KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KLOROPREN VE KLORLANMIŞ POLİETİLENİN REAKTİF SİLANLAR EŞLİĞİNDE VULKANİZASYONU

TUBA ÜNÜGÜL

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KLOROPREN VE KLORLANMIŞ POLİETİLENİN REAKTİF SİLANLAR EŞLİĞİNDE VULKANİZASYONU

TUBA ÜNÜGÜL

Doç.Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ		
Danışman,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Prof.Dr. Güralp ÖZKOÇ		
Jüri Üyesi,	**Kocaeli Üniversitesi**	**.....**
Dr.Öğr. Üyesi Derya ÜNLÜ		
Jüri Üyesi,	**Bursa Teknik Üniversitesi**	**.....**

Tezin Savunulduğu Tarih: 09.07.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Son yıllarda gelişen teknoloji ile birlikte enerji kaynaklarının azalmasıyla üretim yapan firmalar, daha az enerji kullanarak yüksek verimde ürünler elde etmeyi amaçlamaktadırlar. Kauçuk esaslı kablo kılıfları ve özel amaçlı hortumların üretimi için kurulan uzun vulkanizasyon hatları işletme maliyetini büyük ölçüde arttırmaktadır ve bu problemin, vulkanizasyon işleminin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilerek çözülebileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada, kloropren ve klorlanmış polietilen kauçuk harmanlarının düşük sıcaklıklarda silan vulkanizasyonu incelenmiştir.

Lisans eğitimimden başlayıp, yüksek lisans eğitim boyunca bilgi ve tecrübesini benden esirgemeyen, her zaman güler yüzlü ve anlayışlı davranışı ile aydınlanmamı sağlayan, öğrencisi olmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Doç. Dr. Bağdagül KARAAĞAÇ'a göstermiş olduğu yakın ilgi, desteği, sunduğu fırsatlar ve bana duyduğu güven için sonsuz teşekkür ederim.

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını benden esirgemeyen, abla gibi davranarak her zaman yanımda olan Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ ve Dr. Öğretim Üyesi Derya ÜNLÜ'ye sonsuz teşekkür ederim. Deneysel çalışmalarım sırasında her türlü yardımı gösteren ve manevi desteklerini benden esirgemeyen başta Yüksek Kimya Mühendis Ezgi BİÇER olmak üzere Arş. Gör. Gülşen KURT DEMİR, Arş. Gör. Emel ENGİNTEPE ve Esra AKTOPRAK'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında beni motive eden Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki bütün hocalarıma teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında bütün problemleri birlikte çözümlediğimiz Öğretim Görevlisi Şehriban ÖNCEL KAYA ve değerli arkadaşım Yüksek Mühendis Begüm KURTOĞLU'na destekleri ve yardımları için teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden beri hep yanımda olan değerli arkadaşım Cansın USLUEL'e, yardımlarından dolayı Hakan YAYLACI, Sema KÖKER, Aydan İlkay YUCAK, Adem KARAMAN, Furkan ÇELTİK, Bedriye ÜÇPINAR DURMAZ ve Metin ERENKAYA'ya göstermiş oldukları arkadaşlıkları için teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında büyük özveri ve istek ile yardımlarını esirgemeyen Nurgül ALP, Şule URHAN ve Tuğba AKYILDIZ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın yapılmasında büyük katkıları olan DRC Kauçuk Sanayi ve Tic A.Ş, Özka Lastik ve Kauçuk A.Ş ve Vatan Kablo A.Ş.'ye yardımları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını, FYL-2020-2099 No'lu araştırma projeleri kapsamında destekleyen Kocaeli Üniversitesi BAP Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, eğitim hayatım boyunca desteklerini benden esirgemeyen, bana karşı duydukları güven, sabır, sevgi için ve bütün başarılarımda en büyük motive kaynağım olan başta canım annem Nuran ÜNÜGÜL, babam Erdin ÜNÜGÜL ve

ablam Duygu ÇİÇEK olmak üzere bütün aileme teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Temmuz – 2020 Tuba ÜNÜGÜL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
TABLOLAR DİZİNİ xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiii
ÖZET xiv
ABSTRACT xv
GİRİŞ 1
1. TEORİK BİLGİ 4
1.1. Kauçuklar 4
1.1.1. Doğal kauçuk (NR) 4
1.1.2. Sentetik kauçuklar 6
1.1.2.1. Kloropren kauçuk (CR) 6
1.1.2.2. Klorlanmış polietilen (CPE) 8
1.2. Dolgu Maddeleri 9
1.2.1. Aktif dolgu maddeleri 10
1.2.1.1. Karbon karası 10
1.2.1.2. Silika 12
1.2.2. Yarı-aktif dolgu maddeleri 13
1.2.3. Aktif olmayan dolgu madddeleri 13
1.3. Proses Kolaylaştırıcılar 14
1.4. Koruyucular 15
1.5. Vulkanizasyon 16
1.5.1. Aktivatörler 18
1.5.2. Hızlandırıcılar 18
1.5.3. Vulkanizasyon ajanları 19
1.5.3.1. Kükürt vulkanizasyonu 19
1.5.3.2. Peroksit vulkanizasyonu 20
1.5.3.3. Metal oksit vulkanizasyonu 21
1.5.3.4. Silan vulkanizasyonu 22
1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri 26
1.6.1. Kauçuk hamurunun hazırlanması ve kalıplanması 26

1.6.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury) 26
1.6.1.2. Çift silindirli açık mil 27
1.6.2. Kauçuk hamuru karakterizasyon yöntemleri ve kullanılan ekipmanlar 28
1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) 28
1.6.2.2. Hareketli kalıp reometresi (MDR) 29
1.6.2.3. Kauçuk proses analizörü (RPA) 30
1.6.3. Vulkanizyon işlemi 33
1.6.3.1. Sıcak pres 33
1.6.3.2. Yoğunluk testi 33
1.6.4. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri ve ekipmanları 34
1.6.4.1. Çekme testi 34
1.6.4.2. Sertlik 35
1.6.4.3. Kalıcı deformasyon 36
1.6.4.4. Aşınma testi 37
1.6.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA) 37
1.6.4.6. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) analizi 39
1.6.4.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) 42
1.6.4.8. X-ışını fotoelektron spektroskopisi 43
1.6.4.9. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) 45
2. LİTERATÜR TARAMASI 46
2.1. CPE, CR ve Silan Bağlama Ajanları Üzerine Yapılan Çalışmalar 46
2.2. Silan Çapraz Bağlanması Üzerine Yapılan Çalışmalar 49
2.3. Kloropren Kauçuğun Silan Vulkanizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar 51
3. MALZEME VE YÖNTEM 53
3.1. Malzemeler 53
3.2. Yöntem 53
3.2.1. Kauçuk hamurlarının hazırlanması 53
3.2.3. Reolojik özelliklerin belirlenmesi 56
3.2.4. Dinamik özelliklerin belirlenmesi 57
3.2.4.1 Kauçuk proses analizörü (RPA) ile gerçekleştirilen testler 57
3.2.5. Vulkanizatlarda yoğunluk ölçümü 58
3.2.6. Sıcak preste vulkanizasyon 58
3.2.7. Isıl yaşlandırma 58
3.2.8. Fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi 59
3.2.8.1. Çekme testi 59
3.2.8.2. Sertlik 60

3.2.8.3. Kalıcı deformasyon 60
3.2.8.4. Aşınma 60
3.2.9. Isıl özelliklerin belirlenmesi 61
3.2.9.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi 61
3.2.9.2. Termogravimetrik analiz (TGA) 61
3.2.10. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) analizi 62
3.2.11. Yapısal ve morfolojik analiz 63
3.2.11.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi 63
3.2.11.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi 63
3.2.11.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 64
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 65
4.1. Birinci Grup Hamurlar-CR/CPE Oranı ve Silan Tipinin Seçimi 65
4.1.1. Hamurların nemlendirme koşullarının belirlenmesi 65
4.1.2. Hamurların reolojik özellikleri 66
4.1.3. DSC ile çapraz bağlanma sıcaklığı ve entalpilerinin belirlenmesi 69
4.1.4. RPA ile ölçülen dinamik özelliklerin değerlendirilmesi 72
4.1.4.1. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi 72
4.1.4.2. Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre gerçekleştirilen çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri 75
4.1.5. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri 77
4.1.6. Vulkanizatların ısıl özellikleri 81
4.1.7. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizi 85
4.1.9. Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi 96
4.1.9.1. FTIR testi sonuçları 96
4.1.10.2. XPS testi sonuçları 107
4.1.10.3. Reaksiyon mekanizması 112
4.1.11. SEM ile morfolojik özelliklerin belirlenmesi 115
4.2. İkinci Grup Hamurlar-Silan Miktarının Etkisinin İncelenmesi 115
4.2.1. Hamurların reolojik özellikleri 115
4.2.1. DSC ile çapraz bağlanma sıcaklığı ve entalpilerinin belirlenmesi 119
4.2.3. RPA ile ölçülen dinamik özelliklerin değerlendirilmesi 121
4.2.3.1. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi 121
4.2.3.2. Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunluğunun belirlenmesi 122
4.2.4. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri 123
4.2.5. Vulkanizatların ısıl özellikleri 124

4.2.6. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizi 126
4.2.7. FTIR testi sonuçları 131
4.2.9. SEM ile morfolojik özelliklerin belirlenmesi 135
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 137
KAYNAKLAR 139
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 146
ÖZGEÇMİŞ 148

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı 5
Şekil 1.2. Asetilenin polimerizasyonu ile CR sentezi 6
Şekil 1.3. Bütadienin polimerizasyonu ile CR sentezi 7
Şekil 1.4. Kloropren kauçuğun geometrik izomerleri 7
Şekil 1.5. Klorlanmış polietilenin kimyasal yapısı 9
Şekil 1.6. Dolgu maddelerinin sınıflandırılması 10
Şekil 1.7. Karbon karasının kimyasal yapısı 11
Şekil 1.8. Örnek karbon karalarının tane boyutu ve yapı özelliklerinin şematik gösterimi 12
Şekil 1.9. Silikanın kimyasal yapısı 13
Şekil 1.10. Proses kolaylaştırıcıların sınıflandırılması 14
Şekil 1.11. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası kauçuk zincir yapısı 17
Şekil 1.12. Çaprazbağ yoğunluğunun vulkanizat özelliklerine etkisi 17
Şekil 1.13. Çinko oksitin kükürt vulkanizasyonundaki yeri 18
Şekil 1.14. Peroksit vulkanizasyonu mekanizması 21
Şekil 1.15. Kloropren kauçuğun metal oksit vulkanizasyonu 21
Şekil 1.16. Silanın kimyasal yapısı 22
Şekil 1.17. PP'in silan ile çapraz bağlanma mekanizması 25
Şekil 1.18. Dahili karıştırıcı 27
Şekil 1.19. Çift silindirli açık mil 27
Şekil 1.20. DSC cihazı fırın bölgesi 28
Şekil 1.21. Tipik bir DSC eğrisi 28
Şekil 1.22. Reometre kalıbının şematik görünümü 29
Şekil 1.23. Tipik bir reometre eğrisi 29
Şekil 1.24. RPA kalıbının şematik gösterimi 31
Şekil 1.25. RPA'dan elde edilen örnek bir gerinim taraması grafiği 32
Şekil 1.26. Hidrolik sıcak pres 33
Şekil 1.27. Üniversal test cihazı 34
Şekil 1.28. Örnek bir gerilim-gerinim eğrisi 35
Şekil 1.29. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi 36
Şekil 1.30. Kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi 36
Şekil 1.31. Aşınma test cihazının şematik gösterimi 37

Şekil 1.32. Farklı ısıl olayların TGA grafikleri 38
Şekil 1.33. Tipik bir kauçuk örnek için TGA termogramı 39
Şekil 1.34. İzotermal ve izotermal olmayan TSSR eğrileri 39
Şekil 1.35. Örnek bir izotermal olmayan TSSR eğrisi 40
Şekil 1.36. İzotermal olmayan TSSR eğrisinden malzeme servis sıcaklıklarının belirlenmesi 41
Şekil 1.37. FTIR spektroskopisi analiz prensibi 42
Şekil 1.38. FTIR spektroskopisinde bazı fonksiyonel grupların dalga boyu aralıkları 43
Şekil 1.39. XPS cihazı çalışma prensibi 44
Şekil 1.40. SEM'in çalışma prensibi 45
Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların şematik gösterimi 54
Şekil 3.2. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı (Banbury) 55
Şekil 3.3. Laboratuvar tipi çift silindirli açık mil 55
Şekil 3.4. Alpha Pioneer 2000 MDR cihazı 57
Şekil 3.5. RPA cihazı 58
Şekil 3.6. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres 59
Şekil 3.7. Üniversal test cihazı 59
Şekil 3.8. Sertlik ölçüm cihazı (Durometre) 60
Şekil 3.10. DSC cihazı 61
Şekil 3.11. TGA cihazı 62
Şekil 3.12. TSSR-metre cihazı 62
Şekil 3.13. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) 63
Şekil 3.14. XPS cihazı 64
Şekil 3.15. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 64
Şekil 4.1. Farklı nemlendirme sıcaklıklarında A-100CR hamurunun reometre eğrisi 66
Şekil 4.2. Amino silanlı hamurların reometre eğrileri 67
Şekil 4.3. Epoksi silanlı hamurların reometre eğrileri 67
Şekil 4.4. Amino silanlı hamurların nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası DSC termogramları (a) A-100CR (b) A-90CR (c) A-75CR (d) A-50CR 70
Şekil 4.5. Epoksi silanlı hamurların nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası DSC termogramları (a) E-100CR (b) E-90CR (c) E-75CR (d) E-50CR 71
Şekil 4.6. Amino silanlı hamurlarda Payne etkisi 73
Şekil 4.7. Epoksi silanlı hamurlarda Payne etkisi 73
Şekil 4.8. Amino silanlı hamurların farklı gerinim aralıklarında Payne etkisi 74

Şekil 4.9. Epoksi silanlı hamurların farklı gerinim aralıklarında Payne etkisi 75
Şekil 4.10. Amino silanlı hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 76
Şekil 4.11. Epoksi silanlı hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları 76
Şekil 4.12. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri..... 77
Şekil 4.13. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri 78
Şekil 4.14. Tüm vulkanizatların farklı koşullarda gerçekleşen kalıcı deformasyon düzeyleri 79
Şekil 4.15. Tüm vulkanizatların aşınma kayıpları 80
Şekil 4.16. CR ve CPE kauçuklarının TGA diyagramları 81
Şekil 4.17. Amino silanlı vulkanizatlarının TGA termogramları (a) Orijinal vulkanizat, (b) 70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat 82
Şekil 4.18. Epoksi silanlı vulkanizatlarının TGA termogramları (a) Orijinal vulkanizat, (b) 70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat 83
Şekil 4.19. Amino silanlı vulkanizatların mutlak izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat..... 86
Şekil 4.20. Epoksi silanlı vulkanizatların mutlak izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat..... 87
Şekil 4.21. Amino silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat..... 88
Şekil 4.22. Epoksi silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat..... 89
Şekil 4.23. Amino silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat..... 92
Şekil 4.24. Epoksi silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat..... 93
Şekil 4.25. A-100CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu 97
Şekil 4.26. A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrum 98

Şekil 4.27. A-75CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrum 99
Şekil 4.28. A-50CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrum 100
Şekil 4.29. E-100CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu 103
Şekil 4.30. E-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrum 104
Şekil 4.31. E-75CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrum 105
Şekil 4.32. E-50CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrum 106
Şekil 4.33. Amino silanlı vulkanizatların XPS spektrumları (a) C_{1s} bölgesi, (b) O_{1s} bölgesi ve (c) Si_{2p} bölgesinin XPS spektrumları 108
Şekil 4.34. Epoksi silanlı vulkanizatların XPS spektrumları (a) C_{1s} bölgesi, (b) O_{1s} bölgesi ve (c) Si_{2p} bölgesinin XPS spektrumları 109
Şekil 4.35. Amino silan varlığında CR vulkanizasyonu için önerilen mekanizma 112
Şekil 4.36. Amino silan varlığında CPE vulkanizasyonu için önerilen mekanizma 113
Şekil 4.37. Epoksi silan varlığında CR vulkanizasyonu için önerilen mekanizma 114
Şekil 4.38. Epoksi silan varlığında CPE vulkanizasyonu için önerilen mekanizma 114
Şekil 4.39. Amino silanlı vulkanizatların (a) 50x (b) 100x (c) 250x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 116
Şekil 4.40. Epoksi silanlı vulkanizatların (a) 50x (b) 100x (c) 250x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 117
Şekil 4.41. İkinci grup hamurların reometre eğrileri 118
Şekil 4.42. Farklı silan oranlarında A-90CR hamurlarının nemlendirme öncesi ve sonrası DSC termogramları (a) 2A-90CR (b) 3A-90CR (c) 4A-90CR 120
Şekil 4.43. İkinci grup hamurlarda Payne etkisi 121
Şekil 4.44. İkinci grup hamurlarda farklı gerinim aralıkları için Payne etkileri 121
Şekil 4.45. İkinci grup hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre ölçülen çaprazbağ yoğunlukları 122

Şekil 4.46. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri 123
Şekil 4.47. İkinci grup vulkanizatlarının TGA termogramları (a) Orijinal vulkanizat, (b) 70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat 125
Şekil 4.48. İkinci grup vulkanizatların mutlak izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat 127
Şekil 4.49. İkinci grup vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat 128
Şekil 4.50. İkinci grup vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat 130
Şekil 4.51. 2A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu 132
Şekil 4.52. 3A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu 133
Şekil 4.53. 4A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu 134
Şekil 4.54. İkinci grup vulkanizatların (a) 50x (b) 100x (c) 250x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri 136

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Fırın tipi karbon karalarının sınıflandırılması 12
Tablo 1.2. Vulkanizasyon hızına göre hızlandırıcıların sınıflandırılması 19
Tablo 1.3. Fonksiyonel gruplara göre silan reaksiyonları 23
Tablo 1.4. Silanların özellikleri 24
Tablo 3.1. Birinci grup hamur reçeteleri 55
Tablo 3.2. İkinci grup hamur reçeteleri 56
Tablo 4.1. Amino ve epoksi silanlı hamurlarının önemli reolojik özellikleri 68
Tablo 4.2. Amino ve epoksi silanlı hamurların nemlendirme öncesi ve sonrası önemli ısıl özellikleri 72
Tablo 4.3. CR ve CPE'nin T_5 ve T_{10} sıcaklıkları 81
Tablo 4.4. Amino ve epoksi silanlı vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası karakteristik ısıl özellikleri 84
Tablo 4.6. Amino ve epoksi silanlı vulkanizatların T10, T50 servis sıcaklıkları ve çaprazbağ yoğunlukları (CLD) 95
Tablo 4.7. Amino silanlı vulkanizatların fonksiyonel gruplarının tepe noktaları bağlanma enerjileri 107
Tablo 4.8. Epoksi silanlı vulkanizatların fonksiyonel gruplarının tepe noktaları bağlanma enerjileri 107
Tablo 4.9. Amino silanlı vulkanizatların fonksiyonel grupların XPS spektrumlarından elde edilen pik alanları (br^2) 110
Tablo 4.10. Epoksi silanlı vulkanizatların fonksiyonel grupların XPS spektrumlarından elde edilen pik alanları (br^2) 110
Tablo 4.11. İkinci grup hamurların önemli reolojik özellikleri 118
Tablo 4.12. İkinci grup hamurların nemlendirme öncesi ve sonrası önemli ısıl özellikleri 119
Tablo 4.13. İkinci grup hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri 124
Tablo 4.14. İkinci grup vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası karakteristik ısıl özellikleri 126
Tablo 4.15. İkinci grup vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası izotermal gerilim-gevşeme karakteristikleri 129
Tablo 4.16. İkinci grup vulkanizatların T10, T50 servis sıcaklıkları ve çaprazbağ yoğunlukları 131

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

G’	: Depo modülü, (kPa)
G’’	: Kayıp modülü, (kPa)
α	: Çaprazbağlanma derecesi
κ	: Sıcaklık katsayısı
λ	: Gerinim değeri
σ	: Gerilim (MPa)
ΔHc	: Isıl geçişler arasındaki entalpi değişimi, (J/mol)
ML	: Minimum tork değeri, (dNm)
MH	: Maksimum tork değeri, (dNm)
t_{30}	: %30 çaprazbağlanmanın gerçekleştiği vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{90}	: Optimum vulkanizasyon süresi, (dk)
t_{s2}	: Ön vulkanizasyon (scorch) süresi, (dk)
tan δ	: Sönümleme faktörü
Tç	: Çaprazbağlanma sıcaklığı, (^{o}C)
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı, (^{o}C)
Tm	: Erime sıcaklığı, (^{o}C)
R	: İdeal gaz sabiti, (J/molK)
$X_{fiziksel}$	: Fiziksel çaprazbağ yoğunluğu, (kmol/m^3)
$X_{kimyasal}$	: Kimyasal çaprazbağ yoğunluğu, (kmol/m^3)
X_{toplam}	: Toplam çaprazbağ yoğunluğu, (kmol/m^3)
Ve	: Çaprazbağ yoğunluğu, (mol/m^3)

Kısaltmalar

APTES	: 3-aminopropiltrietoksi silan
CPE	: Chlorinated Polyethylene (Klorlanmış Polietilen)
CPTES	: 3-kloropropiltrietoksi silan
CR	: Chloroprene Rubber (Kloropren Kauçuk)
CRI	: Cure Rate Index (Pişme Hız Endeksi)
ENR	: Epoxidized Natural Rubber (Epokside Doğal Kauçuk)
GPTMS	: 3-glisidiloksipropiltrietoksi silan
IPPD	:N-izopropil-N’-fenil-pfenilendiamin
MDR	: Moving Die Rheometer (Döner Kalıp Reometresi)
NR	: Natural Rubber (Doğal Kauçuk)
RPA	: Rubber Process Analyzer (Kauçuk Proses Analizörü)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskop)
TESPT	: Bis(trietoksisililpropil)tetresülfür silan
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

KLOROPREN VE KLORLANMIŞ POLİETİLENİN REAKTİF SİLANLAR EŞLİĞİNDE VULKANİZASYONU

ÖZET

Kauçuk esaslı malzemelerin üretiminde, uzun vulkanizasyon prosesi ve ihtiyaç duyulan ekipmanlar işletme maliyetini büyük ölçüde etkilemektedir. Özellikle kauçuk esaslı kablo kılıfları ve özel amaçlı hortumların üretimi için vulkanizasyon hatlarının kurulumu ve işletilmesi oldukça güç olduğundan, vulkanizasyonun düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi iyi bir alternatif olarak görülmektedir.

Silan vulkanizasyonu, geleneksel vulkanizasyon sistemlerine göre endüstriyel uygulamalarda düşük maliyet, kolay proses, iyi mekanik özellikler gibi avantajlar sağlamaktadır. Bu çalışmada, kloropren kauçuk (CR) ve klorlanmış polietilen kauçuğun (CPE) farklı bileşimlerde hazırlanan harmanlarının reaktif silanlar ile düşük sıcaklıklarda vulkanizasyonu üzerine çalışılmıştır. Silan vulkanizasyonu, hedef endüstriyel uygulamalara yönelik hazırlanan kauçuk hamurları için geleneksel vulkanizasyon yöntemlerine doğrudan alternatif olarak değerlendirilmiştir. Hamur hazırlamada literatürde yaygın uygulanan ekstrüzyon yöntemi yerine dahili karıştırıcı sistemi kullanılmıştır. Hamurların vulkanizasyon öncesi reolojik ve dinamik özellikleri, vulkanizasyon sonrasında ise morfolojik, gerilim-gevşeme, fiziko-mekanik ve ısıl özellikleri yaşlandırma öncesi ve sonrası olmak üzere karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve X-ışını fotoektron sepktroskopisi (XPS) yöntemleri kullanılarak reaktif silanlar varlığında gerçekleştirilen vulkanizasyon reaksiyonu mekanizması aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Çalışılan hamurların tamamının 110^{o}C'de ve nem varlığında vulkanizasyonu gerçekleştirilebilmiş, amino silan ile, epoksi silana göre daha yüksek çaprazbağ yoğunluğu elde edilebilmiştir. Silan miktarının çaprazbağ yoğunluğunun geliştirilmesinde etkili olduğu, bununla birlikte artan silan oranlarında çaprazbağ kararlılığının azaldığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Klorlanmış Polietilen (CPE), Kloropren Kauçuk (CR), Sıcaklık Taramalı Gerilim-Gevşeme Analizi (TSSR), Silan Vulkanizasyonu, X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).

VULCANIZATION OF CHLOROPRENE AND CHLORINATED POLYETHYLENE BY USING REACTIVE SILANES

ABSTRACT

Vulcanization process is the most expensive part of rubber based material manufacturing. Particularly, cable insulation sheats and special purpose hoses require very long vulcanization lines, which raise both investment and operation costs. Low temperature vulcanization may be considered as a good alternative to overcome these drawbacks.

Silane vulcanization can provide many advantages such as low cost, easy processing and satisfactory mechanical properties in industrial applications when compared to conventional vulcanization techniques. In this study, low temperature silane vulcanization of chloroprene (CR) and chlorinated polyethylene (CPE) blends was investigated for projected applications. Rubber compounds were prepared by using internal mixer instead of an extrusion system which is widespreadly used in cable insulation applications. Rheological and dynamic properties of the rubber compounds were studied. After vulcanization, stress-relaxation, physico-mechanical, thermal and morphological properties were measured before and after thermal aging. Fourier transform infrared microscopy (FTIR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) methods were used for structural analysis of both compounds and vulcanizates so as to clarify the vulcanization reaction mechanisms.

All the compound compositions could be vulcanized at 110℃ in the presence of water. Amino silane was found to be more effective than epoxy silane in regarding crosslink density. It was concluded that silane concentration was a significant factor on crosslink stability as well as crosslink density.

Keywords: Chlorinated Polyethylene (CPE), Chloroprene Rubber (CR), Temperature Scanning Stress-Relaxation (TSSR), Silane Vulcanization, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

GİRİŞ

Kauçuklar; araç lastiği, conta, taşıma bantları, ayakkabı, yapıştırıcılar gibi günlük hayatta birçok uygulama alanına sahip mühendislik ürünlerinin temel hammaddesidir. ASTM D-1566:1993 standardına göre "kauçuk" ve "elastomer" ifadeleri için aynı tanım kullanılmaktadır; her ikisi de "belirli bir kuvvet altında orijinal boyunun en az iki katına kadar uzayabilen ancak bu kuvvet ortadan kaldırıldığında orjinal boyuna geri dönebilen polimerik malzeme" olarak tanımlanmaktadır. Ancak elastomerler seyrek çapraz bağlanmış (vulkanize olmuş) polimerik malzemeler iken kauçuklar, çapraz bağlanmamış fakat uygun şartlarda çapraz bağlanabilme yeteneğine sahip malzemelerdir [1, 2].

Klorlanmış polietilen (CPE), iki adet modifiye edilmemiş metilen grubu ve bir klorlu metilen grubundan oluşur. Bu sayede hem polar hem de apolar polimerler ile etkileşime girebilmektedir [3]. Doymuş moleküler yapı sayesinde ısı, ozon ve bozucu kimyasallara karşı dirençlidir ve düşük kalıcı deformasyon özellikleri sergiler [4].

Kloropren kauçuk (CR) oksijen, ozon ve kimyasallara karşı dayanıklı, aşınma ve yırtılma direnci yüksek kauçuklar arasında yer alır [1, 5]. Yapısındaki klor atomu sayesinde yüksek reaktivite sergiler ve bu sayede metal oksitler (MgO, ZnO) kullanılarak verimli şekilde vulkanize edilebilir [1]. Ayrıca yapıdaki klor atomunun sağladığı yüksek polarite sayesinde hidrokarbon esaslı yağ ve yakıtlara göreceli olarak yüksek dayanıma sahiptir. Klor ve karbon atomları arasındaki yüksek enerjili bağlar sayesinde yanmaya karşı da direnç gösterir.

Kauçukların, kullanıldıkları alanlarda ihtiyaç duyulan performans gereksinimlerini karşılayabilmeleri için vulkanize edilmeleri (çapraz bağlanma, pişirme) gerekir. Vulkanizasyon prosesi ile, kauçuk makromolekülleri arasında kimyasal çaprazbağlar oluşturarak elde edilen üç boyutlu ağ yapı sayesinde, plastik yapıya sahip kauçuk hamuru elastik bir malzemeye dönüşmektedir [6]. Vulkanizasyon, çok sayıda yöntemle gerçekleştirilebilmekle birlikte yaygın olarak kullanılan vulkanizasyon yöntemleri arasında kükürtle vulkanizasyon, peroksitlerle vulkanizasyon ve metal

oksitlerle vulkanizasyon sayılabilir. Tüm bu vulkanizasyon sistemleri genel olarak 150^{o}C ve üzeri sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Yüksek miktarda enerji gereksinimi nedeniyle kauçuk esaslı malzemelerin üretim maliyeti oldukça yüksektir ve genellikle uzun süren vulkanizasyon prosesi nedeniyle özel ekipman yatırımı gerekmektedir. Örneğin kauçuk esaslı orta ve yüksek gerilim kablo kılıfları ve özel amaçlı hortumlar gibi uzunluğu diğer boyutlarından çok büyük olan malzemelerin üretiminde, vulkanizasyon hatlarının kurulumu ve işletilmesi oldukça güçtür. Sözü geçen alanlarda, vulkanizasyonun düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesine yönelik uygulamalar araştırılmaktadır.

Silan bağlama ajanları (silanlar), temelde kauçuk-dolgu etkileşimini arttırmak için kullanılan arayüz ajanlarıdır. Silanlar iki işlevli olmaları sayesinde hem dolgu hem de kauçuk ile etkileşime girebilmektedir. Hidrolize olabilen fonksiyonel grupları (etoksi, metoksi gibi) polar yapılı dolgu maddelerinin silanol grupları ile etkileşirken, organo-fonksiyonel grupları (amino, merkapto, vinil gibi) polimer matrisi ile etkileşime girerek uyumluluğu arttırmaktadır [7]. Silanlar, polimer matrisine ilave edilerek çapraz bağlanmayı sağlanmaktadır. Silan vulkanizasyonu; aşılanma, hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları olmak üzere üç basamakta gerçekleşmektedir [8, 9]. Silan vulkanizasyonu, standart vulkanizasyon sistemlerine göre karmaşık bir proses gibi gözükse de endüstriyel uygulamalarda düşük maliyet, kolay proses, üstün mekanik özellikler gibi büyük avantajlar sağlamaktadır [10, 11].

Bu çalışmada, kablo kılıflama ve hortum uygulamalarında kullanılmak üzere kloropren ve klorlanmış polietilenin reaktif silanlar eşliğinde düşük sıcaklıklarda vulkanizasyonu incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında farklı CR/CPE oranlarında amino ve epoksi reaktif gruplarına sahip silanlar ile hazırlanmış kauçuk hamurlarının vulkanizasyon etkinliği değerlendirilmiştir. Bu hamurların reolojik ve vulkanizasyon öncesi dinamik özellikleri belirlenmiş, vulkanizasyon sonrasında ise ısıl, fiziko-mekanik, gerilim-gevşeme, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında, kullanılan silanlarla gerçekleşen vulkanizasyon mekanizmaları önerilmiştir. Bu aşamada belirlenen optimum CR/CPE oranı için silan tipi ve silan konsantrasyonunun etkisi ise çalışmanın ikinci aşamasında değerlendirilmiştir. Tezin birinci bölümde kauçuk hamur bileşenleri sınıflandırılmış, deneysel çalışmada kullanılan cihaz ve ekipmanların çalışma prensibinden bahsedilmiştir. İkinci bölümde

literatürde CR, CPE, ve reaktif silanlar ile yapılmış çalışmalar özetlenmiştir. Üçüncü bölümde deneysel çalışmada kullanılan malzemelerden, üretim ve karakterizasyon aşamasında kullanılan deneysel yöntemlerden bahsedilmiştir. Dördüncü bölümde deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular değerlendirilmiştir. Beşinci bölümde, çalışma ana hatları ile değerlendirilerek özetlenmiştir.

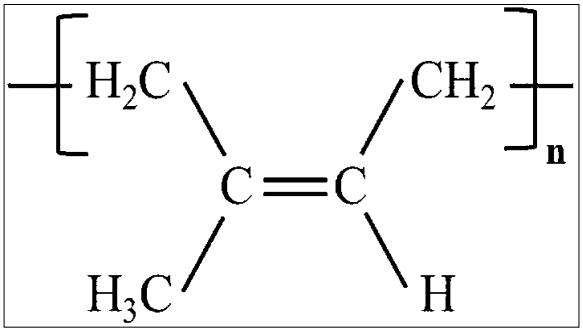
1. TEORİK BİLGİ

Kauçuk endüstrisinde üretilecek son ürünün istenilen özellikleri karşılaması, proses koşullarının uygunluğu ve düşük maliyetli olması için kauçuk hamuru bileşiminin doğru planlanması büyük önem taşımaktadır. Kauçuk hamur reçetesi, kullanılacak uygulama alanına göre belirlenmiş ve birbiri ile uygun oranlarda ayarlanmış kauçuk ve diğer bileşenlerden oluşmaktadır. Reçetede, kauçuğun ağırlıkça 100 birim kabul edilmesi ve diğer bileşenlerin miktarlarının kauçuk miktarına göre oranlanarak verilmesi esastır. Tüm bileşenlerin miktarı birim kauçuk başına (parts per hunded rubber) anlamına gelen "phr" birimi ile ifade edilir. Kauçuk hamurunda yer alan bileşenler temel olarak; kauçuk matris (NR, ENR, CR, EPDM gibi), dolgu maddeleri (karbon karası, silika, kalsiyum karbonat gibi), pişirici sistem (aktivatör, hızlandırıcı, çaprazbağlayıcı gibi), proses kolaylaştırıcılar (proses yağları, plastikleştiriciler ve peptikleştiriciler gibi) ve koruyucu sistemden (antioksidantlar, antiozonantlar gibi) oluşmaktadır. Kullanılacak uygulama alanına ve proses şartlarına bağlı olarak bu bileşenlerin tür ve miktarları değişiklik göstermektedir.

1.1. Kauçuklar

1.1.1. Doğal kauçuk (NR)

Cis-1,4-poliizopren kimyasal yapısına sahip Güneydoğu Asya'da (genellikle Malezya, Endonezya, Vietnam, Sri Lanka gibi) Hevea Brasiliensis ağacının öz suyundan (lateks) elde edilmektedir. Lateks; su, poliizopren, protein, karbonhidrat gibi bileşenleri içermektedir. Hevea Brasiliensis ağacının gövdesinde açılan yarıklardan süzülerek toplanan lateks, büyük kaplarda asidik katkılar ile pıhtılaştırılır. Lateksin pıhtılaştırılması ve kurutularak balyalanması sonucu ticari olarak ulaşılabilen doğal kauçuk elde edilir [1, 5]. Şekil 1.1'de doğal kauçuğun kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Doğal kauçuğun kimyasal yapısı

Doğal kauçuk, Hevea Brasiliensis ağacından gelen kirlilik miktarına ve üretim şekline göre sınıflandırılmaktadır. Üretim şekline göre RSS1'den RSS5'e (ribbed smoked sheet) kadar beş grupta sınıflandırılmaktadır. Doğal kauçuğun teknik özelliklerine göre sınıflandırılmasında üretildikleri ülke adlarına ve kir içeriği dikkate alınmaktadır. Bunlar; SVR-20 (Standart Vietnam Kauçuğu), SIR-10 (Standart Endonezya Kauçuğu), SMR-5 (Standart Malezya Kauçuğu) şeklindedir. Adlandırmadaki sayısal değerler kauçuğun kirlilik oranını vermektedir. Örnek olarak SMR-20 kauçuğunun 10 binde 20 fiziksel kirlilik oranına sahip olduğu ifade edilmektedir. Bu kirlilik oranı ne kadar düşük ise kauçuk o kadar temizdir ve fiyatı da aynı ölçüde yüksektir [5].

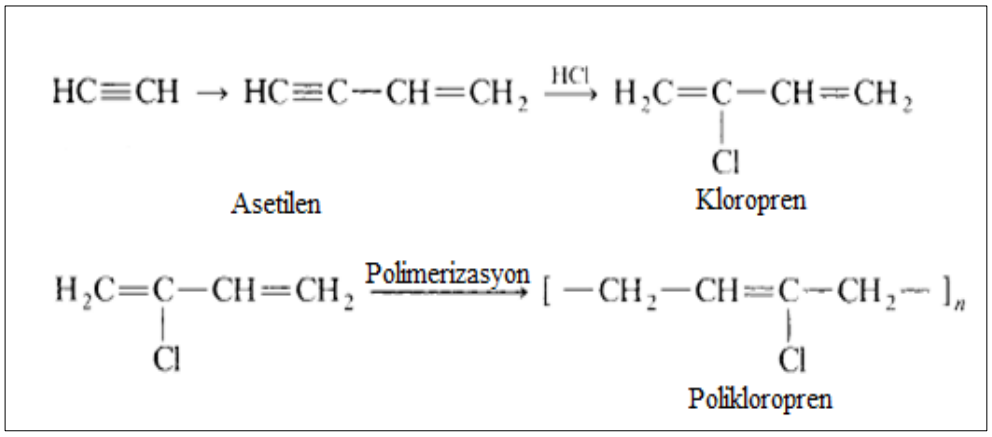
Doğal kauçuk, %99 oranında cis yapısına sahip olduğundan yüksek derecede kristallenme davranışı gösterir ve kolay sertleşir. Yapısındaki çift bağlar ve metil grupları sayesinde oldukça aktif bir kauçuktur. Yüksek yorulma dayanımı ve düşük histeresis kaybı sayesinde dinamik uygulamalarda kullanıma en uygun kauçuktur. -50^{o}C ile 100^{o}C aralığında çekme dayanımı, kopmada uzama ve aşınma gibi özellikleri çok iyidir. Apolar çözücüler, yakıt ve petrol bazlı yağlara karşı dayanımı ise kötüdür. Yapısındaki çift bağların varlığı nedeni ile termal ve oksidatif bozunmaya karşı dayanımı kötüdür. Termal ve oksidatif bozunma genellikle zincir kırılmasına neden olduğundan mekanik özelliklerde düşüşe neden olmaktadır. Titreşim engelleyici bantlar, araç lastiği, yaylar, rulmanlar, yapıştırıcılar gibi geniş kullanım alanına sahiptir [1, 5, 12].

1.1.2. Sentetik kauçuklar

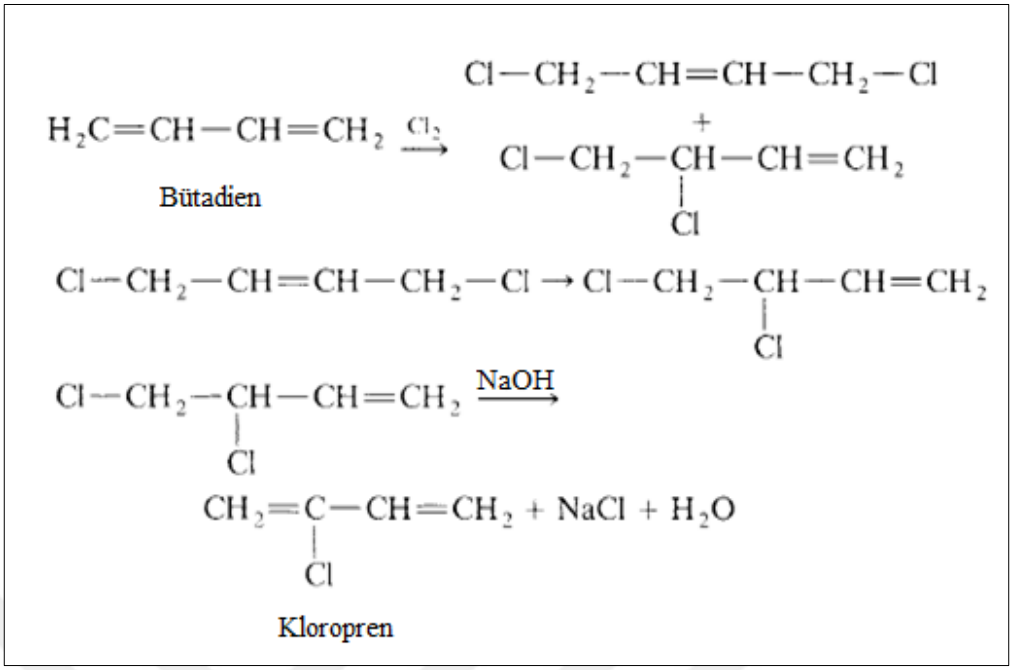
1900'lü yılların başından itibaren gelişen teknoloji ile birlikte kauçuğa olan ilgi artmıştır. Doğal kauçuğun sadece belirli iklim koşullarında üretilebilmesi nedeniyle yapılan üretim talebi karşılamakta yetersiz kalmış ve sentetik alternatiflerinin arayışı gündeme gelmiştir. İlk sentetik kauçuk olarak kloropren kauçuğun (CR) sentezi, 1931 yılında Amerika'da, Arnold Collins tarafından gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben, 1932 yılında Almanya'da Eduard Tschunkur ve Walker Bock tarafından stiren-bütadien kauçuk (SBR) sentezlenmiştir. Daha sonra farklı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip yeni sentetik kauçukların üretimi hız kazanmıştır. Günümüzde yaygın olarak izopren kauçuk (IR), bütadien kauçuk (BR), akrilonitril bütadien kauçuk (NBR), stiren bütadien kauçuk gibi farklı tiplerde ve farklı kullanım alanlarına sahip kauçuklar kullanılmaktadır.

1.1.2.1. Kloropren kauçuk (CR)

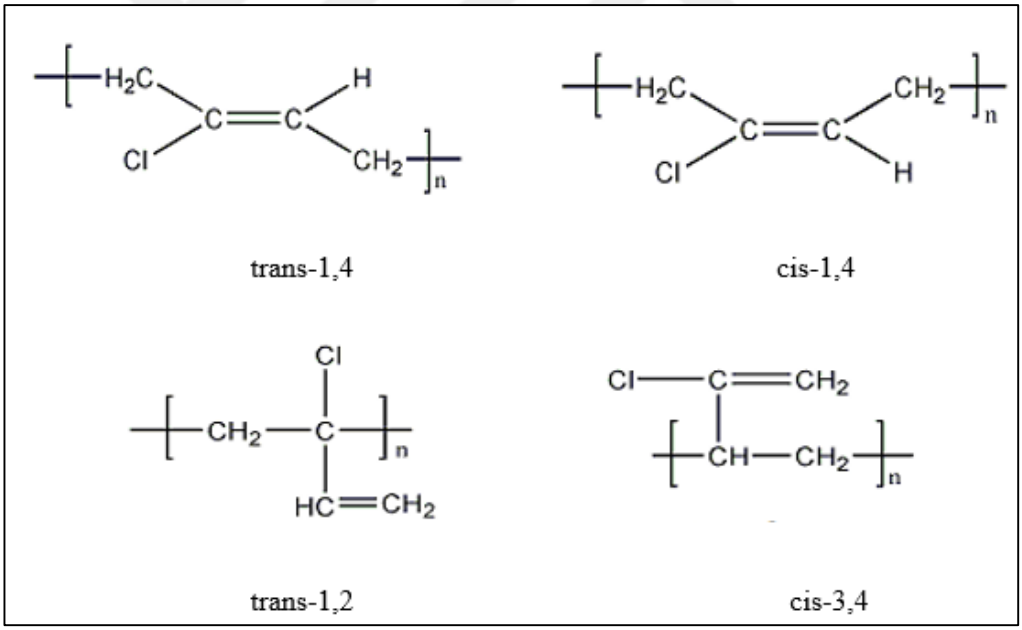
İlk olarak 1931 yılında Arnold Collins tarafından asetilenin emülsiyon polimerizasyonu sonucu elde edilen bir sentetik kauçuk çeşididir. Günümüzde potasyum persülfat kullanılarak bütadienin emülsiyon polimerizasyonu sonucu üretilmektedir [1, 13]. Şekil 1.2'de asetilenin polimerizasyonu sonucu ve Şekil 1.3'te bütadienin polimerizasyonu ile kloropren kauçuk sentez mekanizması gösterilmektedir. Tip ve özelliklerini belirleyen cis ve trans konfigürasyonları da Şekil 1.4'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Asetilenin polimerizasyonu ile CR sentezi [13]



Şekil 1.3. Bütadienin polimerizasyonu ile CR sentezi [13]



Şekil 1.4. Kloropren kauçuğun geometrik izomerleri

Kloropren kauçuk, üretimi sırasında kullanılan başlatıcılara göre farklı kimyasal dizilime sahiptir ve üç farklı tipi vardır. Bunlar; G, W ve T tipi CR olarak isimlendirilirler. Şekil 1.4'de kloropren kauçuğun trans ve cis konfigürasyonları gösterilmektedir.

G tipi CR, emülsiyon polimerizasyonu sırasında komonomer olarak kükürt atomu kullanılan CR tipidir ve ham haldeyken kükürt içerir. Bu sayede vulkanizasyon sırasında pişiriciye ihtiyaç yoktur ve vulkanizasyonu oldukça hızlı gerçekleşir. Metal oksitler ile vulkanize edilebilir. Geniş molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Yüksek sertlik, aşınma ve yırtılma dayanımı sergiler. Depo ömrü kısadır ve yaşlanma dayanımı kötüdür [14, 15].

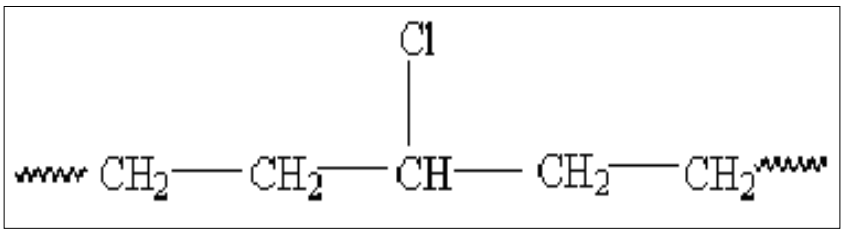
W tipi CR, 2,3-diklor-1,3-bütadienin kopolimeridir. Yapısında kükürt içermemektedir. Dar bir molekül ağırlığı dağılımına sahiptir. Vulkanize edildiğinde düşük kalıcı deformasyon verir ve yaşlanma dayanımı iyidir [14, 15].

T tipi CR, yapısı ve özellikleri bakımından W tipi CR'ye benzemektedir. Yapısında herhangi bir pişirici grubu içermediğinden vulkanizasyon sırasında pişirici ve hızlandırıcıya ihtiyaç vardır. En önemli özelliği yapısında var olan jelin proses kolaylaştırıcı olarak işlev görmesidir [15].

Kloropren kauçuk, yapısındaki klor atomunun kazandırdığı reaktivite sayesinde metal oksitler (MgO, ZnO) ile vulkanize edilebilir [1]. Ayrıca yapıdaki klor atomu polariteyi arttırdığından yağ ve yakıtlara karşı dayanıklıdır. Klor ve karbon atomları arasındaki yüksek bağ enerjisi nedeniyle yanmaya karşı direnç göstermektedir; yandığında kendi kendine sönebildiği için yalıtım malzemesi olarak da kullanılabilmektedir [2]. Oksijen ve ozona karşı dayanıklı, aşınma ve yırtılma direnci yüksek bir kauçuktur. Bununla birlikte, çalışma sıcaklığı -35^{o}C ve 100^{o}C aralığı ile sınırlıdır ve yaşlanma sırasında sertleşme eğilimindedir. CR, taşıma bantları, yüksek basınçlı hortumlar, tel ve kablo kaplamaları, yapıştırıcı, conta ve ayakkabı üretimi, tekstil endüstrisi gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir [1, 13].

1.1.2.2. Klorlanmış polietilen (CPE)

Polietilenin klorlanması ile elde edilen ve %35-40 arasında klor içeriğine sahip olan sentetik bir kauçuk çeşididir [16]. Endüstriyel uygulamalarda genellikle diğer polimerler ile birlikte harman halinde kullanılmaktadır. Şekil 1.5'de klorlanmış polietilenin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



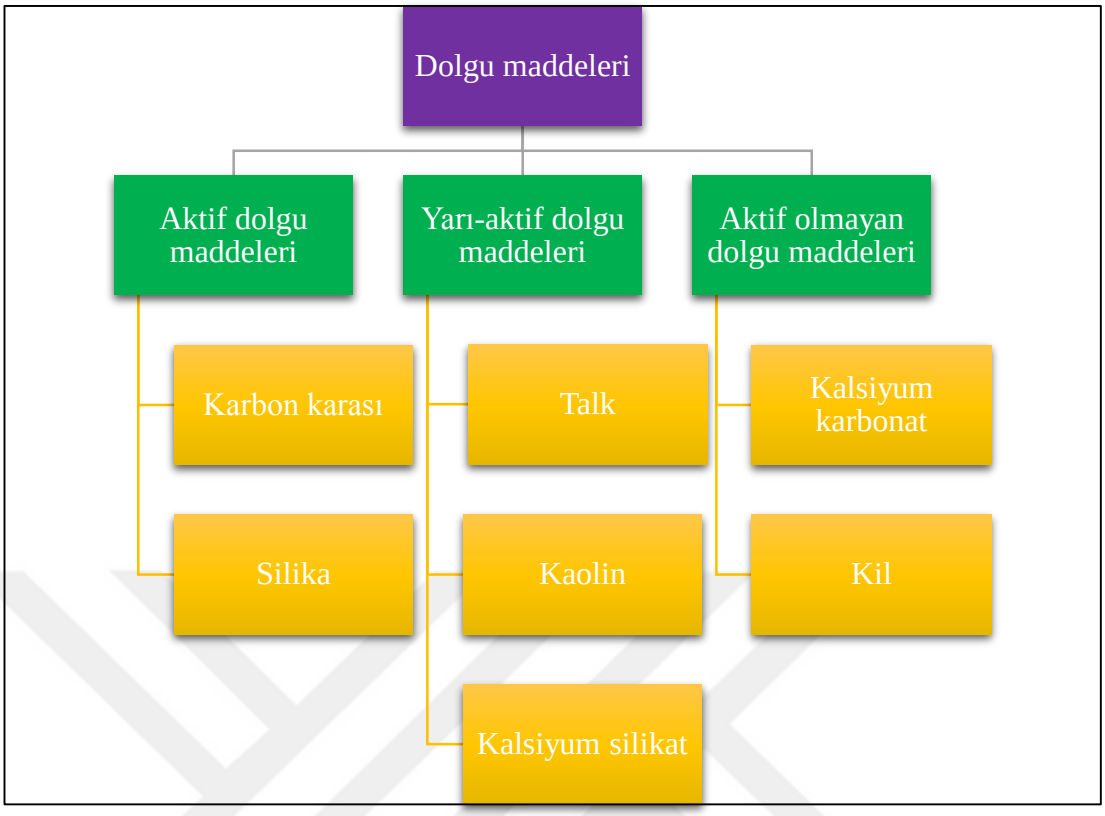
Şekil 1.5. Klorlanmış polietilenin kimyasal yapısı

CPE, iki tane polar olmayan gruptan (modifiye edilmemiş metilen birimleri) oluşur ve polar grubu (klorlu metilen birimi) sayesinde hem polar hem de apolar polimerler ile etkileşime girebilmektedir [3]. Doymuş moleküler yapı sayesinde ısı, ozon ve kimyasallara karşı direnç gösterir ve düşük kalıcı deformasyon özellikleri sergiler [4]. Diğer kauçuklar ile hazırlanan harmanlarında işlenebilirlik, ısıl dayanım, yağlara karşı direnç ve darbe özelliklerinde iyileşme sağlamaktadır [17].

Klor içeriği mekanik özellikleri etkilemektedir. Yüksek klor içeriğine sahip CPE'nin çekme dayanımı ve sertlik değerleri daha yüksektir. 150^{o}C üzerindeki işleme veya vulkanizasyon sıcaklıklarında hidroklorik asit açığa çıkarmaktadır [16]. Kablo kılıfı, çatı kaplama membranları, otomobil hortumu ve endüstriyel hortum, su geçirmez malzemeler gibi geniş kullanım alanına sahiptir.

1.2. Dolgu Maddeleri

Kauçuk hamurlarına güçlendirici ya da ucuzlatıcı etkisi amacıyla katılan, küçük tane boyutlu ve kuru toz halinde bulunan maddelerdir. Güçlendirici etkiye sahip dolgu maddeleri kauçuk esaslı malzemelerin çekme, aşınma, yırtılma dayanımı gibi fiziksel ve mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Ucuzlatıcı olarak kullanılan dolgu maddeleri ise kauçuk hamurunun maliyetini düşürerek daha ekonomik ürünler elde edilmesini sağlamaktadır [1, 18]. Şekil 1.6'da dolgu maddelerinin sınıflandırılması ve çeşitleri gösterilmektedir. Dolgu maddelerinin sınıflandırılmasında yüzey aktivitesi, yapı, tane boyutu, yüzey alanı ve özgül ağırlık gibi özelliklere bakılmaktadır. Parçacık boyutuna göre dolgu maddeleri; 1000-10000 nm arasında ise aktif olmayan dolgu maddeleri, 100-1000 nm arasında ise yarı-aktif dolgu maddeleri, 10-100 nm arasında ise aktif dolgu maddeleri olarak tanımlanmaktadır. Seçilen dolgu maddesinin tipi ve miktarı da son ürünün özelliklerini etkilemektedir [19, 20].



Şekil 1.6. Dolgu maddelerinin sınıflandırılması

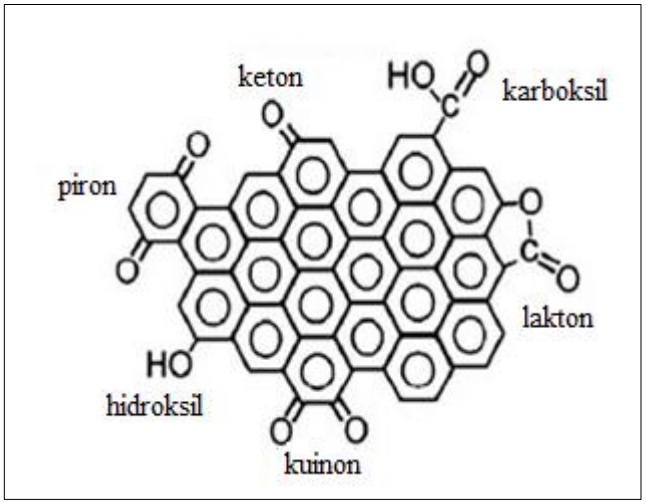
1.2.1. Aktif dolgu maddeleri

Matrisi güçlendrici etkiye sahip dolgu maddeleridir. Karbon karası ve silika bu grupta yer alır.

1.2.1.1. Karbon karası

İlk olarak 1904 yılında İngiltere'de Mote tarafından aktif bir dolgu maddesi olarak kullanılabileceği keşfedilmiştir. Karbon karası, kauçuk hamuruna eklenerek malzemenin modül, sertlik, çekme mukavemeti gibi özelliklerini iyileştirir. Şekil 1.7'de karbon karasının kimyasal yapısı gösterilmektedir.

Karbon karası, hidrokarbonlar yüksek sıcaklıklarda bozunarak oluşan buhardaki elementel karbonun toplanması sonucu elde edilmektedir. Karbon karaları; fırın, termal ve kanal prosesi olmak üzere üç farklı yöntem ile üretilmektedir.



Şekil 1.7. Karbon karasının kimyasal yapısı

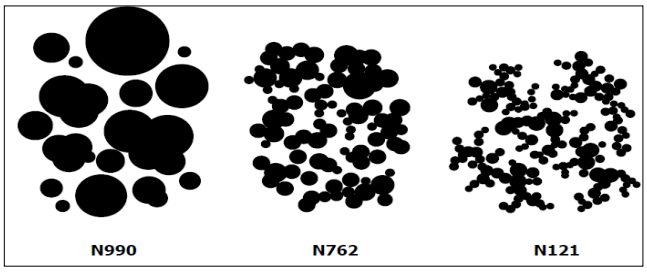
Fırın prosesinde, hidrokarbonlar 1200-1700 ^{o}C sıcaklık aralığında az oksijenli fırınlarda tutularak parçacık boyutu 18-40 nm ve pH değeri 6,5-10 arasında karbon karası elde edilmektedir. HAF, ISAF, FEF gibi karbon karaları fırın prosesi sonucu elde edilmektedir. Kanal prosesinde, doğalgazın demir plakalar kullanılarak oksijen ile yakılması sonucu 15-40 nm parçacık boyutuna sahip karbon karası üretilmektedir. Bu yöntem, düşük verimli olması ve çevre kirliliğine neden olmasından dolayı daha az tercih edilmektedir. EPC, MPC gibi karbon karaları kanal porsesi ile üretilmektedir. Termal proses ile doğal gazın havasız ortamda 1300^{o}C'de ısıl parçalanması sonucu düşük kaliteli ve orta seviyede parçacık boyutuna sahip karbon karası üretilmektedir. FT, MT gibi karbon karaları termal proses ile üretilmektedir [20].

Karbon karaları ASTM D-1765 standardına göre sınıflandırımaktadır. Bu sınıflandırmaya göre karbon karası dört basamaklı sisteme göre adlandırılır. Örneğin ABCD olarak adlandırılan karbon karası için, A basamağı S (yavaş), N (normal), F (hızlı) harflerinden biridir ve karbon karasının vulkanizasyon hızı hakkında bilgi verir. B, C ve D basamakları 1'den 9'a kadar sayılardan oluşmaktadır. B basamağı karbon karasının tanecik büyüklüğü ile ilgilidir. C basamağı, karbon karasının yapı özelliği ile ilgili bir sayıdır; D basamağı ise karbon karasının spesifik özelliklerini belirtmek için kullanılmaktadır. Tablo 1.1'de kauçuk endüstrisinde kullanılan fırın siyahlarının parçacık boyutu ve yüzey alanına göre sınıflandırılması gösterilmektedir [13].

Tablo 1.1. Fırın tipi karbon karalarının sınıflandırılması [13]

ASTM tanımı	Ürün adı	Özellik	Parçacık boyutu (nm)	Yüzey alanı (m^2/g)
N110	SAF	Üstün aşınma fırın siyahı	11-19	121-150
N220	ISAF	Orta üstün aşınma fırın siyahı	20-25	100-120
N330	HAF	Yüksek aşınma fırın siyahı	26-30	70-99
N440	FF	İnce fırın siyahı	31-39	50-69
N550	FEF	Hızlı ekstrüzyon fırın siyahı	40-48	40-49
N660	GPF	Genel amaçlı fırın siyahı	49-60	33-39
N770	SRF	Yarı kuvvetlendirici fırın siyahı	61-100	21-32

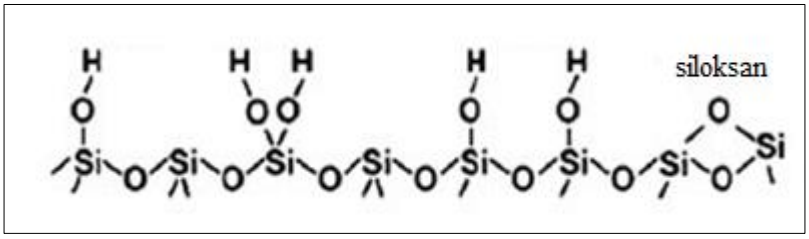
Karbon karasının tanecik büyüklüğü artıkça yüzey alanı azalır. Örneğin N990 karbon karasının tane büyüklüğü N220 karbon karasına göre daha yüksektir (Şekil 1.8). Karbon karasının tanecik büyüklüğünün artması hamurun işlenebilirliğini kolaylaştırır ancak mekanik özelliklerin iyileşmesi için küçük tancik boyutuna sahip karbon karaları tercih edilmektedir. Son yıllarda hem işlenebilirliğin kolay olması hem de mekanik özelliklerin iyi olması için kauçuk endüstrisinde küçük ve büyük tanecik boyutuna sahip karbon karaları birlikte kullanılarak kauçuk hamurları hazırlanmaktadır [13].



Şekil 1.8. Örnek karbon karalarının tane boyutu ve yapı özelliklerinin şematik gösterimi

1.2.1.2. Silika

Silisyum ve oksijenden oluşan, 1-30 nm parçacık boyutuna sahip, amorf yapıda, karbon karasından sonra en çok kullanılan aktif (takviye edici) dolgu maddesidir. Silikanın yüzeyindeki -OH gruplarının miktarı silikanın asitliği ve reaktivitesini doğrudan etkiler. Şekil 1.9'da silikanın kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Silikanın kimyasal yapısı

Dolgu maddesi olarak kullanılan dumanlanmış silika, doğal mineral silika ve çöktürülmüş silika olmak üzere üç tip silika çeşidi vardır. Dumanlanmış silika, en düşük tanecik boyutuna sahip en iyi takviye etkisi gösteren silika çeşididir; ancak pahalı olduğu için kullanım alanı sınırlıdır. Doğal mineral silika $SiCl_4$'ün hidrojen ve oksijen ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokulmasıyla üretilmektedir. Çöktürülmüş silika, alkali silikatların asitler ile kontrollü çöktürülmesi ile elde edilmektedir. Kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan silika çeşididir [13, 20].

Silikalar kauçuklardan farklı polariteye sahip olduğu için hamurun işlenebilirliğinde zorluklar, uzun vulkanizasyon süresi ve düşük çaprazbağ yoğunluğu gibi sorunlara yol açar. Bu nedenle silan bağlama ajanları ile birlikte kullanılarak kauçuk hamurunun mekanik özelliklerinde iyileşme sağlanmaktadır [13].

1.2.2. Yarı-aktif dolgu maddeleri

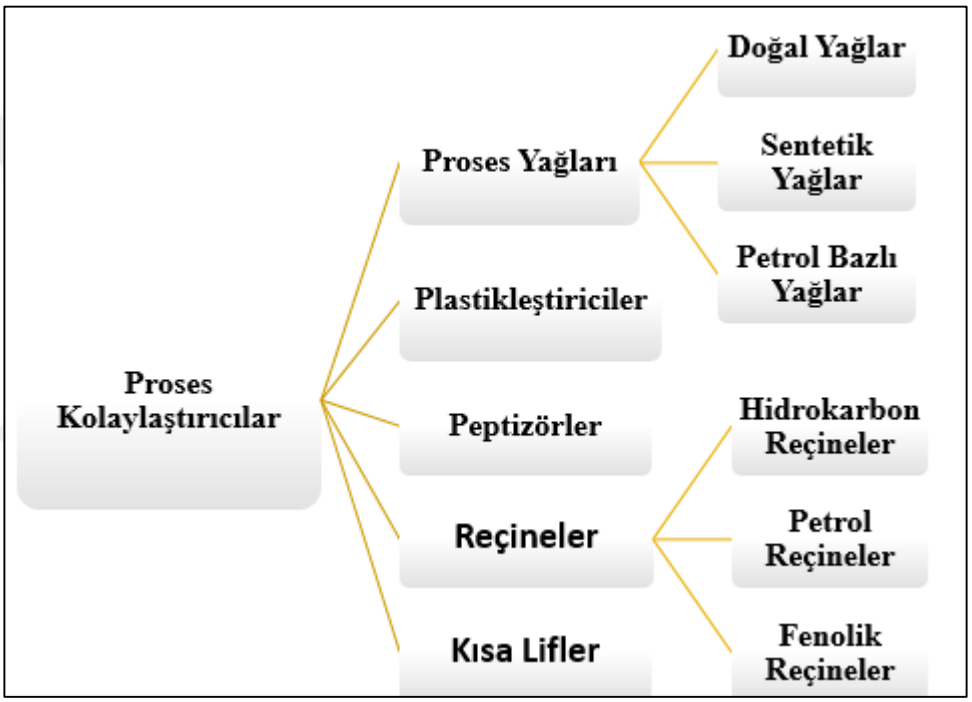
Fiziksel ve mekanik özellikleri kısmen iyileştiren dolgu maddeleridir. Talk, kaolin, kalsiyum silikat gibi maddeler yarı-aktif dolgu maddesi sınıfında yer almaktadır. İçine katıldıkları kauçuk malzemenin çekme ve yırtılma mukavemetini arttırmalarına rağmen aşınma direncini azaltmaktadırlar [13].

1.2.3. Aktif olmayan dolgu madddeleri

Hamur maliyetinin düşürülmesi amacı ile kullanılan dolgu maddeleridir. Kauçuğun mekanik özellikleri üzerinde olumlu bir etkileri yoktur. En yaygın olarak kalsiyum karbonat kullanılmaktadır. Kalsiyum karbonat en ucuz dolgu maddesidir, malzemenin sertliğini azaltır ve dağılımı kolay olduğu için kauçuk ile kolayca karışabilmektedir [13].

1.3. Proses Kolaylaştırıcılar

Kauçuk makromolekülleri arasına nüfuz ederek viskoziteyi düşüren ve böylece moleküler düzeyde hareketliliği arttıran sıvılardır. Dolguların hamur içinde homojen dağılmasına yardımcı olarak işlenebilirliği kolaylaştırılar ve karıştırma enerjisini azaltırlar. Karıştırma sıcaklığını düşürerek ön vulkanizasyonu engellemeleri de proses kolaylaştırıcıların diğer faydaları arasında sayılabilir. Kauçuk sanayisine dolgu maddelerinden sonra en çok kullanılan malzemelerdir. Şekil 1.10'da proses kolaylaştırıcılar sınıflandırılmıştır [13].



Şekil 1.10. Proses kolaylaştırıcıların sınıflandırılması

Kauçuk formülasyonunda yer alan proses yağlarının asidik yapıda olmaması gerekir. Bunun nedeni asidik yapının vulkanizasyonu geciktirmesidir. Yüksek miktarda yağ kullanımı yüzeyde kusmalara neden olmaktadır. Kauçuklar için proses yağı seçiminde kauçuğun kimyasal yapısı, polaritesi ve viskozitesi ile olan uyumuna dikkat edilmelidir. Hidrojen ve Van der walls kuvvetleri kauçuk hamuru içindeki yağ etkinliğini belirlemektedir. Son ürünü renklendirme eğilimi ve kauçuk içerisindeki çözünürlüğü de yağ seçiminde önemli parametrelerdir.

Proses yağları; petrol bazlı yağlar, sentetik yağlar ve doğal yağlar olmak üzere üç grupta incelenirler. Petrol bazlı yağlar, ucuz ve birçok kauçuk çeşidi ile uyumlu olduğu

için en çok kullanılan proses yağlarıdır. Aromatik, naftenik ve parafinik olmak üzere üç çeşidi vardır. Doğal yağlar da bitkisel ve hayvansal olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Bitkisel yağlar fındık yağı gibi bitkilerden elde edilen yağlar iken hayvansal yağlar don yağı gibi hayvansal ürünlerden elde edilen yağlardır. Sentetik yağlar, çok fazla çeşidi olmasına rağmen pahalı oldukları için kauçuk endüstrisinde sınırlı miktarda kullanılmaktadır. Çoğunlukla mineral yağlar ile uyumlu olmayan NBR ve CR gibi polar kauçuklarda kullanımları tercih edilmektedir. Mekanik özelliklere etkileri diğer yağlara göre daha fazladır.

Kauçuk endüstrisinde plastikleştirici olarak; ester, çam katranı ve düşük molekül ağırlıklı poli(etilen glikol)ler kullanılmaktadır. Ftalatlar en çok kullanılan plastikleştiricilerdir. En iyi bilinenleri dibütilftalat (DBP), dioktilftalat (DOP) ve propilen adipattır (PPA). DBP, yapışkanlığın hedeflendiği ve düşük sertlikteki kauçuk hamuru üretiminde kullanılmaktadır. DOP, az uçucu ve yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu için sert malzemelerin üretiminde uygundur. PPA, yüksek soğuk dayanımı gerektiren uygulamalarda tercih edilmektedir [13].

Peptizörler, kauçukların karıştırılması sırasında mekanik etkiler eşliğinde zincir kesilmelerine bağlı oluşan serbest radikalleri sönümlemek üzere kullanılan radikal tutuculardır. Pentaklortiyofenoller, fenilhidrazin tuaları ve bazı difenilsülfitler iyi bilinen peptizörler arasında yer almaktadır. Peptizörler, kauçuk harman bileşimine genellikle 0,1-0,25 phr oranında eklenerek kullanılmaktadırlar.

1.4. Koruyucular

Yaşlanma, kauçuk malzemelerin dış ortam ve/veya mekanik yüklerin etkisinde zamanla kısmen bozunmaya uğraması olarak tanımlanabilir. Yaşlanma sonucu malzemenin dış görünümü değişebilir; moleküler yapısında oluşan değişimler sonucu mekanik ve dinamik özelliklerinde de kayıp meydana gelebilir. Kauçuk malzemelerin bozunması; ısı, ağır metal kontaminasyonu, oksijen ve ozon gibi faktörler ile hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Termo-oksidatif ve ozon kaynaklı bozunmaya karşı koruyucu katkı maddeleri kauçuk hamur bileşimine eklenerek malzemenin yaşlanması geciktirilir ve kullanım ömrü uzatılabilir. Bu amaçla kullanılan katkılar temel olarak antioksidan, antiozonant ve vakslardır [13, 21].

Antioksidanlar, oksidatif bozunmayı önlemek için doğal ve sentetik olarak üretilen koruyucu maddelerdir. Fosfitler, fenoller ve hidrokinonlar renk veren (lekeleyen) antioksidanlar sınıfında yer alırken, dihidrokinon ve difenilaminler renklendirmeyen antioksidanlardandır. TMQ (2,2,4-trimetil-1,2-dihidrokinolin) kauçuk malzemelerde en yaygın kullanılan antioksidan çeşididir. Kauçuk hamurunda 0,5 phr üzeri kullanımı durumunda etkisini göstermeye başlar ve daha yüksek oranlarda kullanıldığında da kusmaya neden olmaz [21].

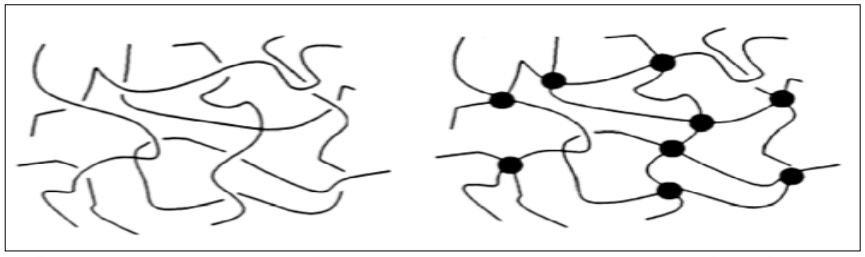
Antiozonantlar, kauçuk esaslı malzemelerin ozon, oksijen, ısı ve metal iyonları karşısındaki direncini arttırırlar. Parafenilaminler (PPD) tek kimyasal antiozonant türüdür ve dialkil PPD, alkil-aril PPD, diaril PPD olmak üzere üç çeşidi vardır. Dialkil PPD'ler, C3'den C9'a kadar değişen hidrokarbon (R) grubu taşıyabilirler. Molekül ağırlıkları düşük olduğu için malzeme yüzeyine göçme eğilimindedirler. Alkil-aril PPD'lerin R grubunun biri aromatik, diğeri alkil grubundan oluşmaktadır. Bu sınıfta en çok kullanılan PPD, N-1,3-dimetilbütil-N-fenil-p-fenilendiamindir (IPPD). Diaril PPD'ler, iki aromatik sarkaç grup içerdiği için daha düşük aktiviteye sahiptirler. Difenil-p-fenilendiamin ve di-b-naftil-p-fenilendiamin gibi PPD'ler en yaygın kullanılan diaril PPD'lerdir.

Vakslar, yüzeyde bir bariyer oluşturarak malzemeyi ozona karşı fiziksel yolla korumaktadırlar. Kısa süreli statik koruma parafin vakslar ile sağlanmaktadır. Mikrokristalin vakslar, ürünün uzun süreli depolanması sırasında ya da servis ömrü sırasında koruma sağlamaktadırlar. Vakslar ve PPD karışımları bir arada kullanılarak hem statik hem de dinamik uygulamalarda ve geniş bir sıcaklık aralığında uzun vadeli ürün koruması sağlamaktadır [13].

1.5. Vulkanizasyon

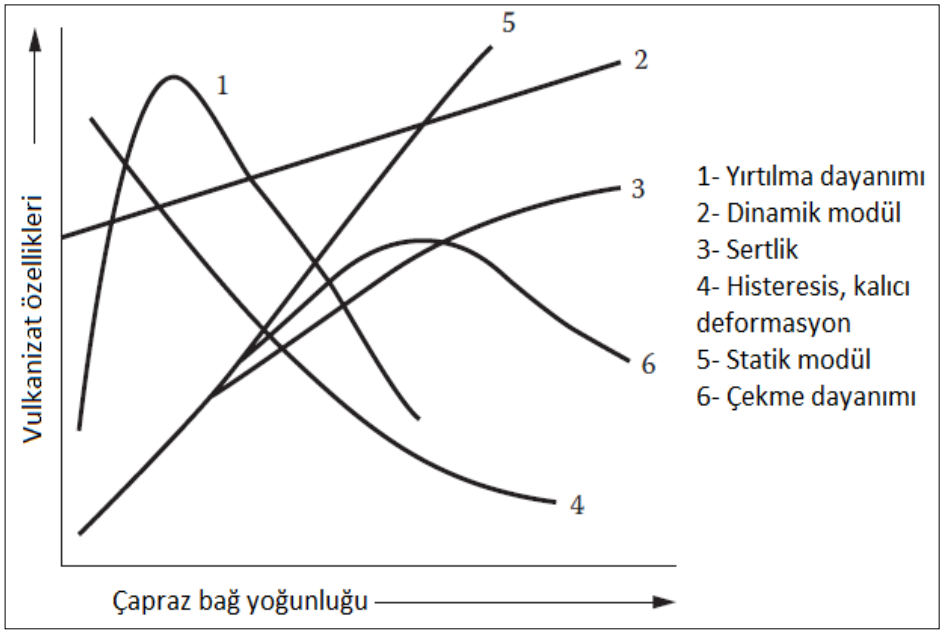
İlk olarak 1841 yılında Charles Goodyear tarafından doğal kauçuğun kükürt ile vulkanizasyonu gerçekleştirilmiştir. Aynı dönemde İngiltere'de Thomas Hancock tarafından da vulkanizasyonun gerçekleştirildiği söylenmektedir. Doğal kauçuğun vulkanizasyonu 1906 yılına kadar hızlandırıcı kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Sonraki yıllarda hem doğal kauçuk hem de sentetik kauçuklar için hızlandırıcılar, aktivatörler ve geciktiriciler kullanılarak vulkanizasyon hızının kontrolü sağlanmıştır [13].

Vulkanizasyon, vulkanizasyon ajanları ile kauçuk moleküllerinin kimyasal olarak etkileşmesi sonucu kauçuk moleküllerinin arasında çaprazbağların oluşması olayıdır. Vulkanizasyon sonucunda malzeme elastik hale gelir ve mekanik özellikleri iyileşir. Şekil 1.11'de vulkanizasyon öncesi ve sonrası kauçuk zincirlerinin yapısı gösterilmektedir [22, 23].



Şekil 1.11. Vulkanizasyon öncesi ve sonrası kauçuk zincir yapısı

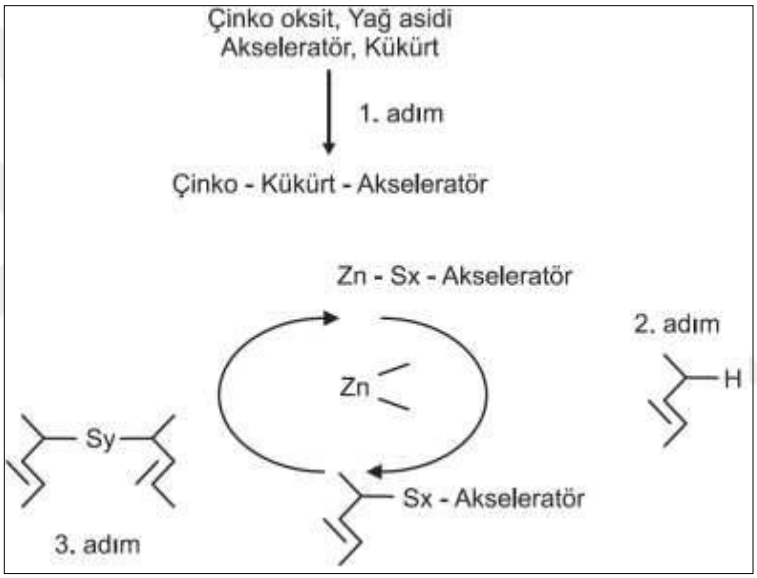
Vulkanizasyon sonrası oluşan malzeme ısıtıldığında sınırlı düzeyde yumuşayan, çözücülerde çözünmeyen, sertliği, ısı ve ışık etkisinde bozunmalara karşı dayanımı ham kauçuğa göre daha yüksek ve endüstriyel olarak kullanılabilir bir hale gelir. Vulkanizasyon işlemi vulkanizasyon ajanı, aktivatörler ve hızlandırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmektedir [22, 23]. Şekil 1.12'de çaprazbağ yoğunluğunun kauçuğun özellikleri üzerindeki etkisi gösterilmektedir [23].



Şekil 1.12. Çaprazbağ yoğunluğunun vulkanizat özelliklerine etkisi [23]

1.5.1. Aktivatörler

Kauçuk vulkanizatlarında hızlandırıcıların ve kür (vulkanizasyon) sisteminin etkinliğini arttırmak için inorganik ve organik aktivatörler kullanılmaktadır. Yağ asitleri, aminler, guanidinler, amitler, polialkoller gibi maddeler organik aktivatörler arasında yer almaktadır. Kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan aktivatör sistemi çinko oksit ve stearik asitten oluşmaktadır. Tipik bir hamur reçetesinde 2 phr stearik asit ve 5 phr çinko oksit seviyeleri optimum fiziksel özelliklerin elde edilmesi için kabul edilen miktarlardır. Şekil 1.13'te kükürt vulkanizasyonu sırasında çinko oksitin rolünü gösteren mekanizma verilmiştir [23].



Şekil 1.13. Çinko oksitin kükürt vulkanizasyonundaki yeri

1.5.2. Hızlandırıcılar

Kauçukların kükürt vulkanizasyonunda reaksiyon hızını ve çapraz bağlanma verimini önemli ölçüde arttıran katkı maddeleridir. Reaksiyon hızını arttırarak, vulkanizasyon işleminin daha düşük maliyetle gerçekleşmesini sağlarlar. Farklı hızlandırıcı karışımları kullanılarak vulkanizasyonun hem başlangıç hızının hem de toplam reaksiyon süresinin birlikte ayarlanması mümkündür. Kullanılacak kükürt miktarı azalacağından, fazla kükürt kaynaklı istenmeyen yan reaksiyonların gerçekleşme ihtimali büyük ölçüde azalır. Hızlandırıcı tip ve oranlarının ayarlanmasıyla çaprazbağ yapısı ve uzunluğu kontrol edilebilir; bu sayede ürünün yorulma dayanımı, ısıl

dayanımı gibi önemli performans özellikleri geliştirilebilir. Tablo 1.2'de hızlandırıcılar vulkanizasyon hızına göre sınıflandırılmıştır.

Hızlandırıcı tipi ve miktarı seçilen kauçuk tipine göre belirlenmelidir. Örneğin SBR vulkanizasyonunda, NR için kullanılandan daha hızlı hızlandırıcıların kullanılması gerekmektedir. Bunun yanısıra, üründen beklenen özellikler de hızlandırıcı seçiminde etkilidir. Örneği kablo yalıtım ve kılıf hamurlarında kullanılan hızlandırıcılarınnın ön pişme (scorch) güvenliğinin yüksek olması ve vulkanizatlarının yaşlanma özelliklerini geliştirecek özelliklerde olması gerekmektedir. Ayrıca ürün rengi üzerinde olumsuz etkisi olmaması ve elektriksel özellikler üzerinde etkili olmaması da beklenmektedir.

Tablo 1.2. Vulkanizasyon hızına göre hızlandırıcıların sınıflandırılması

Hızlandırıcı Tipi	Tepki Hızı	Kısa Adları
Aldehid-aminler	Yavaş	HMT, EA
Guanidinler	Orta	DPG, DOTG
Thiazoller	Az hızlı	MBT, MBTS
Sulfenamidler	Hızlı ve erteleyici	CBS, TBBS, MBS, DCBS
Dithiofosfatlar	Hızlı	ZBPD
Thiuramlar	Çok hızlı	TMTD, TMTM, TETD
Dithiokarbamatlar	Çok hızlı	ZDMC, ZDBC

1.5.3. Vulkanizasyon ajanları

Vulkanizasyon sırasında polimer zincirleri arasında çaprazbağların meydana gelmesini sağlayan maddelerdir. Vulkanizasyon, yüksek enerjili radyasyon, ultraviyole ışınları gibi dış etkilerin uygulanmasıyla gerçekleştirilebileceği gibi, kükürt, peroksit, metal oksitler ve silan bağlayıcıların arasında sayılabileceği çapraz bağlayıcı maddeler kullanılarak gerçekleştirilen vulkanizasyon uygulamaları daha yaygındır.

1.5.3.1. Kükürt vulkanizasyonu

Kükürt, kauçuk vulkanizasyonu için en yaygın kullanılan vulkanizasyon ajanıdır. Kükürdün hızlandırıcılar ile birlikte kullanılması ile geleneksel vulkanizasyon (conventional vulcanization, CV), etkin vulkanizasyon (efficient vulcanization, EV) ve yarı-etkin vulkanizasyon (semi-efficient vulcanization, semi-EV) sistemleri olmak

üzere üç farklı şekilde vulkanizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Geleneksel vulkanizasyon sistemi, yüksek miktarda kükürt ve düşük miktarda hızlandırıcı kullanılarak gerçekleştirilir. Bu vulkanizasyon sistemi ile çapraz bağlanan kauçuklarda yorulma direnci yüksek, ancak ısı ve oksidasyon dayanımı düşük vulkanizatlar elde edilmektedir. Etkin vulkanizasyon sistemi, düşük miktarda kükürt kullanılarak yüksek ısıl kararlılığa sahip fakat yorulma direnci düşük vulkanizatlar elde edilmektedir. Yarı-etkin vulkanizasyon sisteminde ise oksidasyon ve yorulma direnci arasında belirli bir denge sağlanmaktadır.

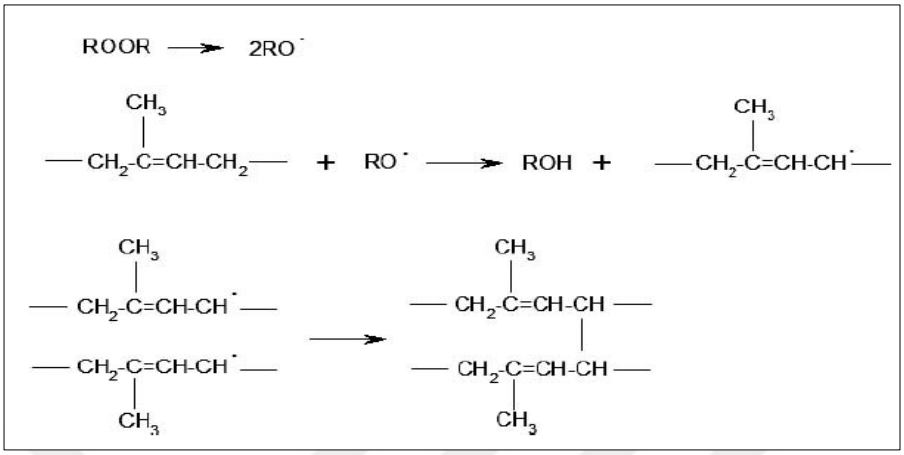
Kükürt vulkanizasyonu sadece kükürt değil, kükürt vericiler kullanılarak da gerçekleştirilmektedir. Vulkanizasyonun gerçekleşmesi için gerekli olan kükürt, belirli bir sıcaklıkta kükürt vericilerin bozunması ile elde edilmektedir. Kükürt vericiler, kükürt ile birlikte kullanıldıklarında hızlandırıcı etkisi göstererek çaprazbağ yoğunluğunu arttırmaktadırlar. Tetrabenzil tiuram disülfid (TBzTD), tetrametil tiuram disülfid (TMTD), dipentametilen tiuram tetrasülfid (DPTT) ve morfolin disülfid (DTDM), kauçuk endüstrisinde en yaygın kullanılan kükürt vericilerdir [5, 22, 23].

1.5.3.2. Peroksit vulkanizasyonu

Peroksitler, vulkanizasyon koşullarında parçalanarak güçlü serbest radikaller verirler ve bu radikaller polimerik zincirdeki protonları koparark, zincirler üzerinde çapraz bağlanabilecek aktif noktaların oluşmasını sağlarlar. Bu vulkanizasyon sisteminde çapraz bağlanma, kauçuk molekülleri arasında köprü görevi gören farklı bir molekül olmaksızın doğrudan karşılıklı moleküllerin karbon atomları arasında gerçekleştirilir. Şekil 1.14'de doğal kauçuğun peroksit vulkanizasyonu mekanizması şematik olarak verilmiştir [24].

Peroksit vulkanizasyonunun kükürt vulkanizasyonuna göre en büyük avantajı, ana zincir üzerinde doymamışlık içermeyen kauçuklar için de uygulanabilmesidir. Peroksit vulkanizasyonu sonucu oluşan C-C bağları, kükürt vulkanizasyonu sonucu oluşan C-S ve S-S bağlarından daha kararlı olduğu için kauçuk vulkanizatlarının ısıl ve oksidatif yaşlanma dayanımları oldukça iyidir. Kükürt vulkanizasyonunun açık renkli kauçuk malzemeler için uygulanabilirliği sınırlı iken, peroksit vulkanizasyonunda böyle bir sınırlama söz konusu değildir. Bununla birlikte, peroksit vulkanizasyonu ile elde

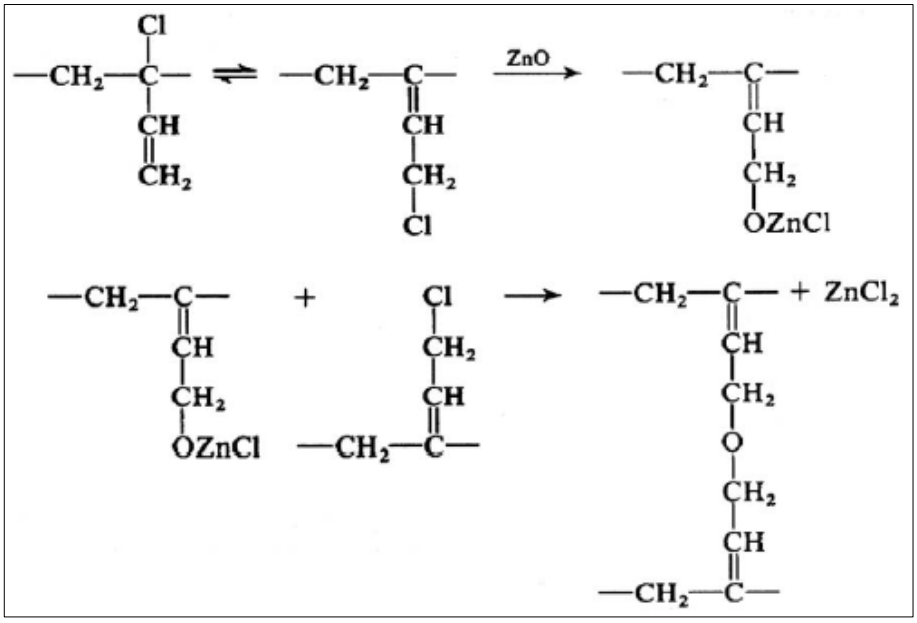
edilen vulkanizatların mekanik ve dinamik özellikleri göreceli olarak zayıftır [5, 22, 23, 24].



Şekil 1.14. Peroksit vulkanizasyonu mekanizması [24]

1.5.3.3. Metal oksit vulkanizasyonu

Kloropren kauçuk, klorlanmış polietilen gibi halojen içeren doymamış kauçukların vulkanizasyonunda tercih edilen bir yöntemdir. Halojenli kauçuklar çok aktif oldukları için çift bağların kırılması zor olur. Bu nedenle çinko oksit (ZnO) ve magnezyum oksit (MgO) gibi aktif kür sistemi kullanılarak halojen atomu üzerinden çaprazbağlanma gerçekleştirilir. Şekil 1.15'de kloropren kauçuğun metal oksit vulkanizasyonuna ait reaksiyon mekanizması gösterilmektedir [5].



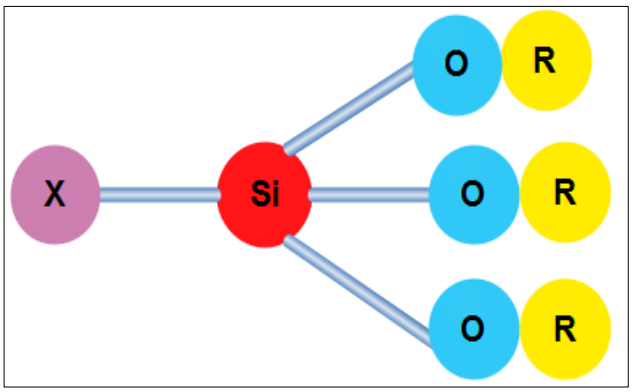
Şekil 1.15. Kloropren kauçuğun metal oksit vulkanizasyonu

Metal oksit vuklanizasyonu sisteminde çinko oksit varlığında açığa çıkan reaksiyon ürünlerini nötralize etmek, toplam çinko oksit ihtiyacını azaltmak ve çapraz bağlanma verimini arttırmak üzere hamur bileşiminde ikincil bir metal oksitin kullanımı faydalıdır. Bu amaçla en çok tercih edilen magneztum oksittir. Kloropren kauçuğun metal oksit vulkanizasyonunda kurşun oksit kullanılarak vulkanizatlarda düşük su emme ve yüksek asit direnci özellikleri elde edilebilmektedir [5, 22, 23].

1.5.3.4. Silan vulkanizasyonu

Geleneksel vulkanizasyon yöntemleriyle (kükürt, peroksit, metal oksit vulkanizasyonu gibi) verimli şekilde vulkanize edilemeyen kauçukların çapraz bağlanması ve/veya seçimli vulkanizasyon koşullarının elde edilmesi amacıyla tercih edilebilecek bir yöntemdir. Silan bağlayıcı seçiminde silanın reaktif grubu dikkate alınır. Vulkanizasyon öncesinde genellikle bir ön işlem (nemlendirme, kurutma, asitleme gibi) gerektirir. Birçok durumda ilave pişmeye (post-cure) de ihtiyaç duyulur. Çoğunlukla polietilen (PE) ve türevlerinin çapraz bağlanmasında kullanılır. Dinamik vulkanizasyon uygulamalarına da elverişli bir sistemdir [3, 10, 25].

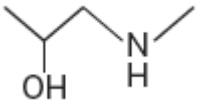
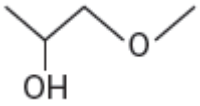
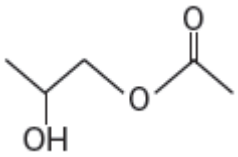
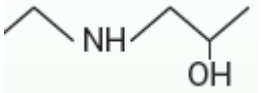
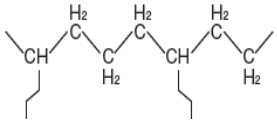
Silan bağlayıcılar (silanlar, silan bağlama ajanları), iki işlevli (bifonksiyonel) özellikleri sayesinde çok çeşitli uygulamada etkin olarak kullanılırlar. Aynı ya da farklı moleküler yapıdaki polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasında kullanılabildikleri gibi kauçuk-dolgu etkileşimini geliştirmede de kullanımları yaygındır. Şekil 1.16'da silan bağlama ajanlarının kimyasal yapısı ve işlevsel grupları gösterilmektedir.



Şekil 1.16. Silanın kimyasal yapısı

Şekil 1.16'da da gösterildiği gibi silanın kimyasal yapısını iki işlevsel grup oluşturmaktadır. "R" olarak gösterilen grup, hidroliz olabilen bir alkoksi grubunu temsil etmektedir. Etoksi, epoksi ve metoksi grupları en yaygın "R" grupları rasında sayılabilir. Bu gruplar, silika gibi polar yapılı ve kauçuk matriste zor dağıtılabilen dolguların yüzeylerindeki silanol grupları ile reaksiyona girerek dolgu ile kimyasal olarak tutunurlar. "X" olarak gösterilen grup ise amino, merkapto ve vinil gibi organo-fonksiyonel bir grubu temsil etmektedir. Bu gruplar, polimer matrisi ile etkileşime girerek silan bağlayıcının polimere tutunmasından sorumludurlar. Tablo 1.3'te organo-fonksiyonel gruplarına göre silanların verdiği reaksiyonlar ve oluşabilecek muhtemel son ürünlere örnekler verilmiştir [7].

Tablo 1.3. Fonksiyonel gruplara göre silan reaksiyonları [7]

Fonksiyonel grup	Reaktif grup	Reaksiyon	Reaksiyon ürünü
Epoksi	$-NH_2$	Epoksi halka açılması	
	-OH		
	-COOH		
Amino	Cl-	Dehidroklorizasyon	
	ClOC-	Amidasyon	
	Epoksi	Epoksi halka açılması	
Vinil	CH_2	Aşılanma	

Tablo 1.3'ten de görülebileceği gibi farklı silan tipleri çeşitli reaksiyonlara girerek son ürünün oluşumuna ve değişik özellikte ürün üretimine katkı sağlamaktadır. Bazı silan çeşitleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilmektedir.

Epoksi-fonksiyonel silanlar, reçinelerin silisli yüzeylere tutunma dayanımını iyileştirmek için kullanılır. Amino-fonksiyonel silanlar, reaktif oldukları için kükürt içermeyen çapraz bağlama işlemleri için kullanılırlar. Dinamik ve mekanik özellikleri diğer silanlara göre daha iyi geliştirdiği için en çok tercih edilen silan çeşididir. Vinil-fonksiyonel silanlar, genellikle peroksit pişirici ajanının kullanıldığı polimer matrislerinde mekanik özellikleri iyileştirmek için kullanılırlar. Metakril-fonksiyonel silanlar, polimer matrisinin işlenebilirliğini kolaylaştırarak mekanik özelliklerde iyileşme sağlarlar [7, 26].

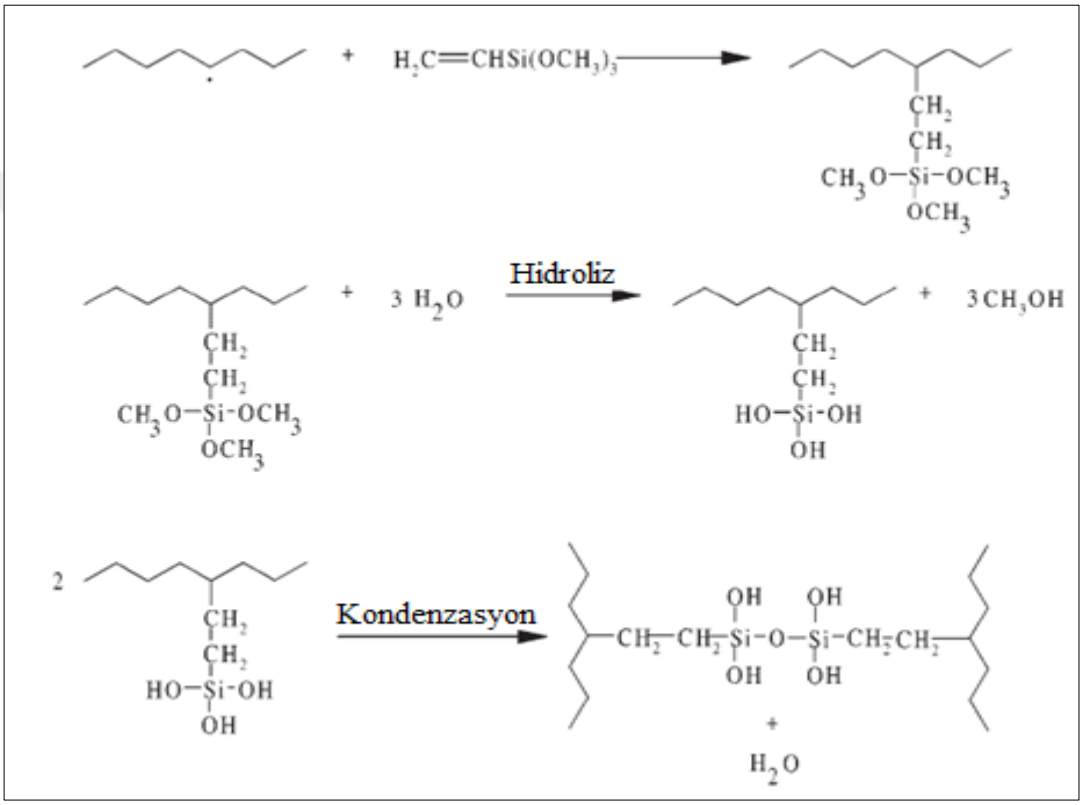
Silanlarda organo-fonksiyonel gruplara göre işlevselliği belirlenir ve adlandırılır. Bu gruplara göre de farklı kimyasal özellikler gösterebilmektedirler. Tablo 1.4'de vinil, amino ve merkapto silanların özellikleri gösterilmektedir [7, 26]. Polimer matrisi için uygun silan seçilerek malzeme uyumluluğu arttırılır. Böylece mekanik özelliklerde iyileşme sağlanarak ürün özellikleri geliştirilebilmektedir.

Tablo 1.4. Silanların özellikleri [7, 26]

Fonksiyonel Grup	**Kimyasal Adı**	**Kimyasal Formül**	**Özellik**	
			Parlama Noktası (^oC)	Çözünürlük Parametresi
Vinil	Viniltrimetoksisilan	$(CH_3)_3SiCH=CH_2$	23	7,49
	Viniltrietoksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH=CH_2$	54	7,76
Amino	N-2-(Aminoetil)-3-aminopropiltrimetoksi silan	$(CH_3O)_3SiC_3H_6NHC_2H_4NH_2$	128	9
	3-Aminopropiltri-metoksi silan	$(CH_3O)_3SiC_3H_6NH_2$	88	8,56
	3-Aminopropiltrietoksi silan	$(C_2H_5O)_3SiC_3H_6NH_2$	98	8,56
Merkapto	3-Merkapto propiltrimetoksi silan	$(CH_3O)_3SiC_3H_6SH$	107	8,49

Silan çaprazbağlanma (vulkanizasyon) mekanizması, üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşamada silan bağlama ajanı polimer matrisine bağlanması için aşılanır. İkinci aşamada, aşılanmış polimer harmanlarının çapraz bağlanma reaksiyonun gerçekleştirilebilmesi için nemli bir ortama maruz bırakılarak (genellikle

ılık suda) hidroliz işlemi gerçekleştirilir [8], [9]. Silan bağlama ajanlarındaki alkoksi grupları ile hidroliz işlemi gerçekleştirilir. Alkoksi silanların hidroliz işleminden sonra mono, di ve tri silanoller üzerinden siloksan bağı oluşturulur [27]. Son aşamada stabil siloksan bağlarının oluşturulabilmesi amacı ile, elde edilen hidroksil grupları kondese edilir. Kondenzasyon aşamasının olmaması çaprazbağ yoğunluğunu azaltıcı bir etkiye sahiptir [25]. Şekil 1.17'de polipropilenin (PP) silan ile aşılandıktan sonra nem varlığında çapraz bağlama reaksiyonu gösterilmektedir [11].



Şekil 1.17. PP'in silan ile çapraz bağlanma mekanizması [11]

Şekilde görüldüğü gibi PP harmanları hazırlandıktan sonra (genellikle ekstrüderde) silan bağlama ajanları eklenerek aşılama reaksiyonu gerçekleştirilir. İkinci adımda aşılanmış polimer karışımı 90°C'deki su banyosuna daldırılarak hidroliz işlemi gerçekleştirilir. Son aşamada da kararlı siloksan bağları üretmek için hidroksil gruplarının kondenzasyon işlemi gerçekleştirilir [11].

Silanın çapraz bağlama derecesi ve hızı, reaksiyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır [28]. Çapraz bağlanma süresinin kısaltılması için uygun katalizörler (di-n-bütilin-dilaurat,

di-bütilin-diasetat) kullanılır. Katalizör kullanımı aşılanmış polimerin depolanması sırasında sorun oluşturacağı için kullanımı tercih edilmemektedir [10].

Silan vulkanizasyonu diğer vulkanizasyon sistemlerine göre farklı ve karmaşık gözükse bile endüstriyel uygulamalar için büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu avantajlar; düşük maliyet, kolay proses, üstün mekanik özellikler, iyi termal kararlılık, yüksek enerji depolama kapasitesi şeklinde sıralanabilir [10, 11].

1.6. Kullanılan Deneysel Teknikler ve Cihazların Çalışma Prensipleri

1.6.1. Kauçuk hamurunun hazırlanması ve kalıplanması

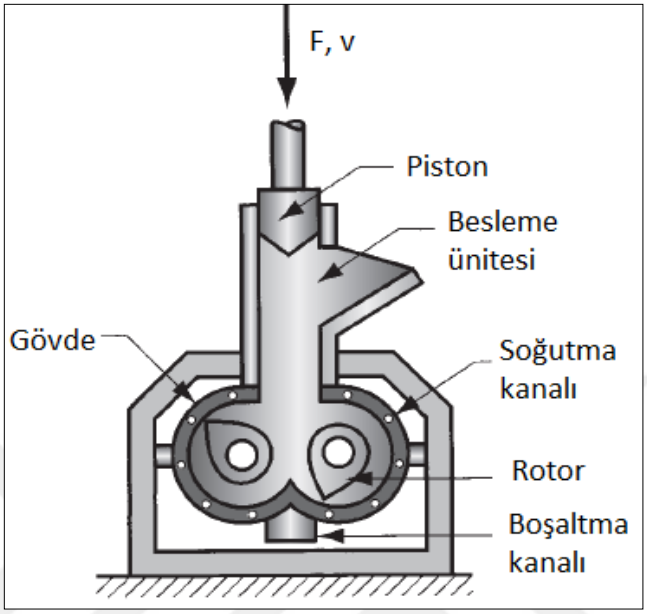
1.6.1.1. Dahili karıştırıcı (Banbury)

İlk olarak 1916 yılında Fernley H. Banbury tarafından, kauçuk hamurlarının hazırlanması için geliştirilmiştir. Dahili karıştırıcı; hızlı proses süresi, temiz bir çalışma ortamı sağlaması, kontrollü ve daha kolay çalıştırılması gibi üstünlükleri sayesinde kauçuk endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 1.18'de dahili karıştırıcı şematik olarak gösterilmiştir [29].

Dahili karıştırıcıda kauçuk hamuru 2-10 dakika gibi kısa sürelerde hazırlanabilmektedir. Karıştırma işlemi genellikle iki kademede gerçekleşmektedir. İlk kademede kauçuk, dolgu maddeleri, proses kolaylaştırıcılar, ikinci kademede ise vulkanize edici ajanlar eklenerek belirli bir süre, hız ve sıcaklıkta karışım gerçekleştirilmektedir.

Kauçuk ve kimyasallar dahili karıştırıcının besleme hunisinden eklenir ve rotorların olduğu karıştırma bölgesine inmeleri sağlanır. Dahili karıştırıcının üst kısmındaki piston (ram) hamur bileşenlerine basınç uygulayarak karıştırma işleminin kolay ve hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Karıştırma bölmesinde yer alan rotorlar birbirine zıt yönde dönerek kauçukların ve hamur bileşenlerinin ezilerek birbiri içerisinde dağılmasını sağlar ve böylece homojen bir karışım elde edilmiş olur. Rotorların dönmesi sırasında sürtünme nedeniyle kaydadeğer miktarda ısı açığa çıkar ve bu nedenle hamur sıcaklığı artar. Soğutma kanallarından geçirilen akışkan aracılığı ile bu ısı uzaklaştırılır ve hamur sıcaklığının kontrolü sağlanır, ön pişme engellenir. Karıştırma işemi tamamlanmış olan hamur, boşaltma kanalından genellikle Banbury

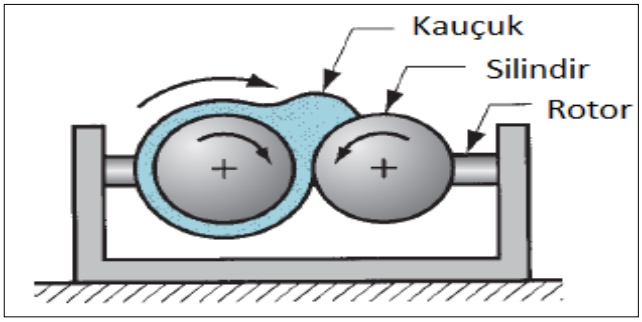
çıkışında yer alan çift silindirli açık mile alınır ve milden geçirilerek kolay işlenebilecek levha haline getirilir. Bu sırada aynı zamanda hamurun ortam sıcaklığına soğutulması da sağlanır [1, 29].



Şekil 1.18. Dahili karıştırıcı [29]

1.6.1.2. Çift silindirli açık mil

Açık mil, Thomas Hancock tarafından geliştirilen en eski kauçuk işleme makinesidir (Şekil 1.19). Birbirine ters yönde ve farklı hızlarda dönen iki silindirden oluşmaktadır. Hamur bileşenleri üstten silindirlere beslenir ve karıştırma sonrası alttan tabaka halinde alınır. Karıştırma süresinin uzun olması, hamur kalitesinin operatör hassasiyetine bağlı olması, çalışma ortamının kirli olması ve düşük kapasite gibi dezavantajlarından dolayı karışım hazırlamada kullanımı sınırlıdır. Çift silindirli açık milin en yaygın kullanımı dahili karıştırıcıda hazırlanan hamurun tabaka haline getirilmesidir [1, 29].

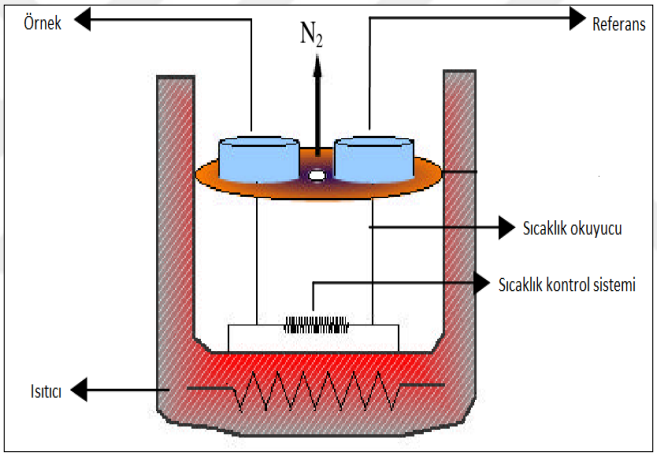


Şekil 1.19. Çift silindirli açık mil [29]

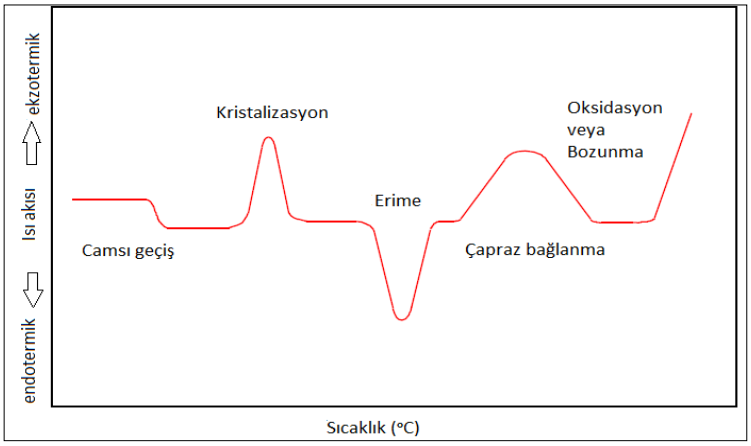
1.6.2. Kauçuk hamuru karakterizasyon yöntemleri ve kullanılan ekipmanlar

1.6.2.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), referans ve örnek sıcaklığı eşit olacak şekilde gerçekleştirilen ısıtma sırasında referans ve örneğin farklı düzeyde ısı almasından yola çıkılarak örneğin ısı kapasitesinin (Cp) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü termal analiz yöntemidir. DSC ile malzemenin camsı geçiş sıcaklığı (Tg), erime (Tm), çaprazbağlanma (Tç) ve bozunma gibi ısıl geçişler ve bu geçişler sırasındaki entalpi değişimleri (ΔHc) hakkında bilgi elde edilebilmektedir. Isıl geçişler ısı alan (endotermik) ya da ısı veren (ekzotermik) değişimler olabilir. Şekil 1.20'de DSC cihazının fırın bölgesinin şekli gösterilmektedir. Şekil 1.21'de de plastikler için elde edilebilecek tipik bir DSC eğrisi verilmiştir [30].



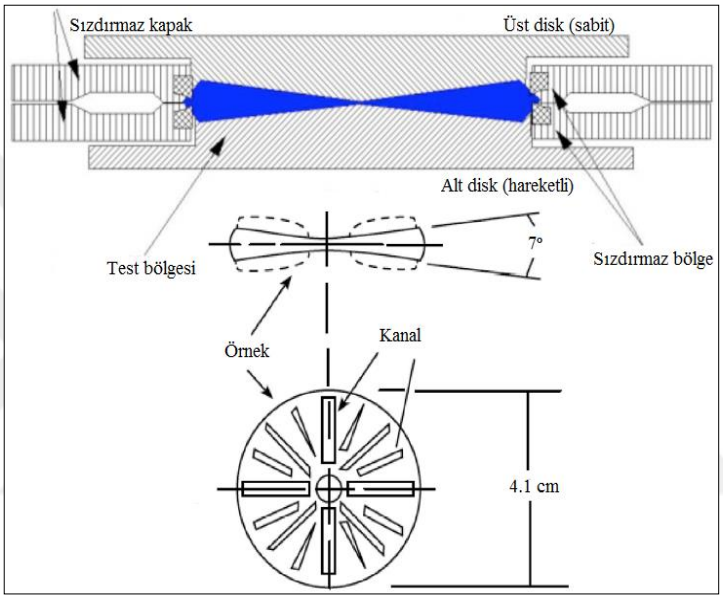
Şekil 1.20. DSC cihazı fırın bölgesi



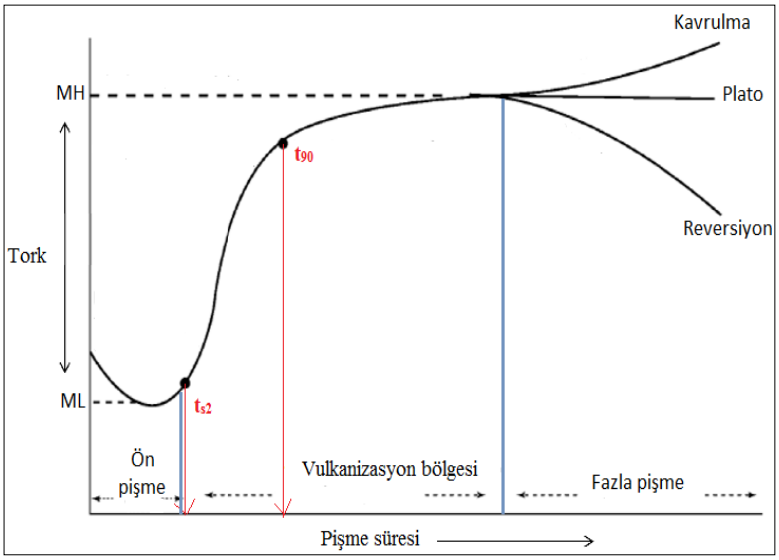
Şekil 1.21. Tipik bir DSC eğrisi [30]

1.6.2.2. Hareketli kalıp reometresi (MDR)

Hareketli kalıp reometresi (MDR), sabit sıcaklık ve basınçta kauçuk hamurlarının akış özelliklerini ölçerek pişme eğrilerinin elde edilmesini sağlamaktadır. Biri sabit, diğeri %7 sabit konik deformasyon ve 1,67 Hz frekans ile hareket eden iki diskten oluşan kalıp içerisine kauçuk hamuru yerleştirilerek önceden belirlenen sıcaklıkta reometre eğrisi elde edilir. Şekil 1.22'de reometre kalıbının şematik görünümü ve Şekil 1.23'te örnek bir reometre eğrisi verilmiştir [1].



Şekil 1.22. Reometre kalıbının şematik görünümü [5]



Şekil 1.23. Tipik bir reometre eğrisi [12]

ML en düşük tork değeri olup kauçuk hamurunun viskozitesi ile ilişkili bir büyüklüktür. ML değerinin yüksek olması hamurun viskozitesinin yüksek ve dolayısıyla işlenebilirliğinin kötü olduğunu işaret etmektedir. En düşük tork değeri olan ML değerinden sonra, çapraz bağlanmanın başlaması nedeniyle tork değerinde artış görülür. En düşük tork değerinden 2 Mooney birimine (Mooney unit, MU) karşı gelen tork artışının gerçekleştiği süre ön pişme süresi (scorch time, ts_2) olarak tanımlanmaktadır. Ön pişme süresi, hamurun pişme karakteristikleri ve depolama kararlılığı ile doğrudan ilişkili olduğu için önemli bir büyüklüktür. Pişme tamamlandığında reometre eğrisi platoya ulaşmaktadır. Bu nokta da maksimum tork değeri (MH) olarak adlandırılmaktadır. Yüksek MH değeri oluşan çaprazbağ miktarının yüksek olduğunu işaret etmektedir. MH ve ML arasında kalan kısım vulkanizasyon bölgesi olarak adlandırılmaktadır. MH ve ML değeri arasındaki fark, pişme genliği (cure extent) olarak tanımlanmaktadır ve doğrudan çaprazbağ yoğunluğu ile orantılıdır. Vulkanizasyon bölgesi 100 eşit parçaya bölünerek, herhangi bir anda okunan tork değeri için bu noktaya kadar gerçekleşen çapraz bağlanma düzeyi (α=0-1) Eşitlik (1.1)'e göre hesaplanabilir. Daha sonra bu tork değeri vulkanizasyon eğrisi ile çakıştırılarak karşılık gelen süre (t_α) bulunur.

$$\alpha = \frac{Mt - ML}{MH - ML} \tag{1.1}$$

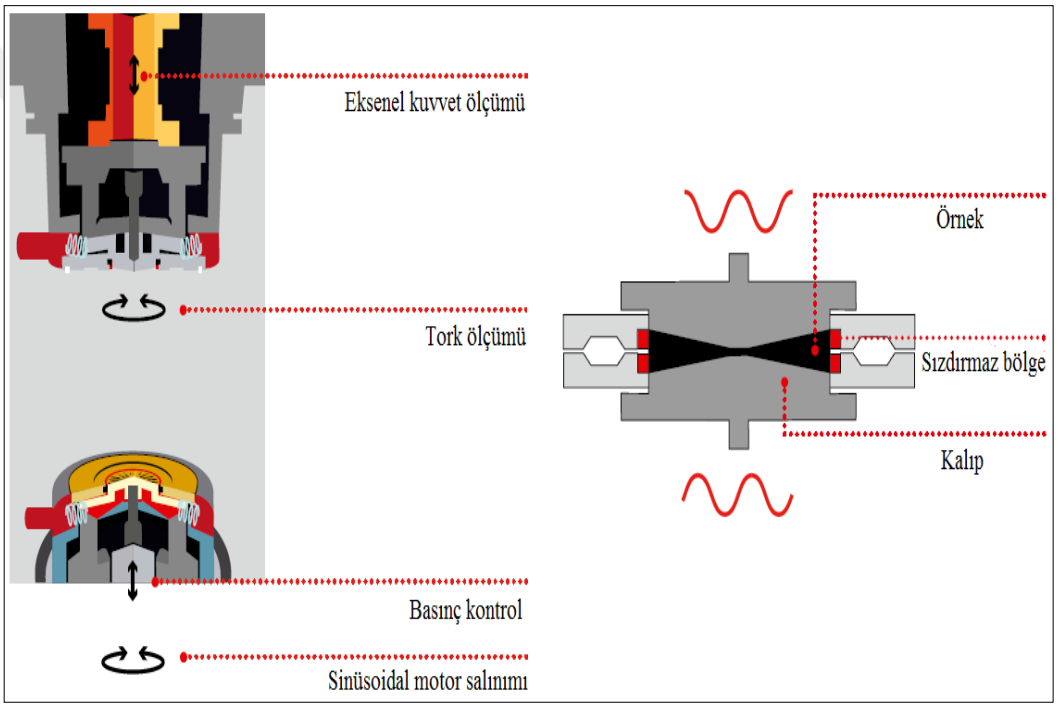
t_{90} çaprazbağların %90'ının oluştuğu süredir ve optimum pişme süresi olarak tanımlanmaktadır. t_{100} değeri çalışılan sıcaklıkta oluşabilecek tüm çaprazbağların oluştuğu süredir. Diğer önemli bir büyüklük ise pişme hız endeksidir (CRI) ve bu büyüklük, vulkanizasyon hızı hakkında bilgi vermektedir. CRI, Eşitlik (1.2)'ye göre hesaplanabilir. Pişme hız endeksi ne kadar yüksek ise kauçuk hamuru o kadar hızlı pişmektedir [1, 5].

$$\text{CRI} = \frac{100}{t_{90} - ts_2} \tag{1.2}$$

1.6.2.3. Kauçuk proses analizörü (RPA)

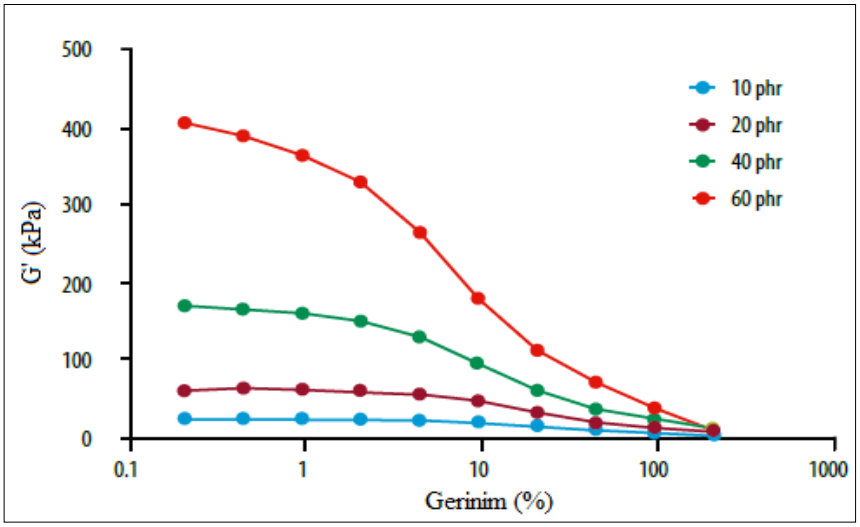
Kauçuk proses analizörü (RPA), kauçuk hamurlarının pişme öncesinde, sırasında ve sonrasında reolojik ve dinamik viskoelastik özelliklerin ölçülmesine olanak tanır.

Farklı sıcaklık (40-200^{o}C), frekans (0,033-33,33 Hz) ve gerinim (%1,4-1200 ya da ±0,1^{o}arc-±90^{o}arc) aralıklarında çalışmaktadır. Elde edilen verilere göre kauçukların işlenebilirliği, pişme özellikleri, pişme hızı ve davranışı hakkında önemli bilgiler verir. Buna ek olarak RPA'da sıcaklık, zaman, frekans ve gerinim taraması yapılarak karbon karası dağılımının karakterize edilmesi, ham kauçukların ve hamurların gerilim-gevşeme özellikleri, Mooney viskoziteleri, hammadde kopolimer oranları, molekül ağırlığı, molekül ağırlığı dağılımı, hamur ve vulkanizatlarda Payne etkisi ve çaprazbağ yoğunluğu ölçümü gibi çok geniş bir yelpazede ölçüm yapılabilmektedir [31]. Şekil 1.24'de RPA kalıbının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 1.24. RPA kalıbının şematik gösterimi [31]

Geniş bir gerinim aralığında (%7-280) gerinim taraması yapılarak dolgu-dolgu etkileşimini açıklamak mümkündür. Malzemenin düşük gerinimlerdeki depo modülü değeri ile yüksek gerinimlerde ölçülen depo modülü değeri arasındaki fark Payne etkisi olarak tanımlanır. Bu değer ne kadar düşük ise dolgu maddesi ile kauçuk matrisi arasındaki etkileşimin o kadar güçlü olduğu anlaşılır. Şekil 1.25'de farklı karbon karası oranlarında hazırlanan kauçuk hamurlarında ölçülen örnek bir gerinim taraması gösterilmektedir [31].



Şekil 1.25. RPA'dan elde edilen örnek bir gerinim taraması grafiği [31]

Kauçuk matrisindeki dolgular ve polimer zincirleri arasındaki fiziksel etkileşimler sonucu vulkanizasyon öncesinde de hamur üzerinden ölçülebilen ve fiziksel çaprazbağ olarak adlandırılan etkileşimler mevcuttur. RPA'da, Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre yapılan analizlerle fiziksel çaprazbağların ve vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağların ayrı ayrı ölçülebilmesi mümkündür [32]. Böylece, vulkanizasyon stokiyometrisinin daha iyi anlaşılabilmesi mümkündür. Eşitlik (1.3)'de gösterildiği gibi toplam çaprazbağ yoğunluğu (X_{toplam}), kimyasal ($X_{kimyasal}$) ve fiziksel ($X_{fiziksel}$) çaprazbağların toplamına eşittir.

$$X_{toplam} = X_{kimyasal} + X_{fiziksel} \quad (1.3)$$

İlk olarak % 3,5 sabit gerinim, 100 °C ve 5 Hz'de hamur üzerinden ölçülen depo modülü değeri kullanılarak fiziksel çaprazbağ yoğunluğu hesaplanabilir. Ölçülen depo modülü değeri Eşitlik 3'te $G'_{hamur\ (@5\ Hz)}$ olarak ifade edilmiştir. Ölçüm sonrasında hamur örneği RPA içerisinde, seçilen vulkanizasyon sıcaklığında, 1,67 Hz ve %7 deformasyonda vulkanize edilir. Vulkanizat üzerinden % 3,5'lik sabit gerinim, 100°C ve 0,5 Hz'de ölçülen depo modülü değeri toplam çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkilidir ve bu noktadaki depo modülü değeri Eşitlik (1.4) ve Eşitlik (1.5)'teki $G'_{vulkanizat(@0,5\ Hz)}$ ifadesine karşı gelmektedir.

$$X_{kimyasal} = [G'_{vulkanizat\ (@0.5\ Hz)} - G'_{hamur\ (@5\ Hz)}] / 2RT \quad (1.4)$$

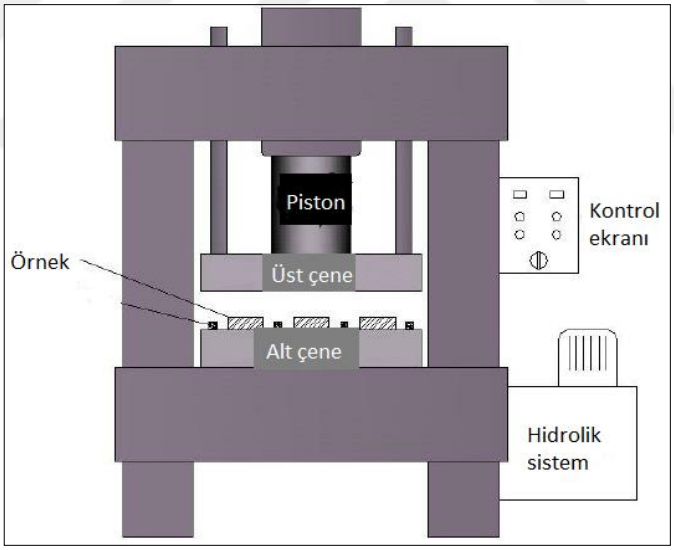
$$X_{toplam} = [G'_{vulkanizat\ (@0.5\ Hz)}] / 2RT \quad (1.5)$$

Vulkanizat üzerinden ölçülen toplam çaprazbağ yoğunluğundan, hamur üzerinden ölçülen fiziksel çaprazbağ yoğunluğunun çıkartılması ile elde edilen değer kimyasal çaprazbağ yoğunluğudur ve sadece vulkanizasyon sırasında oluşan çaprazbağlara ait bir büyüklüktür.

1.6.3. Vulkanizyon işlemi

1.6.3.1. Sıcak pres

Hidrolik sıcak pres, kauçuğun sabit sıcaklık ve basınçta çaprazbağlanmasını sağlamak için kullanılmaktadır. Şekil 1.26'da sıcak pres şematik olarak gösterilmektedir. Vulkanizasyon sıcaklığı ve süresi reometreden belirlenmektedir. Presin kontrol panelinden sıcaklık ve basınç değerleri girilir, alt ve üst tabla sıcaklıkları sabitlendikten sonra pişirme kalıpları içerisine önceden yerleştirilen kauçuk örnek tablalar arasında ısıtılarak vulkanize edilir [1].



Şekil 1.26. Hidrolik sıcak pres

1.6.3.2. Yoğunluk testi

Vulkanizatların yoğunluğu Arşiment prensibine dayanarak havadaki ve sudaki ağırlıkların ölçülmesi yoluyla belirlenmektedir. Cismin ağırlığı ve suyun cisme uyguladığı kaldırma kuvveti ölçülerek hesaplama yapılmaktadır. Havadaki ağırlık Eşitlik (1.6), sudaki ağırlık Eşitlik (1.7) ve bunlara göre numune yoğunluğu Eşitlik (1.8)'e göre hesaplanmaktadır (ISO 2781, 2008).

$$W_{hava} = mg = V_b \rho_b g \quad (1.6)$$

W_{hava} numunenin havadaki ağırlığı, V_b numunenin batan hacmi (cm^3), ρ_b cismin yoğunluğu (g/cm^3) ve g yerçekimi ivmesi (m/s^2) dir.

$$W_{su} = mg - F_k = V_b \rho_b g - V_b \rho_{su} g \quad (1.7)$$

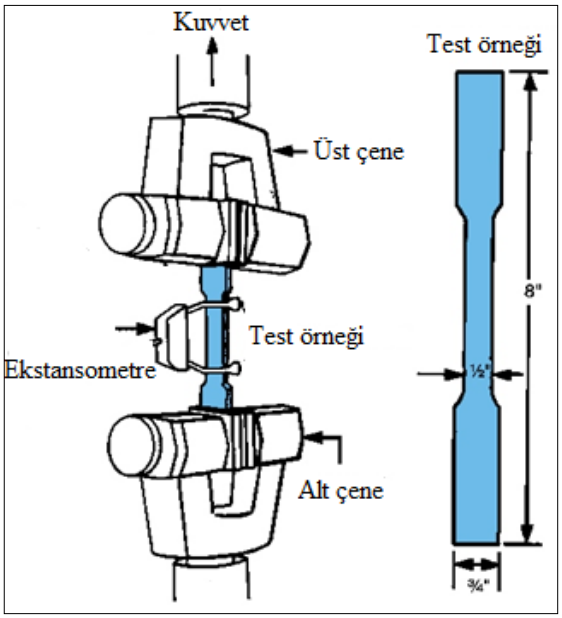
W_{su} numunenin sudaki ağırlığı ve ρs_u suyun ölçüm yapıldığı sıcaklıktaki yoğunluğudur (g/cm^3). Örnek yoğunluğu Eşitlik (1.8)'e göre hesaplanır.

$$\rho_b = \frac{W_{hava}}{W_{hava} - W_{su}} \rho_{su} \quad (1.8)$$

1.6.4. Vulkanizasyon sonrası karakterizasyon yöntemleri ve ekipmanları

1.6.4.1. Çekme testi

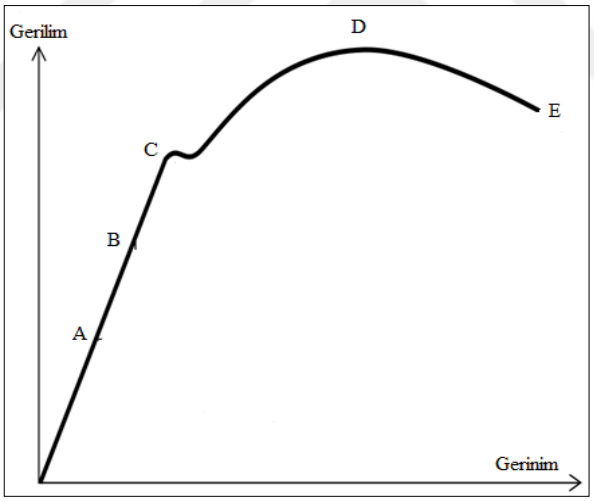
Malzemelerin mekanik özelliklerinden çekme dayanımı, kopmada uzama ve gerilme modülü gibi özelliklerinin ölçümü bu test ile gerçekleştirilir. Çekme cihazı temel olarak ekstansometre, hareketli üst çene ve sabit alt çeneden oluşmaktadır. Şekil 1.27'de çekme testinin gerçekleştirildiği bir üniversal test cihazının şematik gösterimi verilmiştir [1].



Şekil 1.27. Üniversal test cihazı [1]

Standartlara uygun hazırlanmış, genellikle papyon şeklindeki örnek iki çene arasına yerleştirilerek test gerçekleştirilmektedir. Örneğin sabit deformasyon hızında çekildiği sırada deformasyona karşı gösterdiği direnç (gerilim) ölçülerek uzama (gerinim) verisine karşı kaydedilmektedir. Test, örnek kopana kadar devam eder. Şekil 1.28'de örnek bir gerilim-gerinim eğrisi gösterilmektedir.

A noktasında malzeme elastik davranış göstermektedir. B noktasında malzeme elastiklik limitine ulaşmıştır ve bu noktadan sonra plastik deformasyon gözlemlenmektedir. C noktası akma noktasıdır; D noktasında maksimum gerilme elde edilir ve E noktası örneğin koptuğu anı temsil etmektedir. Gerilim-gerinim eğrisinin altında kalan alan malzemenin tokluğunu verir ve tokluk malzemeyi koparana kadar örneğin soğurduğu enerjidir. Eğrinin başlangıç bölgesinin eğiminden Young modülü hesaplanmaktadır. Young modülü malzemenin kimyasal bileşimine bağlı karakteristik bir özelliğidir [1, 33].

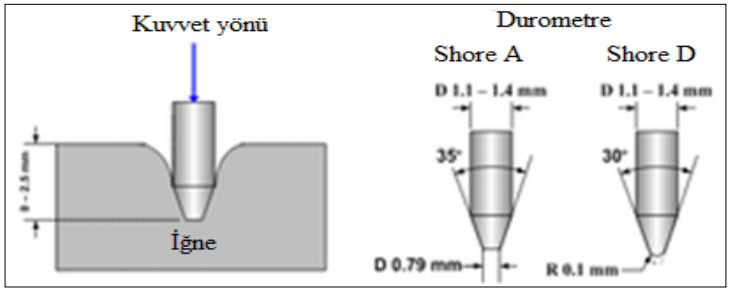


Şekil 1.28. Örnek bir gerilim-gerinim eğrisi

1.6.4.2. Sertlik

Sertlik, bir malzemenin kendisinden daha sert başka bir malzemenin batmasına, çizmesine, kalıcı şekil değiştirme etkisine karşı gösterdiği dirençtir. ISO 7619 standartına göre kuvvet iğneye bir yay yardımı ile uygulanıyor ise ölçülen sertliğe Durometre sertliği denir. Şekil 1.29'da sertlik ölçümünün şematik gösterimi verilmektedir [14].

Plastik ve kauçuklar için yaygın olarak Durometre yöntemi kullanılmaktadır. Batıcı iğne ince uçlu konik bir silindir şeklindedir. Kauçuklar gibi yumuşak malzemeler için Shore A başlığı, plastikler için ise Shore D başlığı kullanılmaktadır.



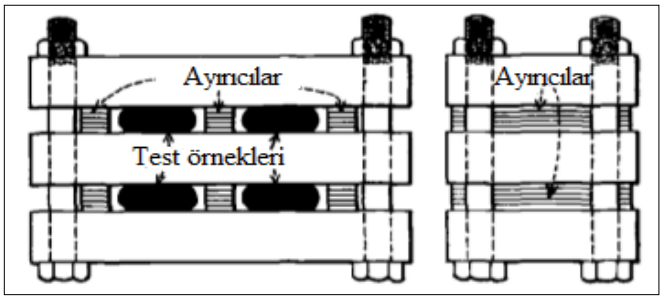
Şekil 1.29. Sertlik ölçümünün şematik gösterimi [14]

1.6.4.3. Kalıcı deformasyon

Bu testte, standart olarak silindirik şekilde hazırlanmış kauçuk vulkanizatlar iki plaka arasına konularak %25 oranında sıkıştırılmaktadır. Şekil 1.30'da kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi verilmiştir [14]. Sıkıştırma yapmadan önce örneğin kalınlığı ölçülür. Sıkıştırma süresi ve sıcaklığı farklılık gösterebilir. Sıkıştırma işlemi bittikten sonra plakalar açılır, örneğin kendini toparlaması için oda sıcaklığında yarım saat bekletilir ve kalınlık tekrar ölçülür. Kalıcı deformasyon değeri, sıkıştırma öncesi ve sonrası kalınlık değerlerinden yola çıkılarak Eşitlik (1.9)'daki gibi hesaplanmaktadır [14].

$$\text{Kalıcı deformasyon (\%)} = \frac{T_i - T_r}{T_i - T_s} 100 \qquad (1.9)$$

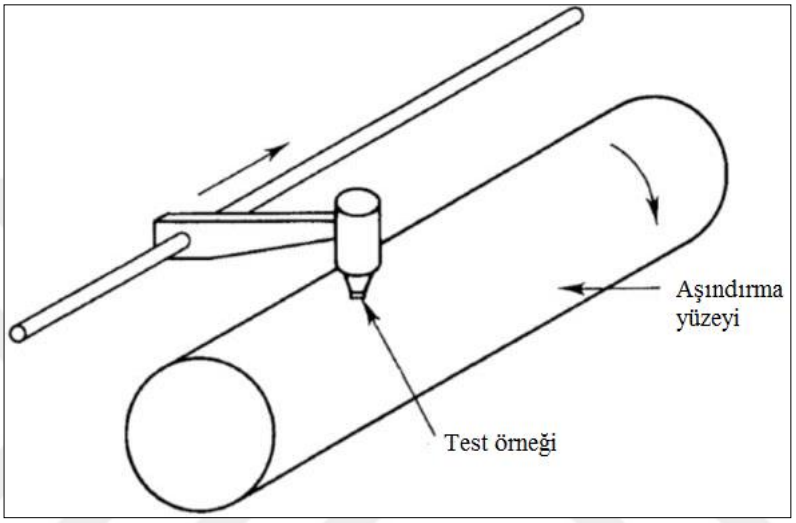
T_i numunenin sıkıştırmadan önceki kalınlığı (mm), T_r sıkıştırma sonrası numune kalınlığı (mm) ve T_s sıkıştırılmış numune kalınlığıdır.



Şekil 1.30. Kalıcı deformasyon test düzeneğinin şematik gösterimi [14]

1.6.4.4. Aşınma testi

Standart olarak en az 6 mm kalınlığındaki silindirik örneğin 40 m uzunluğundaki aşındırıcı yüzeye belirli bir temas basıncı ile sürtünmesini temel almaktadır. Kütle kaybı ve yoğunluk bilgilerinden yola çıkarak Eşitlik (1.10)'a göre aşınma kaybı hesaplanmaktadır. Şekil 1.31'de aşınma test cihazı şematik olarak gösterilmektedir [34].



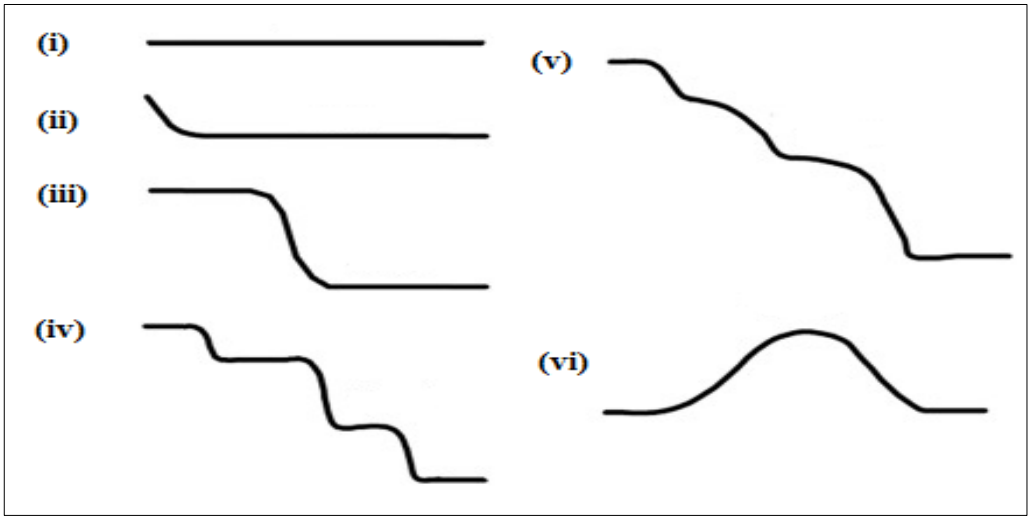
Şekil 1.31. Aşınma test cihazının şematik gösterimi [34]

$$\text{Aşınma kaybı } (mm^3) = \frac{W_1 - W_2}{d} 10^{-3} \qquad (1.10)$$

Burada W_1 numunenin aşınmadan önceki ağırlığı (g), W_2 numunenin aşınmadan sonraki ağırlığı (g) ve d numunenin yoğunluğudur (g/cm^3).

1.6.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), bir malzemenin ısıl kararlılığını ve bileşimini belirlemek için kullanılabilen, sabit ısıtma hızında ağırlık kaybını sıcaklığın fonksiyonu olarak belirleyen bir test yöntemidir. Malzemedeki ağırlık kayıpları; desoprsiyon, adsorpsiyon, buharlaşma veya oksidasyondan kaynaklı çeşitli ısıl olaylar sonucu meydana gelmektedir. Şekil 1.32'de farklı ısıl olaylar sonucu malzemelerdeki sıcaklığa bağlı ağırlık kaybını gösteren TGA eğrileri verilmiştir.

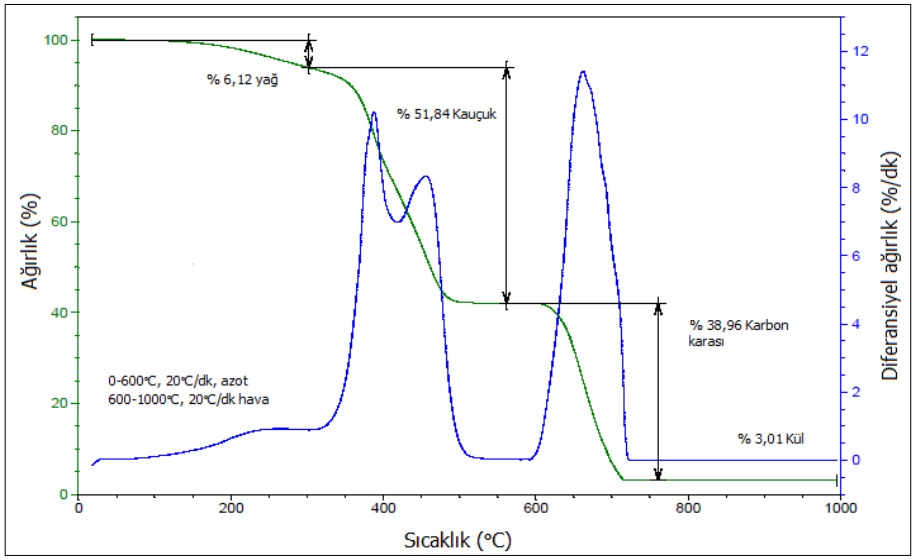


Şekil 1.32. Farklı ısıl olayların TGA grafikleri

Burada, (i) bozunma sıcaklığı cihazın çalışma sıcaklığından daha yüksek olduğu için tüm sıcaklık aralığında kütle kaybı meydana gelmemektedir. (ii) kütle kaybından sonra ağırlıkta herhangi bir değişim meydana gelmemektedir. Bu eğri; desorpsiyon, kurutma veya polimerizasyon sırasında uçucu ürünlerin buharlaşması sonucunda oluşmaktadır. (iii) tek kademeli bozunma meydana gelmektedir. (iv) çok aşamalı bozunma meydana gelmektedir. (v) çok aşamalı bozunmaya benzer ancak hızlı ısıtma hızında gerçekleşmektedir. (vi) yüksek sıcaklıkta reaksiyon ürünlerinin bozunması sonucu kütle artışı meydana gelmektedir [35].

TGA termogramlarına bakılarak malzemelerin bileşimi belirlenebilir. Kauçuk esaslı örneklerde yağ ve plastikleştirici içeriği, polimer içeriği ve birden fazla polimerik matristen oluşuyorsa bu matrislerin oranı, organik ve inorganik dolgu içeriği gibi bilgiler TGA termogramlarından elde edilebilir. Şekil 1.33'te tipik bir kauçuk örneğin TGA ile gerçekleştirilen bileşim analizi gösterilmektedir.

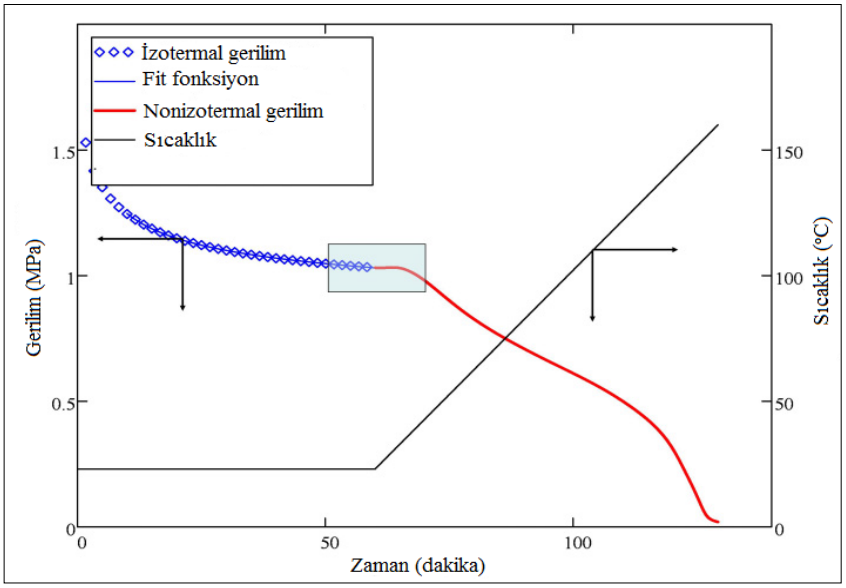
Standart TGA termogramında sıcaklığa karşı ağırlık kaybı raporlanmaktadır. Aynı termogram üzerine, eğrinin türevi alınarak çizilen diferansiyel termal analiz (DTA) eğrisi ile ağırlık kayıplarının gerçekleştiği pik sıcaklıklarının da belirlenmesi mümkündür [35].



Şekil 1.33. Tipik bir kauçuk örnek için TGA termogramı

1.6.4.6. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) analizi

Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) analizi temel olarak gerilim-gevşeme davranışları, çaprazbağ yoğunluğu ve malzemenin karakteristik sıcaklıkları hakkında bilgi vermektedir. Termoplastik elastomerler (TPE) ve elastomerler için kullanılabilen yeni bir yöntemdir. TSSR ile sabit sıcaklıkta (izotermal) ve ısıtma eşliğinde (izotermal olmayan) olmak üzere iki farklı şekilde analiz gerçekleştirilmektedir. Şekil 1.34'de izotermal ve izotermal olmayan testlerin peşpeşe yapılması sonucu elde edilen tipik bir TSSR eğrisi gösterilmektedir [36].

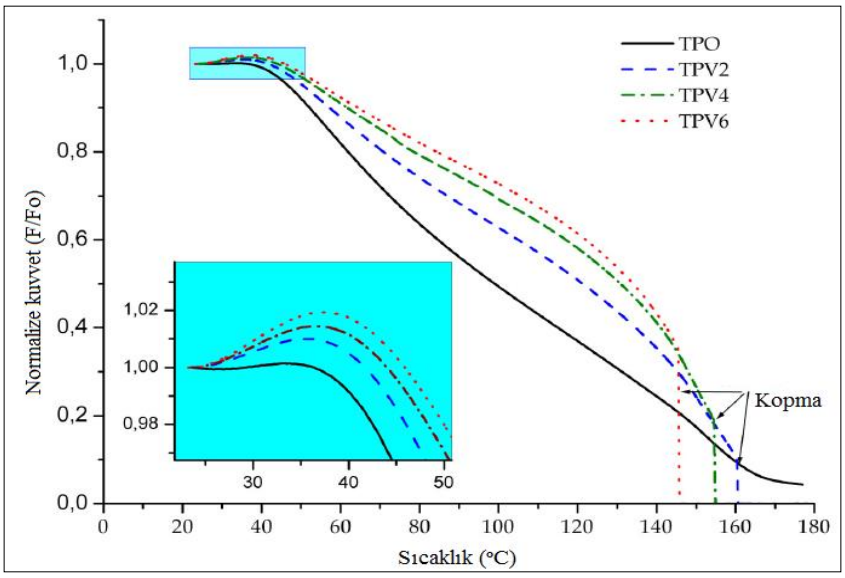


Şekil 1.34. İzotermal ve izotermal olmayan TSSR eğrileri [36]

TSSR testinde, geleneksel izotermal testlerden farklı olarak sabit ısıtma oranında gerçekleştirilen sıcaklık taraması ile moleküllerin zincir hareketlenmelerinden kaynaklı çapraz bağlanma ve buna bağlı olarak karakteristik özelliklerin belirlenmesi mümkündür. İlk adımda ölçüm yapılacak örnek elektrik ile ısıtılan test odasına yerleştirilir ve örneğe ön gerinim (%50) uygulanır. İkinci adımda genellikle 23ºC'de %50 gerinim altında iki saat boyunca izotermal gevşeme gerçekleştirilmektedir. İzotermal gevşeme testinde sıcaklık sabit tutulup zamanın fonksiyonu olarak modül düşüşü izlenmektedir. Üçüncü adımda sabit ısıtma oranında (genellikle 2ºC/dk) maksimum 300ºC'ye kadar ısıtılarak sıcaklık taraması yapılmaktadır. Sıcaklık artışı ile birlikte ilk anda gerilim değerinde entropik değişimler kaynaklı küçük bir artış meydana gelmektedir. Gerilim değerindeki bu artış, örnekteki çaprazbağ yoğunluğu ile orantılıdır ve kauçuk elastisite teorisine göre artan gerilim eğrisinin eğimi (K) Eşitlik (1.11) uyarınca çaprazbağ yoğunluğunu hesaplamada kullanılır. Şekil 1.35'de izotermal olmayan TSSR eğrisi üzerinde, bahsedilen gerilim artışı görülmektedir [36, 37].

$$\kappa = \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{\lambda} = V_e R(\lambda - \lambda^{-2}) \tag{1.11}$$

Burada, κ sıcaklık katsayısı, λ gerinim değeri, $(d\sigma/dT)_{\lambda}$ sabit gerinimde gerilimin sıcaklığa göre türevi, R gaz sabiti (8,314 J/molK) ve V_e çaprazbağ yoğunluğunu (mol/m^3) ifade etmektedir.

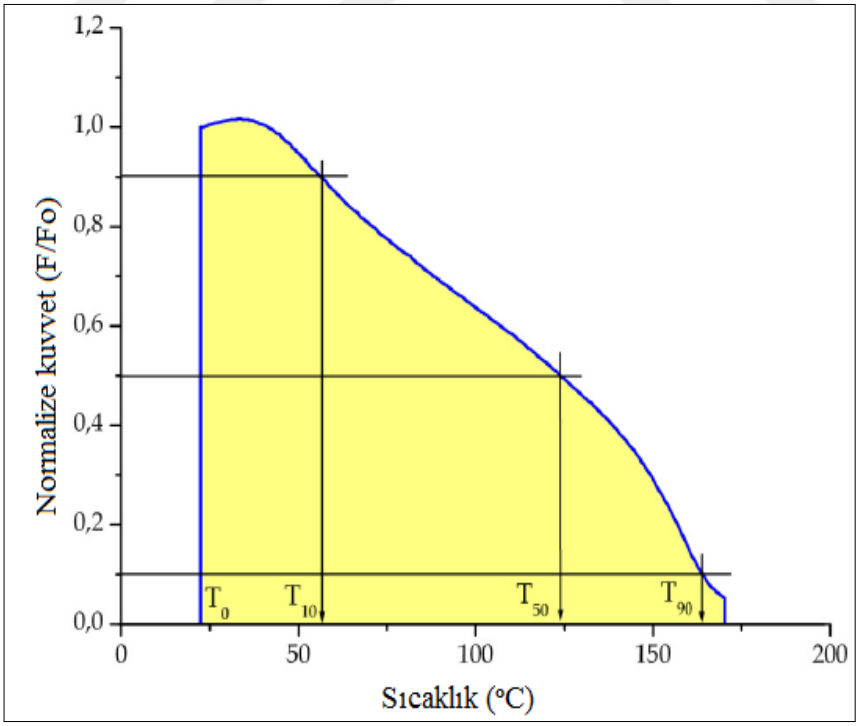


Şekil 1.35. Örnek bir izotermal olmayan TSSR eğrisi [36]

İzotermal olmayan TSSR eğrisinden elde edilebilen bir başka büyüklük de TSSR indeksidir (RI). RI değeri, bu eğrinin altında kalan alanın değerlendirilmesiyle, Eşitlik (1.12)'e göre hesaplanmaktadır [36].

$$RI = \frac{\left(\int_{T_0}^{T_{90}} \frac{F}{F_0} dT \right)}{T_{90} - T_0} \tag{1.12}$$

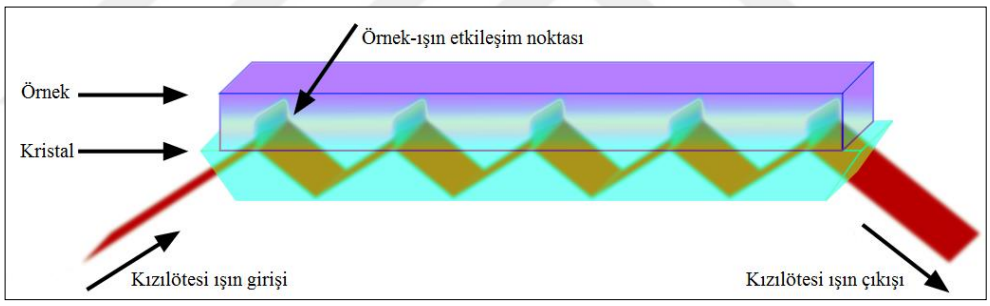
Burada T0 değeri test sırasında okunan başlangıç gerilimini, T90 değeri ise başlangıç geriliminin %90'ına düşülen sıcaklık değerini ifade etmektedir. Bu sıcaklık değerleri, gerilimin farklı oranlarda azaldığı durumlar için de ifade edilebilir (T50, T30 gibi) ve malzemenin karakteristik sıcaklık değerleri, ya da servis sıcaklıkları olarak tanımlanırlar (Şekil 1.36) [36]. RI, malzemenin elastikiyeti hakkında bilgi vermektedir. RI ne kadar büyük ise malzemenin o kadar elastik karakterde olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca RI değeri malzemenin ısıl dayanımı ile de doğru orantılı bir büyüklüktür [38].



Şekil 1.36. İzotermal olmayan TSSR eğrisinden malzeme servis sıcaklıklarının belirlenmesi [36]

1.6.4.7. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), organik veya inorganik maddelerin yapısında yer alan kimyasal bağların karakterize edilmesinde kullanılan bir tekniktir. Atomlar birbiri ile sürekli etkileşim halindedir ve itme-çekme kuvveti en önemli etkileşim türüdür. Atomlar arası mesafenin sürekli değişimi itme-çekmenin gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. İtme-çekme kuvvetinin birbirine eşit olduğu durumda atomlar arası mesafe azalarak kinetik ve potansiyel enerji oluşmaktadır. Oluşan bu kinetik enerji atomlar arası bağların oluşumuna neden olmaktadır. Moleküler bağlarda, iç yapının oluşturduğu elementler ve bağların tipine (hidrojen, kovalent, dipol-dipol etkileşimleri vb.) bağlı olarak farklı frekanslarda titreşim meydana gelmektedir. Bu titreşim sonucu elektriksel alan oluşur ve dipol momenti değiştiği için kızılötesi ışın, madde tarafından absorplanmaktadır. Örnek moleküllerinin titreşimsel enerji seviyesi uyarılmış duruma gelmektedir [39]. Şekil 1.37'de FTIR cihazında numunenin kızılötesi ışını absorplaması gösterilmektedir.

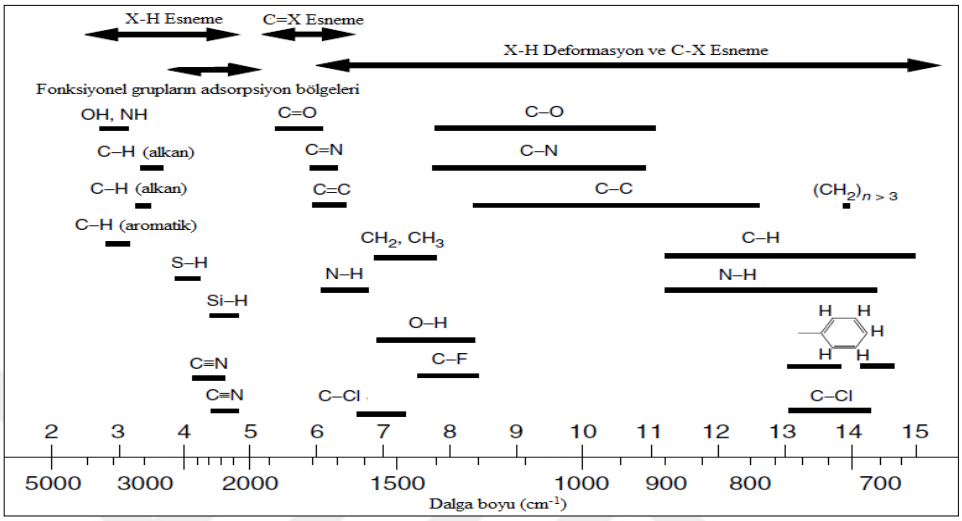


Şekil 1.37. FTIR spektroskopisi analiz prensibi

FTIR'da moleküler titreşimler, gerilme (streching) ve eğilme (bending) olmak üzere iki ana grupta incelenmektedir. Gerilme titreşimi, iki atom arasındaki bağ mesafesinin sürekli değişiminden kaynaklanır ve yeni bağların oluşumunu ifade etmektedir. İki bağ arasındaki açının değişimi ile eğilme titreşimi oluşmaktadır. Eğilme titreşimi; makaslama (scissoring), düzlem içi sallanma (rocking), düzlem dışı sallanma (wagging) ve burkulma (twisting) olmak üzere dört farklı şekilde gözlemlenmektedir. Bağlar arasındaki açılar molekülün geometrisini etkilediğinden molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değişimini göstermektedir [40].

Absorpsiyon tepe noktasının frekansı, titreşim sonucu oluşan enerji boşluğu ile belirlenmektedir. Absorpsiyon tepe noktası yoğunluğu ise dipol momentinin değişimi

ve enerji seviyeleri arasındaki geçiş ile ilişkilidir. Bu nedenle numunenin içerdiği fonksiyonel gruplar farklı spektrum aralıklarında pik vermektedir (Şekil 1.38). FTIR'da organik ve inorganik bileşiklerin kızılötesi ışını absorpladığı bölge olduğu için 4000-400 cm^{-1} spektrum aralığı yaygın olarak kullanılmaktadır [41].



Şekil 1.38. FTIR spektroskopisinde bazı fonksiyonel grupların gözlendiği dalga boyu aralıkları [41]

1.6.4.8. X-ışını fotoelektron spektroskopisi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemenin yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan gelişmiş bir yüzey analiz tekniğidir. Numuneye, vakum ortamında monoenerjili X-ışınları gönderilip uyarılma sağlandıktan sonra yüzeyden saçılan elektronların kinetik enerjisi ölçülerek nitel ve nicel analizler yapılmaktadır. XPS yöntemi ile; malzemenin kimyasal bileşimi, ampirik formülü, kimyasal ve elektronik durumu ve yüzeydeki atomik bileşimin % dağılımı hakkında bilgi elde edilmektedir.

X-ışınları (fotonlar) örneğe gönderilir ve kendi enerji seviyesinden bir elektron koparabilirler. Yapısından elektron koparılan atom uyarılmış hale geçer. Analiz edilen örnekteki elektronlar da yeterince enerji emdiğinde belirli bir kinetik enerji ile saçılmaya başlarlar. Saçılan elektronların enerjisi dedektör ile ölçülerek XPS spektrumu elde edilir. Farklı atomlara ait elektronların farklı bağlanma enerjileri ve dolayısıyla farklı kinetik enerji düzeylerine sahip olması, kullanılan dedektörün atom tiplerini ayırt etmesine olanak tanır [42, 43]. XPS çalışma prensibi şematik olarak Şekil

1.39'da verilmiştir. XPS ile atom tiplerinin analizi Eşitlik (1.13)'e göre gerçekleştirilmektedir.

$$E_{bağlanma} = E_{foton} - (E_{kinetik} + \phi) \quad (1.13)$$

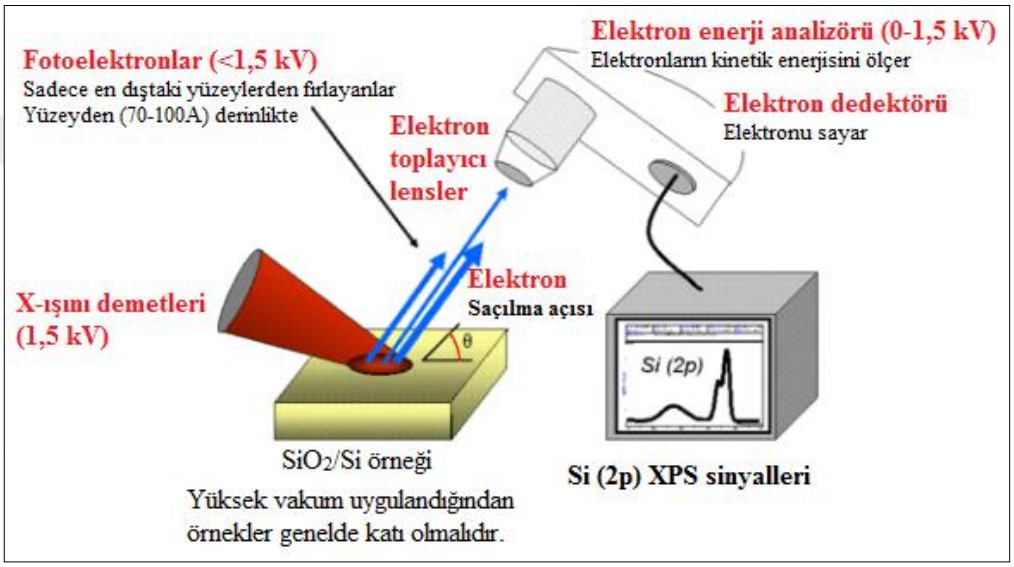
Burada;

$E_{bağlanma}$: Çekirdeğe çekilen elektronun bağlanma enerjisi

E_{foton} : Spektrometre tarafından kullanılan X-ışını fotonların enerjisi

$E_{kinetik}$: Örnekten saçılan elektronların enerjisi

ϕ : Cihaz düzeltme faktörüdür.



Şekil 1.39. XPS cihazı çalışma prensibi

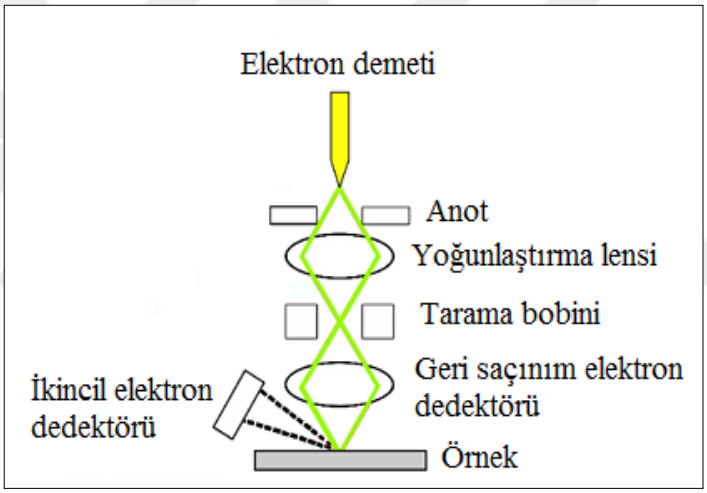
Bağlanma enerjisi, fotonun elektronu terkettikten sonraki başlangıç ve bitiş halleri arasındaki enerji farkıdır ve elektronun koptuğu orbitale ve elementin kimyasal haline bağlıdır. Örnek yüzeyine gönderilen X-ışını fotonlarının bir kısmı yüzeydeki elektronların bağlanma enerjisini yenmek, kalan enerji kinetik enerji olarak saçılmaktadır. Her bir elementin kendine ait bağlanma enerjisi olduğundan, XPS ile yüzeyin kimyasal bileşiminin belirlenmesi mümkündür.

Aynı elementin aynı tür elektronu için farklı ortamlarda da bağlanma enerjileri de farklıdır. Bağlanma enerjilerindeki bu farklılık kimyasal kaymaya neden olmaktadır. Kimyasal kayma, örnekte birden fazla yükseltgenme basamağına ve/veya farklı değerliğe sahip atomların kantitatif olarak belirlenmesi için türleme yapılabilmesini mümkün kılmaktadır. Her bir elementin belli orbitallerinden fırlatılan elektronlar için

ölçülen bağlanma enerjileri tablolardan bulunarak nitel analiz gerçekleştirilmektedir. Örneğin Si^{o} ve Si^{+4} gibi farklı değerliğe sahip atomların farklı bağlanma enerjileri olduğundan yüzey yapısındaki bileşim kolaylıkla bulunabilmektedir [44, 45].

1.6.4.9. Taramalı elektron mikroskopu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), katı örneklerin yüzeyinde yüksek enerjili elektronlar aracılığı ile çeşitli sinyaller üretilmesi ile malzemenin analiz edilmesini sağlamaktadır. Elektron-örnek etkileşimi sonucu oluşan sinyaller; örnek hakkında morfoloji, kimyasal bileşim, kristal yapı ve örneği oluşturan malzemenin oryantasyonu gibi önemli bilgiler vermektedir. Şekil 1.40'da SEM'in çalışma prensibi gösterilmektedir [46].



Şekil 1.40. SEM'in çalışma prensibi

Mikroskobun üstünde bulunan elektron tabancası ile üretilen elektron demetleri dikey bir yol boyunca ilerlemektedir. Elektron demetleri örnek ile etkileşime girdiğinde örnekten elektron ve X-ışınları kopar. Hızlandırılmış elektronlar yüksek miktarda kinetik enerjiye sahiptir ve katı numune ile etkileşime girdiğinde çeşitli sinyaller şeklinde yayılmaktadırlar. Bu sinyaller; ikincil elektron, geri saçılmış elektron, foton, görünür ışık ve ısıdan oluşmaktadır. X-ışınları, geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar dedektörde toplanmaktadırlar. Dedektörde toplanan ikincil ve geri saçılmış elektronlar örneğin SEM görüntüsünün elde edilmesini sağlamaktadır. İkincil elektronlar, örneğin morfoloji ve topografya gösterimi için, geri saçılmış elektronlar da kompozisyonu hakkında bilgi vermektedir [46].

2. LİTERATÜR TARAMASI

Tez kapsamında yapılan literatür taraması üç başlık altında toplanmıştır. İlk grupta CPE ve CR kauçukları ile silan bağlama ajanlarının birlikte kullanıldığı çalışmalar özetlenmiş, bu ajanların farklı kauçuk tiplerindeki uygulamalarından da kısaca bahsedilmiştir. Bu çalışmalarda silan bağlama ajanlarının genellikle kauçuk-dolgu etileşimini güçlendirmek için kullanıldığı görülmektedir. İkinci grupta reaktif silanlar kullanılarak yapılan çapraz bağlama işlemine yönelik çalışmalar incelenmiştir. Silanlarla çapraz bağlamanın literatürde genellikle polietilen ve polipropilen temelli polimerler için uygulandığı görülmüştür. Üçüncü grup çalışmalar ise, kloropren kauçuğun silan vulkanizasyonuna yöneliktir ve sınırlı sayıdadır.

2.1. CPE, CR ve Silan Bağlama Ajanları Üzerine Yapılan Çalışmalar

Nelson ve Kutty (2004) yaptıkları çalışmada, kloropren kauçuk ile ömrünü tamamlamış lastik (WTR) harmanlarının uyumluluğunu arttırmak için TESPT kullanmış, hazırladıkları hamurların reolojik ve mekanik özelliklerini incelemişlerdir [47]. Silan miktarı arttıkça pişme süresi artarken, pişme genliği (çapraz bağlanma derecesi, cure extent) ve ön pişme süresi (scorch time) azalmıştır. TESPT varlığında çekme mukavemeti, yırtılma mukavemeti ve aşınma direncinde iyileşme olurken kalıcı deformasyon düzeylerinin arttığını gözlemlemişlerdir. Bu durum, TESPT'teki kükürt atomlarının farklı tipte çaprazbağların oluşumuna neden olduğuna ve WTR'nin düşük molekül ağırlığı nedeniyle zayıf kimyasal etkileşim vermesine bağlanmıştır.

Das ve diğ. (2004) yaptıkları çalışmada, kloropren kauçuk vulkanizasyonunda etilentiyoüreye (ETU) alternatif olarak bis(diizopropil)tiyofosforil disülfid (DISPIS) ve bis(disikloheksil)tiyofosforil disülfid (DCHDIS) kullanarak, vulkanizasyon sisteminin mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir [48]. Bu çalışmada ek olarak silan bağlama ajanı TESPT varlığında mekanik özelliklerin silansız vulkanizatlara göre daha iyi olduğu görülmüştür. Bu durum, TESPT'teki kükürt atomunun vulkanizasyon reaksiyonuna katılarak ilave çaprazbağ oluşturmasına bağlanmıştır.

Siriwong ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada, silika yüzeyini modifiye etmek için üç tip silan (TESPT, APTES, CPTES) kullanmış, silan tipinin kloropren kauçuğun viskoelastik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir [49]. Bu yolla silikanın zayıf kauçuk-dolgu etkileşimini arttırmayı hedeflemişlerdir. TESPT'teki kükürt atomu ve APTES'teki amino grubunun kloropren kauçuktaki klor ile güçlü bir etkileşim vermesiyle vulkanizatların çaprazbağ yoğunluğunun arttığını görmüşlerdir. Bu artış, TESPT ve APTES kullanılan hamurlarda mekanik özelliklerin belirgin şekilde iyileşmesini de sağlamıştır.

Zhang ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada, farklı oranlarda hazırlanan kloropren kauçuk/klorlanmış polietilen harmanlarının kükürt vulkanizasyonu sonucu vulkanizatların ısıl, yapısal ve fiziko-mekanik özelliklerini incelemişlerdir [3]. DSC analizinde, hazırlanan CR/CPE harmanlarının Tg değerinin saf haldeki CR ve CPE'nin Tg değerleri arasında ve tek bir sıcaklıkta olduğunu, bunun CR/CPE harmanlarının uyumluluğunun bir kanıtı olduğunu ifade etmişlerdir. SEM görüntülerine dayanarak, yüksek miktarda CPE ilavesinin bile harmanlarda homojen dağılımı engellemediğini göstermişlerdir. Bununla birlikte, CPE'nin viskozitesinin CR'ye göre yüksek olması nedeniyle harmanların viskozitesinin de arttığı, bu durumun işlenebilirliği güçleştirdiği ifade edilmiştir. Reolojik testler, CPE oranı arttıkça optimum pişme süresinin (t_{90}) arttığını, bir başka deyişle pişmenin geciktiğini göstermiştir.. CPE miktarının artması ile %100 gerilme modülü, sertlik ve kalıcı deformasyon değerleri artarken, çekme dayanımı ve kopmada uzama değerlerinde azalma gözlemlenmiştir. Bu durum CPE'nin farklı kristal yapısına bağlanmıştır. Isıl yaşlandırma sonrasında, saf CPE'nin çekme mukavemetinin ve kopmada uzama değerlerinin saf CR'ye göre daha az olduğu görülmüştür. CPE miktarının artışı ile vulkanizatların yağ direnci de artmıştır. Bu iki avantajın, CPE'nin yüksek polaritesi ve yüksek sıcaklıkta (100^{o}C civarı) zincir hareketliliğinin ve dolayısıyla serbest hacminin daha yüksek olmasından kaynaklandığı bildirilmiştir.

Mathialagan ve Ismail (2012) yaptıkları çalışmada, dolgu maddesi olarak bentonit kullanılan etilen-propilen-dien monomer kauçuk (EPDM) hamurlarında 3-aminopropiltrietoksi silanın (APTES) fiziko-mekanik özellikler üzerine etkisini incelemişlerdir [50]. APTES'in alkoksi grubu (etoksi) ile bentonit yapısındaki hidroksil grupları ile reaksiyona girerek hidrofobik dolgu yüzeyi oluşturduğunu

bildirmişlerdir. APTES eklenen vulkanizatlarda amin grubu varlığının ilave çapraz bağlanmaya neden olduğu için mekanik özelliklerde iyileşme, özellikle de kopma uzamasında belirgin artış sağladığı ifade edilmiştir. Bu durum, APTES'in hem EPDM, hem de bentoit ile gerçekleştirdiği reaktif etkileşim sonucu her iki fazın da mekanik gerilmeleri paylaşabilmesi ve bu sayede deformasyona karşı yüksek direnç göstermesine bağlanmıştır.

Ismail ve diğ. (2014) yaptıkları çalışmada, silan bağlama ajanının (TESPT) EPDM/mika kompozitlerinin özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir [51]. TESPT varlığında, t_{90} ve ts_2 değerleri azalırken maksimum tork değerinin (MH) TESPT yüklemesine de bağlı olarak arttığını bildirmişlerdir. Çekme mukavemeti, %100 ve %300 gerilme modülü değerleri ve termal kararlılığın silan ilavesi ile arttığını, şişme oranlarının ise düştüğünü gözlemlemişlerdir. Mekanik özelliklerdeki iyileşmenin, silan ilavesi ile artan kauçuk-dolgu etkileşimi sayesinde dolgu dağılımındaki iyileşmeden kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Shanmugharaj ve Ryu (2013) yaptıkları çalışmada, epoksilenmiş doğal kauçuğu (ENR) çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ile takviye ederek hazırladıkları kompozitlerin mekanik özelliklerini incelemişlerdir [52]. Kauçuk matrisinde güçlü MWCNT dağılımı sağlamak için MWCNT yüzeyini APTES ile modifiye etmişlerdir. ENR/MWCNT/APTES kompozitlerinde APTES ilavesinin artması ile güçlü kauçuk-dolgu etkileşimi elde edildiği için depo modülü, camsı geçiş sıcaklığı, elektriksel, termal ve mekanik özelliklerde istenen yönde değişimlerin elde edilebildiğini bildirmişlerdir.

Nakaramontri ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada, ENR'ye karbon nanotüp (CNT) takviyesinde silanların (TESPT ve APTES) mekanik özelliklere etkisini incelemişlerdir [53]. TESPT ve APTES'i 0,06 ml/g CNT konsantrasyonlarında kullanmışlardır. Hamur hazırlama aşamasında tüm bileşenler 60^{o}C sıcaklıkta 6 dk boyunca dahili karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra amino silanlar eklenmiş ve 130-150^{o}C'de 5 dk boyunca karıştırma işlemi devam ettirilerek silanizasyon gerçekleştirilmiştir. Silanizasyonun, ENR'deki epoksi halkasının açılarak silandaki organo-fonksiyonel grubunu bağlaması ve CNT'deki hidroksil grubunda yer alan hidrojen atomu ile amino silandaki alkoksi grubun yer değiştirme tepkimesi sonucu

meydana geldiğini bildirmişlerdir. Silanizasyon başarısı bağlı kauçuk (bound rubber) içeriğinin ölçümü ile takip edilmiştir. TESPT ve APTES etkinlikleri karşılaştırıldığında, TESPT kullanılan kauçuk kompozitlerinde elde edilen mekanik özelliklerin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, TESPT yapısındaki kükürt atomunun ilave çapraz bağlanmaya neden olmasına bağlanmıştır.

Nakaramontri ve diğ. yaptıkları benzer bir çalışmada (2018), ENR/CNT kompozitlerinde silan bağlama ajanı olarak farklı konsantrasyonlarda APTES'in kullanılmasıyla kompozit özelliklerin geliştirilmesini incelemişlerdir [54]. APTES'in çok yüksek miktarlarda kullanılmasının malzeme özelliklerini olumsuz yönde etkilediğini bildirmişlerdir. ENR ile APTES arasındaki güçlü polar etkileşimler silanizasyon başarısını arttırıcı bir etki göstermiştir. Kontrolsüz silanizasyonun meydana gelmesinin dolgu-dolgu etkileşimini arttırdığı ve CNT'nin ENR içindeki dağılımını kötüleştirdiğini, bu nedenle de yüksek APTES konsantrasyonlarında çaprazbağ yoğunluğunun azaldığını gözlemlemişlerdir. Bu etkiye paralel olarak, mekanik özelliklerin de yüksek APTES oranlarında kötüleştiği ifade edilmiştir. En iyi mekanik özellikler 0,01 ml/g APTES konsantrasyonunda elde edilmiştir.

2.2. Silan Çapraz Bağlanması Üzerine Yapılan Çalışmalar

Buraya kadar anlatılan bütün çalışmalarda silan bağlama ajanı ilavesinin kauçuk hamurlarının reolojik, dinamik ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinden bahsedilmiştir. Çalışmaların büyük kısmında silan ilavesi ile geliştirilen dolgu-kauçuk etkileşiminin avantajlı etkileri üzerinde durulmuştur. Bu bölümde ise silanlar eşliğinde gerçekleştirilen vulkanizasyon sistemlerine, bir başka deyişle silan vulkanizasyonuna yönelik çalışmalar özetlenmiş, diğer vulkanizasyon mekanizmalarına göre avantajlarından bahsedilmiştir.

Sirisinha ve Meksawat (2004) yaptıkları çalışmada, metalosen etilen-okten kopolimerinin peroksit ve silan ile çapraz bağlanmasının mekanik özelliklere olan etkisini incelemişlerdir. Silanın aşılanması için, tüm karışımı ekstrüderde hazırlandıktan sonra azot gazı varlığında bir gün bekletmişlerdir [10]. Silan aşılanan polimer karışımlarını 200ºC'de presleyerek levha haline getirmişlerdir. Silan varlığında çapraz bağlamanın gerçekleşebilmesi için preslenen levhaları 70ºC'de su banyosunda bekletmişlerdir. Silan ile çapraz bağlanmış karışımlar, peroksitle çapraz

bağlananlara kıyasla daha iyi mekanik özellikler sergilemiştir ve termal kararlılıkları da daha yüksektir.

Sirisinha ve Kawko (2005) yaptıkları çalışmada, polipropilen (PP) ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ile hazırlanan kompozitlere silan aşıladıktan sonra nem varlığında çapraz bağlamışlardır [11]. PP/$CaCO_3$ harmanları çift vidalı ekstrüder ile hazırlandıktan sonra karışım azot gazı ortamında bir gün bekletilmiştir. Silanlama, yine ekstrüderde 30 rpm, 170^oC ve 5 dk süre ile karıştırma yoluyla gerçekleştirilmiştir. Silan aşılama reaksiyonu sonrası harmanlar 5 dk boyunca ön ısıtılmış ve devamında 200^oC sıcaklıkta, 15 MPa basınç altında çapraz bağlanmıştır. Silan aşılanmış harmanların nem varlığında çapraz bağlanma reaksiyonu, 90^oC sıcaklıktaki su banyosuna daldırılarak gerçekleştirilmiştir. Aşılanmış polimerin depolanması sırasında erken çapraz bağlanmayı engellemek için hızlandırıcı görevi gören katalizör kullanılmamıştır.

Sirisinha ve Chimdist (2006) yaptıkları çalışmada, etilen-okten kopolimeri (EOR) ve düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) harmanlarının çaprazbağlanmasında viniltrimetoksi silan (VTMS) kullanmış ve çapraz bağlanmayı farklı karakterizasyon yöntemleri ile açıklamışlardır [25]. Silan aşılama işlemi çift vidalı ekstrüderde EOR ve LDPE'in eriyik halde karıştırılmasından sonra ekstrüdere silan beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Silanlama işleminin en yüksek verimde gerçekleştiği koşullar; 30 dev/dk vida hızı, 160-170^oC kovan sıcaklığında 5 dk karıştırma süresi olarak raporlanmıştır. Silan-su çapraz bağlama reaksiyonu ise aşılanmış polimer harmanlarının 70^oC sıcaklıktaki sıcak su banyosunda beletilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Zhan ve diğ. (2018) yaptıkları çalışmada, çapraz bağlama ajanı olarak polimetil(ketoksim) siloksan kullanarak silikon kauçuğu oda sıcaklığında vulkanize etmişlerdir [55]. Bu amaçla, hazırladıkları kauçuk hamurlarını 25^oC sıcaklıkta 36 saat boyunca su banyosunda bekletmişlerdir. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan küçük moleküllü yapıların ortamdan uzaklaştırılması için ortama sürekli olarak azot gazı beslemişlerdir. Silan vulkanizasyonu ile elde edilen kauçuk vulkanizatlarının mekanik özelliklerinin çoğu vulkanizasyon yöntemiyle elde edilen değerlere göre daha iyi olduğunu bildirmişlerdir.

2.3. Kloropren Kauçuğun Silan Vulkanizasyonu Üzerine Yapılan Çalışmalar

Sekiguchi ve diğ. (1988) yaptıkları çalışmada, farklı tipte amino silan bağlama ajanlarının kloropren kauçuğun silan vulkanizasyonundaki etkinliğini incelemişlerdir. Vulkanizasyonunu üç aşamada gerçekleştirmişlerdir [56]. İlk aşamada kloropren kauçuk esaslı hamurları 100^0C'den daha düşük sıcaklıklarda karıştırmışlardır. İkinci aşamada, hazırlanan hamurları 80^0C'de ektrüderde kalıplamışlar, son aşamada ise kalıplanan hamurları oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında su banyosunda bekleterek nem varlığında kısmi çapraz bağlamışlardır. Kullanılan beş farklı silandan N-fenilaminopropiltrimetoksi silan ve N-metilaminopropiltrimetoksi silanın diğer silan tiplerine göre daha yüksek çaprazbağ yoğunluğu verdiğini bildirmişlerdir. Çalışmanın devamında, N-fenilaminopropiltrimetoksi silan kullanarak farklı kauçuk tiplerini vulkanize etmişlerdir. CR gibi, sülfolanmış klorlu polietilenin (CSM) de N-fenilaminopropiltrimetoksi silan ile başarılı şekilde çapraz bağlanabildiğini görmüşlerdir. Her iki kauçukta da çapraz bağlanmanın, kauçuk zincirlerindeki klor atomları ile silandaki amino gruplarının güçlü kimyasal etkileşime girmesi yoluyla gerçekleştiğini ifade etmişlerdir.

Aoyamo ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada, etilen propilen kauçuk (EPM) ve kloropren kauçuğun farklı silan bağlama ajanları ile vulkanizasyonunu incelemişlerdir [57]. Çalışmalarını iki temel sistem üzerine kurmuşlardır. Birinci sistemde vulkanizasyonu çapraz bağlama ajanı ve silan bağlama ajanını birlikte kullanarak gerçekleştirmişlerdir. İkinci sistemde ise çapraz bağlayıcı olarak sadece silan bağlama ajanı kullanmışlardır.. Her iki sistemde de kullanılan silanlar; EPM kauçuk için viniltrimetoksi silan, CR için APTES'tir. Mekanik özelliklerdeki iyileşmeyi kauçuk vulkanizatların eliptiklik değerlerine bakarak değerlendirmişlerdir. Yüksek eliptikliğin düşük kalıcı deformasyon değerleri verdiğini, dolayısıyla avantajlı bir özellik olduğunu belirtmişlerdir. Çapraz bağlama ajanı ile birlikte silan bağlama ajanı kullanılarak hazırlanan EPM ve CR vulkanizatlarında sırasıyla %90 ve %86 eliptiklik elde edilmiştir. Sadece silan bağlama ajanı kullanılarak hazırlanan EPM ve CR vulkanizatlarında ise bu değerler sırası ile %74 ve %70'tır. Eliptikliğin aynı zamanda kullanılan silan tipine de bağlı olduğunu savunmuşlardır. Viniltrimetoksi silan kullanıldığı durumda oluşan hidrojen bağlarının daha fazla olmasının çaprazbağ

yoğunluğunu arttırdığı, bu nedenle de eliptikliğin daha yüksek olduğunu ifade etmişlerdir.

Literatür özetinden de anlaşılacağı gibi, açık literatürde kauçuklarda silan vulkanizasyonu ile ilgili sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmaktadır. Silanlarla yapılan çapraz bağlama çalışmalarında PE üzerine yoğunlaşıldığı görülmektedir. Mevcut çalışmalarda genel olarak silan vulkanizasyonunun göreceli olarak yavaş gerçekleşen bir reaksiyon olduğu ve çapraz bağlanmanın genellikle su varlığında gerçekleştirildiği görülmüştür.

Bu tez çalışmasında özgün olarak kloropren ve klorlanmış polietilen kauçukların farklı bileşimlerde hazırlanan harmanlarının reaktif silanlar ile düşük sıcaklıkta vulkanizasyonu üzerine çalışılmıştır. Silan vulkanizasyonu, endüstriyel uygulamalara yönelik hazırlanan kauçuk hamurlarının geleneksel vulkanizasyon yöntemlerine (kükürt, peroksit ve metal oksit vulkanizasyonu) doğrudan alternatif olarak değerlendirilmiştir. Hamur hazırlamada literatürde yaygın uygulanan ekstrüzyon yöntemi yerine dahili karıştırıcı sistemi kullanılmıştır. Tez çalışmasından elde edilen bulgular ile bilimsel literatüre özgün katkıların yapılabileceği düşünülmektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Malzemeler

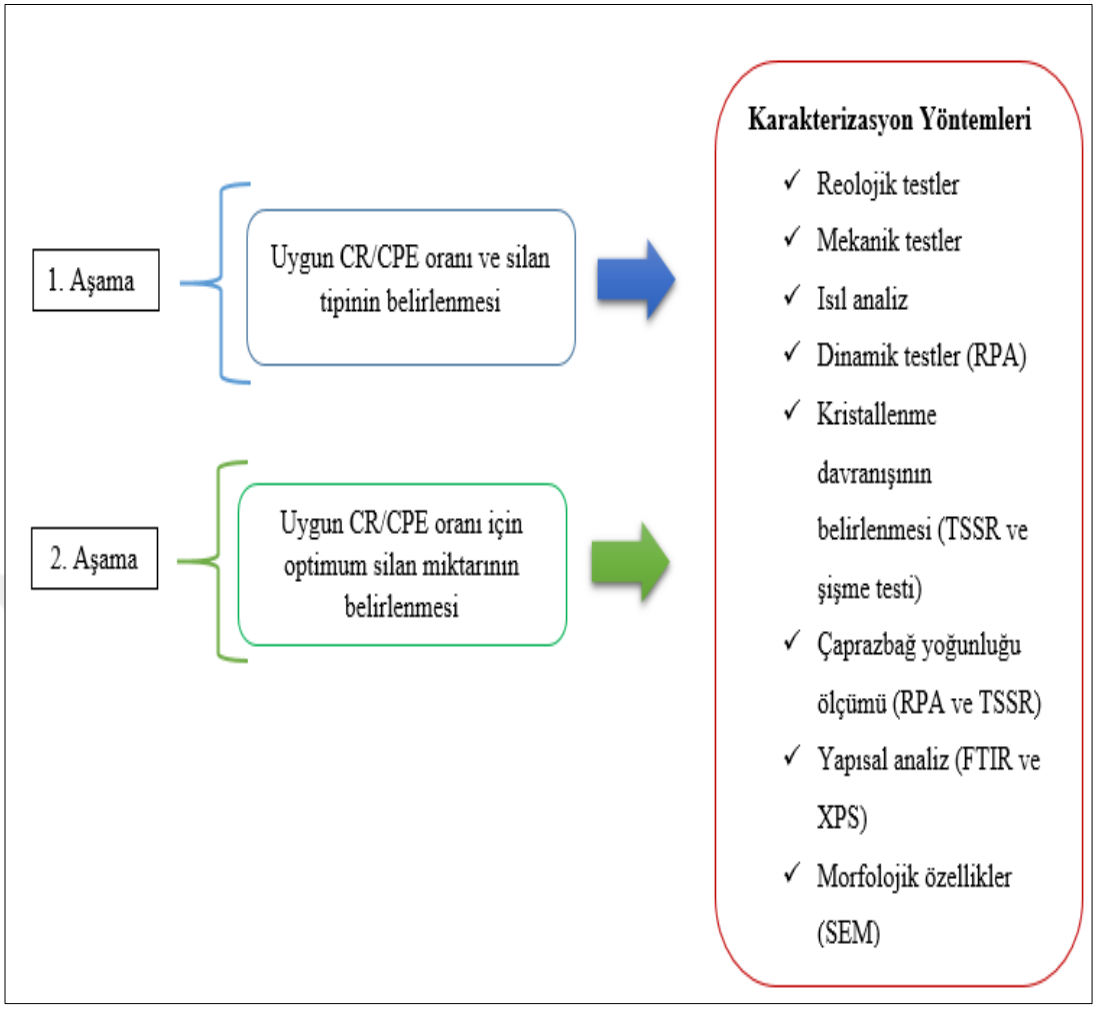
Deneysel çalışmada kullanılan kloropren kauçuk, 89 MU Mooney viskozitesine (ML (1+4) @100°C) sahiptir ve Neopren TW-100 ticari kodu ile Dupont Dow Elastomer (USA) firmasından temin edilmiştir. Klorlanmış polietilen, %36,1 klor içeriğine sahip olup CM3605 ticari kodu ile Keliren firmasından temin edilmiştir. Dolgu maddesi olarak HAF N500 tipi karbon karası, OMSK (Rusya) menşeilidir. Silan bağlama ajanları; 3-aminopropiltrietoksi silan (APTES) ve 3-glisidiloksipropiltrietoksi silan (GPTMS), Sigma Aldrich markası ile tedarik edilmiştir ve analitik saflıktadır. Diğer hamur bileşenleri; çinko oksit (ZnO), stearik asit, magnezyum oksit (MgO), N-izopropil-N'-fenil-1,4-fenilendiamin (IPPD) RubberChem (Türkiye) firmasından tedarik edilmiştir. Silan türleri seçilirken, çalışılan kauçuklar ile reaktif uyumluluk dikkate alınmıştır.

3.2. Yöntem

Tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada farklı oranlardaki CR/CPE harmanları için amino ve epoksi reaktif gruplarına sahip silanlar kullanılarak kauçuk hamurları hazırlanmıştır. Reolojik, mekanik, ısıl ve yapısal testlerin sonuçlarına dayandırılarak en uygun CR/CPE oranı ve silan tipi belirlenmiştir. İkinci aşamada ise uygun CR/CPE oranındaki harmanlarda, seçilen silan tipinin yükleme oranları değerlendirilmiştir. Deneysel çalışma şematik olarak Şekil 3.1'de özetlenmiştir.

3.2.1. Kauçuk hamurlarının hazırlanması

Kauçuk hamurları 300 g kapasiteli laboratuvar tipi dahili karıştırıcıda (Banbury) hazırlanmıştır. Kauçuklar, uygun akış özelliklerini sergileyebilmeleri için 2 dk boyunca 30 rpm hızla mastike edilmiştir. Çinko oksit, stearik asit ve IPPD birlikte eklenerek 1 dk boyunca 25 rpm'de karıştırılmıştır. Son olarak silan bağlama ajanı eklenmiş ve 1 dk daha 25 rpm hızla karıştırılarak ana hamur tamamlanmştır.



Şekil 3.1. Yapılan deneysel çalışmaların şematik gösterimi

Ana hamura dolgu (karbon karası) ilavesi ve hamurun homojen bir levha haline getirilmesi adımları çift silindirli açık milde gerçekleştirilmiştir. Hamurların hazırlandığı dahili karıştırıcı Şekil 3.2'de, açık mil ise Şekil 3.3'de gösterilmektedir.

Tez çalışmasında hazırlanan hamurlar iki grupta değerlendirilmiştir. Birinci grup hamurlar farklı CR/CPE oranları için tek bir amino ve epoksi silan oranı kullanılarak, ikinci grup hamurlar ise birinci gruptan seçilen tek bir bileşim için değişen silan oranlarında hazırlanmıştır. Tablo 3.1'de birinci grup hamur reçeteleri, Tablo 3.2'de ise ikinci grup hamur reçeteleri verilmiştir.



Şekil 3.2. Laboratuvar tipi dahili karıştırıcı (Banbury)



Şekil 3.3. Laboratuvar tipi çift silindirli açık mil

Silan vulkanizasyonu için ihtiyaç duyulan nem, hamurların pişirme öncesinde, etüv içerisinde oluşturulan sulu ortamda, 25^{o}C sıcaklıkta 24 saat süre ile bekletilmesi (hidrasyon) yolu ile sağlanmıştır. Hidrasyon sıcaklığı, gerçekleştirilen ön çalışma sonrasında belirlenmiştir. Hidrasyonun ve hidrasyon koşullarının vulkanizasyon üzerindeki etkisini belirleme aşamasında, farklı koşullarda sulu ortamda bekletilen ve hidratasyona uğratılmamış kontrol örneğinin reometre testi sonuçlarından faydalanılmıştır.

Tablo 3.1. Birinci grup hamur reçeteleri

Malzeme	A-100CR	A-90CR	A-75CR	A-50CR	E-100CR	E-90CR	E-75CR	E-50CR
	Miktar (phr)							
CR	100	90	75	50	100	90	75	50
CPE	-	10	25	50	-	10	25	50
CB	2	2	2	2	2	2	2	2
MgO	4	4	4	4	4	4	4	4
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5
Stearik asit	2	2	2	2	2	2	2	2
IPPD	2	2	2	2	2	2	2	2
Amino silan	2	2	2	2	-	-	-	-
Epoksi silan	-	-	-	-	2	2	2	2

Tablo 3.2. İkinci grup hamur reçeteleri

Malzeme	2A-90CR	3A-90CR	4A-90CR
	Miktar (phr)		
CR	90	90	90
CPE	10	10	10
CB	2	2	2
MgO	4	4	4
ZnO	5	5	5
Stearik asit	2	2	2
IPPD	2	2	2
Amino silan	2	3	4

3.2.3. Reolojik özelliklerin belirlenmesi

Kauçuk hamurlarının önemli reolojik özelliklerini ve optimum pişme sürelerini belirlemek için Alpha marka Pioneer 2000 model hareketli kalıp reometresi (MDR) kullanılmıştır. Ölçümler, ASTM D2084 standartına uygun olarak 110ºC'de 3 saat boyunca yapılmıştır. Elde edilen reometre eğrilerinden ML, MH, t_{s2}, t_{90}, pişme genliği, pişme hız indisi gibi önemli reolojik büyüklükler ölçülmüştür. Şekil 3.4'te testlerde kullanılan MDR cihazı gösterilmektedir.

Bütün hamur formülasyonları için üçer numune test edilerek ölçülen reolojik özelliklerin ortalamaları raporlanmıştır.



Şekil 3.4. Alpha Pioneer 2000 MDR cihazı

3.2.4. Dinamik özelliklerin belirlenmesi

3.2.4.1 Kauçuk proses analizörü (RPA) ile gerçekleştirilen testler

Polimer-dolgu etkileşimini değerlendirmek için Şekil 3.5'de gösterilen Alpha Technologies RPA 2000 model RPAcihazında Payne testi yapılmıştır. Tüm kauçuk hamurlarında 1 Hz sabit frekans ve 100ºC sabit sıcaklıkta %7-280 arasında 50 farklı deformasyon (strain) değerinde depo modülü (G') ölçülerek Payne etkisi ölçülmüştür.

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

kullanılmıştır. Toplam çaprazbağ yoğunluğu ile fiziksel çaprazbağ yoğunlukları arasındaki farktan kimyasal çaprazbağ yoğunluğu hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. RPA cihazı

3.2.5. Vulkanizatlarda yoğunluk ölçümü

Yoğunluk ölçümü, MDR'den çıkan vulkanizatlardan alınan örnekler üzerinden, ISO 1183-1 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Örneklerin sudaki ve havadaki ağırlıkları ölçülerek Arşimet prensibi uyarınca g/cm^3 biriminde yoğunluk değerleri hesaplanmıştır.

3.2.6. Sıcak preste vulkanizasyon

Kauçuk hamurları, 110^oC olarak seçilen pişme sıcaklığında, 150 bar basınçta ve her birinin reometre eğrilerinden hesaplanan optimum pişme süreleri boyunca Şekil 3.6'da gösterilen hidrolik sıcak pres kullanılarak, 2 mm ve 6 mm kalınlığındaki levha kalıplarda vulkanize edilmiştir. Vulkanizatlar üzerinden gerçekleştirilecek testler için, test standartlarına uygun örnekler, levhalar üzerinden kesme bıçakları yardımıyla alınmıştır.

3.2.7. Isıl yaşlandırma

Vulkanize olmuş örnekler ASTM D 573 standartına göre, hava sirkülasyonlu etüvde 70^oC-70 saat ve 100^oC-1 hafta koşullarında ısıl yaşlanmaya tabi tutulmuştur. Yaşlanma sonrası çekme ve sertlik testleri tekrarlanarak özelliklerdeki değişimler

raporlanmıştır. Yaşlanmış örneklerin TGA analizi de tekrarlanarak, muhtemel ilave pişme (post-cure) etkisi araştırılmıştır.

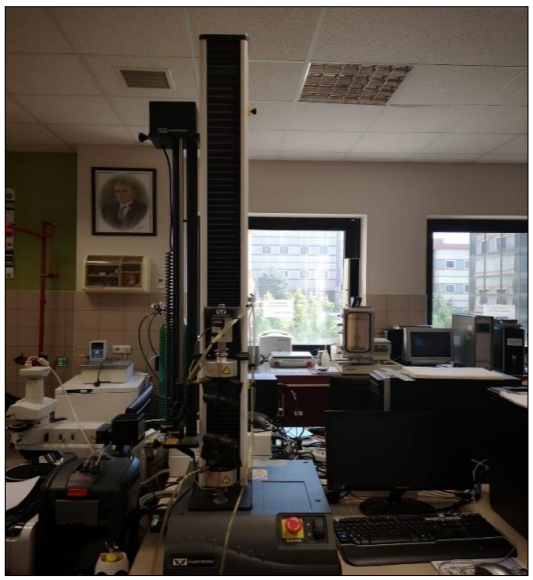


Şekil 3.6. Laboratuvar tipi hidrolik sıcak pres

3.2.8. Fiziksel ve mekanik özelliklerin belirlenmesi

3.2.8.1. Çekme testi

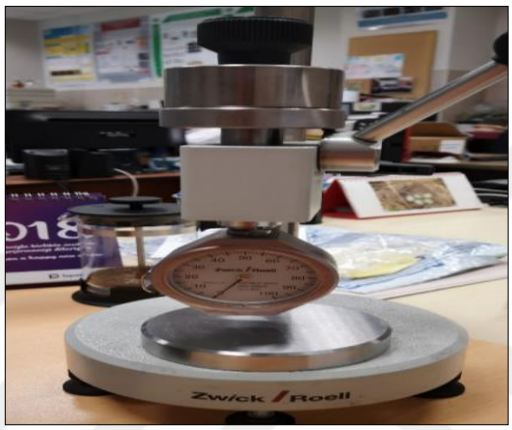
Vulkanize olmuş örneklerin çekme testi, ASTM D412 standartına göre, 500mm/dk çekme hızında Şekil 3.7'de gösterilen Instron 3345 model üniversal test cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Çekme dayanımı, kopmada uzama ve belirli uzama değerlerindeki gerilme modülü değerleri ölçülmüştür. Testler, her hamur için 5 kez tekrarlanmış ve ortalama değerler raporlanmıştır.



Şekil 3.7. Üniversal test cihazı

3.2.8.2. Sertlik

Sertlik ölçümü, 6 mm kalınlığındaki silindirik örneklerden, ASTM D2240 standartına göre, Şekil 3.8'de gösterilen Zwick Roell durometre kullanılarak gerçekleştirilmiş, her hamur için 5 farklı örnekten ve her örneğin 3 farklı noktasından yapılan ölçüm sonuçlarının ortalaması Shore A cinsinden raporlanmıştır. Kaydedilen sertlik değerleri, ölçüm iğnesinin örnek ile temas ettikten 15 s sonraki ölçüm sonuçlarını temsil etmektedir.



Şekil 3.8. Sertlik ölçüm cihazı (Durometre)

3.2.8.3. Kalıcı deformasyon

Kalıcı deformasyon ölçümleri 16 mm çap ve 9 mm kalınlığındaki silindirik örnekler üzerinden, ASTM D395 standartına göre gerçekleştirilmiştir. Buna göre, örnek kalınlıkları başlangıçta ve test sonrasında geniş seramik yüzeyli komparatör yardımıyla ölçülerek karşılaştırılmıştır. Testler, tüm hamurlar için 25^{o}C'de 22 saat, 70^{o}C'de 70 saat ve 100^{o}C'de 1 hafta sıkıştırma şeklinde olmak üzere 3 farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. Sıkıştırma süresi tamamlandığında test düzeneği açılarak örnekler ortam koşullarında 30 dk bekletildikten sonra kalınlık ölçümü yapılmıştır. Tüm hamurlar ve tüm test koşulları için 5'er farklı örnek test edilmiş, sonuçlar 5'er değerin ortalaması olarak raporlanmıştır.

3.2.8.4. Aşınma

Vulkanizatların aşınma kayıpları ASTM D5963 standardı Metot-B'ye göre 5-10 N aşınma basıncına sahip Devotrans marka aşınma test cihazı kullanılarak ölçülmüştür.

Buna göre, 16 mm çapında ve 6 mm kalınlığındaki örneklerin aşınma öncesi ve 40 m aşınma yolu sonrası ağırlıkları ölçülmüş, yoğunlukları bilinen bu örnekler için aşınma kayıpları mm^3 türünden ve her hamur için 5 farklı örneğin test sonucunun ortalaması olarak raporlanmıştır.

3.2.9. Isıl özelliklerin belirlenmesi

3.2.9.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) analizi

Kauçuk hamurlarının çaprazbağlanma sıcaklığı aralığı ve pişme entalpilerinin belirlenmesinde Mettler Toledo marka DSC 1 model DSC cihazı (Şekil 3.10) kullanılmıştır. Sıcaklık taramaları hava ortamında ve süpürücü gaz olarak azot kullanılarak gerçekleştirilmiş, örnekler 25-250^oC aralığında 20^oC/dk ısıtma hızı ile analiz edilmiştir.



Şekil 3.10. DSC cihazı

3.2.9.2. Termogravimetrik analiz (TGA)

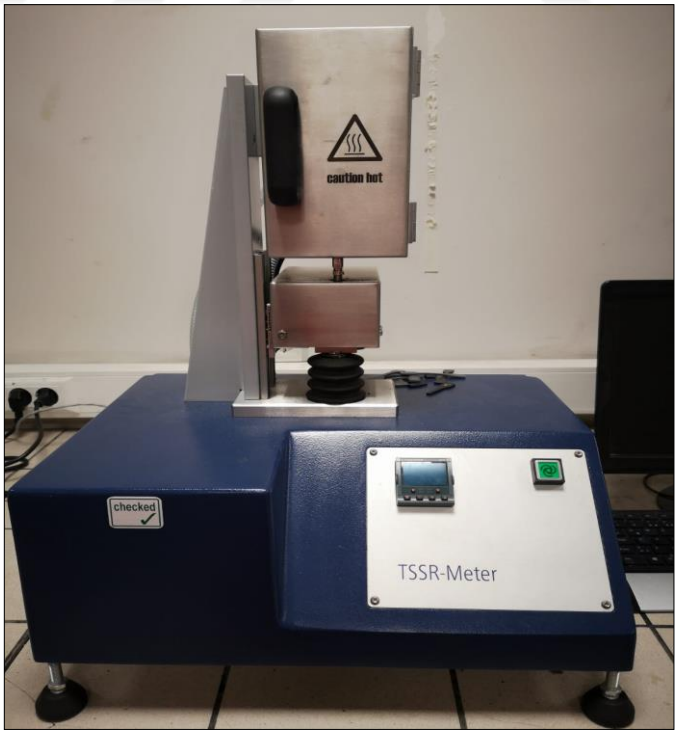
Vulkanizatların ısıl kararlılıkları Mettler Toledo marka TGA cihazı (Şekil 3.11) kullanılarak ASTM D6370 standardına göre, azot ortamında, 30-600^oC sıcaklık aralığında 10^oC/dk ısıtma hızında analiz edilmiştir. Tüm vulkanizatlar için yaşlanmamış, 70^oC-70 saat ve 100^oC-1 hafta koşullarında yaşlanmış örnekler test edilmiştir.



Şekil 3.11. TGA cihazı

3.2.10. Sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) analizi

Vulkanizatların sıcaklık taramalı gerilim gevşemesi (TSSR) davranışları ASTM G154-05 standardına göre Şekil 3.12'de görülen Brabender marka TSSR-metre cihazı kullanılarak hem izotermal, hem de izotermal olmayan koşullar için incelenmiştir. Elde edilen spektrumlardan vulkanizatların çaprazbağ yoğunlukları hesaplanmıştır.

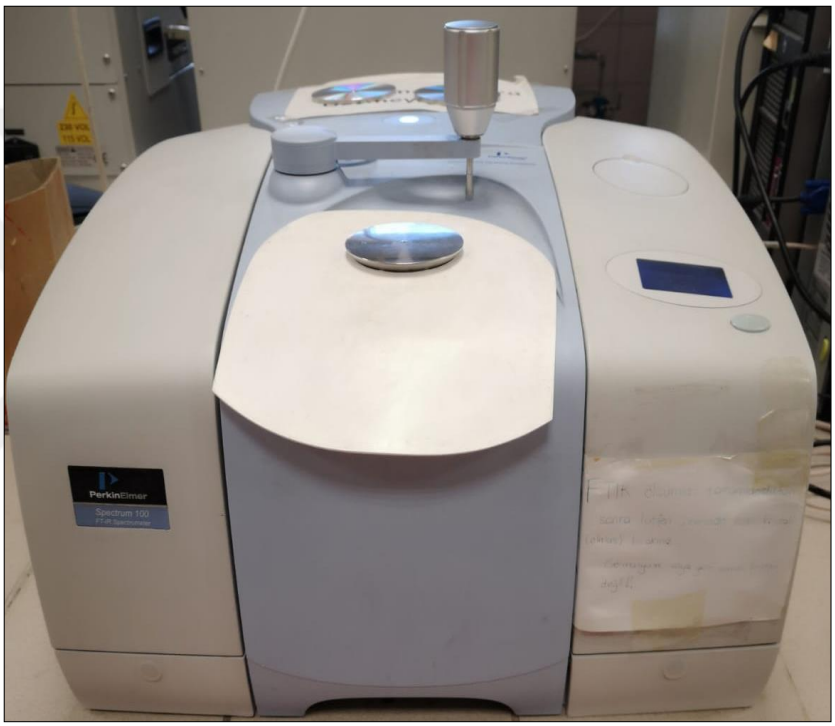


Şekil 3.12. TSSR-metre cihazı

3.2.11. Yapısal ve morfolojik analiz

3.2.11.1. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Kauçuk hamur ve vulkanizatlarında silan vulkanizasyonu sonrasında gerçekleşen yapısal değişiklikler Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektrometresi ile incelenmiştir. Analizler için Perkin Elmer Spectrum 100 model FTIR cihazı (Şekil 3.13) kullanılmıştır. Örnekler ATR ünitesindeki germanyum kristal üzerine yerleştirilmiş ve 650-4000 cm^{-1} aralığında IR spektrumları alınmıştır.



Şekil 3.13. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

3.2.11.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

Silan vulkanizasyonu mekanizmasının aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen XPS analizi, alüminyum XPS anodu kullanılarak yüksek vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Analizde PHI 5000 VersaProbe marka, XPS-PHI-I model XPS cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.14) ve C, Cl, N, O ve Si elementleri taranmıştır.



Şekil 3.14. XPS cihazı

3.2.11.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Vulkanizatlarının ara yüzey etkileşimleri JEOL JSM 6060 model taramalı elektron mikroskobu (Şekil 3.15) kullanılarak incelenmiştir. Görüntüler çekme testi sonrası elde edilen kopma yüzeylerinden, analiz öncesi altın ile kaplandıktan sonra elde edilmiştir.



Şekil 3.15. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, CR ve CPE kauçuklarının reaktif silanlar eşliğinde düşük sıcaklıklarda vulkanizasyonu incelenmiştir. Hazırlanan hamurların kablo kılıflama ve hortum uygulamalarında kullanımı hedeflenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında farklı CR/CPE oranlarında amino ve epoksi reaktif gruplarına sahip silanlar ile hazırlanmış kauçuk hamurlarının vulkanizasyon etkinliği, CR ve CPE'de karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Elde edilen bulgular ışığında, kullanılan silanlarla gerçekleşen vulkanizasyon mekanizmaları önerilmiştir. Bu aşamada belirlenen optimum CR/CPE oranı için silan tipi ve silan konsantrasyonunun etkisi, çalışmanın ikinci aşamasında değerlendirilmiştir.

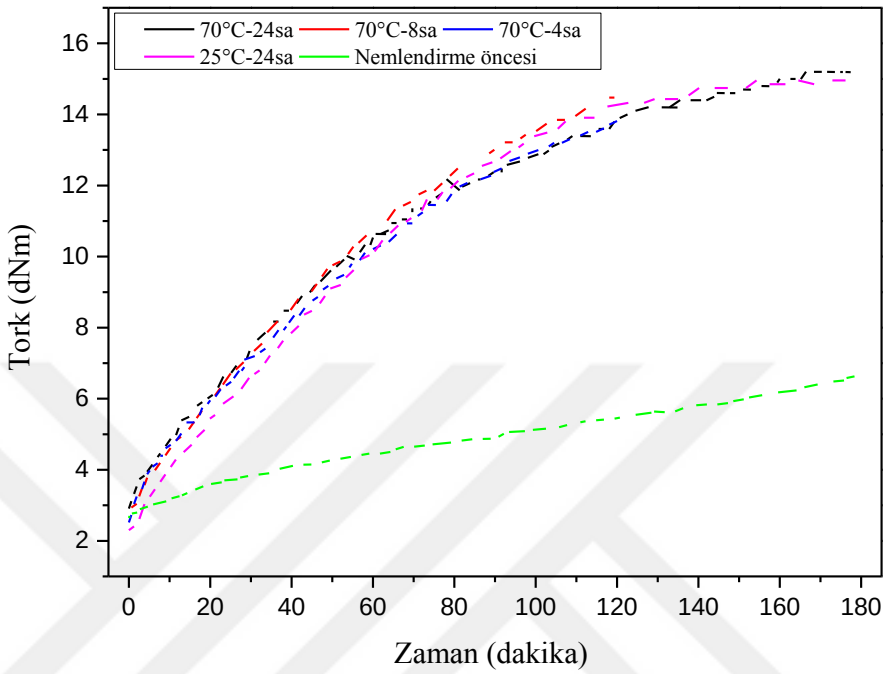
4.1. Birinci Grup Hamurlar-CR/CPE Oranı ve Silan Tipinin Seçimi

Bu grupta farklı CR/CPE oranlarında ve farklı fonksiyonel gruplara sahip silanlar kullanılarak kauçuk hamurları hazırlanmıştır. En uygun CR/CPE oranının ve silan tipinin seçiminde tüm bulgular birlikte değerlendirilmiştir.

4.1.1. Hamurların nemlendirme koşullarının belirlenmesi

Amino ve epoksi reaktif gruplarını içeren silan bağlayıcı ajanlar ile çapraz bağlanma mekanizmaları incelendiğinde, aşılanma aşamasının gerçekleşebilmesi için suya ihtiyaç duyulduğu görülmektedir [11, 25, 55]. Amino silanlar, yapısında bulunan aktif NH_2 grupları sayesinde Cl atomu ile nem varlığında oldukça kuvvetli bağlar oluşturarak polimerik matrise aşılanmaktadır. Literatür incelendiğinde, benzer amaçla yapılan nemlendirme işlemlerinin genellikle 70^oC ve üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği görülmektedir [10, 11, 25]. Bu çalışmada, hamurların vulkanizasyon öncesinde optimum nemlendirme koşullarının belirlenmesi amacıyla, amino silan ile hazırlanan kauçuk hamurları için farklı koşullar değerlendirilmiştir. Bu amaçla, A-100CR hamuru 25^oC 24 saat ve 70^oC'de 4, 8 ve 24 saat boyunca su içerisinde bekletilmiştir. Nemlendirme öncesi ve farklı koşullarda nemlendirme sonrası 110^oC'de reometre eğrileri çekilerek çapraz bağlanma hız ve düzeyleri kıyaslanmıştır. Elde edilen reometre eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir. Şekilden, nemlendirme

koşullarının silanın aşılanma verimi açısından herhangi bir etkisinin olmadığı açıkça görülmektedir. Bu nedenle, çalışmanın devamında tüm hamurlar vulkanizasyon öncesinde 25 ^{o}C'de 24 saat boyunca su içerisinde bekletilerek nemlendirilmiştir.



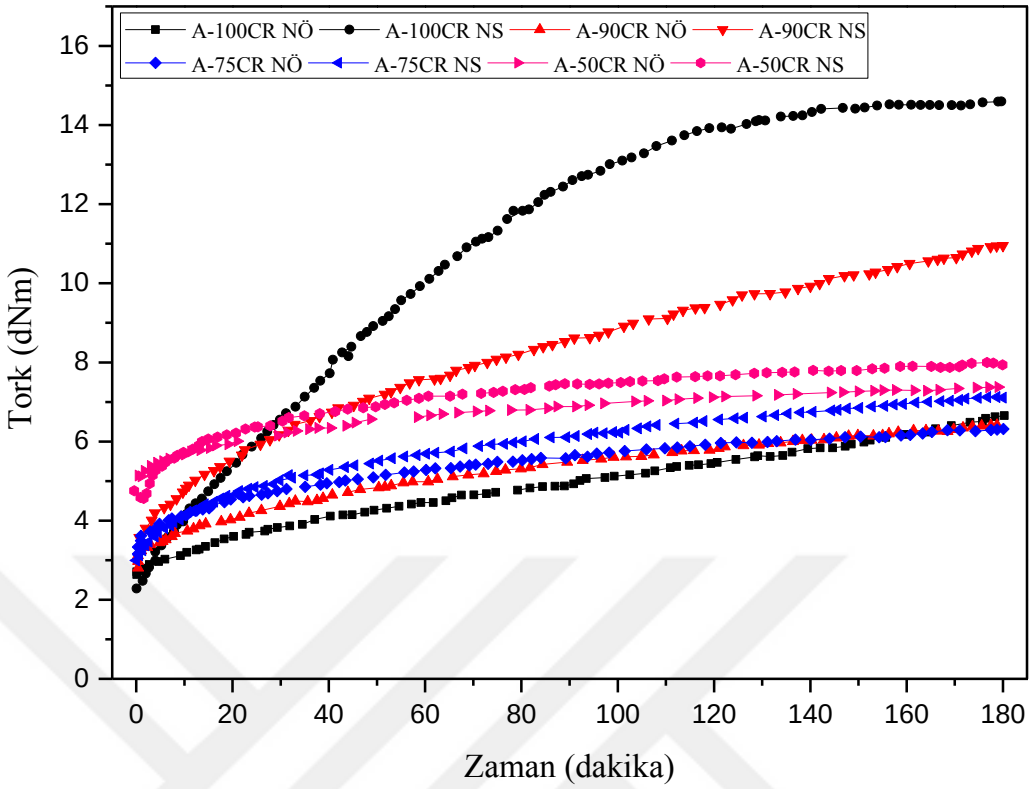
Şekil 4.1. Farklı nemlendirme sıcaklıklarında A-100CR hamurunun reometre eğrisi

4.1.2. Hamurların reolojik özellikleri

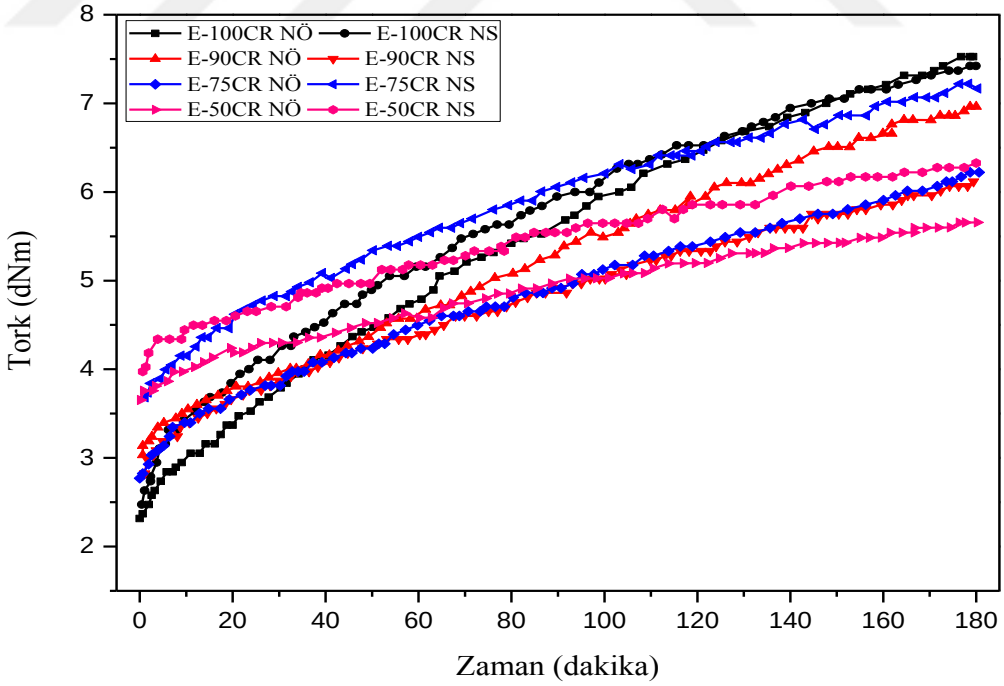
Amino ve epoksi silanlarla hazırlanan hamurların reometre eğrileri sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Hamurların reometre eğrilerinden okunan minimum tork değeri (ML), maksimum tork değeri (MH), ön pişme süresi (t_{s2}) ve optimum pişme süresi (t_{90}) gibi önemli reolojik özellikleri ile, bu değerler kullanılarak Eşitlik (4.1) ve Eşitlik (4.2) [58] uyarınca hesaplanan pişme genliği (cure extent, CE) ve pişme hız endeksi (cure rate index, CRI) pişme karakteristikleri de Tablo 4.1'de amino ve epoksi silanlı hamurlar için toplu olarak verilmiştir.

$$\text{Pişme genliği} = \text{MH-ML} \tag{4.1}$$

$$\text{Pişme hız indeksi} = \frac{100}{t_{90} - ts_2} \tag{4.2}$$



Şekil 4.2. Amino silanlı hamurların reometre eğrileri



Şekil 4.3. Epoksi silanlı hamurların reometre eğrileri

Tablo 4.1. Amino ve epoksi silanlı hamurlarının önemli reolojik özellikleri

Hamur kodu	ML (dNm)	MH (dNm)	t_{s2} (dk)	t_{90} (dk)	CE (dNm)	CRI (dk^{-1})
A-100CR-NÖ*	2,7	6,7	55,1	164,9	3,9	1,0
A-100CR-NS**	2,3	14,6	9,3	111,3	12,3	0,9
A-90CR-NÖ	2,8	6,4	31,5	147,1	3,6	0,9
A-90CR-NS	3,6	11,0	15,7	143,3	7,4	0,8
A-75CR-NÖ	3,2	6,4	31,2	136,9	3,2	1,0
A-75CR-NS	3,0	7,1	19,8	135,3	4,1	0,9
A-50CR-NÖ	5,1	7,4	66,8	116,5	2,3	2,0
A-50CR-NS	4,5	8,0	19,8	116,1	3,5	1,0
E-100CR-NÖ	2,5	7,4	35,5	160,7	5,1	0,9
E-100CR-NS	2,3	7,5	29,0	143,2	5,2	0,8
E-90CR-NÖ	3,0	6,1	65,3	152,8	3,1	1,9
E-90CR-NS	2,8	7,0	63,4	115,3	4,1	1,1
E-75CR-NÖ	2,8	6,2	57,2	158,1	3,5	1,0
E-75CR-NS	3,7	7,2	50,3	150,6	3,5	1,0
E-50CR-NÖ	3,7	5,7	132,0	153,5	2,0	4,7
E-50CR-NS	4,0	6,3	96,4	145,9	2,4	2,0

NÖ*: Nemlendirme öncesi NS**: Nemlendirme sonrası

Tablo 4.1'den, CPE ilavesinin hamurların ML değerlerini sistematik bir şekilde yükselttiği, bir başka deyişle işlenebilirliğini zayıflattığı görülmektedir. Bu artış, hamur bileşiminde yer alan CPE'nin viskozitesinin CR'nin viskozitesinden daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır ve beklenen bir sonuçtur. Bununla birlikte, ulaşılan ML değerleri pratikte kritik seviyelerde değildir [1]. Pişme genliği değerleri kıyaslandığında, her iki silan tipi için de nemlendirme ile artıyor oluşu, nem varlığında silanın kauçuğa aşılanabildiğini ve vulkanizasyon reaksiyonun gerçekleşmesine katkıda bulunduğunu işaret etmektedir [56]. Amino silan kullanımı durumunda, epoksi silana kıyasla pişme genliği artışı çok daha belirgindir. Bu grupta, sadece CR ile hazırlanan hamurda nemlendirme ile pişme genliği 3,9 dNm'den 12,3 dNm'ye yükselmektedir; bu da sadece nem ilavesi ile çaprazbağ seviyesinin 3 kattan fazla arttığını göstermektedir. CR/CPE harmanlarında CPE oranının artışı ile bu fark azalmakta, bir başka deyişle CPE, silan vulkanizasyonuna CR'ye oranla daha az katılmaktadır. Bu durum, CPE'nin doymuş yapısı nedeni ile, içerdiği Cl atomunun

daha düşük reaktiviteye sahip olmasına bağlanmaktadır. Literatürde, CPE gibi doymuş yapıdaki polimerlerin yapısındaki klorun aktivitesinin arttırılması amacıyla ek ısıtma ve/veya başlatıcı ajanların kullanıldığı görülmektedir [59]. Bununla birlikte, tez çalışması kapsamında tek başına CPE değil, CR/CPE esaslı kauçuk hamurlarının, sadece reaktif silanlar varlığında vulkanizasyonu üzerinde çalışılması hedeflenmiştir.

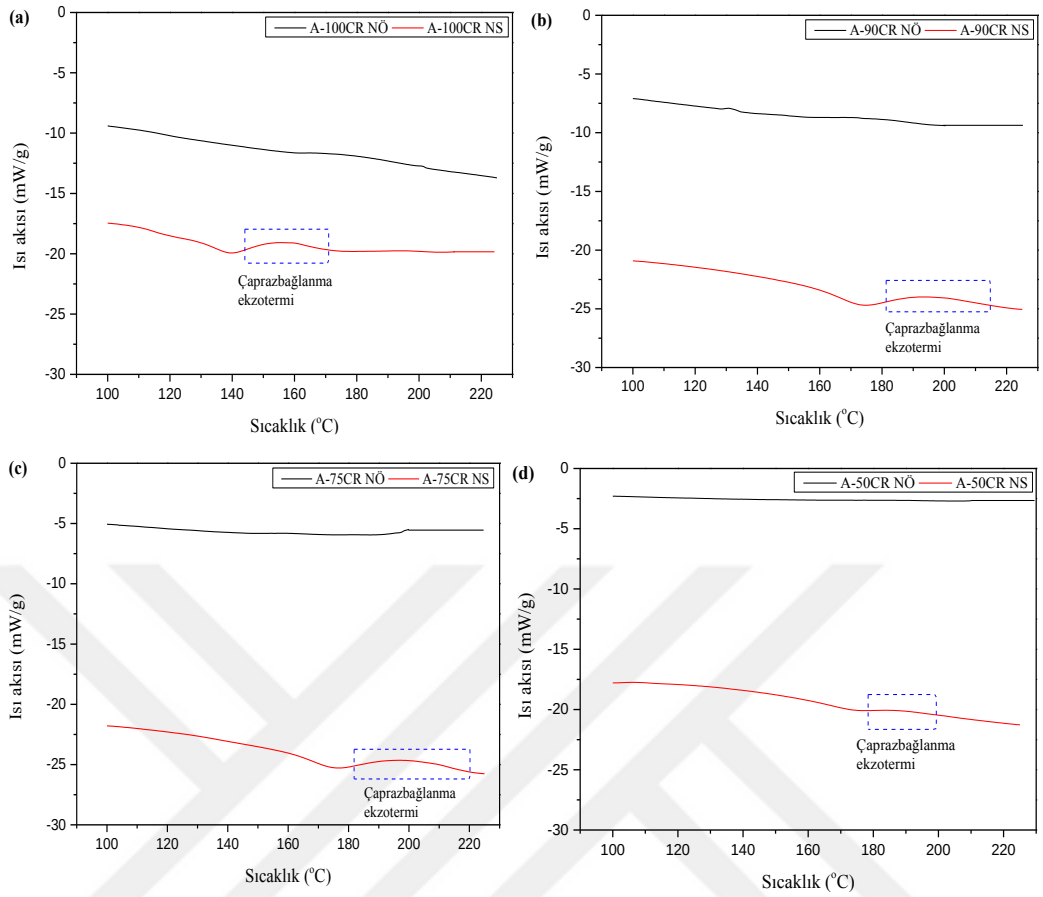
Epoksi silan ile hazırlanan hamurların nemlendirme öncesi ve sonrası pişme genlikleri arasındaki farkın, amino silan ile hazırlanan hamurlara kıyasla, CPE oranından bağımsız olarak çok daha az olduğu görülmektedir. Bu durum ise, mevcut vulkanizasyon koşullarında (110^{o}C nötr/bazik ortamda) epoksi silan üzerindeki reaktif epoksi gruplarının halka açılması adımını gerçekleştirebilmesi için uygun koşulların elde edilemediğini düşündürmektedir.

Kauçuk hamurlarının vulkanizasyonunu karakterize eden diğer önemli bir büyüklük de pişme hız endeksidir (CRI). Burada, vulkanizasyon sıcaklığı olarak, geleneksel vulkanizasyon sistemleri ile uygulanması neredeyse imkansız olan 110^{o}C seçilmiştir. Bu sıcaklıkta, vulkanizasyonun oldukça yavaş ilerlemesi beklenen bir durumdur. Silan vulkanizasyonunda toplam hızı etkileyen diğer bir parametre de silanın kauçuğa aşılanma hızıdır. Nemlendirme öncesi ve sonrası CRI değerleri kıyaslandığında, tüm hamurlar için, nemlendirme ile vulkanizasyon hızının arttığı görülmektedir. Bu bulgu, nem varlığında silanların kauçuk matris ile girdiği etkileşimin daha hızlı gerçekleştiği değerlendirmesini desteklemektedir.

4.1.3. DSC ile çapraz bağlanma sıcaklığı ve entalpilerinin belirlenmesi

Amino silan ile hazırlanan hamurların nemlendirme öncesi ve sonrası DSC termogramları Şekil 4.4'de, epoksi silan ile hazırlanan hamurların DSC termogramları ise Şekil 4.5'de verilmiştir. Tüm hamurlar için çapraz bağlanma entalpilerş ise Tablo 4.2'de verilmiştir.

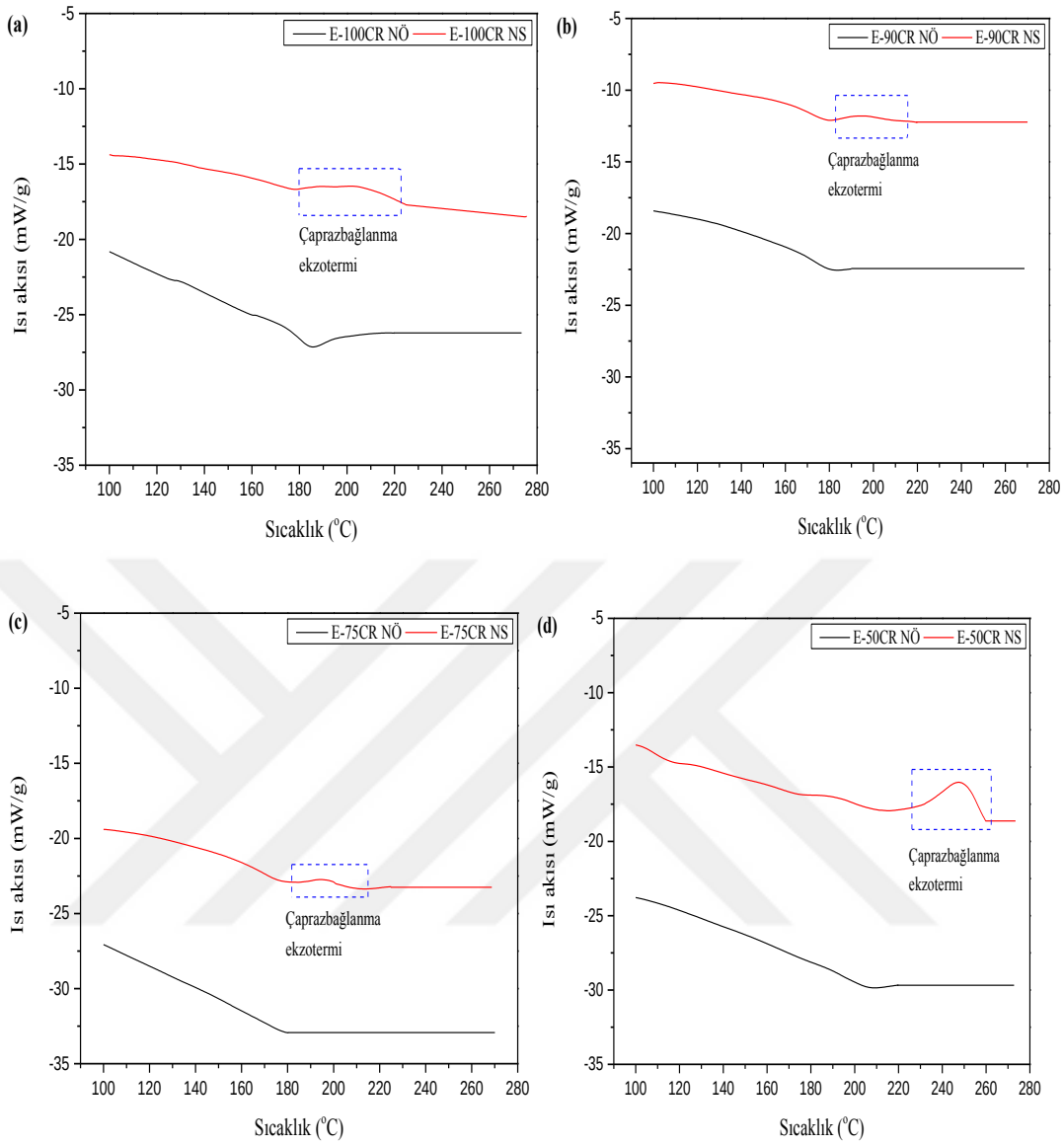
Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 incelendiğinde göze çarpan ilk bulgu, tüm hamurlar için belirgin çapraz bağlanma ekzoterminin ancak nemlendirme işlemi sonrasında gözlendiğidir. Tablo 4.2'de verilen çapraz bağlanma entalpileri incelenerek, bu etkinin sayısal olarak değerlendirilmesi de mümkündür. Bu bulgu, her iki silan tipinde de nemlendirme aşamasının hedeflenen etkiyi sağladığı göstermektedir.



Şekil 4.4. Amino silanlı hamurların nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası DSC termogramları (a) A-100CR (b) A-90CR (c) A-75CR (d) A-50CR

Termogramlardan, amino silan varlığında çapraz bağlanmanın kısmen düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği, her iki silan tipi için de CPE ilavesi ile çapraz bağlanma entalpisinin azaldığı ve ekzotermlerin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Çapraz bağlanma entalpilerindeki düşüş, CPE ilavesi ile azalan çaprazbağ yoğunluğu değerleri ile paralel değişmektedir.

Vulkanizasyon, polimerik matrisin entropisinin düşmesi ile sonuçlanan ve dolayısıyla ekzotermik bir reaksiyondur. Bir başka deyişle çaprazbağlanan malzemelerde düzensizlik azalır [6, 60]. Vulkanizasyon entalpisininin benzer bir hamurdakine göre yüksek olması pişme genliğinin ve buna bağlı olarak çaprazbağ yoğunluğunun arttığını işaret eder. Hamurların vulkanizasyon entalpileri Bölüm 4.1.2'de verilen pişme genliği verileri birlikte değerlendirildiğinde benzer bir eğilimin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.5. Epoksi silanlı hamurların nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası DSC termogramları (a) E-100CR (b) E-90CR (c) E-75CR (d) E-50CR

DSC testinin izotermal olmayan koşullarda yapılması nedeniyle alternatif çapraz bağlanma sıcaklıkları hakkında kesin bir bilgi vermediği, uygulanan ısıtma hızlarında çapraz bağlanmanın en hızlı gerçekleştiği sıcaklıklarda reaksiyonların bağıl olarak değerlendirilmesine olanak sağladığı bilinmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak, yapılan testlerde, 110°C civarında gerçekleştirilen çapraz bağlanmanın DSC ile değerlendirilmesi hedeflenmemiştir.

Tablo 4.2. Amino ve epoksi silanlı hamurların nemlendirme öncesi ve sonrası önemli ısıl özellikleri

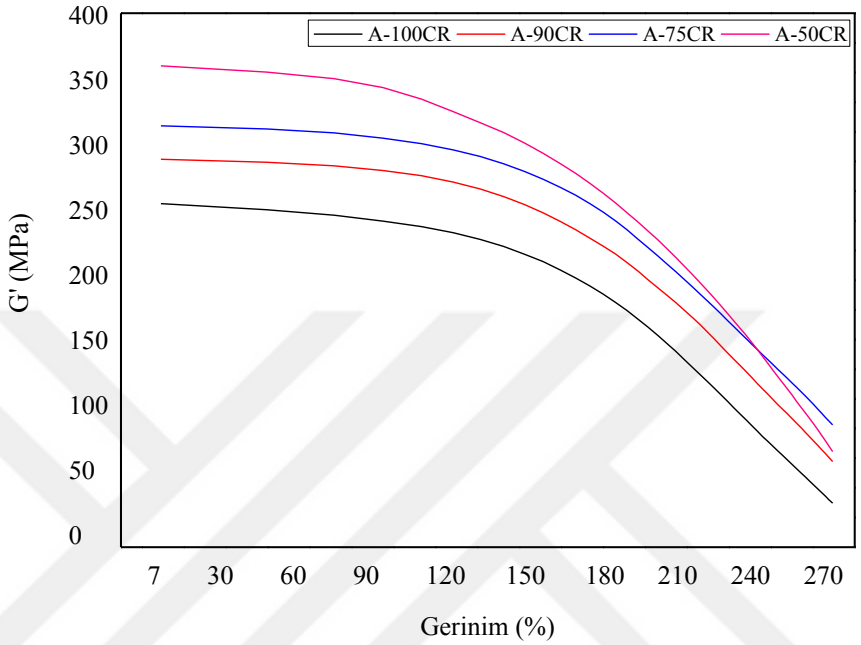
Hamur kodu	ΔHç (J/g)
A-100CR NÖ	2,31
A-100CR NS	8,98
A-90CR NÖ	4,05
A-90CR NS	12,10
A-75CR NÖ	2,28
A-75CR NS	8,87
A-50CR NÖ	2,12
A-50CR NS	5,27
E-100CR NÖ	2,47
E-100CR NS	4,50
E-90CR NÖ	2,49
E-90CR NS	7,29
E-75CR NÖ	1,47
E-75CR NS	2,90
E-50CR NÖ	1,27
E-50CR NS	1,17

4.1.4. RPA ile ölçülen dinamik özelliklerin değerlendirilmesi

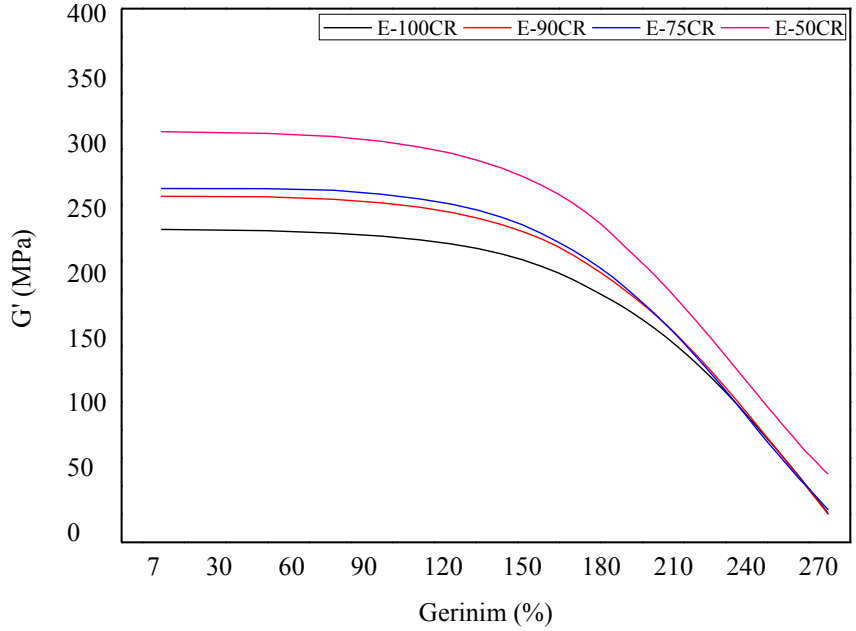
4.1.4.1. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi

Payne etkisi, polimer-dolgu/katkı etkileşimini ve dağılım etkinliğini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Bu etkileşimler, kauçuğun mikro yapısındaki değişikliklerle ilgilidir. Gerinime bağlı depo modülünün değişimi, temel olarak yüksek gerinim bölgesinde polimer-dolgu etkileşimi, düşük gerinim bölgesinde ise dolgu dağılımı ve dolgu-dolgu etkileşimi hakkında fikir verir. Polimer-dolgu etkileşimi zayıf ve/veya dolgu hamur içinde iyi bir dağılım göstermez ise aglomerat oluşumu meydana gelmektedir. Bu durumda, malzemenin dinamik koşullarda çalışması sırasında gerinim değerlerindeki artışa bağlı olarak depo modülünde yüksek oranda kayıp gözlenmektedir. Malzemenin, düşük ve yüksek gerinim koşullarında depo modülleri arasındaki fark Payne etkisi olarak tanımlanır; Payne etkisi ne kadar düşük ise polimer ve dolgu arasındaki etkileşim o kadar iyi demektir. Bununla birlikte, dolgu-dolgu etkileşimi ile polimer-dolgu etkileşimi birbiri ile ters olan özelliklerdir [61, 62].

Şekil 4.6'da amino silan ve Şekil 4.7'de epoksi silan kullanılarak hazırlanan tüm hamurlara ait %7-200 gerinim aralığı için Payne etkisi, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da sırası ile amino ve epoksi silanlı hamurların farklı gerinim aralıklarında Payne etkisi gösterilmektedir.

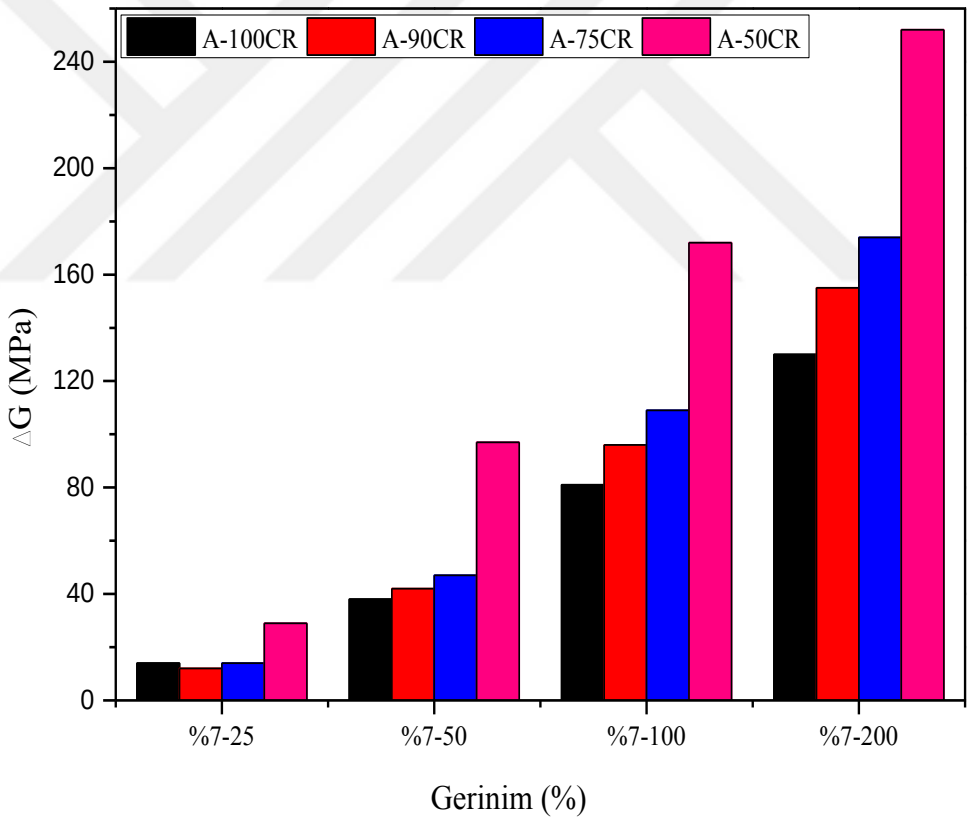


Şekil 4.6. Amino silanlı hamurlarda Payne etkisi



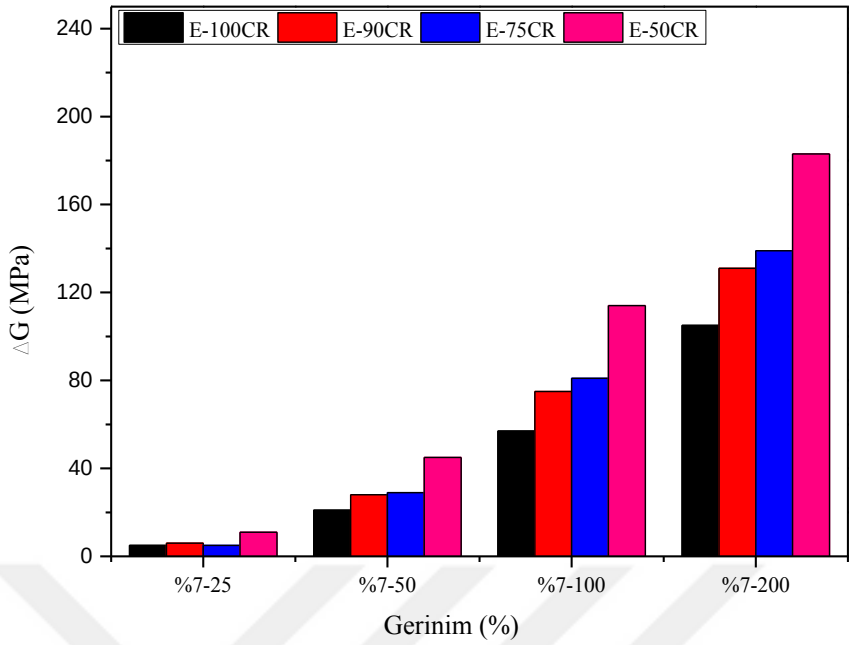
Şekil 4.7. Epoksi silanlı hamurlarda Payne etkisi

Şekil 4.6 ve Şekil 4.7 incelendiğinde, CPE ilavesi arttıkça Payne etkisinde sistematik bir artış gözlenmiştir. CPE ilavesi ile iki farklı kauçuk matrisi oluşmaktadır. Bu durum, katkıların her iki kauçuk matrisinde de aynı etkinlikte tutunmasını zorlaştırmakta, ayrıca hamur homojenitesini de olumsuz etkilemektedir. Payne etkisindeki artışın A-50CR ve E-50CR hamurlarında diğerlerinden belirgin şekilde yüksek olması, CR ve CPE'nin hamurda eşit oranda bulunması ile ana kauçuk matrisinden bahsedilememesine bağlanmıştır. Ayrıca, amino silanlı ve epoksi silanlı hamurlar karşılaştırıldığında, Payne etkisindeki değişimler benzer olmakla birlikte, amino silanlı hamurlarda başlangıç depo modülü değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu bulgu, amino silanın kauçuk matrisine tutunmasının epoksi silana kıyasla daha yüksek bir verimle gerçekleştiği değerlendirmesini desteklemektedir.



Şekil 4.8. Amino silanlı hamurların farklı gerinim aralıklarında Payne etkisi

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'dan amino ve epoksi silanlı hamurların farklı gerinim aralıklarındaki Payne etkisi değerlendirildiğinde, tüm hamurlarda, tüm gerinim bölgelerinde benzer eğilimler gözlemlenmiştir. CPE oranının artışı ile artan Payne etkisi bu şekillerden de açıkça görülmektedir.

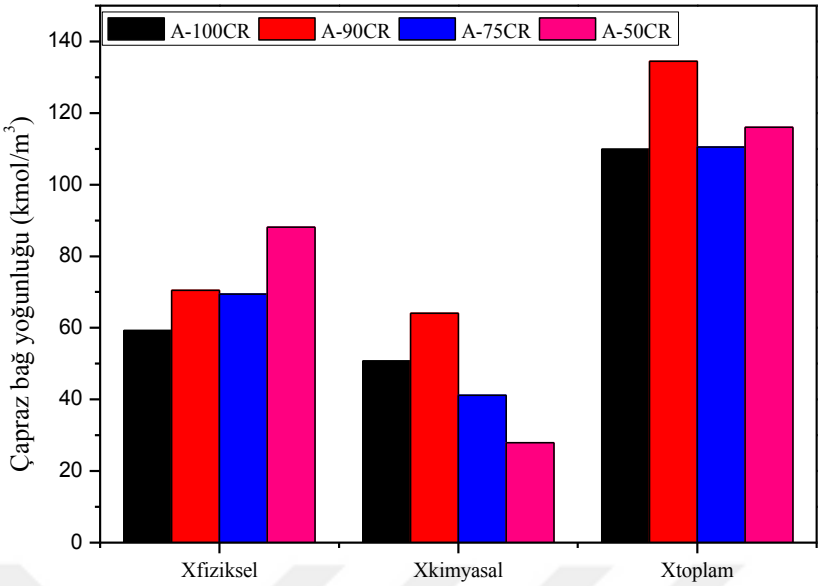


Şekil 4.9. Epoksi silanlı hamurların farklı gerinim aralıklarında Payne etkisi

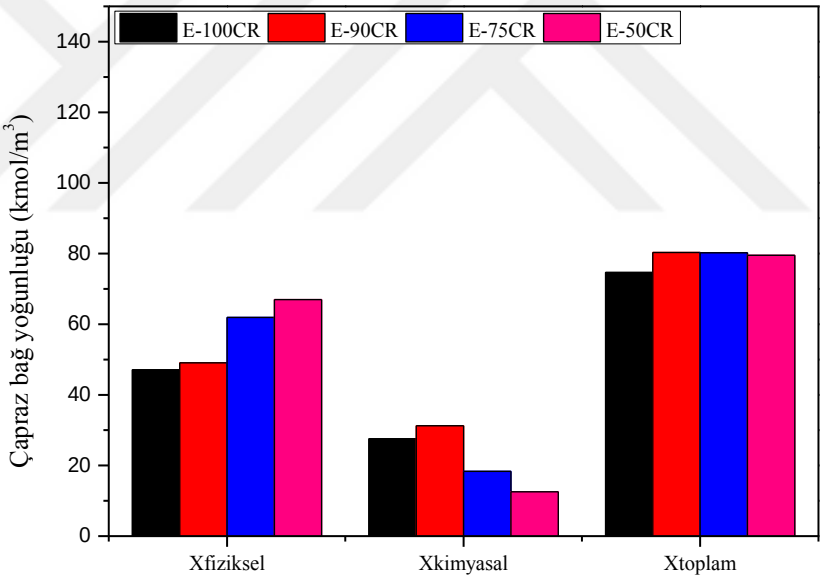
4.1.4.2. Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre gerçekleştirilen çaprazbağ yoğunluğu ölçümleri

RPA'da gerçekleştirilen ve Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre değerlendirilen çaprazbağ yoğunluğu ölçümünde, vulkanizasyon öncesinde polimer-dolgu etkileşimleri ve polimer zincir takılmalarına bağlı olarak gözlenen fiziksel çaprazbağları ve vulkanizasyon sırasında oluşan kimyasal çaprazbağları ayrı ayrı değerlendirmek mümkündür [32]. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de sırasıyla amino ve epoksi silanlı hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre fiziksel, kimyasal ve toplam çaprazbağ yoğunlukları görülmektedir.

Tüm hamurlar birlikte incelendiğinde, CPE ilavesinin fiziksel çaprazbağ yoğunluğunu arttırdığı görülmektedir. Daha önce Şekil 4.8 ve 4.9'da Payne etkisinin CPE ilavesi ile arttığı, polimer-dolgu etkileşiminin kötüleştiği görülmüştü. Bu durumda, daha yüksek olarak ölçülen fiziksel çaprazbağ yoğunluğunun CPE'nin CR'ye göre daha yüksek modül değerine sahip olmasına bağlı olabileceği düşünülmektedir [3]. Kimyasal çaprazbağ yoğunlukları değerlendirildiğinde ise E-90CR hamuru dışında genel olarak düşüş eğiliminde olduğu söylenebilir. Bu bulgu, aynı hamurlar için elde edilen pişme genliği sonuçları ile örtüşmekte, CPE'nin silan vulkanizasyonundaki düşük performansını doğrulamaktadır.



Şekil 4.10. Amino silanlı hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları



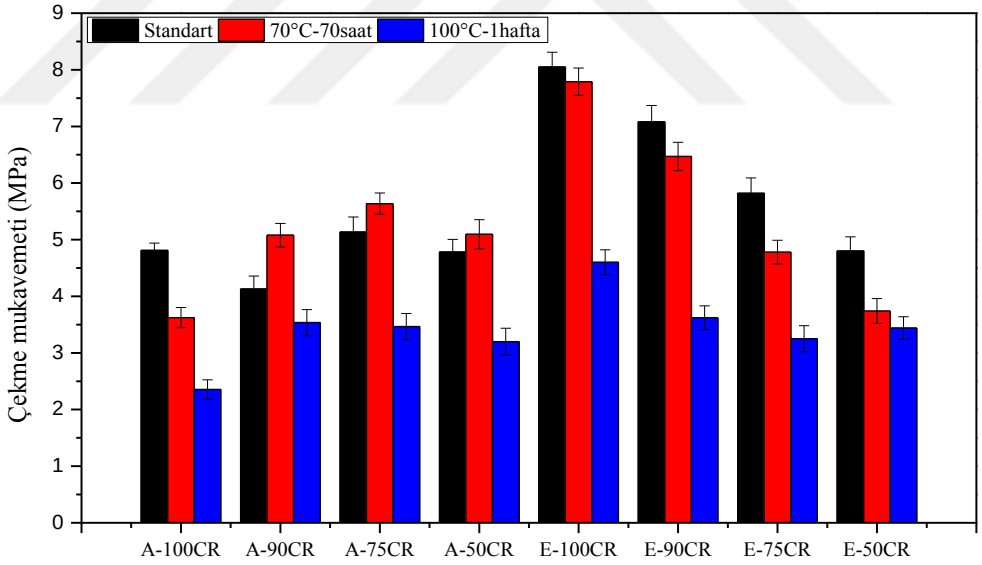
Şekil 4.11. Epoksi silanlı hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan çaprazbağ yoğunlukları

Amino ve epoksi silanlı hamurlar karşılaştırıldığında, amino silan ile hazırlanan hamurların hem kimyasal, hem de toplam çaprazbağ yoğunluklarının belirgin şekilde daha yüksek olduğu görülmektedir. Amino silanlı hamurlarda 140 kmol/m^3'e kadar çaprazbağ yoğunluğu değerleri elde edilebilirken bu değer epoksi silanlı hamurlar için en çok 80 kmol/m^3'tür. Her iki silan tipi için de CPE'nin silan vulkanizasyonuna katılma başarısının CR'ye göre daha düşük olduğu, hem reometre testi ile, hem de RPA ile tespit edilmiştir. Bununla birlikte, yine CPE içeren hamurlar için RPA'da

ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri bağıl olarak değerlendirildiğinde, reometre eğrilerinden öngörülen seviyelerinden daha yüksektir. Bu durum, CPE'nin çaprazbağlanma etkinliğinin dinamik koşullarda daha yüksek olduğunu işaret etmektedir. Bu etkinin CPE'nin germe altında kristallenme eğiliminden kaynaklandığı düşünülmüş ve tez çalışmasının ilerleyen aşamalarında bu açıdan değerlendirilerek sonuçlar çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkilendirilmiştir.

4.1.5. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri

Kauçuk vulkanizatların mekanik özelliklerini belirlemek için yaşlanma öncesi ve sonrası çekme ve sertlik ölçümü, aşınma testi ve farklı koşullarda kalıcı deformasyon testleri yapılmıştır. Oksidatif ısıl yaşlandırma 70°C'de 70 saat ve 100°C'de bir hafta olmak üzere iki farklı koşulda gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12, Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te tüm vulkanizatların sırası ile kopma dayanımı, sertlik, kalıcı deformasyon ve aşınma testi sonuçları verilmiştir.

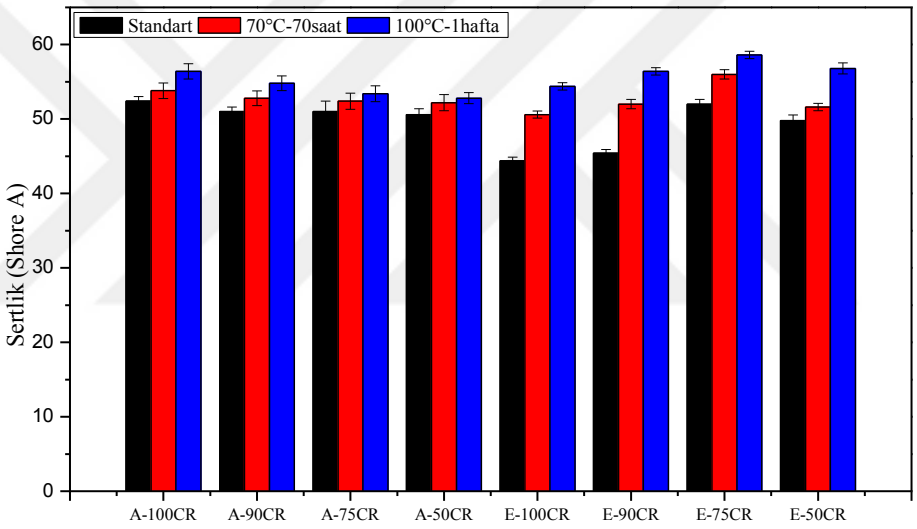


Şekil 4.12. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası çekme mukavemeti değerleri

Amino silanlı vulkanizatlar kendi aralarında değerlendirildiğinde CR ve CR/CPE örneklerinin yaşlanma karşısındaki davranışının farklı olduğu görülmektedir. A-100CR örneğinin kopma dayanımı, beklendiği gibi yaşlanma ile sistematik olarak azalmaktadır. Diğer A kodlu vulkanizatlarda ise 70°C'de kısa dönem yaşlanma sonrası kopma dayanımında artış olduğu, 100°C'de uzun dönem yaşlanma sonrası ise A-

100CR örneğindeki gibi düşüş olduğu görülmüştür. Bu durum, CPE'nin göreceli olarak düşük sıcaklıkta yaşlanma sırasında ilave pişmeye (post-cure) gittiğini işaret etmektedir. Literatürde de bahsedildiği gibi, CPE'nin doymuş yapısından kaynaklı olarak, tek başına kullanıldığı matrislerde silan ile vulkanizasyonunun, ilave enerji ya da başlatıcı olmadan gerçekleşmediği bilinmektedir. Yaşlandırma sırasında ısı etkisiyle CPE zincirlerinde serbest Cl radikali oluşabilmekte ve ortamdaki fazla silan ile ilave çaprazbağ oluşturabilmektedir [63, 64].

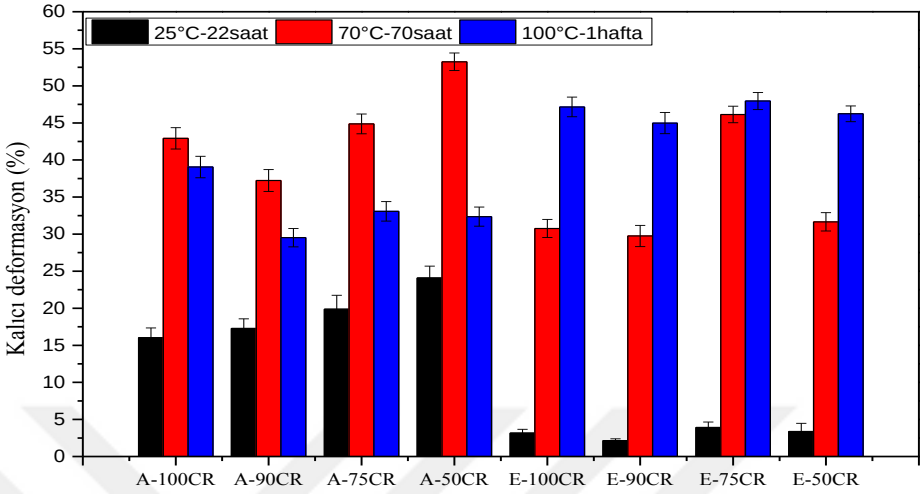
Epoksi silanlı vulkanizatlarda ise, tüm örneklerin yaşlanma karşısındaki davranışı aynıdır. Epoksi silanın reaktivitesinin halojenli polimerlerde amino silana kıyasla düşük olması nedeniyle ilave pişmenin gerçekleşmediği düşünülmektedir.



Şekil 4.13. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası sertlik değerleri

Kauçuk vulkanizatlarının sertlik değerleri temelde kauçuk tipine, dolgu miktarına ve çaprazbağ yoğunluğuna bağlıdır. Yüksek çaprazbağ yoğunluğu, çoğu durumda vulkanizatların göreceli olarak yüksek sertlikte olmasına neden olur. Bununla birlikte, yine yüksek çaprazbağ yoğunluğu ve kararlı çaprazbağ yapısı ısıl yaşlanma sırasında modül artışının göreceli olarak daha düşük kalmasını sağlar [65]. Burada, amino silanlı vulkanizatlar ile epoksi silanlı vulkanizatlar kıyaslandığında, yaşlanma ile gerçekleşen modül artışının amino silanlı vulkanizatlarda belirgin şekilde düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, amino silanlı vulkanizatların yüksek çaprazbağ yoğunluğu ve/veya çaprazbağ kararlılığına bağlanmıştır. Benzer şekilde yaşlanma öncesi sertlik

değerlerinin aynı kauçuk bileşimleri için amino silanlı hamurlarda daha yüksek oluşu da aynı nedene dayandırılmıştır.

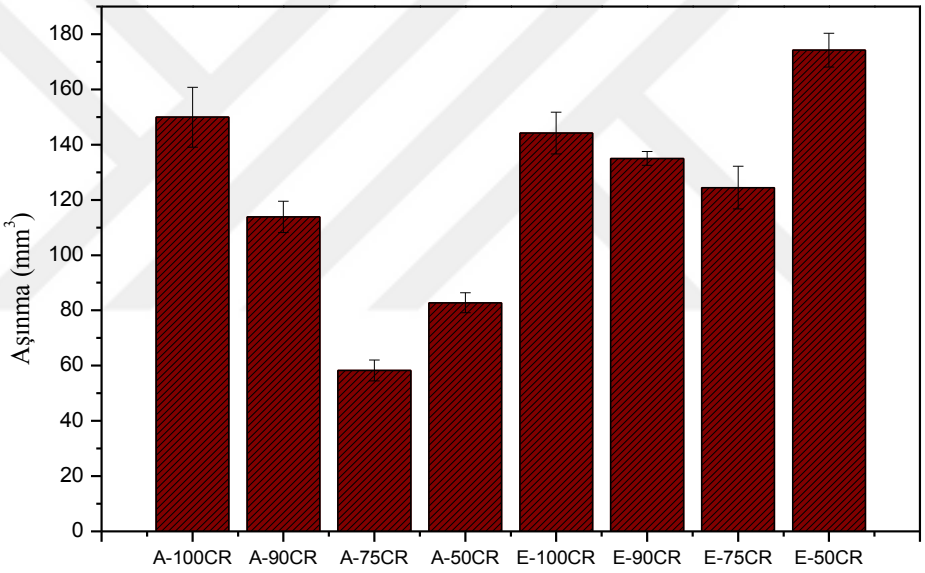


Şekil 4.14. Tüm vulkanizatların farklı koşullarda gerçekleşen kalıcı deformasyon düzeyleri

Şekil 4.14'de tüm vulkanizatlar için farklı sıcaklık ve sıkıştırma sürelerinde ölçülen kalıcı deformasyon düzeyleri görülmektedir. Amino silanlı vulkanizatlar kendi aralarında kıyaslandığında, CPE ilavesinin standart koşullarda (25^{o}C'de 22 saat) kalıcı deformasyonu sistematik bir şekilde arttırdığı görülmektedir. Hiçbir ilave pişme ya da yaşlanma etkisi olmaksızın ölçülen bu kalıcı deformasyon düzeyleri doğrudan kauçuğun tipi ve vulkanizatın çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkilendirilebileceğinden dolayı beklenen bir sonuçtur ve hem reolojik, hem de dinamik testlerden elde edilen bulgularla örtüşmektedir. CR'nin, yüksek moleküler esnekliğine sahip olmasından kaynaklı göreceli olarak düşük kalıcı deformasyon değerleri göstereceği öngörülmüştür [3]. CPE içeren örneklerde 70^{o}C'de ölçülen kalıcı deformasyonun CPE oranı ile sistematik olarak artmamasının sebebinin, bu koşullarda CPE fazında gerçekleşen ilave pişme (post-cure) ile oluşan yeni çaprazbağlar olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte, ilave çaprazbağlanma etkisinin, ancak bileşimdeki CPE oranının düşük olduğu durumlarda baskın etki olarak karşımıza çıktığı da görülmektedir. 100^{o}C'de gerçekleştirilen ısıl yaşlanma sonrası aynı hamurlar için mekanik dayanımın düştüğü görülmüştü (Şekil 4.14). Aynı sıcaklıkta ölçülen kalıcı deformasyonun ise bu etkinin tam tersi olarak iyileştiği Şekil 4.14'den açıkça görülmektedir. Bu durum, yaşlanma sırasında sadece sıkıştırılmış yanal yüzeylerden

sıcak hava ile temas eden kalıcı deformasyon test örneklerinde yaşlanmanın, mekanik testlerin gerçekleştirildiği papyon tipi ve geniş yüzeyli örneklere kıyasla daha yavaş gerçekleştiğini düşündürmektedir. Daha düşük ölçülen kalıcı deformasyon değerleri, test örneklerinin halen ilave çaprazbağlanma sürecinde olduğu, oluşan yeni çaprazbağlar sayesinde elde edildiği şeklinde yorumlanmıştır.

Kauçuklarda aşınma dayanımını belirleyen temel etken ana matrisin zincir esnekliğidir [66]. Bunun yanısıra, dolgu miktarı ve tipi, kullanılan proses yağının kauçuk matris ile uyumluluğu ve birden fazla kauçuktan hazırlanan hamurlarda harman bileşiminin birbiri ile uyumu gibi faktörler de aşınma dayanımı üzerinde etkilidir. Tüm vulkanizatlar için aşınma kayıpları Şekil 4.15'de verilmiştir.

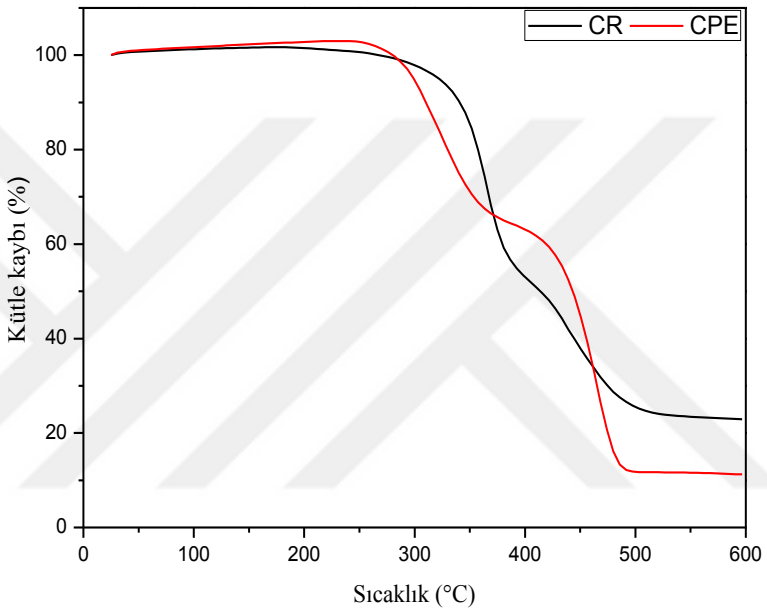


Şekil 4.15. Tüm vulkanizatların aşınma kayıpları

Şekil 4.15'de görüldüğü gibi, amino silanlı hamurlarda en düşük aşınma dayanımının A-100CR kodlu vulkanizatta olduğu, 25 phr CPE oranına kadar aşınma kaybının azaldığı görülmektedir. Kauçuk matrisin yarı yarıya CR ve CPE'den oluştuğu A-50CR örneğinde ise aşınma kaybının artması, ana matrisi oluşturan tek bir kauçuk olmaması nedeni ile hamurun göreceli olarak zayıf homojenliğine bağlanmıştır.Epoksi silan ile hazırlanan hamurlarda da aynı eğilimin gözlendiği, bununla birlikte, mutlak aşınma kaybının amino silanlı hamurlara kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, düşük çaprazbağ yoğunluğu nedeni ile epoksi silanlı vulkanizatlarda elastikliğin daha düşük olması ile ilişkilendirilmiştir.

4.1.6. Vulkanizatların ısıl özellikleri

Vulkanizatların ısıl dayanımlarını değerlendirmek üzere 25-600ºC arasında çekilen TGA termogramlarından faydalanılmıştır. Ham haldeki CR ve CPE kauçuklarının TGA termogramları Şekil 4.16'da, %5 ve %10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar ise sırasıyla T_5 ve T_{10} kısaltmalarıyla Tablo 4.3'te verilmiştir. Termogramlardan alınan veriler birlikte değerlendirildiğinde CR'nin CPE'ye göre daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya uğradığı görülmektedir.

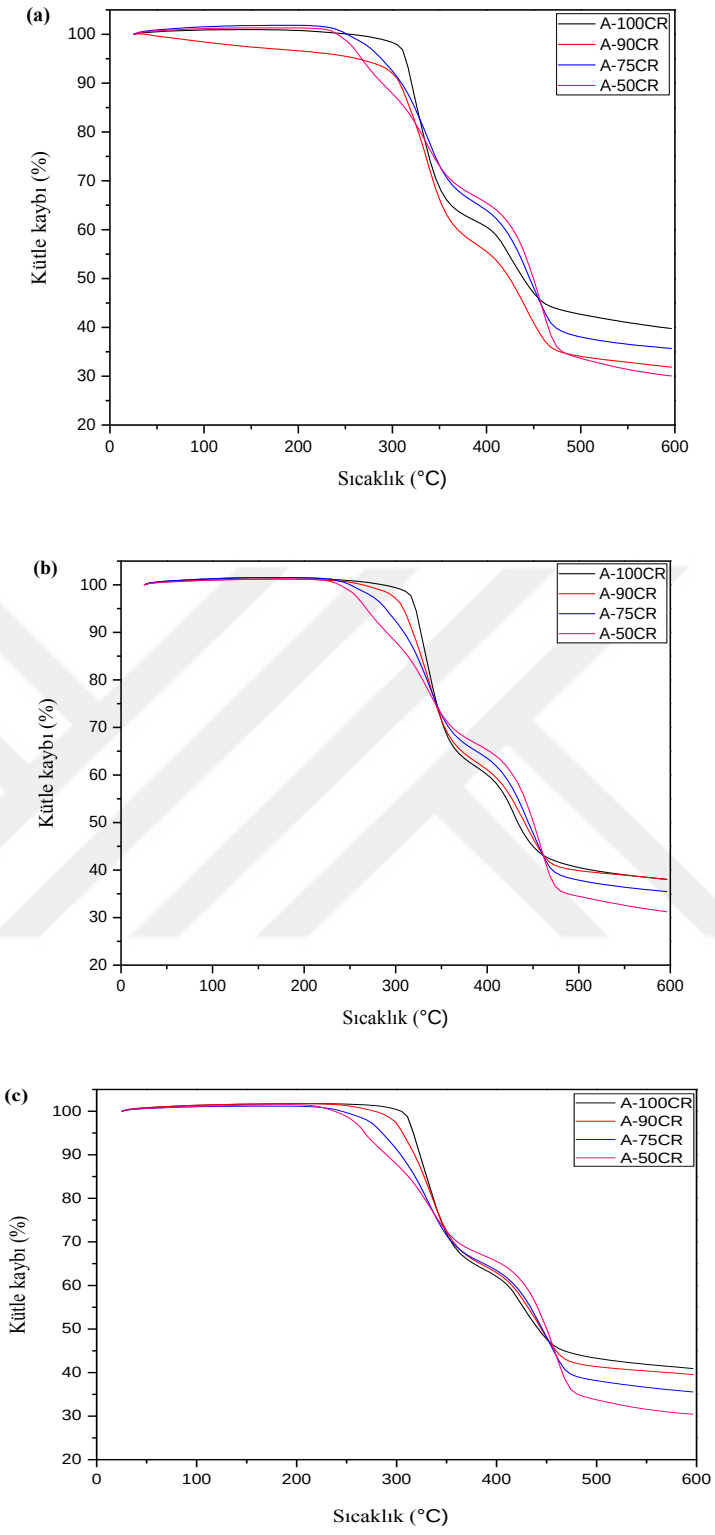


Şekil 4.16. CR ve CPE kauçuklarının TGA diyagramları

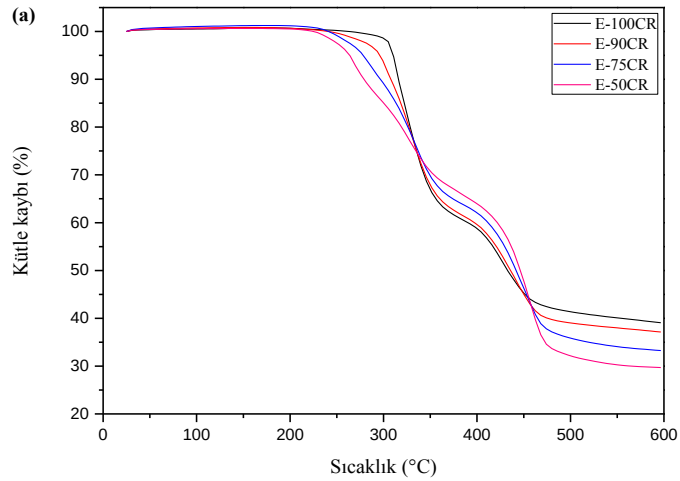
Tablo 4.3. CR ve CPE'nin T_5 ve T_{10} sıcaklıkları

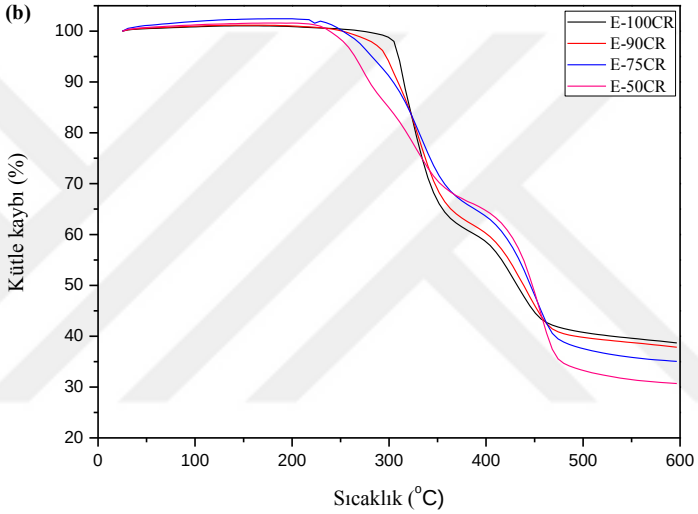
	CR	**CPE**
T_5 (ºC)	321,5	299,5
T_{10} (ºC)	340,5	309,3

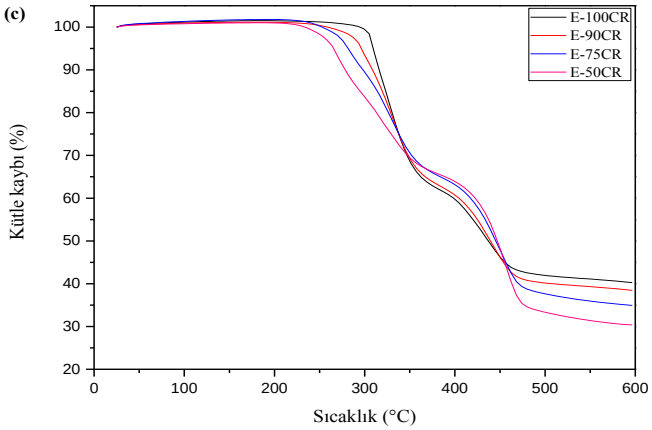
Yaşlanmış vulkanizatların muhtemel ilave pişme (post-cure) ya da bozunma durumlarının ısıl davranışları üzerinde etkili olacağı düşünülmüş ve bu etkiyi gözlemlemek amacıyla TGA testi orjinal, 70ºC'de 70 saat yaşlanmış ve 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizatlara da uygulanmıştır. Amino silanlı vulkanizatların TGA termogramları Şekil 4.17'de, epoksi silanlı vulkanizatların TGA termogramları Şekil 4.18'de ve karakteristik bozunma sıcaklıkları ise Tablo 4.4'da verilmiştir.



Şekil 4.17. Amino silanlı vulkanizatlarının TGA termogramları (a) Orijinal vulkanizat, (b) 70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de1 hafta yaşlanmış vulkanizat







Şekil 4.18. Epoksi silanlı vulkanizatlarının TGA termogramları (a) Orijinal vulkanizat, (b) 70°C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100°C'de1 hafta yaşlanmış vulkanizat

Tablo 4.4. Amino ve epoksi silanlı vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası karakteristik ısıl özellikleri

Bileşim	T_5 (ºC)	T_{10} (ºC)	Kül miktarı (%)
		Orijinal	
A-100CR	314,5	320,3	38,0
A-90CR	300,5	308,2	36,8
A-75CR	288,5	304,1	35,6
A-50CR	266,6	288,5	31,2
E-100CR	309,3	315,1	38,6
E-90CR	296,0	307,6	37,1
E-75CR	278,7	296,6	33,2
E-50CR	264,3	278,1	29,7
	70ºC'de 70 saat yaşlanma sonrası		
A-100CR	316,8	323,2	39,7
A-90CR	305,9	318,0	38,0
A-75CR	285,6	304,1	35,5
A-50CR	267,1	289,1	30,4
E-100CR	309,6	315,7	39,0
E-90CR	296,2	309,3	37,8
E-75CR	281,6	297,8	34,9
E-50CR	264,8	278,7	30,3
	100ºC'de 1 hafta yaşlanma sonrası		
A-100CR	322,0	327,2	40,8
A-90CR	308,7	319,2	39,5
A-75CR	285,6	308,7	35,4
A-50CR	267,7	290,3	30,0
E-100CR	310,5	315,7	40,2
E-90CR	297,8	309,3	38,4
E-75CR	281,6	304,1	35,0
E-50CR	265,4	279,9	30,7

Orijinal (yaşlanma öncesi) vulkanizatlar değerlendirildiğinde, CPE ilavesiyle, silan tipinden bağımsız olarak ısıl bozunmalarının daha düşük sıcaklıklara doğru kaydığı görülmektedir. Bu kauçuklar için Şekil 4.16'da verilen TGA termogramı

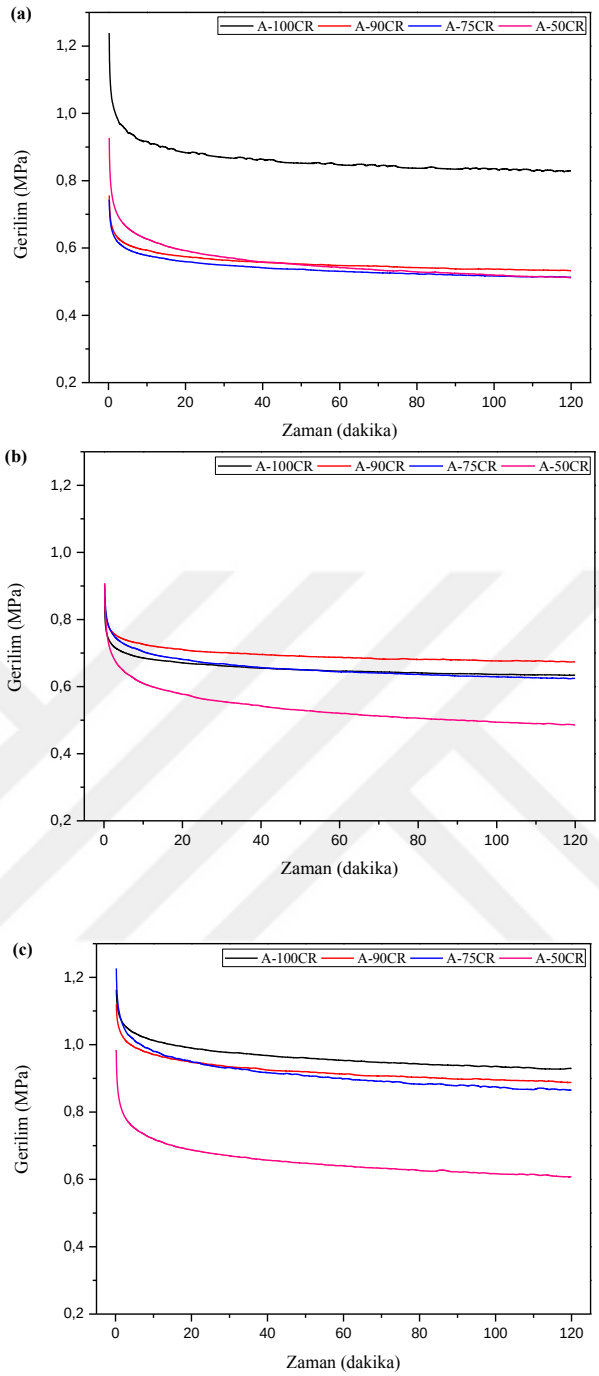
hatırlandığında, bunun beklenen bir sonuç olduğu söylenebilir. Orijinal vulkanizatlar farklı silan tipleri için değerlendirildiğinde ise, amino silanlı örneklerin bozunma sıcaklıklarının epoksi silanlı olanlardan 5-10^{o}C kadar yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum tüm CPE oranları için geçerlidir ve nedeninin amino silanlı vulkanizatların göreceli yüksek çaprazbağ yoğunluğu olduğu düşünülmektedir.

Amino silanlı vulkanizatların yaşlanma sonrası ısıl bozunmalarının 5^{o}C kadar daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi yaşlanma ile ilave pişme etkisine bağlanmıştır. Bununla birlikte, artan CPE oranlarında bu iyileşmenin daha az belirgin olmasının ise CPE'nin doğası gereği daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen ısıl bozunması ile ilgili olduğu anlaşılmaktadır. Epoksi silan ile hazırlanan vulkanizatların ısıl bozunma karakteristiğinde, yaşlanma etkisiyle gerçekleşen bir değişimin olmadığı görülmektedir. Bu durum, daha önce reolojik ve dinamik testlerden elde edilen, epoksi silanın vulkanizasyon sırasında ve sonrasında zayıf çapraz bağlayıcı etkisini gösteren bulgularla örtüşmektedir.

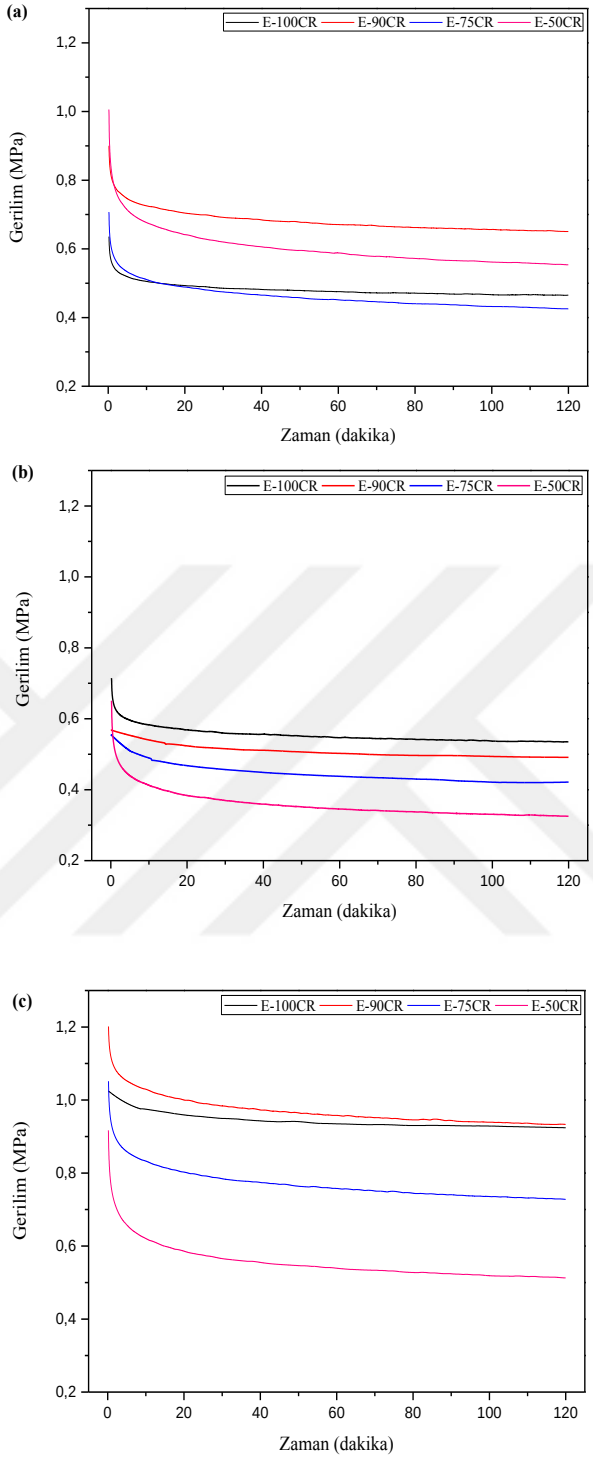
4.1.7. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizi

Vulkanizatların izotermal ve izotermal olmayan gerilim gevşemesi davranışları TSSR cihazı kullanılarak incelenmiştir. Vulkanizatlar hem yaşlandırma öncesi, hem de farklı koşullarda yaşlandırma sonrası test edilmiştir.

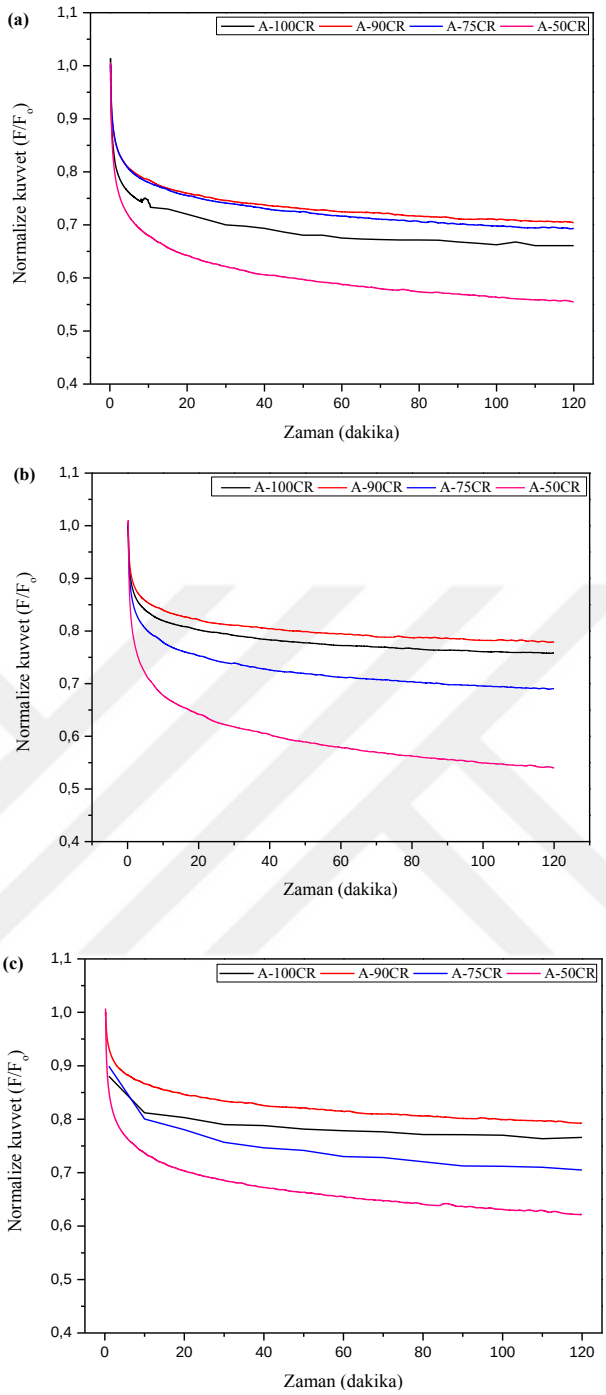
Amino silan ile hazırlanmış vulkanizatların oda sıcaklığında gerçekleştirilen mutlak izotermal gerilim gevşemesi testi sonuçları Şekil 4.19'da ve epoksi silan ile hazırlanmış vulkanizatların oda sıcaklığında gerçekleştirilen mutlak izotermal gerilim gevşemesi testi sonuçları Şekil 4.20'de verilmiştir. Amino silan ile hazırlanmış vulkanizatların oda sıcaklığında gerçekleştirilen normalize edilmiş izotermal gerilim gevşemesi testi sonuçları Şekil 4.21'de ve epoksi silan ile hazırlanmış vulkanizatların oda sıcaklığında gerçekleştirilen normalize edilmiş izotermal gerilim gevşemesi testi sonuçları Şekil 4.22'de verilmiştir. Başlangıç modül değerleri ve durulma oranları ise tüm vulkanizatlar için Tablo 4.5'de verilmiştir.



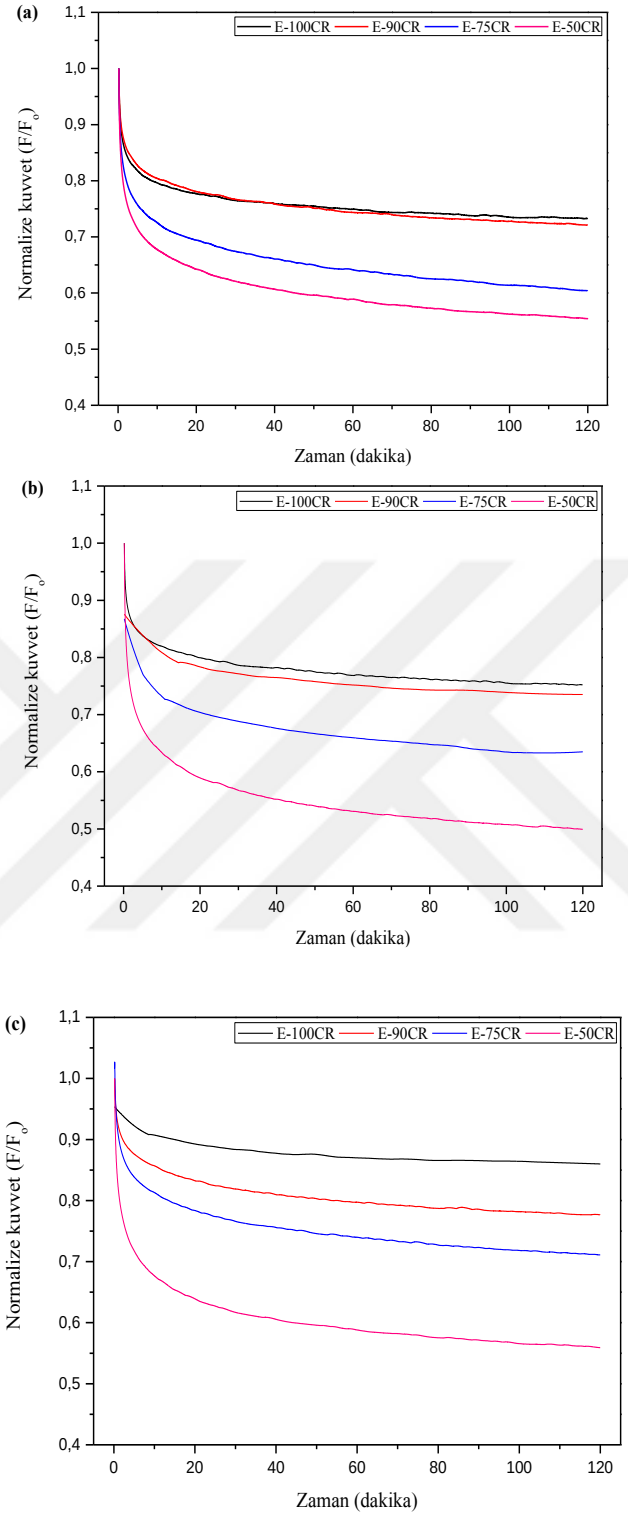
Şekil 4.19. Amino silanlı vulkanizatların mutlak izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat



Şekil 4.20. Epoksi silanlı vulkanizatların mutlak izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70°C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100°C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat



Şekil 4.21. Amino silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat



Şekil 4.22. Epoksi silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat

Tablo 4.5. Amino ve epoksi silanlı vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası izotermal gerilim-gevşeme değerleri

Hamur kodu	σ_s (MPa)	σ_o (MPa)	Durulma oranı (%)
	Orjinal		
A-100CR	0,90	0,65	27,8
A-90CR	0,63	0,47	25,4
A-75CR	0,74	0,51	31,1
A-50CR	0,92	0,49	46,7
E-100CR	0,76	0,53	30,3
E-90CR	0,98	0,63	33,7
E-75CR	0,70	0,43	38,6
E-50CR	0,65	0,33	49,2
	70ºC'de 70 saat yaşlanma sonrası		
A-100CR	0,84	0,65	22,6
A-90CR	0,86	0,67	22,1
A-75CR	0,90	0,62	31,1
A-50CR	0,90	0,51	43,3
E-100CR	0,71	0,54	23,9
E-90CR	0,67	0,49	26,9
E-75CR	0,66	0,42	36,4
E-50CR	1,00	0,55	45,0
	100ºC'de 1 hafta yaşlanma sonrası		
A-100CR	0,88	0,67	23,9
A-90CR	1,12	0,89	20,5
A-75CR	1,16	0,82	29,3
A-50CR	0,98	0,61	37,8
E-100CR	1,07	0,92	14,0
E-90CR	1,20	0,93	22,5
E-75CR	1,02	0,73	28,4
E-50CR	0,92	0,51	40,0

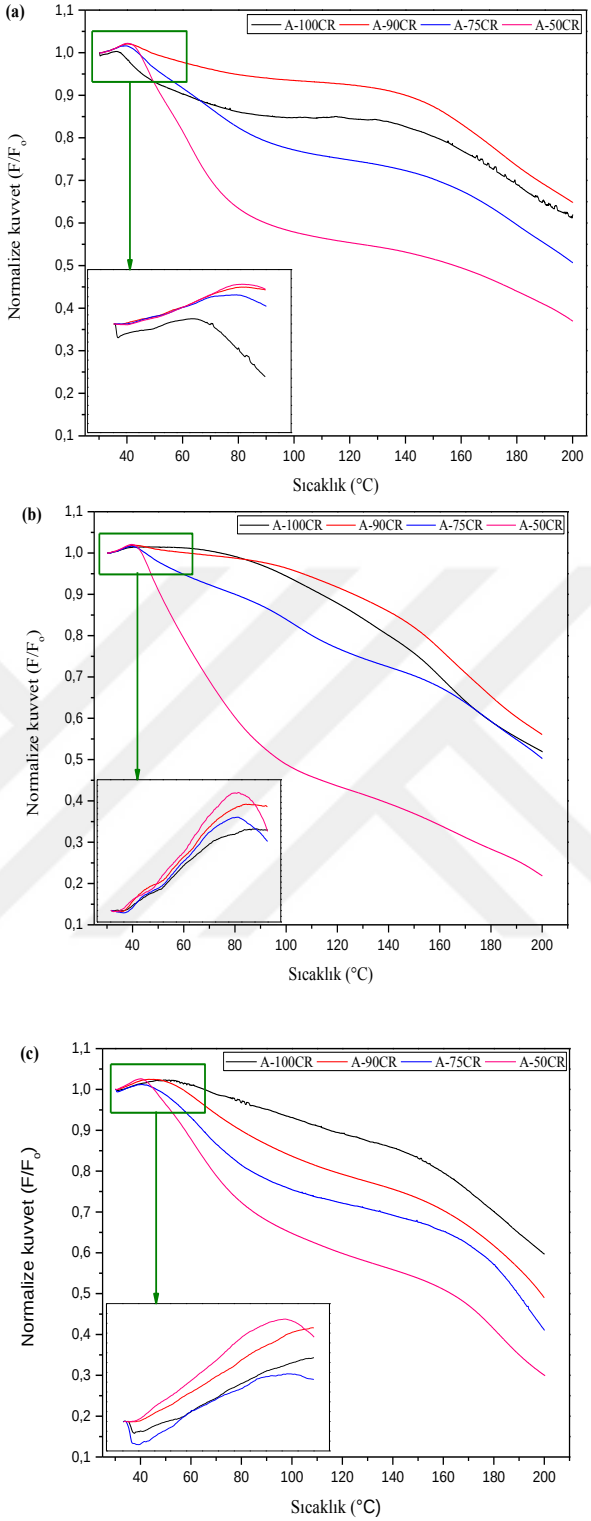
Amino silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri incelendiğinde, tüm koşullarda (yaşlandırma öncesi ve sonrası) en düşük durulmayı A-90CR örneğinin verdiği görülmektedir. A-50CR örneğinde ise en yüksek durulma gözlenmiştir. Bu bulgu, önceki analizlerin büyük kısmında elde edilen bulgulardan farklı olarak, 10 phr CPE ilavesinin %50 gerilme altında gerçekleştirilen TSSR analizinde, sadece CR ile hazırlanan kontrol hamuruna kıyasla daha az dayanım kaybı sergilediğini ifade etmektedir. Benzer davranış epoksi silanlı vulkanizatlarda da gözlenmiştir ve izotermal olmayan TSSR testleri ile ayrıca değerlendirilmiştir.

σ_o, kauçuk vulkanizatların boyunu %50 uzatmak için uygulanması gereken kuvvet olarak tanımlanmaktadır ve çaprazbağ yoğunluğu ile ilişkili bir büyüklüktür [36, 37]. Çaprazbağ yoğunluğunun artması ile kauçuk zincirleri birbirine yaklaştığından vulkanizatın aynı oranda gerilebilmesi için gereken kuvvet de artmaktadır. Bundan dolayı da uygulanan gerilimin durulması daha zor gerçekleşir; bir başka deyişle durulma oranı azalır.

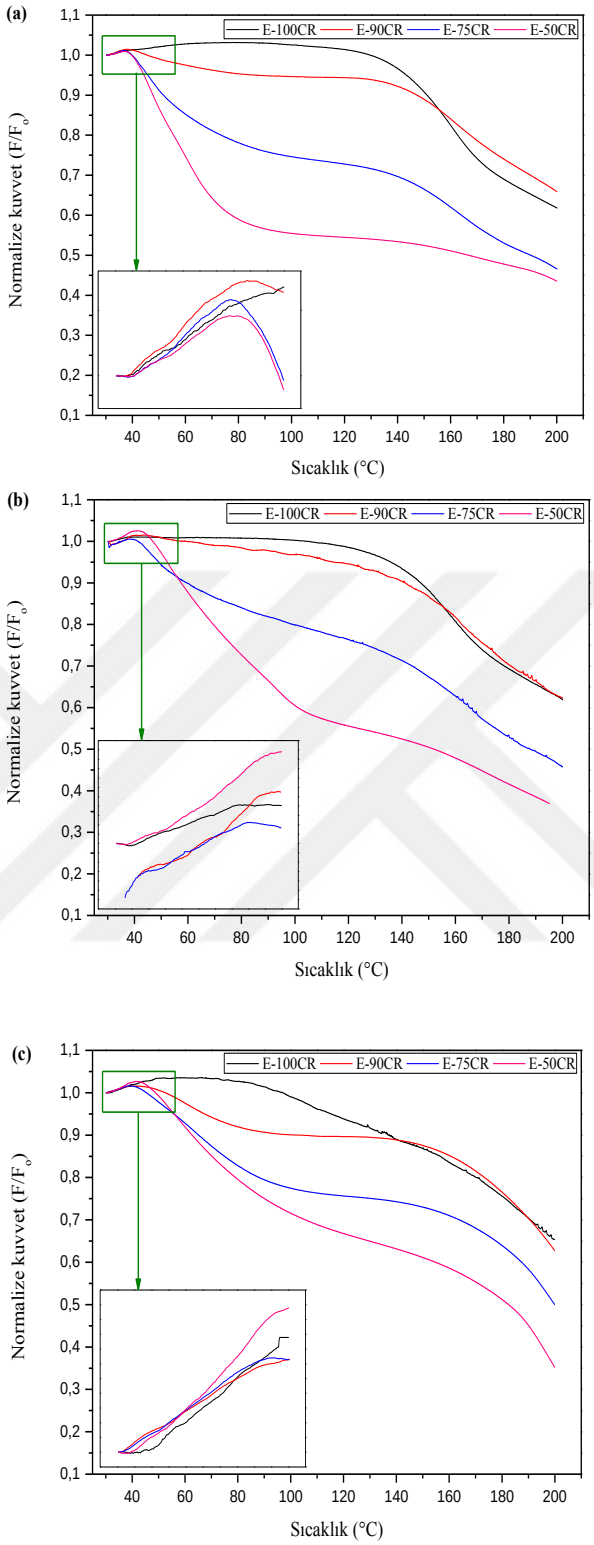
Tablo 4.5'de izotermal TSSR testi sayısal sonuçlarından da görülebileceği gibi, yaşlandırma sonrası tüm vulkanizatlarda modül artışı ve durulma oranlarında azalma görülmektedir. Daha önceden de açıklandığı gibi, çalışılan örneklerde yaşlandırma sırasında gerçekleşen ilave pişme ile ek çaprazbağların oluştuğu, ve izotermal gerilme etkisinde daha yüksek modül değerlerinin elde edilmesini sağladığı düşünülmektedir.

Tüm yaşlandırma koşullarında epoksi silanlı vulkanizatların amino silanlı vulkanizatlara göre durulma miktarları daha yüksektir. Epoksi silanın, amino silana göre kauçuk matrisle olan etkileşiminin daha zayıf olması, çaprazbağ oluşumunu zorlaştırmakta ve bu durumun izotermal durulma davranışlarına da yansıdığı görülmektedir.

Bir sonraki aşamada, vulkanizatların artan sıcaklıklardaki durulmalarını belirlemek amacıyla izotermal olmayan gerilim-gevşemesi analizleri gerçekleştirilmiştir. Tüm vulkanizatların yaşlanma öncesi ve yaşlanma sonrası izotermal olmayan durulma davranışları Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de gösterilmektedir. İzotermal olmayan durulma grafiklerinin başlangıç eğimlerinden hesaplanan çaprazbağ yoğunluğu ve karakteristik sıcaklık değerleri ise Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.23. Amino silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat



Şekil 4.24. Epoksi silanlı vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat

İlgili şekil ve tablo verilerinden orijinal vulkanizatlarda, her iki silan tipi için de önceki bulguların tersine hamur bileşimindeki CPE oranının artması ile vulkanizat çaprazbağ yoğunluğunun da arttığı görülmektedir. Bu artışın en belirgin olduğu örnekler, A-90CR ve E-90CR kodlu örneklerdir. Bu etki yaşlandırma sonrası daha belirgindir. Bu bulgular, temel olarak CPE'nin germe etkisinde ısıtıldığındaki reaktivitesinin artmasına bağlanmıştır.

Çaprazbağ yoğunluğu arttıkça durulmanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'de görülmektedir. Bu da çaprazbağ yoğunluğunun durulma davranışı üzerindeki etkisinin bir göstergesi olarak değerlendirilebilir.

İzotermal olmayan gevşeme testinde kauçuk vulkanizatlarının gevşeme modülleri yaklaşık 50^{o}C'ye kadar artmaktadır. Modül değerindeki bu artış genellikle sıcaklık ile artış gösteren kauçuk zincir dolanmalarının neden olduğu entropik etkilerden kaynaklanmaktadır [53]. Sıcaklık arttıkça gevşeme spektrumunda düşüş meydana gelmektedir. Bunun; CR/CPE/APTES ve CR/CPE/GPTMS'nin kimyasal etkileşimlerinin yüksek sıcaklıkta gelişmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

İzotermal olmayan gevşeme testi geniş bir sıcaklık aralığında yapıldığından, servis sıcaklıkları aracılığı ile çalışılan örneğin ısıl kararlılığı hakkında da fikir vermektedir [67, 68]. Tablo 4.6'da yaşlandırma öncesi ve sonrası vulkanizatların servis sıcaklıkları ve çaprazbağ yoğunluğu (CLD) değerleri gösterilmektedir.

Tablo 4.6'da verilen servis sıcaklıkları incelendiğinde, %50 germe altında yapılan TSSR testinde, ısıtma sırasındaki modül kararlılığının düşük oranda CPE ilavesi ile arttığı, önceki bulgularla örtüşecek şekilde, CR ve CPE'nin aynı oranda kullanıldığı vulkanizatlarda ise daha düşük servis sıcaklıkları elde edildiği görülmektedir. Tüm vulkanizatlar için, yaşlandırma sırasında gerçekleşen muhtemel ilave pişme ile servis sıcaklıklarının da arttığı görülmüştür.

Tablo 4.6. Amino ve epoksi silanlı vulkanizatların T10, T50 servis sıcaklıkları ve çaprazbağ yoğunlukları (CLD)

Hamur kodu	T10 (°C)	T50 (°C)	CLD (mol/m^3)
	Orjinal		
A-100CR	61,4	-	127,5
A-90CR	79,8	-	166,2
A-75CR	63,7	-	158,1
A-50CR	50,9	97,2	161,1
E-100CR	151,1	-	105,5
E-90CR	147,3	-	161,1
E-75CR	51,8	187,9	110,4
E-50CR	47,8	152,0	116,7
	70°C'de 70 saat yaşlanma sonrası		
A-100CR	113,7	-	145,6
A-90CR	126,4	-	177,7
A-75CR	64,8	-	176,7
A-50CR	52,3	157,7	183,2
E-100CR	147,1	-	133,6
E-90CR	141,2	-	184,2
E-75CR	59,7	190,3	123,6
E-50CR	57,5	166,7	134,0
	100°C'de 1 hafta yaşlanma sonrası		
A-100CR	115,0	-	164,9
A-90CR	140,0	-	239,1
A-75CR	80,1	-	221,2
A-50CR	57,8	163,1	215,0
E-100CR	137,0	-	263,2
E-90CR	103,1	-	209,5
E-75CR	65,2	199,7	154,7
E-50CR	62,7	182,5	191,5

İzotermal olmayan gerilim-gevşeme testinden elde edilen çaprazbağ yoğunluğu değerleri incelendiğinde ise, RPA ile Lee-Pawlowski-Coran yaklaşımına göre hesaplanan CLD değerlerinden oldukça farklı değerler ölçüldüğü görülmektedir. Hatta, önceki analizlerin tamamında CPE ilavesi ile düştüğü görülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin, TSSR ölçümlerine göre artış eğiliminde olduğu görülmektedir.

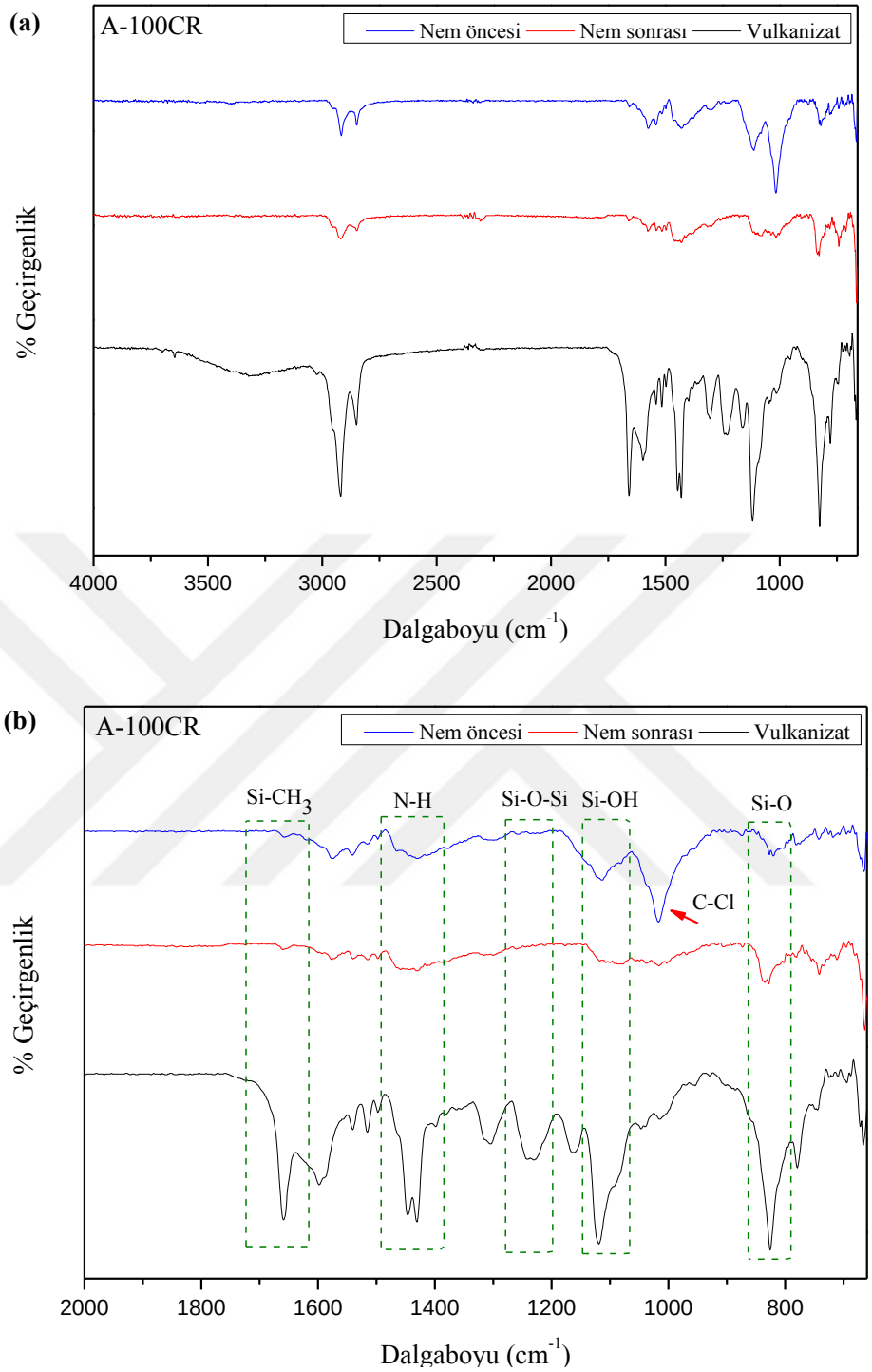
TSSR test koşulları göz önünde bulundurulduğunda diğer testlerle arasındaki farkın, örneğin germe etkisinde incelenmesi olduğu bilinmektedir ve bu nedenle, TSSR yöntemi ile ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin kristallenme eğilimi sergileyen polimerler için yanıltıcı olabileceği sonucuna varılmıştır.

4.1.9. Reaksiyon mekanizmasının belirlenmesi

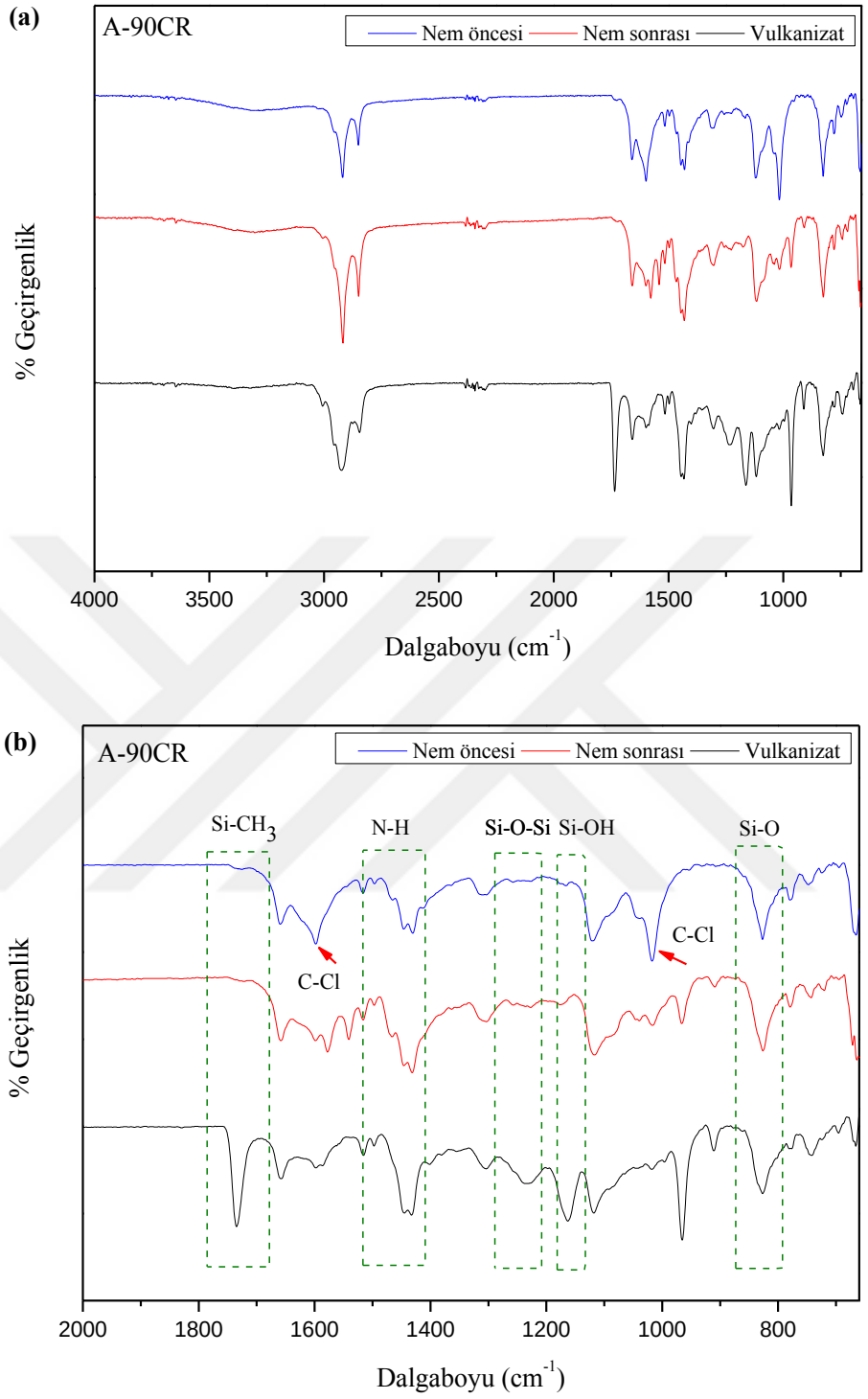
Tez kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmaların tamamı, CR ve CPE kauçuklarının farklı düzeylerde olmakla birlikte, reaktif silanlarla vulkanizasyon reaksiyonuna katılabildiğini işaret etmiştir. Silan vulkanizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için gerekli olan suyun, hamur halindeyken kauçuklara eklenmesi gerektiği de gösterilmiştir. Tüm bu bulguların, yapısal analiz ile desteklenebilmesi, reaksiyon mekanizmasının aydınlatılabilmesi açısından önemlidir. Bu doğrultuda FTIR ve XPS analizleri gerçekleştirilmiş, bulgular ve değerlendirmeler bölüm içerisinde sunulmuştur.

4.1.9.1. FTIR testi sonuçları

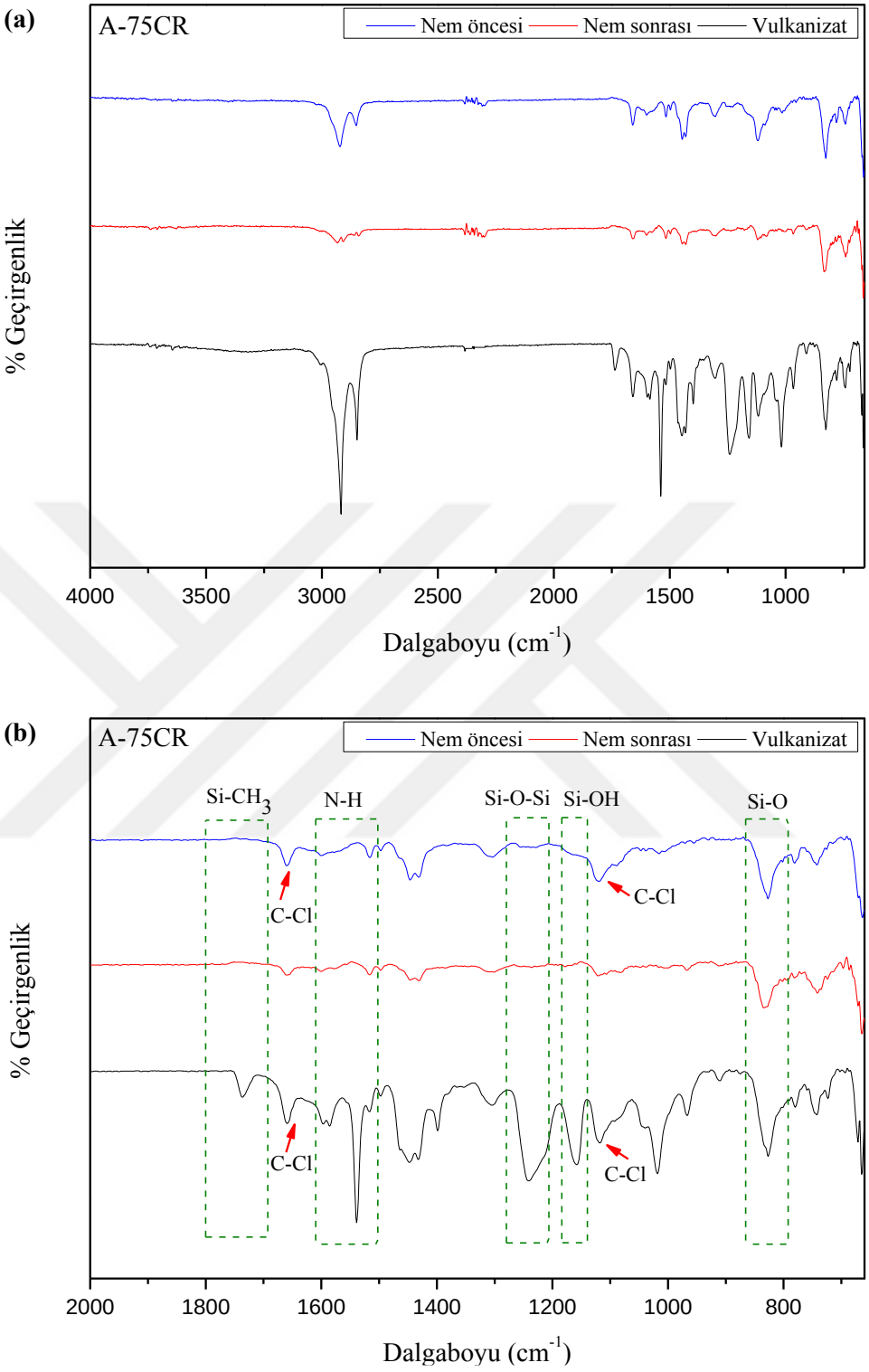
Nemlendirilmiş ve nemlendirilmemiş hamurların vulkanizasyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumları elde edilmiş, bu spektrumlar yardımıyla, reaktif silanlar varlığında gerçekleştirilen vulkanizayon reaksiyonu aydınlatılmaya çalışılmıştır. Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de sırası ile A-100CR, A-90CR, A-75CR ve A-50CR kodlu olmak üzere amino silan ile hazırlanan hamurların nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumları ve genişletilmiş FTIR spektrumları gösterilmektedir. Şekil 4.29, Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de ise epoksi silanlı hamurlar için benzer spektrumlar verilmiştir.



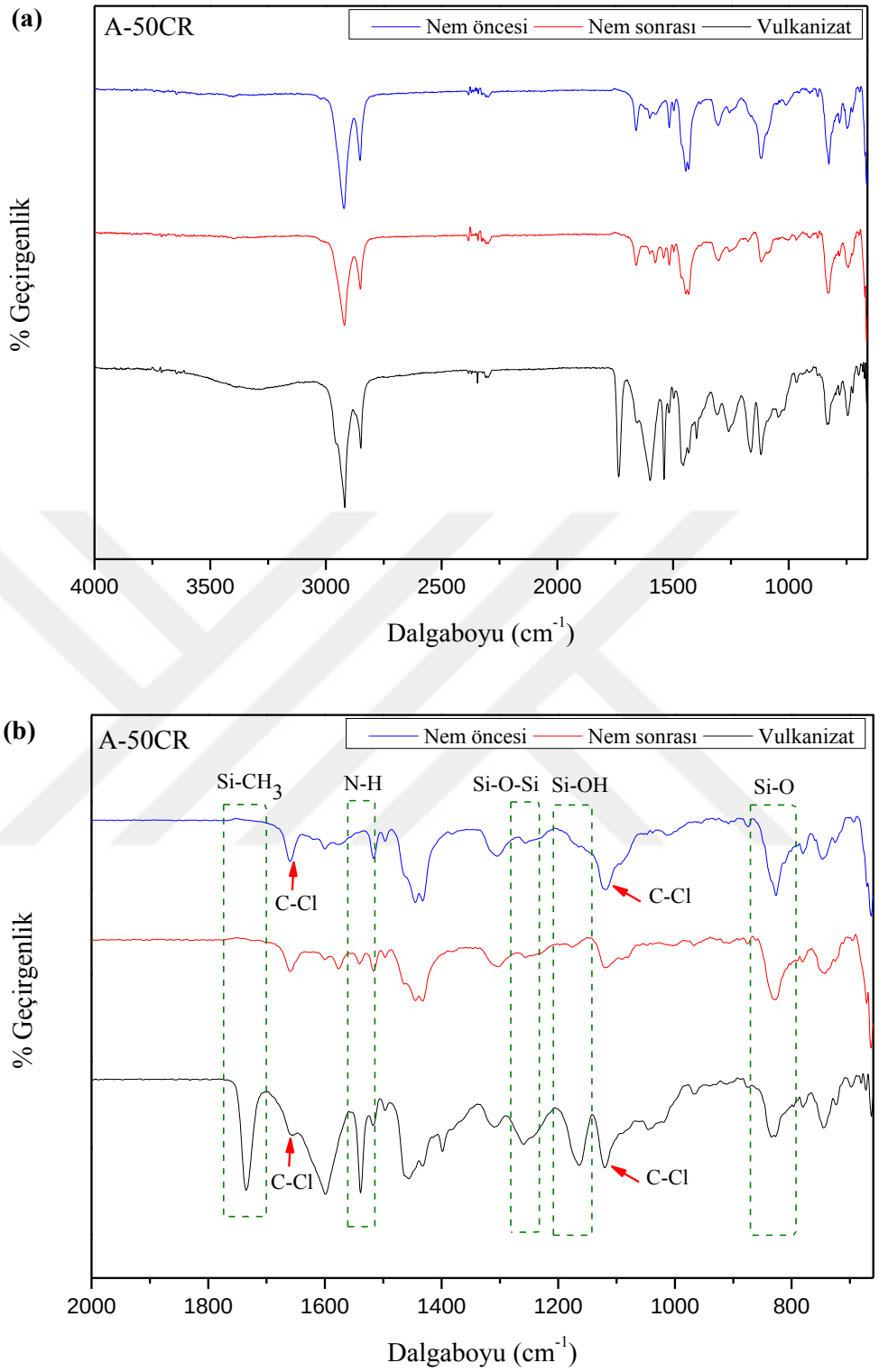
Şekil 4.25. A-100CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.26. A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.27. A-75CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.28. A-50CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu

Şekil 4.25'de kloropren kauçuğun FTIR analizinden elde edilen karakteristik pikleri 1000-1100 cm^{-1} ve 650-600 cm^{-1} dalgaboyu aralığında C-Cl gerilme titreşimi, klorlanmış polietilenin 850-900 cm^{-1} aralığında C-Cl gerilme titreşimi ve 1500-1550 cm^{-1} aralığında CH-Cl gerilme titreşimi, amino silanın 1000-1100 cm^{-1} aralığında NH_2 gerilme titreşimi, epoksi silanın 2800-2900 cm^{-1} aralığında CH gerilme titreşimi pikleri görülmektedir [40, 69, 70, 71].

1000-1100 cm^{-1} dalgaboyu aralığında CR'nin karakteristik piki elde edilmektedir. Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'deki FTIR spektrumları incelendiğinde, tüm hamurlarda nemlendirme öncesinde C-Cl gerilme piki belirgin bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 (nemlendirme sonrası) incelendiğinde ise, A-100CR ve A-90CR hamurlarında C-Cl pik şiddetinin azaldığı ve vulkanizatlarda bu pikin neredeyse yok olduğu görülmektedir. Ancak Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 incelendiğinde, A-75CR ve A-50CR hamurlarında C-Cl pikinin şiddetinde meydana gelen azalma çok daha zayıftır. A-100CR ve A-90CR hamurlarında söz konusu pikin yok olması, CR'deki C-Cl bağının koparak Cl* radikalinin oluştuğunun ve silan vulkanizasyonuna katıldığının göstergesi olarak değerlendirilmiştir.

1500-1550 cm^{-1} dalgaboyu aralığında CPE'nin karakteristik pikleri yer almaktadır. Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28 incelendiğinde nemlendirme öncesi bütün hamurlarda C-Cl gerilme piki belirgin bir şekilde mevcuttur. A-90CR (Şekil 4.26) hamurunda nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası CPE'den gelen C-Cl piki tamamen yok olurken, A-75CR (Şekil 4.27) ve A-50CR (Şekil 4.28) hamurlarında nemlendirme ve vulkanizasyon sonrası sadece şiddetinin azaldığı görülmektedir. Bu da CPE'deki C-Cl bağının koparak Cl* radikalini oluşturması için hidroliz ve devamında vulkanizasyona katılma veriminin CR'e kıyasla daha düşük olduğunun bir kanıtı olarak değerlendirilmiştir [72].

3000-2800 cm^{-1} aralığında N-H gerilme titreşimi piki görülebilir. Tüm hamurlarda nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası söz konusu pikin var olduğu ve vulkanizasyon sonrasında şiddetinin arttığı görülmektedir. N-H gerilme titreşimi pikinin varlığı, nemlendirme öncesinde örnek üzerinde silan varlığını, nemlendirme ve vulkanizasyon sonrasında şiddetinin artması ise silan vulkanizasyonunun başarılı bir gerçekleştiğinin göstergesidir.

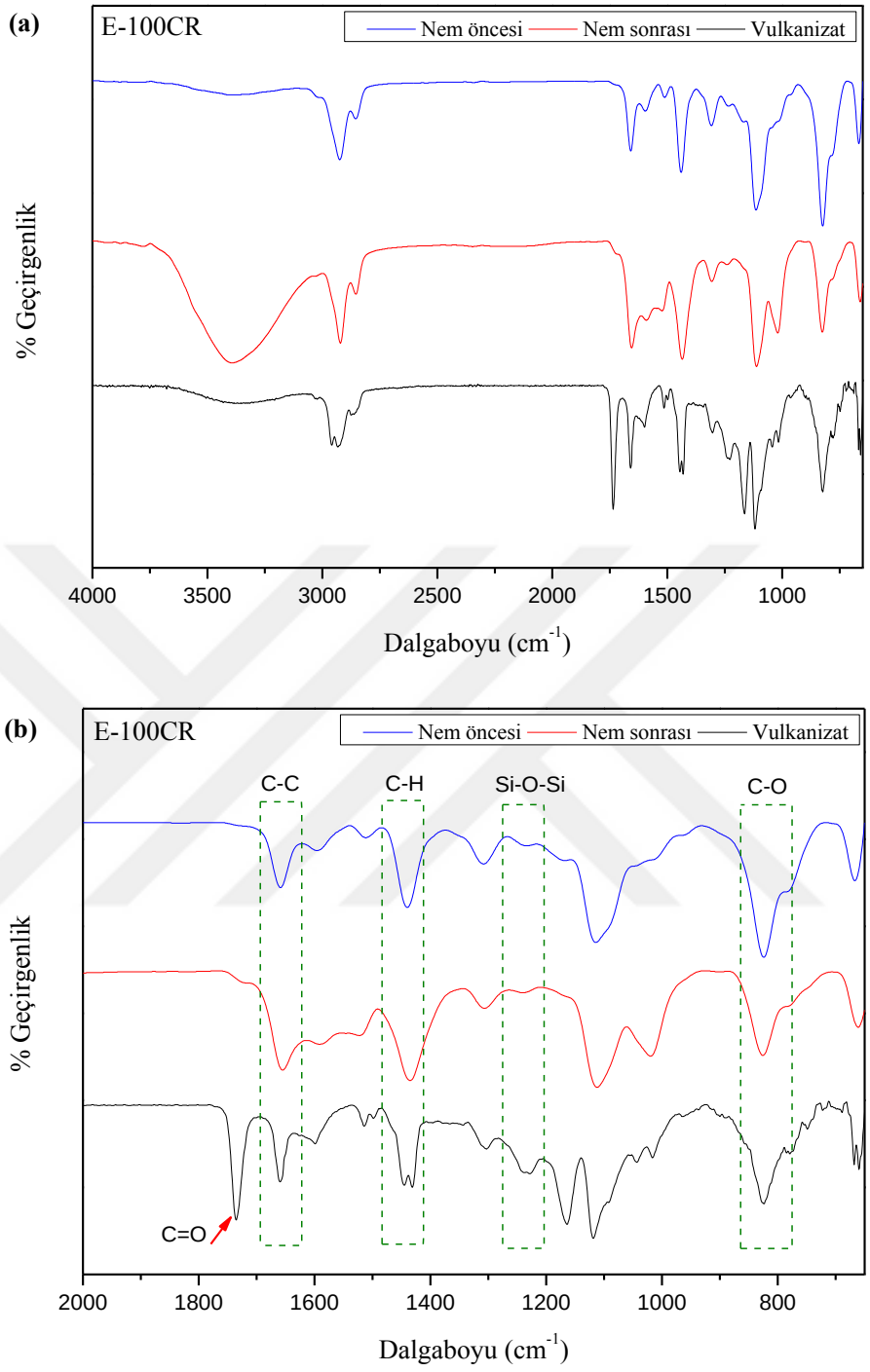
1200-1260 cm^{-1} aralığındaki Si-O-Si gerilme titreşimi piki amino silanın karakteristik pikidir ve nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası spektrumların tamamında görülmektedir. Bu da örneklerde silan varlığını doğrulayan bir bulgudur.

Şekil 4.25, Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de genişletilmiş FTIR spekturumları incelendiğinde tüm hamurların vulkanizatlarında 1400-1420 cm^{-1}, 1200-1260 cm^{-1}, 1000-1200 cm^{-1}, 800-900 cm^{-1} dalgaboyu aralıklarında oluşan yeni pikler göze çarpmaktadır. Bu pikler sırasıyla N-H eğilme titreşimi, Si-O-Si, Si-OH ve Si-O eğilme titreşimleri ile örtüşmektedir [69, 73].

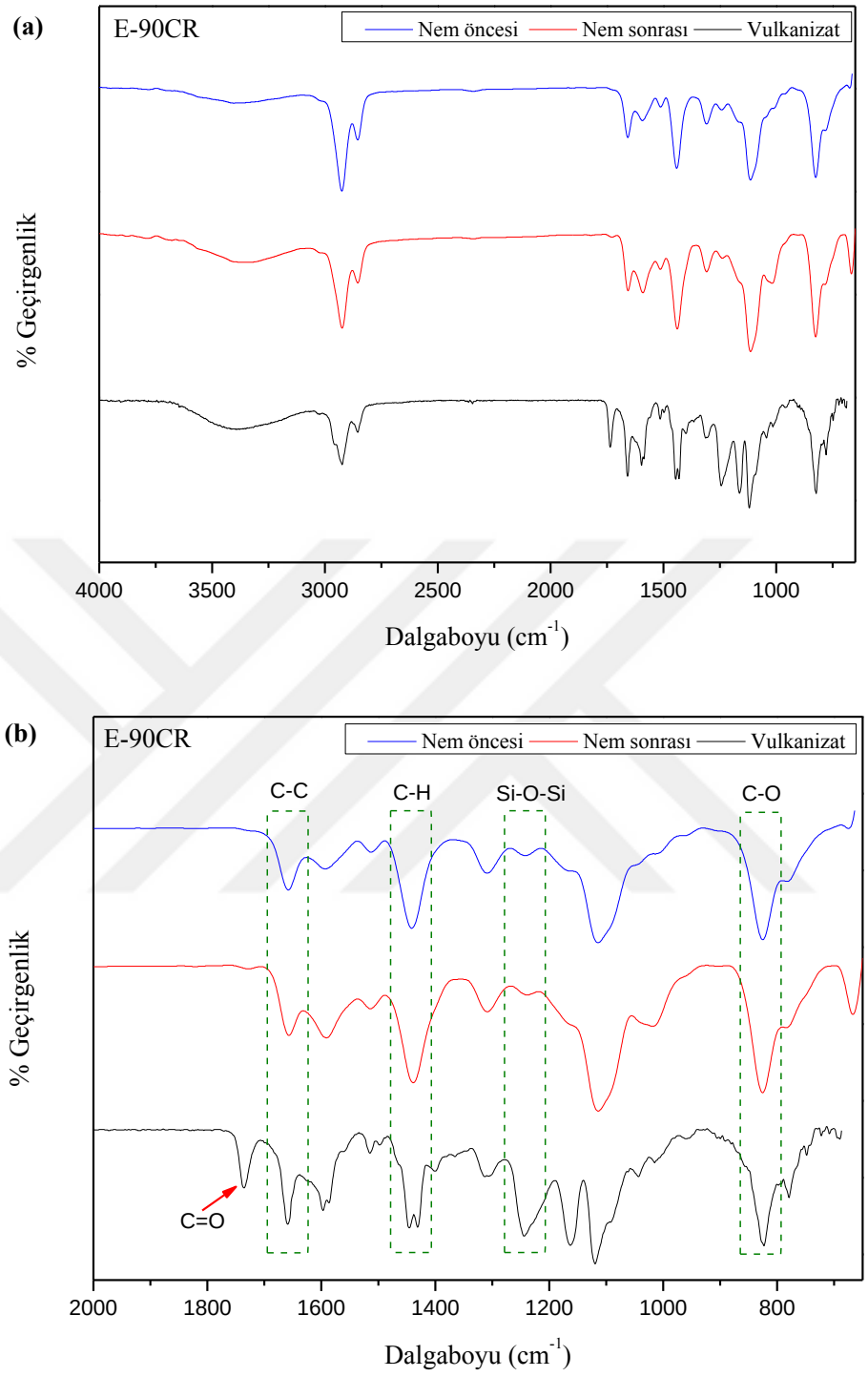
800-900 cm^{-1} dalgaboyu aralığında epoksi halkası gerilme titreşimi piki yer alır [74]. Tüm epoksi silanlı hamurlarda nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrasında bu pik gözlenmiştir. Ancak vulkanizasyon sonrasında bu pikin şiddetinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum epoksi halkasının açıldığının göstergesi olarak değerlendirilmiştir [75].

E-100CR, E-90CR ve E-75CR örneklerinde vulkanizasyon sonrasında 1700-1750 cm^{-1} dalgaboyu aralığındaki C=O piki oluşmaktadır. Bu pik, epoksi halka açılması sonrası, yapıdaki C-O bağından birinin koparak komşu C ile çift bağ oluşturduğunu işaret etmektedir. E-50CR hamurunda bu pike rastlanmaması ise, azalan CR oranında epoksi halka açılma reaksiyonun daha düşük verimde gerçekleşmesine bağlanmaktadır.

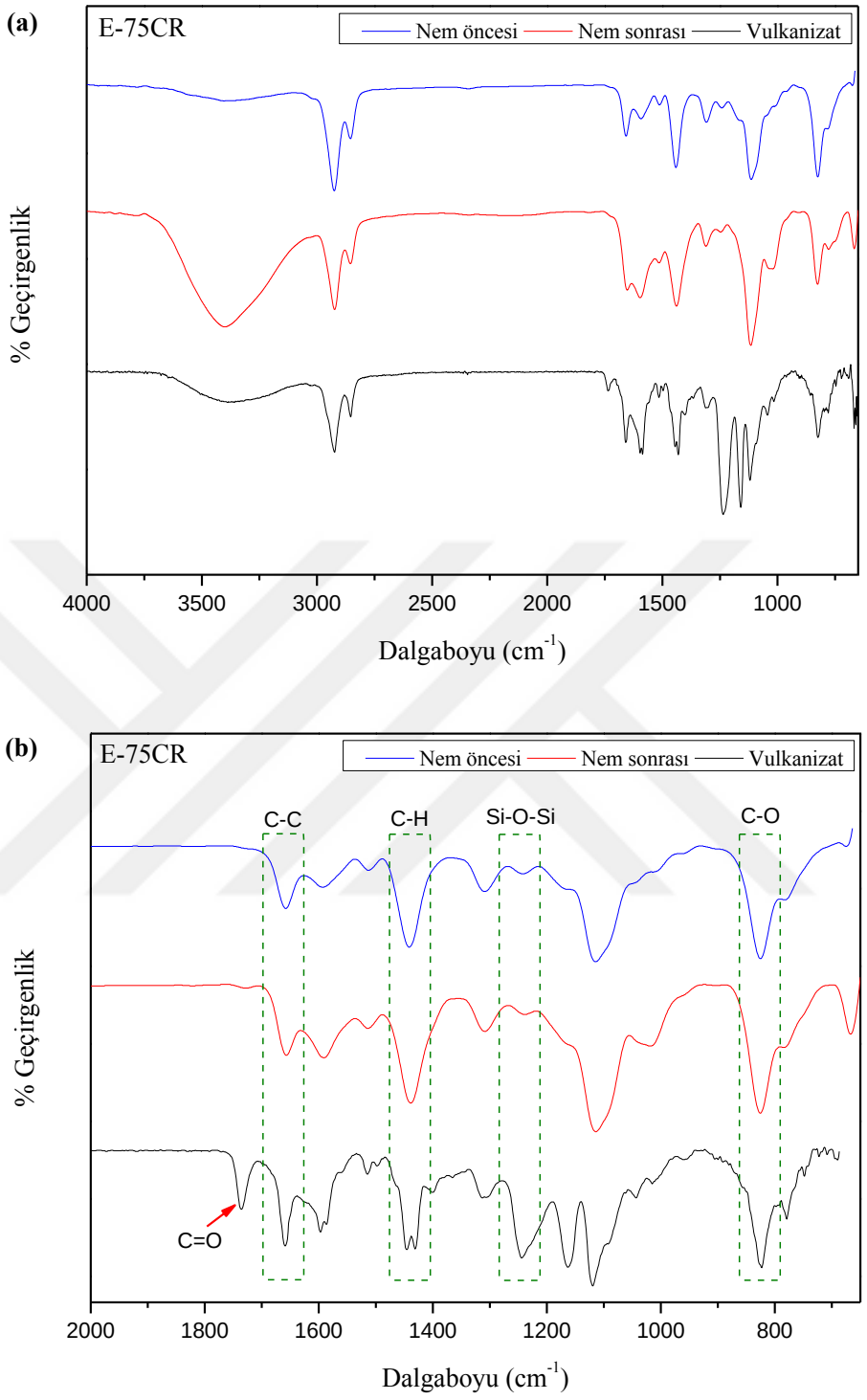
1200-1300 cm^{-1} dalgaboyu aralığında gelen Si-O-Si gerilme titreşimi piki, hidroliz sırasında kararlı siloksan bağlarının oluştuğunu gösteren karakteristik bir piktir ve silan vulkanizasyonun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin en önemli göstergesidir [9, 76, 77]. Nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası hamurlarda bu pike rastlanmaz iken vulkanizatlarda belirgin bir şekilde ortaya çıkması silan vulkanizasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.



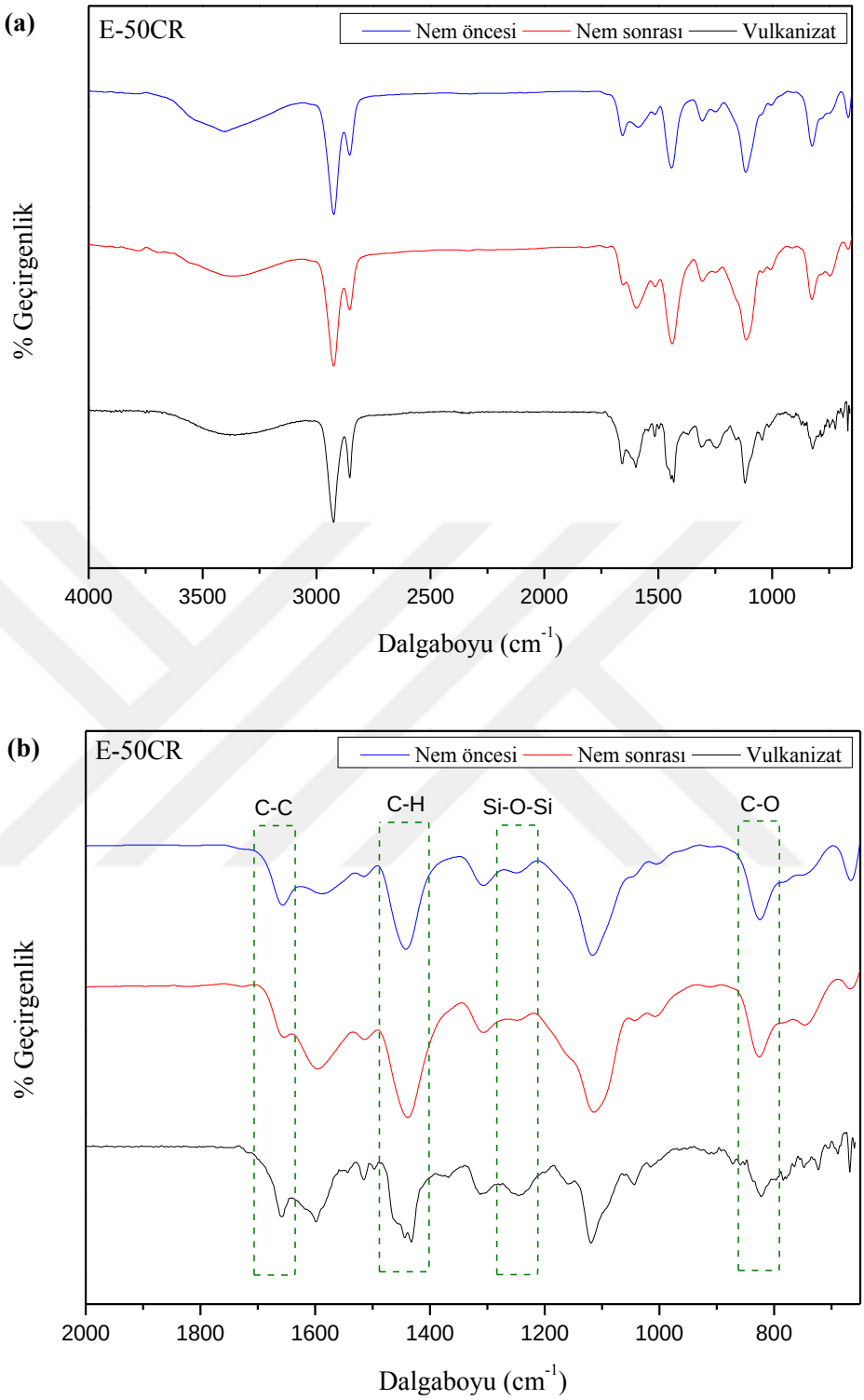
Şekil 4.29. E-100CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.30. E-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.31. E-75CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.32. E-50CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu

4.1.10.2. XPS testi sonuçları

FTIR spektrumları üzerinden yapılan değerlendirmelerin desteklenmesi amacıyla XPS analizi gerçekleştirilmiş, vulkanizatların yüzeyinde oluşan fonksiyonel gruplar detaylı bir şekilde incelenmiştir. Şekil 4.33'de amino silanlı, Şekil 4.34'te ise epoksi silanlı vulkanizatların C_{1s}, O_{1s} ve Si_{2p} bölgelerine ait ve XPS spektrumları görülmektedir. Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de sırası ile amino ve epoksi silanlı vulkanizatların yüzeylerinde oluşan fonksiyonel grupların sahip olduğu tepe noktalarının bağlanma enerjileri verilmiştir.

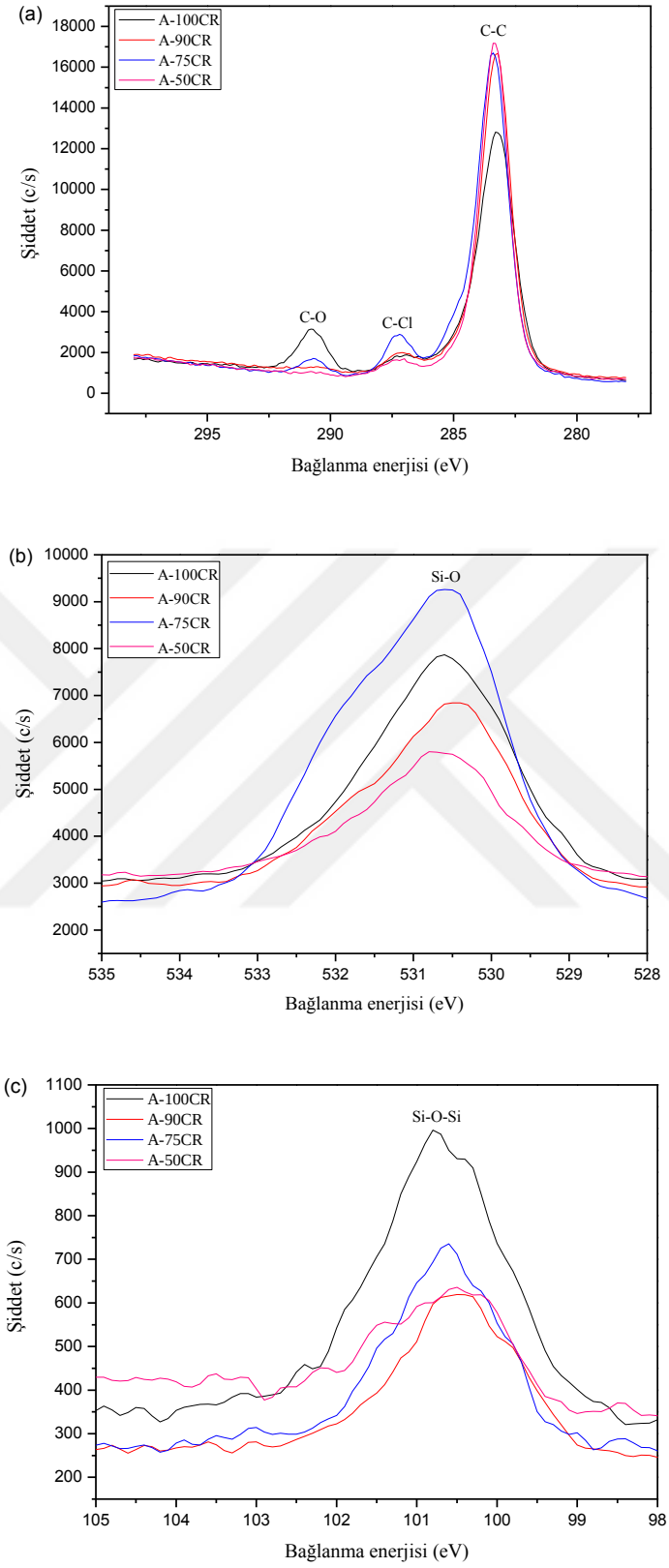
Tablo 4.7. Amino silanlı vulkanizatların fonksiyonel gruplarının tepe noktaları bağlanma enerjileri

	Si-O-Si (eV)	**C-C (eV)**	**C-Cl (eV)**	**C-O (eV)**	**Si-O (eV)**
A-100CR	100,8	283,2	287,3	289,8	530,6
A-90CR	100,6	283,3	287,1	289,6	530,5
A-75CR	100,7	283,4	287,3	289,8	530,6
A-50CR	100,2	283,3	287,2	289,6	530,6

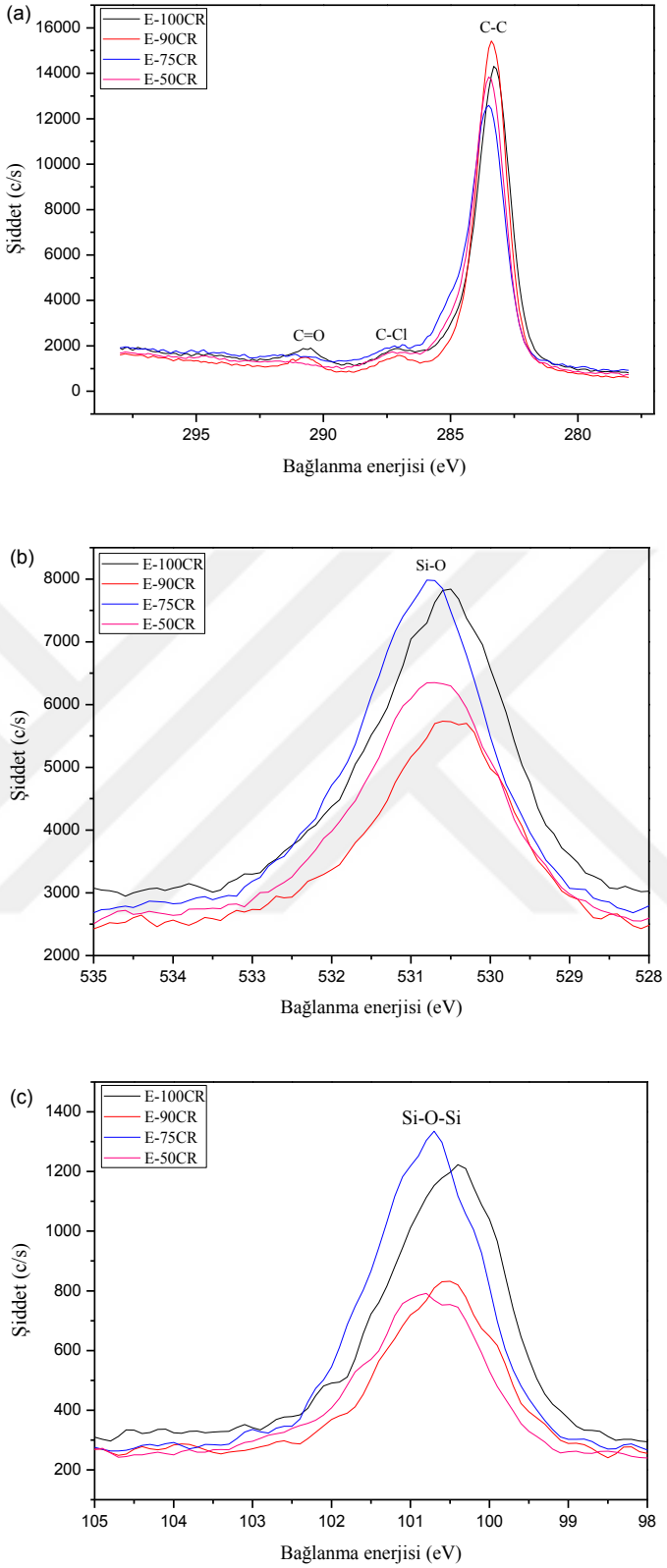
Tablo 4.8. Epoksi silanlı vulkanizatların fonksiyonel gruplarının tepe noktaları bağlanma enerjileri

	Si-O-Si (eV)	**C-C (eV)**	**C-Cl (eV)**	**C-O (eV)**	**Si-O (eV)**
A-100CR	100,4	283,2	287,3	291,7	530,5
A-90CR	100,6	283,5	287,2	291,7	530,4
A-75CR	100,7	283,6	287,5	291,9	530,8
A-50CR	100,8	283,5	287,4	291,7	530,7

XPS testinde, bazı bölgelerde malzemenin karakteristik tepe noktalarının çakışmasından dolayı elektronların saçıldığı atom belirlenememektedir. Bu da yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplarının tanımlanmasını engellemektedir [42, 43]. Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'teki amino ve epoksi silanlı vulkanizatların XPS spektrumları incelendiğinde, her bölgede her bir bağlanma enerjisi için tek bir pikin oluştuğu görülmektedir. Bu da literatürden bağlanma enerjilerine karşılık gelen fonksiyonel grupların doğru bir şekilde tespit edilmesine olanak sağlamıştır.



Şekil 4.33. Amino silanlı vulkanizatların XPS spektrumları (a) C_{1s} bölgesi, (b) O_{1s} bölgesi ve (c) Si_{2p} bölgesinin XPS spektrumları



Şekil 4.34. Epoksi silanlı vulkanizatların XPS spektrumları (a) C_{1s} bölgesi, (b) O_{1s} bölgesi ve (c) Si_{2p} bölgesinin XPS spektrumları

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'te görüldüğü gibi tüm vulkanizatların XPS spektrumlarında tüm bağlanma enerjilerinde tek bir pikin gözlenmesi benzer fonksiyonel gruplara sahip olduğuklarını göstermektedir. C_{1s}, O_{1s} ve Si_{2p} bölgelerinde oluşan piklerin tepe noktaları Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de görülmektedir. Elektronların karakteristik bağlanma enerjilerinden yola çıkılarak yüzeydeki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. O_{1s} bölgesinden Si-O (532,40 eV) ve Si-O-Si (535,00 eV), C_{1s} bölgesinden C-C (283,60 eV), C-Cl (287,70 eV), C-O (289,60 eV), C=O (291,70 eV), Si_{2p} bölgesinden Si-O (102,40 eV) ve Si-O-Si (103,43 eV) gruplarının oluştuğu anlaşılmaktadır [44, 45, 78, 79]. XPS spektrumlarında görülen fonksiyonel gruplar, Bölüm 4.1.9.1'deki FTIR spektrumlarının değerlendirilmesi ile raporlanan fonksiyonel gruplar ile birebir örtüşmektedir.

XPS spektrumundan elde edilen piklerin altında kalan alanın büyüklüğü, oluşan kimyasal grupların etkileşimi hakkında fikir vermektedir [77]. Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'da sırası ile amino ve epoksi silanlı vulkanizatların C_{1s}, O_{1s} ve Si_{2p} bölgelerinde elde edilen pik alanları verilmiştir.

Tablo 4.9. Amino silanlı vulkanizatların fonksiyonel grupların XPS spektrumlarından elde edilen pik alanları (br^2)

	C-C	**C-Cl**	**C-O**	**Si-O**	**Si-O-Si**
A-100CR	31846	4089	5979	27541	1943
A-90CR	30236	3365	3115	26126	3244
A-75CR	29349	3182	2463	32096	1813
A-50CR	27807	2484	1694	22144	1851

Tablo 4.10. Epoksi silanlı vulkanizatların fonksiyonel grupların XPS spektrumlarından elde edilen pik alanları (br^2)

	C-C	**C-Cl**	**C=O**	**Si-O**	**Si-O-Si**
E-100CR	28600	2928	4122	24787	2908
E-90CR	28046	2942	3086	17131	1843
E-75CR	27025	2520	2599	22417	2866
E-50CR	26956	2515	2132	20734	2087

Tablo 4.9 ve Tablo 4.10'daki C_{1s} bölgesine ait fonksiyonel grupların pik alanları değerlendirildiğinde, CPE miktarının artmasıyla pik alanlarının ve buna bağlı olarak da pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Pik şiddetinin yüksek olması bağlanma enerjisini oluşturan elektron sayısının fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Elektron sayısının fazla olması atomlar arasındaki kimyasal bağların daha kolay oluşmasını sağlamaktadır [45]. Bu bilgiler ışığında, CPE miktarı arttıkça pik şiddetinin azalması ile atomlar arası kimyasal etkileşimin zayıfladığını söylemek mümkündür. Bölüm 4.1.4.1'de Payne etkisi değerlendirmelerinde belirtildiği gibi, CR ve CPE'nin viskozite ve reaktivite farkı nedenleriyle kauçuk matrisinde uyumsuzluk gözlenmekte ve kimyasal etkileşim yetersiz olmaktadır.

Epoksi silanlı vulkanizatların C_{1s} bölgesine ait fonksiyonel grupların pik alanlarının amino silanlı vulkanizatlarınkinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, daha önceki bölümlerde de açıklandığı gibi amino silanın yapısındaki NH_2 grubunun yüksek aktivitesi sayesinde epoksi silana göre Cl atomu ile daha güçlü etkileşim göstermesinden kaynaklanmaktadır.

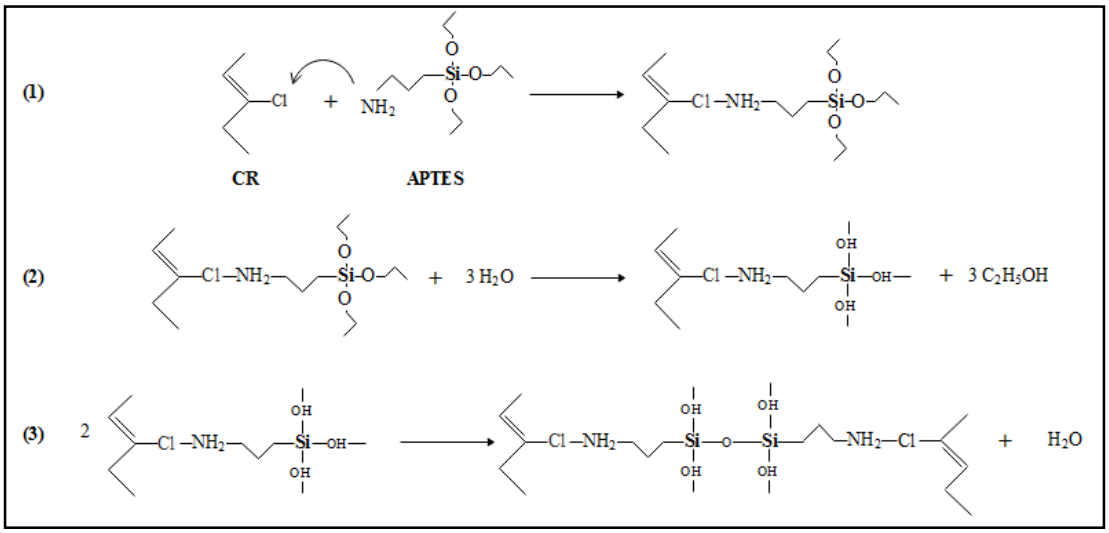
Epoksi silanlı vulkanizatların C_{1s} bölgesinde görülen C=O fonksiyonel grubu epoksi halka açılma reaksiyonunun takibi için önemlidir. C=O pik alanlarının CPE miktarının artmasıyla azaldığı görülmektedir. CR'deki Cl atomu CPE'deki Cl atomuna göre daha reaktif olduğundan CPE miktarı arttıkça ortamda bulunan reaktif Cl* radikali konsantrasyonu azalmaktadır. Bu durum, epoksi halkasındaki ikame olmayan C atomunun Cl ile etkileşimini, dolayısıyla epoksi halka açılması reaksiyonunu zorlaştırmaktadır .

O_{1s} ve Si_{2p} bölgelerindeki Si-O ve Si-O-Si grupları sırası ile hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesi sonucu oluşmaktadır. Amino silanlı vulkanizatların Si-O pikinin alanının epoksi silanlı vulkanizatlarınkine kıyasla daha büyük olduğu görülmektedir. Bu bulgu, amino silan varlığında gerçekleşen vulkanizasyon başarısının daha yüksek olduğu bulgusunu desteklemektedir. Yine bu bağlamda, epoksi silanlı hamurların Bölüm 4.1.2'de verilen reometre eğrilerinde nemlendirme öncesi ve sonrası anlamlı bir değişiklik olmaması oluşan Si-O bağlarının yetersiz olması ile ilişkilendirilebilir.

Si-O-Si grupları, kondenzasyon sonrası oluşan kararlı siloksan bağlarını temsil eder. A-90CR ve E-75CR örneklerinde en büyük pik alanları okunmuştur ve bu bulgu, siloksan bağlarının yüksek kararlılıkta olduğunu göstermektedir. Kararlı siloksan bağlarının, Bölüm 4.1.5'de görüldüğü gibi A-90CR ve E-75CR vulkanizatlarının yüksek mekanik performans sergilemesinin temel nedeni olduğu düşünülmektedir.

4.1.10.3. Reaksiyon mekanizması

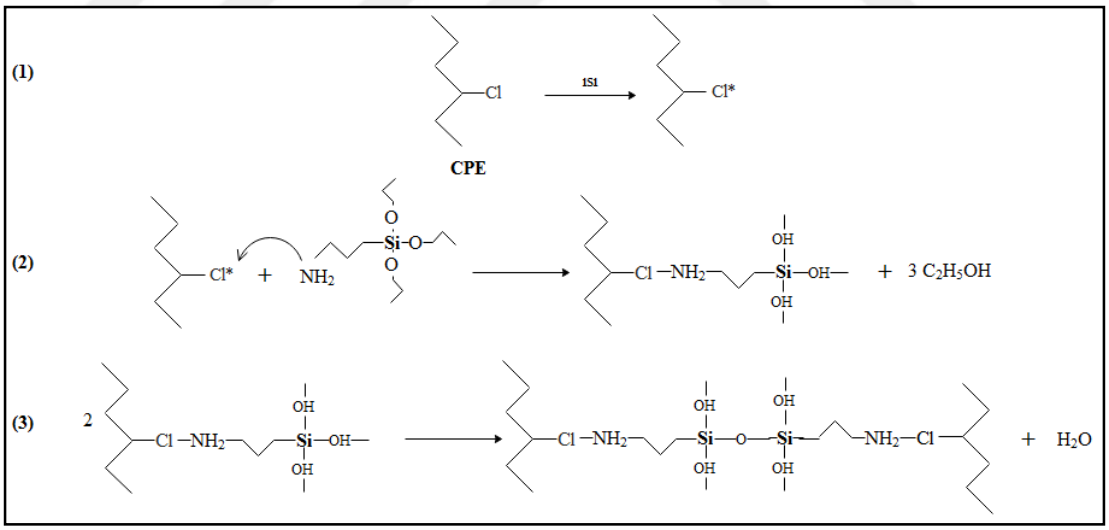
Bu bölümde, FTIR ve XPS analizi ile elde edilen bulgular ışığında CR/CPE/APTES ve CR/CPE/GPTMS varlığında gerçekleşmesi muhtemel olan reaksiyonların mekanizmaları ele alınmıştır. Nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası belirlenen kimyasal türler değerlendirildiğinde, silan vulkanizasyonunun üç basamakta gerçekleştiği düşünülmektedir. Birinci basamak silanın kauçuğa aşılanmasıdır. Amino silanın yapısındaki NH_2 grubunun yüksek reaktivitesi sayesinde CR zincirleri üzerinde Cl* radikali oluşturmakta ve bu radikal üzerinden güçlü Cl-NH_2 etkileşimi kurulmaktadır. İkinci basamağın, nem varlığında hidroliz reaksiyonu olduğu düşünülmektedir. Üçüncü basamakta ise kondenzasyon aracılığı ile stabil siloksan bağları üzerinden çaprazbağlanma tamamlanmaktadır. Amino silan varlığında, CR için önerilen üç basamaklı reaksiyon mekanizması Şekil 4.35'de verilmiştir.



Şekil 4.35. Amino silan varlığında CR vulkanizasyonu için önerilen mekanizma

CPE, doymuş bir kauçuk olduğu için vulkanizasyon reaksiyonuna katılma ihtimali düşüktür; bu durumda diğer klasik vulkanizasyon yöntemlerinde olduğu gibi çaprazbağlı ağ yapının sürekli bir parçası olamamaktadır [63, 64, 72]. CPE yapısındaki Cl atomunun reaktivitesini arttırmak için genellikle peroksit gibi başlatıcı ajanlardan faydalanıldığı bilinmektedir [59].

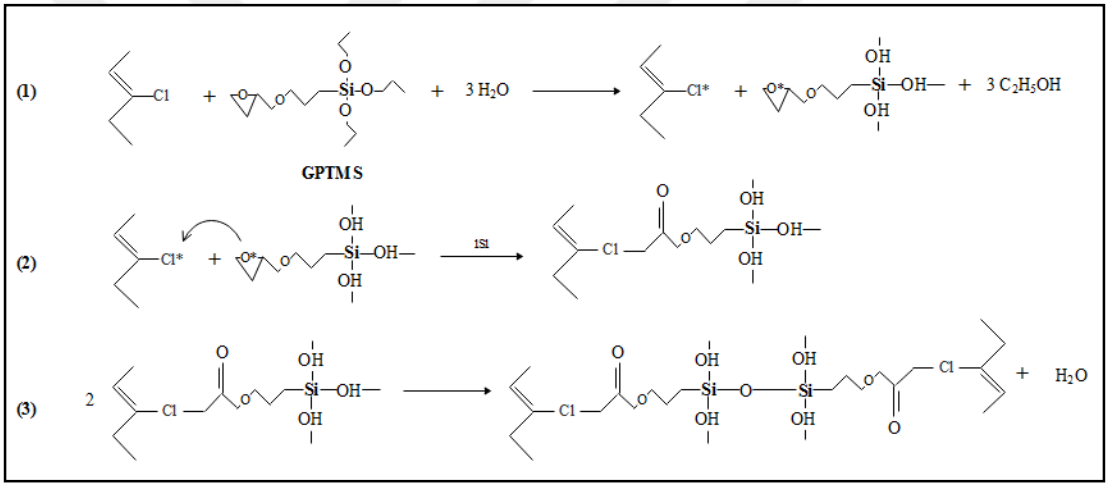
Bölüm 4.1.9.1'deki FTIR spektrumları incelendiğinde CPE'nin 1500-1550 cm^{-1} dalgaboyu aralığındaki karakteristik pikinin yaşlandırma sonrasında yok olduğu gözlemlenmiştir. Bu da, ısıl yaşlandırma sırasında ilave enerji sayesinde CPE zincirleri üzerinde Cl* radikalinin oluşabildiğini ve çaprazbağlanma için teşvik edici bir etki yaptığını göstermektedir. CPE'deki Cl* radikali ve ortamda hala mevcut olan silan ile reaksiyona girerek silan vulkanizasyonu kısmen gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında literatürden farklı olarak, CPE'nin amino silan varlığında ve başlatıcı radikale gerek duyulmadan ısıl yaşlanma sırasında ilave pişme (post-cure) ile vulkanizasyonun gerçekleştirilebildiği gösterilmiştir. Önerilen reaksiyon mekanizması ise Şekil 4.36'da verilmiştir.



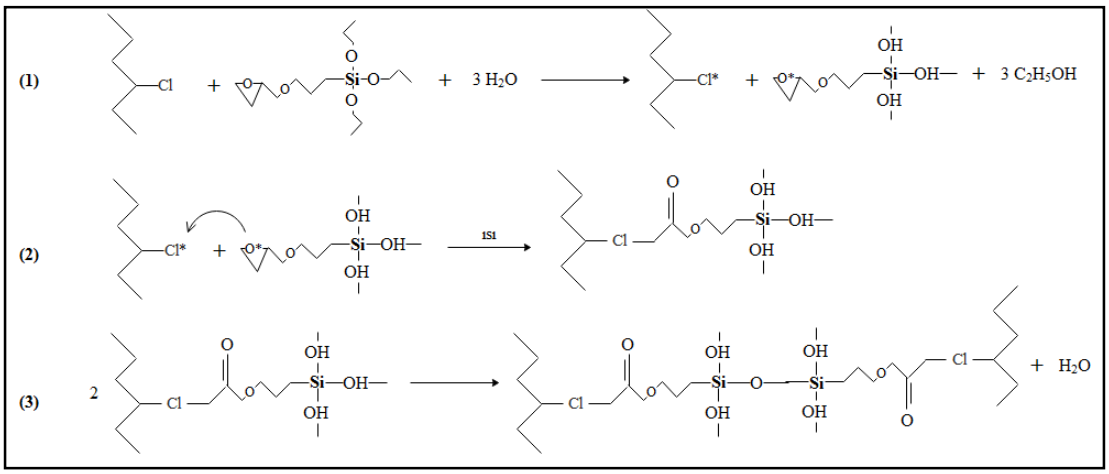
Şekil 4.36. Amino silan varlığında CPE vulkanizasyonu için önerilen mekanizma

Epoksi silanda, epoksi halkasının açılması asit veya baz katalizörlerin başlatıcı olarak görev yapması ile gerçekleşmektedir. Bunun için öncelikle epoksi halkasındaki oksijenin protonlanması gerekmektedir. Protonlanan oksijenin bağlı olduğu C-O bağı kopar ve pozitif yönlenme (ikame) C atomu üzerinde birikir ve epoksi halkası açılır. Literatürde bu açılmanın önce sıcak suda hidroliz ile başlatıldığı ve devamında asit

katalizör kullanılarak gerçekleştirildiği çalışmalara rastlanmaktadır [74]. Bu çalışmada, hidroliz aşamasında epoksi halka açılmasının teşvik edildiği, ancak ek katalizör kullanılmaması nedeniyle düşük oranda gerçekleşebildiği, bu nedenle de çapraz bağlama veriminin düşük olduğu düşünülmektedir. Bölüm 4.1.2'deki reometre testlerinde nemlendirme öncesi ve sonrası hamurların pişme genliği düzeylerinin anlamlı düzeyde farklı olmaması da buna bağlanmaktadır. Bununla birlikte, epoksi silan varlığında halka açılması ve devamında vulkanizasyonun kısmen gerçekleşebildiği de görüşlmüştür. Kısmi vulkanizasyon için gerekli asidik kataliz prosesinin CR'den gelen Cl atomu ile oluşabildiği düşünülmektedir. CR ve epoksi silan arasında önerilen reaksiyon mekanizması Şekil 4.37'de, ısıl yaşlanma sırasında CPE'nin vulkanizasyonu için önerilen mekanizma ise Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Epoksi silan varlığında CR vulkanizasyonu için önerilen mekanizma



Şekil 4.38. Epoksi silan varlığında CPE vulkanizasyonu için önerilen mekanizma

4.1.11. SEM ile morfolojik özelliklerin belirlenmesi

Farklı CR/CPE oranlarında ve farklı silan tipi kullanılarak hazırlanan birinci grup vulkanizatların çekme testi örnekleri üzerinden kopma yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.39'da amino silanlı vulkanizatların ve Şekil 4.40'da epoksi silanlı vulkanizatların farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri gösterilmektedir.

SEM görüntülerinden, 100CR ve 90CR kodlu vulkanizatlarında homojen bir faz morfolojisinin elde edilebildiği, fakat artan CPE yüklemelerinde aynı homojenliğin sağlanamadığı görülmektedir. Bu durum, CR ve CPE viskozitelerinin arasındaki farka, bu nedenle karıştırma sırasındaki düşük etkileşimlerine bağlanmaktadır [3]. SEM görüntüleri, Bölüm 4.1.4.1'de verilen Payne etkisi değerlendirmeleri ile uyumlu bulunmuştur.

Amino ve epoksi silanlı vulkanizatlar karşılaştırıldığında, amino silanlı vulkanizatların faz morfolojisinin epoksi silanlı vulkanizatlara kıyasla daha homojen olduğu söylenebilir. Bu durum, hamur aşamasında viskozite farkı nedeniyle uyumsuz olan iki fazın uyumluluğunun çaprazbağlanma ile gelişmesine bağlanmıştır [60, 66].

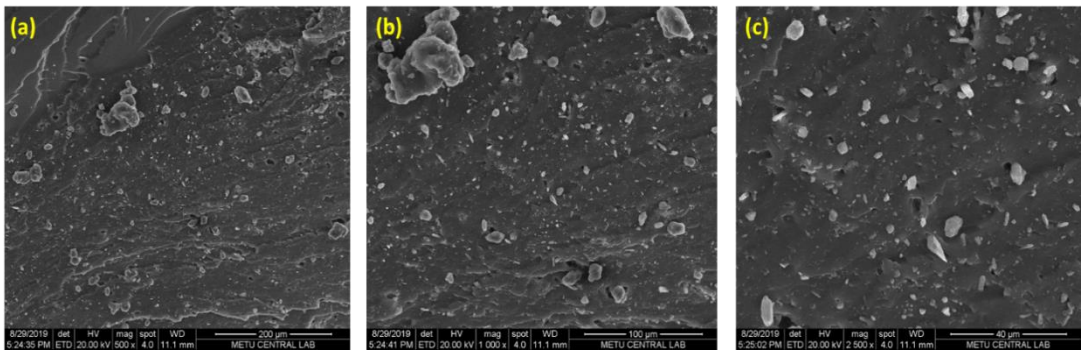
4.2. İkinci Grup Hamurlar-Silan Miktarının Etkisinin İncelenmesi

Bu bölümde, Bölüm 4.1'de farklı CR/CPE oranlarında hazırlanan amino ve epoksi silanlı hamurlardan en iyi referans reçete A-90CR olarak belirlenmiştir ve bu reçete kullanılarak farklı silan yükleme oranlarında (2, 3 ve 4 phr) yeni üç hamur hazırlanmıştır. Hazırlanan 2. Grup hamurların reolojik, ısıl, mekanik, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenerek en uygun silan miktarı belirlenmiştir.

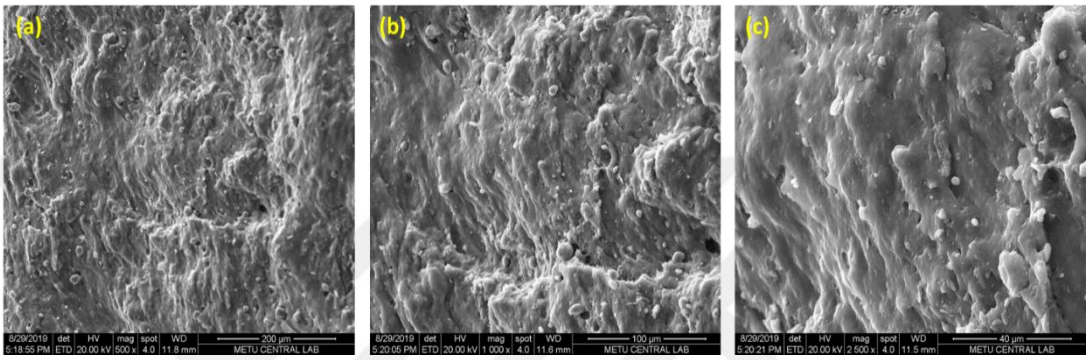
4.2.1. Hamurların reolojik özellikleri

Silan miktarı arttırılarak (2, 3 ve 4 phr) hazırlanan kauçuk hamurlarının 110^{o}C'de elde edilen reometre eğrileri Şekil 4.41'de ve Tablo 4.11'de nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası reolojik özellikleri verilmiştir.

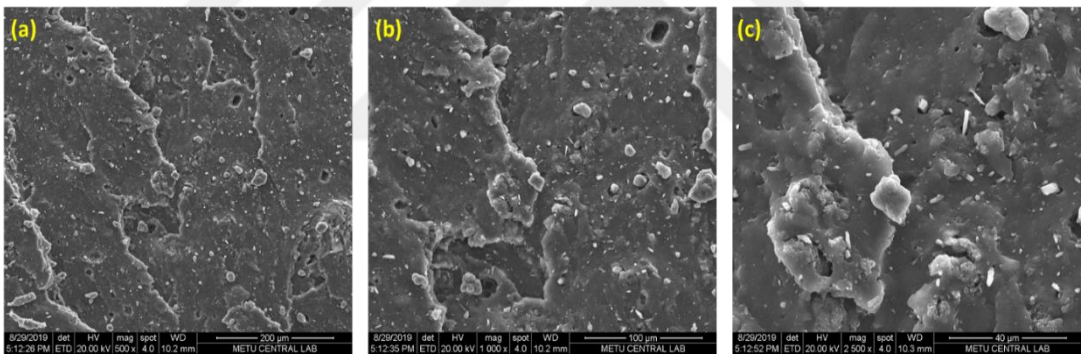
A-100CR



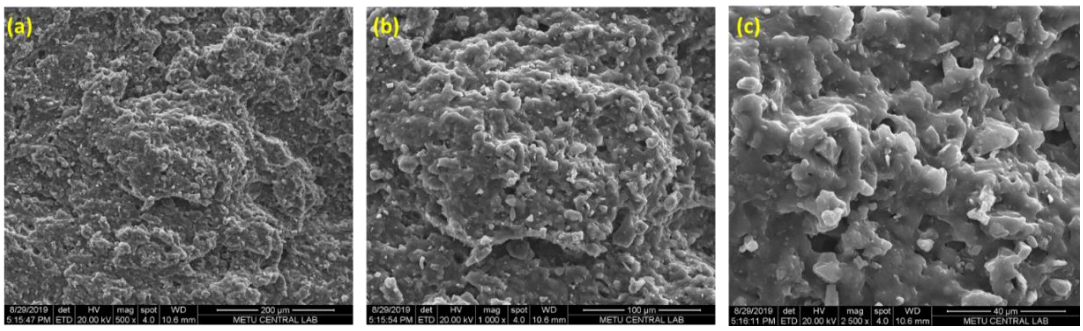
A-90CR



A-75CR

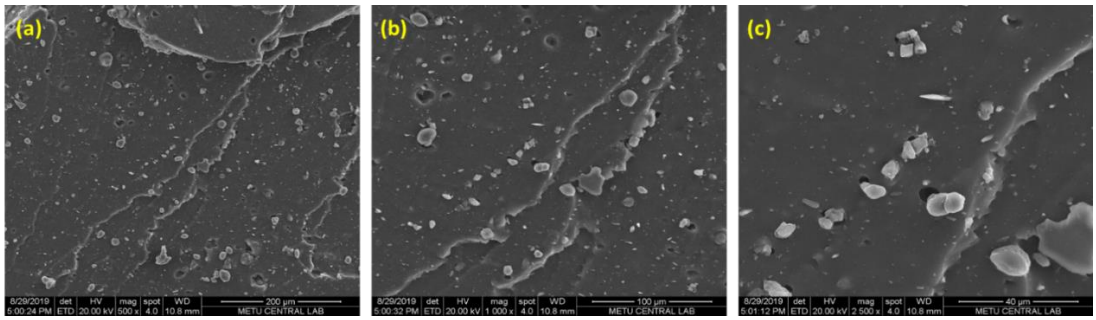


A-50 CR

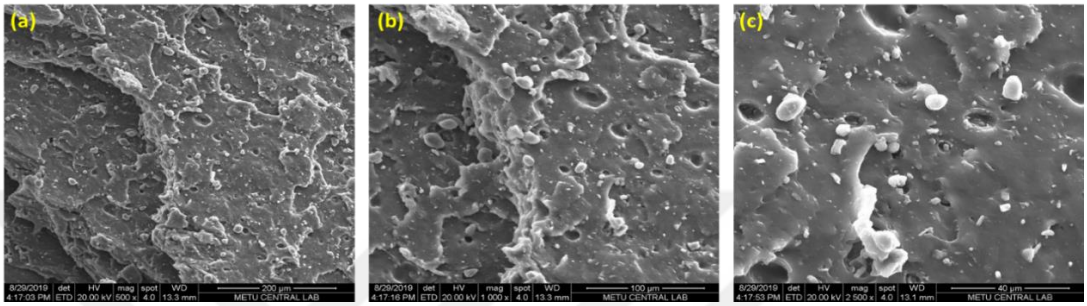


Şekil 4.39. Amino silanlı vulkanizatların (a) 50x (b) 100x (c) 250x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

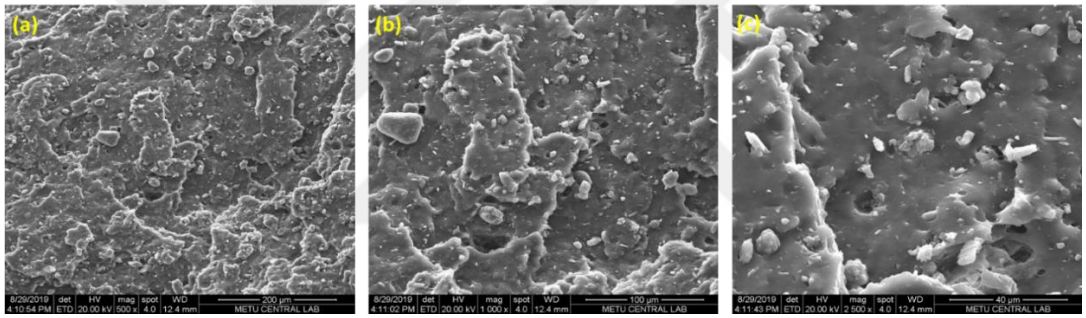
E-100CR



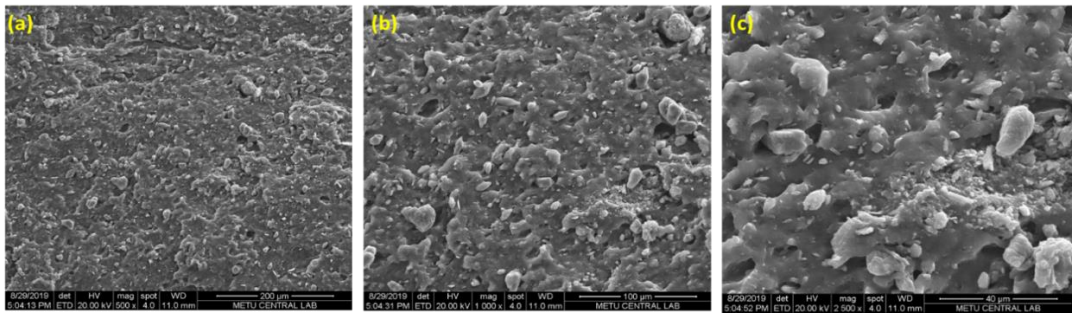
E-90CR



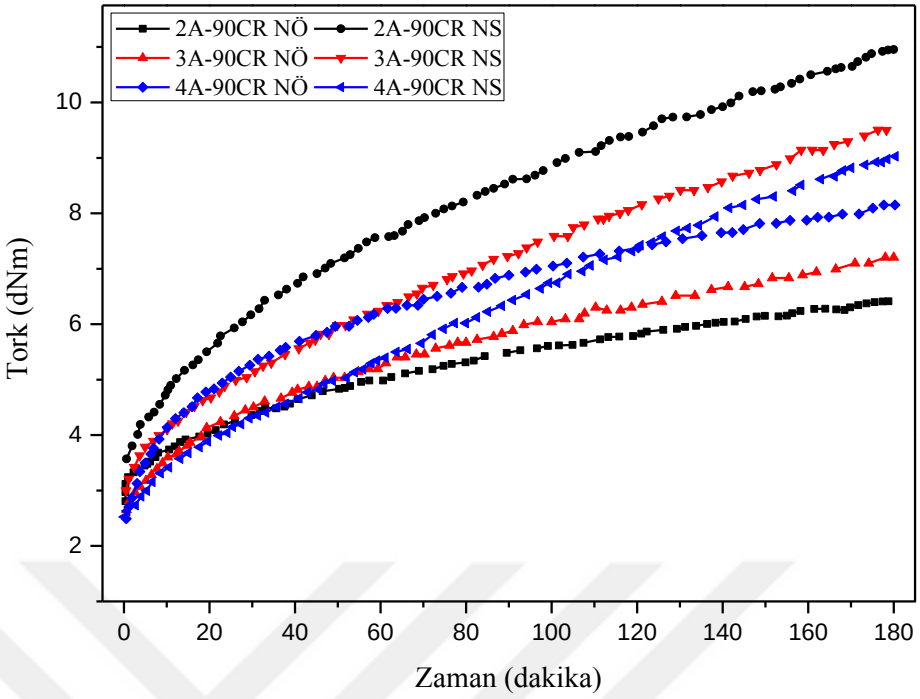
E-75CR



E-50CR



Şekil 4.40. Epoksi silanlı vulkanizatların (a) 50x (b) 100x (c) 250x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri



Şekil 4.41. İkinci grup hamurların reometre eğrileri

Şekil 4.41 incelendiğinde, seçilen test süresinde tüm hamurlarda pişmenin tamamlanmadığı görülmektedir. Bununla birlikte değerlendirme, tüm hamurlar için aynı test bölgesinin esas alınarak bağıl olarak gerçekleştirilmiştir. İleriki bölümlerde, yaşlandırma sırasındaki ilave pişme (post-cure) etkisi ile uygun pişme düzeyinde vulkanizatlar elde edilebildiği de gösterilmiştir. Tablo 4.11 incelendiğinde, silan miktarının artmasının, çalışılan test süresinde pişme genliğine olumlu, pişme hızına da anlamlı bir katkı sağlamadığı görülmektedir.

Tablo 4.11. İkinci grup hamurların önemli reolojik özellikleri

Bileşim	**ML (dNm)**	**MH (dNm)**	**t_{s2} (dk)**	**t_{90} (dk)**	**Pişme genliği (dNm)**	**CRI (dk^{-1})**
2A-90CR NÖ	2,81	6,41	31,48	147,09	3,60	0,89
2A-90CR NS	3,58	10,95	15,74	143,34	7,37	0,76
3A-90CR NÖ	2,53	7,12	33,05	149,35	4,59	0,86
3A-90CR NS	2,50	9,60	16,98	143,15	7,10	0,79
4A-90CR NÖ	2,41	8,01	33,64	152,61	5,60	0,85
4A-90CR NS	2,40	9,05	13,26	131,93	6,65	0,84

4.2.1. DSC ile çapraz bağlanma sıcaklığı ve entalpilerinin belirlenmesi

Silan miktarındaki artışın CR/CPE harmanlarının özellikle pişme entalpileri üzerindeki etkisini incelemek için örneklerin, nemlendirme öncesi ve sonrası DSC termogramları çekilmiştir. Termogramlar Şekil 4.42'de, termogramlardan okunan önemi büyüklükler ise Tablo 4.12'de verilmiştir.

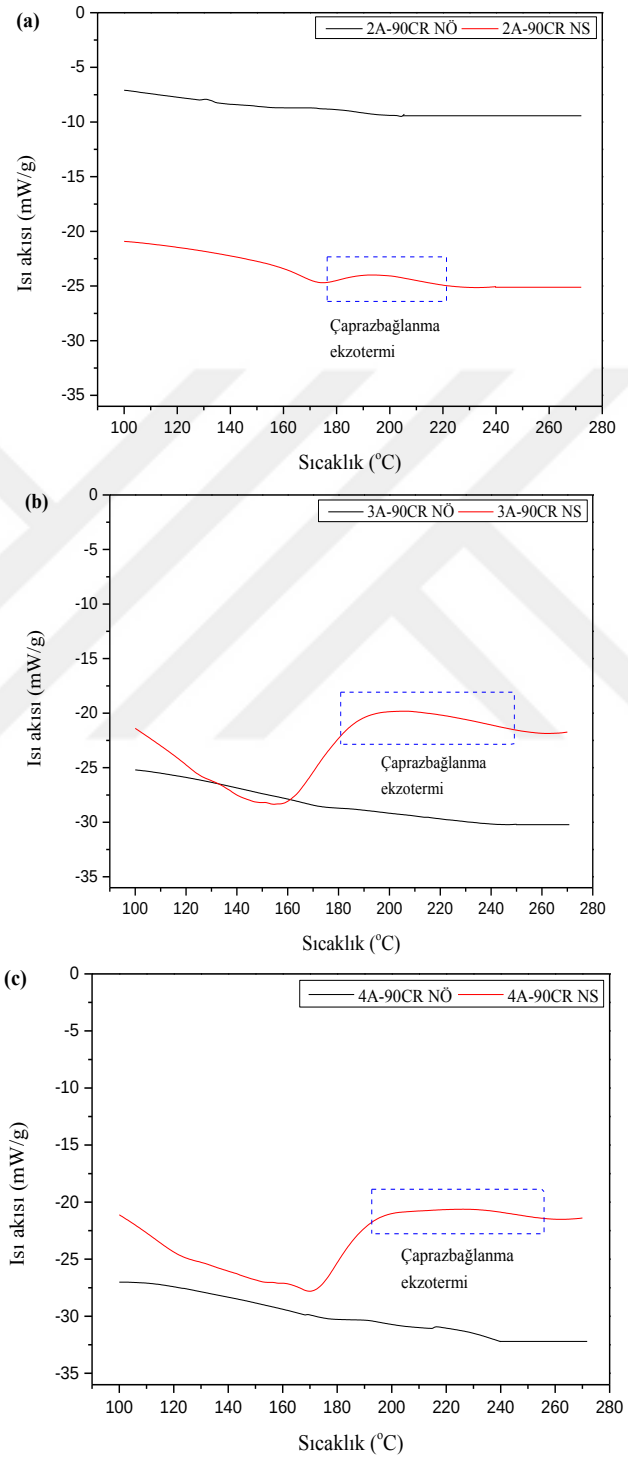
Şekil 4.42 incelendiğinde, birinci grup hamurlarda olduğu gibi nemlendirme sonrasında tüm hamurlarda çapraz bağlanma ekzoterminin nemlendirme öncesine göre çok daha belirgin olduğu görülmektedir. Bu durum, nem varlığında silan vulkanizasyonunu işaret etmektedir.

Tablo 4.12. İkinci grup hamurların nemlendirme öncesi ve sonrası önemli ısıl özellikleri

Hamur kodu	ΔHç (J/g)
2A-90CR NÖ	4,05
2A-90CR NS	12,10
3A-90CR NÖ	0,32
3A-90CR NS	20,55
4A-90CR NÖ	0,55
4A-90CR NS	16,17

Nemlendirme sonrası tüm hamurlar kendi aralarında değerlendirildiğinde, 3 phr silan ilavesi ile ekzoterm genliğinde artış olduğu görülmektedir. Ekzoterm genliğindeki bu artış çaprazbağ yüzdesinin daha yüksek olduğunu ifade etmektedir. Tablo 4.12 incelendiğinde, nemlendirme ile çaprazbağlanma reaksiyonun daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. En yüksek çaprazbağlanma entalpisine 3A-90CR vulkanizatında elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki bölümlerde de açıklanacağı üzere, 2 phr silan ilavesinin kauçuk matrisi için çaprazbağlanmanın istenilen düzeyde oluşması için yeterli olmadığı ve 4 phr silan ilavesinin de yüksek miktarda silan yüklemesinin kauçuk ana matrisi bozmasından kaynaklı stabil çaprazbağların elde edilemediği düşünülmektedir. Bu nedenlerden dolayı 3 phr silan

ilavesi beklenen düzeyde çaprazbağların oluşması için olumlu etki göstermiştir hem de kauçuk ana matrisini bozmadığı için ürün performansında herhangi bir kayıp olmayacağı düşünülmektedir.

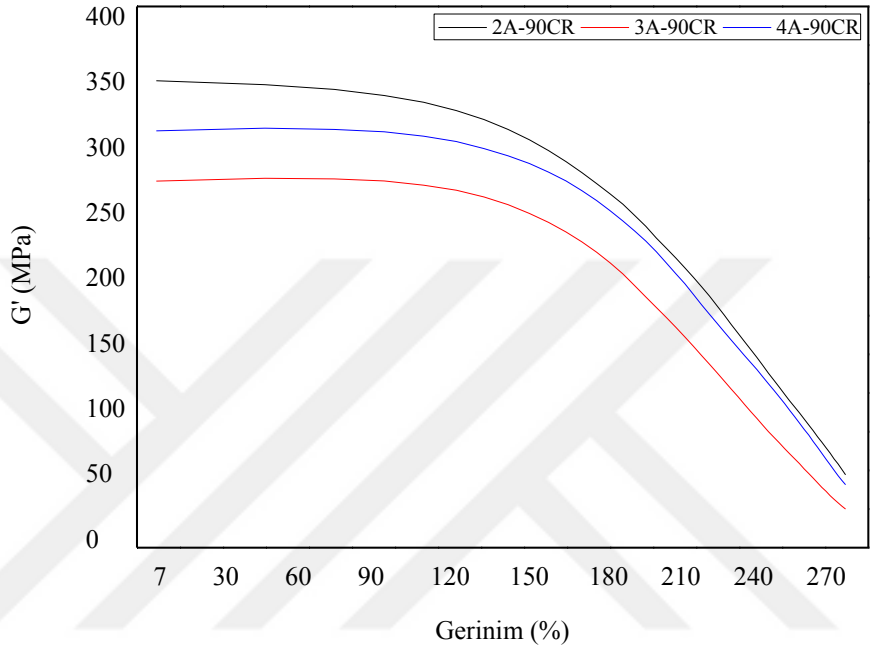


Şekil 4.42. Farklı silan oranlarında A-90CR hamurlarının nemlendirme öncesi ve sonrası DSC termogramları (a) 2A-90CR (b) 3A-90CR (c) 4A-90CR

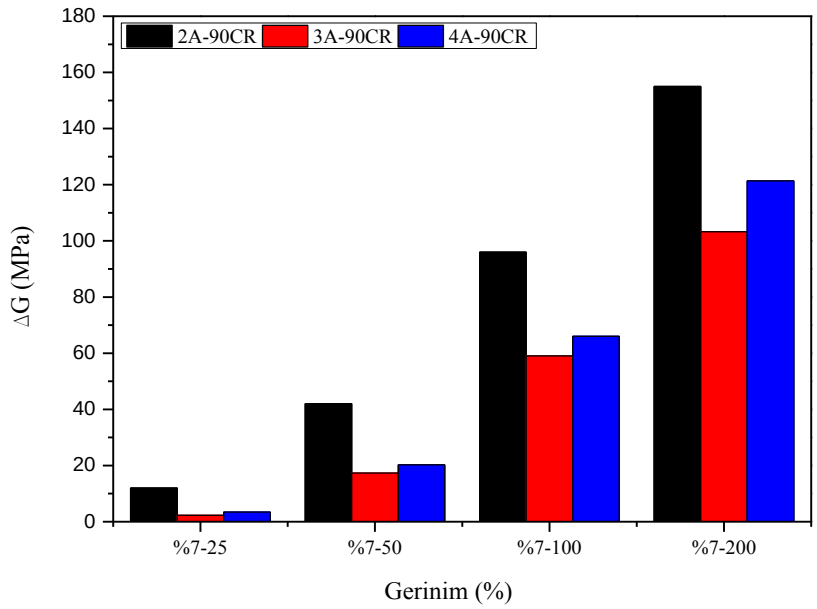
4.2.3. RPA ile ölçülen dinamik özelliklerin değerlendirilmesi

4.2.3.1. Kauçuk hamurlarında Payne etkisi

Şekil 4.43'de ikinci grup hamurlarda %7-200 gerinim aralığı için Payne etkisi ve Şekil 4.44'de hamurların farklı gerinim aralıklarındaki Payne etkisi gösterilmiştir.



Şekil 4.43. İkinci grup hamurlarda Payne etkisi

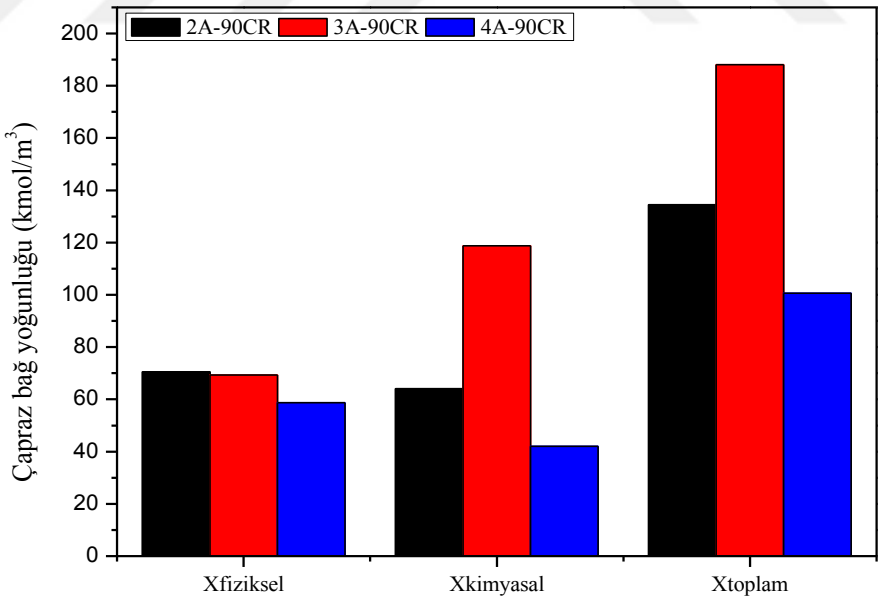


Şekil 4.44. İkinci grup hamurlarda farklı gerinim aralıkları için Payne etkileri

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44 incelendiğinde, tüm gerinim değerlerinde en düşük Payne etkisinin 3A-90CR hamurunda olduğu, tüm hamurlar için, silan miktarındaki artışın, özellikle düşük gerinim değerleri aralıklarında daha düşük Payne etkisi verdiği görülmektedir. Bu durum, iki farklı neden ile ilşkilendirilmiştir. İlk nedenin, ilave silanın hamur viskozitesini düşürerek karıştırma işlemini kolaylaştırması ve bu yolla dolgu dağılımını iyileştirmesi olduğu düşünülmektedir. Diğer nedenin ise, çapraz bağlama reaksiyonu için tüketilen silan bağlayıcı fazlasının hamur içinde dolgu ve katkıların polimere tutunmasında kullanılması olduğu muhtemeldir. Her iki mekanizma için de stokiyometrik olarak gerekenin üzerinde (4 phr gibi) silan kullanımının ise olumlu bir katkısı olmadığı görülmektedir.

4.2.3.2. Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre çaprazbağ yoğunluğunun belirlenmesi

İkinci grup hamurlar için, RPA'da dinamik koşullar altında ve Lee-Pawloski-Coran yaklaşımı uyarınca ölçülen çaprazbağ yoğunluğu değerleri Şekil 4.45'de görülmektedir.



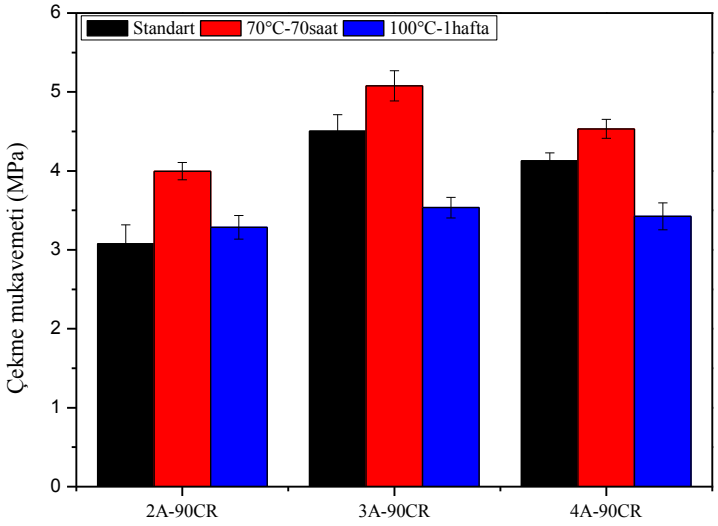
Şekil 4.45. İkinci grup hamurların Lee-Pawloski-Coran yaklaşımına göre ölçülen çaprazbağ yoğunlukları

Şekil 4.45'den görüldüğü şekilde silan miktarının artışıyla birlikte hafifçe azalan fiziksel çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin silan varlığında hamur viskozitesinin düşüşünden kaynaklandığı dşünülmektedir. 2, 3 ve 4 phr silan bağlayıcı kullanımının

110^{o}C'de 3 saat sonunda elde edilen reometre eğrilerinde hamurların pişme genliği açısından anlamlı bir fark sergilememesine rağmen, RPA'da ölçülen kimyasal çaprazbağ yoğunluğu değerlerinin belirgin şekilde yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, toplam çaprazbağ yoğunluğu değerlerini de aynı yönde etkilemiştir. 2A-90CR vulkanizatında 65 kmol/m^3 ve 4A-90CR vulkanizatında 41 kmol/m^3 kimyasal çaprazbağ yoğunluğu ölçülürlen. 3A-90CR vulkanizatının yaklaşık 120 kmol/m^3 ile diğer vulkanizatların en az iki katı çaprazbağ yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. Bu bulguların diğer karakterizasyon teknikleri ile birlikte değerlendirilmesi uygun bulunmuş, sonuçlar tezin ileriki bölümlerinde tartışılmıştır. RPA'daki çaprazbağ yoğunluğu reometre sonuçları ile karşılaştırıldığında, yüksek miktarda silan ilavesinin dinamik koşullarda zincir hareketlenmesini arttırdığı için daha yüksek çaprazbağ yoğunluğu elde edilmesine neden olmaktadır.

4.2.4. Vulkanizatların fiziko-mekanik özellikleri

Kauçuk vulkanizatların mekanik özelliklerini belirlemek için yaşlanma öncesi ve sonrası çekme ve sertlik testleri yapılmıştır. Şekil 4.46'da kopma dayanımı değerleri ve Tablo 4.13'te ise sertlik testi sonuçları verilmiştir.



Şekil 4.46. İkinci grup vulkanizatların yaşlanma öncesi ve sonrası kopma dayanımı değerleri

Şekil 4.46'dan görüldüğü gibi, silan miktarının 2 phr'ın üzrinde olduğu durumlarda kopma dayanımı daha yüksek vulkaniazatlar elde edilmektedir. 4 phr silan varlığında kopma dayanımındaki düşme, aşırı çaprazbağ oluşumuna bağlanmıştır. Mekanik

dayanım açısından değerlndirildiğinde 3 phr aminosilan kullanımının, çalışılan kauçuk bileşiminde optimum özellikleri verdiği söylenebilir. Tüm hamurlarda 70ºC'de 70 saat yaşlandırma sonrası kopma dayanımının iyileşmesi, daha önceki bölümlerde de tespit edilen ilave pişme (post-cure) kaynaklıdır ve olumlu bir bulgu olarak değerlendirilmektedir. Daha yüksk sıcaklıkta ve uzun dönem gerçekleştirilen yaşlandırma sonrasında ise oluşan muhteml çaprazbağ kırılmaları sonucu kopma dayanımının tekrar ilk haline yaklaştığı görülmektedir.

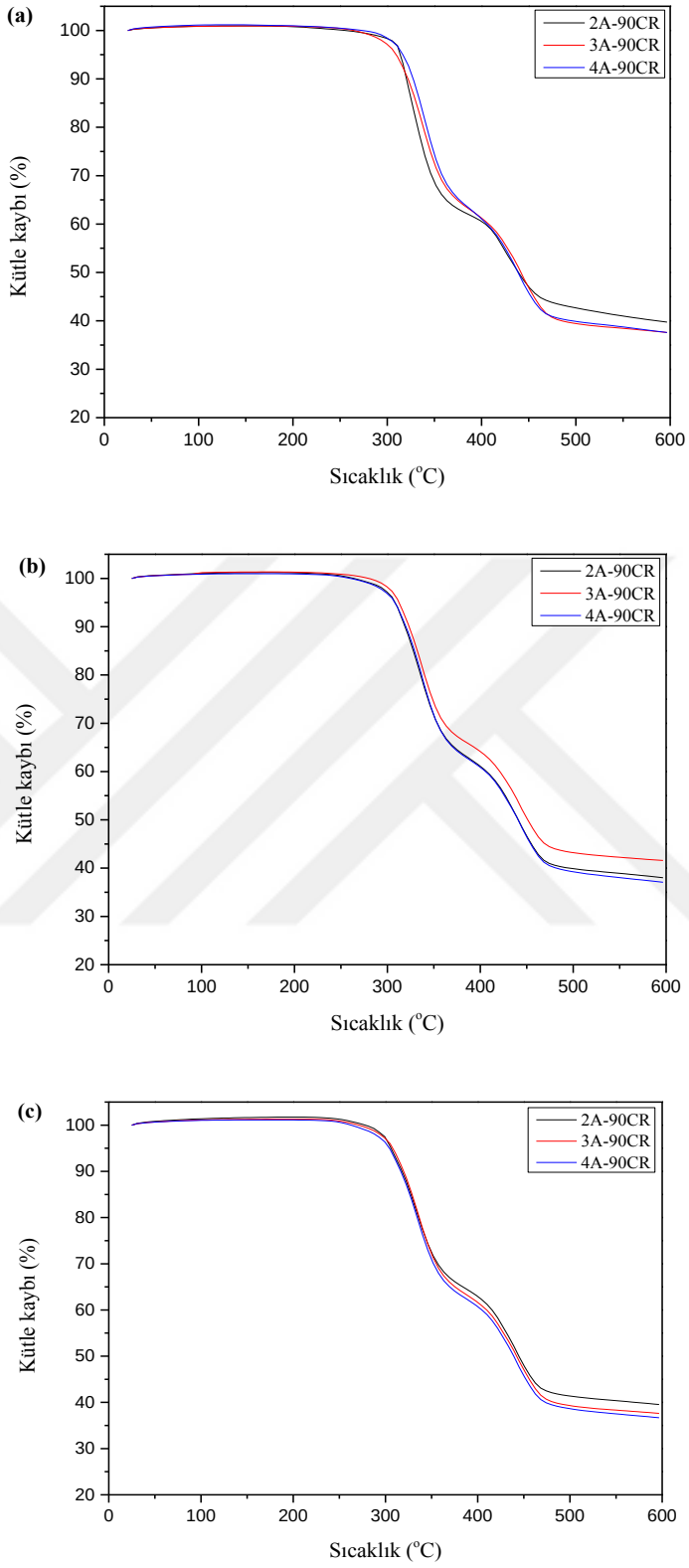
Tablo 4.13. İkinci grup hamurların yaşlandırma öncesi ve sonrası sertlik değerleri

	2A-90CR	**3A-90CR**	**4A-90CR**
		Sertlik (Shore A)	
Orijinal	51,0 ± 0,6	57,2 ± 0,7	55,2 ± 0,8
70ºC-70saat	52,8 ± 1,0	59,6 ± 0,9	57,6 ± 0,9
100ºC-1hafta	54,8 ± 0,6	55,6 ± 0,8	54,4 ± 0,8

Tablo 4.13'teki sertlik değerleri incelendiğinde, genel olarak silan miktarı arttıkça sertlik değerlerinde de artış olduğu görülmektedir. En yüksek sertlik değeri 3A-90CR vulkanizatında elde edilmiştir. Tüm hamurlarda 70ºC'de 70 saat yaşlandırma sonrasında, çaprazbağ yoğunluğundaki artışa bağlı sertlik değerlerinin de arttığı görülmüştür. 100ºC'de yaşlandırma sonrası 2A-90CR hamurunda sertlik değerinde belirgin bir değişim olmazken, daha yüksek silan oranlarında sertlik değerlrinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, yüksek silan konsantrasyonlarında elde edilen çaprazbağların daha az kararlı olabileceğini düşündürmüştür. Bu bulgunun termogravimetrik analiz sonuçlarıyla birlikte değerlendirilmesi uygun bulunmuştur.

4.2.5. Vulkanizatların ısıl özellikleri

Birinci grup vulkanizatlarda olduğu gibi, ikinci grup vulkanizatların da yaşlanma öncesi, 70ºC'de 70 saat yaşlandırma sonrası ve 100ºC'de 1 hafta yaşlandırma sonrası olmak üzere üç farklı durumda TGA termogramları elde edilmiştir. Termogramlar Şekil 4.47'de, %5 ve %10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar ise Tablo 4.14'de verilmiştir.



Şekil 4.47. İkinci grup vulkanizatlarının TGA termogramları (a) Orijinal vulkanizat, (b) 70ºC'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100ºC'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat

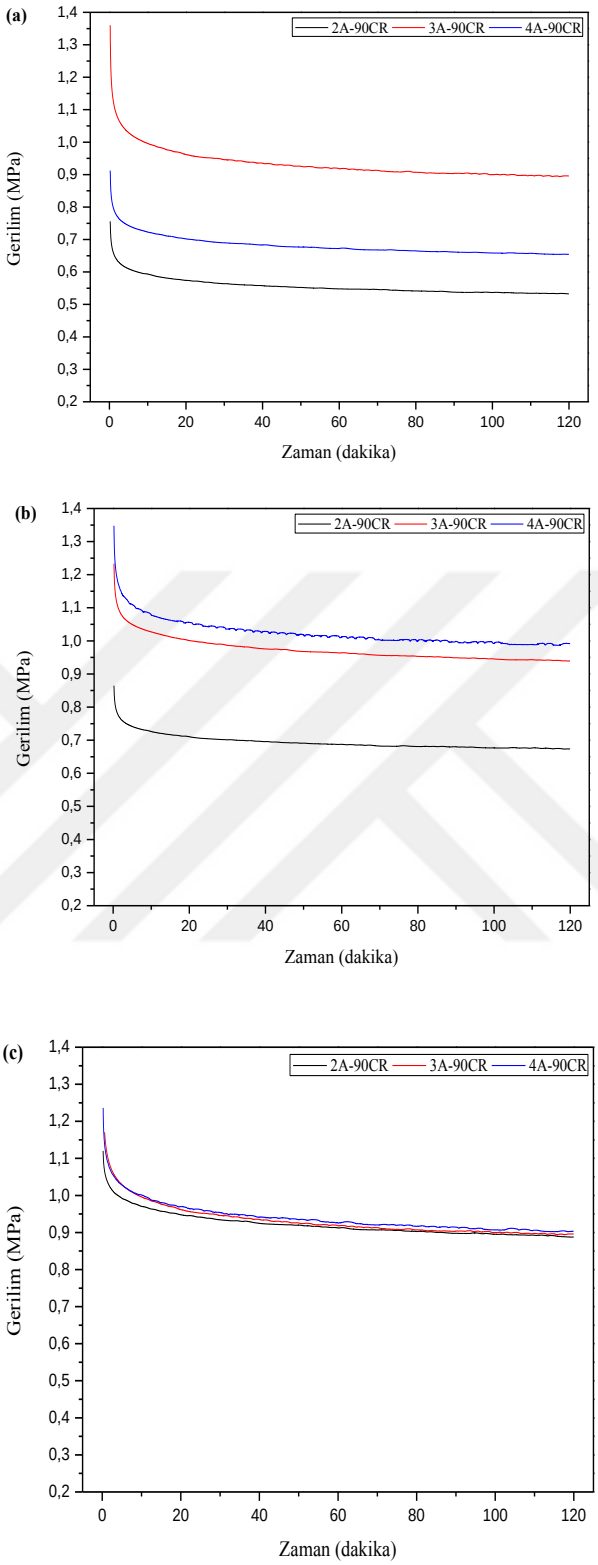
Tablo 4.14. İkinci grup vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası karakteristik ısıl özellikleri

Hamur kodu	T_5 (ºC)	T_{10} (ºC)
Orijinal		
2A-90CR	300,5	308,2
3A-90CR	316,3	332,1
4A-90CR	309,3	327,2
70ºC'de 70 saat yaşlanma sonrası		
2A-90CR	305,9	318,0
3A-90CR	312,2	323,2
4A-90CR	308,2	319,7
100ºC'de 1 hafta yaşlanma sonrası		
2A-90CR	308,7	319,2
3A-90CR	308,2	314,1
4A-90CR	304,1	316,3

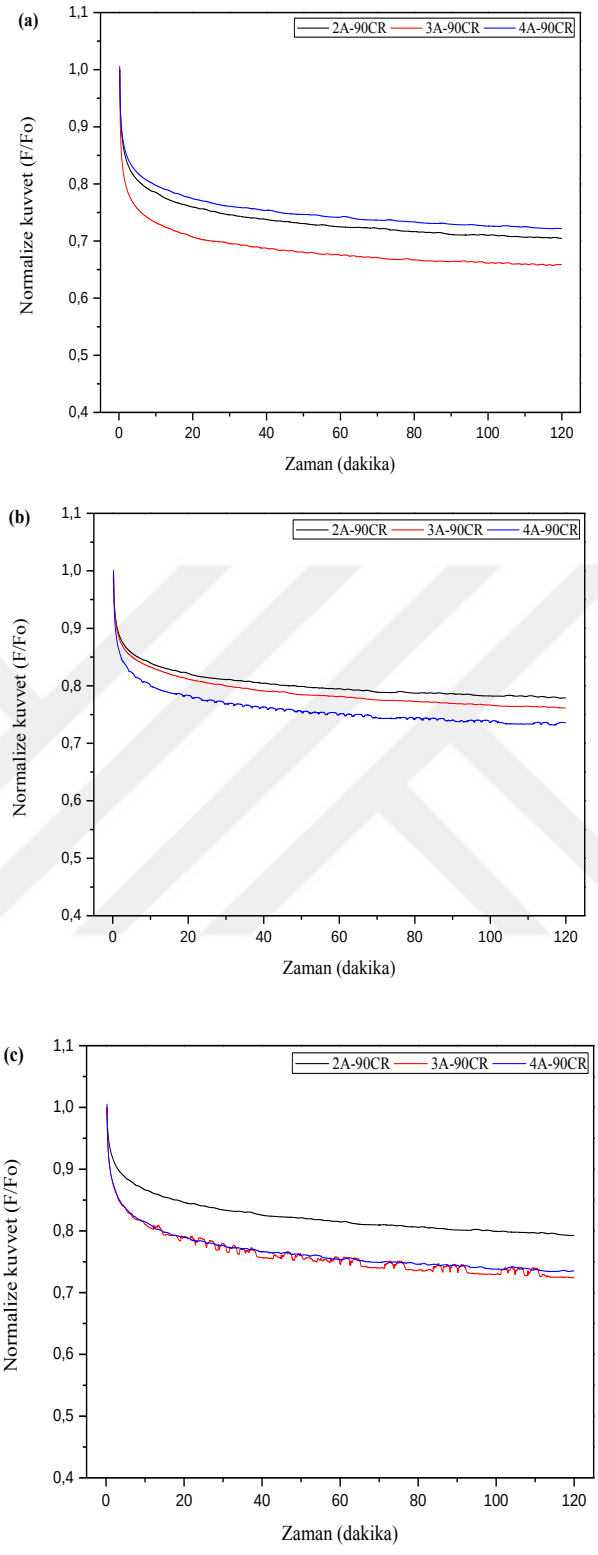
Silan miktarına göre orijinal vulkanizatlar değerlendirildiğinde, artan silan oranlarında %5 ve %10 bozunmanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği görülmektedir. Söz konusu vulkanizatların çaprazbağ yoğunluklarının 2 phr silan içeren vulkanizata göre daha yüksek olduğu dikkate alındığında, bu beklenen bir durumdur. En yüksek bozunma sıcaklıkları 3A-90CR örneğinde elde edimiştir. Bununla birlikte, 2A-90CR örneğinde yaşlanma sonrası bozunma ilave pişme etkisine bağlı olarak daha yüksek sıcaklıklara doğru kayarken, diğer vulkanizatların bozunma sıcaklıklarının her iki yaşlanma koşulunda da gerilediği dikkat çekmektedir. Bu bulgu, yaşlanma ile sertlik değişimi sonuçlarında da görülen, yüksek silan oranlarında daha zayıf çaprazbağ kararlılığı bulgusunu desteklemektedir.

4.2.6. Sıcaklık taramalı gerilim-gevşeme analizi

Kauçuk vulkanizatlarının yaşlandırma öncesi ve sonrası, mutlak izotermal durulma eğrileri Şekil 4.48 ve normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri Şekil 4.49'da, karakteristik durulma özellikleri sayısal olarak Tablo 4.15'de verilmiştir.



Şekil 4.48. İkinci grup vulkanizatların mutlak izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat



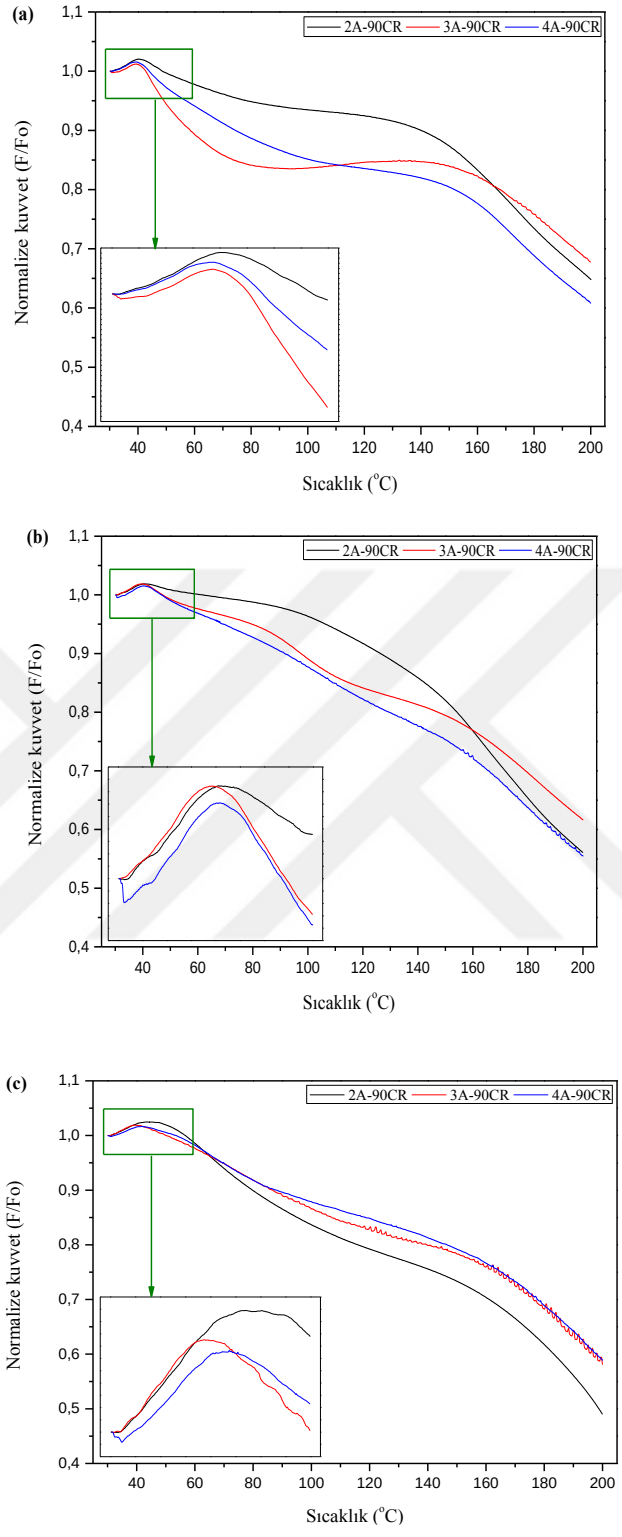
Şekil 4.49. İkinci grup vulkanizatların normalize edilmiş izotermal durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b) 70^{o}C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100^{o}C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat

Tablo 4.15. İkinci grup vulkanizatların yaşlandırma öncesi ve sonrası izotermal gerilim-gevşeme karakteristikleri

Hamur kodu	σ_s (MPa)	σ_o (MPa)	Durulma oranı (%)
		Orijinal	
2A-90CR	1,36	0,90	33,8
3A-90CR	0,63	0,47	25,4
4A-90CR	0,91	0,65	28,3
	70°C'de 70 saat yaşlanma sonrası		
2A-90CR	1,35	0,99	26,7
3A-90CR	0,86	0,67	22,1
4A-90CR	1,25	0,94	24,8
	100°C'de 1 hafta yaşlanma sonrası		
2A-90CR	1,23	0,90	26,8
3A-90CR	1,12	0,89	20,5
4A-90CR	1,58	1,14	27,8

Çaprazbağ yoğunluğu arttıkça kauçuk ana matrisindeki moleküler zincirler birbirine yaklaşır ve germe işlemi buna bağlı olarak zorlaşır. TSSR testinde vulkanizatları %50 uzatmak için gereken kuvvetin artması durulmayı da geciktirir. Bir başka deyişle, çaprazbağ yoğunluğu yüksek olan vulkanizatlarda durulmanın daha yavaş gerçekleştiği bilinmektedir [36]. Şekil 4.49 ve Tablo 4.15'deki vulkanizatların izotermal durulma davranışları incelendiğinde, en düşük durulma davranışı 3A-90CR vulkanizatında olduğu görülmektedir. Bu bulgu, 3A-90CR örneğinin pişme genliği ve çaprazbağ yoğunluğu ölçüm sonuçları ile örtüşmektedir. Buna ek olarak tüm vulkanizatların yaşlandırma sonrası durulma oranında azalma görülmektedir ve bu azalma, ilave pişme (post-cure) varlığını doğrulamaktadır.

Vulkanizatların izotermal olmayan durulma davranışları, normalize edilmiş eğriler üzerinden Şekil 4.50'de gösterilmektedir ve durulma sırasındaki karakteristik özellikler de Tablo 4.16'da özetlenmiştir.



Şekil 4.50. İkinci grup vulkanizatların normalize edilmiş izotermal olmayan durulma eğrileri (a) Orijinal vulkanizat (b)70°C'de 70 saat yaşlanmış vulkanizat (c) 100°C'de 1 hafta yaşlanmış vulkanizat

Tablo 4.16. İkinci grup vulkanizatların T10, T50 servis sıcaklıkları ve çaprazbağ yoğunlukları

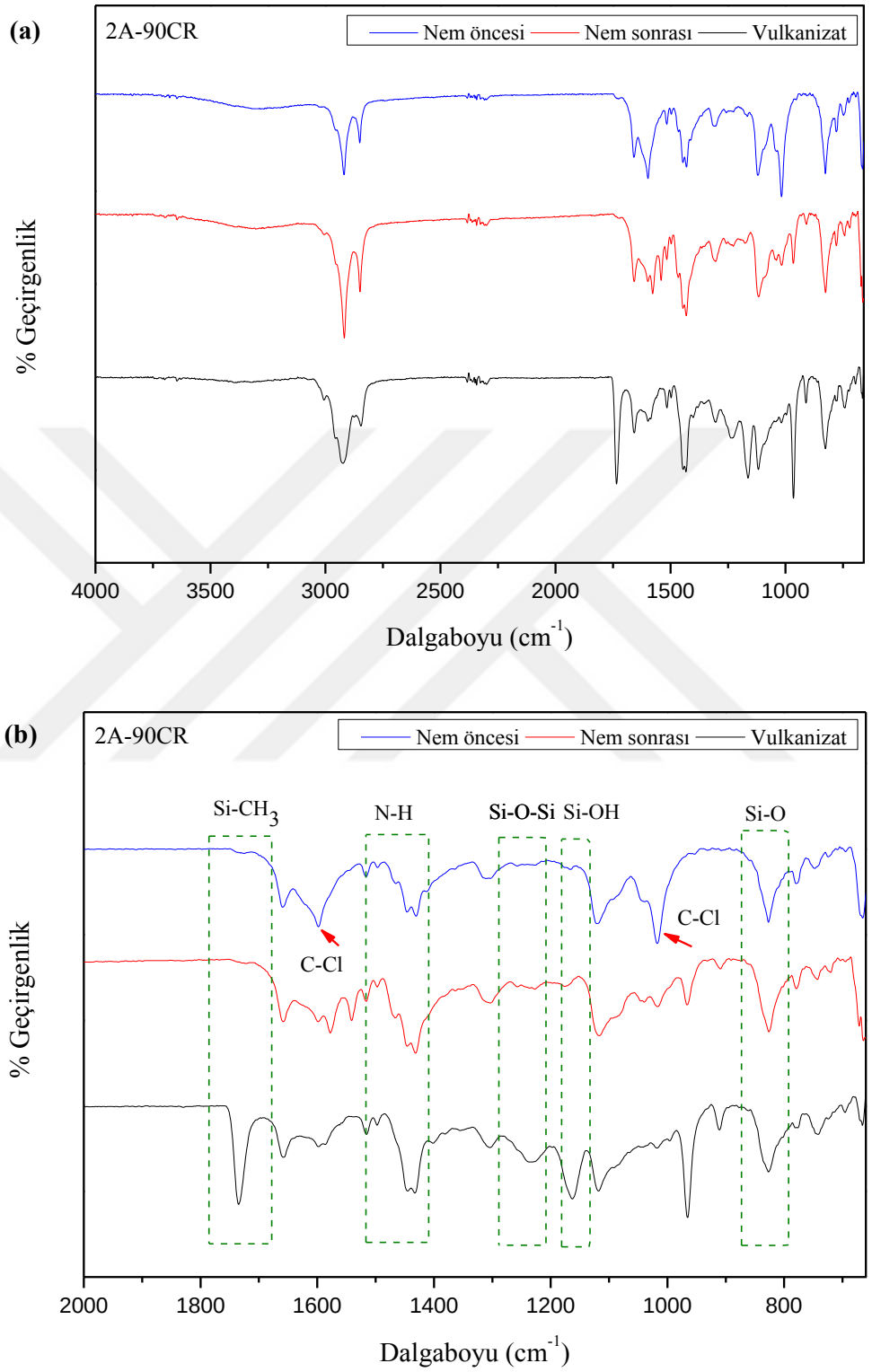
Hamur kodu	T_{10} (ºC)	T_{50} (ºC)	ÇLD (mol/m^3)
	Orijinal		
2A-90CR	79,8	-	166,2
3A-90CR	74,4	-	257,8
4A-90CR	58,5	-	190,6
	70ºC'de 70 saat yaşlanma sonrası		
2A-90CR	126,4	-	177,7
3A-90CR	88,0	-	267,6
4A-90CR	86,7	-	216,2
	100ºC'de 1 hafta yaşlanma sonrası		
2A-90CR	140,0	-	239,1
3A-90CR	97,5	-	317,1
4A-90CR	91,6	-	286,8

İzotermal olmayan gevşeme testinde kauçuk vulkanizatlarının gevşeme modülleri yaklaşık 50ºC'ye kadar artmaktadır. Modül değerindeki bu artış genellikle sıcaklık ile artış gösteren kauçuk zincir dolanmalarının neden olduğu entropik etkilerden kaynaklanmaktadır [53]. Tablo 4.16'dan en yüksek çaprazbağ yoğunluğu 3A-90CR vulkanizatında ölçüldüğ görülmektedir.

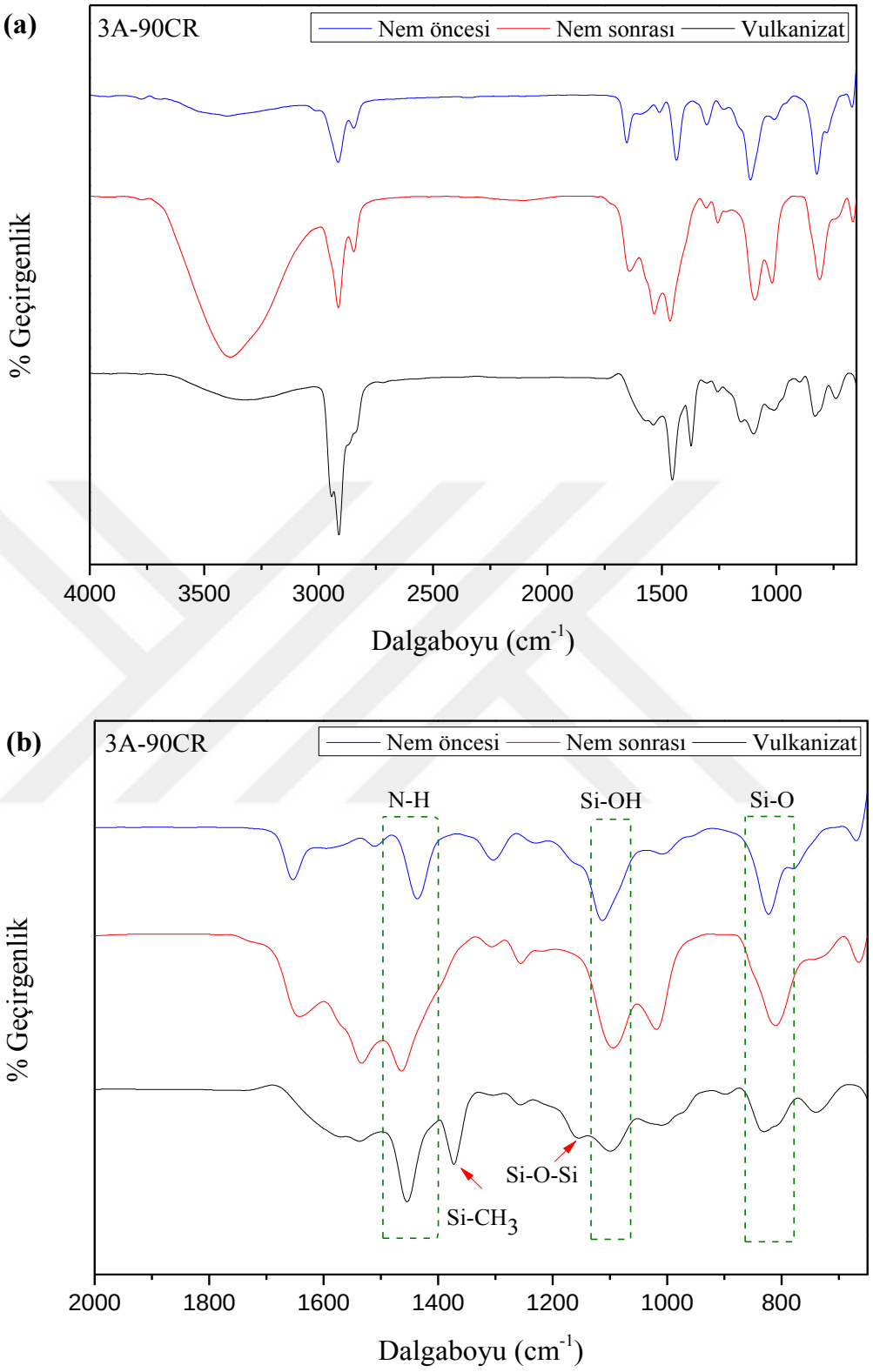
4.2.7. FTIR testi sonuçları

İkinci grup hamurların nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası FTIR spektrumları, 2A-90CR, 3A-90CR ve 4A-90CR kodlu hamurlar için sırasıyla Şekil 4.51, Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'de verilmiştir.

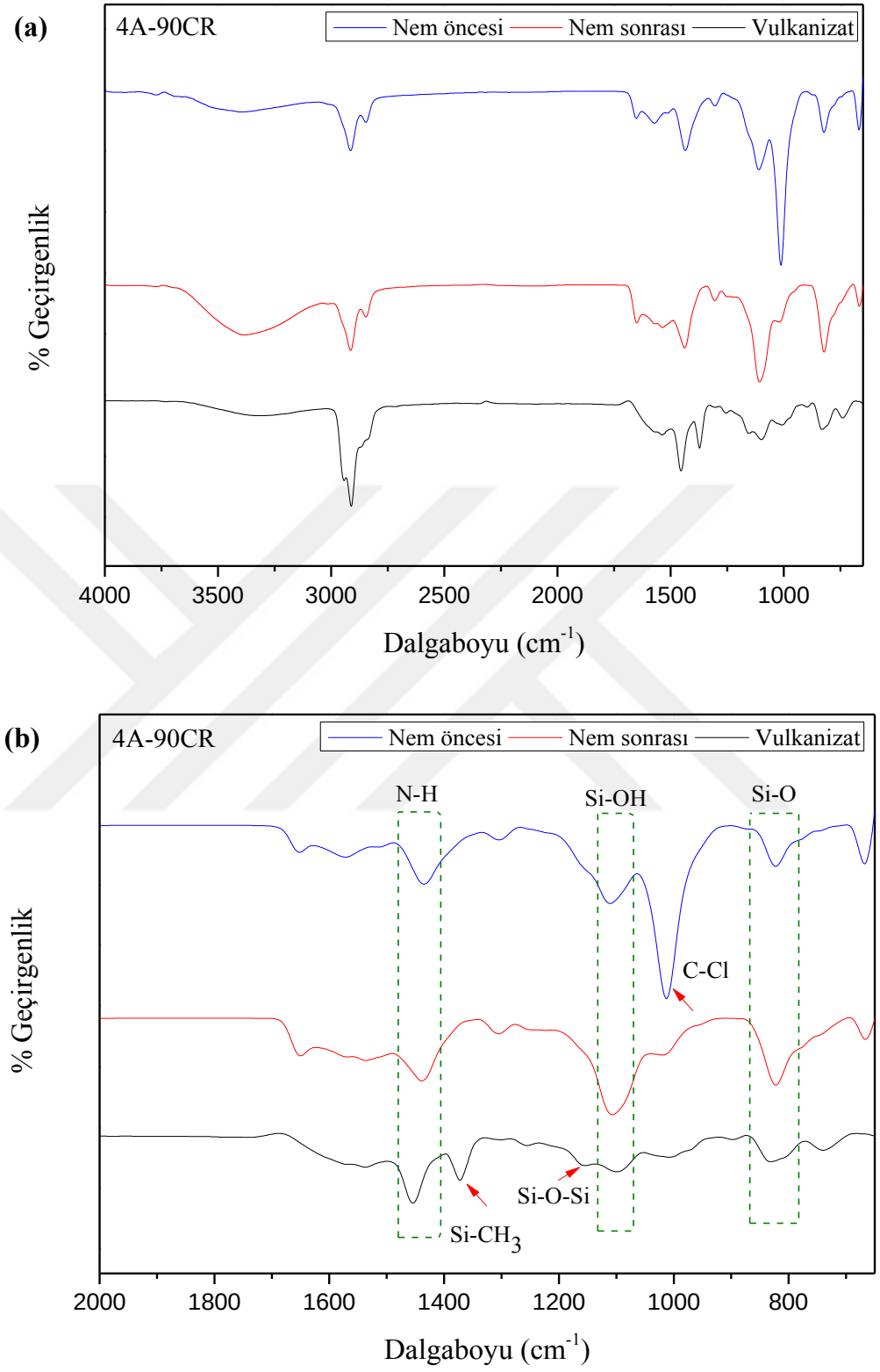
3400-3600 cm^{-1} dalgaboyu aralığında OH piki görülmektedir ve bu pik, nemlendirme işlemi ile ilgili bilgi vermektedir. Şekil 4.51, Şekil 4.52 ve Şekil 4.53'deki nemlendirme sonrası FTIR spektrumları incelendiğinde, 3A-90CR hamurunudaki OH piki derinliğinin diğer hamurlara göre fazla olduğu, ve en düşük pik derinliğinin ise 2A-90CR hamurunda elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.51. 2A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.52. 3A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu



Şekil 4.53. 4A-90CR hamurunun nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası (a) FTIR spektrumu (b) genişletilmiş FTIR spektrumu

Birinci grup hamurlarında olduğu gibi ikinci grup hamurlarda da 3000-2800 cm^{-1} aralığında N-H gerilme titreşimi piki görülebilir. Tüm hamurlarda nemlendirme öncesi ve nemlendirme sonrası söz konusu pikin var olduğu ve vulkanizasyon sonrasında şiddetinin arttığı görülmektedir. N-H gerilme titreşimi pikinin varlığı, nemlendirme öncesinde örnek üzerinde silan varlığını, nemlendirme ve vulkanizasyon sonrasında şiddetinin artması ise silan vulkanizasyonunun gerçekleştiğinin göstergesidir.

1200-1260 cm^{-1} aralığındaki Si-O-Si gerilme titreşimi piki amino silanın karakteristik pikidir. Vulkanizasyon sonrası spektrumların tamamında görülmesi ile, stabil siloksan bağlarının meydana geldiği ve silan vulkanizasyonunun başarısını gösteren kondenzasyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.

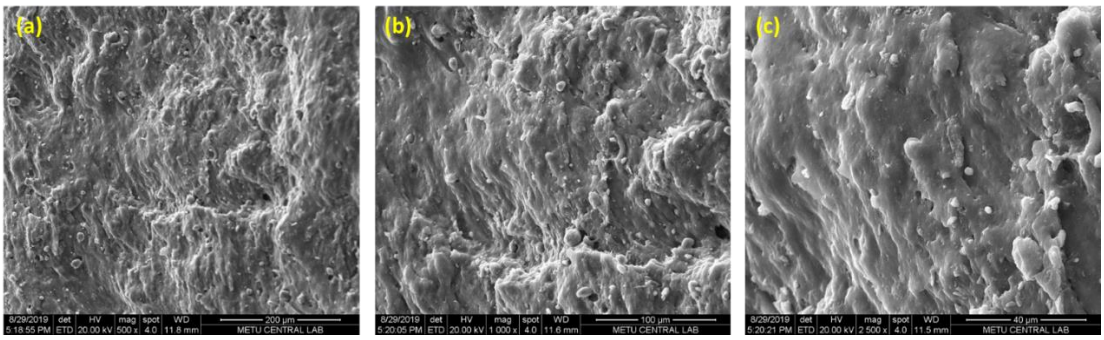
2A-90CR vulkanizatında 1700-1800 cm^{-1} dalgaboyu aralığında Si-CH_3 piki görülmektedir. Ancak artan silan miktarı ile Si-CH_3 piki 1700-1800 cm^{-1} dalgaboyu aralığında kaybolmuştur ve 1350-1400 cm^{-1} dalgaboyu aralığında görülmektedir. Buradan hareketle yüksek miktarda silan ilavesinin kauçuk matrisinde yapısal değişikliklere neden olduğu düşünülmektedir.

4.2.9. SEM ile morfolojik özelliklerin belirlenmesi

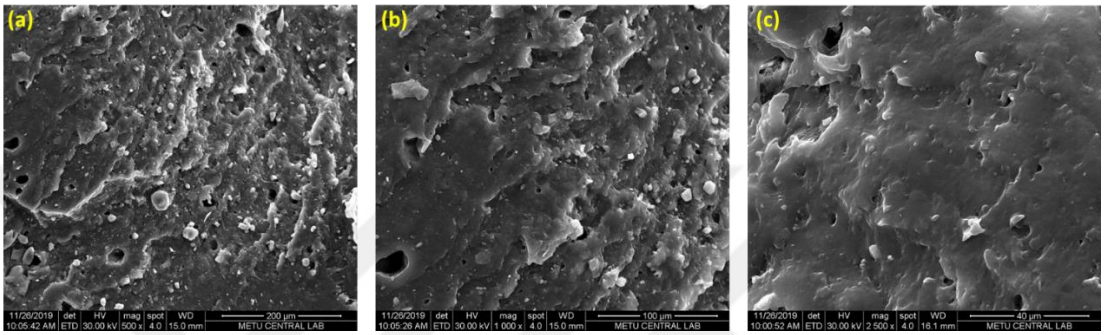
Farklı silan oranları kullanılarak hazırlanan ikinci grup vulkanizatların çekme testi örnekleri üzerinden kopma yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Şekil 4.54'te ikinci grup vulkanizatlarının farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri gösterilmektedir.

Çaprazbağlanma sırasında oluşan Si-O-Si ağ yapısının (düşük polariteli siloksan bağı) yüzeye göçü sırasında termodinamik itme kuvvetine neden olduğundan yüzey enerjisini azalttığı ve böylece homojen dağılıma yardımcı olduğu bilinmektedir [77, 80]. SEM görüntülerinden, tüm vulkanizatlarda silan oranındaki değişimden etkilenmeksizin homojen bir dağılım elde edildiği görülmüştür.

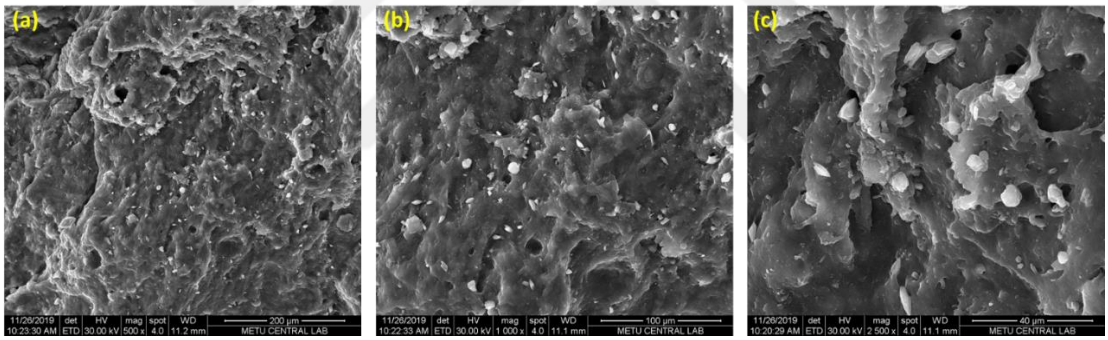
2A-90CR



3A-90CR



4A-90CR



Şekil 4.54. İkinci grup vulkanizatların (a) 50x (b) 100x (c) 250x büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kablo kılıflama ve hortum uygulamalarında kullanılmak üzere kloropren ve klorlanmış polietilenin reaktif silanlar eşliğinde düşük sıcaklıklarda vulkanizasyonu incelenmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında farklı CR/CPE oranlarında amino ve epoksi reaktif gruplarına sahip silanlar ile hazırlanmış kauçuk hamurlarının nem varlığında vulkanizasyon etkinliği değerlendirilmiştir. Bu hamurların reolojik ve vulkanizasyon öncesi dinamik özellikleri belirlenmiş, vulkanizasyon sonrasında ise ısıl, fiziko-mekanik, gerilim-gevşeme, yapısal ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bulgular ışığında, kullanılan silanlarla gerçekleşen vulkanizasyon mekanizmaları önerilmiştir. Bu aşamada belirlenen optimum CR/CPE oranı için silan tipi ve silan konsantrasyonunun etkisi ise çalışmanın ikinci aşamasında değerlendirilmiştir.

Nemlendirme işlemi ile hedeflenen düzeyde çaprazbağ yoğunluğu elde edilmiş ve pişme süresi düşürülerek endüstriyel uygulamalarda önemli bir avantaj sağlanabileceği görülmüştür. Amino silan ile çapraz bağlanmanın kısmen düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği, her iki silan tipi için de CPE ilavesi ile çapraz bağlanma entalpisinin azaldığı ve ekzotermlerin daha yüksek sıcaklıklara doğru kaydığı görülmüştür.

Amino silan ile elde edilen vulkanizasyon başarısı epoksi silana göre belirgin şekilde daha yüksektir. Artan CPE oranlarındaki hamurlarda reolojik özelliklerin olumsuz etkilendiği görülmüş, bu durum CPE'nin silan vulkanizasyonuna katılma eğiliminin CR'ye kıyasla daha zayıf olmasına bağlanmıştır. Bununla birlikte, CPE içeren hamurlarda yaşlanma sırasında ısı etkisiyle oluşan serbest Cl radikalleri üzerinden ortamdaki fazla silan ile gerçekleşen ilave çaprazbağ (post-cure) prosesi ile uygun çaprazbağ düzeylerine ulaşılabilmiştir. Bu sayede, CR/CPE harmanlarında da kabul edilebilir mekanik ve ısıl özellikler yakalanabilmiştir.

CPE ilavesi ile iki farklı kauçuk matrisi oluştuğundan, artan CPE oranlarında polimer-dolgu/katkı etkileşiminin, silan tipinden bağımsız olmak üzere zayıfladığı dinamik testler aracılığı ile gösterilmiştir. Morfolojik analiz ile de benzer sonuçlar elde edilmiş, ilave olarak amino silan varlığında elde edilen yüksek çapraz bağlanma düzeyinin CR ve CPE matrislerinin uyumluluğunu geliştirdiği de görülmüştür. FTIR ve XPS yöntemleri ile gerçekleştirilen yapısal analizlerin sonucunda CR ve CPE için amino ve epoksi silanlar varlığında vulkanizasyon reaksiyonuna ait mekanizmalar önerilmiştir. Nemlendirme öncesi, nemlendirme sonrası ve vulkanizasyon sonrası belirlenen kimyasal türler değerlendirildiğinde, silan vulkanizasyonunun üç basamakta gerçekleştiği düşünülmektedir. Çapraz bağlanma reaksiyonlarının, amino silan varlığında güçlü Cl-NH_2 etkileşimleri üzerinden, epoksi silan varlığında ise halka açılması reaksiyonu üzerinden gerçekleştiği görülmüştür.

Tek bir CR/CPE oranı için silan miktarının etkisi incelenmiş, tüm özellikler birlikte değerlendirilerek her iki silan tipi için de 3 phr kullanımın en uygun sonuçları verdiği sonucuna varılmıştır.

Tez konusu çerçevesinde yapılabilecek çalışmalar arasında, CR/CPE matrisi ile hazırlanan kauçuk hamurlarının iyi mekanik özellikler elde edilebilirken ısıl dayanım ve kalıcı deformasyon düzeylerinin de iyileştirilebilmesi için epoksi silan ile çapraz bağlanma veriminin geliştirilmesi öncelikli olarak önerilmektedir. Bununla birlikte, vulkanizasyonun düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin arzu edildiği kablo ve hortum hamurları için, daha yüksek işlenebilirliğin sağlanabileceği yüksek CPE oranlarında çalışabilmek üzere farklı reaktif gruplara sahip silanla ve farklı reaktif çapraz bağlama ajanlarının değerlendirilmesi de önerilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Ciesielski A., *An Introduction to Rubber Technology*, Rapra Technology Ltd, UK, 1999.

[2] Vahapoğlu V., Kauçuk Türü Malzemeler II. Sentetik Kauçuk, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2006, **9**(1), 44–55.

[3] Zhang Z. X., Li Y. N., Chen Q., Lu B., Xin Z., Kim J. K., Thermal, Morphological, and Physicomechanical Properties of (Chlorinated Polyethylene Rubber)/(Chloroprene Rubber) Blends, *J. Vinyl Addit. Technol*., 2015, **21**, 18–23.

[4] Phewthongin N., Saeoui P., Sirisinha C., A Study of Rheological Properties in Sulfur-Vulcanized CPE/NR Blends, *Polym. Test*., 2005, **24**, 227–33.

[5] Coran A.Y., Vulcanization, Editors: Mark J. E, Erman B, Eirich F.R., *The Science and Technology of Rubber*, 3rd ed., Elsevier, USA, 321-364, 2005.

[6] Karaağaç B., Peroksit Vulkanizasyonu, *Kauçuk Derneği*, 78–86, 2013.

[7] Maddox A., Singh M.,, Zazyczny J., Matisons J., Silane Coupling Agents, *Gelest*, https://www.gelest.com/wp-content/uploads/Silane_Coupling_Agents.pdf (Ziyaret tarihi: 9 Aralık 2018).

[8] Jiao C., Wang Z., Gui Z., Hu Y., Silane Grafting and Crosslinking of Ethylene-Octene Copolymer, *Eur. Polym. J*., 2005, **41**, 1204–1211.

[9] Xie Y., Hill C. A. S., Xiao Z., Militz H., Mai C.,. Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/Polymer Composites: A Review, *Compos Part A: Appl. Sci. Manuf*., 2010, **41**, 806–819.

[10] Sirisinha K., Meksawat D., Comparison in Processability and Mechanical and Thermal Properties of Ethylene-Octene Copolymer Crosslinked by Different Techniques, *J. Appl. Polym. Sci*., 2004, **93**, 1179–1185.

[11] Sirisinha K., Kawko K., Properties and Characterization of Filled Poly(Propylene) Composites Crosslinked through Siloxane Linkage, *Macromol. Mate.r Eng*., 2005, **290**, 128–135.

[12] Bottazzo J., Rubber Compounds for Industrial Applications, Università Degli Studi di Padova Niversità Degli Studi di Padova, 2012.

[13] Rodgers B., Waddell W., The Science of Rubber Compounding, Editors: Mark J. E, Erman B, Eirich F.R., *The Science and Technology of Rubber*, 3rd ed., Elsevier, USA, 417-471, 2005.

[14] Dick J.S., General Test Methods, Editors: Dick J. S., *Basic Rubber Testing Selecting Methods a Rubber Test Program*, 1st ed., ASTM International, USA, 17-57, 2003.

[15] Musch R., Magg H., Polychloroprene Rubber, Editors: Klingender R. C., *Handbook of Specialty Elastomers*, 1st ed., CRC Press, USA, 2-36, 2008.

[16] Marossy K., Bárczy P., Improvement of the Properties of Polyethylene with Chlorinated Polyethylene (CPE), *Polym. & Polym. Compos*., 2003, **11**, 115–122.

[17] Sirisinha C., Saeoui P., Pattanawanidchai S., Rheological Properties, Oil, and Thermal Resistance in Sulfur-Cured CPE/NR Blends, *J. Appl. Polym. Sci*., 2004, **93**, 1129–1135.

[18] Chandrasekaran V. C., *Essential Rubber Formulary*, 1st ed., William Andrew, New York, 2007.

[19] Wang M. J., Morris M., Advances in Fillers for the Rubber Industry, Editors: White J., De S., Naskar K., *Rubber Technologist's Handbook*, 1st ed., Smithers Rapra, UK, 189-214, 2009.

[20] Conzatti L., Costa G., Falqui L., Turturro A., Microscopic Imaging of Rubber Compounds. Editors: White J., De S., Naskar K., *Rubber Technologist's Handbook*, 1st ed., Smithers Rapra, UK, 1–28, 2009.

[21] Öncel Ş., Karaağaç B., Kauçuk Esaslı Malzemelerde Yaşlanma-Alternatif/Doğal Antioksidanlar, *Kauçuk Derneği*, 50-52, 2016.

[22] Datta R., Ingham A., Rubber Additives-Compounding Ingredients, Editors: White J., De S., *Rubber Technologist's Handbook*, 1st ed., Rapra Technology, UK, 189-214, 2001.

[23] Ignatz-Hoover F., To B. H., Vulcanization, Editors: Rodgers B., *Rubber Compounding-Chemisty and Application*, 2nd ed., CRC Press, USA, 461-523, 2016.

[24] Kruželák J., Sýkora R., Hudec I., Vulcanization of Rubber Compounds with Peroxide Curing Systems, *Rubber Chem. Technol*., 2017, **90**, 60–88.

[25] Sirisinha K., Chimdist S., Comparison of Techniques for Determining Crosslinking in Silane-Water Crosslinked Materials, *Polym. Test*., 2006, **25**, 518–26.

[26] Silicone S. E., Silane Coupling Agenst, *Shin-Etsu Silicone*, https://www.shinetsusilicone-global.com/.../SilaneCouplingAgent_e.pdf, (Ziyaret tarihi: 15 Nisan 2019).

[27] Wang Z., Hu Y., Gui Z., Zong R., Halogen-Free Flame Retardation and Silane Crosslinking of Polyethylenes, *Polym. Test*., 2003, **22**, 533–538.

[28] Palmlöf M., Hjertberg T., Catalysis of the Crosslinking Reactions of Ethylene Vinyl Silane Copolymers Using Carboxylic Acids and DBTDL, *J. Appl. Polym. Sci*., 1998, **72**, 521–528.

[29] Groover M., Rubber-Processing Technology, Editors: McDonald M., MArchione R., Melhorn A., *Fundementals of Modern Manufacturing-Material, Processes, and Systems*, 4th ed., John Wiley&Sons, USA, 315–324, 2010.

[30] Stuart B.H., *Polymer Analysis*, John Wiley&Sons, Guildford, 2003.

[31] Gmbh W., MonTech RPA 2000 https://www.rubber-testing.com/wp-content/uploads/EN_MonTech-Moving-Die-Rheometer_low.pdf (Ziyaret tarihi: 7 Ekim 2019).

[32] Lee S., Pawlowski H., Coran A.Y., Method for Estimating the Chemical Crosslink Densities of Cured Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber, *Rubber Chem Technol*., 1994, **67**, 854–864.

[33] Nielsen L. E., Landel R. F., *Mechanical Poperties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, NewYork, 1994.

[34] Brown R., *Test on Unvulcanized Rubbers*, Springer, USA, 2006.

[35] Groenewoud W., Thermogravimetric Analysis, Editors: Groenewoud W., *Characterization of Polymer by Thermal Analysis*, 1st ed., Elsevier, Netherlands, 61-72, 2001.

[36] Vennemann N., Characterization of Thermoplastic Elastomers by Means of Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements, Editors: El-Sonbati A.Z., *Thermoplastic Elastomers*, InTech, Crotia, 347–371, 2012.

[37] Chatterjee T., Vennemann N., Naskar K., Temperature Scanning Stress Relaxation Measurements: A Unique Perspective for Evaluation of the Thermomechanical Behavior of Shape Memory Polymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci*., 2018, **135**, 1–11.

[38] Azar F. A. N., Sen M., Effects of Accelerator Type on Stress Relaxation Behavior and Network Structure of Aged Natural Rubber/Chloroprene Rubber Vulcanizates, *J. Elastomers Plast*., 2017, **49**, 381–396.

[39] Stuart B. H., *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley&Sons, Guildford, 2003.

[40] Kapgate B. P., Das C., Das A., Basu D., Wiessner S., Reuter U., Reinforced Chloroprene Rubber by in Situ Generated Silica Particles: Evidence of Bound Rubber on the Silica Surface, *J. Appl. Polym. Sci*., 2016, **133**, 1–10.

[41] Smith B. C., Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy, CRC Press, USA, 2011.

[42] Martnez L., Romn E., Nevshup R., X-Ray Photoelectron Spectroscopy for

Characterization of Engineered Elastomer Surfaces, Editors: Farrukh M. A., *Advanced Aspects of Spectroscopy*, 1st ed., InTech, Spain, 165–194, 2012.

[43] Ohkubo Y., Shibahara M., Ishihara K., Nagatani A., Honda K., Endo K., Effect of Rubber Compounding Agent on Adhesion Strength between Rubber and Heat-Assisted Plasma-Treated Polytetrafluoroethylene (PTFE), *J. Adhes*., 2019, **95**, 242–57.

[44] Dementjev A. P., De-Graaf A., Van de Sanden M. C. M., Maslakov K. I., Naumkin A. V., Serov A. A., X-Ray Photoelectron Spectroscopy Reference Data for Identification of the C3N4 Phase in Carbon-Nitrogen Films, *Diam. Relat. Mater*., 2000, **9**, 1904–1907.

[45] Shircliff R. A., Stradins P., Moutinho H., Fennell J., Ghirardi M. L., Cowley S. W., Angle-Resolved XPS Analysis and Characterization of Monolayer and Multilayer Silane Films for DNA Coupling to Silica, *Langmuir*, 2013, **29**, 4057–4067.

[46] Reimer W., *Scanning Electron Microscopy-Physics of Image Formation and Microanalysis*, Springer, NewYork, 1998.

[47] Nelson P. A., Kutty S. K. N., Effect of Silane Coupling Agent on Cure Characteristics and Mechanical Properties of Chloroprene Rubber/Reclaimed Rubber Blend, *Polym.-Plast. Technol. Eng*., 2004, **43**, 1141–1156.

[48] Das A., Naskar N., Basu D. K., Thiophosphoryl Disulfides as Crosslinking Agents for Chloroprene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci*., 2004, **91**, 1913–1919.

[49] Siriwong C., Sae-Oui P., Sirisinha C., Comparison of Coupling Effectiveness among Amino-, Chloro-, and Mercapto Silanes in Chloroprene Rubber, *Polym. Test*., 2014, **38**, 64–72.

[50] Mathialagan M., Ismail H., Optimization and Effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane Content on the Properties of Bentonite-Filled Ethylene Propylene Diene Monomer Composites, *Polym. Compos*., 2012, **33**, 1993–2000.

[51] Ismail H., Hamid Z. A. A., Effect of Silane Coupling Agent on the Curing, Tensile, Thermal, and Swelling Properties of Ethylene-Propylene-Diene Monomer Rubber (EPDM)/Mica Composites, *J. Vinyl Addit. Technol*., 2014, **20**, 116–121.

[52] Shanmugharaj A. M., Hun-Ryu S., Influence of Aminosilane-Functionalized Carbon Nanotubes on the Rheometric, Mechanical, Electrical and Thermal Degradation Properties of Epoxidized Natural Rubber Nanocomposites, *Polym. Int*., 2013, **62**, 1433–1441.

[53] Nakaramontri Y., Nakason C., Kummerlöwe C., Vennemann N., Effects of In-Situ Functionalization of Carbon Nanotubes With Bis(Triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide (TESPT) and 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) on Properties of Epoxidized Natural Rubber–Carbon Nanotube Composites,

Polym. Eng. Sci., 2015, **55**, 2500–2510.

[54] Nakaramontri Y., Kummerlöwe C., Vennemann N., Wisunthorn S., Pichaiyut S., Nakason C., Effect of Bis(Triethoxysilylpropyl) Tetrasulfide (TESPT) on Properties of Carbon Nanotubes and Conductive Carbon Black Hybrid Filler Filled Natural Rubber Nanocomposites, *Express Polym. Lett*., 2018, **12**, 867–884.

[55] Zhan X., Cai X., Zhang J., A Novel Crosslinking Agent of Polymethyl(Ketoxime)Siloxane for Room Temperature Vulcanized Silicone Rubbers: Synthesis, Properties and Thermal Stability, *R. Soc. Chem*., 2018, **8**, 12517–12525.

[56] Sekiguchi I., Sunazuka H., Kobayashi H., Sekiguchi Y., Silane-Crosslinkable Halogenated Polymer Composition and Process of Crosslinking the Same, 1988, U. S. Patent No. 4,758,624, U. S. Patent and Trademark Office.

[57] Aoyama T., Abe T., Watanabe K., Ashihara S., Ishikawa D., Yasuda S., Crosslinked Rubber, Rubber-Sheathed Cable Using Same, and Crosslinked Rubber Producing Method, 2013, U.S. Patent No. 2013/0209803 A1, U. S. Patent and Trademark Office.

[58] Uzan G., Uyanık N., Karaağaç B., Itaconic Acid Modified Halloysite/Carbon Black Dual Filler System in Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites, *Elastom. Und Kunststoffe-Elastomers Plast*., 2016, **69**, 38–44.

[59] Morshedian J., Hoseinpour P. M., Polyethylene Cross-Linking by Two-Step Silane Method: A Review, *Iran. Polym. J*., 2009, **18**, 103–128.

[60] Şaşmaz S., Karaağaç B., Uyanık N., Utilization of Chrome-Tanned Leather Wastes in Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber Blends, *J. Mater. Cycles Waste Manag*., 2019, **21**, 166–175.

[61] Clément F., Bokobza L., Monnerie L., Investigation of the Payne Effect and Its Temperature Dependence on Silica-Filled Polydimethylsiloxane Networks. Part I: Experimental Results, *Rubber Chem. Technol*., 2005, **78**, 211–231.

[62] Wang J., Hamed G.R., Umetsu K., Roland C.M., The Payne Effect in Double Network Elastomers, *Rubber Chem. Technol*., 2005, **78**, 76–83.

[63] Jurkowska B., Jurkowski B., On the Correlation between Characteristics of Topological and Molecular Structures and Mechanical Properties of NR/Chlorinated Polyethylene Rubbers, *J. Appl. Polym. Sci*., 2003, **90**, 2583–2591.

[64] Ahmed K., Eco-Thermoplastic Elastomer Blends Developed by Compatibilizing Chlorinated Polyethylene into Industrial-Waste-Filled Polypropylene/Acrylonitrile Butadiene Rubber System, *Arab. J. Sci. Eng*., 2015, **40**, 2929–2936.

[65] Karaağaç B., Bayram A.T., Konyalı H., Evaluating Ethylene Propylene Diene Rubber for Dynamic Applications Instead of Natural, *Eskişehir Tech. Univ. J. Sci. Technol. Appl. Sci. Eng*., 2019, **20**, 121–132.

[66] Karaağaç B., Use of Ground Pistachio Shell as Alternative Filler in Natural Rubber/Styrene–Butadiene Rubber-Based Rubber Compounds, *Polym. Compos*., 2014, **35**, 245–252.

[67] Öncel Ş., Kurtoğlu B., Karaağaç B., An Alternative Antioxidant for Sulfur-Vulcanized Natural Rubber: Henna, *J. Elastomers Plast*., 2019, **51**, 440–456.

[68] Şen M., Aksüt D., Karaağaç B., The Effect of Ionizing Radiation on the Temperature Scanning Stress Relaxation Properties of Nitrile-Butadiene Rubber Elastomers Reinforced by Lignin, *Radiat. Phys. Chem*., 2020, **168**.

[69] Tian R., Seitz O., Li M., Hu W., Chabal Y.J., Gao J., Infrared Characterization of Interfacial Si-O Bond Formation on Silanized Flat SiO_2/Si Surfaces, *Langmuir*, 2010, **26**, 4563–4566.

[70] Zheng S., Li J., Inorganic-Organic Sol Gel Hybrid Coatings for Corrosion Protection of Metals, *J. Sol-Gel Sci. Technol*., 2010, **54**, 174–187.

[71] Razmirad M. R., Moradi A., Characterization and Structural Study of Chlorinated Polyethylene Production in Suspension Phase, *Chem. Technol. an Indian J*., 2012, **7**, 1–8.

[72] Zhang Z. X., Chen C. H., Gao X. W., Kim J. K., Xin Z. X., A Study on the Compatibility and Physical Properties of Chlorinated Polyethylene Rubber/Nitrile Rubber Blends, *J. Appl. Polym. Sci*., 2011, **120**, 1180–1185.

[73] Groza A., Surmeian A., Ganciu M., Popescu I.I., Infrared Spectral Investigation of Organosilicon Compounds under Corona Charge Injection in Air at Atmospheric Pressure, *J. Optoelectron Adv. Mater*., 2005, **7**, 2545–2548.

[74] Wang Z., Cui Y. T., Xu Z. B., Qu J., Hot Water-Promoted Ring-Opening of Epoxides and Aziridines by Water and Other Nucleopliles, *J. Org. Chem*., 2008, **73**, 2270–2274.

[75] Moini N., Kabiri K., Zohuriaan-Mehr M. J., Omidian H., Esmaeili N., Fine Tuning of SAP Properties via Epoxy-Silane Surface Modification, *Polym. Adv. Technol*., 2017, **28**, 1132–1147.

[76] Mostofi-Sarkari N., Darvish F., Mohseni M., Ebrahimi M., Khani M., Eslami E., Surface Characterization of an Organosilane-Grafted Moisture-Crosslinked Polyethylene Compound Treated by Air Atmospheric Pressure Non-Equilibrium Gliding Arc Plasma, *Appl. Surf. Sci*., 2019, **490**, 436–450.

[77] Lyu J., Xu K., Zhang N., Lu C., Zhang Q., Yu L., In Situ Incorporation of Diamino Silane Group into Waterborne Polyurethane for Enhancing Surface Hydrophobicity of Coating, *Molecules*, 2019, **24**, 1667–1680.

[78] Lee M., Kim Y., Ryu H., Baeck S. H., Shim S. E., Effects of Silane Coupling Agent on the Mechanical and Thermal Properties of Silica/Polypropylene Composites, *Polym.*, 2017, **41**, 599–609.

[79] Post P., Wurlitzer L., Maus-Friedrichs W., Weber A.P., Characterization and Applications of Nanoparticles Modified In-Flight with Silica or Silica-Organic Coatings, *Nanomaterials*, 2018, **8**, 1–19.

[80] Zhao H., Huang D., Hao T. H., Hu G. H., Ye G. B., Jiang T., Synthesis and Investigation of Well-Defined Silane Terminated and Segmented Waterborne Hybrid Polyurethanes, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 9268–9275.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Unugul T., Kutluk T., Kutluk B. G., Kapucu N., Environmentally friendly processes from coffee wastes to trimethylolpropane esters to be considered biolubricants, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2020, http://doi:10.1080/10962247.2020.1788664

Unugul T., Nigiz F. U., Synthesis of acid treated carbonized mandarin peel for purification of copper, *Water Practice and Technology*, 2020, **15**(2), 470-471.

Unugul T., Nigiz F. U., Preparation and characterization an active carbon adsorbent from waste mandarin peel and adsorption of synthetic dyes, *Water, Air, & Soil Pollution*, (Under Review).

Unugul T., Karaagaç B., Investigating low temperature silane vulcanization of chlorinated polyethylene (CPE)/chloroprene rubber (CR) compounds in the presence of reactive silanes, (Submitted)

Unugul T., Erenkaya M., Karaağaç B., Use of Liquidambar orientalis Mills as natural resin in natural rubber compounds alternative to synthetic resins, (Submitted)

Unugul T., Yucak A. İ., Nigiz F. U., Solvent-free production of blend ENR/NBR membranes and investigation the separation characteristic for aromatic hydrocarbons from water, 6th MEMTEK International Symposium on Membrane Technologies and Applications, Istanbul, 18-20 November, 2019.**Unugul T.**, Nigiz F. U., Water purification using carbonized mandarin peel for the removal of copper metal, 11th Eastern European IWA YWP, Praque, 1-5 October, 2019.

Alp N., Urhan Ş., Akyıldız T., **Ünügül T.**, Karaağaç B., Arpacı E., Çakıcıoğlu B., Düşük sıcaklıkta vulkanize olabilen kloropren kauçuk hamurlarının geliştirilmesi, 31. Ulusal Kimya Kongresi, İstanbul, 10-13 Eylül, 2019.

Ünügül T., Karaağaç B., Arpacı E., Çakıcıoğlu B., Low temperature silane vulcanization of chloroprene rubber (CR)/chlorinated polyethylene (CPE) compounds, International Rubber Conference Organisation (IRC 2019), London, 3-5 September, 2019.

Ünügül T., Kutluk T., Kapucu N., Atık kahve yağlarının değerlendirilmesinde çevre dostu proses: Biyoyağlayıcı, Uluslararası Fen ve Sosyal Bilimler Kongresi, Kocaeli, 2018.

Ünügül T., Kutluk T., Kapucu N., Espresso kahve atıklarının enzimatik biyoyağlayıcı üretiminde değerlendirilmesi, 3. Uluslararası Mühendislik Mimarlık ve Tasarım Kongresi (MMT), Özet Kitabı, 378, 2018.

Ünügül T., Kutluk T., Kapucu N., Enzymatic hydrolysis of waste filter coffee ground oils, 7th International Molecular Biology and Biotechnology Congress, Poster Abstract Book, 298, 2018.

ÖZGEÇMİŞ

1995 yılında İstanbul'un Kadıköy ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2013 yılında İstanbul'da Kandilli Kız Anadolu Lisesi'nden mezun olduktan sonra Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başlamıştır. Lisans eğitimini 2018 yılında bölüm ikincisi olarak tamamladı. 2018 yılında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine halen devam etmektedir. 2019 yılı Ocak ayından itibaren ASELSAN ortaklığında yürütülen çalışmada proje mühendisi olarak görev almaktadır.