparek, Some Properties of Composites Based on Vulcanized Liquid Polybutadiene Matrix and İnorganic Particulate Fillers, *Journal of Applied Polymer Science*,123, **128** (4), 2277-2282, DOI: 10.1002/app.38126.

[42] Dahlan H.M., Khairul Zaman M.D., A. Ibrahim, Liquid Natural Rubber (LNR) as a Compatibilizer in NR/LLDPE Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, **78** (10), 1776-1782, DOI: 10.1002/1097-4628(20001205)78:10<1776::AID-APP90>3.0.CO;2-G.

[43] Jamil M. S., I. Ahmad and I. Abdullah, Emfafects of Rice Husk Filler on the Mechanical and Thermal Properties of Liquid Natural Rubber Compatibilized High-Density Polyethylene/Natural Rubber Blends, *Journal of Polymer Research*, 2006, **13**, 315-321, DOI: 10.1007/s10965-005-9040-8.

[44] Hanieh K., Ishak A., Ibrahim A., Raju T., Alain D., Sabu T., Aziz H., Functionalized Liquid Natural Rubber and Liquid Epoxidized Natural Rubber: A Promising Green Toughening Agent for Polyester, *J. APPL. POLYM. SCI.*, 2015, DOI: 10.1002/app.41292.

[45] Li Z., Wentan Ren, Hong Chen, Liqing Ye, Yong Zhang, Effect of Liquid Isoprene Rubber on Dynamic Mechanical Properties of Emulsion-Polymerized Styrene/Butadiene Rubber Vulcanizates, *Polymer International*, 2012 **61** (4), 531-538, DOI: 10.1002/pi.3198.

[46] Datta, R.N., *Rubber Curing Systems*, Rapra Technology Limited, United Kingdom, **12** (12), 2002.

[47] www.hbchemical.com/products/sir-20/sir-20-tds/ ,(Ziyaret Tarihi: 25 Agustos 2019).

[48] Shashok Zh. S. and other, The Influence of Recipe Ingredıents of Elastomeric Composition on The Elastıc-Deformation Properties of Tire, *Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology*,2013, 125-128.

[49] Robert D., *Mixing Technology & Machinery*, Technical Rubber Course,2003.

[50] Takashi M., Advanced Intermeshing Mixers for Energy Saving and Reduction of Environmental Impact, 2012, *Mitsubishi Heavy Industries Technical Review*, **49**, 4, 38-43.

[51] www.shimadzu.com/an/test/hard-visco/smv-301/feature3.html, (Ziyaret Tarihi: 04 Agustos 2019).

[52] www.alpha-technologies.com/home , (Ziyaret Tarihi: 04 Agustos 2019).

[53] www.elastomer.kuraray.com/klr/grades/, (Ziyaret Tarihi: 18 Agustos 2019).

[54] Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers, ASTM D412, *ASTM International*, 2017.

[55] Standard Test Method for Adhesion of Tire Cords and Other Reinforcing Cords to Rubber Compounds by H-Test Procedure, ASTM D4776, *ASTM International*, 2018.

[56] Ruiquan Y., Yihu S., Qiang Z., Payne Effect of Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber, *Polymer*, 116, 2017, 304-313.

[57] Shirley L., Henry P., A.Y. Coran, Method for Estimating The Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene Butadiene Rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, **67(5)**, 854–864, DOI: 10.5254/1.3538716.

[58] Frohlich J., Niedermeier W., H.-D. Luginsland, The Effect of Filler–Filler and Filler–Elastomer İnteraction on Rubber Reinforcement, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, **36**, 4, 449-460, DOI: 10.1016/j.compositesa.2004.10.004.

[59] Brendan R., *Rubber Compounding, Chemistry and Applications*, 2nd Edition, New York, 2016.

[60] Dick J., *Basic Rubber Testing: Selecting Methods for a Rubber Test Program*, West Conshohocken, 2003.

[61] Dick J., Henry P., Application of a New Dynamic Mechanical Rheological Tester in Measuring Carbon Black and Oil Effects on Rubber Compound Properties, *Journal of Elastomer and Plastics*, 2005, **27**, DOI: 10.1177/009524439502700103.

[62] Isono Y., J. D. Ferry. Stress Relaxation and Differantial Dynamic Modulus of Carbon Black-Filled Styrene-Butadiene Rubber in Large Shearing Deformation, *Rubber Chem. and Tech*., 1984, DOI: 10.5254/1.3536050.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Çeltik F.**, Ersoy T., Erenkaya M., Bora M. O., Karaağaç B., Improvıng Interface Between Polyester Cord And Rubber Compound By Usıng Reactıve Lıquıd Rubbers, *Physical Organic Chemistry (GRS) 2019*, New Hamsphire, USA, 22-23 June 2019.

ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Kırıkkale'de doğdu. Lise öğretimini Kırıkkale Yıldırım Beyazıt Anadolu Lisesi'nde tamamladıktan sonra 2011 yılında girdiği Yalova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Polimer Mühendisliği bölümünden 2016 yılında mezun olmuştur. 2017 yılından itibaren Özka Lastik ve Kauçuk firmasında Ar-Ge Karışım Mühendisi olarak görev yapmaktadır. 2017-2018 bahar yarıyılı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Bilim ve Teknolojisi Anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır.