



**T.C.
YALOVA ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI DOLGULARIN VE DOLGU YÜZEY MODİFİKASYONLARININ
LASTİK KOMPAUND MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ
Neşe KAYNAK
135301002**

Polimer Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Polimer Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan ŞEN

AĞUSTOS 2021

ÖNSÖZ

Doktora eğitimim süresince bilgi, deneyim, ilgi ve sabrını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Sinan ŞEN'e teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu tezin gerçekleştirilmesi için sağladığı kaynaklardan dolayı Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi ve Ticaret A.Ş.'ne,

Tez izleme komitemde yer alarak çalışmalarımda yapıcı eleştirileriyle beni yönlendiren ve değerlendiren sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa ÖKSÜZ ve Doç.Dr. Nevin Gamze KARSLI YILMAZ'a,

Attığım her adımda beni destekleyen AİLEM'e teşekkür ederim.

Ağustos 2021

Neşe Kaynak
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xix
ÖZET.....	xxxi
ABSTRACT.....	xxxiii
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı.....	2
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Elastomer ve Kauçuk	3
2.2 Stiren Bütadien Kauçuk	6
2.3 Vulkanizasyon.....	8
2.4 Kauçuk Reçete İçerikleri.....	9
2.5 Dolgu Malzemeleri.....	12
2.5.1 Karbon siyahı	14
2.5.2 Feldspat	16
2.5.3 Perlit	18
2.5.4 Halosit	20
2.6 Kauçuk Hamuru Hazırlama.....	22
2.7 Kauçuk Kompozitlerin Lastikte Kullanımı ve Özellikleri	25
2.8 Dolgu-Elastomer Etkileşimleri	26
2.9 Kauçuk ve İnorganik Dolgu Malzemesi Uyumlaştırma.....	27
2.10 Kauçuk Kompoundlarının Analizi	29
2.10.1 Vulkanize olmamış (yarı mamül) kauçuk testleri	29
2.10.1.1 Viskozite	29



2.10.1.2 Reolejik karakterizasyon	30
2.10.2 Vulkanize edilmiş kauçuk kompozitlerin testleri.....	32
2.10.2.1 Sertlik testi	32
2.10.2.2 Spektrometre testleri (rheograph-solid)	33
2.10.2.3 Tensil testi	34
2.10.2.4 Aşınma testi.....	36
2.11 Literatür Araştırması	36
2.11.1 Stiren bütadien kauçuk içeren kompozit çalışmaları	37
2.11.2 Dolgu yüzey modifikasyonu içeren kompozit çalışmaları.....	38
2.11.3 Feldspat içeren kompozit çalışmaları.....	39
2.11.4 Perlit içeren kompozit çalışmaları.....	40
2.11.5 Halosit (HNT) içeren kompozit çalışmaları.....	41
3. MATERYAL ve METOD	43
3.1 Materyal	43
3.2 Dolgu Maddelerinin Yüzey Modifikasyonu	45
3.3 Silan ile Modifiye Edilmiş Dolguların Karakterizasyonu.....	47
3.4 SBR Kauçuk Kompozitlerin Hazırlanması	47
3.5 Kauçuk Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	55
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	57
4.1 Bölüm 1: Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	57
4.1.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitler için yarı mamül aşamasında yapılan testler.....	57
4.1.1.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin viskozite ölçümleri .	57
4.1.1.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin reolejik karakterizasyonu	58
4.1.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli vulkanize edilmiş SBR elastomer kompozitlerin test sonuçları	64
4.1.2.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin sertlik testi	64



4.1.2.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları	65
4.1.2.3 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin tensil test sonuçları .	70
4.1.2.4 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin aşınma testi sonuçları	73
4.2 Bölüm 2: CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Karakterizasyonu.....	75
4.2.1 Saf FLD ve F-FLD dolgu karakterizasyonu (SEM, FTIR, TGA).....	75
4.2.2 CB/FLD içerikli kompozitler için yarı mamül aşamasında yapılan testler.....	78
4.2.2.1 CB/FLD içerikli kompozitlerin viskozite ölçümleri	78
4.2.2.2 CB/FLD içerikli kompozitlerin reolojik karakterizasyonu	80
4.2.3 Vulkanize CB/FLD içerikli kompozitlerin performans özellikleri	84
4.2.3.1 CB/FLD içerikli kompozitlerin sertlik testi	84
4.2.3.2 CB/FLD içerikli kompozitlerin SEM analizleri	85
4.2.3.3 CB/FLD içerikli kompozitlerin tensil test sonuçları	89
4.2.3.4 CB/FLD içerikli kompozitlerin aşınma testi sonuçları	93
4.2.3.5 CB/FLD içerikli kompozitlerin dinamik-viskoelastik özellikleri	94
4.3 Bölüm 3: CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Karakterizasyonu	103
4.3.1 Saf PRL ve F-PRL dolgu karakterizasyonu (SEM, FTIR, TGA)	103
4.3.2 CB/PRL içerikli kompozitler için yarı mamül aşamasında yapılan testler	105
4.3.2.1 CB/PRL içerikli kompozitlerin viskozite ölçümleri	105
4.3.2.2 CB/PRL içerikli kompozitlerin reolojik karakterizasyonu	106
4.3.3 Vulkanize CB/PRL kauçuk kompozitlerin performans özellikleri	109
4.3.3.1 CB/PRL içerikli kompozitlerin sertlik testi	109
4.3.3.2 CB/PRL içerikli kompozitlerin SEM analizleri	110
4.3.3.3 CB/PRL içerikli kompozitlerin tensil test sonuçları	112
4.3.3.4 CB/PRL içerikli kompozitlerin aşınma testi sonuçları.....	116
4.3.3.5 CB/PRL içerikli kompozitlerin dinamik-viskoelastik özellikleri	117
4.3.4 CB/PRL içerikli kompozitlerin genel sonuçları.....	122



4.4 Bölüm 4: CB/HNT içerikli kompozitlerin karakterizasyonu	123
4.4.1 Saf HNT ve F-HNT dolgu karakterizasyonu (SEM, FTIR, TGA)	123
4.4.2 CB/HNT içerikli kompozitler için yarı mamül aşamasında yapılan testler	126
4.4.2.1 CB/HNT içerikli kompozitlerin viskozite ölçümleri	126
4.4.2.2 CB/HNT içerikli kompozitlerin reolojik karakterizasyonu	127
4.4.3 Vulkanize CB/HNT kauçuk kompozitlerin performans özellikleri	131
4.4.3.1 CB/HNT içerikli kompozitlerin sertlik testi	131
4.4.3.2 CB/HNT içerikli kompozitlerin SEM analizleri	132
4.4.3.3 CB/HNT içerikli kompozitlerin tensil test sonuçları	134
4.4.3.4 CB/HNT içerikli kompozitlerin aşınma testi sonuçları	137
4.4.3.5 CB/HNT içerikli kompozitlerin dinamik-viskoelastik özellikleri	138
4.4.4 CB/HNT içerikli kompozitlerin genel sonuçları	142
KAYNAKLAR	147
EKLER	154
ÖZGEÇMİŞ	161



KISALTMALAR

SBR	: Stiren Bütadien Kauçuk
ASTM	: American Society for Testing and Materials
NR	: Doğal Kauçuk
BR	: Bütil Kauçuk
IR	: İzopren Kauçuğu
IIR	: İzobütilen İzopren Kauçuk
EPDM	: Etilen Propilen Dien Kauçuk
NBR	: Akrilonitril Bütadien Kauçuk
EVA	: Etilen-Vinil Asetat
ACM	: Poliakrilik Kauçuk
E-SBR	: Emülsiyon Stiren Bütadien Kauçuk
S-SBR	: Çözelti Stiren Bütadien Kauçuk
Phr	: Parts per Hundred of Rubber (Yüz Kısım Kauçuk)
POSS	: Silseskioksan
HNT	: Halosit Nanotüp
EHL	: Elastohidrodinamik Yağlama
BL	: Sınır Yağlama
ABS	: Kilitlenmeyi Önleyici Fren Sistemi
MEHL	: Mikro-elastik Hidrodinamik Yağlama
TESPT	: Trietoksisililpropiltetrasülfür
MDR	: Moving Die Reometer
ML	: Minimum Tork
ts2	: Scorch Süresi
T90	: Optimum Pişme Süresi
MH	: Maksimum Tork
RPA	: Rubber Process Analyzer
IRHD	: Uluslararası Kauçuk Sertlik Dereceleri
MWCNT	: Çok Katmanlı Karbon Nanotüp
CB	: Karbon Siyahı
MPS	: γ -metakriloksipropil trimetoksisilan
MMT	: Montmorilonit
PEAA	: Polietilen Ko-akrilik Asit
PP-g-MAH	: Graft Maleik Anhidrit Polipropilen
HDPE	: Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PCL	: Poli(e-kaprolaktam)
TBBS	: N-tersiyerbütil-2-benzotiyazol sülfonamid
TESPD	: Bis(trietoksisililpropil) Disülfid
PRL	: Perlit
FLD	: Feldspat
HNT	: Halosit
AK	: Ana Karışım
SK	: Son Karışım
RRC	: Yuvarlanma Direnci



FTIR : Fourier Transform Infrared Spektrofotometre
TGA : Termogravimetrik Analiz
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu





ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1: E-SBR ve S-SBR genel özellikleri	7
Çizelge 2.2: Genel elastomer compound	10
Çizelge 2.3: Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama phr bilgileri	11
Çizelge 2.4: Kauçuklarda kullanılan bazı dolgular ve genel fiziksel özellikleri.....	13
Çizelge 2.5: Lastik sanayinde en çok kullanılan karbon siyahları.	15
Çizelge 2.6: Feldspat içeriği.....	17
Çizelge 2.7: Feldspat genel özellikleri	17
Çizelge 2.8: Perlit içeriği.....	18
Çizelge 2.9: Genleşmiş perlitin fiziksel özellikleri	19
Çizelge 2.10: HNT dolgusunun fiziksel özellikleri	20
Çizelge 3.1: Kullanılan malzemeler ve özellikleri	44
Çizelge 3.2: Pişirme ajanlarını (ZnO, TBBS, Sülfür) içermeyen kauçuk formülasyonlarındaki dolguların phr değerleri	48
Çizelge 3.3 : 50CB içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi	49
Çizelge 4.1: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları.....	58
Çizelge 4.2: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin reometre test sonuçları	61
Çizelge 4.3: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin sertlik test sonuçları	65
Çizelge 4.4: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin aşınma test sonuçları	73
Çizelge 4.5: CB/FLD içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları.....	78
Çizelge 4.6: CB/FLD içerikli kompozitlerde aşınma testi sonucu ağırlık kayıpları ..	94
Çizelge 4.7: CB/FLD içerikli kompozitlerin pişmiş lastik özellikleri	100
Çizelge 4.8: CB/PRL içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları.....	105
Çizelge 4.9: CB/PRL içerikli kompozitlerde aşınma testi sonucu ağırlık kayıpları	116
Çizelge 4.10: CB/PRL içerikli kompozitlerin pişmiş lastik özellikleri	122
Çizelge 4.11: HNT dolgusuna ait FTIR pik pozisyon ve açıklamaları	124



Çizelge 4.12: CB/HNT içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları	126
Çizelge 4.13: CB/HNT içerikli kompozitlerin aşınma testi sonucu ağırlık kayıpları	137
Çizelge 4.14: CB/HNT içerikli kompozitlerin pişmiş lastik özellikleri.....	142





ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Kauçukların genel üretim sistemi [6].....	4
Şekil 2.2 SBR kauçuğun tekrarlayan birimi [15]	6
Şekil 2.3 Vulkanizasyon öncesi (A) ve sonrası (B) kauçuk yapısı [18].....	8
Şekil 2.4 Karbon siyahının yapısı [2].....	14
Şekil 2.5 (A) halosit nanotüplerin (HNT) kristal yapısını ve (B) taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünü göstermektedir [34]	21
Şekil 2.6 Kauçuk ürün üretiminde malzeme ve adımların sırası	23
Şekil 2.7 (A) İki silindirli (açık) karıştırıcı, (B) Banbury (kapalı) karıştırıcı [38].....	24
Şekil 2.8 TESPT ile silika yüzey modifikasyon reaksiyonu	28
Şekil 2.9 Vulkanizasyon eğrisi.....	32
Şekil 2.10 1-10 Hz arasında, $\tan\delta$ değeri ve sıcaklığın lastik performansındaki farklı dinamik özellikler ile ilişkisi	33
Şekil 2.11 Kauçuk gerilim-gerinim eğrisi.....	35
Şekil 3.1 TESPD (bis(trietoksisililpropil) disülfid)	45
Şekil 3.2 Silan kaplama ajanı ile dolgu yüzey modifikasyonu	47
Şekil 3.3 Tensometre numune örneği	56
Şekil 4.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin Mooney viskozitesi	58
Şekil 4.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin reometre eğrileri ..	59
Şekil 4.3 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde minumum tork (ML) değeri	62
Şekil 4.4 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde scorch süresi (Ts2)	63
Şekil 4.5 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde optimum pişme süresi (t90).....	63
Şekil 4.6 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde maksimum tork (MH) değeri.....	64
Şekil 4.7 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) ve sertlik değeri.....	65
Şekil 4.8 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin ısı taraması, Spektrometre Sonuçları, @52Hz	66



Şekil 4.9 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin spektrometre Sonuçları, $\tan\delta@52\text{Hz} - 60^\circ\text{C}$	67
Şekil 4.10 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin spektrometre Sonuçları, $@52\text{Hz} - 0^\circ\text{C}$	68
Şekil 4.11 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin depolama modülü (Storage Modulus) E' Sonuçları, $@52\text{Hz}$	69
Şekil 4.12 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin kayıp modülü (Loss Modulus) E'' Sonuçları, $@52\text{Hz}$	70
Şekil 4.13 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin gerilim - gerinim eğrisi	70
Şekil 4.14 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin tensometredeki kopma dayanımı değerleri	71
Şekil 4.15 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin tensometredeki çekme modülü değerleri	72
Şekil 4.16 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin tensometredeki kopmada uzama % değerleri	72
Şekil 4.17 CB dolgusunun düşük (100000 x) ve yüksek (200000 x) magnifikasyonlardaki SEM görüntüleri	75
Şekil 4.18 2.4 Saf FLD ve F-FLD dolgularının farklı magnifikasyonlardaki (10000 x ve 20000 x) SEM görüntüleri	76
Şekil 4.19 FLD dolgu agregatlarının olası silan köprüleme ile aglomer forma (dolgu ağ yapısı) veya daha büyük agregatlara dönüşmesi	76
Şekil 4.20 Silan kaplama ajanı ile FLD ve F-FLD dolgularının FTIR spektrumları .	77
Şekil 4.21 FLD ve F-FLD dolguları ile silan kaplama ajanının TGA termogramları	78
Şekil 4.22 CB/FLD içerikli kompozitlerin Mooney viskozite değerleri	79
Şekil 4.23 CB/FLD içerikli kompozitlerin reometre eğrileri	80
Şekil 4.24 CB/FLD içerikli kompozitlerin vulkanizasyon öncesi Minimum tork (ML) değerleri	81
Şekil 4.25 CB/FLD içerikli kompozitlerin Scorch süresi (ts_2) değerleri	82
Şekil 4.26 CB/FLD içerikli kompozitlerin optimum pişme süresi (t_{90}) değerleri	83
Şekil 4.27 CB/FLD içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) değerleri	84
Şekil 4.28 CB/FLD içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) ve Shore A Sertlik değerleri	84



Şekil 4.29 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütme (Mag: X1000) SEM görüntüleri 50CB (a), 40CB-10FLD (b), 40CB-10F-FLD (c)	86
Şekil 4.30 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X10000) SEM görüntüleri 50CB (a), 40CB-10FLD (b), 40CB-10F-FLD (c)	87
Şekil 4.31 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X50000) SEM görüntüleri 50CB (a), 40CB-10FLD (b), 40CB-10F-FLD (c)	88
Şekil 4.32 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük (Mag: X5000) ve yüksek büyütme (Mag: X50000) SEM görüntüleri; 10FLD (a, b) ve 10F-FLD (c, d)	89
Şekil 4.33 CB/FLD içerikli kompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri.....	91
Şekil 4.34 CB/FLD içerikli kompozitlerin kopma dayanımı değerleri.....	92
Şekil 4.35 CB/FLD içerikli kompozitlerin çekme modülü değerleri.....	92
Şekil 4.36 CB/FLD içerikli kompozitlerin kopmada uzama (%) değerleri	93
Şekil 4.37 CB/FLD içerikli kompozitlerin Tan δ -Sıcaklık ilişkisi sonuçları @52Hz	95
Şekil 4.38 CB/FLD içerikli kompozitlerin yüksek gerinim ve 40-60°C sıcaklık @52Hz, Tan δ değerleri	97
Şekil 4.39 CB/FLD içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, 0°C sıcaklık @52Hz, Tan δ değerleri	98
Şekil 4.40 CB/FLD içerikli kompozitlerin Depolama Modülü (Storage Modulus) E' Sonuçları, @52Hz	99
Şekil 4.41 CB/FLD içerikli kompozitlerin depolama (elastik) modülü (G') Sonuçları	101
Şekil 4.42 Saf PRL ve F-PRL dolgularının farklı magnifikasyonlardaki (2000 x ve 10000 x) SEM görüntüleri	103
Şekil 4.43 Silan kaplama ajanı ile PRL ve F-PRL dolgularının FTIR spektrumları	104
Şekil 4.44 PRL ve F-PRL dolguları ile silan kaplama ajanının TGA termogramları	104
Şekil 4.45 CB/PRL içerikli kompozitlerin Mooney viskozite değerleri.....	105
Şekil 4.46 CB/PRL içerikli kompozitlerin reometre eğrileri	106
Şekil 4.47: CB/PRL içerikli kompozitlerin vulkanizasyon öncesi Minimum tork (ML) değerleri.....	107



Şekil 4.48 CB/PRL içerikli kompozitlerin Scorch süresi (ts2) değerleri	108
Şekil 4.49 CB/PRL içerikli kompozitlerin optimum pişme süresi (t90) değerleri...	108
Şekil 4.50 CB/PRL içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) değerleri	109
Şekil 4.51 CB/PRL içerikli kompozitlerin Maksimum tork (MH) ve Shore A Sertlik değerleri.....	110
Şekil 4.52 CB/PRL içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütme (Mag: X1000) SEM görüntüleri 40CB-10PRL (a), 40CB-10F-PRL (b)	111
Şekil 4.53 CB/PRL içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X10000) SEM görüntüleri 40CB-10F-PRL (a, b), 40CB-10PRL (c ,d)	111
Şekil 4.54 B/PRL içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük (Mag: X5000) ve yüksek büyütme (Mag: X50000) SEM görüntüleri; 10PRL (a, b) ve 10F-PRL (c, d)	112
Şekil 4.55 CB/PRL içerikli kompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri	114
Şekil 4.56 CB/PRL içerikli kompozitlerin kopma dayanımı değerleri	115
Şekil 4.57 CB/PRL içerikli kompozitlerin çekme modülü değerleri	115
Şekil 4.58 CB/PRL içerikli kompozitlerin kopmada uzama (%) değerleri.....	116
Şekil 4.59 CB/PRL içerikli kompozitlerde Tan δ -Sıcaklık İlişkisi Sonuçları, @52Hz	117
Şekil 4.60 CB/PRL içerikli kompozitlerin yüksek gerinim ve 40-60°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri	118
Şekil 4.61 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, 0°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri	119
Şekil 4.62 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, - 10°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri	120
Şekil 4.63 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, - 20°C sıcaklıktaki E' değerleri.....	120
Şekil 4.64 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, 30°C sıcaklıktaki E' değerleri.....	121
Şekil 4.65 CB/PRL içerikli kompozitlerin depolama modülü (Storage Modulus) E' Sonuçları, @52Hz	121
Şekil 4.66 CB/PRL içerikli kompozitlerin kayıp modülü (Loss Modulus) E'' Sonuçları, @52Hz	122



Şekil 4.67 Saf HNT ve F-HNT dolgularının farklı magnifikasyonlardaki (50000x ve 100000x) SEM görüntüleri	124
Şekil 4.68 Silan kaplama ajanı ile HNT ve F-HNT dolgularının FTIR spektrumları	125
Şekil 4.69 HNT ve F-HNT dolguları ile silan kaplama ajanının TGA termogramları	126
Şekil 4.70 CB/HNT içerikli kompozitlerin Mooney viskozite değerleri	127
Şekil 4.71 CB/HNT içerikli kompozitlerin reometre eğrileri	128
Şekil 4.72 CB/HNT içerikli kompozitlerin vulkanizasyon öncesi Minumum tork (ML) değerleri.....	129
Şekil 4.73 CB/HNT içerikli kompozitlerin Scorch süresi (ts2) değerleri	129
Şekil 4.74 CB/HNT içerikli kompozitlerin optimum pişme süresi (t90) değerleri..	130
Şekil 4.75 CB/HNT içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) değerleri.....	131
Şekil 4.76 CB/HNT içerikli kompozitlerin Maksimum tork (MH) ve Shore A Sertlik değerleri.....	131
Şekil 4.77 CB/HNT içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütme (Mag: X1000) SEM görüntüleri 40CB-10HNT (a), 40CB-10F-HNT (b, c)....	132
Şekil 4.78 CB/HNT içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X10000) ve (Mag: X50000) SEM görüntüleri 40CB-10HNT (a, b), 40CB-10F-HNT (c, d)	133
Şekil 4.79 CB/HNT içerikli kompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri	135
Şekil 4.80 CB/HNT içerikli kompozitlerin kopma dayanımı değerleri	136
Şekil 4.81 CB/HNT içerikli kompozitlerin çekme modülü değerleri	136
Şekil 4.82 CB/HNT içerikli kompozitlerin kopmada uzama (%) değerleri.....	137
Şekil 4.83 CB/HNT içerikli kompozitlerin Tan δ -Sıcaklık ilişkisi Sonuçları, @52Hz	138
Şekil 4.84 CB/HNT içerikli kompozitlerin yüksek gerinim ve 40-60°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri	139
Şekil 4.85 CB/HNT içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, 0°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri	139
Şekil 4.86 CB/HNT içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, - 10°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri	140
Şekil 4.87 CB/HNT içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, - 20°C sıcaklıktaki E' değerleri	141



Şekil 4.88 CB/HNT içelikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, 30°C sıcaklıktaki
E' değeri..... 142





FARKLI DOLGULARIN VE DOLGU YÜZEY MODİFİKASYONLARININ LASTİK KOMPAUND MALZEMELERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Araç lastik sanayisi için kullanılan SBR, stiren bütadien kauçuk içerikli kompozitlerde, dolgu malzemesi olarak kullanılan karbon siyahının yerine alternatif dolgu arama çalışmaları geçmişten günümüze devam etmektedir. Karbon siyahı yerine silika içerikli alternatif dolguların kullanılması sonucunda son ürün özelliklerinde elde edilen üstün özellikler farklı dolgu maddeleri üzerine yapılan çalışmaları arttırmıştır. Fakat, silika içerikli dolgu malzemeleri kullanılan uygulamalarda zayıf dispersiyon ve adezyon özelliklerinden dolayı, daha iyi dispersiyon gerekliliği nedeniyle dolgu maddelerini kauçuk ile uyumlaştırmak amacıyla silan kaplama ajanı kullanımı ve dolgu yüzey modifikasyonu üzerine çalışmalara yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada, SBR kauçuk matrisli kompozitler içerisinde karbon siyahına alternatif olarak farklı oranlarda silika içerikli feldspat, perlit ve halosit dolgu malzemeleri kullanılmıştır. Dolgu malzemelerinin SBR kauçuk matrisi ile uyumlaştırılması amacıyla silan kaplama ajanı ile dolgu yüzey modifikasyonu yapılmış ve ayrıca dışardan da ilave edilerek kompozitler içerisinde dolgu-kauçuk uyumu, kauçuk karışımını proses sırasındaki akış özellikleri ve son karışımın mekanik özellikleri incelenmiştir. Ayrıca, araç lastik kauçuklarında aranan yuvarlanma direnci, ıslak, kuru tutunma, kış performansı gibi özellikler test edilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

Dört ayrı bölümde yapılan çalışmalarda, kauçuk karışımı içerisinde belirli bir oranda karbon siyahı yerine kullanılabilecek feldspat, perlit ve halosit dolgularının yuvarlanma direnci, ıslak tutunma gibi özellikleri iyileştirdiği; aşınma, yırtılma dayanıklılığı gibi özellikleri kötüleştirdiği, referans olarak seçilen sadece karbon siyahı içerikli kauçuk karışımı ile karşılaştırılarak tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: SBR (Stiren Bütadien Kauçuk), Feldspat, Perlit, Halosit, Kompozit, Yüzey Modifikasyonu



INVESTIGATION OF THE EFFECT OF DIFFERENT FILLERS AND FILLER SURFACE MODIFICATIONS ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF TIRE COMPOUND MATERIALS

ABSTRACT

The search about the usage of alternative fillers instead of carbon black in tire rubber composites which has SBR, styrene butadiene rubber continues from past to present. As a result of the use of alternative fillers containing silica instead of carbon black, the superior properties obtained in the final product properties have increased the studies on different fillers. However, studies have focused on the use of silane coupling agent and filler surface modification in order to improve dispersion of the fillers in rubber matrix due to poor dispersion and adhesion properties of silica contained fillers.

In this study, silica-contained feldspar, perlite and halloysite filler materials were used as an alternative to carbon black in SBR rubber matrix composites. In order to dispersed the filler materials with the SBR rubber matrix, the filler surface modification was made with a silane coupling agent, and also by adding it from the outside, the compatibility of the filler-rubber in the composites, the process flow properties of the rubber compound and the mechanical properties of the final mixture were investigated. In addition, properties such as rolling resistance, wet and dry grip, winter performance sought in vehicle tire rubbers were tested and the results were interpreted.

This study has seperated to four sections and obtained results show that feldspar, perlite and halloysite fillers, which can be used instead of carbon black at a certain rate in the rubber compound, improve properties such as rolling resistance and wet grip; It has been determined that some properties such as abrasion and tear resistance has been effected negatively by comparing it with the only carbon black-containing rubber mixture selected as reference.

Keywords: SBR (Styrene-butadiene rubber), Feldspar, Perlite, Hallosite, Composite, Surface Modification



1. GİRİŞ

Dolgu malzemeleri ucuz olmalarının yanı sıra sahip oldukları fiziksel ve fizikokimyasal özellikleri ile kauçuk karışımlarının istenilen özelliklere sahip olmasında önemli katkılar sağlamaktadır.

Otomotiv lastikleri, kimya endüstrisinin bir mucizesi sayılmaktadır. Teknolojinin gelişmesi ile eskiden sadece maliyet azaltmak, hacim amacıyla kullanılan inert özellik gösteren dolgulardan artık mekanik özelliklere de katkı göstermesi beklenmektedir. Bu nedenle, kompozit içerisindeki polimer ve dolgu maddesi arayüzeyinin daha güçlü hale getirilmesi için dolgu maddelerinin yüzeylerinin modifikasyonuna veya işlenmesi gerekmektedir.

Lastikte kullanılan karışım iç içe geçmiş ağlardan oluşan kompleks bir yapıdır. Bu kompleks yapıdaki çapraz bağlı polimer ağı, dolgu maddesi ve dolgu maddesi-polimer ağı kombinasyonundan oluşur. Karışım içerisindeki dolgu maddesinin polimer matris ile farklı etkileşimi, uygulanan yük karşısında malzemenin farklı deformasyonlar göstermesine neden olur [1].

SBR, binek otomobil lastik sırtlarında, motorsiklet ve skooter lastik sırtlarında, lastik topuk karışımlarında, hafif ticari lastiklerin sırt karışımlarında, konveyör bantlarında, kalıplanmış ayakkabı tabanlarında, mikro boşluklu ayakkabı tabanlarında, su geçirmez malzemelerde, yapıştırıcılarda, kalıplanmış ve haddelenmiş ürünlerde kullanılır [2].

Literatürde, az miktarda dolgu/takviye maddesinin kauçuk polimeri ile bir araya getirilmesinin, sertlik ve modulün belirgin artışına sebep olarak daha sert bir malzemeye neden olduğu belirtilmiştir [3]. Bu nedenle optimum çekme dayanımı ve yırtılma mukavemetinde nanokompozit elde etmek için kullanılan dolgu/takviye maddesinin belirli bir oranda olması gerekmektedir.

Dolgu maddesinin kauçuk içerisindeki iyi dağılımı elde edilen kompozitin fiziksel özellikleri açısından kritiktir. Nano silika, kalsiyum karbonat, talk, alüminyum oksit, çinko oksit, titanyum dioksit ve zirkonyum oksit dolgu maddesi olarak kauçuk polimerleri ile kullanılmaktadır [4].

1.1 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, farklı dolgular içeren lastik karışımlarının geliştirilmesi amaçlanmıştır. SBR polimer matriksi ile oluşturulan standart lastik reçetelerinden faydalanılarak silika içerikli feldspat, perlit, halosit dolguları tek başına veya dolgu karışımları şeklinde kullanılarak lastik uygulamaları için istenilen mekanik özelliklere sahip dolgu malzemesi-kauçuk karışımları üzerinde çalışılmıştır. Lastik karışım tasarımlarında önemli olan proses ve son ürün özelliklerinde karbon siyahına alternatif olarak silika içerikli feldspat, perlit, halosit gibi dolgu maddeleri kullanıldığında etkilerinin araştırılması hedeflenmiştir.

Ek olarak, silika içerikli dolgu maddelerinin kauçuk içerisindeki dispersiyonunu arttırmak için silan kaplama ajanı ile yüzey modifikasyonları yapılarak lastik karışım tasarımlarında önemli olan aşınma, ıslak performans, yuvarlanma direnci, kesme (cut) & kopma (chip) özelliği, yırtılma dayanımı, çatlak başlama ve ilerleme özellikleri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Elastomer ve Kauçuk

Elastomer bazlı malzemeler, günlük yaşamın içinde her alanda kullanılabilen vazgeçilmez mühendislik malzemeleridir. Otomobil sektörü başta olmak üzere lastik, hortum, cam silecekleri, aks körükleri, kapı ve cam fitilleri, conta ve o-ring gibi günlük yaşamdaki birçok araç ve gereçte kullanılmaktadır [1].

Elastomerler, rastgele dağılmış zincirlerin çapraz bağlar ile bağlandığı moleküler yapıya sahip önemli bir polimer sınıfıdır. Geometrik dizilim farklılığından dolayı zincirlerin düzensizliği kristal yapıya sahip olmalarını engeller. Bu polimer sınıfının esnekliği, makromoleküler zincirlerin rastgele bobin konformasyonundan kaynaklanmaktadır [5].

Geleneksel olarak elastomer ve kauçuk kelimeleri aynı anlamı ifade ederek birbirleri yerine kullanılsa da ASTM standartlarında bu iki kavram birbirinden ayrılmıştır. ASTM D1566-03a standardına göre elastomerler, uygulanan kuvvetin ortadan kaldırılması ile orijinal boylarına hemen dönebilen, kauçuk ise uygulanan kuvvetin serbest bırakılması sonucunda belli bir zaman dilimi içinde orijinal boyuna dönebilen makromoleküler malzeme olarak tanımlanmaktadır. Böylece, tüm kauçuk malzemeler elastomer olarak kabul edilebilirken tüm elastomerler kauçuk malzeme olarak kabul edilmezler. Bunun nedeni elastomerlerin tanımında geri dönüş zamanı tanımlanmamış olmasıdır [5].

Kauçuklar aşağıda belirtilen çok özel karakterler gösterirler;

- 1- Fiziksel çok yönlü, geniş gerilme oranı, yüksek esneklik ve hava / su geçirmezlik
- 2- Kuru yüzeyde yüksek ve ıslak yüzeyde düşük değişken sürtünme katsayısı. Bu özellik temel alınarak, kauçuk düşük şanzıman kayışları ve suyun kullanıldığı yağlayıcı yataklar için kullanışlıdır.
- 3- Sünme veya stres gevşetme testleriyle ölçülebilen viskoelastik mekanik davranış. İki fenomen sıklıkla görülür. (1) Daha önce karşılaşılan maksimum yüklemeye bağlı olarak büyük deformasyonların altında kalan gerilme-eğri eğrisi, Mullins etkisi olarak adlandırılır. (2) Enerjiyi saklama kabiliyeti, gerginlik arttıkça azalır, Payne etkisi olarak adlandırılır. Bu

etki, küçük gerilme genliklerinde daha belirgindir ve karbon karası dolu kauçuk kompozitlerinde sıklıkla görülür. Bu zayıf fiziksel bağların deformasyona bağlı kırılmasına atfedilebilir.

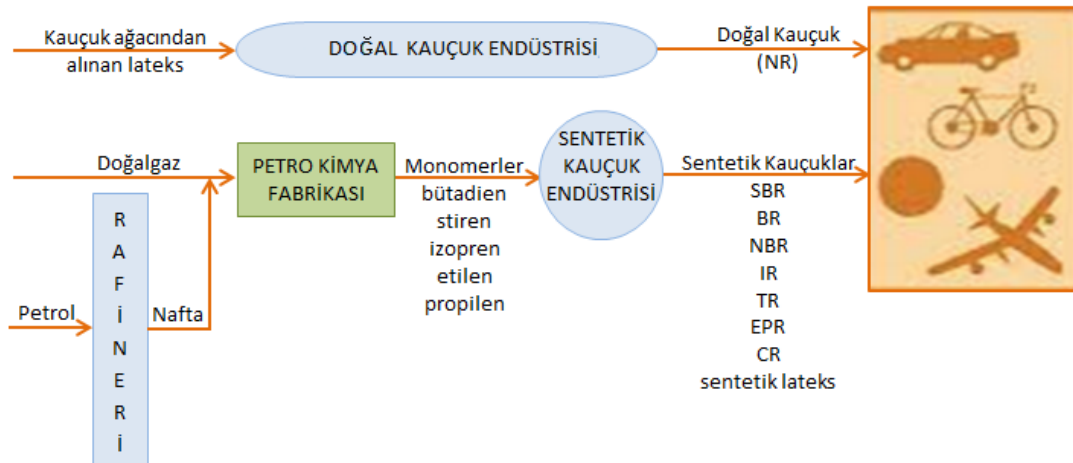
4- Düşük ısı iletimi, dolayısıyla dinamik mekanik koşullar altında ısı oluşur ve lastiği termal yorgunluğa maruz bırakır.

5- Düşük elektrik direnci sayesinde yalıtım ambalajında uygulanabilir [6].

Çoğu kauçuk ürününde bileşenlerin proses edilebilirliklerini etkilemeden düşük maliyet ile yüksek servis ömrü sağlaması istenmektedir. Doğal kauçuk ve sentetik kauçuk karışımları lastik endüstrisinde yukarıda belirtilen spesifik performans beklentilerini karşılamak ve uygun dizayn için yaygın biçimde kullanılır [7].

Hem sentetik hem de doğal kauçuklar ticari önemi büyük olan çok önemli polimerler sınıfıdır. Genel olarak fonksiyonel özelliklerine ve son kullanım uygulamalarına göre genel amaçlı veya özel amaçlı olarak sınıflandırılabilirler. Şekil 2.1’de doğal ve sentetik kauçukların üretimi genel olarak gösterilmektedir [5].

Dünya çapındaki doğal ve sentetik kauçuk tüketiminin yaklaşık % 70’i lastik endüstrisinde kullanılmaktadır [8].



Şekil 2.1 Kauçukların genel üretim sistemi [6]

Doğal kauçuk (NR), molekül ağırlığı $1-2.5 \times 10^6$ aralığında, yaklaşık 100% cis-1,4 polizopiren polimeridir ve genel amaçlı kauçuklar arasında en önemlisidir. Hevea brasiliensis ağacından elde edilir ve oldukça düzenli yapıda olduğu için yüksek derecede kristallenme özelliğine sahiptir. Düşük sıcaklıkta kristalizasyon sertleşmeye

neden olur, ancak ısınma ile kolayca tersine çevrilir. Genellikle vulkanize edici maddeler, antioksidanlar ve dolgular ile karıştırıldıktan sonra kullanılır. NR yüksek aşınma veya aşınma direncine, elektrik direncine, asitlere, alkalilere ve alkollere karşı kimyasal dirence ve sönümlleme veya şok emici özelliklere sahiptir ve büyük kamyon lastikleri, arazi devi lastikleri ve uçak lastikleri üretiminde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [5].

İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra, doğal kauçuğun %100 pazar payı, sentetik elastomerlerin rekabet baskısı altında düşmüştür ve eşsiz özellikleri nedeniyle kullanılan elastomerlerden yaklaşık 1 / 3'ü hala doğal kauçuk içermektedir. Bu talep seviyesi çoğunluk itibarıyla lastik ve lastik ürünleriyle desteklenmekte olup, doğal kauçuk tüketiminin% 70'inden fazlasını oluşturmaktadır [9].

Doğal kauçuk, çok iyi tekstile yapışma ve iyi yırtılma dayanımı özelliklerinden dolayı binek araç lastiklerinin gövde katlarında kullanılır. Ayrıca yorulma direnci ve düşük ısı birikimi için radyal katlı lastiklerin yan duvarlarında (yanak) ve sırtlarında kullanılır.

Doğal kauçuğun sahip olduğu geniş molekül ağırlığı, mükemmel işlenebilme özelliği kazandırır ve gergin olduğunda spontane olarak kristalleşebildiği için çiğ mukavemet ve kopma mukavemeti gibi üstün özellikler sergiler. Bununla birlikte, bazı özel uygulamalar için modul, sertlik ve aşınma direnci gibi doğal kauçuğun bazı özellikleri geliştirilmelidir.

Doğal kauçuk birçok uygulama için arzu edilen çok önemli bir materyal olmasına rağmen, sadece bazı tropikal bölgelerde yetişen doğal bir üründür. Bu nedenle, birçok uygulama alanında doğal kauçuk yerine sentetik kauçuklar geliştirilmiştir [10].

Sentetik kauçuk esas olarak iki gruba ayrılır:

1. Genel amaç
2. Özel amaç

Genel amaçlı sentetik kauçuklar temelde hidrokarbon polimerleridir. Bu kauçuklar, ana gövdelerinde önemli ölçüde kimyasal doymamışlık (dien) içerir, bu da onların oksijen ve özellikle ozon saldırısına daha duyarlı olmalarına neden olur. Öte yandan,

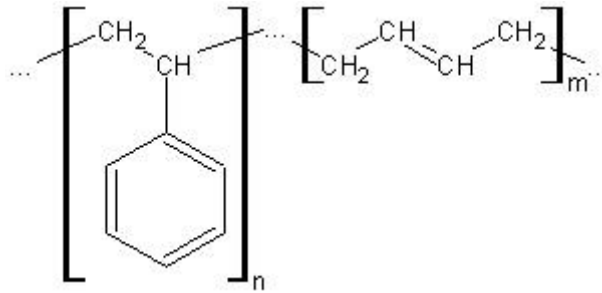
özel kauçuklar, tekrar eden birimler tarafından belirlenen yağ direnci, ozon direnci ve yüksek sıcaklık direnci gibi doğuştan gelen özelliklere sahiptir [5].

Sentetik kauçuklar; polibütadien kauçuklar (BR), izopren kauçuğu (IR), izobütillen izopren (Bütıl) kauçuklar (IIR), etilen propilen kauçuklar (EPM, EPDM), akrilonitril bütadien kauçuklar (NBR), polychloroprene (CR) and stiren bütadien kauçuklar (SBR), kloropren kauçuklar (CR). Bazı sentetik kauçuklar özel amaçlar için kullanılırlar; silikon kauçuk, etilen-vinil asetat kopolimeri (EVA), Poliakrilik Kauçuk (ACM) vb [11, 13].

2.2 Stiren Bütadien Kauçuk

Stiren-bütadien kauçuğu (SBR), birçok amaç için yararlı olan stiren ve bütadienden yapılmış sentetik bir kopolimerdir. Kimyasal direnci NR'ye benzerdir, ancak polibütadien ve doğal kauçuğa göre mükemmel bir aşınma direnci sergiler ve bu da onu otomobil lastikleri için uygun bir malzeme yapar [5].

Stiren-bütadien kauçuk (SBR), küresel olarak üretilen sentetik elastomerler içerisinde en yüksek hacme sahiptir. 2. Dünya Savaşı sırasında, Amerika ve Almanya'da büyük ölçekli üretim tesisleri kurulmuştur. Stiren ve bütadien kopolimerinden oluşur, Şekil 2.2 kimyasal yapısındaki tekrarlayan birimler gösterilmektedir.



Şekil 2.2 SBR kauçuğun tekrarlayan birimi [15]

SBR polimerleri, hem emülsiyon (E-SBR) hem de çözelti (S-SBR) polimerizasyonu ile yaygın olarak üretilir. Emülsiyon polimerizasyonu, kullanılan başlatma sistemine bağlı olarak yaklaşık 5 °C'de sıcak, yaklaşık 50 °C'de veya soğuk olarak gerçekleştirilir. Emülsiyon içinde yapılan SBR, genellikle, polimer zincirlerinde bütadien ile rastgele dağılmış yaklaşık %23 stiren içerir. Çözelti içinde yapılan SBR, yaklaşık olarak aynı miktarda stiren içerir, ancak hem rasgele hem de blok kopolimerler yapılabilir. Blok stiren termoplastiktir ve işlem sıcaklıklarında

elastomerin yumuşamasına ve pürüzsüzleşmesine yardımcı olur. S-SBR ve E-SBR'ın genel özellikleri Çizelge 2.1'de listelenmiştir. Hem soğuk emülsiyon SBR hem de solüsyon SBR, yağlı versiyonlarda sunulmaktadır. Bunlar, polimer ağına dahil edilen polimer ağırlığı üzerinden %50'ye kadar petrol bazlı yağa sahiptir. SBR'ye yağ ilavesi, fiziksel özelliklerden ödün vermeden öncelikle daha kolay karıştırmaya izin vererek işleme özelliklerini iyileştirir [1].

Çizelge 2.1: E-SBR ve S-SBR genel özellikleri [15]

	E-SBR	S-SBR
Stiren içeriği (%)	23 – 40	18 - 25
Vinil içeriği (%)	15 – 20	10 - 80
Stiren dağılımı	Rastgele	Blok veya rastgele
Molekül ağırlığı (Mw)	Kontrol edilemez	Kontrol edilebilir
Mw dağılımı	Geniş	Dar
Uzun zincir dallanması	Büyük oranda	Düşük

Genel olarak SBR bileşiklerinin işlenmesi ve üretim prosedürleri doğal kauçuğa benzer. "Cis" ve "trans" yapısına ve SSBR'deki polimerin dar bir moleküler ağırlık dağılımına bağlı olarak, birkaç avantajı vardır [16]:

- daha iyi esneklik
- daha az ısı oluşumu
- daha az aşınma

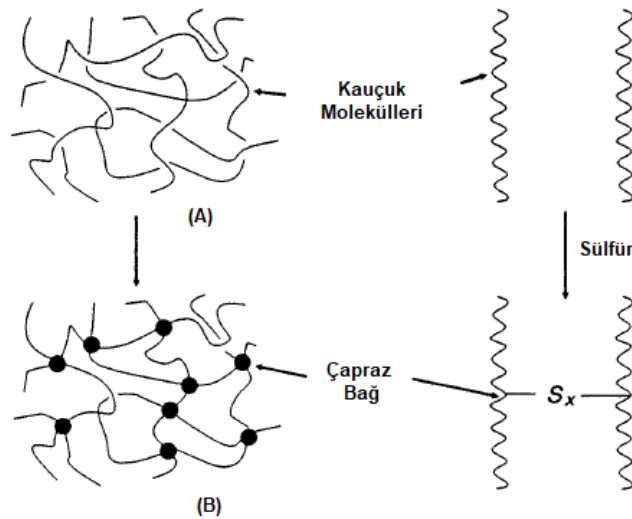
SBR komponentleri tipik olarak doğal kauçuktan daha iyi aşınma, çatlak başlatma ve ısı direnci gösterir. SBR ekstrüzyonları daha pürüzsüzdür ve şeklini doğal kauçuğunkinden daha iyi korur [1].

SBR başlangıçta genel amaçlı bir elastomer olarak geliştirilmiştir ve bu ayrımı hala korumaktadır. En büyük tek uygulaması, özellikle üstün çekiş performansı ve aşınmaya karşı direnç gösterdiği için binek otomobil lastiklerinin sırt bileşenleridir. Ayakkabılarda, köpüklü ürünlerde, tel ve kablo kılıflarında, kayışlarda, hortumlarda ve mekanik ürünlerde de önemli miktarlar kullanılmaktadır [1].

2.3 Vulkanizasyon

Elastomerin polimer matrisine çapraz bağların eklenmesi olan vulkanizasyon, kauçuk özelliklerinin temel bir belirleyicisidir. Kısacası, plastik ve kalıplanabilen bir maddeyi esnek ve elastik bir maddeye dönüştürür. Vulkanizasyon çekme mukavemetini, modülü (sertliği), sertliği, aşınma direncini artırır ve uzamayı, histerezi (ısı oluşumu), sıkıştırılabilirliği ve çözünürlüğü azaltır. Genellikle spesifik bir optimum çapraz bağ yoğunluğu gösteren gerilme ve yırtılma mukavemeti dışında, vulkanizasyon kaynaklı değişiklikler çapraz bağların sayısı ve uzunlukları ile orantılıdır. Aşırı çapraz bağlanma, elastomeri sert, kırılgan bir katıya dönüştürebilir. Daha uzun (polisülfid) çapraz bağlar, daha iyi gerilme ve yırtılma mukavemeti ve daha iyi yorulma özellikleri sağlar. Daha kısa çapraz bağlar (mono- ve disülfid), daha iyi oksidatif ve termal stabilite ve daha düşük sıkıştırma sertliği sağlar [1].

Vulkanizasyon süreci, üç boyutlu elastik ağların oluşumuna yol açar [17]. Yani plastik (visko-elastik) malzeme elastik (elasto-viskoz) malzemeye dönüştürülür. Vulkanizasyon işlemi Şekil 2.3'de grafiksel olarak gösterilmektedir. Bu diyagramda, polimer zincirleri çizgilerle ve çapraz bağlantılar siyah dairelerle temsil edilmektedir. Polimer zincirleri arasında çapraz bağ oluşturabilen malzemeler genel olarak vulkanize edici maddeler olarak tanımlanabilir. Bir vulkanizattan kaynaklanan özellikler, oluşan çapraz bağların sayısına ve türüne bağlıdır [18].



Şekil 2.3 Vulkanizasyon öncesi (A) ve sonrası (B) kauçuk yapısı [18]

Sülfür, dien içeren doğal kauçuk, SBR, polibutadien, nitril, polikloropren ve poliizopren elastomerler için en yaygın kullanılan sertleştirme maddesidir. Diğer kürlleme ajanları doymamış elastomerlerle kullanılabilir, ancak kükürt düşük maliyet ve toksisitesi nedeniyle baskın olarak tercih edilir. Ek olarak, diğer bileşik katkı maddeleriyle geniş ölçüde uyumludur ve istenen vulkanizasyon özelliklerini tahmin edilebilir şekilde sağlayabilmektedir. Tipik bir sülfür vulkanizasyon sistemi, sülfür, bir metal oksit (genellikle çinko oksit), bir yağ asidi (oksidin metalini çözündürmek için) ve bir veya daha fazla organik hızlandırıcıdan oluşur. Bununla birlikte, kükürt, yeterli ısı ve zaman sağlandığı sürece, hızlandırıcı olmadan da çapraz bağlama işlevini yerine getirebilmektedir. Fakat, hızlandırıcıdan yoksun olan vulkanizasyon saatler, hatta günler sürebilirken, bugünün sistemleri sadece dakikalar içerisinde vulkanizasyonun tamamlanmasına olanak sağlamaktadır [18].

Tek başına sülfür ile vulkanizasyonun esas olarak termal olarak indüklenen bir serbest radikal reaksiyonu yoluyla olduğuna inanılmaktadır. Kükürt, polisülfid oluşturmak için doymamışlık bölgesine yavaş yavaş alilik reaksiyona girer. Bunlar daha sonra, tiyil ($R-S\cdot$) ve polisülfenil ($R-S_x\cdot$) serbest radikallerine ısı ile indüklenen homolitik bölünmeye tabi tutulur, bunlar da bitişik polimer zincirleriyle reaksiyona girerek monosülfür ve (çoğunlukla) polisülfür bağları oluşturur [1].

Kükürdün doymamış polimer zincirleriyle reaksiyona girme hızı, bir metal oksit artı yağ asidi gibi aktivatörlerin eklenmesiyle artırılabilir. Genellikle, az miktarda aktivatör ilavesiyle vulkanizasyon hızı üç katın üzerine çıkar. Çinko oksit, kükürt çapraz bağlama sisteminin en önemli ve yaygın inorganik aktivatörüdür, ancak magnezyum ve kurşun oksit de kullanım alanı bulur [18]. Çinko oksit ve stearik asit en yaygın kombinasyondur; yağlı asidin birincil işlevi, çinkoyu elastomerde çözündürmektir [1].

2.4 Kauçuk Reçete İçerikleri

Kauçuk formülasyonlarına “Reçete” denir ve içeriğinde başlıca şunlar yer alır: kauçuk (doğal veya sentetik), vulkanizasyon sistemi (kükürt, peroksit, metal oksit, reçine vb.), dolgular (güçlendirici ve takviye edici olmayan dolgular), yaşlanma önleyiciler (antioksidantlar ve antiozonatlar), proses kolaylaştırıcılar (plastikleştiriciler, yağlar), renklendirici, alev geciktirici, üfleme ajanı gibi çeşitli malzemeler [19].

Kauçuk reçete tasarımında bir katkı maddesinin seçimi kauçuğun pişmiş son özelliklerinde bir özellik için faydalı olabilir, ancak bir başkası üzerinde olumsuz etkiye sahip olabilir. Bu nedenle, bileşenlerin miktarının seçimi ve optimizasyonu, nihai performans özelliklerinde hayati bir rol oynar [19].

Çizelge 2.2: Genel elastomer kompond [20]

Malzeme	Fonksiyon
Kauçuk veya kauçuk karışımı	Kompounda kauçuğumsu özellikler kazandırır
Dolgu maddeleri	Modulus ve işlenebilirlik özelliklerini modifiye eder.
Plastikleştiriciler	Viskoziteyi azaltır ve değişken özellikler kazandırır.
Antioksidant	Kompoundun oksijen ve ozondan zarar görmesini önler.
Vulkanizasyon katkıları	Elastomer zincirlerinin çapraz bağlanmasını sağlar.

Elastomer veya elastomerlerin seçimi karışım hazırlanırken yapılacak ilk adımdır. Elastomer veya elastomerlerin toplamı 100 olacak şekilde reçete hazırlanır. Elastomer dışı tüm katkıları phr olarak reçeteye eklenir. Phr " parts per hundred of rubber " yani, "yüz kısım kauçuk" olarak tanımlanmaktadır. Karışımlarda kullanılan hammaddelerin genel kullanım aralığı Çizelge 2.2’de gösterilmiştir [19].

Çizelge 2.3: Karışım reçetesinde yer alan maddeler ve ortalama phr bilgileri [19]

Reçete İçeriği	phr
Kauçuk veya kauçuk karışımı	100.00
Vulkanizasyon ajanı (sülfür)	0.5-40
Hızlandırıcı	0.5-5.0
Aktifleştirici	1.0-5.0
Antioksidant	0.5-2.0
Güçlendirici, takviye edici dolgular, karbon siyahı ve mineraller	25.0-200
Proses yağları	0.0-25
İnert dolgular	25.0-200
Renklendiriciler	1.0-5.0

Vulkanizasyon hızlandırıcıları (bir kimyasal reaksiyonun sonunda tamamen mevcut olan bir katalizörle karıştırılmamalıdır), organik ve inorganik tipler olarak sınıflandırılır ve adından da anlaşılacağı gibi vulkanizasyon oranını hızlandırır. Organik hızlandırıcılar, kauçuk endüstrisi tarafından yüzyılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır. Organik hızlandırıcıları örnekleri, heksamın, merkaptto-N sikloheksil benzotiyazol sülfenamid, sodyum dietil ditiokarbamat, tetrametiltiyuram disülfür, tetrametiltiyuram monosülfür vb. Bu bileşikler, orta seviyeden ultra hızlandırıcılara kadar neredeyse tüm organik hızlandırıcıları temsil eder [21].

Kauçukların oksidasyonla bozunmasını önlemek amacıyla kullanılan inhibitörlere antioksidan denir. Antioksidanlar, elastomerleri yaşlanmaya karşı korumak için gereklidir. Birçok vulkanizat yaşlandıkça kırılabilir hale gelir. Yaşlanma, ısı ile hızlanan oksijen tahribatından kaynaklanabilir. Antioksidanlar bu süreci yavaşlatmak için tasarlanmıştır. Ticari olarak temin edilebilen antioksidanlar, amin tipleri ve fenolik tipler olarak gruplandırılır. Çoğunlukla anilin veya difenilamin olmak üzere aminlerden türetilen ürünler, ışığa maruz kaldıklarında siyah olmayan vulkanizatların rengini değiştirme eğiliminde oldukları için boyama antioksidanları olarak adlandırılır ve fenolden türetilen ürünler, lekelenmeyen antioksidanlar olarak adlandırılır [19].

Proses yağları ve yumuşatıcılar kauçuklara öncelikle karıştırma, perdahlama ve ekstrüzyon gibi işleme işlemlerine yardımcı olmak için eklenir. Kompound maliyetini düşürmek için dolgu maddeleriyle birlikte kullanılırlar. Peptize edici ajanlar ayrıca mastikasyon verimini artıran ve Mooney viskozite seviyesini istenen işlenebilirliğe düşüren yumuşatıcılardır. Plastifiyan olarak erime noktası yaklaşık 55 °C olan parafin mumları kullanılabilir. Ozon duyarlı kauçukları statik stres altında çatlamaya karşı korurlar. Plastikleştirici olarak çeşitli reçineler kullanılır; örneğin kumaron reçineleri, petrol reçineleri, yüksek stirenli reçineler ve fenolik reçineler. Kalenderleme, ekstrüzyon ve kalıplama sırasında kauçuk bileşiklerine mükemmel akış özellikleri sağlarlar [19].

Geciktiriciler, işleme ve depolama sırasında bileşiklerin yanması adı verilen erken vulkanizasyonu önlemek için kullanılır. Bir kalender, ekstrüder veya kalıplama presinde karıştırma ve sonraki işlemler sırasında, kauçuk bileşiği sürekli olarak ısıya tabi tutulur ve bu da erken kürlenme veya ön kürlenme ile sonuçlanabilir. Salisilik asit, doğal kauçuk bileşikleri için iyi bilinen bir geciktiricidir, ancak neopren bileşiklerin kürlenmesini etkinleştirir. Geciktiricilerin aşırı kullanımı, bileşiklerde gözenekliliğe neden olur [19].

2.5 Dolgu Malzemeleri

Dolgular, takviye edici ve inert dolgular olarak sınıflandırılır. Çekme mukavemeti, aşınma direnci, yırtılma direnci ve yorulma direnci gibi kauçukların fiziksel özellikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olanlara takviye dolgu maddeleri denir. Karbon siyahları, çinko oksit, magnezyum karbonat vb. takviye dolgu malzemelerine örnek olarak verilebilir. Bu özellikler üzerinde etkisi olmayan ebonit tozu, grafit tozu, barit, talk vb. dolgular ise inert dolgu maddeleridir. Bununla birlikte, kimyasal direnci artırma, ısı direnci ve işleme kolaylığı, ürünlere sertlik veya sertlik sağlama ve hepsinden önemlisi bileşiğin maliyetini düşürme gibi bir dizi yararlı işlevi yerine getirirler [19].

Şu ana kadar kauçuk endüstrisinde karbon malzemeleri (karbon siyahı, karbon fiberler, karbon nanotüpler, grafit, grafen), inorganik parçacıklar (nanokil, polihedral oligomerik Silseskioksan (POSS), silika, kalsiyum karbonat, talk, çinko oksit, titanyum oksit, alümina, halloysit), ve biyo dolgu maddeleri (selüloz, talaş, kabuk) en çok kullanılan dolgu maddeleridir. Karbon siyahının tüketimi diğer tüm dolgu

maddelerine göre %300 daha fazladır. Karbon siyahını kaoline, kalsiyum karbonat ve silika takip etmektedir. Karbon siyahı ve silika uygulamalarda en geniş tarihe sahiptir fakat zayıf dispersiyon ve adezyon özelliklerinden dolayı, daha iyi dispersiyon gerekliliği diğer dolgu maddeleri üzerine yapılan araştırmaları arttırmıştır.

Nano boyutta karbon nanotüpler, grafen, nano boyutta kalsiyum karbona ve seramik parçacıkların metal oksitleri akademik çalışmaların odak konusu olmaya başlamıştır [6].

Çizelge 2.4: Kauçuklarda kullanılan bazı dolgular ve genel fiziksel özellikleri [6]

Dolgu Maddeleri	Özellik	Yoğunluk (g/cm ³)	Çap (nm)	Çekme Modülü (Gpa)	Çekme Mukavemeti (Gpa)
<u>Karbon Dolgu Maddeleri</u>					
Karbon siyahı	Mekanik, elektrik	0,32-0,65	10-400	-	0,01-0,03
Karbon lif	Mekanik	1,6-2,2	>10 ³	600	4
Karbon nanotüp	Mekanik	0,8-2,0	1-20	1500	63
<u>İnorganik Dolgu Maddeleri</u>					
Halosit	Mekanik	2,6	10-70	600	-
Kaolin	Mekanik	2,6	-	170	-
Silika	Termal	2,2-2,65	30-100	90	1,6
Pudra	Termal	2,5-2,8	>10 ³	57,31	-
Nanokil	Mekanik, termal	2-3	-	<300	-
Çinko oksit	Mekanik, elektrik, termal	5,61	100	250	-
Aluminyum oksit	Termal	3,95-4,1	50	375	2,6
Kalsiyum Karbonat	Alev	2,71-2,83	400-3000	69,9	-

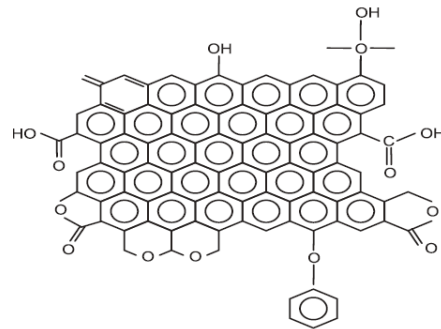
Modifiye edilmemiş veya bağlanma ajanı içermeyen dolgu maddeleri ile polimer arasındaki arayüzey, genellikle dolgu maddelerinin sıvı veya erimiş plastik polimeri veya düşük viskozitedeki kauçuk matrisi içinde, dolgunun ilk dağılımını zorlaştıran kimyasal uyumsuzluğa sahiptir. Dolgu yüzeyini modifiye etmede bağlayıcı ajanlar

kullanıldığında ise dolgu maddeleri ile matrisin uyumlaştırılması sağlanarak, bir gerilim kuvveti altında dolgu maddelerinin matristen ayrılmasını zorlaştırılır diğer bir deyişle kauçuk matrisin dayanıklılığı artırılmış olur.

2.5.1 Karbon Siyahı

Karbon siyahı, kauçuk endüstrisi için büyük öneme sahip bir malzemedir, bu nedenle piyasada gördüğümüz çoğu kauçuk ürününün siyah renkte olması şaşırtıcı değildir. Karbon siyahı hidrokarbonların (gaz ve sıvı halde) eksik yanmasıyla elde edilen çok ince tanecikli maddedir. Karbon siyahı, üzüm benzeri agrega içindeki son derece küçük parçacıklardan (yaklaşık 10 ila 300 nm) oluşur [10]. Bu, hem belirli bir partikül boyutu (yüzey alanı) hem de belirli bir yapı seviyesi tarafından belirlenen bir dizi dereceye izin veren iki temel özellik sağlar. Bu nedenle, kauçuk bileştirici onun için mevcut olan bir dizi özelliğe sahiptir. Kauçuklarda takviye edici dolgu malzemesi olarak kullanılır. Kauçukların aşınma dayanımı, yırtılma dayanımı, kopma mukavemeti ve sertlik özelliklerini iyileştirmek için kullanılır.

Kauçuğu güçlendirmesi için kullanılacak karbon siyahının tanecik büyüklüğü ve dağılımının bilinmesi gerekmektedir. Karbon siyahının tane büyüklüğü arttıkça karışımın işlenmesi kolaylaşır, ancak kauçuk hamurunun fiziksel özelliklerini arttırmak için tane boyutu küçük olan karbon siyahı tercih edilmelidir. Karbon siyahı taneleri, üzüm salkımı gibi birbirlerine zincir şeklinde bağlanarak yığınlar oluştururlar. Karbon siyahının litertürde yer alan muhtemel yapısı Şekil 2.4'te gösterilmiştir [2].



Şekil 2.4 Karbon siyahının yapısı [2]

Karbon siyahlarının kullanım alanları ASTM D – 176 [3] standardına göre tanımlanmaktadır. ASTM standardına göre uygun kodlama 4 haneden oluşmaktadır. İlk hanede bulunan S, N ve F harfi; S(slow) harfi vulkanizasyon hızını yavaşlatan asidik kanal siyahını, N(neutral) harfi vulkanizasyon hızında etkisi olmayan bazik

siyahları ve F(fast), vulkanizasyon hızını arttıran siyahları göstermektedir. 2. hane karbon siyahı tane büyüklüğü ile ilgilidir. Tanecik çapı büyüdükçe rakam artar. 3. hane karbon siyahının yapısı ile ilgilidir. Lastik sanayinde en çok kullanılan karbon siyahları Çizelge 2.5'te gösterilmiştir [3, 4, 6]. Örneğin, bu tür bir kod adı, çok küçük bir partikül boyutuna (bu nedenle oldukça takviye edici) ve oldukça yüksek bir yapıya sahip bir sınıf olan N110 adı verilen bir petrol fırını siyahı tipidir. Termal siyahı tipi bir örnek N990'dır. Büyük bir partikül boyutuna ve düşük bir yapıya sahiptir ve çok daha düşük bir güçlendirme seviyesi ancak daha yüksek bir esneklik sağlar [21].

Çizelge 2.5: Lastik sanayinde en çok kullanılan karbon siyahları [3, 4, 6]

ASTM Sınıfı	İsmi	Özelliği	Tanecik Büyüklüğü (nm)	Yüzey Alanı (m ² /g)
N110	SAF	Super Abrasion Furnace (Üstün Aşınma)	11-19	121-150
N220	ISAF	Intermediate Super Abrasion Furnace (Orta Üstün Aşınma)	20-25	100-120
N234	ISAF	Intermediate Super Abrasion Furnace (Orta Üstün Aşınma)	20-25	100-120
N330	HAF	High Abrasion Furnace (Yüksek Aşınma)	26-30	70-99
N440	FF	Fine Furnace (İnce Fırın Siyahı)	31-39	50-69
N539	FEF	Fast Extrusion Furnace (Hızlı ekstrüzyon) Siyahı	40-48	40-49
N550	FEF	Fast Extrusion Furnace (Hızlı ekstrüzyon) Siyahı	40-48	40-49
N660	GPF	General Purpose Furnace (Genel amaçlı) Siyahlar	49-60	33-39
N762	SRF	Semi-reinforcing Furnace (Yarı kuvvetlendirici) Siyahlar	61-100	21-32
N990	MT	Semi-reinforcing Furnace (Yarı kuvvetlendirici) Siyahlar	250-350	<10

Karbon siyahının partikül boyutundaki azalma (toplam yüzey alanı / hacim oranında artış), kirlenmiş vulkanizatın gerilme mukavemetini artırır. Karbon siyahı aynı zamanda güçlü bir UV emici olması sayesinde kauçuğun güneş ışığına karşı bir

ölçüde korunmasını sağlayacaktır. Bu özellikle NR ve SBR gibi doymamış elastomerler için önemlidir [21].

Yüzey alanı, elastomer ile etkileşime girebilecek mevcut karbon siyahı yüzey miktarını ifade eder. Gözeneksiz karbon siyahı için yüzey alanı, birim ağırlık başına mevcut olan yüzey alanı ne kadar yüksekse boyutuyla ters orantılıdır. Yapı, bir agregayı oluşturmak için birbirine kaynaşmış partikül sayısını ve agreganın şeklini açıklar. Agregada ne kadar çok parçacık varsa (salkımdaki üzümler), şekil o kadar karmaşık ve yaratılan boşluk hacmi (boşluklar) o kadar büyük olur. Bu boşluk hacimleri, rutin ölçüm için bir yağla doldurulabilir (dibutil ftalat, daha sonra tartışılacaktır). Daha da önemlisi, bu boşluklar polimer ile doldurulabilir. Yüzey aktivitesi, karbon siyahının fiziksel adsorpsiyon veya kemisorpsiyon yoluyla polimer ile yüzey etkileşiminin gücünü ifade eder. Yüzey aktivitesi ayrıca modül, histerez ve aşınma direncinde önemli bir rol oynar [22].

Karıştırma ve işleme için en iyi karbon siyahının yanı sıra nihai performans özelliklerinin seçilmesi çok önemlidir. Çoğu zaman, yanlış bir karbon siyahı seçimi veya uygun olmayan bir karbon siyahı karışımı, aşırı karıştırma süresine veya istenen dispersiyon seviyesine ulaşılmadan geçmesine neden olabilir. Bu nedenle, bileştiriciler hem en iyi dağılan hem de son üründe gerektiği gibi performans gösteren karbon siyahını seçmelidir [22].

2.5.2 Feldspat

Feldspat ya da Feldispat, beyaz granit taş ocaklarından çıkarılarak kırılarak öğütülen mineral bir dolgudur. Sodyum, potasyum, kalsiyum, lityum ve ara sıra baryum ve sezyum içeren alümina silikatlarıdır. Genel formülleri $XAl_{(1-2)}Si_{(3-2)}O_{(8)}$ olup X atomu sodyum, potasyum veya kalsiyum olabilmektedir. K_2O değeri %10'dan büyük olanlar potasyum feldspat (K-feldspat), Na_2O oranı %7'den büyük olanlar soda feldspat (Na-feldspat) olarak isimlendirilirler [23].

Feldspat, yüzeyinde değiştirilebilir katyonlar ve reaktif OH grupları bulunur [24].

Feldspatın iç ve dış yüzeylerindeki inorganik katyonlar, feldspat yüzeyleri hidrofilitikten hidrofobiye değişirken adsorpsiyon kapasitesini artıran iyon değişimi yoluyla, kuaterner amonyum tuzu yüzey aktif maddeleri gibi organik katyonlarla

değiştirilebilir. Bu nedenle, organofilik feldspat, boya molekülleri gibi organik kirleticileri adsorbe etmek için mükemmel bir adsorban olarak kullanılabilir [25].

Çizelge 2.6: Feldspat içeriği [26]

Bileşik	%
SiO ₂	70.0
Al ₂ O ₃	18.5
Na ₂ O	10.5

Feldspat cam, seramik, kaynak elektrotları ve boya sanayisinde kullanılan önemli bir hammaddedir. Sodyum ve potasyumlu feldspatlar başta olmak üzere, dünya feldspat üretiminin % 60'ı cam, %35'i seramik, %5'i kauçuk, plastik ve boya sanayilerinde dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [23].

Amerika Birleşik Devletleri, dünya üretiminin % 8,5'i olan yaklaşık 800000 mt / yıl ile İtalya ve Türkiye'den sonra dünyanın üçüncü büyük feldspat üreticisidir [28].

Çizelge 2.7: Feldspat genel özellikleri [28]

Özellik	Değer
Kırılma indisi	1,53
Özgül ağırlık	2,62
Mohs sertlik	6-6½
GE parlaklık	89,5-93,5
Ortalama parçacık boyutu, µm	3-16
Yüzey alanı, m ² /g	0,9-4
Yağ absorpsiyonu, g/100g	19-28
pH, 10% dispersiyon	8-9

Yüksek silika içeriği ile mekanik özellikleri iyileştirmek için polimerlerde kullanılır. Silikanın polimer ile etkileşmesi sonucu iyi mukavemet, sertlik, dayanıklılık ve polimer matrisine yüksek rezilyans sağlar. Ek olarak, termoplastik feldspar ilavesi

kimyasal, hava ve aşınma direnci, kolay ıslanma, dispersiyon ve havasızlaştırma ve yükselticiler, hızlandırıcılar üzerinde etkisi yoktur [27].

2.5.3 Perlit

Perlit, alümina ve silikon dioksit içeren %2-5 oranında su içeren amorf yapıda volkanik camdır. Mikroporlar içermesinden dolayı ağırlığı hafifletmesi, yüksek yüzey alanı, ses ve ısı yalıtımı ve yüksek yangın dayanıklılığı gibi özelliklerinden dolayı yapı, tarım ve yiyecek endüstrisinde ilgi çekici malzeme olmaktadır [29].

Daha önce yapılan çalışmalarda, polilaktik asit ve polivinil asetat içerisinde takviye malzemesi olarak perlit kullanılarak yapılan nanokompozitlerin çekme modülü ve ısı dayanımı saf polimerlere göre belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir.

Perlit 700-1000 °C aralığında hızlı bir şekilde ısıtıldığında orijinal hacminin 10-15 katı kadar genişler ve hafifçe renklendirilmiş, genleşmiş perliti oluşturur. Genleşme süreci boyunca tanecikler yüzeysel olarak yumuşamaya başlar. Piroplastik aşamada, taneciklerin iç katmanlarına sıkışan su buharlaşmaya başlar ve taneciklerin genişlemesine yol açacak şekilde dışarı doğru iter. Perlit içeriği Çizelge 2.8 gösterilmektedir.

Çizelge 2.8: Perlit içeriği [30]

Bileşik	%
SiO ₂	65,7-75,3
Al ₂ O ₃	11-15
CaO + MgO	0,3-0,4
Na ₂ O + K ₂ O	2-10

Genleşmiş perlit artmış porozite ve azalmış yoğunluk gösterir. Ham, ve genleşmiş perlitin yoğunluğu sırasıyla 2,2–2,4, ve 0,6–1,2 g/cm³'tür [30].

Düşük yığın yoğunluğuna sahip perlit çok yönlü ve hafif bir malzemedir ve her ne kadar en ucuz olmasa da popüleritesi artmaya devam etmektedir.

Çizelge 2.9: Genleşmiş perlitin fiziksel özellikleri [31]

Özellik	Değer
Renk	Beyaz
Ergime noktası	1300 °C
Spesifik Isı	0.2 kCal/kg°C
Özgül ağırlık	2.2-2.4 g/cm ³
Kaba yoğunluk	32-180 kg/m ³
Isıl iletkenliği	0.034-0.04 kcal.mh. °C
Ses yalıtkanlığı	18 dB (125 HZ `de)

Perlit rezervleri dünyada volkanik kuşak içindeki bölgelerde bulunmaktadır. Perlit kaynakları bakımından zengin ülkeler; ABD, Ermenistan, Japonya, İtalya, Türkiye ve Yunanistan'dır. Perlitin Dünya toplam rezervi (görünür + muhtemel + mümkün) 7.700 milyon tondur ve 700 milyon tonu görünür rezervdir. Dünya toplam rezervinin 5.700 milyon tonu (%74'ü) Türkiye'de Ege kıyılarında bulunmaktadır [32].

Üretilen perlitin yarısından çoğu inşaat sektörüne, özellikle de yalıtım levhası, sıva ve beton agrega maddesi olarak girmektedir. Endüstride perlit, yatay döner veya sabit fırınlarda veya çoğunlukla dikey genleşmeli fırınlarda genleştirilir. Düşey fırınlarda sayısal benzetimlerin yanı sıra genleşme sürecinin teorik analizi de rapor edilmiştir [30].

Perlit yüksek sıcaklık fırınına yerleştirildikten sonra genleşmenin 3 saniyeden daha kısa bir sürede gerçekleştiği öne sürülmüştür. Her ne kadar genleştirme, perlit üzerine yapılan en önemli işlem olsa da, perlit üzerine yapılan araştırmalar esas olarak bu maddenin özelliklerine ve potansiyel uygulamalarına odaklanmıştır. Bununla birlikte, moleküler seviyede bir genişleme mekanizmasını destekleyebilecek ısıl işlemle oluşan yapısal değişikliklerle ilgili sorular açık kalmaya devam etmektedir.

Perlitteki su moleküler su ve hidroksil grupları olarak bulunur. Silikon atomlarına bağlı hidroksil grupları şeklinde olan su (örn. Si-OH bağları), hidrotermal koşullar altında silikat ağına dahil edilir. Perlitteki hidroksil gruplarının konsantrasyonu

toplam su içeriği ile birlikte artar. Toplam su içeriği ağırlıkça % 3'ün üzerindeyse, moleküler su konsantrasyonu artarken, hidroksil içeriği düşebilir [30].

2.5.4 Halosit

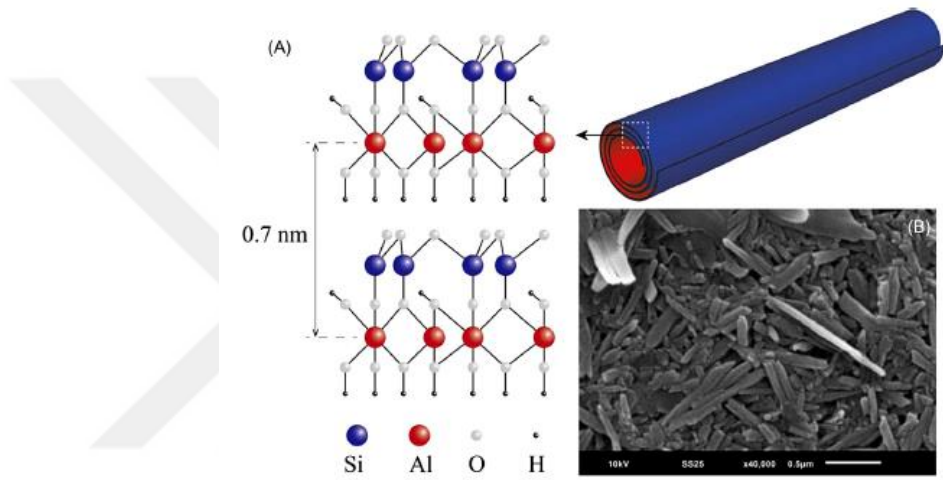
Halosit nanotüpler (HNT), mikro boşluklu ve nano boru şekilli alumina silikat kil ve kimyasal olarak kaolinite benzer şekilde oluşur. Komşu silis ve alümina tabakaları, eğri ve paketlenme bozukluğu nedeniyle çok tabakalı tüpler oluşturur. Kimyasal olarak, HNT'nin dış yüzeyi, SiO_2 'ye benzer özelliklere sahipken, iç silindir göbeği, Al_2O_3 'e benzerdir. HNT'nin fiziksel özellikleri Çizelge 2.10'da listelenmektedir [33].

Çizelge 2.10: HNT dolgusunun fiziksel özellikleri [33]

Özellik	Değer
Kimyasal Formül	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
İç çap	10 – 40 nm
Dış Çap	40 – 70 nm
Uzunluk	0.2 – 40 μm
Yoğunluk	2,14 – 2,59 g.cm^{-3}
Elastisite modülü	600 GPa' a kadar
Özgül yüzey alanı	50 – 137 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ (CNT kıyasla 100 – 1000 ve 3630 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ 'e kadar grafen)
Gözenek hacmi	1,25 mL.g^{-1}
Boşluk hacmi	14 – 46,8%
Ortalama gözenek hacmi	7,97 – 10,02 nm
Kristal sistemi	(Kristal) Monoclinic
Hücre parametreleri	$a = 5.14 \text{ \AA}$, $b = 8.9 \text{ \AA}$, $c = 14.7 \text{ \AA}$, $\beta = 104^\circ$, $a:b:c = 0.578:1:1.65$, $Z=2(\text{Kristal/Monoclinic})$

Alüminyum levha, silika levhanın bir yüzüne kimyasal olarak bağlanır ve temel kristal kafesi oluşturur. Kaolinitteki büzülme-şişme kapasitesi ve katyon değişim

kapasitesinin her ikisi de düşüktür. Sert kaolinler yüksek modullüdür ve yumuşak kaolinler kaba tanelerin varlığına bağlı olarak daha düşük modul, kuvvet ve aşınma direncine sahiptir. Sıvı su 100 °C'nin altında ve kalan hidroksil grupları da 500 °C'ye kadar kilden ayrıştırılır. Bununla birlikte, bu işlem sırasında su ve hidroksil gruplarının çıkarılması tersinirdir. Havadaki nem yeniden emilebilir ve ince kristal biçimini yeniden oluşturabilir. 550 °C' den sonraki dehidrasyon meta form kaolinit üretir ve 900 °C'ye kadar sürekli kayıp gözlemlenir. Bu prosedürdeki faz dönüşümü geri döndürülemez. Kilin yüksek termal kararlılığı sıklıkla kauçukların ısıtma gerilimini arttırmakta yararlanılmaktadır.



Şekil 2.5 (A) Halosit nanotüplerin (HNT) kristal yapısını ve (B) taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsünü göstermektedir [34]

Halosit (HL) nanotüp kili, karbon nanotüplere göre daha ucuz ve çevre dostu olduğu için son zamanlarda oldukça ilgi çekmektedir. Halosit nanotüp, büyük yüzey alanı ve gözenek hacmi yanında biyouyumluluğuyla da, dikkat çekmektedir [38-39]. HL nanotüp dolguları alüminasilikat yapısındadır ve plastiklere katkı maddesi olarak kullanılmaktadır ve ilaç salınım sistemlerinde ve kozmetikte ticari uygulamalarda yerini almıştır. Halosit nanotüpleri, 100 nm den daha küçük (ortalama tüp çapı 50 nm), uzunluğu 500 nm ile 1.2 mikron arasında olan ultra ince, içi boş silindirik tüplerdir (Şekil 7). Silikon-oksijen tetrahedral tabakaların, alüminyum-oksijen oktahedral tabakalarına oranı 1:1 şeklindedir. Yapı olarak kaolin'e benzemektedir ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ancak kaolin tabakasal bir alüminasilikat kili iken, halloysit içi boş nanotüp yapısındadır. Doğadaki oluşumları sırasında meydana gelen farklı kuvvetler veya gerilimler nedeniyle, halloysit katmanlarının, alüminyum-oksijen

oktahedral tabakaları yönünde kıvrılıp yönlenmesiyle tüp konfigürasyonunda silindirik yapı oluşmuştur. Nanotüplerin iç ve dış yüzeyleri sırasıyla, aluminol (AlOH) ve siloksan (Si-O-Si) yapılardan meydana gelmiştir [34].

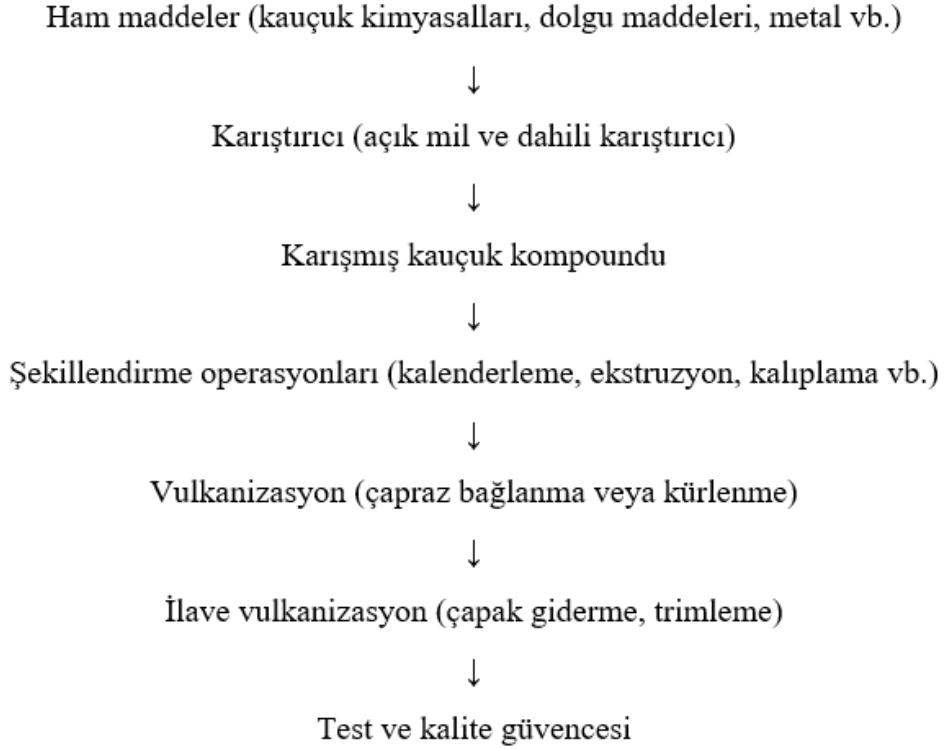
HL nanotüpleri yüksek aspek oranına ve yüzey alanına sahiptir. HL nanotüpleri, tabakalar arasında ve nanotüp yüzeyinde iki farklı fonksiyonel grup içerir. Nanotüplerin dış yüzeyinde siloksan ve silanol grupları yer alır [36] ve pH 6-7 de negatif yüklüdür. Ayrıca bu pH değerlerinde nanotüplerin iç yüzeyinde de çok sayıda AlOH_2^+ olduğu literatürde raporlanmıştır [31]. Yüksek pH değerlerinde elde edilen negatif yük'ün nedeni, silika (SiO_2) gruplarının çoğunlukla tüp yapının dış yüzeyinde yer almasıdır [37]. Diğer taraftan, nanotüplerin lümen boşluğunda yani iç yüzeyinde ve nanotüp kenarlarında alümina grupları mevcuttur. Her iki yüzeyin, su ile etkileşimi sonucu, yüzey/kenar hidroksil grupları (Si-OH, Al-OH) oluşur. Aluminol (AlOH) grupları yüksek pH değerlerinde, AlO^- formunda negatif yüke katkı sağlarken, düşük pH değerlerinde (pH=0-3) ise pozitif yüklü AlOH_2^+ formunda iyonize olduğundan, yapı göreceli daha az negatif yük içerir. Sonuç olarak, halosit geniş bir pH aralığında negatif yüklü yüzeye sahiptir.

Halosit nanotüplerin avantajları arasında sürdürülebilir salınım hızları sunmaları, bazı aktif ajanları malzeme işleme prosesleri sırasında kendi lümen boşluğu içinde koruyabilmeleri, birçok aktif ajanın aynı anda tüp boşluğuna yüklenebilmesi, pahalı aktif ajanların hacminin azaltılması ve yüksek aspek oranı ile yüksek orandaki gözenekliliği ve rejenerasyon yeteneği vardır [36]. Tüp yapısında olması, gözenekli yapısı ve yüksek kimyasal ve ısı direnci gibi kendine has özellikleri ile halloysit nanotüpler çok sayıdaki uygulamada yerini almıştır. Bunlar arasında çevresel kirleticilerin uzaklaştırılması, ilaç ve çeşitli makromoleküllerin salınımı, moleküler hidrojenin depolanması ve hidrokarbonların katalitik yolla daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi ve işlenmesi gibi uygulamalar vardır [35].

2.6 Kauçuk Hamuru Hazırlama

Kürlenmemiş kauçuk, ister doğal ister sentetik olsun, karıştırma sırasında viskoelastik bir sıvı gibi davranır. İşleme koşulları altında, kürlenmemiş bir "kauçuk bileşiği" oluşturmak için kauçuğa çeşitli kauçuk kimyasalları, dolgu maddeleri ve diğer katkı maddeleri eklenir ve karıştırılır [20].

Bir kauçuk formülasyonunun işlenmesi, kauçuk bileşimlemenin çok önemli bir yönüdür. Karıştırma, ekstrüzyon, kalenderleme ve kalıplama sırasında hız, sıcaklık ve basınç gibi operasyonel parametreler önemlidir. Ayrıca, iyi işlenebilirlik için gereken kauçuk özelliklerini ve bu özellikleri ölçmek için yapılan testleri anlamak önemlidir. Kauçuk ürün üretiminde kullanılan malzemeler ve üretim adımlarının sırası Şekil 2.6’da gösterilmektedir [20].



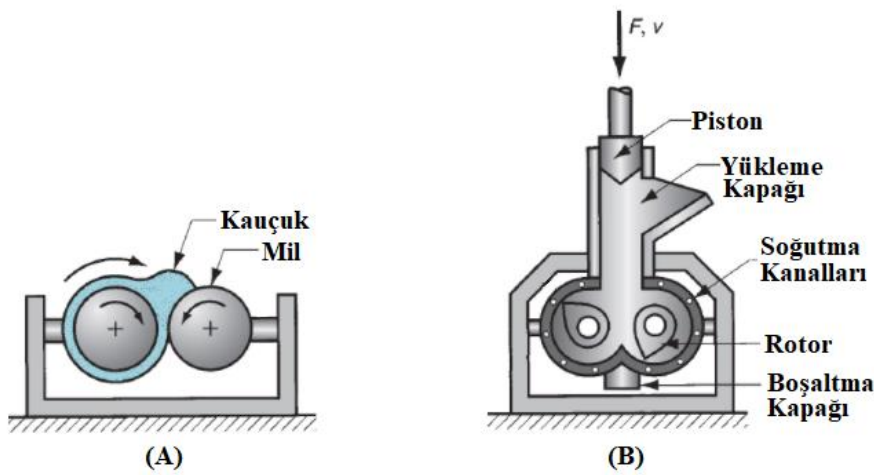
Şekil 2.6 Kauçuk ürün üretiminde malzeme ve adımların sırası

Kauçuk ürün reçetesindeki bileşenler, iki temel tip karıştırıcı; “iki silindirli açık karıştırıcı” veya “dahili mikser” kullanılarak kauçuğa eklenir.

Silindir (Açık) karıştırıcılar: Kauçuk sanayinde kullanılan en eski tip kauçuk karıştırma makineleridir. İçinden buhar ya da su geçen bu sayede sıcaklığı kontrol edilebilen, paralel ağır metal iki silindirden oluşur. Bu silindirler, kauçuğun yüksek kesmeli karıştırma ile geçmesine izin verecek şekilde önceden ayarlanmış, ayarlanabilir bir boşluk veya kısıkaç ile birbirlerine doğru döner. Arka rulo genellikle ön rulodan daha hızlı bir yüzey hızında döner; bu fark kesme kuvvetlerini artırır. Merdane hızlarındaki farka sürtünme oranı denir. Lastik genellikle ön silindirin etrafında bir "bant" oluşturur. Değirmen karıştırma, kauçuk endüstrisinin başlangıcına kadar uzanan en eski kauçuk karıştırma yöntemidir; ancak, nispeten

yavaş bir yöntemdir ve parti boyutu sınırlıdır. Dahili mikserler bu sorunların üstesinden gelir.

Banbury (Kapalı) karıştırıcılar: Günümüzde bu dahili mikserler, iki merdaneli değirmenden çok daha verimli oldukları için yaygın olarak kullanılmaktadır. Dahili mikserler, kapalı bir metal boşlukta birbirine doğru dönen iki rotor veya kanattan oluşur. Bu rotorlar teğetsel olabilir veya düzenleme olarak birbirine geçebilir. Boşluk, kauçuk, dolgu maddeleri ve çeşitli kimyasalların yerleştirildiği bir yükleme oluşuna açıktır. Bileşenler, hazneye hareket eden ağırlık; piston ile bastırılır. Karıştırma döngüsünün tamamlanmasının ardından, karıştırılmış kauçuk stok, karıştırıcının altındaki bir kapıdan boşaltılır [22].



Şekil 2.7 (A) İki silindirli (açık) karıştırıcı, (B) Banbury (kapalı) karıştırıcı [38]

Kauçuk teknolojisi uzmanı, yalnızca ürünün nihai kalitesinden değil, aynı zamanda kauçuk bileşiğin sıcaklık, basınç ve biçimlendirme gibi üretim parametrelerine uyarlanmasından da sorumludur. Laboratuvar da sorumludur. Hemen hemen tüm istenen özelliklere sahip bir ürün prototipi yapmak kolaydır, ancak laboratuvar verileri proses ve ürün geliştirme için her zaman değerli olsa da, bunu büyük ölçekte çoğaltmak her zaman kolay değildir.

Herhangi bir ürün için bileşik formülasyonun temel tasarım konuları aşağıdaki gibidir:

- 1- Hızlandırıcılar, dolgular ve işlem yardımcıları gibi doğru bileşenlerin seçimi.

- 2- Çiğ kauçuğun çiğneme ve karıştırma sırasında viskozite kontrolü.
- 3- Bileşiğin öğütücü merdanelere yapıştırılması. Uygun yumuşatıcılar kullanımı bu işlem için önemlidir.
- 4- İşleme sırasında öğütücü veya kalender merdanelerinin ve ekstrüderin uygun sıcaklık farklılıkları ve bunların bileşik üzerindeki etkileri.
- 5- Uygun yapışkanlaştırıcı ajanların eklenmesiyle yapışkanlığın iyileştirilmesi.
- 6- Geciktiriciler eklenerek yanmanın önlenmesi.
- 7- Uygun dolgu maddelerinin seçilmesi ve eklenmesiyle sertlik veya modülde artış.
- 8- Dolgu maddeleri ve oranları ve uygun hızlandırıcı ve antioksidan seçimi ile elastikiyetin artırılması.
- 9- Isı direnci için, düşük kükürt dozlarının veya kükürtsüz sertleştirme sistemlerinin kullanımı başarılı bir şekilde benimsenebilir.
- 10- Daha kalın nesneler, özellikle ebonitler için daha yüksek sertleştirme sıcaklıklarından kaçınılmalıdır. Bu gibi durumlarda sıcak suyla kürleme veya düşük sıcaklıkta adım kürleme tavsiye edilir. Hızlandırıcı sistemi buna göre tasarlanmalıdır.
- 11- İşleme karakteristikleri bilgisi: Birincil adım karıştırmadan önce çiğnemedir, ardından saklamak ve daha sonra ekstrüder, perdah makinesi vb. Malzemelerin verimli bir şekilde karıştırılması için ve düşük Mooney viskozitesinin gerekli olduğu durumlarda kauçukların önceden yumuşatılması tavsiye edilir.
- 12- Bileşenlerin oranları: Çeşitli uygulamalar için kauçukla karıştırılan bileşenlerin oranları büyük ölçüde farklılık gösterir [22].

2.7 Kauçuk Kompozitlerin Lastikte Kullanımı ve Özellikleri

Lastik sektörü, açık ara en büyük kauçuk ürünleri segmentini temsil etmektedir. Daha fazla dayanıklılık, daha iyi yakıt ekonomisi ve daha iyi güvenlik için sürekli talep, yeni lastik bileşenlerinin, özellikle sırt bileşenlerinin sürekli geliştirilmesini

gerektirir. Performans gereksinimleri, iyi bilinen "sihirli üçgen" aşınma direnci, yuvarlanma direnci ve kayma direnci, özellikle ıslak patinajla çevrilebilir. Buna ek olarak, sırt, omuz ve kat ayrımlarından kaynaklanan lastik arızasının ana faktörlerinden biri olduğu için, özellikle daha ağır araç lastiklerinde ısı oluşumu bir endişe kaynağıdır. Bileşimdeki daha düşük ısı oluşumu, lastiğin yaşam döngüsünün önemli bir parçası olan lastiğin yeniden kaplanabilirliğini de artırır. Lastik performans gereksinimlerinin optimum kombinasyonunu geliştirirken, hem polimerin hem de dolgunun önemli bir rol oynadığı kabul edilmiştir.

Tipik olarak yüksek sıcaklıktaki kayıp faktörü ($\tan \delta$) ile karakterize edilen histerezis, lastik sırtı bileşiklerinin önemli bir parametresidir. Dinamik gerilim altında bileşenlerin ısınmasını göstermekle kalmaz, aynı zamanda lastiklerin yuvarlanma direnci ile de iyi bir korelasyon gösterir. Histerezis sırayla, polimer dolgusu ve özellikle dolgu dolgusu etkileşimleri tarafından yönetilen dolgu ağı tarafından belirlenir [39]. Dolgu-dolgu etkileşimi ne kadar güçlü olursa, dolgu ağı o kadar gelişmiş olur veya dolgu maddesinin mikro dispersiyonu o kadar zayıf olur. Bu koşullar daha yüksek yuvarlanma direncine ve ısı oluşumuna neden olur.

Islak kayma direnci ile ilgili olarak, mekanizma daha karmaşıktır. Düşük sıcaklıkta dinamik histerezis, kayma işleminde yer alan dinamik gerilimin yüksek frekanslı doğası nedeniyle önemli iken, elastohidrodinamik yağlamanın (EHL) ve sınır yağlamanın (BL) da kritik olduğu anlaşılmıştır [45, 46]. Dinamik özelliklerin yanı sıra, araç tipi (yolcu veya kamyon), fren sistemi (kilitli tekerlek ve kilitlenmeyi önleyici fren sistemi (ABS)), hız, sıcaklık, yol yüzeyi ve yük gibi test koşullarının mikro-elastik-hidrodinamik yağlama (MEHL) ve BL üzerinde büyük etkisi olduğu anlaşılmıştır. MEHL'nin göreceli rolü, aynı zamanda, polimer ve dolgunun doğası gibi lastik sırtı bileşiğinin bileşimi ve bunların etkileşimi tarafından da belirlenir. Silika dolgulu bileşikler MEHL'yi azaltmak için uygunken, karbon siyahı sınır ve kuru sürtünme için iyidir [44,46].

2.8 Dolgu-Elastomer Etkileşimleri

Geçmişten günümüze kadar elastomerlerin partikül dolgu maddeleri ile güçlendirilmesiyle ilgili bir çok çalışma yapılmıştır. Bunun ana nedeni, dolgu maddelerinin takviyesiyle kauçuk karışımının mekanik özelliklerdeki sert

değişikliklerdir: elastomerlerin olağan uygulamalarının çoğu, partikülat dolgu maddeleri kullanılmadan düşünülemez [42].

Elastomerlerde takviye dolgu maddelerinin kullanılması, eş zamanlı bir artış modülü ve kopma sırasında deformasyona neden olur. İlginçtir ki, deforme olabilen matrisin bir parçasının katı nesnelerle değiştirilmesi, onun deforme olabilirliğini azaltmaz. Bu iki antagonistik özelliğin artışı, elastomer takviyesini karakterize eder. Bu büyüleyici paradoks, tam olarak anlaşılmamasına rağmen, güçlendirilmiş elastomerlerin benzersiz malzeme özellikleri ve uygulamaları sağlama ve farklı teknolojik alanlardaki başarılarını haklı çıkarma yeteneklerini açıklamaktadır [42].

Elastomer takviyesinde kullanılan karbon siyahlarının yüksek yüzey alanları ve yüklemeleri, takviye edici nesneler arasında, hemen hemen her elastomerik zincirin en az bir agregayla temas ettiği kadar küçük mesafeler yaratır ve "Dolgu Ağı" oluşmasını sağlar. Karbon siyahı, elastomerik zincirler yüzeyine güçlü bir şekilde adsorbe edilir ve bu adsorpsiyon, elastomerik zincirlerin küçük bir kısmıyla sınırlı olsa bile, hareket kabiliyetlerini büyük ölçüde yavaşlatır. Dolgu ağı, bağlı kauçuk ölçümleri ile de açıkça kanıtlanmıştır. Bağlı kauçuk, dolgu yüzeyindeki elastomer adsorpsiyonunu ölçtüğü için, bağımsız olarak ölçülebilen parametreler olan dolgu miktarına, spesifik yüzeyine ve yapısına büyük ölçüde bağlıdır.

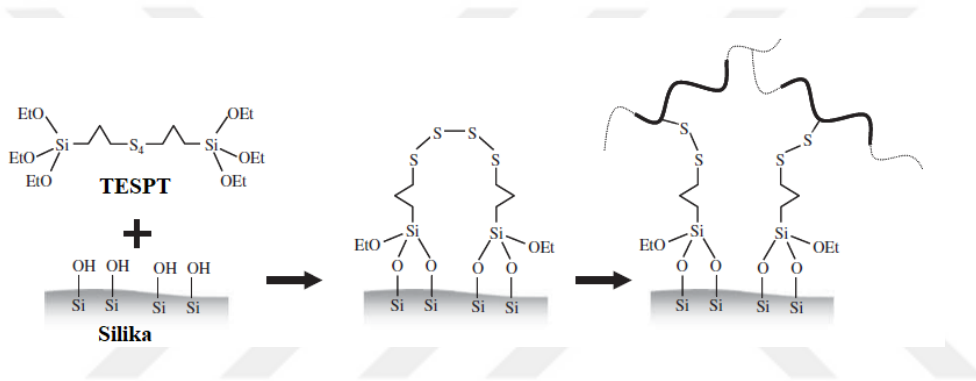
2.9 Kauçuk ve İnorganik Dolgu Malzemesi Uyumlaştırma

Kauçuk ve dolgunun uyumlu olup, dolgunun kauçuk karışımı içerisinde iyi dispersiyon özelliği gösterebilmesi için dolgunun yüzey enerjisi ve morfolojik özellikleri önemlidir. Dolgunun kauçuk içerisindeki dağılımı, dolgu yüzey alanından büyük ölçüde etkilenir: yüzey alanı ne kadar yüksek olursa, dağılım o kadar düşük olur. Bu sonuç muhtemelen, yüksek yüzey alanının genellikle daha küçük agregalara sahip olması gerçeğinden kaynaklanmaktadır, yüksek yüzey alanına sahip dolgular, komşu dolgu parçacıkları ile daha fazla etkileşim geliştirecektir.

Takviye edici dolgu maddelerinin morfolojisi ve fizikokimyasal özellikleri, takviye kabiliyetlerini doğrudan tanımladıkları için çok önemlidir. Bunların karakterizasyonu eskiden esas olarak morfolojik özelliklere (yüzey alanı ve yapı) dayanıyordu, ancak silikaların takviye dolgu maddesi olarak kauçukta kullanıldığında dağılmasında karşılaşılan zorluklar nedeniyle, dispersiyon ve yüzey kimyası karakterizasyonu önem kazanmıştır.

Karbon siyahının aksine, silika elastomer takviyesini elde etmek için bir bağlama/kaplama ajanı kullanmak gereklidir. Ticari olarak kullanılan çeşitli birleştirme maddeleri vardır: silanlar, titanatlar, zirkonatlar, zirkoalüminatlar, karboksilatlı polipropilenler, kromatlar, klorlu parafinler, organosilikon kimyasalları ve reaktif selülozikler örnek verilebilir. Bunlardan organosilanlar ve titanatlar, mineral yüzeyleri değiştirmek için en yaygın olarak kullanılanlardır. Diğer yüzey değiştiriciler, kullanım veya performansta belirli avantajlar sundukları yerlerde daha dar olarak kullanılır [43].

TESPT, trietoksisililpropiltetrasülfür, en yaygın olarak kullanılan birleştirme maddesidir.



Şekil 2.8 TESPT ile silika yüzey modifikasyon reaksiyonu

Şekil 2.8’de gösterilen TESPT molekülü, silikanın silanollerine karşı reaktif bir trietoksisilil kısmı ve elastomerik zincirlerle reaksiyona giren polisülfidik bir kısmı olan iki işlevli bir moleküldür. Reaksiyon sıcaklıkları biraz farklı olduğu için, TESPT’nin silika yüzeyi ile reaksiyonu, esas olarak, kütleme sırasında polisülfidik kısmın reaksiyonu gerçekleştiğinde karıştırma sırasında meydana gelir.

Silanetriol veya oligomerin -Si-OH gruplarının, başlangıçta mineral yüzeyindeki -OH gruplarıyla hidrojen bağı yaptığına inanılmaktadır. Bu -OH grupları silanollerdendir. Başarılı bir şekilde silan modifiye edilmiş silikalar ve silikatlar genellikle yapısal silanollerden yoksun olduklarından, bunlar silika yüzeylerin ve adsorbe edilmiş suyun reaksiyonu ile oluşan silanollere atfedilir. Bu, tek tip silan kaplamayı sağlamak için yeterli sayıda ve dağılımda silanol grupları sağlayacaktır [43].

Silika yüzeyi ve elastomerik zincirler arasında bir kovalent bağ oluşturmak için bir birleştirme maddesi kullanıldığında, koruyucu etkisinden dolayı polimer

adsorpsiyonunu da sınırlar. Dolayısıyla silika-silan-elastomer bileşiklerinde “dolgu ağı” karbon karası elastomer sistemlerinden çok daha düşük olacaktır. Bununla birlikte, niteliksel olarak aynı kalır ve elastomer zincir hareketliliği, silika yüzeyinin yakın komşuluğunda da sınırlıdır. Açıktır ki, herhangi bir bağlama maddesi kullanılırsa, ek olarak polimer adsorpsiyonu doğal olarak meydana gelecektir, silikanın yüksek polaritesi nedeniyle, silika agregaları arasında bazı doğrudan etkileşimler de gerçekleşecek ve ek bir dolgu-dolgu ağı oluşturacaktır. Bu etkiler, uygun miktarda bağlama maddesi kullanıldığında silika takviyeli sistemlerde olmayacaktır.

İnorganik dolguların yüzey modifikasyonu ile optimize edilmiş dolgu dispersiyonu ve bağ kurması sağlanarak, kauçuğun çekme-eğilme mukavemeti, aşınma performansı, sertlik, uzama, ısı iletkenliği, ısınma soğuma sırasında termal genleşme ve çekmesi kontrol altına alınarak soğuma sonrası yüzey görüntüsü iyileştirilebilir [48, 49].

2.10 Kauçuk Kompoundlarının Analizi

2.10.1 Vulkanize Olmamış (Yarı Mamül) Kauçuk Testleri

2.10.1.1 Viskozite

Mooney viskozitesi, ham kauçukları tanımlamada kullanılan ilk özelliktir. Polimerdeki etilen ve dien monomer oranı, molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı gibi parametreler kauçuk karışımlarının mooney viskozite değerini etkiler. Polimerdeki dien monomer oranı yüksek ise kauçukların mooney viskozitesi yüksek, etilen oranı yüksek ise kauçukların mooney viskozitesi düşüktür. Test sonuçları mooney cinsindendir. Mooney viskozite sonuçları ekstrüderdeki akış, hareket ve şekil alma özelliklerini incelemek ve hamurun akışkanlığını kontrol etmek amacıyla kullanılır. Genel olarak yumuşak hamurların viskozitesi düşük sert hamurların viskozitesi yüksektir. Karışım içerisinde yer alan dolgu maddesi tipi ve oranı da viskozite değerlerini değiştirir.

Mooney viskozite test parametreleri aşağıda sıralanmıştır:

I.VIS: Hamurun test cihazına ilk konulduğu andaki sahip olduğu viskozite değeridir. Yani başlangıç viskozitesidir.

ML(1+4): Hamurun en akışkan olduğu anda ölçülen viskozite değeridir. Yani testin yapıldığı sıcaklıktaki minimum viskozitedir. (Minimum Tork: birimi N-m ve ya lb-

in (pounds-inch)'tir ve karıştırma koşulları ile ilgilidir. Bu nokta çapraz bağlanma henüz sözkonusu değildir. Çapraz bağlanmanın başladığı noktadır. Çapraz bağlanma olmadığından bu noktadaki tork değeri hamurun yoğunluğu dolayısıyla da sertliği hakkında da bilgi verir.

2.10.1.2 Reolejik karakterizasyon

Vulkanizasyon işlemi sırasında karışım özellikleri değişmektedir. Reometre testleri vulkanizasyon sırasında değişen özellikler hakkında bilgi vererek, vulkanizasyon değişkenlerini kontrol altında tutma, karışıma özgü vulkanizasyon şartları belirleme ve işletme şartlarını belirleme açısından oldukça önemli bir yere sahiptir.

Hareketli Kalıp (MDR - Moving Die Reometer), reometre cihazı içerisindeki numuneye daha önceden belirlenmiş sabit bir sıcaklık altında dairesel güç uygulanır ve ölçülen tork değerleri zamana bağlı bir fonksiyon olarak ölçülür. Vulkanizasyon ilerledikçe tork artar. Vulkanizasyonun tamamlandığı noktada artık eğri düzleşmiş olur ya da tork maksimuma ulaşır. Pişme devam ettikçe reversiyon (geri dönüş) gerçekleşir ve tork düşmeye başlar. Tork değerinin yükselmeye devam ettiği durumlarda tanımlanan zaman esnasındaki tork değeri maksimum olarak alınır. Şekil 2.2'de yer alan reometre eğrisindeki test parametreleri aşağıdaki gibidir, kauçuk endüstrisinde en çok kullanılanlar ise “minimum tork (ML)”, “scorch süresi (ts2)”, “optimum pişme süresi (t90)”, “maksimum tork (MH)”.

ML: Minimum tork: Testin yapıldığı sıcaklıkta numunenin viskozitesi hakkında bilgi verir. Bu noktadan itibaren çapraz bağlanmanın başlamasıyla karışımın sertliği artar ve dolayısıyla viskozite değeri de yükselir. Proses sırasında hamur sertliği ve yoğunluğu hakkında bilgi verdiği için prosese uygunluğun yani işlenebilirliğin de bir ölçüsüdür. ML değerinin düşük olması işlenebilirliğin daha iyi olduğunu gösterir. ML değeri fiziksel bir özelliktir ve karışımda kullanılan kauçuk tipine ve karışımda kullanılan diğer maddelerin oranına bağlı olarak değişir.

MH: Maksimum Tork: Gerilme, yırtılma ve kopma dayanımı gibi özellikler ile ilgilidir. %100 pişmenin gerçekleştiği andaki viskozitenin tork değeridir. Bu noktada vulkanizasyon işlemi tam olarak tamamlanmıştır. Dolgu maddesinin artmasıyla MH değeri artar. MH değeri daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenmektedir ve toplam bağ sayısının artmasıyla MH değeri de artar.

ts2: Pişme başlangıcı zamanı (scorch time) - Scorch süresi, pişmenin ilk safhası anlamına gelmektedir ve hamurun pişmeye başlama süresi, ekstrüderden pişme hattına girene kadar ki geçen süreyi ifade eder. ts2 değeri proses güvenliğini belirlemek için kullanılır. Kauçuk sektöründe en çok kullanılan parametredir. Scorch süresinin proses şartlarına göre belirli bir aralıkta olması istenir;

- Scorch süresinin kısa olması; erken pişme problemine yol açarak son ürünün şekil stabilitesinin bozulmasına ve yüzeyinde pürüzlülüğün artmasına neden olur.
- Scorch süresinin uzun olması; pişmenin istenen süreden daha uzun sürede gerçekleştiği anlamına gelerek yetersiz pişme olduğunu gösterir. Pişmiş ürün son şeklini koruyamaz ve ürünün fiziksel özelliklerinde düşme görülür.

Kauçuk prosesi için istenen durum emniyetli ve hızlı pişmedir. Scorch süresinin uzun olması, optimum pişme süresinin yeterince kısa olduğu durumlarda problem teşkil etmez, aksine tercih edilen bir durumdur. Ancak, ts2 süresi uzun olan hamurların genellikle t90 süreleri de uzun olmaktadır. ts2 genel olarak MH'a ulaşmak geçen sürenin %10-15'ine denk gelir. Yani t10 ile t15 arasındadır.

t5 : MH' a ulaşmak için geçen sürenin %5'idir.

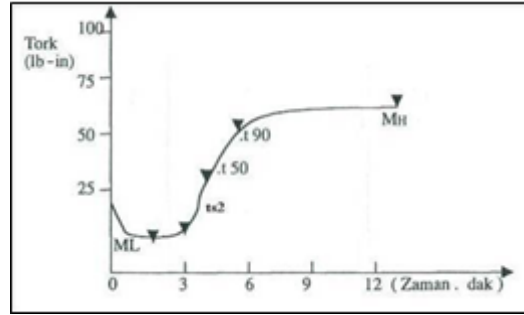
t35 : MH'a ulaşmak için geçen sürenin %35'idir.

t50 : MH'a ulaşmak için geçen sürenin %50'sidir.

t90: Optimum pişme süresi: Maksimum pişmeye ulaştığındaki zaman, optimum pişme süresidir. Üretim esnasında pres süresini belirlemede yardımcıdır. Maksimum tork değerinin %90'ına ulaştığı zaman (dak.) optimum pişme süresi anlamına gelir.

t90 süresi, hamurun pişme hattında ne kadar süre kalabileceğinin belirlenmesi açısından önemlidir. Pişme hattından t90'dan daha kısa bir sürede çıkan hamur, pişmesi tamamlanmadan çıkmış olur. Pişmesi tamamlanmadan hattın çıkan üründe şekil bozuklukları ve fiziksel özelliklerinde düşmeye gözlemlenir. Eğer ürün pişme hattında t90'dan daha fazla sürede kalırsa bu durumda da fazla pişme gerçekleşir ve bu da ürünün sert, kırılğan olmasına neden olur ve fiziksel özelliklerde de düşmeye yol açar. Ürünün %100 değil, %90 pişmesi istenir. Geriye kalan %10'luk pişme

zamana yayılarak ürünün fiziksel özelliklerini koruması sağlanır. Bu yüzden de %90'lık pişme “optimum pişme süresi” olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.9 Vulkanizasyon eğrisi

Kauçuk proses analizörü (RPA – Rubber Process Analyzer), MDR gibi bir hareketli kalıp reometresidir. Vulkanizatların yaygın dinamik analizinden çok daha kolay ve hızlı bir şekilde dinamik davranışın çok güvenilir ve ayrıntılı bir şekilde araştırılmasını sağlar. Düşük gerinim ve yüksek gerinim durumunda depolama kesme modüllerindeki farktan Payne etkisinin üzerine yorum yapılmasını sağlar. MDR ile sadece vulkanize olmamış kauçuk hamurlarının vulkanizasyon özellikleri incelenebilirken, RPA da ek olarak vulkanize olmuş hamurun da reolojik özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar.

2.10.2 Vulkanize Edilmiş Kauçuk Kompozitlerin Testleri

2.10.2.1 Sertlik testi

Sertlik, malzemenin deformasyona karşı gösterdiği direnç olarak tanımlanır, bu nedenle direkt bir büyüklük olarak ölçülmez ve daha yüksek dayanımda bir malzemenin kendisinden daha düşük dayanımda diğer bir malzeme üzerinde yapmış olduğu deformasyon üzerinden hesaplanır. Batıcı uç ve kullanılan ağırlığa göre sınıflandırılmaktadır. Deformasyon ne kadar az gözlemlenirse malzemenin sertliği o derece yüksektir şeklinde değerlendirme yapılmaktadır.

Polimerlerin, elastomerlerin, kauçukların, süngerlerin sertlik değerini belirlemek için kullanılan yöntem Shore sertlik değeri denir. Sertlik, bir yay yükü veya ölü yük altında sert bir topun neden olduğu girinti derinliği ile ölçülür, girinti, 0 ile 100 arasında değişen bir ölçekte sertlik derecelerine dönüştürülür. Ölçülen bu değere Uluslararası Kauçuk Sertlik Dereceleri (IRHD) denir. Yaylı sayaç, Shore A değerlerini verir, buna ASTM D2240 ve ISO 7619'da açıklanan Durometre Sertlik Metodu (genellikle küçük cep boyutunda bir aparat) da denir. 0'dan 100'e kadar olan

sertlik ölçeği, "0" sıfır elastik modülüne sahip bir kauçuğu temsil edecek ve "100" sonsuz elastik modülüne sahip bir kauçuğu temsil edecek şekilde seçilir. IRHD testi, 3 gramlık bir ilk yük ve 570 gramlık bir son yük altında kauçuğun yüzeyinde duran bir "ayağa" göre topun kauçuğa nüfuz etme derinlikleri arasındaki farkın ölçülmesinden oluşur. IRHD testi, tüm pratik amaçlar için Shore A ölçeği ile aynıdır [19].

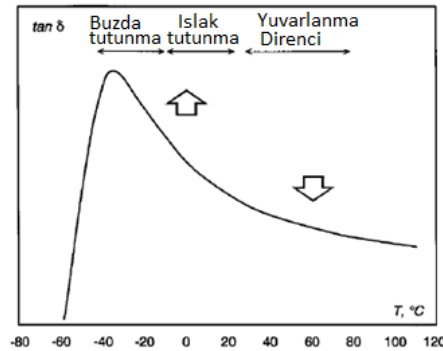
2.10.2.2 Spektrometre testleri (rheograph-solid)

Viskoelastik özellikler, polimer karakteristiği, dolgu maddelerinin güçlendirme etkisi ve miktarına, ve çapraz bağlanma yoğunluğuna bağlıdır.

Viskoelastik özellikler göz önüne alındığında, ideal lastik malzemesinin düşük yuvarlanma direnci ve yakıt tasarrufu sağlaması için 50-80°C arasında düşük $\tan\delta$ değerine sahip olması gerekmektedir. Daha düşük sıcaklıklarda ise $\tan\delta$ değerinin yüksek olması daha iyi ıslak tutunma, yol tutuş sağlayarak ıslak veya buzda kızıklamayı önler.

Kauçuk karışımlarına dolgu maddelerinin eklenmesi, kauçukların statik ve dinamik özellikleri üzerinde kuvvetli bir etki oluşturarak karışımların dinamik mekanik özelliklerini değiştirmektedir. Kauçuk malzemelerin dinamik gerilmeye maruz kalmaları sonucu ortaya çıkan ısı üretimi ve yorulma ömrü lastiğin yuvarlanma direnci, ıslak tutunması ve aşınma direncinde etkilidir [16].

Şekil 2.9'de gösterildiği gibi, 1–10 Hz frekans aralığında, $\tan\delta$ değerinin sıcaklığa karşı grafiği lastik kauçuk karışımlarının viskoelastik özellikleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 2.10 1-10 Hz arasında, $\tan\delta$ değeri ve sıcaklığın lastik performansındaki farklı dinamik özellikler ile ilişkisi

Analiz sırasında ısı taraması uygulanırken, kauçuk örneklerine, Tg değerinin altındaki sıcaklıklarda düşük gerinim uygulanırken, Tg üzerindeki sıcaklıklarda yüksek gerinim uygulanır. Düşük gerinimlerde dolgu maddelerinin birbirine sürtünmeleri/etkileşimleri baskın iken, yüksek gerinimlerde kauçuk-dolgu maddesi etkileşimleri görülmektedir [16].

Kayma modulünün depolama modülüne oranı, iç sönümleme veya kayıp tanjantı ($\tan\delta$) olarak adlandırılır ve malzemelerin dinamik davranışını karakterize eden bir göstergedir.

Spektrometre ile elde edilen ısı taraması grafiğinde yüksek sıcaklık değerlerinde oluşan yüksek gerinimlerde ölçülen değerler lastiğin yuvarlanma direnci (RRC; Rolling Resistance), hakkında bilgi verir.

Islak tutunma veya ıslak çekiş, lastiğin sırt yüzeyi ile yol arasındaki kayma direnci ile üretilen stres/baskı ile ilişkilidir. Bu harekette, kauçuk karışımının yapısına ek olarak yol yüzeyinin pürüzlülüğü de etkilidir. Spektrometrede 0°C sıcaklıkta elde edilen veriler lastiğin ıslak tutunma performansı hakkında bilgi verir [14].

Camsı geçiş sıcaklığı (Tg), modülüs değerindeki büyük düşmenin gözlemlendiği sıcaklıktır.

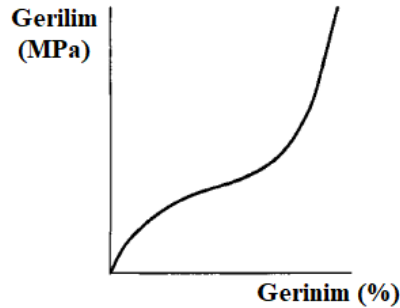
Tg sıcaklığı genellikle $\tan\delta$ 'daki pikde alınsa da, kayıp modülü (E'') grafiğindeki pik ile de bulunabilir. E'' grafiğindeki pik, sadece segmental gevşeme süreçlerine karşılık gelir ve dolgu-kauçuk etkileşimlerinden etkilenmez. Kayıp modülü (E'')-Sıcaklık ve $\tan\delta$ -Sıcaklık grafiklerinde elde edilen piklerin maksimum değerlerine karşılık gelen sıcaklıklar camsı geçiş sıcaklıklarını (Tg) gösterir.

2.10.2.3 Tensil testi

Çekme testi, kauçuk numunelerinin bir çekme test cihazında üniform bir hızda gerilmesinden ve numuneler üzerindeki stres değerlerinin ve sonuçta ortaya çıkan uzamanın az çok düzenli zaman aralıklarında kaydedilmesinden oluşur. Dikey eksen üzerindeki uzama ve ordinat eksenindeki gerilmeler ile çizilen eğriye çekme eğrisi denir. Çekme gerilimi, numuneye etkiyen toplam kuvvetin numunenin ilk kesitine oranıdır. Kauçuk numunenin kırılma noktasındaki çekme gerilimine çekme mukavemeti denir. Numune kırıldığında uygulanan orijinal kesitin birim alan başına kuvveti olarak tanımlanır. Maksimum uzama, "kopmadaki uzama" olarak

adlandırılır. Sıcaklığın düşürülmesiyle numunenin maksimum uzaması azalır. Gerilme hızı, hem çekme mukavemetinin değerini hem de uzamanın değerini etkiler. Değişen germe hızlarında, germe hızı ne kadar yüksek olursa, gerilme mukavemeti ve uzama değerlerinin o kadar büyük olacağı bulunmuştur. Dolgu maddeleri, kükürt, hızlandırıcılar ve plastikleştiriciler gibi bileşik bileşenlerinin, farklı kauçuk bileşiklerinin gerilme eğrileri üzerinde büyük etkisi vardır. Belirli bir uzama değerinde orijinal kesitin birim alanı başına düşen yüke modül denir. Bazı durumlarda bir kauçuk bileşiği, gerilme mukavemeti ve nihai uzama değerleri ile karakterize edilebilir. Aynı zamanda %100, %200, %300 veya %500 uzama modülü olarak da karakterize edilebilir. Modülün değeri, doğrudan gerilim-gerinim eğrisinden hesaplanabilir.

Şekil 2.11, "tipik" bir kauçuk bileşiği için bir gerilim-gerinim eğrisini göstermektedir. Metallerin aksine, bu gerilim-gerinim eğrisi doğrusal bir kısım göstermez. Bu nedenle, eğriye teğet çizilen ve orijinden geçen düz bir çizginin eğimi olan Young modülünü hesaplamak genellikle pratik değildir. Bunun yerine, seçilen uzamalardaki gerilim genellikle rapor edilir.



Şekil 2.11 Kauçuk gerilim-gerinim eğrisi

Nihai çekme mukavemeti gibi gerilim-gerinim özellikleri, diğer faktörlerin yanı sıra zayıf karıştırma ve dağılım, yabancı madde varlığı, yetersiz kütleme, aşırı kütleme ve gözeneklilik tarafından kolayca etkilenebilir. Karbon siyahı aglomeralar gibi farklı bileşik bileşenlerinin dağılmamış parçacıkları, bir kauçuk dambılın gerilmesi sırasında stres konsantrasyonlarına neden olarak daha düşük streslerde erken kırılmalara neden olur. Kir veya kağıt parçaları gibi yabancı maddeler de dambılın daha düşük strese kırılmasına neden olabilir. Benzer şekilde, uçucu bileşik bileşenleri, kütleme sırasında gözenekliliğin oluşmasına neden olabilir. Bu boşluklar ayrıca daha düşük çekme mukavemetine neden olabilir. Son olarak, laboratuvar

kariştırılan yığınlar genellikle fabrikada kariştırılan yığınlardan daha yu0ksek gerilme mukavemetine sahiptir unku laboratuvar karişımları genellikle daha iyi dağılır. Gerilim-gerinim eğrileri karişlaştırması ile kauçuk bileşiğinin karişım proses verimliliği hakkında bilgi edinilebilir [19].

2.10.2.4 Aşınma Testi

Bir u0runu0n aşınma direncini değerlendirmenin en guv5enilir yu0ntemi, u0runu0n gerçek hizmet koşullarında u0retilmesi ve test edilmesidir. Ancak bu, maliyetli ve zaman alıcı bir yaklaşımdır ve test koşulları hiçbir zaman tam olarak aynı olmadığından değerlendirme sonuçlarında b5uyuk farklılıklar g5or5lmektedir. U0reticinin ihtiyaç duyduğu şey, en iyi performans g5osteren malzeme ve form5lasyonların tanımlanabilmesi için laboratuvarda aşınma direncinin kesin bir değerlendirmesidir [45].

Kauçuklarda aşınma direncinin belirlenmesi için Lambourn test cihazı kullanılmaktadır. Disk şeklindeki kauçuk test parçası ile çevreleri belirli bir y5k altında birbirine bastırılarak bağımsız olarak d5onmeye tahrik edilen bir aşındırıcı tekerlek arasındaki çevresel hız farkının neden olduğu kaymadan kaynaklanan aşınma kaybı belirlenir. Test sonucu, aşınma testi s5uresi veya çalışma mesafesi başına hacim kaybı ve/veya bir referans bileşiğe kıyasla aşınma direnci endeksi olarak rapor edilebilir [46].

Kauçuk karişımlarında aşınma, lastiğin u0m5r açısından performansını g5ostermektedir. Elde edilen değerler doğrudan aşınma performansını g5ostermemekte olup, sadece test edilen numuneleri birbirleri ile karişlaştırmamızı sağlar. Lastiklerin gerçek u0m5r/aşınma performansları araç altında saha testleri yapılarak test edilmektedir.

2.11 Literat5r Araştırması

Kauçuk-kil nanokompozitleri konusu geçmişten g5un5m5ze birçok araştırmacı tarafından ilgi g5orm5řt5r. Nano boyutta kil içeren nanokompozitler; gelişmiş mekanik, termal ve gaz bariyeri u0zelliği, y5ksek alev geciktiricilik, u0z5c5 emiliminin daha d5uşuk olması, kimyasal madde ve şekil hafızası gibi u0zelliklere sahip olması nedeniyle birçok uygulamada kullanılmaktadır.

Kompozit malzemelerin belirli servis performanslarını arttırmak amacıyla, kauçuk ve dolgu maddeleri arasındaki uyumsuzluğu iyileştirmek için yüzey kaplama ajanları kullanılarak bazı yüzey modifikasyonları yapılması gerekmektedir.

Literatürde yer alan aşağıdaki çalışma örnekleri, tez adımlarını belirlerken bize yol gösterici niteliktedir.

2.11.1 Stiren Bütadien Kauçuk İçeren Kompozit Çalışmaları

Shan ve çalışma arkadaşları (2010), farklı oranlarda organokil içeriğinin NR/SBR matrisli nanokompozitlerin mekanik, termal özelliklere etkisi ve lastik endüstrisi için muhtemel uygulamalarını incelenmiştir. Bu çalışma sonuçlarına göre, organokil miktarı 5.0 phr'dan az karışımlarda kopma ve yırtılma dayanımının belirgin bir şekilde iyileştiği belirtilmiştir. 3.0 phr organik kil ilavesinin nanokompozitlerin kopma dayanımını %92.8, yırtılma dayanımını %63.4 iyileştirilmiştir. Çok düşük oranlarda bile organokil ilavesinin nanokompoziti güçlendirdiği, şişme ve termal özelliklerini iyileştirdiği belirtilmiştir. İlave edilen organokiller vulkanizasyon prosesinde hızlandırıcı görevi görerek kürlenme ve gecikme süresini azaltmaktadır. Organokil ve ko-takviye sistemlerinin getirdiği özellikler ile lastik endüstrisinde özellikle aşında direncinin iyileştirilmesi ve üretim maliyetinin düşürülmesi için iyi bir uygulama ihtimali olduğunu göstermektedir [17].

Mohammad ve çalışma arkadaşları (2012), CB ve MWCNT - çok katmanlı karbon nanotüplerin SBR kauçukları içerisinde kullanarak şişme davranışı, çeşitli gerinim hızlarındaki gerilme özellikleri ve kürlenme kinetiği karakterize edilmiştir. Deneysel veriler, tüp modeli teorisinin yanı sıra Flory-Rehner modeli kullanılarak kürlenme yoğunluğu analiz edilmiş, dolgulu SBR'nin ağ yapısının rijit parçacıklar, yarı-rijit bağlı kauçuk ve matris kauçuk içeren üç fazlı bir kompozit modeli izlediği bulunmuştur. CB dolgulu SBR'de çapraz bağlanmanın şişme davranışına, mekanik performansına ve şebeke gelişimine önemli bir katkı sağladığı anlaşıldı. Yüksek yapı seviyesine sahip CB'ler, daha fazla bağlanmış kauçuk içeriği gösterir ve sonuç olarak sistemin nihai özelliklerine daha fazla katkıda bulunurlar. MWCNT'ler için bağlı kauçuk önemli bir rol oynamaz ve SBR/MWCNT'nin nihai özellikleri doğrudan polimer dolgu etkileşiminden ve MWCNT takviyesinin yüksek en boy oranından kaynaklanmaktadır. Kraus etkileşim parametresi ve Heinrich bağlama yoğunluğu faktörüne göre, polimer dolgu maddesi etkileşimi her üç karbon parçacığı takviyesi

türü için de iyi bulunmuştur. MWCNT'ler ve daha az yapılandırılmış CB, yani CB-N330, hemen hemen aynı etkileşim parametrelerini gösterirken, SBR ve daha yüksek derecede yapılandırılmış CB, yani CB-XE2B arasındaki etkileşim daha güçlü olduğu çalışmada belirtilmiştir [11].

Ahmed ve çalışma arkadaşları (2014), en aktif kaolin türü olan ve termal olarak muamele edilmiş m-kaolinit dolgu maddesini, 10 ila 50 phr arasında değişen farklı konsantrasyonlarda stiren-butadien kauçuk kompozitlerini oluşturarak, kompozitin reometrik, fiziksel, mekanik ve termal özelliklerini incelemiştir. Bu çalışmanın ana amacı, kireç haline getirilmiş kaolin aktifliğinin, iki fonksiyonlu bir katkı maddesi (takviye dolgu maddesi ve hızlandırıcı) veya ters bir polimer zincirini kıran aktif bir radikal olarak çalışmasına izin verip vermeyeceğini belirtmektir. Çalışma, kalsine edilmiş kaolin içeren SBR'nin, kaolin içerenlerden daha iyi özellik sunduğunu, kalsine kaolinin SBR kompozitlerinde iki fonksiyonlu bir katkı maddesi olarak çalıştığını gösterdiğini ortaya koymuştur. Kalsine kaolin içeren SBR için şişme davranışı SBR içeren kaolinden daha iyidir; bunun nedeni matrise tolüene penetrasyonu yasaklayan küçük kalsine kaolin parçacıklarıdır. Morfolojik incelemeler, kalsine kaolin daha küçük parçacıkların büyük kaolin parçacıklarına göre SBR matris daha homojen dağıtıldığını göstermiştir [12].

2.11.2 Dolgu Yüzey Modifikasyonu İçeren Kompozit Çalışmaları

P. Pasbakhsh ve çalışma arkadaşları (2010) çalışmalarında halosit nanotüplerin (HNTs), etilen propilen dien monomer (EPDM) içindeki dağılımlarını iyileştirmek için γ -metakriloksipropil trimetoksisilan (MPS) ile modifiye etmişlerdir. EPDM/HNT nanokompozitlerini, iki silindirik bir değirmende HNT'lerin yüz kauçuğu (phr) başına 0, 5, 10 ve 30 kısım EPDM ile karıştırarak hazırlamışlardır. Nanokompozitlerde %100 uzamada (M100) çekme mukavemeti ve çekme modülü, EPDM/değiştirilmemiş HNT'lerden (EPDM/HNT) daha yüksek olduğu, HNT'lerin modifikasyonundan sonra kopma uzaması biraz azaldığı test sonuçları ile paylaşılmıştır. SEM ve TEM çalışmaları ise değiştirilmiş HNT'lerin EPDM matrisinde daha iyi dağıldığını ortaya çıkarmış, FTIR ve TGA, γ -MPS'nin HNT'lere kısmen nüfuz ettiğini ve HNT'lerin yüzeylerindeki Si-O grupları ile etkileşime girdiğine ulaşılmıştır [47].

Sinan Şen (2010) çalışmasında, montmorilonit (MMT) kilini, setil trimetil amonyum bromür ve ayrıca trimetoksi vinil silan ile organik olarak modifiye ederek polyester nanokompozitin termal, mekanik özelliklerini incelemiştir. Dinamik, mekanik ve termal özelliklerdeki farklılıkların yanı sıra ortaya çıkan nanokompozitlerin morfolojisi, MMT modifikasyon mekanizmalarına dikkat edilerek tartışılmıştır [47]. Kullanılan iki farklı modifikasyon ajanlarından biri (Setil trimetil amonyum bromür), kil ara katman katyonları ile iyon değişimi reaksiyonuna seçici olacak ve kil katmanlarının genişlemesine yol açacak, böylece polimer zincirleri veya monomer, silika plakaları arasına girebilecektir. İkinci ajan (MMT), polimerizasyon sürecine katılan kil tabakalarının kenarları ve yüzeyleri ile olan etkileşimlere karşı seçici olacaktır. İki uygun modifikasyon ajanı kullanılarak kil modifikasyonu yapıldığında, geliştirilmiş termal ve dinamik mekanik özelliklere sahip katmanlı polimer nanokompozit yapılar hazırlanabildiği çalışma sonuçlarında paylaşılmıştır [48].

2.11.3 Feldspat İçeren Kompozit Çalışmaları

İsmail ve çalışma arkadaşları (2009), uyumlaştırıcıların Feldspat/Polipropilen kompozitlerin morfolojik özellikleri, su absorpsiyon ve mekanik özellikleri üzerine etkisi konusunu incelemişlerdir. İki çeşit uyumlaştırıcı (PEAA: Polietilen ko-akrilik asit ve PP-g-MAH: graft maleik anhidrit polipropilen) deneyerek kompozitlerin proses işlenebilirlikleri iyileştirilmiştir. Çalışma sonucunda, çekme mukavemetinin, kopma uzamasının, Young modülü ve darbe mukavemetinin, her iki uyumlayıcı ile birlikte arttığı belirtilmiştir. SEM cihazı kullanılarak yapılan morfolojik inceleme sonuçları, gerilme mukavemetinde ve kopmada uzamadaki iyileşmenin, feldspat ve PP arasındaki arayüzey yapışmasının geliştirilmesinden kaynaklandığı ortaya çıkmıştır. PP-g-MAH'lı feldspat/PP kompozitlerinde, PEAA ve kontrol kompozitleri ile feldspat/PP kompozitlerden (uyumlaştırıcılar olmadan) daha az su emme yüzdesi gözlemlenmiştir [49].

Diğer çalışmalarında (2005) ise feldspat ve silikanın (SMR L) vulkanizatlarında kullanımının kürlenme özellikleri, mekanik özellikler, şişme davranışı, termal stabilite ve morfolojiye ilişkin karşılaştırmalı incelenmiştir. Feldspat ve silika ilavesinin kauçuk karışımlarının pişme başlangıç zamanı ve kürlenme zamanlarını uzattığı, fakat aynı miktarda ilave edilen feldspat ile silika içerikli karışımlar karşılaştırıldığında, feldspat içeriklilerin daha uzun pişme başlangıç zamanı ve kürlenme zamanına sahip olduğu çalışmanın sonucunda elde edilmiştir. Silika

içerikli karışımların çapraz bağlanma yoğunluğunun daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. 10 phr'a kadar feldspat ve silika dolu SMR L kauçuk karışımlarının çekme mukavemeti, gerilme modülü ve sertliği dolgu yüklemesi arttıkça artış gösterirken, kopma uzamaları ve rezilyans ters bir eğilim gösterir. Çalışmanın tüm sonuçları değerlendirildiğinde, feldspatın silika yerine kullanılabileceği fakat yüksek derecede takviye özelliği kazandırmak için daha küçük parçacık boyutlu feldspat kullanılması gerektiği sonucu ortaya çıkmıştır [50].

2.11.4 Perlit İçeren Kompozit Çalışmaları

Rattanaplome ve çalışma arkadaşları (2006), perlit dolgusunun doğal kauçuk içinde kullanarak koku adsorplama özelliğine etkisini araştırmışlardır. Farklı phr miktarlarında (0, 10, 20 ve 30) perlit eklenmesi ile koku azaltma özelliğinin yanında kürlenme ve tensil çekme, sertlik ve aşınma direnci gibi mekanik özellikleri de incelenmiştir. Çalışma sonuçlarına göre perlit ilavesi ile tork farkı artmış, scorch zamanında çok az fark gözlenmiş ve kürlenme zamanı azalmıştır. Sertlik ve aşınma direnci artmasına rağmen, kopma dayanımında düşüş gözlemlendiği sonuçlarda tartışılmıştır. Mekanik özelliklerdeki düşüşün göz önüne alınabileceği uygulamalar için koku azaltıcı özelliği ve düşük maliyet sağlaması nedeniyle değerlendirilebileceğini belirtmişlerdir [51].

Gülsu Akın Öktem ve Teoman Tinçer (1994) çalışmalarında dört farklı yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) içerisinde farklı konsantrasyonlarda perlit ilave ederek, oluşturulan kompozitlerin mekanik, yüzey, termal ve akış özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma içerisinde γ -aminopropiltrietoksi silan (γ -APS) kaplama ajanı ilavesi ile HDPE ve perlitin adhezyonunun artırılması amaçlanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, perlit içeriğinin artmasıyla nihai çekme mukavemeti ve elastik modül artarken, artan perlit miktarı ile nihai uzamalar azalmıştır. Dolgu konsantrasyonu, HDPE türleri ve γ -APS kullanımının kompozitlerin termal ve akış özellikleri üzerinde etkili ve etkili faktörler olduğu bulunmuştur. Dolgu miktarı arttıkça erime eğrilerinin maksimum pik sıcaklıkları ve nispi pik yükseklikleri azalmıştır. Birleştirme ajanının varlığında darbe mukavemetinin iyileştirilmesi, tokluğun ve sünekliğin artmasını göstermiş ve dolgu yüzeyinde mikro-çekilmiş PE'nin varlığı, γ -APS ile muamele edilmiş perlitte kırılma tokluğunu sağladığı çalışma sonuçlarında paylaşılmıştır [52].

2.11.5 Halosit (HNT) İçeren Kompozit Çalışmaları

Lee ve çalışma arkadaşları (2013), HNTs tüpsü nano yapıları Poli(e-kaprolaktam)(PCL) içerisine takviye malzemesi olarak kullanarak mekanik özelliklere etkisini incelemiştir. PCL matrisine HNT ilavesinin izotermal olmayan kristalleşme sıcaklığını arttırdığı, sünekliğini sürdürdüğü, mukavemette ve sertlikte büyük iyileşme olduğunu mekanik ve dinamik testler ile ölçümlemişlerdir. Camı geçiş sıcaklığının, ilave edilen HNT miktarı ile arttığı, reolojik çalışmalar sonucunda ise kayma incelenmesi davranışının kuvvetlendiği çalışma sonucunda elde edilmiştir. Temas açısı ölçümü sonuçları, PCL/HNT nanokompozitlerin temas açısının azaldığını ve ıslatma enerjisinin, aralarında iyi yapışkan bağ oluşturan HNT nano dolgu maddesi eklenmesiyle arttığını göstermektedir [58].

B. Zhong ve çalışma arkadaşları (2016), geleneksel vulkanizasyon hızlandırıcı N-sikloheksil-2-benzotiyazol sülfenamid (CZ) kullanarak HNT dolgu yüzeyini fonksiyonlandırarak, elde ettikleri yeni dolguyu stiren-bütadien kauçuk (SBR) içerisinde kullanarak nanokompozit elde etmişlerdir. Nanokompozitlerdeki dolgu dispersiyonu, dolgu-kauçuk ara yüzey etkileşimi, kür kinetiği, vulkanizasyon derecesi ve mekanik özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Çalışma sonuçları doğrultusunda, HNTs-s-CZ'nin güçlü dolgu-kauçuk etkileşimi ile SBR matrisine homojen olarak dağılabileceği gösterilmiştir. Tam olarak dolgu-kauçuk ara yüzünde bulunan bağlanmış CZ molekülleri, SBR/HNTs-s-CZ bileşiklerinin vulkanizasyonunun aktivasyon enerjisini azalttığı ve dolgu yüzeyine yaklaşan hareketsiz kauçuk zincirlerin vulkanizasyon derecesini iyileştirdiği çalışma sonuçlarında paylaşılmıştır. İnce işlevselleştirme etkisi sayesinde, SBR/HNTs-s-CZ nanokompozitleri, kauçuk kompozitlerin güçlendirilmesi için değerli bir ilham kaynağı olabilecek eşdeğer hızlandırıcı bileşeni içeren SBR/m-HNTs ve SBR/HNTs nanokompozitlerinden daha mükemmel mekanik özellikler sergilediği çalışma sonuçları ile gösterilmiştir [54].



3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

Soğuk emülsiyon kopolimerizasyon teknolojisi ile üretilen %23,5 stiren, %27 oranında (37,5 PHR) yağ içeren KER®1723 (%23,5 stiren) markalı SBR (E-SBR), Synthos Rubber (Polonya)’dan temin edilmiştir. Dolgu maddelerinden partikül boyutu yaklaşık 3 µm olan aglomeralar/agregalar olarak ultra ince Feldspat (ESF 501 FF) ve Halosit Esan Company (Türkiye) tarafından temin edildi. Perlit ise Genper firmasından temin edildi. Dolgu maddeleri alındığı gibi kullanıldı. Karbon siyahı (CB), yüksek aşınmalı fırın amorf siyahı olan N330, ACB (Hindistan) firmasından temin edildi. Hızlandırıcı olarak Shandong Sunsine (Çin) tarafından üretilen N-tertiyerbütıl-2-benzotiyazol sülfonamid (TBBS) kullanıldı. Sertleştirici madde olarak kükürt (CRYTEX HDOT20), Eastman Solutia Europe (Belçika) tarafından temin edildi. Aktivatör olarak kullanılan çinko oksit ve stearik asit, sırasıyla Ege Kimya (Türkiye) ve Ioi Acidchem (Malezya) firmalarından temin edildi. Silan kaplama ajanı olarak bis(trietoksisililpropil) disülfid (TESPD) Evonik (Belçika) firmasından temin edilmiştir ve kimyasal yapısı Şekil 3.1’de gösterilmiştir.

Tez projesinde kullanılan malzemeler ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

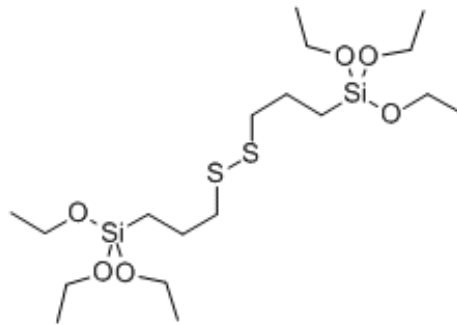
Çizelge 3.1: Kullanılan malzemeler ve özellikleri

Malzemeler	Üretici	Özellikler
SBR Kauçuk	SYNTHOS (KER® 1723)	Soğuk emülsiyon kopolimerizasyon teknolojisi ile üretilen %23,5 stiren, %27 oranında (37,5 PHR) yağ içerir. Yanma sonucu ortaya çıkacak toksik ve kanserojen etki yaratma derecesini belirten polisiklik aromatik içeriği (TDAE derecesi) düşürülmüş, ve renklendirme antioksidanı ile stabilize edilmiştir.
Karbon Siyahı	ACB (N330)	Kauçuklarda takviye edici dolgu malzemesi olarak kullanılır. Kauçukların aşınma dayanımı, yırtılma dayanımı, kopma mukavemeti ve sertlik özelliklerini iyileştirmek için kullanılır. HAF Karbon Siyahı, Özgül Ağırlık: 1,800 gf/cm ³
Stearik Asit	IOI ACIDCHEM	Stearin (Stearik asit) elastomerlerde yağ asidi olarak kullanılır. Kaydırıcı olarak kullanılmakta olup çapraz bağ oluşumu üzerinde etkilidir. Aktif çinko ile kullanıldığında çapraz bağ oluşumunu kolaylaştırır. Özgül Ağırlık: 0,850 gf/cm ³
Perlit	GENPER	İçeriği: %65,7-75,3 SiO ₂ ve %11-15 Al ₂ O ₃ ,
Feldspat	ECZACIBAŞI	Özgül Yüzey Alanı: 2068 m ² /kg D < 10 µm – ortalama partikül boyutu 3-3,5 µm
Halosit	ECZACIBAŞI	Ortalama partikül boyutu < 45 µm
ZnO	EGE KİMYA (A110)	Çinko oksit, kauçuk, seramik, kozmetik, tekstil ve daha birçok endüstrinin ana hammaddelerinden biri olarak kullanılmaktadır. Vulkanizasyon hızlandırıcı özellikte olduğu için aktivatör olarak kükürt'e ilave edilere kullanılır. Stearik asitle birlikte kullanıldığında çapraz bağ oluşumunu da kolaylaştırır. Reçete içerisinde 3 phr çinko oksit

		tercih edilmiştir.
		Özgöl Ağırlık: 5,650 gf/cm ³
Hızlandırıcı (TBBS)	SHANDONG SUNSINE	Beyaz veya açık sarı, 1,26- 1,32g/cm ³ yoğunluğa sahip toz yapıda TBBS kullanılmıştır. Elastomer karışımlarında kürlenme süresinin azalmasına katkı sağlayarak vulkanizasyon hızlandırıcı olarak kullanılır.
Kükürt	SOLUTIA EUROPE	İyi mekanik özellikler ve yüksek elastikiyet için kauçuğun çapraz bağ oluşumunu sağlar. %99,5 saflıkta ve asidik maddeler ihtiva etmemektedir. Tek başına kükürt kullanımında vulkanizasyon süresi uzun olur. Fazla kullanımı malzemenin aşırı sertleşmesine ve kasmaya neden olur. %20 yağ işlenmiş, %80 çözünmez sülfür içeriğine sahiptir. Özgöl Ağırlık: 1,60 gf/cm ³
Silan Kaplama Ajanı	EVONİK	TESPD (bis(trietoksisililpropil) disülfid)

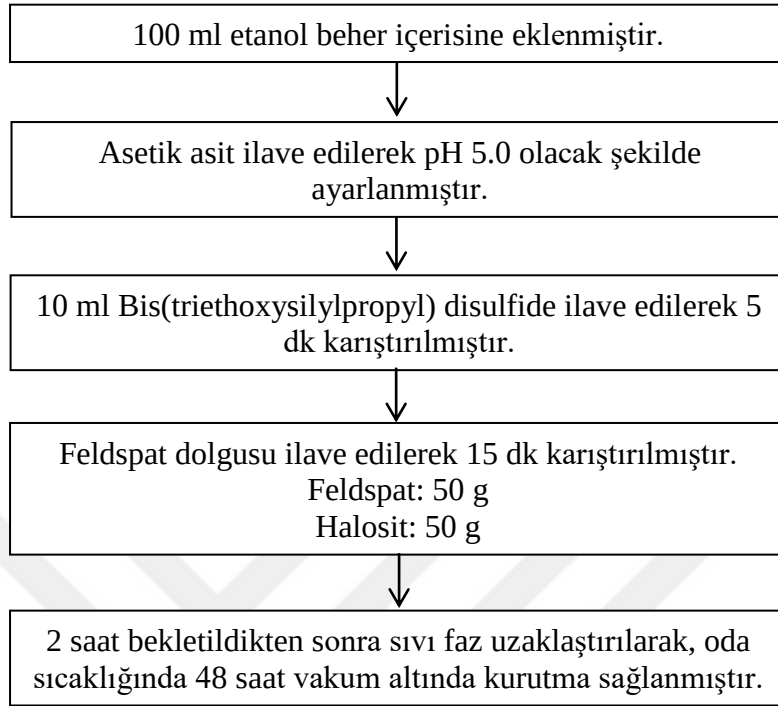
3.2 Dolgu Maddelerinin Yüzey Modifikasyonu

Dolguların yüzey modifikasyonları silan kaplama ajanı TESPD (bis(trietoksisililpropil) disülfid) ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.1’de silan kaplama ajanının kimyasal yapısı belirtilmektedir.

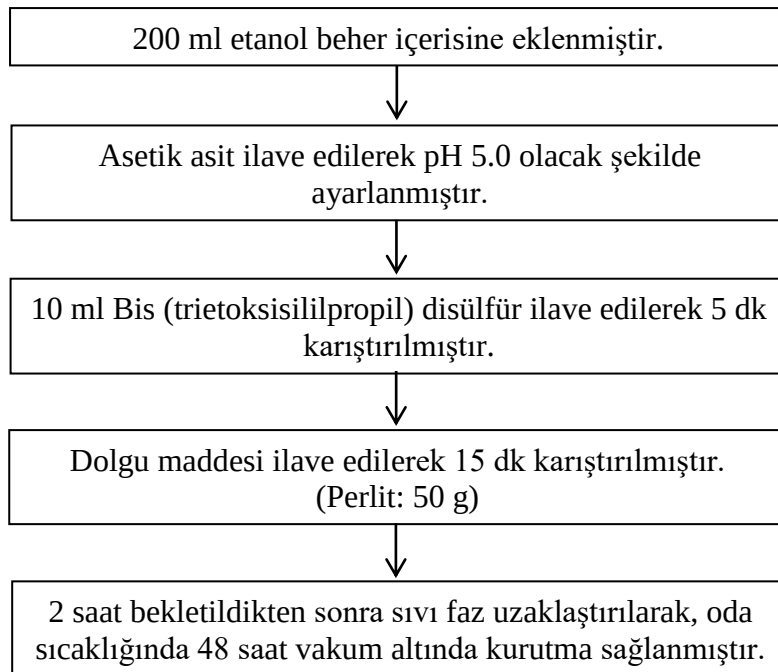


Şekil 3.1 TESPD (bis(trietoksisililpropil) disülfid)

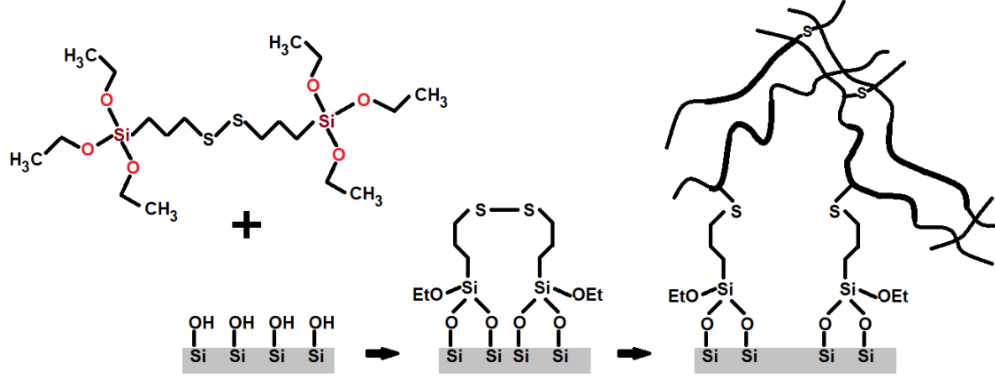
Feldspat ve halosit dolgularının yüzey modifikasyonu için aşağıdaki adımlar uygulanmıştır.



Perlit dolgu yüzey modifikasyonu için aşağıdaki adımlar uygulanmıştır.



Silan kaplama ajanı ile dolguların yüzey modifikasyonu sırasında gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.2’de gösterilmektedir. Reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak ana reaksiyon dışında yan reaksiyonlarda gerçekleşmektedir.



Şekil 3.2 Silan kaplama ajanı ile dolgu yüzey modifikasyonu

3.3 Silan ile Modifiye Edilmiş Dolguların Karakterizasyonu

Dolguların yüzey modifikasyonları Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (FTIR) (PERKIN ELMER, Spectrum One, USA) ve Termogravimetrik Analiz Cihazı (TGA) (TA INSTRUMENTS, Q500, USA) ile incelenmiştir ve analiz sonuçlarına göre dolgu yüzeyinde silan kaplama ajanının varlığı kanıtlanmıştır. TGA cihazında azot altında 10°C /dk hızla sıcaklığın 900°C’ye kadar artırılması sonucu saf ve modifiye edilmiş dolguların termogramları elde edilmiştir.

3.4 SBR Kauçuk Kompozitlerin Hazırlanması

Her bir karışım, belirlenen karışım formülleri esas alınarak banbury’de (FARREL, Banbury Mixer, USA) hazırlanmıştır. Belirlenen kauçuk formülüne göre kimyasalların, mekanik-basınç etkisi ile karıştırılarak “kompaund” haline getirilmesi ile işlenebilecek yarı mamul hamurlar elde edilmiştir. Bu makinede gerçekleştirilen prosesin kalitesi son ürünün kalitesinde doğrudan etkilidir.

Öncelikle SBR kauçuğu, polimer zincirlerinin açılması için 30 sn banbury’ de karıştırılarak vulkanizasyon için uygun duruma getirilmiştir. Ardından, SBR içine karbon siyahı (C-siyahı içerikli karışımlarda), stearik asit ve dolgu (Feldspat, halosit, perlit) ilave edilmiştir ve ana karışım (AK) elde edilmiştir. CB ile birlikte saf dolgu kullanılan karışımlarda ise dışardan ilave edilmiş silan kaplama ajanı bis(trietoksililpropil) disülfid, modifiye edilen dolgulara eklenen miktar ile aynı olacak şekilde ilave edilmiştir. Daha sonra, son karışımı (SK) oluşturmak için ise, AK içine akseleratör grubu ZnO, TBBS ve kükürt ilave edilmiştir.

Banbury makinesinden çıkan kauçuk hamurunun daha iyi karışarak homojenize edilmesi için, silindir içerisinde soğutma sistemine sahip millerden geçirilir. Bu nedenle, son kauçuk karışımı, homojen bir kauçuk hamuru elde edilinceye kadar 50°C sabit mil sıcaklığında açık milden (FARREL, 6"x13" Mil, USA) geçirilmiştir. Kauçuk karışımlarının hazırlanması sırasında uygulanan banburydeki proses şartları aşağıda verilmiştir.

Karışma sırasında çalışma sıcaklığı 155-160°C arasında tutularak, ilk karışım 5,30 dk karıştırılırken, son karışım: 1,20 dk boyunca 90°C banbury iç sıcaklığında karıştırılmıştır.

Hazırlanan farklı dolgu sistemleri içeren kauçuk kompozit SK malzemelerinin, vulkanizasyon işlemi 160 °C sıcaklıkta, hamur üzerine 24 dk boyunca 345kN basınç uygulanarak yapılmıştır. Bu işlem için vulkanizasyon presisi (FONTIJNE, TP600, HOLLANDA) kullanılmıştır.

Tez çalışmasının ilk bölümünde SBR kauçuğu ile CB, PRL, FLD ve HNT dolgularını içeren kompozitlerin hazırlanmasında Çizelge 3.2'deki kompozisyonlar kullanılmıştır. Pişirme ajanlarını içermeyen kompozitler için kullanılan notasyonlardaki AK kısmı "Ana-Karışım" terimini simgelemektedir.

Çizelge 3.2: Pişirme ajanlarını (ZnO, TBBS, Sülfür) içermeyen kauçuk formülasyonlarındaki dolguların phr değerleri

Kauçuk Karışımları	Karbon Siyahı (CB), phr	Perlit (PRL), phr	Feldspat (FLD), phr	Halosit (HNT), phr
50CB-AK	50	-	-	-
50PRL-AK	-	50	-	-
50FLD-AK	-	-	50	-
50HNT-AK	-	-	-	50
50CB-10PRL-AK	50	10	-	-
50CB-10FLD-AK	50	-	10	-
50CB-10HNT-AK	50	-	-	10

AK karışımlarına pişirme ajanlarının ilave edilmesi ile elde edilen kompozitlerde ise notasyonda AK yerine son karışımı simgeleyen SK son eki kullanılmıştır. Referans malzeme olarak anılacak 50CB-AK'nın son karışım formu 50CB-SK'dır.

Çizelge 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 ve 3.7'de kauçuk karışımlarının phr cinsinden reçeteleri ayrıntılı gösterilmiştir.

Çizelge A.1'de tez çalışmasının birinci bölümüne ait diğer kauçuk karışımlarının phr cinsinden reçeteleri ayrıntılı gösterilmiştir.

Çizelge 3.3 : 50CB içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

50CB-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	875,33
CB (N330)	50	318,30
Stearik Asit	1	6,37
Dolgu	0	0,00
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

50CB-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
50CB-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,37
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge 3.4 : 50PRL içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

50PRL-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	875,33
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	6,37
Dolgu (Perlit)	50	318,30
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

50PRL-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
50PRL-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge 3.5 : 50CB – 10PRL içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

50CB-10PRL-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	831,23
CB (N330)	50	302,27
Stearik Asit	1	6,05
Dolgu (Perlit)	10	60,45
KISIM TOPLAMI	198,50	1200,00

50CB-10PRL-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
50CB-10PRL-AK	198,50	1165,70
ZnO (A110)	3	17,62
Hızlandırıcı (TBBS)	1	5,87
Kükürt	1,84	10,81
KISIM TOPLAMI	204,34	1200,00

Çizelge 3.6 : 50CB - 10FLD içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

50CB-10FLD-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	875,33
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	6,37
Dolgu(Feldspat)	50	318,30
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

50CB-10FLD-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
50CB-10FLD-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge 3.7 : 50CB – 10HNT içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

50CB-10HNT-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	831,23
CB (N330)	50	302,27
Stearik Asit	1	6,05
Dolgu (Halosit)	10	60,45
KISIM TOPLAMI	198,50	1200,00

50CB-10HNT-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
50CB-10HNT-AK	198,50	1165,70
ZnO (A110)	3	17,62
Hızlandırıcı (TBBS)	1	5,87
Kükürt	1,84	10,81
KISIM TOPLAMI	204,34	1200,00

Tez çalışmasının ikinci bölümünde SBR kauçuğu ile CB ve FLD dolgularının oluşturduğu kompozitlerin hazırlanmasında Çizelge 3.8'deki kompozisyonlar kullanılmıştır. Fonksiyonlandırılmış dolgular için kullanılan notasyonda, dolgulara verilen kısaltma isimlerin başında F harfi bulunmaktadır. 40CB-10FLD-AK karışımlarında ise CB ile birlikte saf FLD dolgusu ve modifiye edilen dolgular ile aynı miktarda olacak şekilde dışarıdan TESPĐ silan kaplama ajanı ilave edilmiştir. Daha sonra, son karışımı (SK) oluşturmak için ise, AK içine akseleratör grubu ZnO, TBBS ve kükürt ilave edilmiştir.

Çizelge 3.8 : Pişirme ajanlarını (ZnO, TBBS, Sülfür) içermeyen kauçuk formülasyonlarındaki dolguların phr değerleri – Bölüm 2

Kauçuk Karışımları	Karbon Siyahı (CB), phr	Feldspat (FLD), phr	Silan Kaplama Ajanı, phr
50CB-AK	50	-	-
10FLD-AK	-	10 (saf)	-
10F-FLD-AK	-	10 (fonksiyonlanmış)	-
40CB-10F-FLD-AK	40	10 (fonksiyonlanmış)	-
40CB-10FLD-AK	40	10 (saf)	2

Tez çalışmasının ilerleyen adımların referans malzemesi olarak 50 phr karbon siyahı içeren karışım kullanılacaktır ve ana karışım 50CB-AK'nın son karışım formu 50CB-SK'dır. Çizelge 3.9, 3.10'da tez çalışmasının ikinci bölümüne ait kauçuk karışımlarının phr cinsinden reçeteleri ayrıntılı gösterilmiştir.

Çizelge A.2'de tez çalışmasının ikinci bölümüne ait diğer kauçuk karışımlarının phr cinsinden reçeteleri ayrıntılı gösterilmiştir.

Çizelge 3.9 : 40CB – 10FLD içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi-1

40CB-10F-FLD-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	875,33
CB (N330)	40	254,64
Stearik Asit	1	6,37
Fonk. Dolgu (F-Feldspat)	10	63,66
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

40CB-10F-FLD-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
40CB-10FLD-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge 3.10 : 40CB – 10FLD içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi-2

40CB-10FLD-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	135,50	862,60
CB (N330)	40	254,64
Stearik Asit	1	6,37
Dolgu (Feldspat)	10	63,66
Silan Kaplama Ajanı	2	12,73
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

40CB-10FLD-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
40CB-10FLD-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde SBR kauçuğu ile CB ve PRL dolgularının oluşturduğu kompozitlerin hazırlanmasında Çizelge 3.11'deki kompozisyonlar kullanılmıştır.

Çizelge 3.11 : Pişirme ajanlarını (ZnO, TBBS, Sülfür) içermeyen kauçuk formülasyonlarındaki dolguların phr değerleri – Bölüm 3

Kauçuk Karışımları	Karbon Siyahı (CB), phr	Perlit (PRL), phr	Silan Kaplama Ajani, phr
50CB-AK	50	-	-
10PRL-AK	-	10 (saf)	-
10F-PRL-AK	-	10 (fonksiyonlanmış)	-
40CB-10F-PRL-AK	40	10 (fonksiyonlanmış)	-
40CB-10PRL-AK	40	10 (saf)	2

Çizelge A.3'te tez çalışmasının üçüncü bölümüne ait kauçuk karışımlarının phr cinsinden reçeteleri ayrıntılı gösterilmiştir.

Tez çalışmasının dördüncü bölümünde SBR kauçuğu ile CB ve HNT dolgularının oluşturduğu kompozitlerin hazırlanmasında Çizelge 3.12'deki kompozisyonlar kullanılmıştır.

Çizelge 3.12 : Pişirme ajanlarını (ZnO, TBBS, Sülfür) içermeyen kauçuk formülasyonlarındaki dolguların phr değerleri

Kauçuk Karışımları	Karbon Siyahı (CB), phr	Halosit (HNT), phr	Silan Kaplama Ajani, phr
50CB-AK	50	-	-
10HNT-AK	-	10 (saf)	-
10F-HNT-AK	-	10 (fonksiyonlanmış)	-
40CB-10F-HNT-AK	40	10 (fonksiyonlanmış)	-
40CB-10HNT-AK	40	10 (saf)	2

Çizelge A.4'te tez çalışmasının dördüncü bölümüne ait kauçuk karışımlarının phr cinsinden reçeteleri ayrıntılı gösterilmiştir.

3.5 Kauçuk Kompozitlerin Karakterizasyonu

Vulkanize edilmemiş formdaki son kauçuk karışımlarının (yarı mamül) vulkanizasyon değişkenlerini kontrol etmek amacıyla yapılan testler ve vulkanize edildikten sonra yapılan testler ve sonuçları sırasıyla aşağıda anlatılmıştır.

Kauçuk kompozit içindeki dolgu dağılımı SEM (Philips XL-30 microscope, Hollanda) tekniği ile izlendi. Sıvı azot içerisinde kırılan örneklerin kırık yüzey morfolojisi incelendi.

Ham ve pişmiş kauçuk karışımların viskoelastik ve pişmeye başlangıç özellikleri Kauçuk Proses Analizörü (RPA) (ALPHA TEKNOLOJİ, RPA 2000, USA) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Bu cihaz, son karışımların “kayma modülü (Shear Modulus), pişmeye başlangıç süresi, milde ısınma performansı” gibi parametrelerin tayin edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca, bu test yöntemi, kauçukların viskozitelerinin tayin edilmesine olanak sağladığı için de Mooney viskozite testine alternatif olarak da kullanılmaktadır. Kauçuk karışımlarının Mooney viskozite ve Mooney scorch zamanı değerlerini saptamak için Mooney Viskozimetre (MONSANTO, MV 2000E, USA) cihazı kullanılmıştır. Bu ölçümler, kauçuk malzemenin proses edildiği ekstrüderdeki akış, hareket ve şekil alma özelliklerini incelemek ve hamurun akışkanlığını kontrol etmek amacıyla yapılmaktadır.

Kauçuk malzemelerin pişme esnasındaki viskoelastik özellikleri Reometre (MDR: Moving Die Rheometer / Rotorsuz Reometre) cihazı (ALPHA TEKNOLOJİ, MDR 2000, USA) kullanılmıştır. Tez çalışmasında yer alan kompozit hamurların vulkanizasyon sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla MDR cihazı kullanılarak yaklaşık 3 g hamur, ticari seri üretim için uygun vulkanizasyon sıcaklığı olan 160°C’de vulkanize edilmiştir.

Pişmiş kauçuk hamurunun / kompozitin kopma mukaveti ve kopma uzaması değerleri Tensometre (stress-strain) cihazı (ZWICK, ROELL Z005, ALMANYA) yardımıyla belirlenmiştir. Kopma, uzama, yırtılma vb. test numunelerinin kalınlıklarını ölçmede, kauçuk test numuneleri için özel geliştirilmiş, 0–10 mm

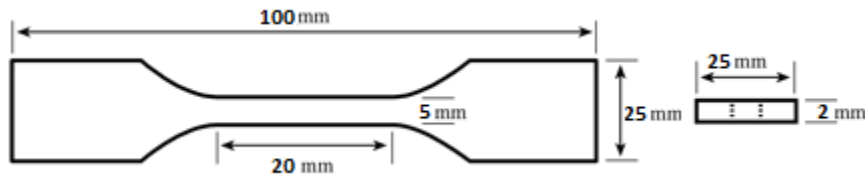
kalınlıkları 0,01 mm hassasiyetle ölçüm yapabilen Kalınlık Ölçüm Cihazı (MITUTOYO, SPI-FINN 30-206-7, JAPONYA) kullanılmıştır.

Kauçuk karışımların farklı sıcaklıklardaki yuvarlanma direnci, ıslak tutunma, buzda tutunma gibi lastik performansı özellikleri Spektrometre cihazı (TOYOSEIKI, L1R REOLOGRAPH SOLID, JAPONYA) ile incelenmiştir.

Pişmiş kauçuk karışımının sürtünme karşısındaki aşınma değerleri Aşınma Test Cihazı (Lambourn) (AND, TORQUEWEAR 4S, JAPONYA) yardımıyla bulunmuştur. Ölçümler, şartlandırılmış sıcaklıktaki numunelerin 67 rpm sabit hızla dönen aşındırıcı taşlama tekerleğinde %15'lik kayma oranı ve 30N'luk yük ile 300 sn'ye boyunca dönmesi sonrası yapılmıştır. Bu dönüş sırasında, taşlama yüzeyi ve numune arasına 0.15 g/dk hızda pudra sürekli olarak dökülecek şekilde ayarlanmıştır.

Pişmiş kauçuk hamurunun sertliğini bulmak için Sertlik Ölçüm Cihazı (ZWICK, ROELL SHORE A, ALMANYA) kullanılmıştır.

Pişmiş kauçuk hamurunun / kompozitin kopma mukaveti ve kopma uzaması değerleri Tensometre (stress-strain) cihazı (ZWICK, ROELL Z005, ALMANYA) yardımıyla belirlenmiştir. Şekil 3.3'de verilen boyutlarda hazırlanan numuneler tensometre cihazında 500 mm/dk çekme hızında test edilmiştir.



Şekil 3.3 Tensometre numune örneği

Kopma, uzama, yırtılma vb. test numunelerinin kalınlıklarını ölçmede, kauçuk test numuneleri için özel geliştirilmiş, 0–10 mm kalınlıkları 0,01 mm hassasiyetle ölçüm yapabilen Kalınlık Ölçüm Cihazı (MITUTOYO, SPI-FINN 30-206-7, JAPONYA) kullanılmıştır.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1 Bölüm 1: Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasının ilk aşamasında farklı phr'larda tek ve CB ile birlikte ikili FLD, karışımlarının (yarı mamül) vulkanizasyon değişkenlerini kontrol etmek amacıyla farklı testler yapılarak sonuçları analiz edilmiştir. Aynı karışımların pişmiş karışım özellikleri ise karışımlar aynı şartlar altında vulkanize edilerek belirlenen şartlarda test edilmiştir.

4.1.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitler İçin Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Testler

Yarı mamul aşamasında kauçuk karışımlarının viskozite, vulkanizasyon eğrisinden elde edilen minimum ve maksimum tork değerleri, pişirme başlangıç zamanı, optimum pişirme süresi değerleri tüm kompozit karışımları için analiz edilerek yorumlanmıştır.

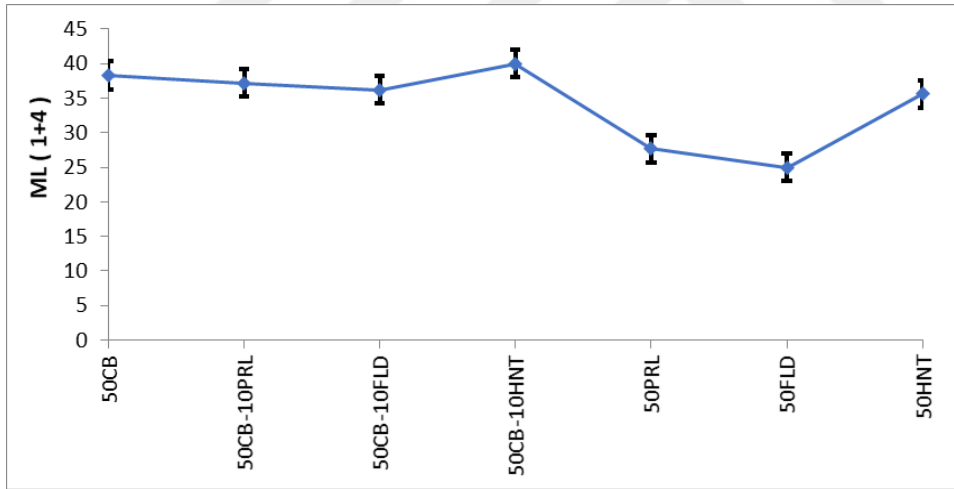
4.1.1.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Viskozite Ölçümleri

Mooney viskozite test sonuçları Çizelge 4.1'de ve Şekil 4.1' de verilmiştir. SBR kauçuğunun CB içeren ve içermeyen karışımlarının mooney viskozite değerlerini karşılaştırdığımızda CB içermeyen kauçuk karışımlarının mooney viskozite değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. CB'nin SBR molekülleri ile etkileşime girerek, karışımın fiziksel ve mekaniksel özelliklerini güçlendirdiği için mooney viskozitenin artmasına neden olduğu düşünülmektedir [10].

Diğer yandan CB içermeyen, PRL, FLD ve HNT dolgulu kompozitlerdeki düşük viskozite değerleri, bu dolgulardaki inorganik/hidrofilik silikon yapısının, organik/hidrofobik SBR molekülleri ile olan uyumsuzluğuna ve dolayısıyla minimum etkileşimine bağlanabilir. Mooney viskozite değerindeki ± 5 birim değişiklik proses parametrelerini çok etkilemeyeceği gözönüne alınırsa sadece CB dolgusu ve 10 phr diğer dolgu maddesi içeren hibrit karışımların proses davranışlarının birbirine yakın olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.1: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları

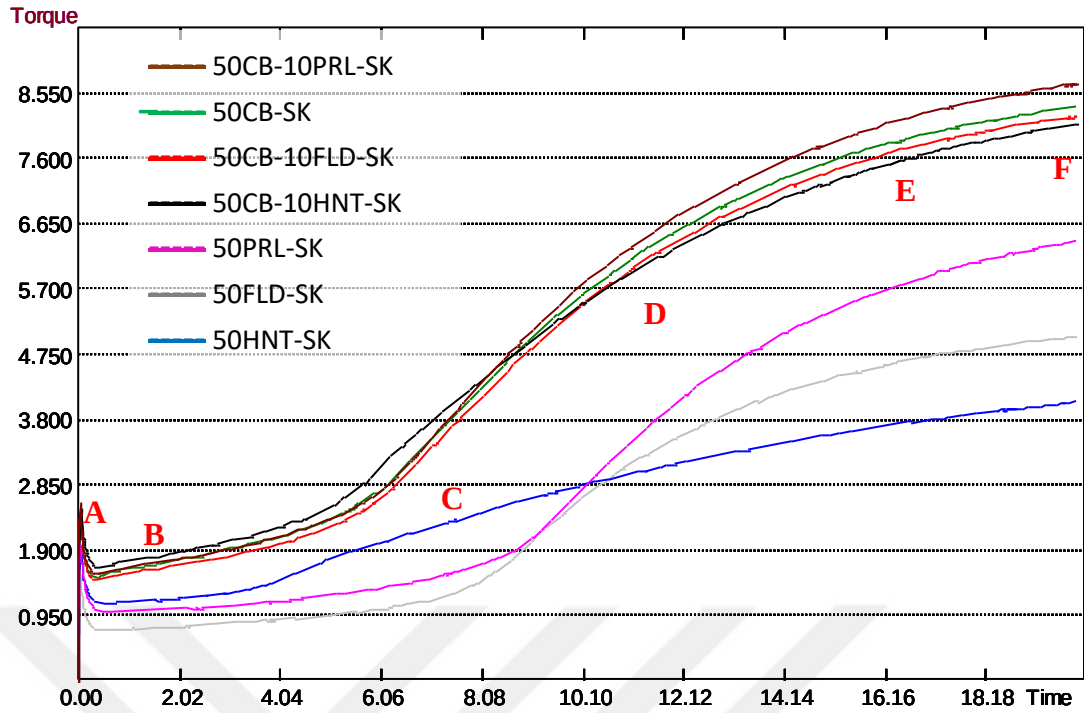
Kauçuk Karışımları	I.VIS.	MiN	ML(1+4)	T5	T35
50CB-SK	55,4	35,4	38,3	36,0	46,4
50CB-10FLD-SK	52,5	33,8	36,2	35,1	45,4
50CB-10PRL-SK	53,3	34,7	37,2	35,2	46,0
50CB-10HNT-SK	57,6	37,5	40,0	32,6	43,2
50FLD-SK	38,0	20,7	25,0	40,0	50,9
50PRL-SK	43,2	23,4	27,7	49,9	67,1
50HNT-SK	51,0	31,3	35,6	32,3	83,1



Şekil 4.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin Mooney viskozitesi

4.1.1.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Reolejik Karakterizasyonu

Belirlenen kauçuk reçetelerinin optimum pişirme proses sıcaklığının belirlenebilmesi amacıyla reometre ile detay sıcaklık aralığı çalışması yapılmıştır. Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgularını içeren kompozitlerin MDR cihazı ile elde edilen zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin reometre eğrileri

Şekil 4.2 üzerinde gösterilen AB arasındaki geçen zaman akma zamanıdır ve AB uzunluğu çalışma emniyetini verir. Bu bölgede hamur plastiktir, yumuşar. CB içermeyen kauçuk karışımları daha düşük akma zamanına sahiptir. Hibrit kompozitlerde 10 phr dolgu maddesi kullanımının ise bu süreyi çok etkilemediği görülmüştür.

BC arasında kükürt halkası açılarak kauçuğu etkilemeye başlamaktadır. CB içermeyen karışımlar diğer karışımlara oranla kauçuk ile daha yavaş etkileşime girmektedir.

C noktasından itibaren kükürt halkasının açılması ile çapraz bağlanma başlamaktadır. CD aralığının eğimi vulkanizasyon hızını göstermektedir, eğri ne kadar dik ise vulkanizasyon o kadar hızlıdır. Eğrinin, D noktasında tamamlanması durumunda yetersiz vulkanizasyon görülür. CB içermeyen karışımların vulkanizasyon hızı, CB içeren karışımlara oranla çok yavaştır. Hibrit kompozitlerde 10 phr PRL, FLD ve HNT dolgu maddesi kullanımının ise, CB içeren referans karışımın vulkanizasyon hızını etkilemediği görülmektedir.

Grafikteki DE arası, vulkanizasyon için en uygun zamanı, optimum vulkanizasyonu gösterir. E noktasına ulaşmak için geçen süre optimum pişmeye ulaşmak için geçen

zamanı belirtir. EF arasında kükürt bağları kısalır, esneklik azalır ve kauçuk karışımı sertleşir. Optimum vulkanizasyonda elde edilen tork değerleri karbon siyahı içermeyen karışımların dayanıklılığının düşük olduğunu göstermektedir. Reometre eğrilerinden elde edilen değerler ilerleyen grafiklerde daha detaylı incelenmiştir.

Reometre eğrisinden minimum/maksimum tork, pişme başlangıç zamanı, maksimum pişmeye uğradığı zamanı, kürlenme oranı indeksi verileri elde edilir. Analiz sonuçlarından elde edilen bu değerler Çizelge 4.2 gösterilmektedir.



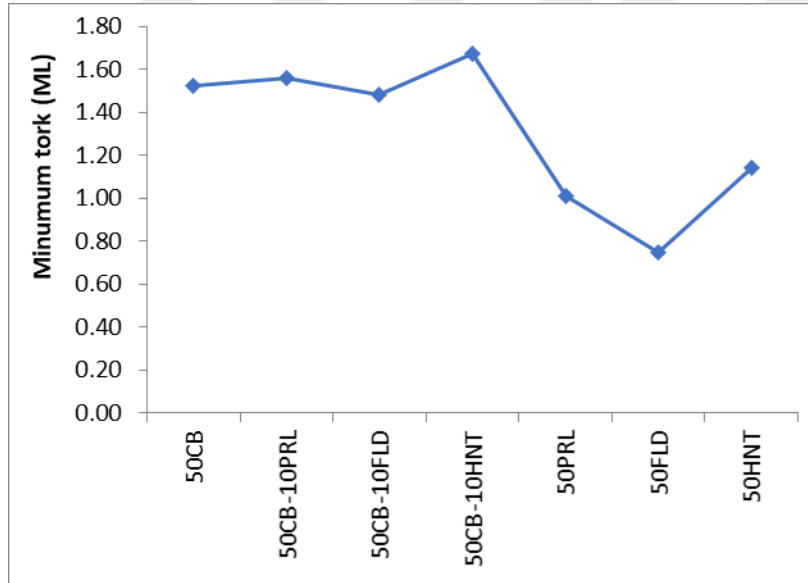
Çizelge 4.2: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin reometre test sonuçları

		50CB-SK	50CB-10PRL-	50CB-10FLD-	50CB-10HNT-	50PRL-	50FLD-	50HNT-
			SK	SK	SK	SK	SK	SK
Min Tork	ML	1.52	1.56	1.48	1.67	1.01	0.75	1.14
Max Tork	MH	8.36	8.69	8.22	8.10	6.40	5.02	4.07
	Ts1	5.45	5.57	5.67	5.34	8.93	8.61	6.59
Pişme başlangıcı zamanı (Scorch Time)	Ts2	7.05	7.09	7.16	6.87	10.36	10.22	11.78
Max. Tork'un %10'una ulaştığı zaman	T10	4.45	4.68	4.68	4.31	7.29	6.86	3.86
Max. Tork'un %50'sine ulaştığı zaman	T50	9.01	9.10	9.09	8.95	11.38	10.50	8.80
Max. pişmeye uğradığı zaman	T90	15.53	15.62	15.60	15.88	16.89	16.12	16.67
Cure Extent= (MH-ML)		6.84	7.13	6.74	6.43	5.39	4.27	2.93
Cure Rate Index: CRI=(100/(t90-ts2))		11.79	11.72	11.85	11.10	15.31	16.95	20.45

CB yerine PRL dolgu maddesinin kullanılması sonucu elde edilen karışımların Şekil 4.2'deki reometre eğrileri kıyaslandığında, pişirme presinde aynı hızda piştikleri fakat PRL içeren karışımların pişmiş formda daha düşük fiziksel özelliklere sahip olduğu görülmektedir.

HNT içeren kauçuk karışımında pişme geç başlamaktadır, bu durumu iyileştirmek için daha hızlı hızlandırıcılar kullanılarak pişirme süresi azaltılabilir.

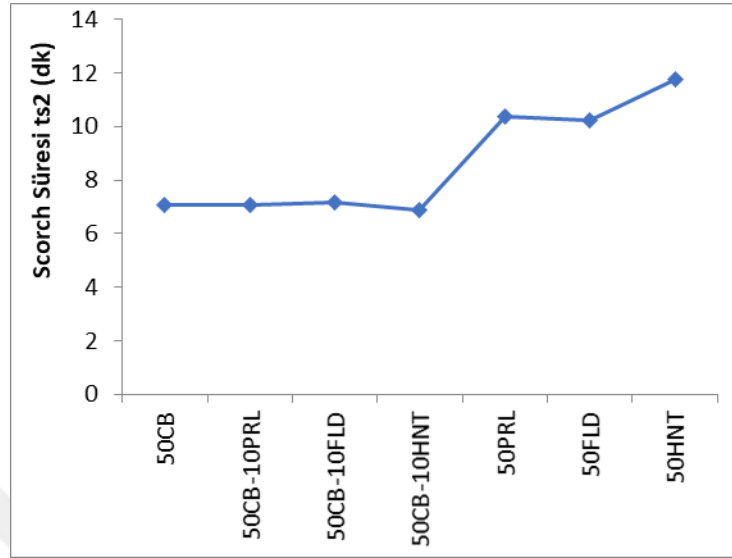
Minumum tork (ML) noktasında vulkanizasyon henüz başlamamaktadır. Bu nedenle, bu noktadan itibaren çapraz bağlanmanın başlamasıyla karışımın sertliği artarak, viskozite değeri yükselmektedir. Şekil 4.2'den de görüleceği gibi, ML değeri artan CB miktarı ile artmaktadır. CB içermeyen kompozitlerde ML değeri en düşük değerleri almaktadır. En yüksek ML tork değeri ise HNT içeren hibrit kompozit kauçuk karışımı için elde edilmiş olup, HNT dolgusunun tüpsü geometrisi nedeniyle CB dolgusu ile oluşturması muhtemel “ağ (network)” yapısı kaynaklı mobilitedeki azalmaya bağlanabilir.



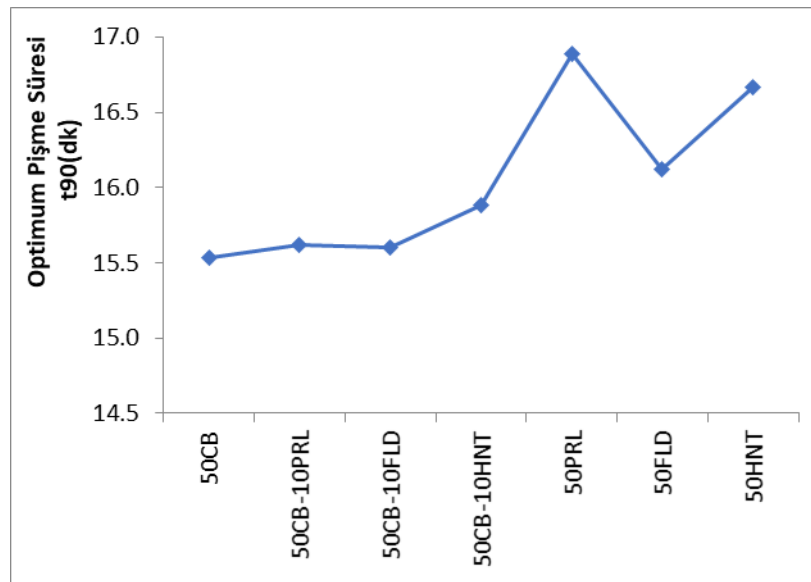
Şekil 4.3 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde minumum tork (ML) değeri

Tez çalışmasında hazırlanan kompozitlerde, CB içermeyen karışımlarda scorch süresi uzamaktadır (Şekil 4.4). Proses şartları gereği scorch süresinin optimizasyonu gerekmektedir. CB kullanımı ile agregatların birbirine ve polimer moleküllerine

yaklaşması sonucu, aradaki fiziksel etkileşimin artması ile vulkanizasyona başlama süresinin kısılacağı düşünülebilir.

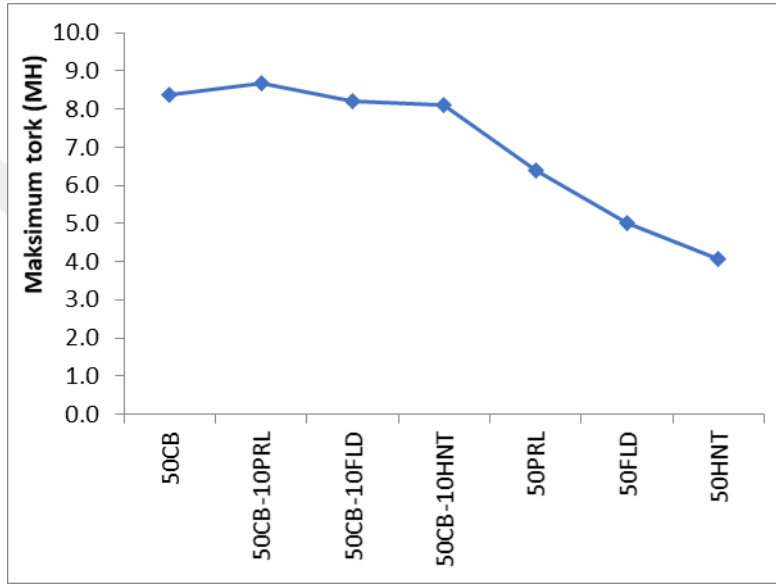


Şekil 4.4 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde scorch süresi (Ts2) CB içeren kompozit karışımların içerisinde diğer dolgu maddelerinin (PRL, FLD ve HNT) ilave edilmesi ile optimum pişme süresi uzarken (Şekil 4.5) scorch süresi neredeyse aynı kalmıştır. Hibrit kompozit malzeme içerisindeki CB miktarı arttıkça optimum pişme süresi azalmaktadır, bu da CB'nin SBR ile daha uyumlu bir kuvvetlendirici dolgu maddesi olmasına dayandırılabilir.



Şekil 4.5 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde optimum pişme süresi (t90)

Maksimum tork (MH) daha önce de bahsedildiği gibi, %100 pişmenin gerçekleştiği an olarak tanımlanır. Bu noktada vulkanizasyon işlemi tamamlanmıştır. MH, dolgu maddesinin artmasıyla birlikte artarken, daha çok bağ sayısı ve bağ türünden etkilenir. Toplam bağ sayısının artmasıyla MH 'da artar. Diğer yandan, MH'ın yükselmesi doğrudan sertlik artışı olarak yorumlanamaz. Tez çalışmasında CB içeren karışımlarda içermeyen karışımlara oranla daha çok bağ sayısı ve bağ türü olması nedeniyle MH değerinin yükseldiği gözlemlenmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerde maksimum tork (MH) değeri

4.1.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Vulkanize Edilmiş SBR Elastomer Kompozitlerin Test Sonuçları

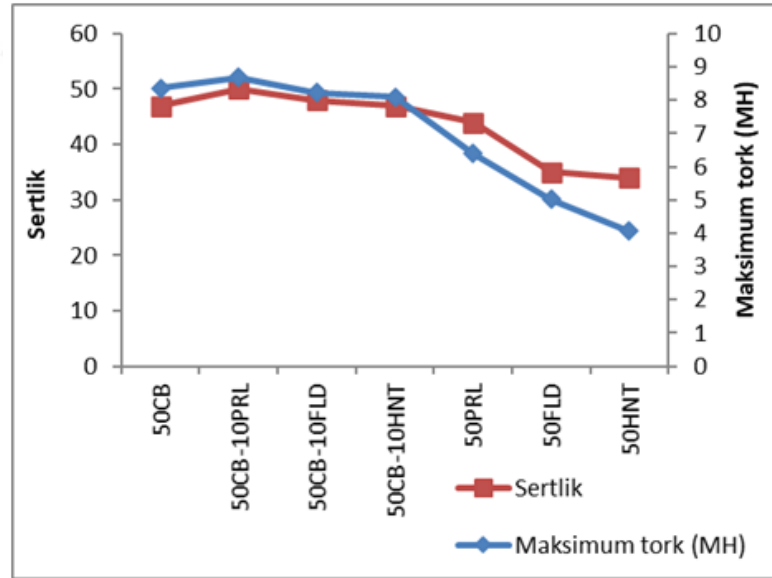
4.1.2.1 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Sertlik Testi

Çizelge 4.3, saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli pişmiş elastomer kompozitlerin sertlik (Shore A) değerlerini göstermektedir. Karbon siyahı yerine kullanılan dolgular, karbon siyahı kadar dayanıklılığa katkı sağlayamadıkları için sertlik değerleri düşüktür. Fakat, karbon siyahı ile birlikte 10 phr PRL, FLD ve HNT dolgu malzemelerinin kullanımı ile 50CB-SK referans malzemesinin sertlik değerine yakın değerler elde edilmiştir.

Çizelge 4.3: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin sertlik test sonuçları

Kauçuk Karışımları	Sertlik
50CB-SK	47
50CB-10PRL-SK	50
50CB-10FLD-SK	48
50CB-10HNT-SK	47
50PRL-SK	44
50FLD-SK	35
50HNT-SK	34

Reometre test sonuçlarında ulaşılan maksimum tork değeri pişmiş karışımın sertliği hakkında da bilgi vermektedir. Reometreden elde edilen veriler ile sertlik ölçümleri Şekil 4.7 ile birleştirildiğinde birbirine paralel değerler göstermektedir.

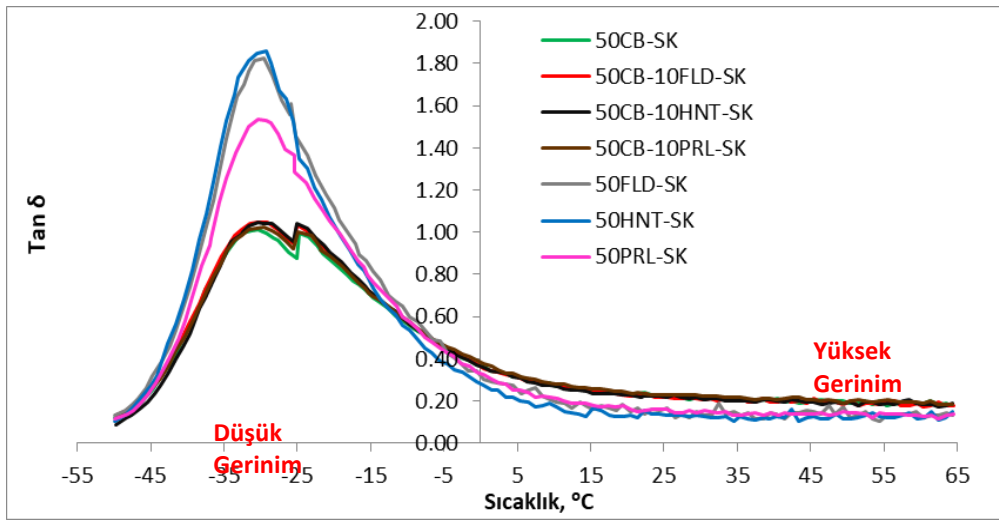


Şekil 4.7 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) ve sertlik değeri

4.1.2.2 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Spektrometre Sonuçları

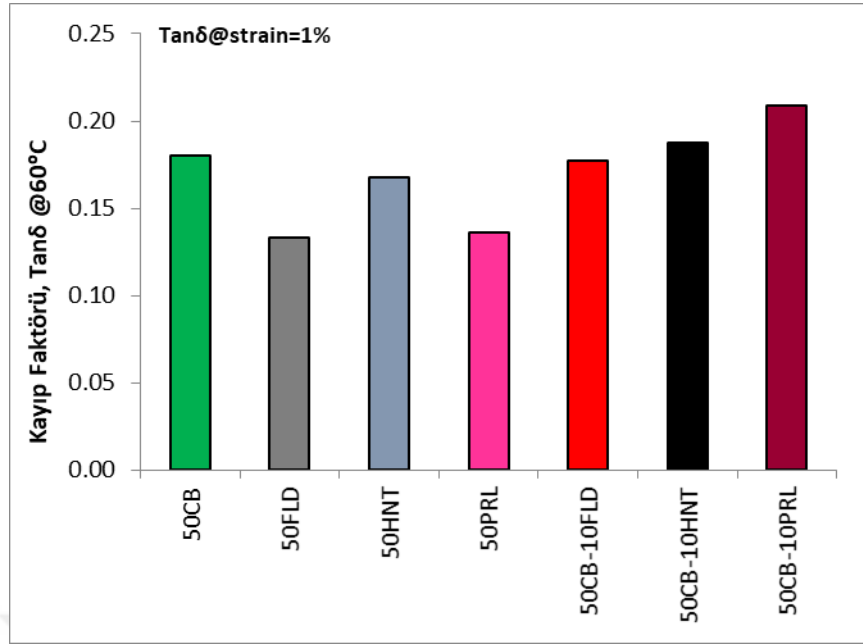
Kayma modulünün depolama modülüne oranı, iç sönümleme veya kayıp tanjantı ($\tan\delta$) olarak adlandırılır ve malzemelerin dinamik davranışını karakterize eden bir

göstermektedir. Yuvarlanma direnci ve ıslak tutunma performansını etkileyen ana faktör olan farklı sıcaklıklardaki kayıp tanjantı ($\tan\delta$) Şekil 4.8’de gösterilmektedir. CB içermeyen kauçuk karışımları yüksek sıcaklıklarda daha düşük $\tan\delta$ değerine sahipken, düşük sıcaklıklarda yüksek “hysteresis”; deforme edici gerilme sonrası eski haline dönme enerjisine sahiptir. Bu özel davranış, CB içeren kauçuk karışımları için artmış kimyasal dolgu kauçuk etkileşimlerine bağlanabilir. $\tan\delta$ grafiğindeki pik kauçuk karışımlarının camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) hakkında bilgi verir. CB içermeyen karışımların T_g sıcaklıkları CB içeren karışımlara göre daha yüksek sıcaklıklarda görülmektedir.



Şekil 4.8 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin ısı taraması, Spektrometre Sonuçları, @52Hz

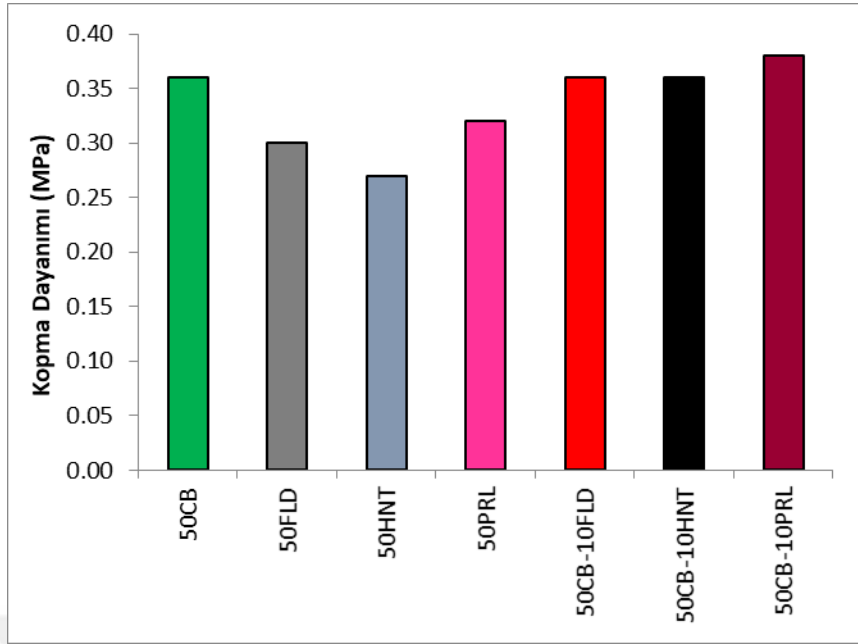
Spektrometre ile elde edilen ısı taraması grafiğinde yüksek sıcaklık değerlerinde oluşan yüksek gerinimlerde ölçülen değerler lastiğin yuvarlanma direnci (RRC; Rolling Resistance), hakkında bilgi verir. Spektrometre sonuçlarında 60°C sıcaklıkta kauçuk karışımlarını karşılaştırdığımızda (Şekil 4.9), karbon siyahı yanında 10 phr dolgu maddesi ilave edilmesinin lastiğin RRC değerine olumsuz bir etkisi olmamaktadır. CB içermeyen karışımlarda ise kullanılan PRL, FLD ve HNT dolgu maddelerinin yukarıda bahsedilen yapısal farklılıklardan dolayı kauçuk polimer molekülleri ile etkileşime girmeyerek, takviye etme özelliği sergilemedikleri için yüksek gerinimlerde kauçuk – dolgu maddesi sürtünmesine neden olmadığı ve bu nedenle daha düşük RRC direncinin elde edildiği düşünülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.9 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin spektrometre Sonuçları, Tanδ@52Hz - 60°C

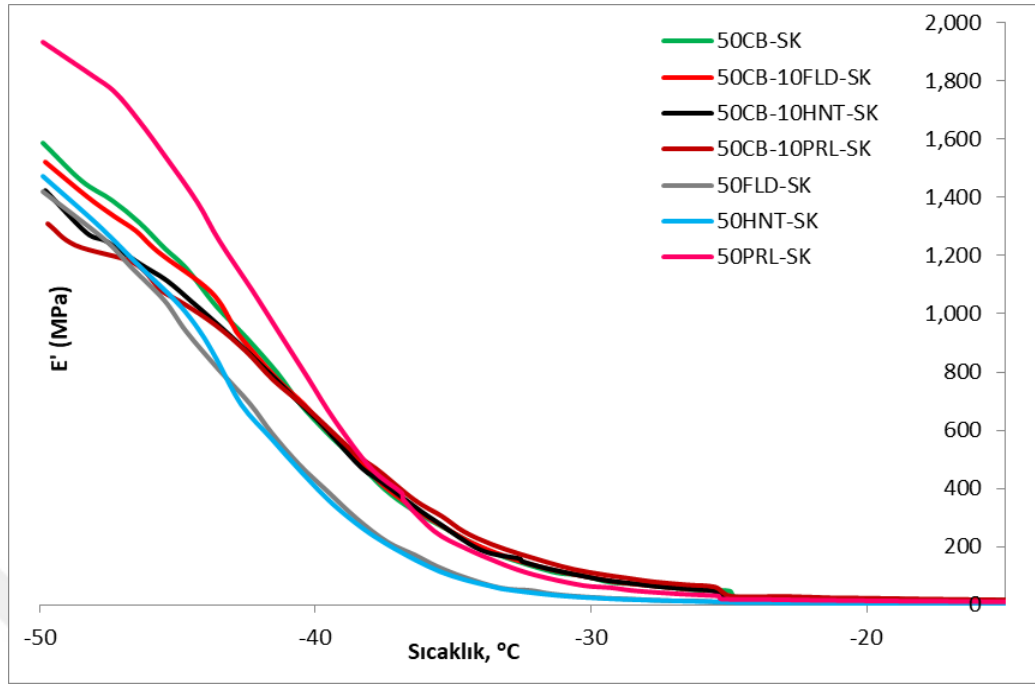
Islak tutunma veya ıslak çekiş, lastiğin sırt yüzeyi ile yol arasındaki kayma direnci ile üretilen stres/baskı ile ilişkilidir. Bu harekette, kauçuk karışımının yapısına ek olarak yol yüzeyinin pürüzlülüğü de etkilidir. Spektrometrede 0°C sıcaklıkta elde edilen veriler lastiğin ıslak tutunma performansı hakkında bilgi verir [14].

Şekil 4.10, 0°C sıcaklıkta karbon siyahı içermeyen, PRL, FLD ve HNT dolgulu kauçuk kompozitlerin ıslak tutuş performanslarının düşük olduğunu göstermektedir. Karbon siyahı yanında 10 phr diğer dolgu maddesi içeren hibrit kompozitlerin ıslak tutunma performansları, sadece karbon siyahı içeren karışıma (50CB-SK) yakın ıslak tutunma performansı göstermektedir.



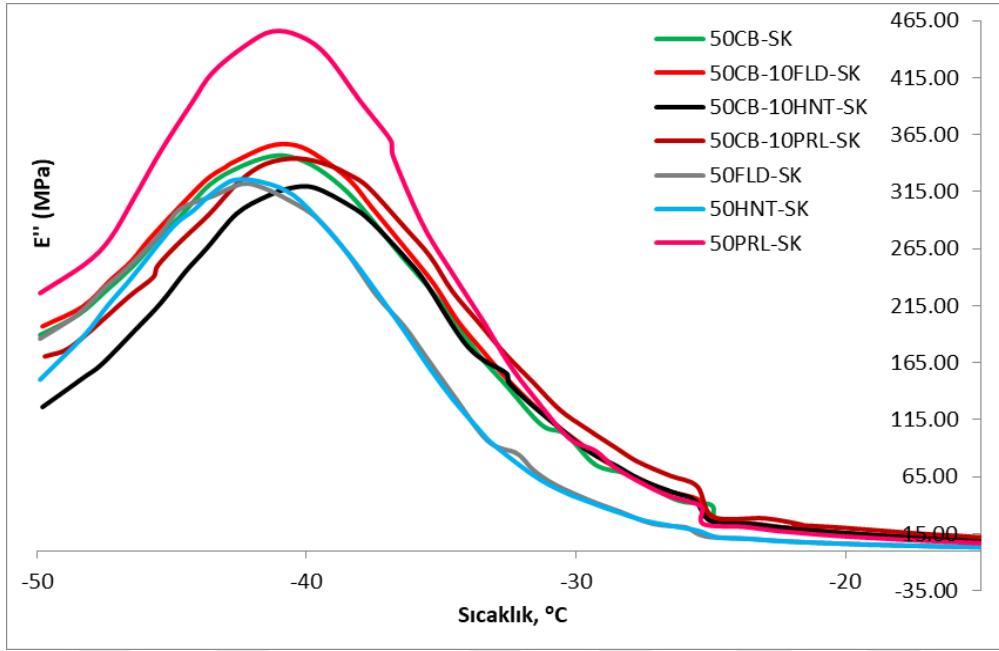
Şekil 4.10 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin spektrometre Sonuçları, @52Hz - 0°C

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), modülüs değerindeki büyük düşmenin gözlemlendiği sıcaklıktır. Camsı geçiş bölgesinde, 50PRL-SK numunesi en yüksek E' (depolama modülü) değerine sahiptir. CB içeren FLD ve HNT kauçuk karışımlarının E' değeri ise, CB içermeyenlere göre daha yüksek değere sahiptir. En yüksek E' değeri (50PRL-SK) kauçuk karışımında görülmesi, SBR ve perlit arasındaki etkileşimin diğer dolgulara göre daha iyi olduğunun göstergesi olarak kabul edilebilir. Kauçuk karışımlarının depolama modülleri arasındaki farklar Şekil 4.11'de gösterilmektedir.



Şekil 4.11 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin depolama modülü (Storage Modulus) E' Sonuçları, @52Hz

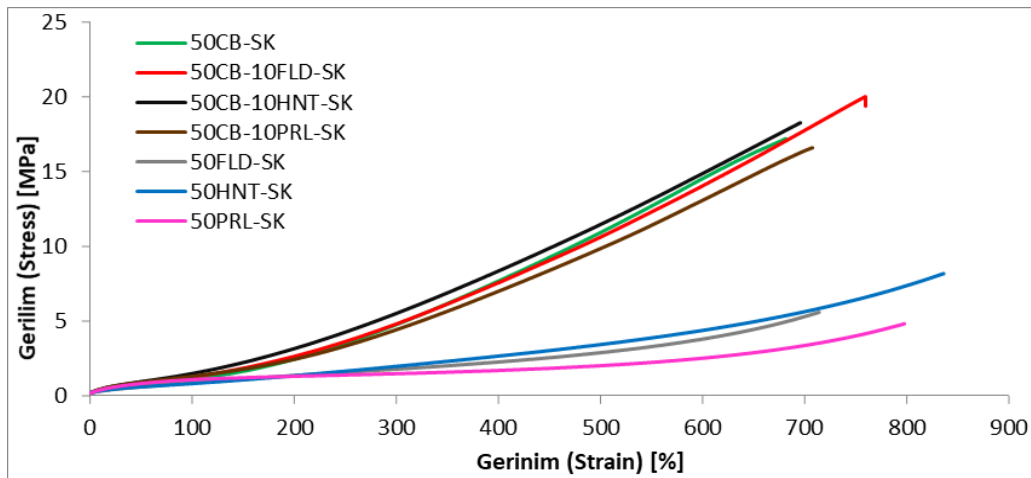
T_g sıcaklığı genellikle $\tan\delta$ 'daki pikde alınsa da, kayıp modülü (E'') grafiğindeki pik ile de bulunabilir. E'' grafiğindeki pik, sadece segmental gevşeme süreçlerine karşılık gelir ve dolgu-kauçuk etkileşimlerinden etkilenmez. Kayıp modülü (E'')-Sıcaklık ve $\tan\delta$ -Sıcaklık grafiklerinde elde edilen piklerin maksimum değerlerine karşılık gelen sıcaklıklar camı geçiş sıcaklıklarını (T_g) gösterir. Karbon siyahının polimer molekülleri ile olan daha güçlü etkileşimi nedeniyle CB içeren FLD ve HNT kompozitlerin, CB içermeyen kompozitlere kıyasla daha yüksek bir T_g sergilediği Şekil 4.12'de görülmektedir. 50PRL-SK kompoziti diğer kompozitlere göre orta seviyede $\tan\delta$ değerine sahipken, en yüksek depolama ve kayıp modülüs değerine sahiptir. Perlit ilavesi ile SBR kauçuğunun segment hareketini engellemesi ve FLD-HNT dolgularına göre daha iyi kauçuk-dolgu etkileşimine girdiğini göstermektedir.



Şekil 4.12 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin kayıp modülü (Loss Modulus) E'' Sonuçları, @52Hz

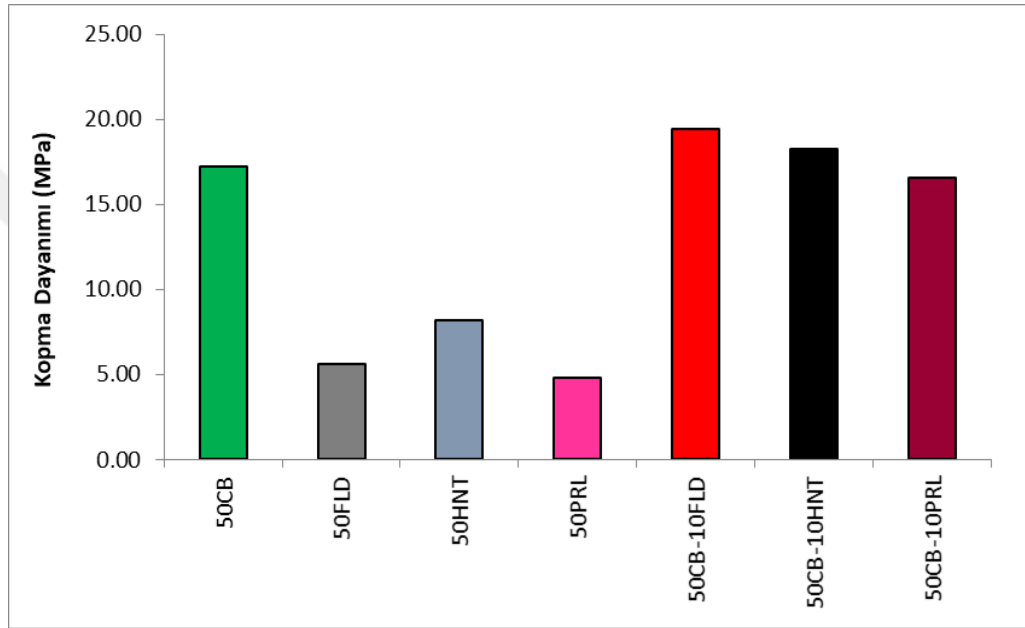
4.1.2.3 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Tensil Test Sonuçları

Şekil 4.13 kauçuk karışımlarının Gerilim - Gerinim eğrilerini göstermektedir. Elde edilen eğriye göre CB içermeyen kauçuk karışımları daha fazla uzama göstermelerine rağmen daha düşük gerilim altında kopmuşlardır. CB siyahı yerine diğer dolguların kullanılması ile elastikiyet artmakta ve mekanik özellikleri etkilemektedir. Şekil 4.13'e göre perlit içerikli kauçuk karışımının en düşük gerilme değerine sahip malzeme olduğu belirlenmiştir.

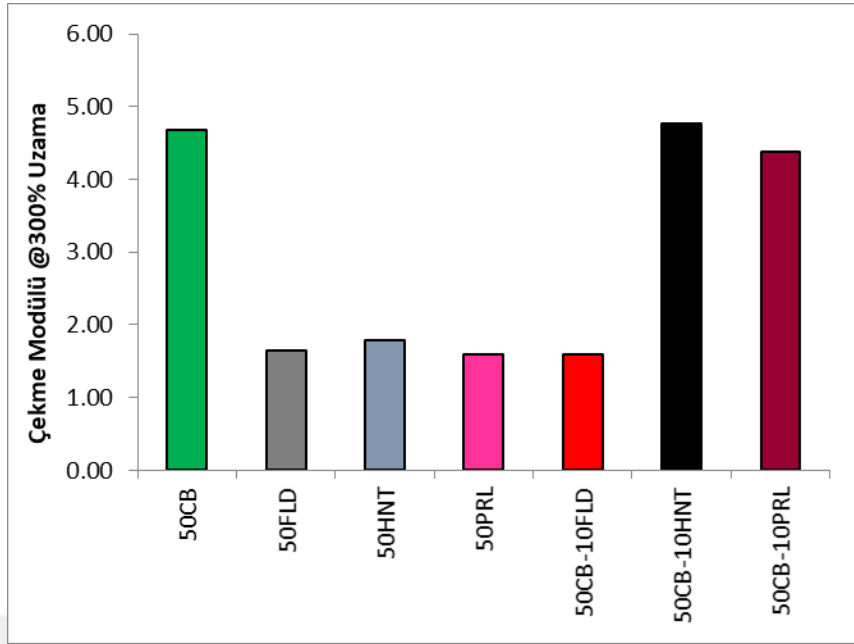


Şekil 4.13 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin gerilim - gerinim eğrisi

Şekil 4.14 pişmiş karışımların yük taşıma kabiliyetleri ve aşınmaları hakkında yorum yapmamızı sağlar. CB içermeyen karışımlar, CB içeren karışımların kopma mukavemeti değerlerinin yarısından daha düşük bir performansa sahiptir. CB içermeyen karışımların kopma mukavemetlerinin 7,5 MPa'ın altında olması nedeniyle dayanıklılık özelliği lastik karışımları açısından kabul edilemeyecek seviyededir. Şekil 4.15'de %300 uzamadaki tensile modul değerleri kopma dayanımı ile benzer sonuçları göstermektedir. CB kullanımı ile %300 uzamadaki tensile modul değerinde artış görülmektedir.

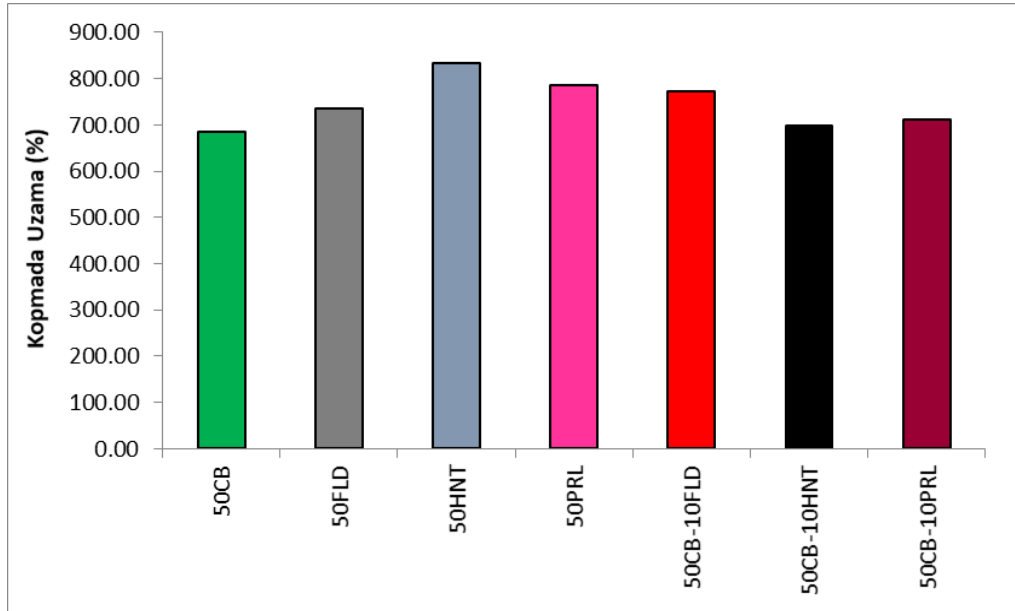


Şekil 4.14 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin tensometredeki kopma dayanımı değerleri



Şekil 4.15 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin tensometredeki çekme modülü değerleri

Şekil 4.16’da yapılan deneyler sonucu dolgu çeşidine göre numunelerdeki yüzde uzama miktarları görülmektedir. Kopmada uzama yüzde değeri en yüksek CB içermeyen halloysit numunesinde elde edilmiştir.



Şekil 4.16 Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin tensometredeki kopmada uzama % değerleri

4.1.2.4 Saf CB, FLD, PRL, HNT Dolgu İçerikli Kompozitlerin Aşınma Testi Sonuçları

Yol çeşitliliği, lastiğin kullanıcıya bağlı deformasyonu vb. özellikler nedeniyle, lastik sırt bileşenlerinin aşınma direncini gerçek dünyadaki gibi simule etmek zordur. Lastiklerin gerçek ömür/aşınma performansları araç altında saha testleri yapılarak kontrol edilmektedir. Deneysel olarak ise, kompozitlerin % aşınma değerleri birbirleri ile karşılaştırılarak yorum yapılır ve lastiklerin ömürleri hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Çizelge 4.4’de Lambourn cihazı ile elde edilen test sonuçları gösterilmektedir. HNT ve FLD dolgu maddesinin kauçuk karışımında yer alması aşınma performansını kötü yönde etkilemezken, perlitin dolgu maddesi olarak kullanımı aşınmayı kötü yönde etkilemektedir.

Çizelge 4.4: Saf CB, FLD, PRL, HNT dolgu içerikli kompozitlerin aşınma test sonuçları

Kauçuk Karışımları	Aşınma Öncesi Ağırlık	Aşınma Sonrası Ağırlık	Fark	% Aşınma
50CB-AK	84.815	84.763	0.052	0.062
50CB-10PRL-AK	86.441	86.346	0.095	0.110
50CB-10FLD-AK	86.549	86.481	0.068	0.078
50CB-10HNT-AK	86.626	86.566	0.060	0.069
50PRL-AK	86.842	86.572	0.269	0.310
50FLD-AK	87.279	87.202	0.077	0.088
50HNT-AK	86.795	86.719	0.075	0.087

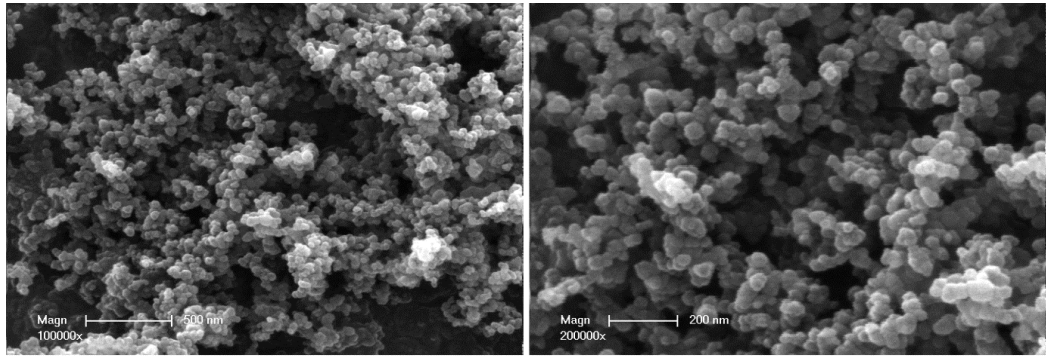


4.2 Bölüm 2: CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Karakterizasyonu

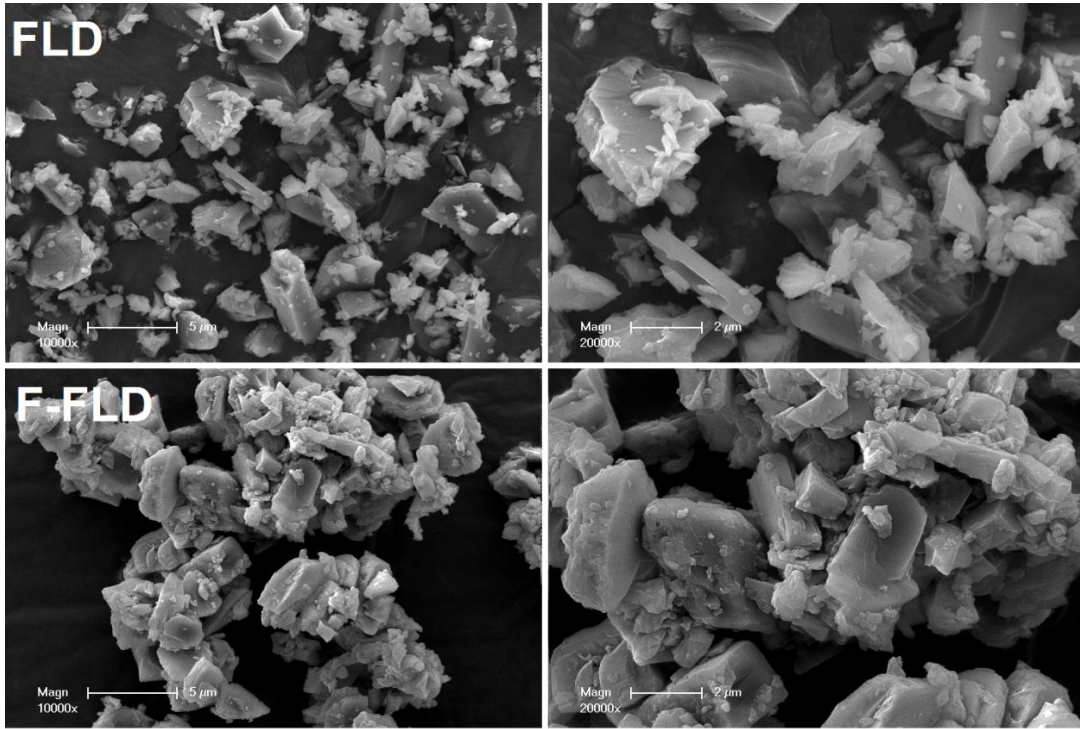
Tez çalışmasının ikinci aşamasında farklı phr'larda tek ve CB ile birlikte ikili FLD, karışımlarının (yarı mamül) vulkanizasyon değişkenlerini kontrol etmek amacıyla farklı testler yapılarak sonuçları analiz edilmiştir. Aynı karışımların pişmiş karışım özellikleri ise karışımlar aynı şartlar altında vulkanize edilerek belirlenen şartlarda test edilmiştir.

4.2.1 Saf FLD ve F-FLD Dolgu Karakterizasyonu (SEM, FTIR, TGA)

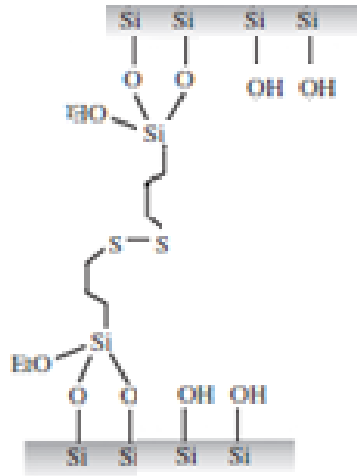
Saf CB ve FLD dolgu maddeleri ile yüzeyi silanlanmış/fonksiyonlandırılmış FLD (F-FLD) dolgusunun morfolojik yapıları, SEM tekniği ile incelenmiştir. Şekil 4.17'de, CB dolgusu 35-60 nm boyutlarında küresel formda olup, üzüm salkımı şeklinde agregatlar halinde görülmektedir. Projede kullanılan silika esaslı FLD dolgusu ise 250 nm ile 3 mikron arasında değişen boyutlarda kübik/tabakasal geometridedir (Şekil 4.18). Diğer yandan, saf FLD a göre, F-FLD dolgusunun daha büyük agregat veya aglomerler halinde olduğu görülmüştür. Silan modifikasyonu ile adeta bir dolgu ağ yapısı ("filler network") formunda aglomer oluşumu, kullanılan silan kaplama malzemesinin FLD dolgularını, muhtemelen içerdiği birden çok silanol grubu ile birbirine bağlamasına ve dolgular arası etkileşimi artırmasına dayandırılabilir. (Şekil 4.19). Bu tür dolgu ağ yapısının ise, kauçuk polimeri ile karışması esnasında, dolgu dağılımını olumsuz etkileyeceği düşünülmüştür. Ayrıca, FLD dolgu aglomerleri arasında kalacak silan kükürt gruplarının polimer çapraz bağlanma reaksiyonuna katılması da göreceli daha zor olabilir.



Şekil 4.17 CB dolgusunun düşük (100000 x) ve yüksek (200000 x) magnifikasyonlardaki SEM görüntüleri



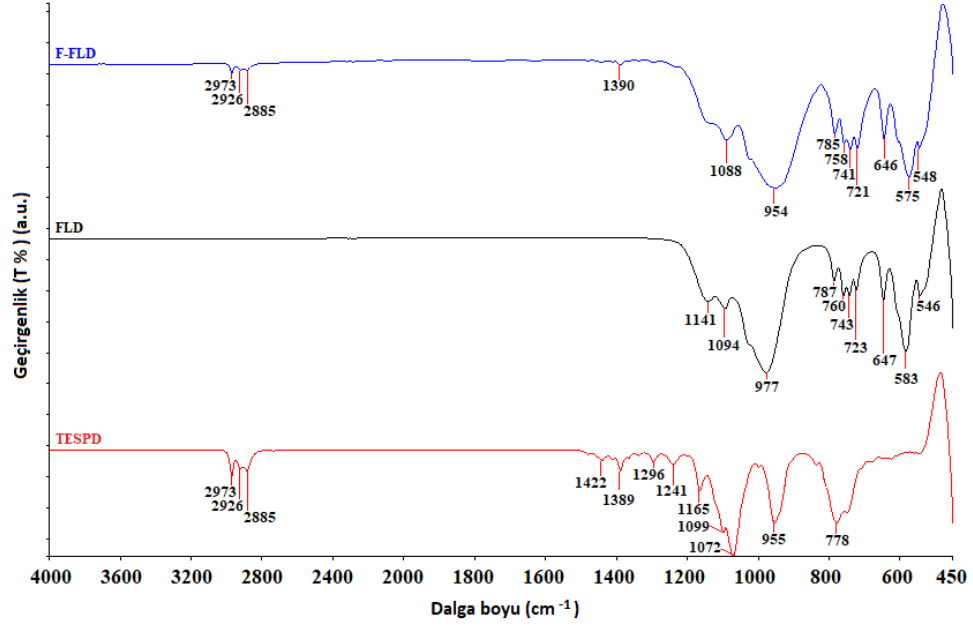
Şekil 4.18 2.4 Saf FLD ve F-FLD dolgularının farklı magnifikasyonlardaki (10000 x ve 20000 x) SEM görüntüleri



Şekil 4.19 FLD dolgu agregatlarının olası silan köprüleme ile aglomer forma (dolgu ağ yapısı) veya daha büyük agregatlara dönüşmesi

Feldspat dolgularının (FLD ve F-FLD) ve silan kaplama malzemesinin FTIR spektrumları Şekil 4.20 da verilmiştir. Feldspat içerisindeki, Si-O gerilme titreşimleri 1141 cm^{-1} ve 1094 cm^{-1} de, O-Si-O eğilme titreşimleri 647 cm^{-1} de görülürken, silan fonksiyonlanmış feldspat numunesinde (F-FLD) piklerde kayma gözlenmiş ve FLD da 1141 cm^{-1} 'de görülen pik kaybolmaya başlamıştır. 1094 cm^{-1} piki 1088 cm^{-1} ve 647 cm^{-1} piki 646 cm^{-1} 'e kaymıştır [55].

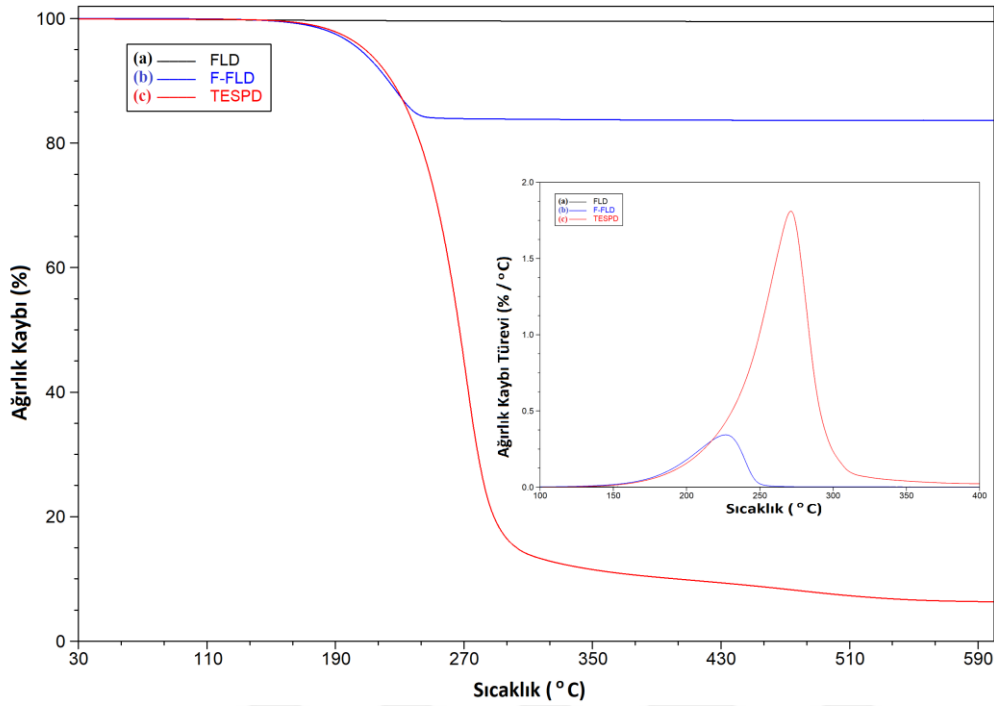
TESPD, silan kaplama ajanında 2973 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} ve 2885 cm^{-1} 'de görülen ($-\text{CH}_2$ gerilme titreşimi) pikler, silan kaplanmış feldspat numunesinde etanol ile yıkanarak reaksiyona girmeyen silan kaplama ajanı uzaklaştırılmış olsa da aynı dalga boyunda ama daha düşük şiddette pikler gözlenmiştir [61, 62]. Si-OH grubundaki O-H gerilme titreşimi, silan kaplama ajanında 955 cm^{-1} 'de görülürken, feldspat dolgusunun silan kaplama ajanı ile yüzey modifikasyonu sonrasında 977 cm^{-1} 'den 954 cm^{-1} 'e kaymıştır [57].



Şekil 4.20 Silan kaplama ajanı ile FLD ve F-FLD dolgularının FTIR spektrumları

Feldspat dolgusunun organofilik modifikasyonu ısı gravimetrik analiz (TGA) ile de araştırılmıştır. Ölçümler yapılmadan önce, numuneler 80°C sıcaklıkta 24 saat boyunca fırında kurumaya bırakılmıştır. Şekil 4.21'den de görüldüğü gibi saf FLD dolgusunun 600°C 'ye kadar ısı kararlılığın sürdürmektedir. Silan kaplama ajanını ise, yaklaşık 220°C sıcaklıkta bozunmaya başlamaktadır. Silan bağlanmış feldspat numunesinde (F-FLD), termal bozunma hızı silan kaplama ajanına göre daha düşükken, termal bozunma sıcaklığı daha düşüktür. Yüzeyi modifiye edilmiş feldspat içerisindeki bağlanan silan kaplama ajanı miktarı, %15.7 olarak numune ağırlık kaybından yola çıkarak hesaplanmıştır. Yüzeyi modifiye edilmiş feldspat numunesinde 140°C ve 250°C sıcaklıkları arasında gerçekleşen ağırlık kaybı, numune içerisinde yer alan silan kaplama ajanındaki silanol grupların dehidrasyona

uğradığı sıcaklıktır. Sonuç olarak, TGA, FTIR ve SEM analizleri, feldspat dolgu maddesinin TESPĐ ajanı aracılığıyla silan modifikasyonunu doğrulamıştır [58].



Şekil 4.21 FLD ve F-FLD dolguları ile silan kaplama ajanının TGA termogramları

4.2.2 CB/FLD İçerikli Kompozitler İçin Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Testler

4.2.2.1 CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Viskozite Ölçümleri

Mooney viskozite test sonuçları Çizelge 4.5'te ve Şekil 4.22' de verilmiştir.

Çizelge 4.5: CB/FLD içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları

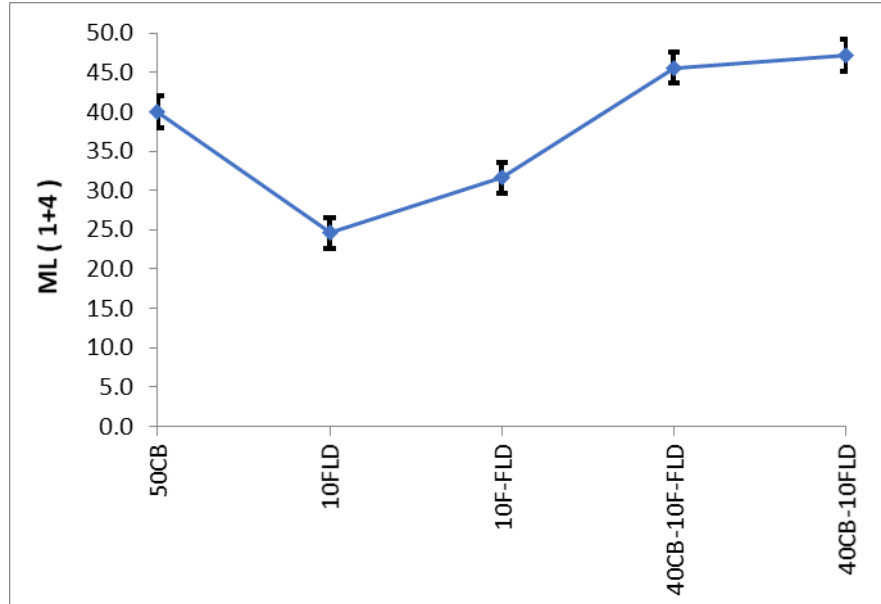
Kauçuk Karışımları	I.VIS.	MiN	ML(1+4)	T5	T35
50CB-SK	55,4	35,4	38,3	36,0	46,4
10FLD-SK	38,7	18,9	24,6	50,9	63,3
10F-FLD-SK	43,9	21,0	31,6	61,5	75,2
40CB-10FLD-SK	76,9	37,5	47,2	37,4	46,1
40CB-10F-FLD-SK	73,1	36,4	45,6	37,9	47,2

Dolgu tanecikleri, kauçuk molekülleri arasına homojen bir şekilde dağılarak, polimer molekülleri tarafından sarılırlar. Bu şekilde oluşan bağlanmalar, kauçuk yapısının

sağlamlaşmasına ve çiğ kauçuk hamurunda mukavemet (green strength) oluşmasına neden olur. FLD dolgusunun, CB dolgusuna kıyasla, inorganik yapısı nedeniyle SBR polimer molekülleri ile olan uyumsuzluğu, 10FLD ve 10F-FLD ikili kauçuk kompozit kompaundların viskozitelerinin, 50CB ikili kompozite kıyasla azaldığı düşünülmektedir. Diğer yandan CB dolgusunun belli miktarı ile yer değiştirerek kullanılan FLD dolgularının, SBR/CB/FLD hibrit dolgulu kompozit kompaundlarda büyük CB dolgu ağ yapısının oluşmasını engelleyerek polimer matris içinde daha iyi bir CB dağılımı (daha güçlü bir CB-SBR etkileşim) sağlayarak viskoziteyi (Çizelge 4.1) arttırdığı muhtemeldir.

50CB kompozit ve hibrit dolgu yüklü kompozitlerin (40CB-10F-FLD ve 40CB-10FLD) minimum tork (ML) değerleri karşılaştırıldığında, FLD ve F-FLD içeren kompozitlerin minimum tork (ML) değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür ve işlenebilirlik açısından avantaj oluşturmuştur. Bunun nedeni, her iki FLD dolgu maddesinin yardımıyla matriste daha küçük boyutlu CB agregalarının dağılımı olabilir.

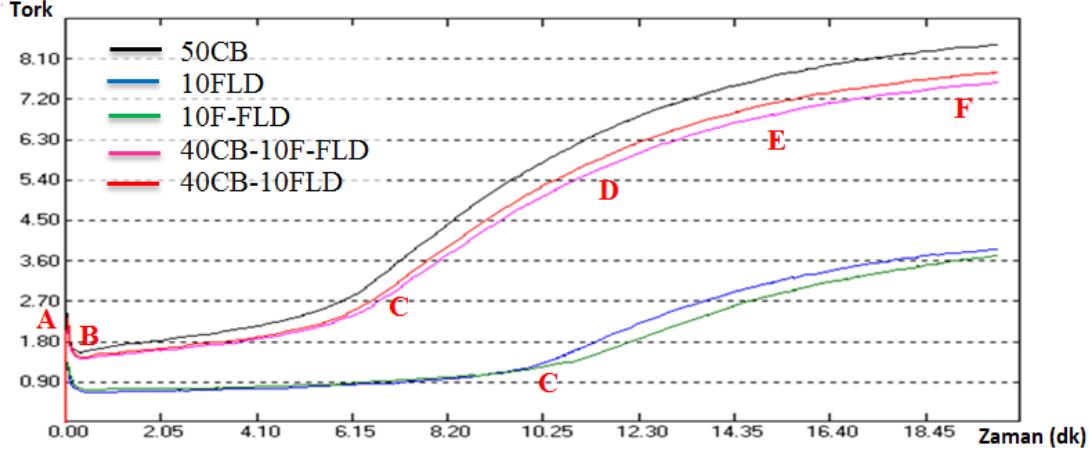
Özellikle, hibrit dolgulu sistemlerde minimum ve Mooney viskozite değerlerindeki (MİN, ML(1+4)) artış, bu kompozisyonlardaki kauçuk hamurunun sertliğinin ve yoğunluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.22 CB/FLD içerikli kompozitlerin Mooney viskozite değerleri

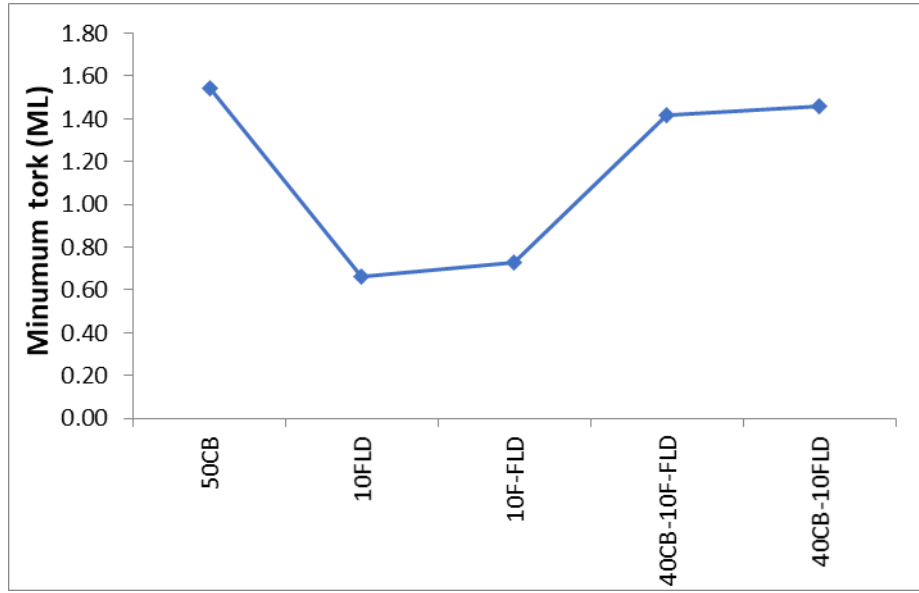
4.2.2.2 CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Reolojik Karakterizasyonu

Zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.23'te verilmiştir. CB içermeyen 10FLD ve 10F-FLD kauçuk karışımlarının lastik için istenilen performansı gösteremediği reometre eğrilerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.23 CB/FLD içerikli kompozitlerin reometre eğrileri

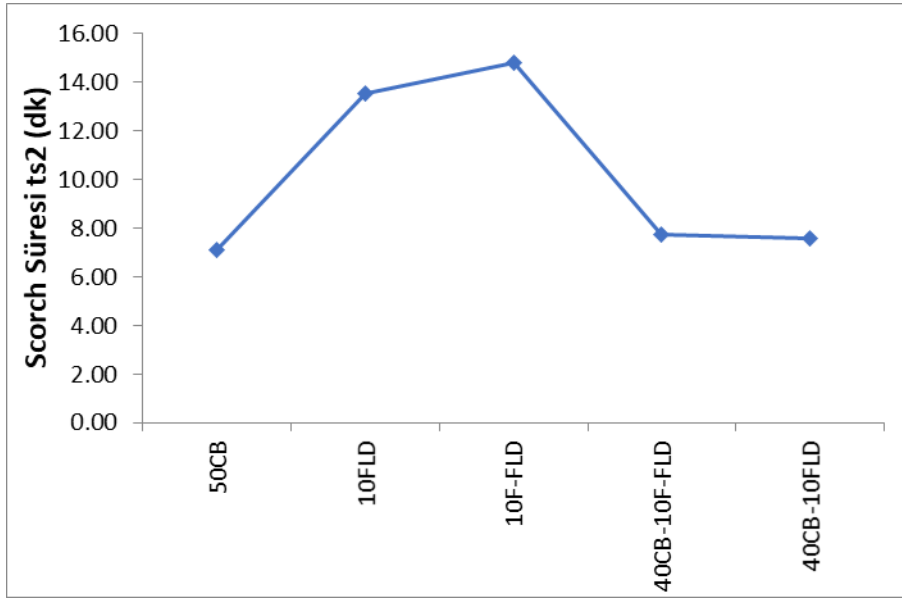
Şekil 4.24'te yer alan minumun tork değerleri, beklenildiği üzere mooney viskozite sonuçlarına (Şekil 4.22) paralel özellik göstermektedir. CB içermeyen 10FLD ve 10F-FLD ikili kompozit karışımların viskozite değerleri düşük olduğu için, minumun tork değerleri de CB içeren kauçuk karışımlarına oranla daha düşüktür. Her ne kadar ML değerinin düşük olması ile daha kolay işlenebilirlik elde edilse de, bu kompozitlerde istenen dik CD eğrisinin elde edilememesi (Şekil 4.23) vulkanizasyon hızının düşük olması dezavantajını ortaya çıkarmaktadır. Diğer yandan, 50CB kompoziti ile hibrit dolgu sistemlerinin (40CB-10F-FLD ve 40CB-10FLD) ML değerleri karşılaştırıldığında, CB dolgu oranı düşürülerek 10 phr FLD dolgusu ile takviye edilen hibrit dolgu sistemlerinin minimum tork değerlerinin daha düşük olduğu bulunmuştur (Şekil 4.24) ve işlenebilirlik açısından avantajlı sayılabilir. Bunun nedeni ise, ikinci dolgu ilavesi ile elde edilen daha küçük boyutlarda agregat/aglomer dolgu sistemlerinin matris içinde dağılması olabilir.



Şekil 4.24 CB/FLD içerikli kompozitlerin vulkanizasyon öncesi Minimum tork (ML) değerleri

CB içermeyen, 10FLD ve 10F-FLD kauçuk karışımlarının scorch zamanları yüksek bulunmuştur (Şekil 4.25). Bunun nedeni olarak, inorganik yapıdaki FLD ve F-FLD dolgularının, apolar karakterdeki SBR ile yeterince ıslatılamamasına (wetting) ve muhtemel heterojen dolgu dağılımı ve bundan dolayı çapraz bağlanma reaksiyonunun matrisin her yerinde aynı anda başlayamaması ihtimaline dayandırılabilir. Ayrıca feldspat dolgusu yüzeyindeki polar gruplarla kükürt atomları ile etkileşebilir ve FLD ile sınırlandırılmış kükürt dağılımı olabilir. Ayrıca, vulkanizasyon aşamasında oluşan serbest radikallerin, bu çalışmada kullanılan FLD dolgusu yüzeyinde de yer alan inorganik oksitlerle yük transfer kompleksi oluşturarak, pişme reaksiyonunu geciktirdiği de bilinmektedir [59].

Hibrit dolgulu sistemlerde ise CB dolgusu yanında FLD dolgusunun kullanılmasına rağmen scorch zamanının 50CB kompozitinin sahip olduğu scorch zamanından çok az yüksek olması ve ona yakın olması, yüksek viskoziteli dolgulu polimerik sistemlerde olan difüzyon baskın pişme prosesine dayandırılabilir [64, 65].

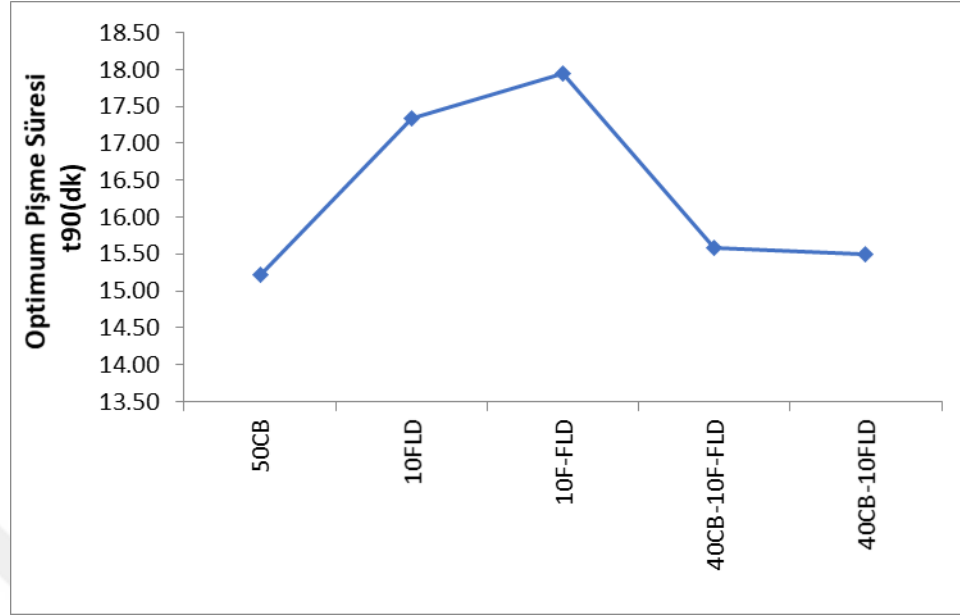


Şekil 4.25 CB/FLD içerikli kompozitlerin Scorch süresi (ts2) değerleri

CB/FLD içerikli kauçuk kompozitlerin optimum pişme süresi (t90) değerleri Şekil 4.26’da verilmiştir. Optimum pişme süresi, CB içermeyen karışımlarda scorch süresi değerleri ile de uyumlu olarak daha uzundur. Vulkanizasyonun 10FLD ve 10F-FLD kompozitlerinde gecikmesi istenmeyen bir durum olup daha önce de bahsedildiği gibi, silika yüzeyindeki silanol (Si-OH) gruplarından kaynaklanabilir ve çapraz bağ yoğunluğunda azalma ile de sonuçlanabilir. Optimum pişme süresinin uzun olması, kauçuk karışımının yanması gibi bir olumsuz duruma neden olabilir. FLD ve CB içerikli kauçuk karışımlarının optimum pişme süreleri ise birbirine ve sadece CB içeren 50CB kompozitinin sahip olduğu t90 değerine çok yakındır ve proses açısından bu fark ihmal edilebilecek kadar düşük sayılabilir. Kompozitlerin reometre eğrisinden elde edilen ve t90 değerinin bulunduğu E noktasına karşılık gelen tork değeri ise dayanıklılığı göstermektedir. 50CB kompozite göre, hibrit dolgulardaki tork değerinin daha düşük olması, yukarıda bahsedilen, silika esaslı FLD dolgusunun çapraz bağ yoğunluğunu azaltma da etkili olmasına bağlanabilir.

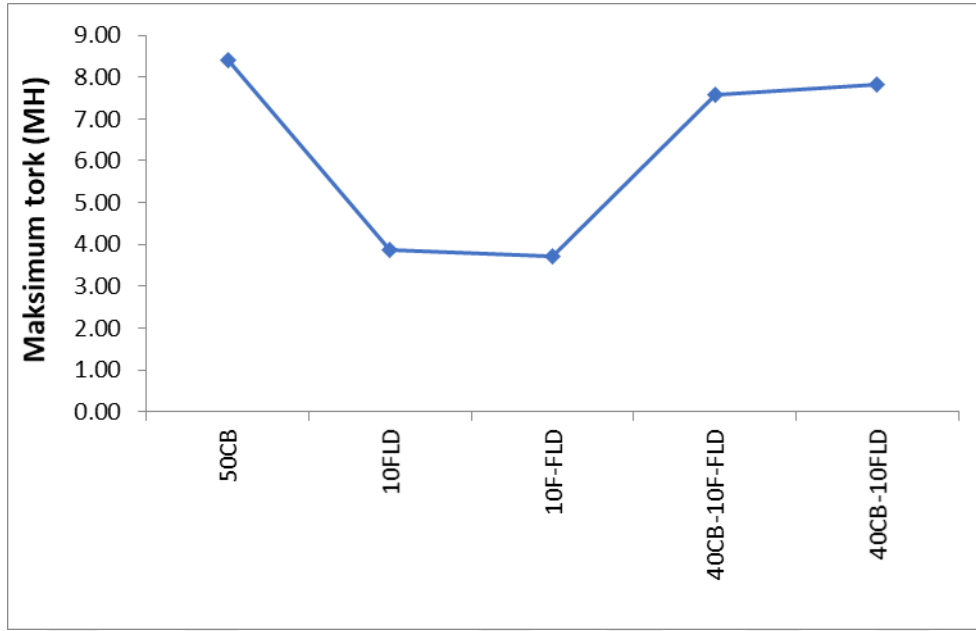
Yanma süresi (TS2) ve optimum kürlenme süresi (T90), sırasıyla 40CB-10FLD ve 40CB-10F-FLD kompozitlerinde 10 phr FLD ve F-FLD dolgu maddelerinin kullanımıyla artma eğilimindedir. Bunun nedeni büyük olasılıkla FLD dolgu maddelerinin varlığında azalmış çapraz bağlı yoğunluğa sahip mobil kauçuk moleküllerinin miktarındaki artıştır. 50CB kompozit ile karşılaştırıldığında, hibrit dolgu yüklü kompozitlerde torkun daha düşük değeri, silika bazlı FLD dolgu

maddesinin silanol fonksiyonel grupları yardımıyla çapraz bağ yoğunluğunu azaltmada etkili olabilmesine bağlanabilir [61].



Şekil 4.26 CB/FLD içerikli kompozitlerin optimum pişme süresi (t90) değerleri

Maksimum tork (MH) kauçuk malzemesinin pişme reaksiyonunun %100 gerçekleştiği tork değeridir ve yine bu noktadaki viskoziteye karşılık gelir. Genel olarak, kauçuk malzemesine dolgu ilavesi ile ve toplam bağ sayısı artışı ile MH değerinin arttığı bilinmektedir [61]. CB içermeyen kauçuk karışımlarının (10FLD ve 10F-FLD) yukarıda bahsedilen viskozite değerlerindeki düşüş ve, ts2 ve t90 değerlerindeki artış nedeniyle maximum tork değerlerinin düşük olduğu görülmüştür (Şekil 4.27). Hibrit kompozitler için MH değerlerindeki hafif düşüş, SBR/CB/FLD kompozitlerinin nispeten daha az miktarda CB dolgu maddesi içermesine bağlanabilir. CB'nin daha sert bir kauçuk karışımına neden olduğu ve artan viskoziteye yol açan matrisle uyumlu kimyasal yapısı nedeniyle silika dolgu maddelerine göre kauçuk molekülleri ile daha fazla etkileşime neden olduğu rapor edilmiştir [62].

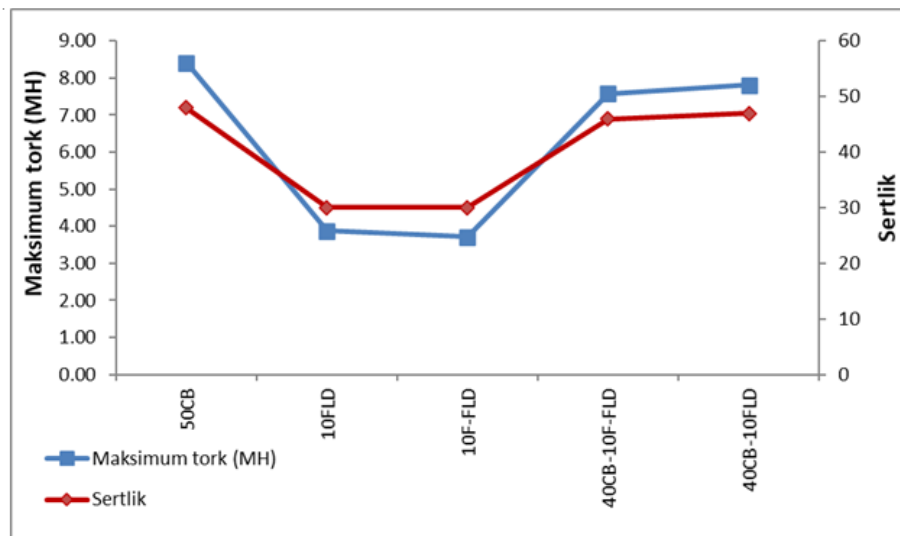


Şekil 4.27 CB/FLD içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) değerleri

4.2.3 Vulkanize CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Performans Özellikleri

4.2.3.1 CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Sertlik Testi

Bu çalışmada vulkanize kauçukların Shore A sertlik cihazı ile yapılan test sonuçları, Şekil 4.28 de, MH değerleriyle birlikte verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi, kompozitlerin maksimum tork değerlerinin, sertlik değerleri ile uyum içinde olduğu bulunmuştur.



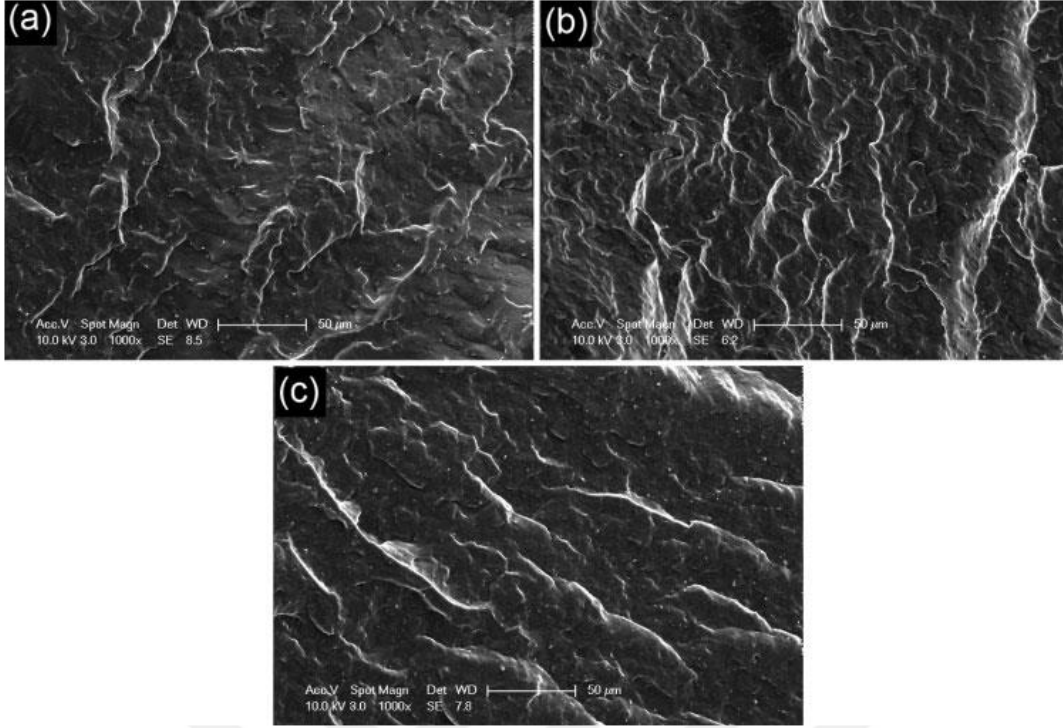
Şekil 4.28 CB/FLD içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) ve Shore A Sertlik değerleri

4.2.3.2 CB/FLD İçerikli Kompozitlerin SEM Analizleri

SBR kompozitlerinin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük ve yüksek büyütmeli SEM görüntüleri sırasıyla şekil 4.29 ve 4.30'da gösterilmektedir. Mevcut alışmada, FLD ile CB'nin hibrit dolgu sistemi olarak kullanılmasının, 50CB kompozitine kıyasla çok daha küçük agregalar kadar SBR matrisinde dolgu maddesinin daha iyi dağılımına neden olduğu dşnlmştir. Dolgu maddelerinin yüzey özellikleri ve yüzey enerjilerilerinin farklı olmasından kaynaklandığı literatürde de yer almaktadır [63]. şekil 4.29'da görüleceği üzere, 40CB-10FLD (şekil 4.29(b))'nin 50CB (şekil 4.29(a)) ve 40CB-10F-FLD (şekil 4.29(c))'ye kıyasla daha pürüzlü bir kırılma yüzeyi ve yüksek sayıda homojen olarak dağılmış daha küçük çatlaklar ile çatlak yayılımı göstermektedir. Böyle bir kırılma morfolojisi, matris içinde daha küçük boyutlu dolgu maddelerinin daha homojen bir dağılımına [64] ve ayrıca yüksek modül ve mukavemete yol açan gelişmiş polimer matris-dolgu maddesi yapışmasına bağlanabilir [70,71]. Bu sonuç ayrıca 40CB-10FLD kauçuk kompozit bileşiğine dışardan silan bağlama ajanının eklenmesiyle de açıklanabilir. TESPĐ, hem CB hem de FLD dolgu maddelerinin yüzey fonksiyonel grupları ile etkileşime girebilir ve dolgu-dolgu etkileşimlerini azaltarak dolguları birbirinden uzaklaştırabilir. Ayrıca, bu ilave silan kaplama ajanı, FLD dolgu maddesinin hidroksil grubu ile reaksiyona girebilirken, kükürt grupları, vulkanizasyon reaksiyonu sırasında kauçuk zincirlerinin çapraz bağlama reaksiyonuna katılabilir, böylece kauçuk matrisi ile FLD arasındaki kimyasal etkileşimleri iyileştirmesine olanak sağlar.

Yüzeyi modifikasyonlanmış FLD içeren 40CB-10F-FLD kompozitinin de silan ajanının yukarıda bahsedilen etkileşimleri nedeniyle dolambaçlı bir kırılma yüzeyine sahip olduğu bulunmuştur (şekil 4.29(c)) ve 40CB-10FLD'ye kıyasla daha büyük çatlaklar ve herhangi bir çatlak yayılımı olmayan bazı alanlar ile heterojen çatlak dağılımına sahip görünmektedir. Bunun nedeni, FLD dolgu partiküllerinin SBR matrisinde yetersiz dağılımına neden olan büyük F-FLD agregatları (şekil 4.18) ile açıklanabilir [72, 73].

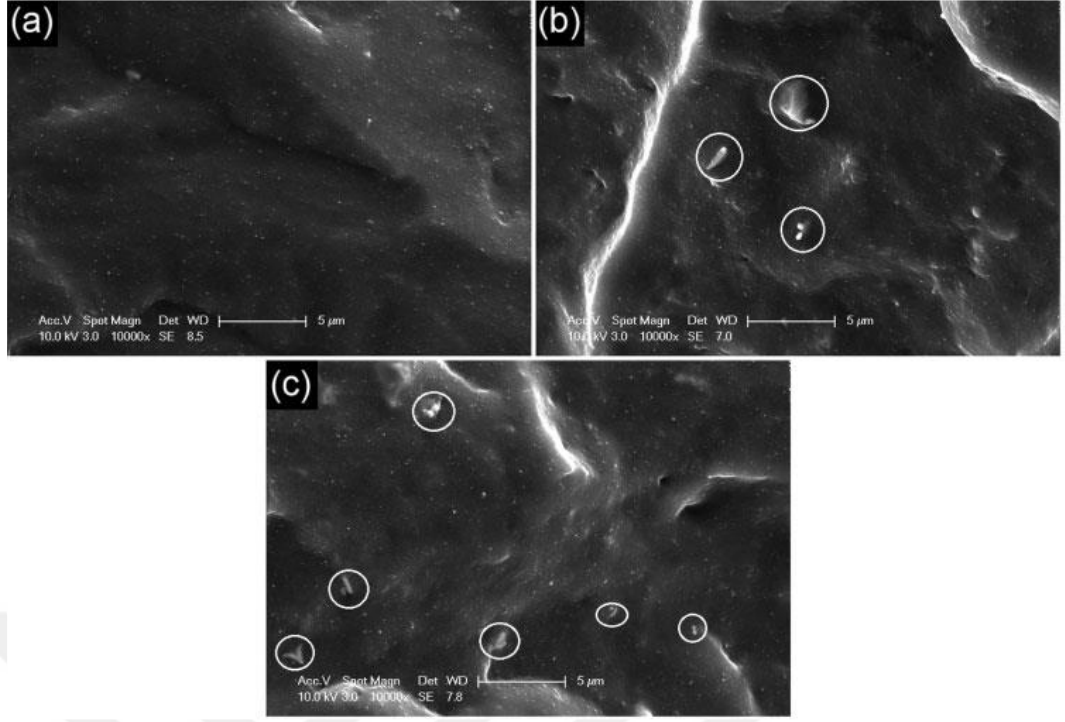
F-FLD'nin kompozit karışımlarında kullanılması, silan kaplama ajanının doğrudan sisteme eklenmesinden farklı olarak, karışım içerisindeki dolgu agregalarının içinde kalan kükürt atomlarının (şekil 4.18) vulkanizasyon reaksiyonuna daha az katkı yapmasına neden olabilir.



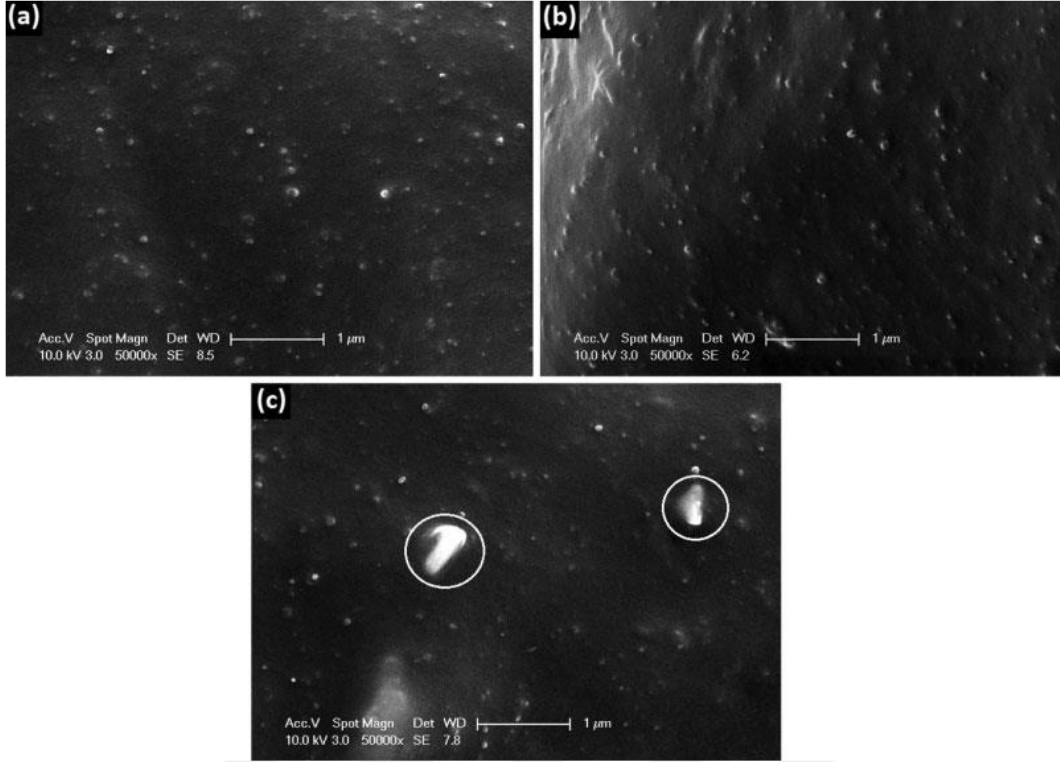
Şekil 4.29 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütmeli (Mag: X1000) SEM görüntüleri 50CB (a), 40CB-10FLD (b), 40CB-10F-FLD (c)

CB/FLD içerikli kompozitlerin yüksek büyütmeli SEM görüntüleri, FLD dolgu maddeleri daire içerisine alınarak Şekil 4.30 (Mag: X10000) ve Şekil 4.31(Mag: X50000) 'de verilmiştir.

Yüksek büyütmeli SEM görüntülerinde (Şekil 4.31), 40CB-10FLD'nin matriste 50CB ve 40CB-10F-FLD kauçuk karışımlarına oranla daha homojen bir dağılıma sahip ve nispeten daha fazla sayıda küçük boyutlu CB dolgu ağına sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, kompozit içerisine sisteme dışarıdan eklenen silan birleştirme ajanı olabilir, bu da CB agregalarının kırılmasına neden olur, bu da matris içinde gelişmiş dağılım ile çok daha küçük dolgu ağları oluşturur. Benzer sonuçlar literatürde CB/küresel silika hibrit dolgu yüklü SBR kauçuk kompozitleri için rapor edilmiştir [69].

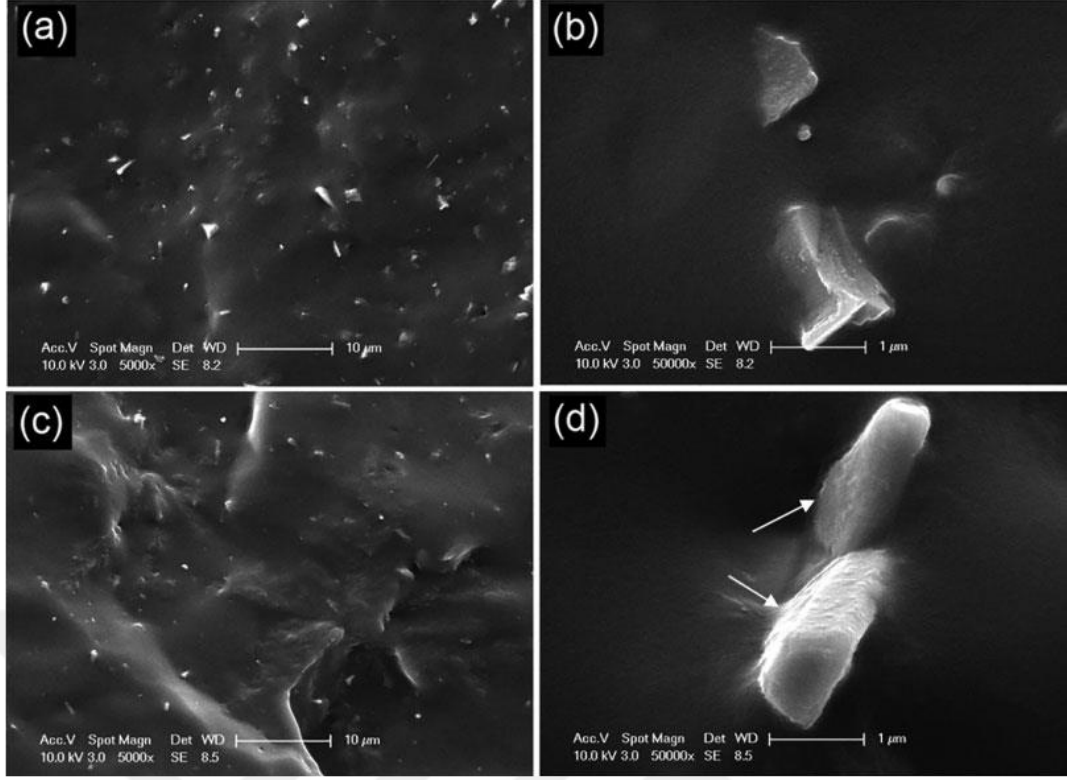


Şekil 4.30 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X10000) SEM görüntüleri 50CB (a), 40CB-10FLD (b), 40CB-10F-FLD (c)



Şekil 4.31 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X50000) SEM görüntüleri 50CB (a), 40CB-10FLD (b), 40CB-10F-FLD (c)

10FLD ve 10F-FLD kompozitlerinin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük ve yüksek büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.32'de verilmiştir. Feldspat yüzeyinin daha az keskin bir görünüme sahip olduğu ve daha az yüzey pürüzlülüğüne sahip olan F-FLD içeren kompozit için kauçuk matrise daha iyi gömüldüğü (Şekil 4.32(a) ve Şekil 4.32(c)) karşılaştırıldığında görülmektedir. Yüksek büyütme SEM görüntülerinde aynı karşılaştırma yapıldığında (Şekil 4.32(b) ve Şekil 4.32(d)) daha açık olarak görülmektedir, 10F-FLD kompozitinin matris ve FLD yüzeyi arasında daha iyi bir ara faza sahip olduğu ve yüzeyde SBR kalıntısı olan bir ara yüzey kırığı görülmektedir, Şekil 4.32(d)'de F-FLD yüzeyi ok ile işaretlenmiştir. Bu sonuç, F-FLD'nin yüzeyinde bulunan kükürt içeren silan birleştirme ajanının, çapraz bağlama reaksiyonuna katılımı yoluyla SBR matrisi ile daha iyi etkileşime yol açmasına bağlanabilir (Şekil 3.2).



Şekil 4.32 CB/FLD içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük (Mag: X5000) ve yüksek büyütme (Mag: X50000) SEM görüntüleri; 10FLD (a, b) ve 10F-FLD (c, d)

4.2.3.3 CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Tensil Test Sonuçları

Elastomer kompozitlerin gerilim-gerinim (“stress-strain”) eğrileri Şekil 4.33’de gösterilmektedir. Ayrıca, kopma dayanımı, tensil modül ve kopmadaki uzama (%) değerleri sırasıyla Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36 de gösterilmiştir. CB dolgusu içeren kompozitlerde (50CB, 40-CB-10FLD ve 40-CB-10F-FLD), polimer molekülleri ile karbon siyahı dolgusu arasındaki etkileşim, CB siyahı içermeyen 10FLD ve 10F-FLD kompozitlerdeki polimer molekülleri ile silika esaslı dolgular arasındaki etkileşimden daha kuvvetlidir. Bu nedenle tensil modül değerleri, CB içeren kompozitlerde daha yüksek elde edilmiştir (Şekil 4.35). Ayrıca, CB içeren kompozitlerde, CB içermeyen kompozitlere göre daha yüksek bir kopma kuvveti (Şekil 4.34) ve kopmadaki uzama (%) (Şekil 4.36) değerlerinin elde edildiği de görülmektedir.

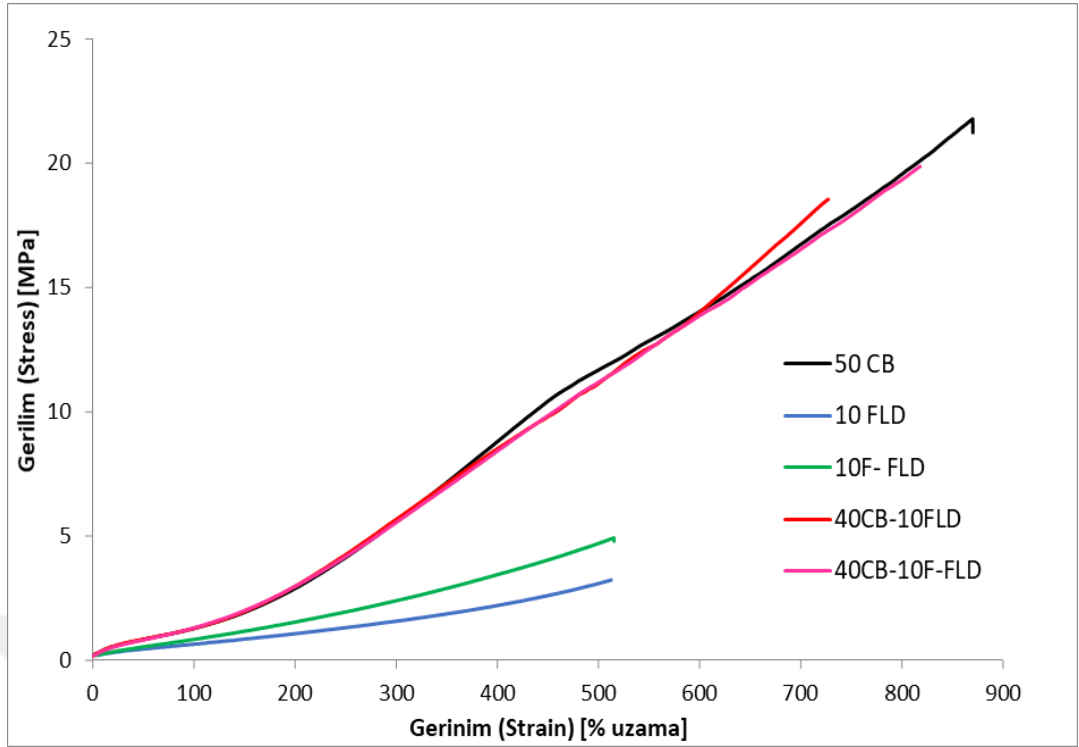
CB dolgusu azaltılarak az oranda FLD kullanımı ile kopma dayanımı değerlerinin, sadece CB içeren 50CB kompozitine göre çok az oranda azaldığı ancak standart sapmalar dahilinde yakın olduğu söylenebilir. Silan kaplama ajanı ile modifiye

edilmiş feldspat-CB içeren 40CB-10F-FLD kompozitin kopma dayanımı, dışarıdan silan kaplama ajanı ilavesi ile hazırlanan 40CB-10FLD kompozitine göre daha yüksektir (Şekil 4.34). Bu sonuçla, yüzeyi daha önce modifiye edilmiş feldspat dolgusunun kullanımının, daha güçlü polimer-dolgu etkileşimine neden olduğu söylenebilir. Ancak tensil modül değerleri incelendiğinde, 40CB-10FLD kompozitin, 40CB-10F-FLD ve 50CB kompozitlerine göre daha yüksek bir değere sahip olduğu bulunmuştur. Dışarıdan silan kaplama ajanı ilavesi ile hazırlanan hibrit dolgulu kompozitin (40CB-10FLD) sergilediği yüksek modül değerinin (Şekil 4.35), bu sistemdeki CB dolgu dağılımının daha homojen ve daha küçük boyutta agregat olarak dağılım göstermesinden (Şekil 4.30) kaynaklanıyor olması muhtemeldir. Bu şekilde daha çok polimer molekülü dolgu ile etkileşiyor ve hareketi sınırlanıyor demektir. Bu kompozit için elde edilen göreceli daha düşük kopmadaki uzama değeri (Şekil 4.36) de bu sonucu kanıtlar niteliktedir.

Sonuç olarak, 40CB-10FLD kompoziti ile elde edilen daha küçük boyutlarda dolgu dağılımı ve 40CB-10F-FLD kompoziti ile elde edilen daha güçlü polimer-dolgu arası etkileşimlerin, sonuç mekanik özellikler üzerinde etkisi bulunmaktadır.

Dışarıdan silan malzemesi ile hazırlanan 40CB-10FLD kompozitinde silan malzemesinin hepsi FLD ile etkileşime girmemiş olabilir. Bir kısmının, CB yüzeyindeki polar fonksiyonlu gruplarla etkileşmesi muhtemeldir. Böylece bu yapıda hem FLD-SBR hem de CB-SBR etkileşimi silan köprüleri ile sağlanmış olabilir. Dolayısıyla oluşan CB ve FLD dolgu ağ yapılarının içinde/yüzeyinde etkileşmiş SBR molekülleri vardır denilebilir.

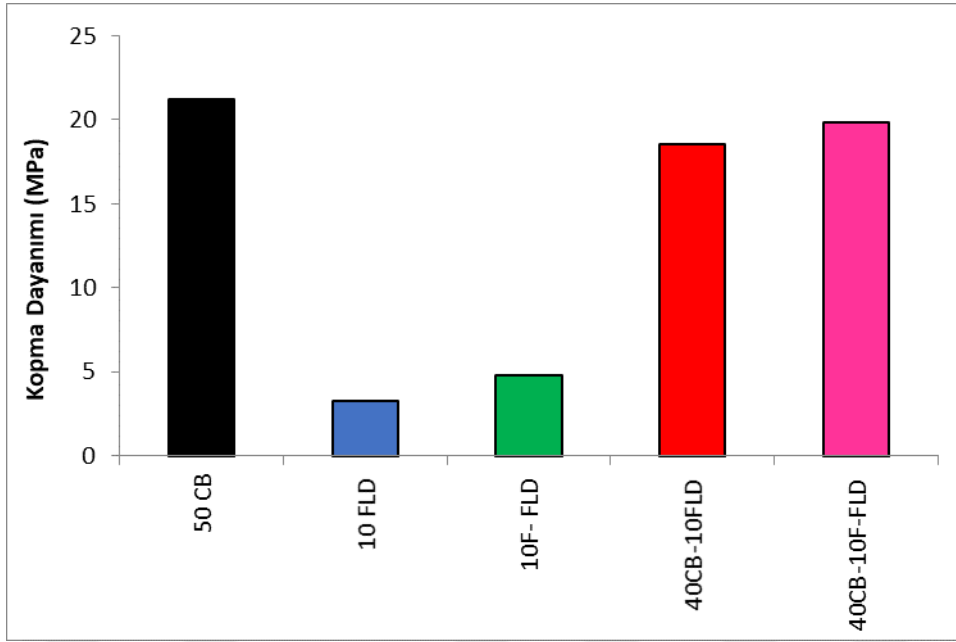
Diğer yandan, önceden yüzeyi silan ile kaplanmış FLD (F-FLD) kullanıldığında (40CB-10F-FLD), oluşan göreceli büyük FLD aglomerlerinin (Şekil 2.4) matris içinde dağılımı ve bu network içine daha çok polimer moleküllerinin girmiş olabileceği ve çapraz bağlandığı muhtemeldir. Ayrıca bu yapıda daha çok silan malzemesinin FLD yüzeyinde olduğu ve daha güçlü FLD-SBR etkileşiminin kurulduğu söylenebilir.



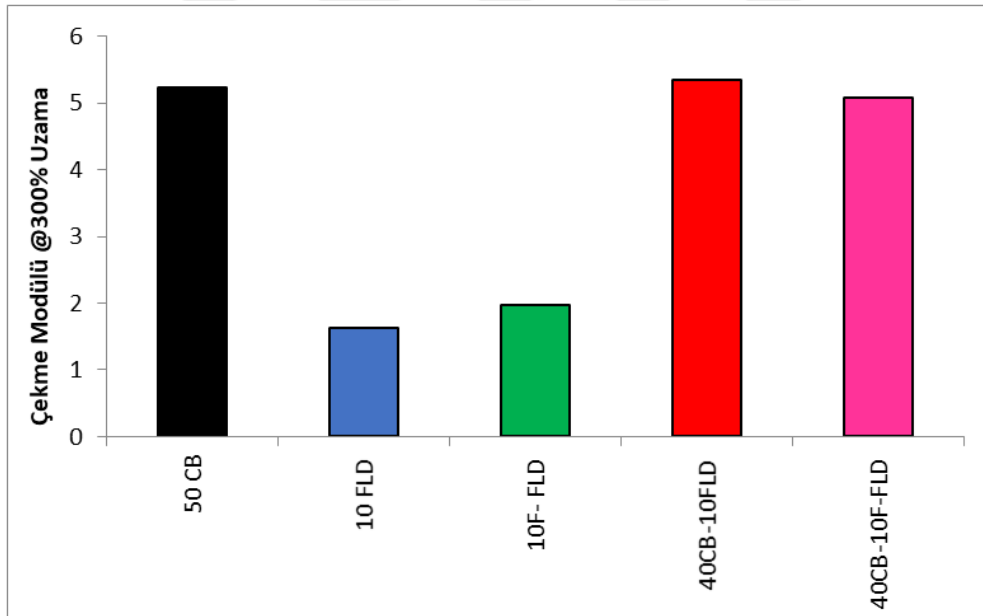
Şekil 4.33 CB/FLD içerikli kompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri

CB içermeyen kompozitlerdeki kopmadaki uzama değerlerinin (Şekil 4.36), 50CB kompozitine göre azalma göstermesi, kullanılan FLD dolgusunun güçlü silikat yapısına sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

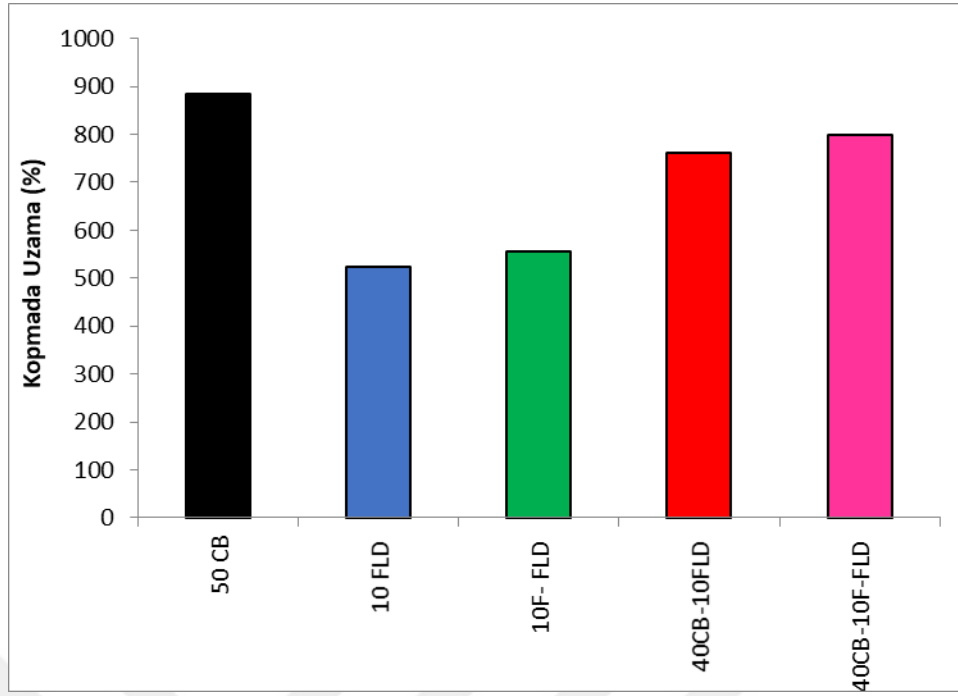
Yük taşıma kabiliyetini gösteren kopma mukavemeti, kauçuk teknolojisi için minimum 7,5 MPa'dır. Elde edilen mekanik testlerin sonucunda, sadece feldspat içeren 10FLD ve 10F-FLD elastomer kompozitlerin kopma mukavemeti değerleri 7,5 MPa'nın altında bulunmuştur ve dayanıklılık açısından kabul edilemeyecek seviyededir. Sadece FLD içeren bu kompozitlerin modül (Şekil 4.35) ve kopmadaki uzama değerleri (Şekil 4.36) de CB içeren kompozitlere nazaran düşüktür. Bunun nedeni sırasıyla, CB dolgusuna nazaran daha büyük boyutlarda olan FLD dolgusunun, polimer matrisle olan zayıf etkileşimine ve büyük boyutlarda olmasından kaynaklı yarattığı gerilim konsantrasyonları nedeniyle düşük uzamalarda ve düşük dayanımda kopmasına bağlanabilir. Sadece FLD içeren kompozitlerde, 10F-FLD kompozitinin, 10-FLD ye göre, daha yüksek kopma dayanımı, modül ve uzama sergilemesi ise, yüzeyinde bulunan silan malzemesi ile FLD dolgusunun SBR polimer matrisi ile daha iyi etkileşim kurmasına dayandırılabilir (Şekil 4.32).



Şekil 4.34 CB/FLD içerikli kompozitlerin kopma dayanımı değerleri



Şekil 4.35 CB/FLD içerikli kompozitlerin çekme modülü değerleri



Şekil 4.36 CB/FLD içelikli kompozitlerin kopmada uzama (%) değeri

4.2.3.4 CB/FLD İçelikli Kompozitlerin Aşınma Testi Sonuçları

CB dolgusunun yüzey aktivitesi nedeniyle kauçuk karışımlarına ilave edilmesi durumunda aşınma direnci üzerinde belirgin bir etkiye neden olmaktadır. Çizelge 4.6'dan görüldüğü gibi, CB içermeyen kompozitlerin aşınma % değeri çalışmanın birinci bölümündeki gibi, CB içeren kompozitlere oranla daha düşük elde edilmiştir. CB dolgusu azaltılarak az oranda FLD kullanılan hibrit dolgulu kompozitlerin aşınma % değeri ise sadece CB içeren kompozitlerden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, azalan güçlü SBR-CB etkileşimi ve zayıf SBR-FLD etkileşimi olabilir. Silanlanmış FLD kullanımında artan aşınma direnci ise, daha iyi SBR-FLD adhezyonuna dayandırılabilir.

Çizelge 4.6: CB/FLD içerikli kompozitlerde aşınma testi sonucu ağırlık kayıpları

Kauçuk Karışımları	Aşınma Öncesi Ağırlık	Aşınma Sonrası Ağırlık	Fark	% Aşınma
50CB-SK	84,667	84,600	0,067	0,079
10FLD-SK	78,165	78,143	0,022	0,028
10F-FLD-SK	78,130	78,101	0,029	0,037
40CB-10FLD-SK	84,806	84,731	0,075	0,089
40CB-10F-FLD-SK	85,246	85,134	0,111	0,130

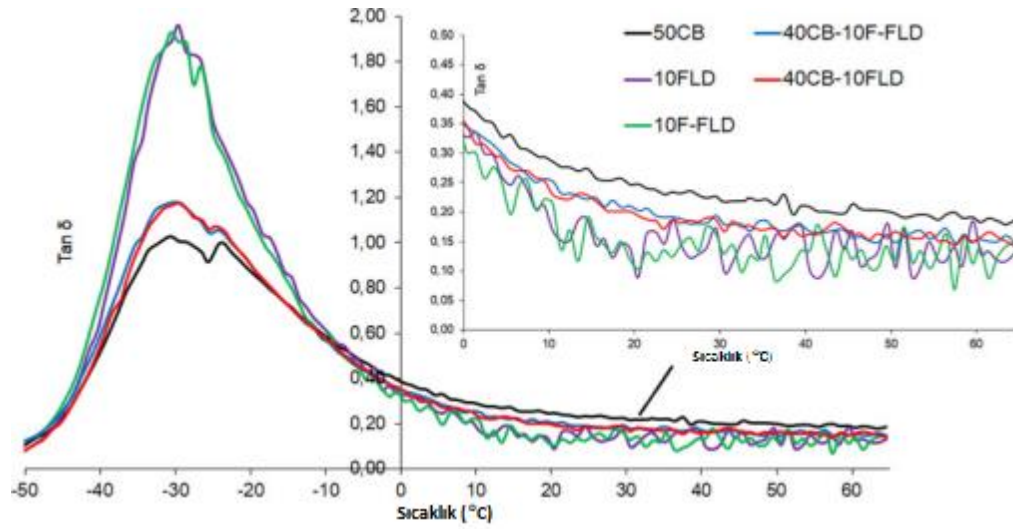
4.2.3.5 CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Dinamik-Viskoelastik Özellikleri

Şekil 4.37 ve 4.40, CB/FLD içerikli kompozitlerin $\tan\delta$ 'ya karşı sıcaklık ve depolama modülüne karşı sıcaklık eğrilerini göstermektedir ve bu grafiklere ait ilgili veriler Çizelge 4.7'de sunulmuştur. Kayıp tanjantında bir tepe noktası, SBR kauçuğunun bütadien fazının cam geçiş sıcaklığına karşılık gelen 30°C civarındaki daha düşük sıcaklıklarda ortaya çıkar [70].

Çizelge 4.3'ten sadece CB içeren 50CB kompozitinin 60°C'de en yüksek sönümleme parametre değerine sahip olduğu görülebilir. Bu sonucun, bu kompozit içindeki göreceli daha büyük CB dolgu ağ yapılarının (filler network) (Şekil 4.31 (a)), yüksek gerinimde kırılması ile içlerine hapsolmuş ve CB ile zayıf etkileşimdeki ("polimer-CB arası güçlü silan bağları yok") daha çok sayıdaki polimer molekülünün açığa çıkarak enerji dağıtılmasına ("energy dissipation")/histerezis katkıda bulunmasından kaynaklandığı söylenebilir [71].

SBR kompozitinin (50CB) yuvarlanma direnci, daha düşük sönüm faktörü değerlerine sahip sırt bileşenine (Çizelge 4.3) FLD ilavesiyle artma eğilimindedir. Bu artışın nedeni, FLD dolgusunun varlığı nedeniyle daha zayıf CB dolgu ağına oluşturarak, azalan enerji tüketimi/tan deltasına neden olur [71].

Yüksek sıcaklıkta en yüksek sönümleme değerine sahip olan 50CB kompozitinin, hazırlanan elastomer kompozitler arasında, sahip olduğu yüksek yuvarlanma direnci ile yakıt tasarrufu sağlamada iyi bir seçim olamayacağı aşıkardır [72].



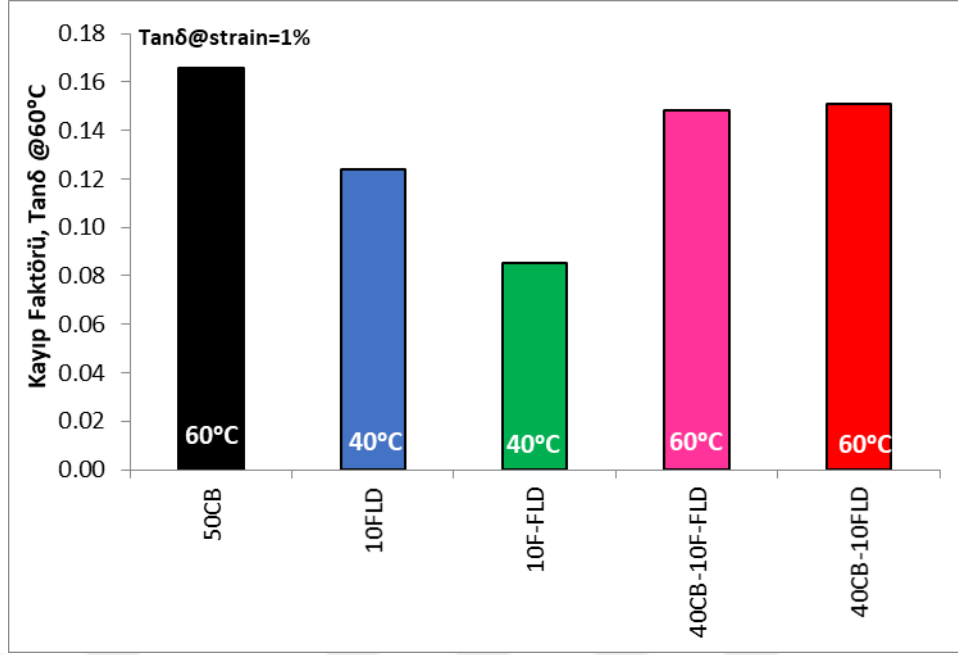
Şekil 4.37 CB/FLD içerikli kompozitlerin Tan δ -Sıcaklık ilişkisi sonuçları @52Hz

Silan modifiye edilmiş FLD (F-FLD) kullanılan 40CB-10F-FLD elastomer kompoziti ise, 40CB-10FLD kompozitine kıyasla biraz daha düşük sönümleme parametresine sahip olduğu ve yakıt tasarrufu açısından daha uygun bir kompozit olduğu anlaşılmıştır. İçerdiği dolgu ağ yapısı (filler network) büyüklüğü, 50CB kompozitine yakın olsa da, düşük sönümleme parametresine sahip olması, F-FLD ile polimer arasındaki silan ajanı kaynaklı daha güçlü etkileşimlere dayandırılabilir. FLD dolgu ile daha güçlü etkileşmiş polimer molekülleri nedeniyle, güçlü dolgu ağ yapısı yüksek gerinimde kırılabilir, çok daha az sayıda elastomer molekülleri, enerji dağıtımı veya sönümleme için açığa çıkacaktır. CB dolgu aglomerleri düşünüldüğünde ise, F-FLD dolgusuna daha çok polimer moleküllerinin kovalent bağ yaparak bağlanması ile, büyük CB ağ yapıları yüksek gerinimde kırılabilir, CB aglomer içinde hapsolmuş daha az sayıdaki polimer moleküllerinin serbest kalması söz konusu olacaktır. Bu da daha düşük tan δ demektir. Ayrıca FLD dolguları arasındaki hidrojen bağları nedeniyle silika dolgusu ağ yapısının sertliğinin, CB dolgu ağ yapısına kıyasla, daha yüksek olduğu ve silika aglomerlerinin kırılması için daha yüksek bir gerininin de gerektiği aşıkardır [69]. Diğer bir deyişle, uygulanan gerinimde silika ağ yapılarının bir kısmı kırılmamışta olabilir.

Literatürde, araç lastiklerinde yuvarlanma direnci katsayısının (RRC) %10 azalmasıyla, yakıt tüketimin %2-3 arasında azaldığı ifade edilmiştir [73]. FLD/CB içerikli hibrit dolgulu elastomer kompozitler (40CB-10FLD ve 40CB-10F-FLD) ile

RRC için elde edilen yaklaşık %17 lik azalma, yakıt tasarrufunda kayda değer bir iyileşme olarak kabul edilebilir.

CB içermeyen elastomer kompozitlerde ise, göreceli daha düşük sönümleme ve RRC değerleri elde edilmiştir. Bu sonuç, CB ye kıyasla daha sert FLD dolguları ile SBR molekülleri arasındaki düşük sürtünmeden kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca, silan kaplama malzemesi içermeyen 10FLD kompozitin, 10F-FLD ye kıyasla, içerdiği dolgu ağ yapısının (filler network), kendi içinde zayıf fiziksel etkileşimlerle bir arada olduğu düşünülürse, bu aglomerlerin yüksek gerinimde kırılması ile elde açığa çıkacak ve enerji dağıtımına (energy dissipation as heat) katkıda bulunacak daha çok polimer molekülünün olması muhtemeldir. Diğer yandan, 10F-FLD ikili elastomer kompozitinde, daha güçlü etkileşimlerle tutulan FLD dolgularının bu gerinimde kırılmaması söz konusu olabilir. Bu da daha düşük bir $\tan \delta$ değerine neden olur. Ayrıca, yüksek yüzey polaritesine sahip FLD dolgularının, SBR polimer molekülleri ile, CB dolgusuna kıyasla, göreceli daha zayıf etkileşimleri de düşük sönümleme değerlerinin nedeni olabilir. Ancak bu iki ikili SBR elastomer kompozitin, yarı mamul halde iken test edilen viskozite değerleri ile vulkanize formlarında gerçekleştirilen statik mekanik testlerdeki kötü performansları nedeniyle, dinamik ortamda sergiledikleri performanslar, optimum özellik arayışı için yetersiz kalmıştır. Diğer yandan, hibrit dolguların kullanıldığı kompozit yapılar daha ön plana çıkmaktadır.



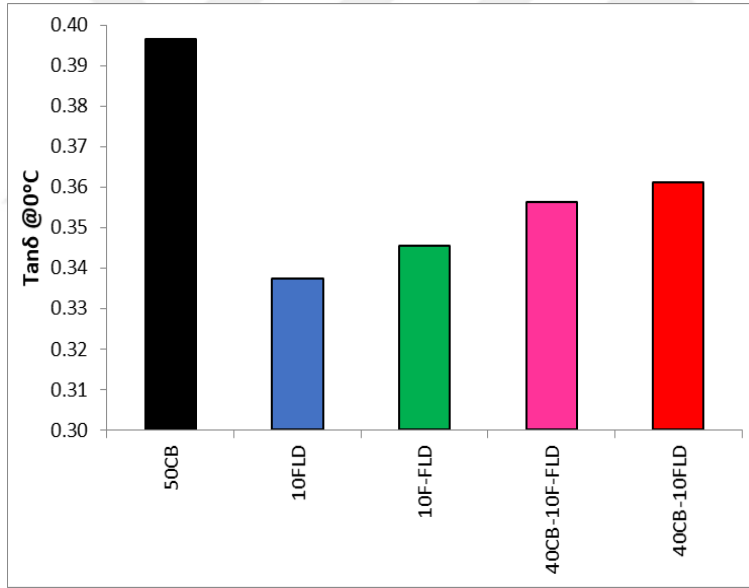
Şekil 4.38 CB/FLD içerikli kompozitlerin yüksek gerinim ve 40-60°C sıcaklık @52Hz, Tan δ değerleri

Lastik sırtı dinamik özelliklerinden yuvarlanma direnci yanında yukarıda bahsedildiği gibi ıslak yol tutuş özelliği de elastomer kompozitlerin viskoelastisitesi ile ilgilidir. Genellikle 0 °C deki yüksek tan δ daha iyi bir yol tutuş performansına karşılık gelmektedir. Elastomer kompozitlerin 0 °C deki sönümlenme parametresi değerleri Şekil 4.39’da verilmiştir. Şekil 4.39’dan görüldüğü gibi, en yüksek sönümlenme değerine sahip olan elastomer kompozit 50CB olarak bulunmuştur. Camsı bölgede düşük sıcaklıkta 50CB kompozitindeki CB dolgu ağ yapısında zayıf etkileşimlerle yer alan SBR molekülleri arasında ve dolgu-polimer molekülleri arasındaki sürtünme kaynaklı yüksek sönümlenme elde edilmiştir. Bu kompozitte, polimer molekülleri ve CB arası güçlü silan bağları da bulunmamaktadır.

10 phr CB dolgusu ile 10 phr FLD dolgusunun yer değiştirmesi ile elde edilen daha düşük sönümlenmenin nedeni ise, bu sistemle daha küçük boyutta CB dolgu aglomerleri elde edilse de (Şekil 4.39) kullanılan silan malzemesi nedeniyle hareketi kısıtlanmış polimer moleküllerinden dolayı, bu noktada enerjinin ısıya dönüştürülmesindeki düşüklüğe bağlanabilir. 10F-FLD kullanımına kıyasla, 10FLD ile daha yüksek sönümlenme elde edilmiştir. Bunun nedeni ise, yüzeyinde önceden silan içermeyen daha küçük boyuttaki FLD dolgularının, CB dolguları arasına girerek daha küçük CB aglomerleri oluşturması ve bu nedenle, daha yüksek enerji

dağıtımı/histerezise neden olacak daha çok serbest SBR molekülünün varlığına bağlanabilir.

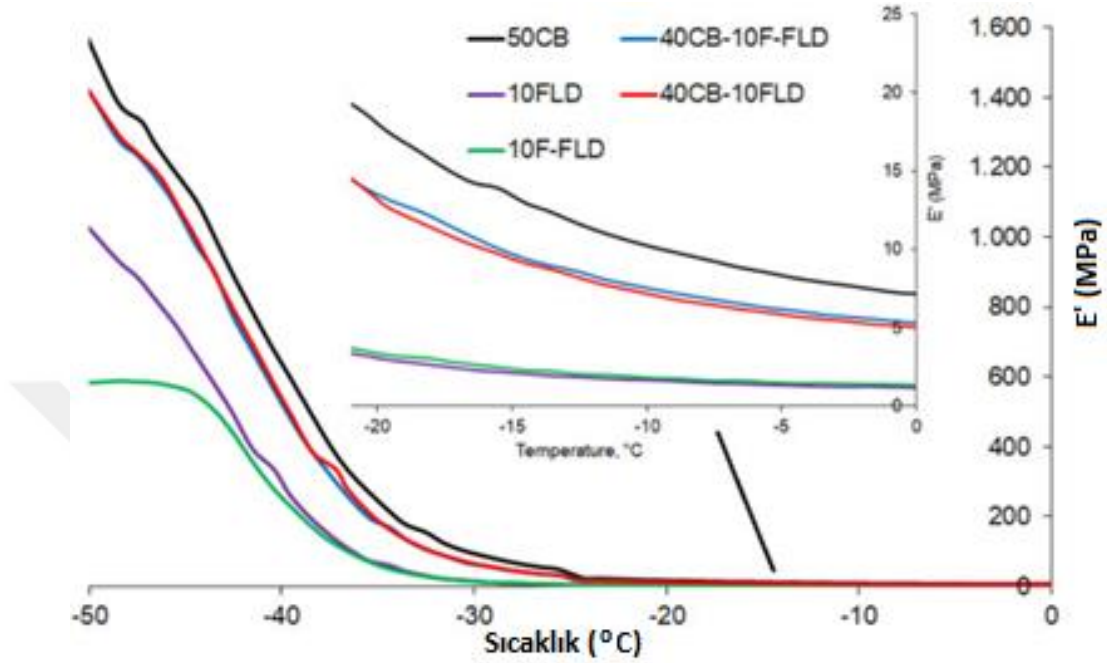
Diğer yandan, hibrit kompozit eldesinde 10F-FLD dolgusu kullanımıyla daha da düşük bir sönümlleme elde edilmiştir. Bu yapıda ise, önceden silanlanmış FLD (F-FLD) kullanımının, 40CB-10F-FLD kompozitinde FLD dolgular arası silan köprüleri ile büyük FLD aglomerleri oluşturması olasılığı (Şekil 4.18) söz konusudur. Bu nedenle, CB dolgu aglomerlerinin de, FLD dolgularının kendi arasındaki etkileşimlerinin, FLD dolgularının CB dolguları arasına girmesinden baskın olması ile küçülmediği (Şekil 4.31) gözlenmiştir. FLD dolgu aglomerleri arasına, o bölgedeki silan kaplama malzemesi varlığı ile daha çok SBR molekülünün difüzlenererek, moleküler hareketliliğin kısıtlanması muhtemeldir. Ayrıca bu durum, CB aglomerleri ile daha az sayıda serbest SBR molekülünün etkileşmesi demektir ki bu iki durum daha düşük $\tan \delta$ değerine neden olur.



Şekil 4.39 CB/FLD içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, 0°C sıcaklık @52Hz, Tan δ değerleri

Sonuç olarak, 0°C sıcaklıkta karbon siyahı içermeyen feldspat dolgulu kauçuk kompozitlerin ıslak tutuş performanslarının düşük olduğunu göstermektedir. İlk altı aylık çalışma sonucunda ise, karbon siyahı yanında 10 phr diğer dolgu maddesi içeren hibrit kompozitlerin ıslak tutunma performanslarının, sadece karbon siyahı içeren karışıma yakın ıslak tutunma performansı gösterdiği gözlemlenmişti. Fakat,

CB yerine (azaltılarak) kullanılan 10 phr feldspat, kauçuk karışımlarının ıslak tutunma performanslarını daha da düşürdüğü bulunmuştur.



Şekil 4.40 CB/FLD içelikli kompozitlerin Depolama Modülü (Storage Modulus) E' Sonuçları, @52Hz

Şekil 4.40'dan da görülebileceği üzere, hibrit dolgu yüklü kompozitler, 50CB kompozite kıyasla 20 $^{\circ}\text{C}$ 'de daha düşük E' değerleri ile kış çekişinde daha iyi performans göstermiştir. Öte yandan, hibrit kompozitlerin buz çekiş kabiliyetinin 50CB kompozitinkine çok yakın olduğu, buna karşın hibrit kompozitlerle kuru taşıma performansının iyileştirilemediği bulunmuştur (Çizelge 4.7). 10, 0 ve 60 $^{\circ}\text{C}$ ve E' (20 ve 30 $^{\circ}\text{C}$ 'de) tüm $\tan \delta$ değerlerinin en iyi değerlerinin bir lastik bileşiğinde elde edilmesinin çok zor olduğu bildirilmiştir. Bu nedenle, $\tan \delta$ ve E' optimizasyonu, en iyi özelliklere sahip lastik sırtı bileşiği tasarlanmasında önemlidir [78, 79].

Çizelge 4.7: CB/FLD içerikli kompozitlerin pişmiş lastik özellikleri

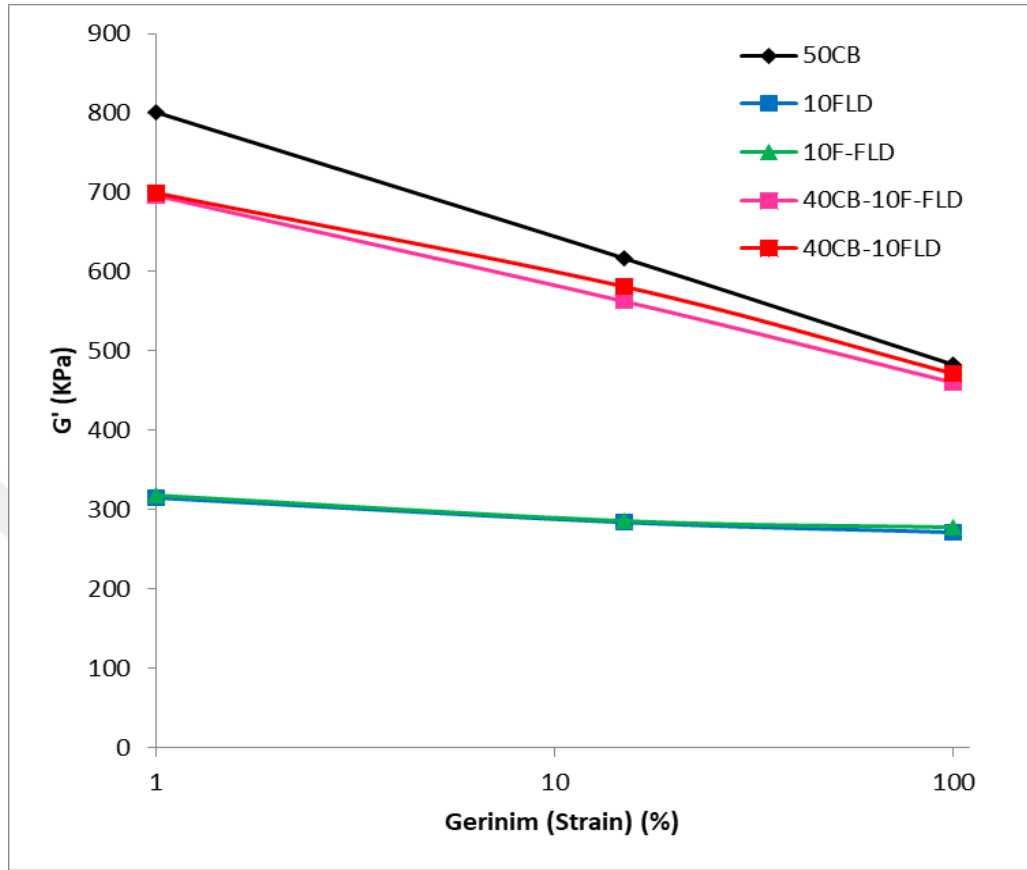
Performans	50CB	10FLD	10F- FLD	40CB- 10FLD	40CB- 10F-FLD
Yuvarlanma Direnci, $\tan\delta$ 60°C (düşük iyi)	0,18	0,13	0,14	0,16	0,15
Kış çekiş, E'(MPa) - 20°C (düşük iyi)	18,11	3,09	3,37	13,07	13,57
Kuru Tutunma, E'(MPa) 30°C (yüksek iyi)	4,34	0,91	0,97	3,23	3,43
Buzda Çekiş, $\tan\delta$ -10°C (yüksek iyi)	0,59	0,62	0,59	0,58	0,57
Islak Tutunma, $\tan\delta$ 0°C (yüksek iyi)	0,40	0,34	0,35	0,36	0,36

40CB-10FLD ve 40CB-10F-FLD kompozitlerinin daha düşük yuvarlanma direncine 50CB kompozit ile karşılaştırıldığında daha yüksek kış çekiş performansına sahip olduğu sonuçlar doğrultusunda söylenebilir.

Şekil 4.41'deki sonuçlar, silan bağlama maddesi ve feldspat olarak TESPD'nin eklenmesinin düşük gerilmede depolama modülünü G' azalttığını ve sonuç olarak artan dolgu-polimer etkileşimi göstererek Payne etkisini önemli ölçüde azalttığını göstermektedir. CB dolgu partikülleri üzerindeki polar fonksiyonel gruplar, bir apolar kauçuk matrisinde kendileriyle spesifik etkileşimlere yol açar [75].

Bu nedenle 50CB için daha yüksek Payne etkisi gözlemlenmiştir. Feldspatın bileşiğine veya modifikasyonuna silan birleştirme ajanı eklenmesi, yüzeyi daha hidrofobik hale getirdi ve bu nedenle polar dolgu ve polar olmayan kauçuk matris arasında kauçuk-dolgu ara fazı geliştirildi. Bu, dolgu-dolgu etkileşimlerini ve silan ajanının kendisiyle etkileşimlerini azaltmış olabilir, bu da çok daha düşük bir Payne etkisi ile sonuçlanır. Ayrıca, hibrit kompozitlerde yardımcı dolgu maddesi olarak FLD'nin eklenmesi, yukarıda bahsedildiği gibi nispeten daha küçük CB agregatları

ile sonuçlanmıştır, bu da Payne etkisini azaltan SBR polimer molekülleri ile etkileşime giren CB dolgu maddesinin daha fazla yüzey alanına yol açmıştır.



Şekil 4.41 CB/FLD içerikli kompozitlerin depolama (elastik) modülü (G') Sonuçları

4.2.3 CB/FLD İçerikli Kompozitlerin Genel Sonuçları

SBR/Karbon siyahı (CB)/Feldspat (FLD) kompozitleri, CB'nin belirli bir miktarı FLD dolgu maddesi ile değiştirilerek üretilmiştir. FLD dolgu maddesinin kükürt içeren silan birleştirme (TESPD) ajanı ile modifikasyonu FTIR, TGA ve SEM analizleri ile doğrulanmıştır. SBR/CB kompozitlerinde saf FLD kullanımı açısından silan ajanı doğrudan karıştırma ortamına dahil edildi. Kompozitlerin üretiminde saf FLD ve işlevselleştirilmiş FLD (F-FLD) dolgu maddeleri ile 10 phr CB'nin ikame edilmesi, yalnızca 50 phr CB (50CB) içeren SBR kompozitinden daha yüksek mooney viskoziteleri sağlamıştır.

Kompozitlerin SEM karakterizasyonu ile teyit edildiği gibi, CB dolgu maddelerinin ince dağılımı nedeniyle. Ayrıca, hibrit dolgu yüklü kompozitlerin minimum tork (ML) değerinin 50CB'ye kıyasla daha düşük olduğu ve iyi bir işlenebilirliğe işaret

ettiği bulunmuştur. FLD dolgu maddelerine sahip kompozitler, silan birleştirme ajanının CB agregalarını kırması ve daha küçük dolgu ağları oluşturması ile dolgu maddelerinin SBR matrisi ile yüksek etkileşimlerine atfedilen 50CB kompozitten daha pürüzlü kırılma yüzeyleri gösterdi. Kompozitlerdeki dolgu-polimer etkileşimlerinin derecesi Payne etkisi ölçümleri ile araştırıldı. Hibrit dolgu yüklü kompozitlerdeki arttırılmış dolgu-polimer etkileşimleri, 50CB'ye kıyasla düşük gerinimdeki daha küçük G' değerleri ve düşük ve yüksek gerinimlerdeki modüllerdeki daha küçük farkla doğrulandı.

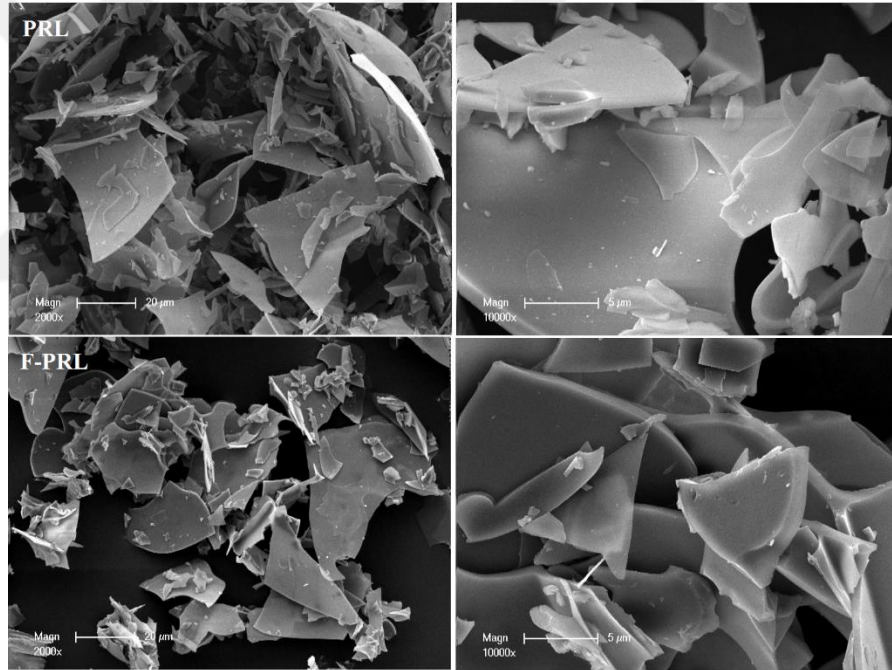
Dinamik özellikler açısından, FLD dolgu maddesinin kompozitlere katılması, 60°C'de daha düşük sönümlleme parametreleri ($\tan \delta$) ile sonuçlanmıştır, bu da lastik bileşiklerinin yakıt tasarrufu performansı için oldukça avantajlı olan daha düşük yuvarlanma direncini göstermektedir. 40CB-10F-FLD ile elde edilen en düşük sönümlleme parametresi ($\tan \delta$), F-FLD dolgu maddesinin, bağlı kükürt içeren silan ajanından kaynaklanan SBR polimer molekülleri ile daha yüksek etkileşimlerine atfedildi, bu da yüksek gerilimde nispeten daha az polimer molekülünün salınmasına yol açtı. enerji kaybı değerleri. FLD dolgu maddelerinin CB ile birlikte kullanılması, 50CB kompozite kıyasla 20°C'de daha düşük depolama modüllerine sahip hibrit kompozitlerin kış çekiş performanslarının artmasıyla da sonuçlanmıştır. Sonuç olarak, SBR/CB kompozitlerinde FLD veya F-FLD dolgu maddelerinin kullanılmasının sadece malzeme maliyeti avantajı sağlamakla kalmayıp aynı zamanda daha iyi yuvarlanma direnci ve kış çekiş özelliği kazandırdığını ve her ikisi de yakıt tasarrufu iyileştirmeleri olarak hizmet ettiğini güvenle söyleyebiliriz.

4.3 Bölüm 3: CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Karakterizasyonu

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde farklı phr'larda tek ve CB ile birlikte ikili PRL, kauçuk karışımlarının vulkanizasyon değişkenleri ve pişmiş karışım özellikleri incelenmiştir.

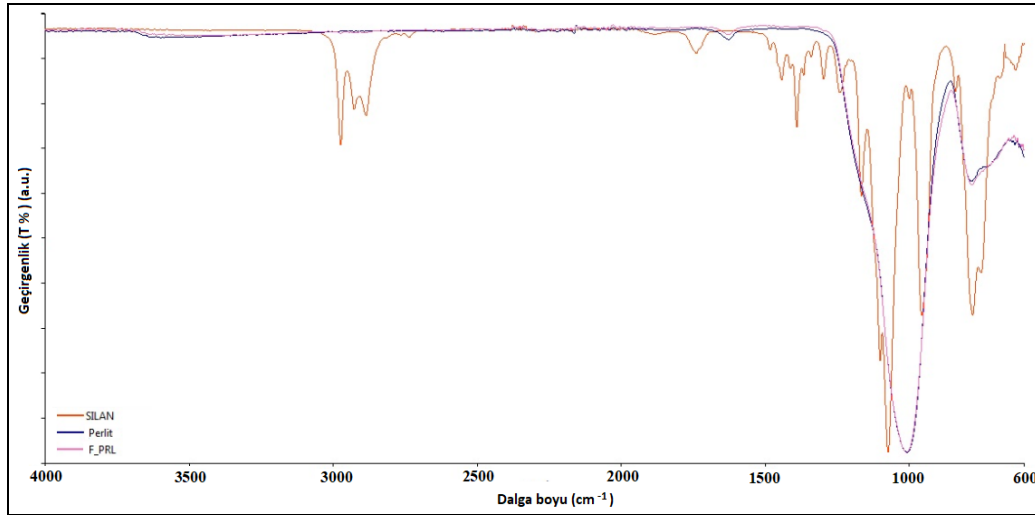
4.3.1 Saf PRL ve F-PRL Dolgu Karakterizasyonu (SEM, FTIR, TGA)

Saf PRL dolgu maddesi ile yüzeyi silanlanmış/fonksiyonlandırılmış PRL (F-PRL) dolgusunun morfolojik yapıları SEM cihazı ile incelenmiştir ve sonuçları Şekil 4.42'de gösterilmektedir. Silika esaslı PRL dolgusu ise 0.42 μm ile 43.21 μm arasında değişen boyutlarda (ortalama 6.5 μm) tabakasal geometridedir (Şekil 4.42). Ek olarak, saf PRL'ye göre, F-PRL dolgusunun yüzeyinde modifikasyon sonrası deformasyon görünmektedir.



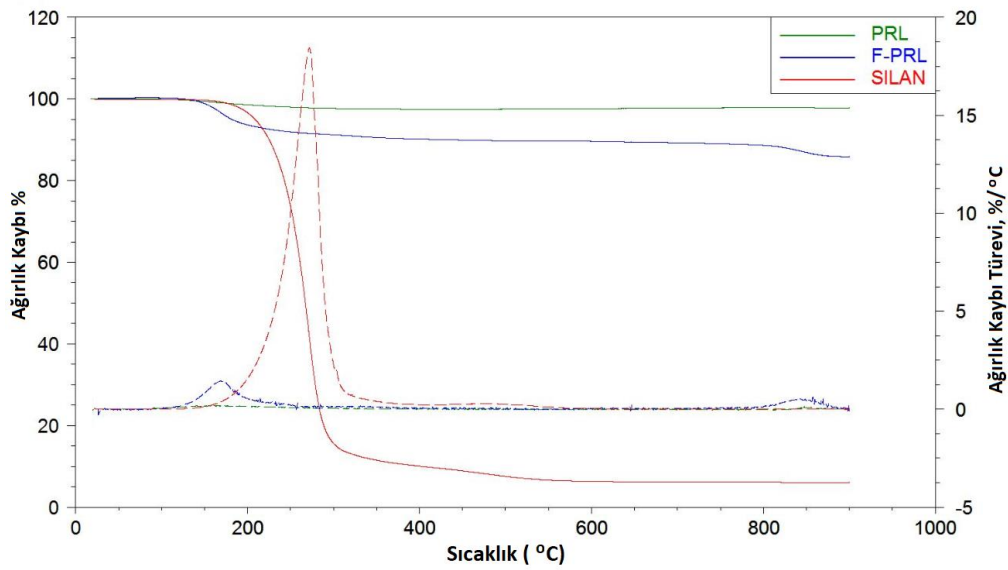
Şekil 4.42 Saf PRL ve F-PRL dolgularının farklı magnifikasyonlardaki (2000 x ve 10000 x) SEM görüntüleri

Perlit dolgularının (PRL ve F-PRL) ve silan kaplama malzemesinin FTIR spektrumları Şekil 4.43'de verilmiştir. Saf PRL dolgusunda görünün pikler F-PRL dolgusunda da aynı dalga boyunda görülmekte fakat daha düşük şiddete sahiptir. Pik kaymalarının belirgin gözlenememesi nedeniyle modifikasyonun başarısı diğer metotlarla da incelenerek kanıtlanmaya çalışılmıştır (TGA, SEM).



Şekil 4.43 Silan kaplama ajanı ile PRL ve F-PRL dolgularının FTIR spektrumları

Şekil 4.44'den de görüldüğü gibi saf PRL dolgusu TGA ölçümlerinde 900°C'ye kadar ısıl kararlılığın sürdürmektedir. Silan bağlanmış perlit numunesinde (F-PRL), termal bozunma hızı silan kaplama ajanına göre daha düşükken, termal bozunma sıcaklığı daha düşüktür. Yüzeyi modifiye edilmiş feldspat içerisindeki bağlanan silan kaplama ajanı miktarı, %12 olarak numune ağırlık kaybından yola çıkarak hesaplanmıştır. Yüzeyi modifiye edilmiş perlit numunesinde 150 ve 250°C sıcaklıkları arasında gerçekleşen ağırlık kaybı, FLD dolgusundaki gibi örnek içerisinde yer alan silan kaplama ajanındaki silanol grupların dehidrasyona uğradığı sıcaklıktır.



Şekil 4.44 PRL ve F-PRL dolguları ile silan kaplama ajanının TGA termogramları

Sonuç olarak, FTIR sonuçlarında piklerde belirgin bir farklılık gözlenmese de SEM yüzey analizi ve TGA analizleri ile yüzey modifikasyonunun PRL dolgusu içinde FLD dolgusuna göre daha düşük oranda olsa da doğrulandığı söylenilebilir.

4.3.2 CB/PRL İçerikli Kompozitler İçin Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Testler

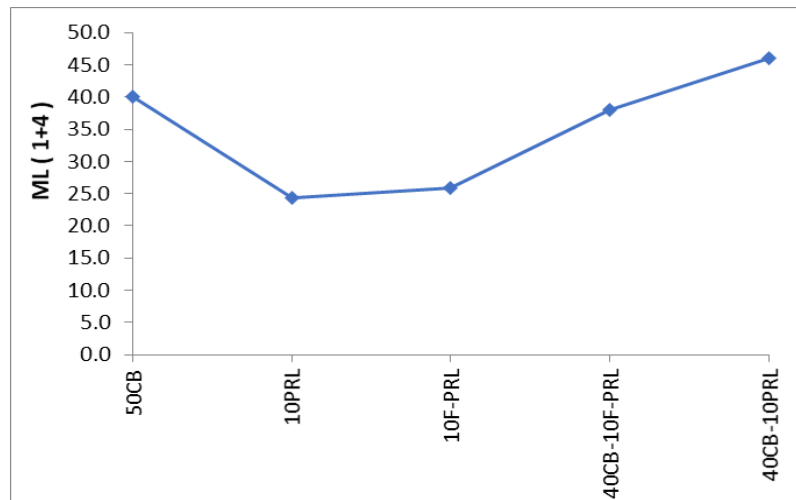
4.3.2.1 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Viskozite Ölçümleri

Mooney viskozite test sonuçları Çizelge 4.8’de ve Şekil 4.45’ de verilmiştir.

Çizelge 4.8: CB/PRL içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları

	50CB	10PRL	10F-PRL	40CB-10F-PRL	40CB-10PRL
I.VIS.	61,3	40,2	40,8	58,0	76,7
MİN	37,0	18,5	19,7	34,3	37,2
ML(1+4)	40,0	24,4	25,9	38,0	46,1

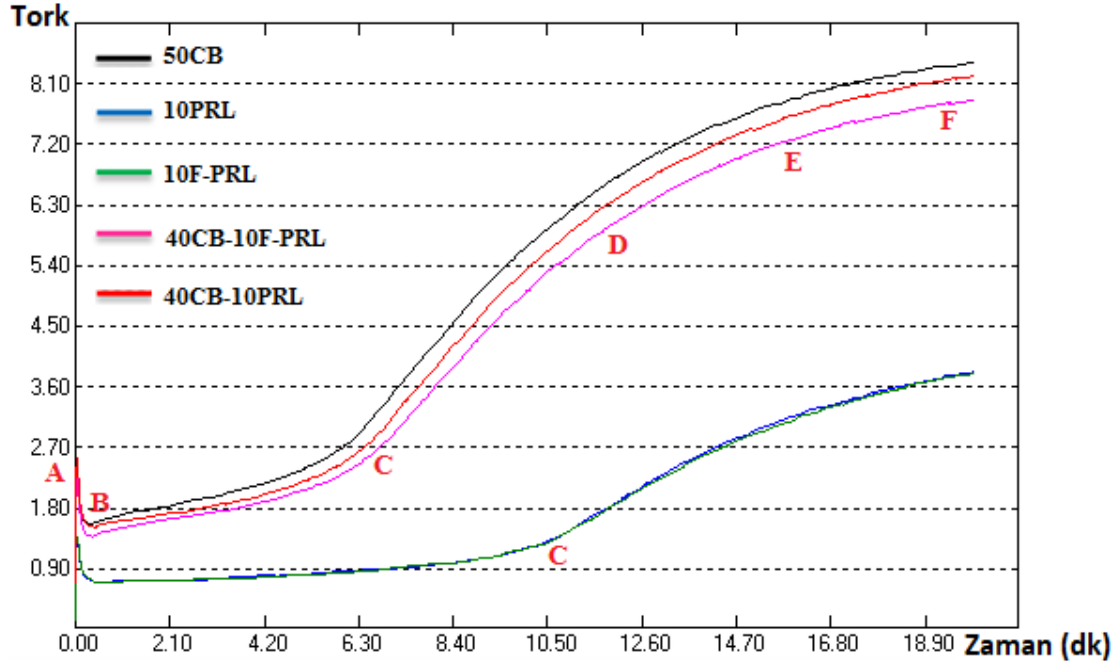
Perlit dolgusunun, CB dolgusuna kıyasla, inorganik yapısı nedeniyle SBR polimer molekülleri ile olan uyumsuzluğu nedeniyle oluşan bağlar CB dolgusu gibi çığ kauçuk mukavemetini arttırmamaktadır. Bu nedenle, 10PRL ve 10F-PRL ikili kauçuk kompozit kompaundların viskozitelerinin, 50CB ikili kompozite kıyasla viskoziteleri daha düşük ölçülmektedir. 10 phr CB dolgusu yerine kullanılan F-PRL dolgusunun viskozite değerlerini çok değiştirmedığı, ancak dışarıdan ilave edilen silan kaplama ajanı sayesinde CB dolgusunun kendi kendine etkileşimleri azaltılarak min viskozite değerinin artmasına neden olduğu test sonuçlarından yorumlanabilir.



Şekil 4.45 CB/PRL içerikli kompozitlerin Mooney viskozite değerleri

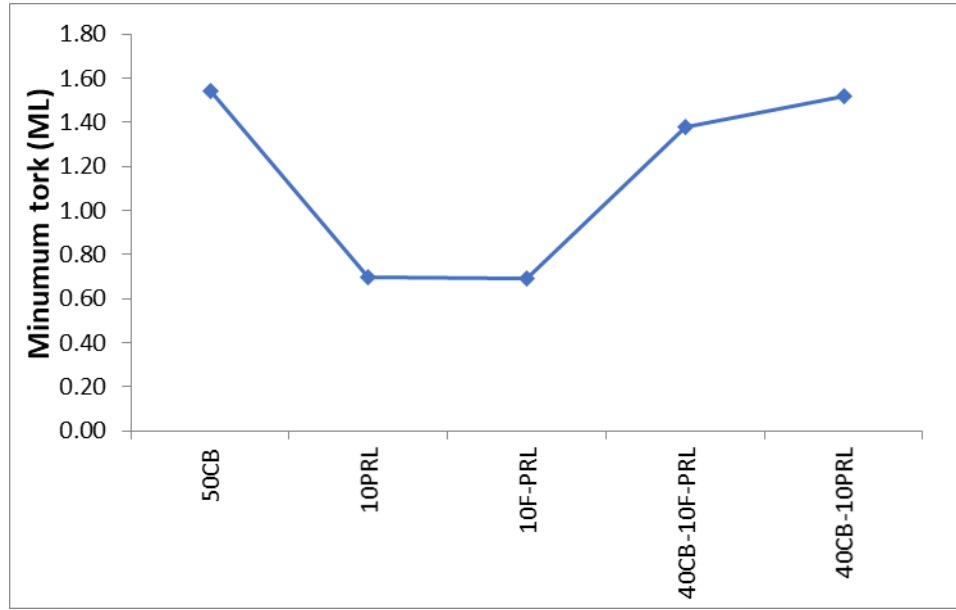
4.3.2.2 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Reolojik Karakterizasyonu

CB/PRL dolgularını içeren kompozitlerin zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.46'da gösterilmiştir. FLD dolgusunu içeren karışımlarda olduğu gibi sadece PRL içeren (10PRL, 10F-PRL) kauçuk karışımlarının lastik için istenilen performansı gösteremediği reometre eğrilerinden (Şekil 4.46) anlaşılmaktadır.



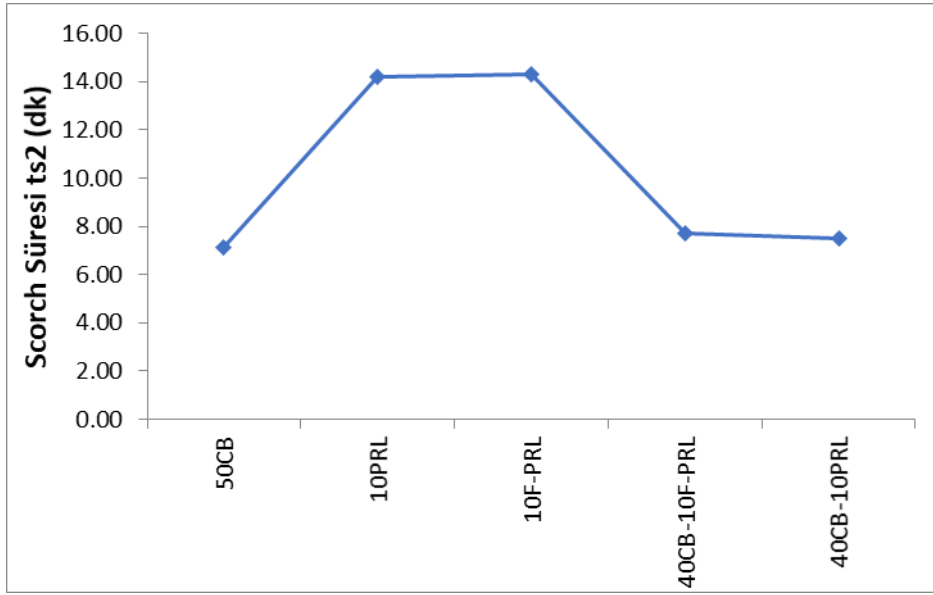
Şekil 4.46 CB/PRL içerikli kompozitlerin reometre eğrileri

Şekil 4.47'de yer alan minimum tork değerleri, Şekil 4.45'te paylaşılan mooney viskozite sonuçlarına paralel özellik göstermektedir. CB içermeyen 10PRL ve 10F-PRL ikili kompozit karışımları CB içeren kauçuk karışımlarına oranla daha düşük viskozite değerlerine sahiptir, bu nedenle gösterdiği minimum tork değerleri de daha düşüktür. ML değerinin düşük olması kauçuk karışımlarının daha kolay işlenebilirliğinin göstergesi olsa da, CD eğrisinin dik olmamasından dolayı bu kompozitlerde vulkanizasyon hızının düşük olması dezavantajdır (Şekil 4.46) ve lastik endüstrisinde CB içermeyen sadece PRL içeren kompozitlerin kullanımını mümkün kılmamaktadır. CB içeren kauçuk karışımlarına PRL ilavesinde vulkanizasyon hızında düşme gözlemlenirken, bu düşüş kabul edilebilir boyuttadır.



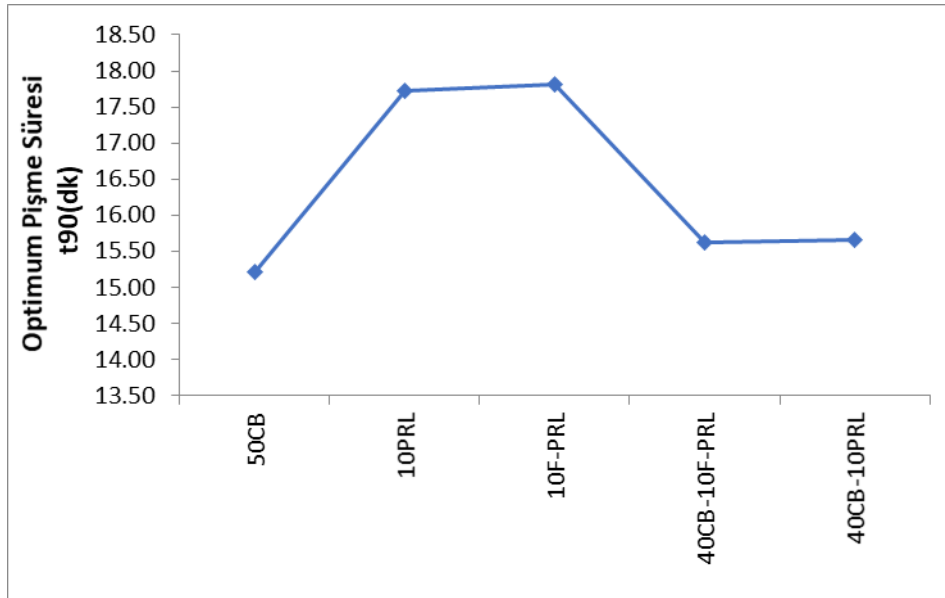
Şekil 4.47: CB/PRL içerikli kompozitlerin vulkanizasyon öncesi Minumum tork (ML) değerleri

PRL dolguları inorganik yapısı nedeniyle CB dolgusu kadar kolay SBR ile kauçuğu ile ıslatılamaz. Bunun sonucu olarak da scorch zamanı CB içermeyen 10PRL ve 10F-PRL kauçuk karışımlarında yüksek bulunmuştur (Şekil 4.48). Scorch zamanlarının yüksek olması nedeniyle sadece PRL içeren kauçuk karışımları son ürün stabilitesi açısından uygun olmadığı için tercih edilemez. CB/PRL içeren hibrit kauçuk karışımları ise benzer scorch süresine sahip oldukları için diğer mekanik özellikler de göz önüne alınarak 10 phr CB yerine PRL dolgusunun kullanımına karar verilmelidir.



Şekil 4.48 CB/PRL içerikli kompozitlerin Scorch süresi (ts2) değerleri

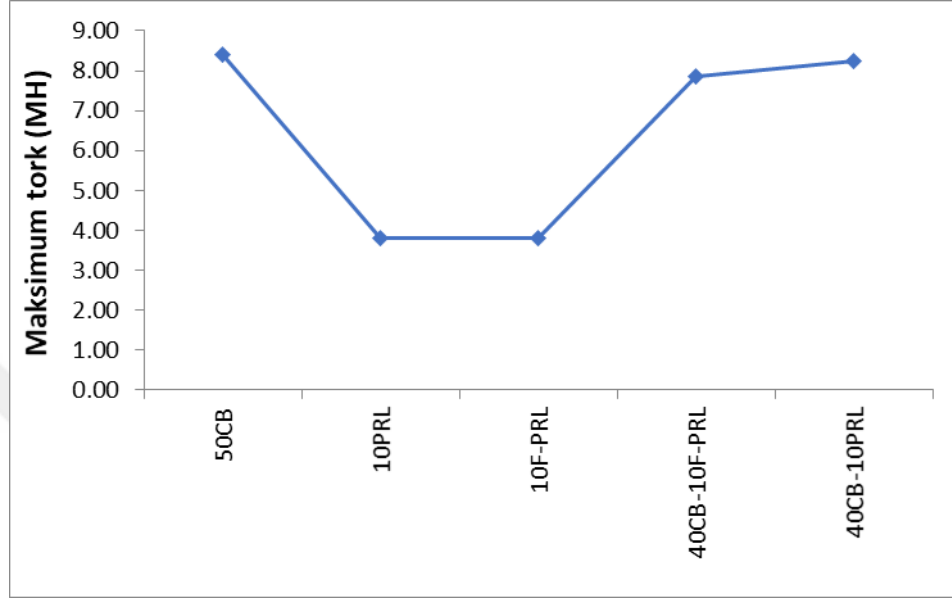
Kauçuk kompozitlerin optimum pişme süresi (t_{90}) değerleri Şekil 4.49’da gösterilmiştir. Optimum pişme süresi, beklenildiği üzere scorch süresi uzun olan karışımlarda daha uzun olarak ölçülmüştür. PRL içeren karbon siyahlı kauçuk karışımlarının optimum pişme süreleri ise birbirine ve sadece CB içeren 50CB kompozitinin sahip olduğu t_{90} değerine çok yakındır ve proses açısından bu fark ihmal edilebilecek kadar düşük sayılabilir.



Şekil 4.49 CB/PRL içerikli kompozitlerin optimum pişme süresi (t_{90}) değerleri

Şekil 4.50’de yer alan CB/PRL kompozitlerinin maksimum tork değerleri karşılaştırıldığında; CB içermeyen kauçuk karışımlarının (10PRL ve 10F-PRL)

maximum tork değerlerinin sadece CB içeren kauçuk karışımlarına göre daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 4.50). Bunun nedeni, PRL dolgusunun CB kadar SBR ile uyumlu olmamasından kaynaklanmasına bağlanabilir. CB/PRL hibrit dolgulu kauçuk karışımlarında ise maximum tork değeri, 50 CB kompozitine yakın değerler sergilemektedir.

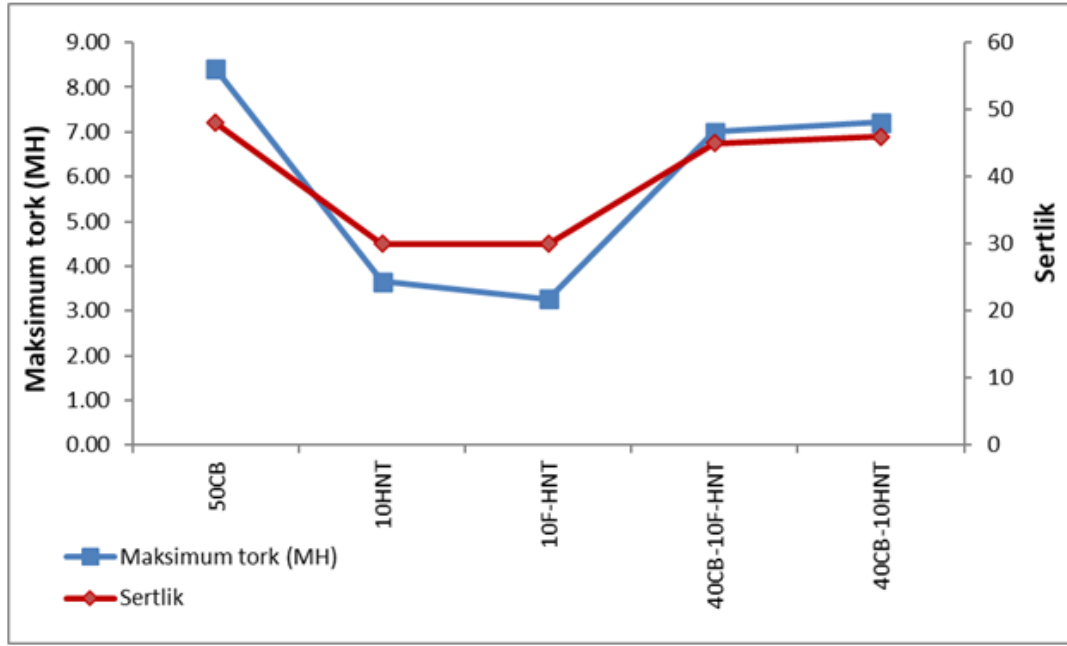


Şekil 4.50 CB/PRL içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) değerleri

4.3.3 Vulkanize CB/PRL Kauçuk Kompozitlerin Performans Özellikleri

4.3.3.1 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Sertlik Testi

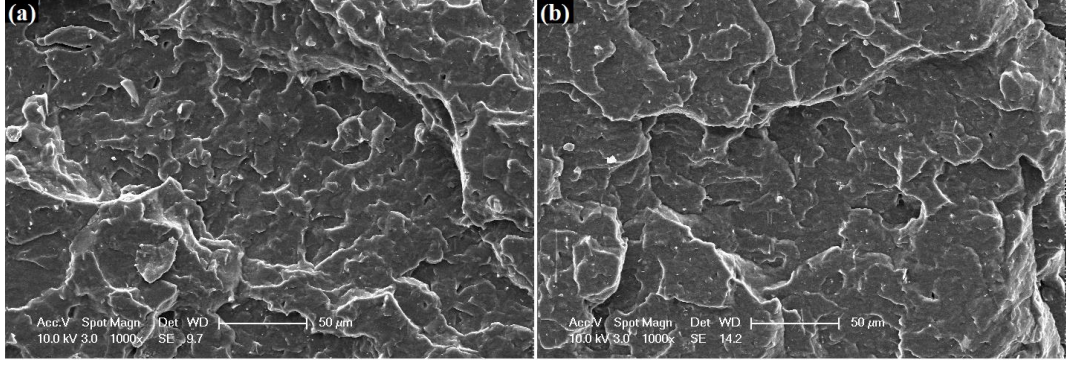
CB/PRL içerikli vulkanize kauçukların sertlik test sonuçları, Şekil 4.51’de, MH değerleri ile birlikte verilmiştir. Kompozitlerin sertlik test sonuçlarının maksimum tork değerleri ile benzer eğilimi gösterdiği Şekil 4.51’de de görülmektedir.



Şekil 4.51 CB/PRL içerikli kompozitlerin Maksimum tork (MH) ve Shore A Sertlik değerleri

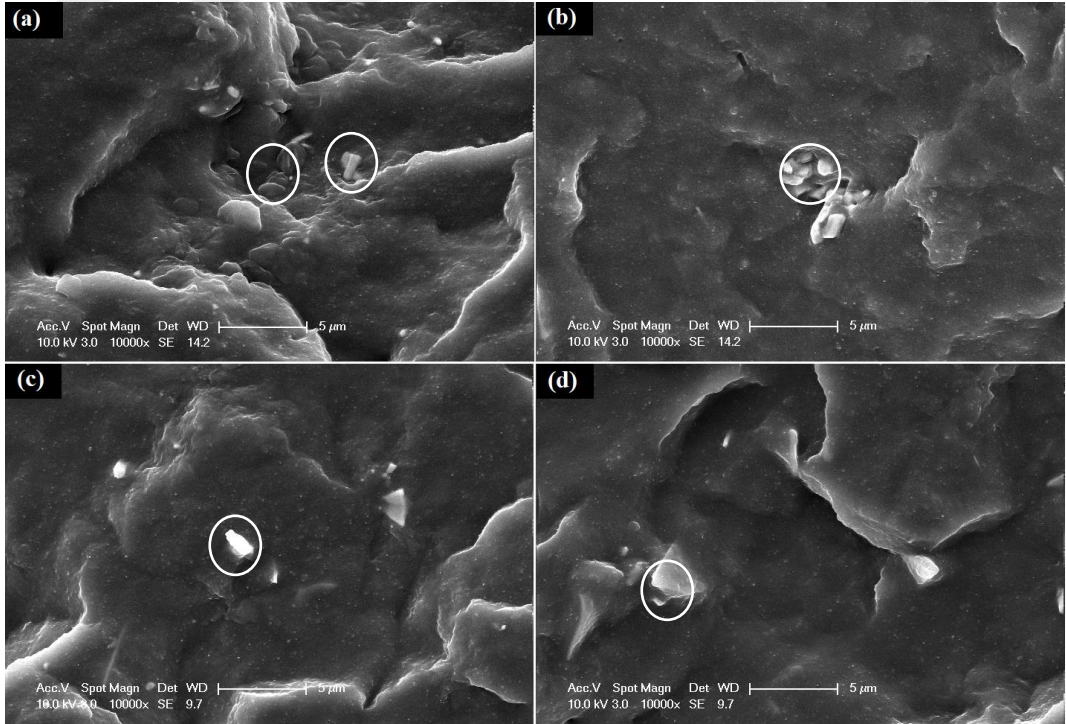
4.3.3.2 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin SEM Analizleri

40CB-10PRL, 40CB-10F-PRL içerikli SBR kompozitlerinin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütme SEM görüntüleri Şekil 4.52’de gösterilmektedir. Şekil 4.52’de, 40CB-10PRL (Şekil 4.52 (a))’nin 40CB-10F-PRL (Şekil 4.52 (b))’ye kıyasla daha pürüzlü bir kırılma yüzeyi ve yüksek sayıda homojen olarak dağılmış daha küçük çatlaklar ile çatlak yayılımı gösterdiği görülmektedir. Matris içerisinde daha küçük boyutlu dolgu maddeleri daha homojen dağılım sergilediğinde [64] bu tip yüzey kırılması gözlemlenmektedir. 40CB-10PRL kauçuk kompozitine dışardan silan kaplama ajanı ilavesi ile hem CB hem de PRL dolgu maddelerinin yüzey fonksiyonel grupları ile etkileşim oluşur ve CB dolgu parçacıklarının kendileri arasındaki etkileşimlerini azaltarak dolguları birbirinden uzaklaştırabilir. Homojen uzaklaşma sağlanabileceği için daha küçük çatlaklar görülmüş olması muhtemeldir. Yüzeyi modifikasyonlanmış PRL içeren 40CB-10F-PRL kompozitinin de ise 40CB-10PRL’ye göre daha büyük ve heterojen çatlak dağılım görülmesi, fonksiyonlanmış PRL dolgu parçacıklarının agrega olarak SBR matrisinde yetersiz dağılmasının sonucuna bağlanabilir [72, 73].



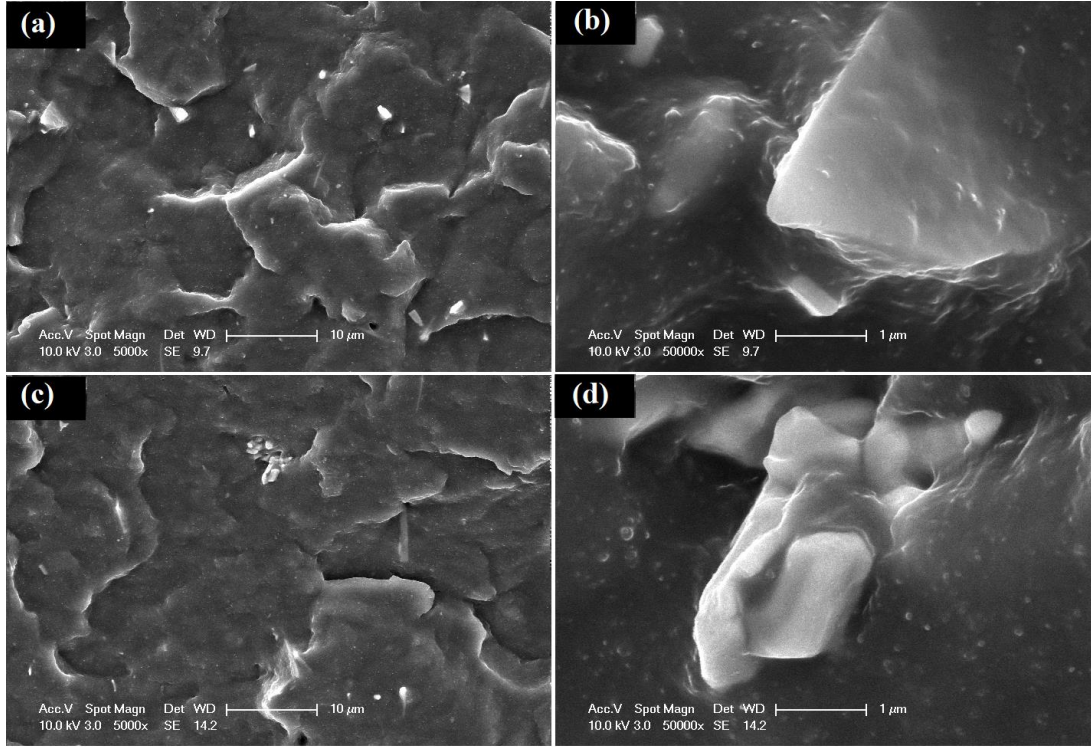
Şekil 4.52 CB/PRL içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütme (Mag: X1000) SEM görüntüleri 40CB-10PRL (a), 40CB-10F-PRL (b)

10 phr CB/PRL içerikli kompozitlerin yüksek büyütme SEM görüntüleri, PRL dolgu maddeleri daire içerisine alınarak Şekil 4.53 (Mag: X10000)'de gösterilmektedir. Yüzeyi fonksiyonlandırılan PRL dolgu parçacıklarının agregalar şeklinde kauçuk matrisinde yayılım gösterdiği Şekil 4.53, 40CB-10F-PRL (b)'de net olarak görülmektedir. Kırılan yüzeylerde bu agregaların gözlenmesinin nedeni, dışardan silan kaplama ajanı eklenmesinden farklı olarak, dolgu agregalarının içinde kalan silan kaplama ajanlarındaki kükürt atomlarının (Şekil 4.53, 40CB-10F-PRL (b)) vulkanizasyon reaksiyonuna daha az katkı yapmasından kaynaklandığı söylenebilir.



Şekil 4.53 CB/PRL içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X10000) SEM görüntüleri 40CB-10F-PRL (a, b), 40CB-10PRL (c, d)

Yüksek büyütme SEM görüntülerinde aynı karşılaştırma yapıldığında (Şekil 4.54(b), (d)) 10F-PRL kompozitinin SBR matris ve PRL yüzeyi arasında daha iyi bir ara faza sahip olduğu ve PRL dolgu yüzeyinde SBR kalıntısı olan bir ara yüzey kırığı görülmektedir. F-PRL'nin yüzeyinde bulunan kükürt içeren silan kaplama ajanının, kurlenme sırasında SBR matris ile çapraz bağ reaksiyonuna girerek daha iyi etkileşime yol açmasına ve dolgu yüzeyine SBR kauçuğunun daha iyi tutunmasına bağlanabilir.



Şekil 4.54 B/PRL içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklık yüzeylerinin düşük (Mag: X5000) ve yüksek büyütme (Mag: X50000) SEM görüntüleri; 10PRL (a, b) ve 10F-PRL (c, d)

4.3.3.3 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Tensil Test Sonuçları

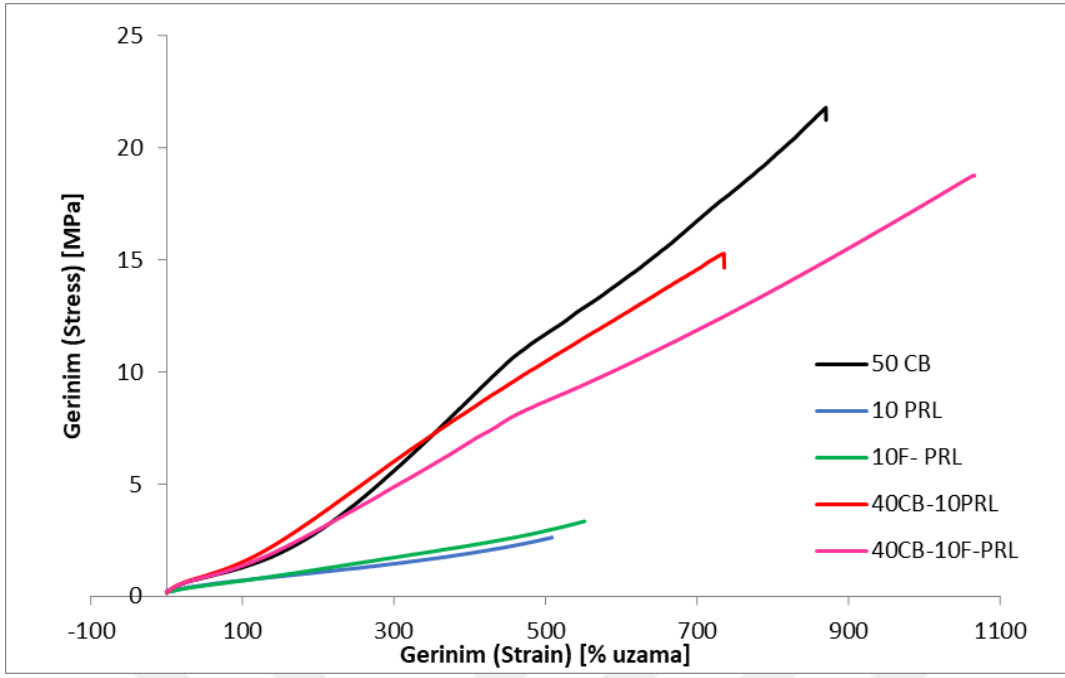
Şekil 4.55’de CB/PRL içerikli kompozitlerin gerilim-gerinim (“stress-strain”) eğrileri gösterilmektedir. Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58’de ise kompozitlerin sırasıyla kopma dayanımı, tensil modül ve kopmadaki uzama (%) değerleri gösterilmiştir. CB dolgusu içeren kompozitlerde (50CB, 40-CB-10PRL ve 40-CB-10F-PRL), polimer molekülleri ile karbon siyahı dolgusu arasındaki etkileşim, CB siyahı içermeyen 10PRL ve 10F-PRL kompozitlerdeki polimer molekülleri ile silika esaslı dolgular arasındaki etkileşimden daha kuvvetlidir. Bu nedenle tensil modül değerleri, CB içeren kompozitlerde daha yüksek elde edilmiştir (Şekil 4.57). Ayrıca,

CB içeren kompozitlerde, CB içermeyen kompozitlere göre daha yüksek bir kopma kuvveti (Şekil 4.56) ve kopmadaki uzama (%) (Şekil 4.58) değerlerinin elde edildiği de görülmektedir

CB dolgusu azaltılarak az oranda PRL kullanımı ile kopma dayanımı değerlerinin, sadece CB içeren 50CB kompozitine göre azaldığı gözlemlenmektedir. Silan kaplama ajanı ile modifiye edilmiş PRL ve CB ikili dolgu içeren 40CB-10F-PRL kompozitin kopma dayanımı, dışarıdan silan kaplama ajanı ilavesi ile hazırlanan 40CB-10PRL kompozitine göre daha yüksektir (Şekil 4.56). Bu sonuçla, yüzeyi daha önce modifiye edilmiş feldspat dolgusunun kullanımının, daha güçlü polimer-dolgu etkileşimine neden olduğu söylenebilir. Ancak tensil modül değerleri incelendiğinde, 40CB-10PRL kompozitin, 40CB-10F-PRL ve 50CB kompozitlerine göre daha yüksek bir değere sahip olduğu bulunmuştur. Dışarıdan silan kaplama ajanı ilavesi ile hazırlanan hibrit dolgulu kompozitin (40CB-10PRL) sergilediği yüksek modül değerinin (Şekil 4.57), bu sistemdeki CB dolgu dağılımının daha homojen ve daha küçük boyutta agregat olarak dağılım göstermesinden (Şekil 4.56) kaynaklanıyor olması muhtemeldir. Bu şekilde daha çok polimer molekülü dolgu ile etkileşiyor ve hareketi sınırlanıyor demektir. Bu kompozit için elde edilen göreceli daha düşük kopmadaki uzama değeri (Şekil 4.58) de bu sonucu kanıtlar niteliktedir.

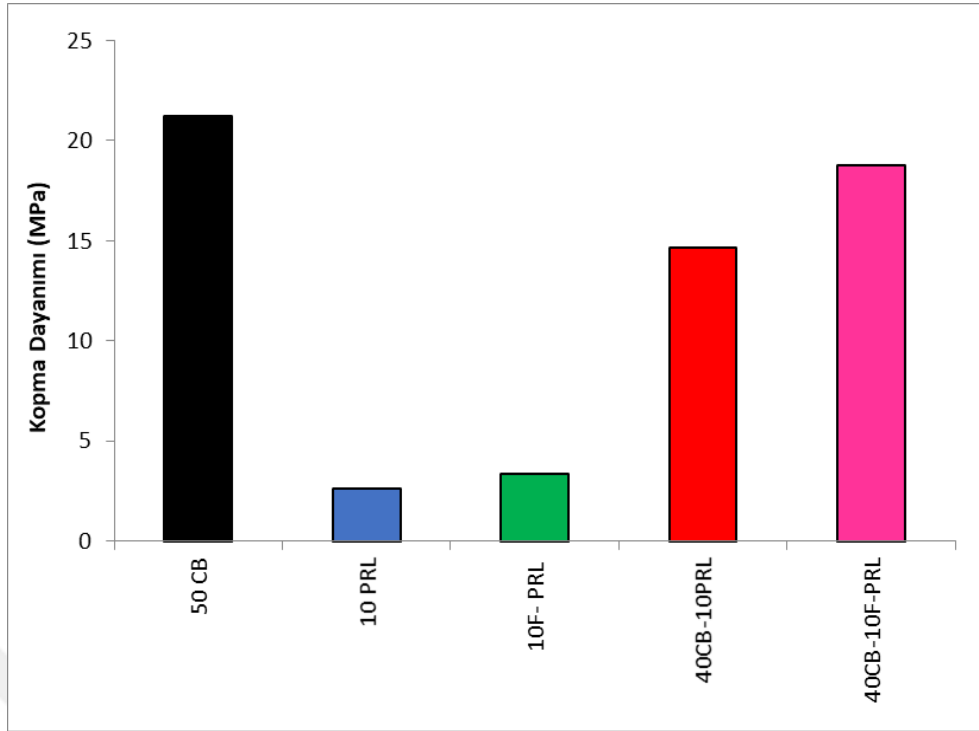
Sonuç olarak, 40CB-10PRL kompoziti ile elde edilen daha küçük boyutlarda dolgu dağılımı ve 40CB-10F-PRL kompoziti ile elde edilen daha güçlü polimer-dolgu arası etkileşimlerin, sonuç mekanik özellikler üzerinde etkisi bulunmaktadır.

Dışarıdan silan malzemesi ile hazırlanan 40CB-10PRL kompozitinde silan malzemesinin hepsi PRL ile etkileşime girmemiş olabilir. Bir kısmının, CB yüzeyindeki polar fonksiyonlu gruplarla etkileşmesi muhtemeldir. Böylece bu yapıda hem PRL-SBR hem de CB-SBR etkileşimi silan köprüleri ile sağlanmış olabilir. Dolayısıyla oluşan CB ve PRL dolgu ağ yapılarının içinde/yüzeyinde etkileşmiş SBR molekülleri vardır denilebilir.

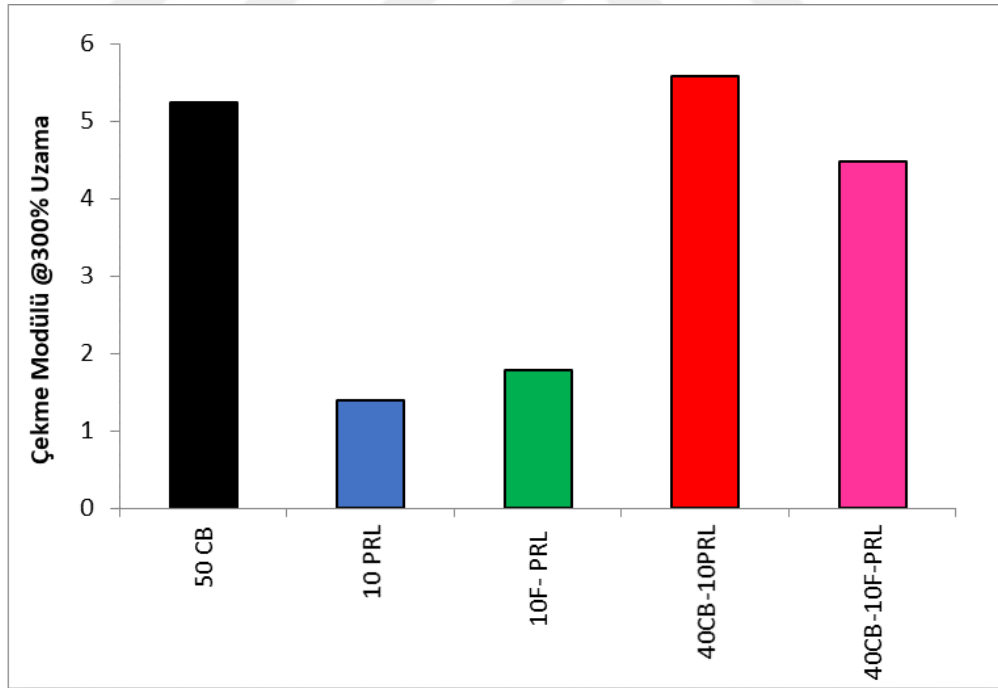


Şekil 4.55 CB/PRL içerikli kompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri

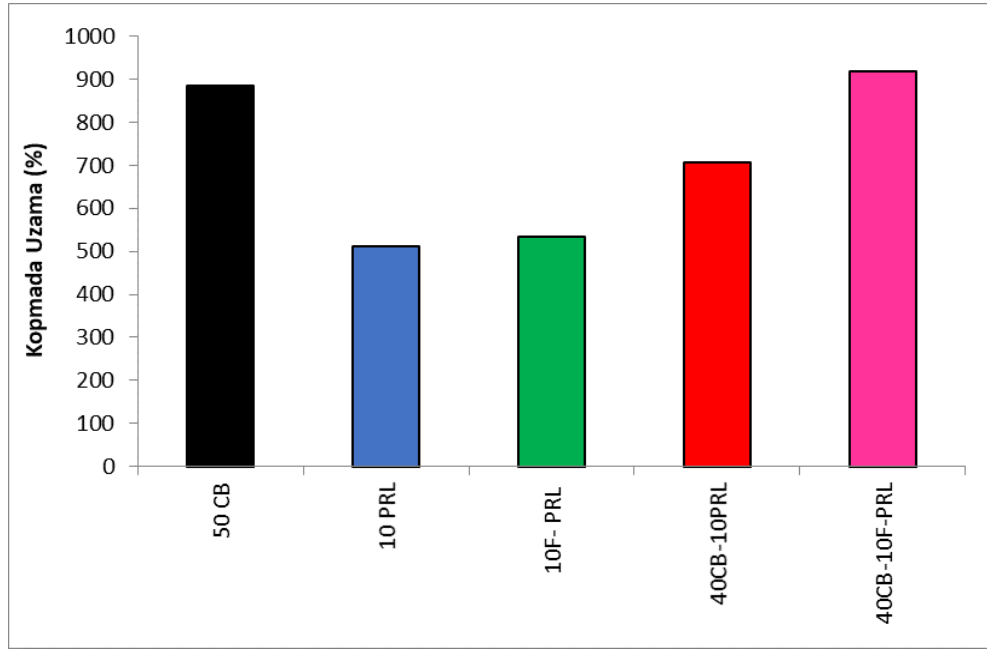
Elde edilen mekanik testlerin sonucunda, sadece perlit içeren 10PRL ve 10F-PRL elastomer kompozitlerin kopma mukavemeti değerleri 7,5 MPa'nın altında bulunmuştur ve lastik uygulamalarında kullanılabilecek dayanıklılık açısından kabul edilemeyecek seviyededir. Sadece PRL içeren bu kompozitlerin modül (Şekil 4.57) ve kopmadaki uzama değerleri (Şekil 4.58) de CB içeren kompozitlere nazaran düşüktür. Bunun nedeni sırasıyla, CB dolgusuna nazaran daha büyük boyutlarda olan PRL dolgusunun, polimer matrisle olan zayıf etkileşimine ve büyük boyutlarda olmasından kaynaklı yarattığı gerilim konsantrasyonları nedeniyle düşük uzamalarda ve düşük dayanımda kopmasına bağlanabilir. Sadece PRL içeren kompozitlerde, 10F-PRL kompozitinin, 10-PRL ye göre, daha yüksek kopma dayanımı, modül ve uzama sergilemesi ise, yüzeyinde bulunan silan malzemesi ile PRL dolgusunun SBR polimer matrisi ile daha iyi etkileşim kurmasına dayandırılabilir.



Şekil 4.56 CB/PRL içerikli kompozitlerin kopma dayanımı değerleri



Şekil 4.57 CB/PRL içerikli kompozitlerin çekme modülü değerleri



Şekil 4.58 CB/PRL içerikli kompozitlerin kopmada uzama (%) değerleri

4.3.3.4 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Aşınma Testi Sonuçları

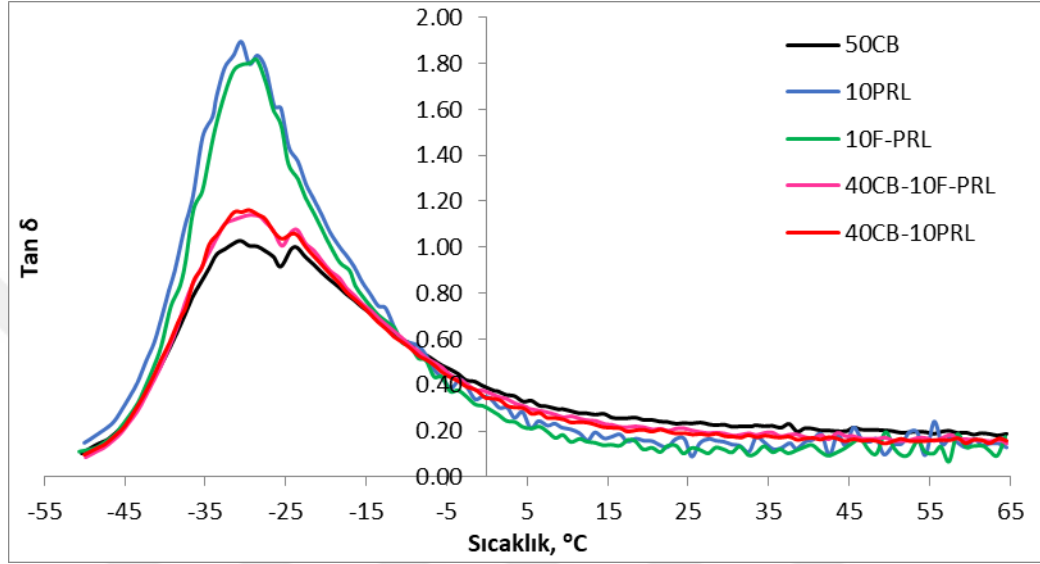
CB dolgusunun kauçuk karışımlarına ilave edilmesi durumunda yüzey aktivitesi nedeniyle aşınma direnci üzerinde belirgin bir etkiye neden olmaktadır. Çizelge 4.9'dan görüldüğü gibi, CB içermeyen kompozitlerin aşınma % değerleri, CB içeren kompozitlere oranla daha düşük elde edilmiştir. CB dolgusu azaltılarak az oranda PRL kullanılan hibrit dolgulu kompozitlerin aşınma % değerleri ise sadece CB içeren kompozitlerden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, azalan güçlü SBR-CB etkileşimi ve zayıf SBR-PRL etkileşimi olabilir. Silanlanmış PRL kullanımında artan aşınma direnci ise, daha iyi SBR-FLD adhezyonuna dayandırılabilir.

Çizelge 4.9: CB/PRL içerikli kompozitlerde aşınma testi sonucu ağırlık kayıpları

Kauçuk Karışımları	Aşınma Öncesi Ağırlık	Aşınma Sonrası Ağırlık	Fark	% Aşınma
50CB	84,667	84,600	0,067	0,079
10PRL	77,521	77,482	0,039	0,050
10F-PRL	77,937	77,912	0,025	0,032
40CB-10F-PRL	85,039	84,938	0,101	0,119
40CB-10PRL	85,428	85,296	0,132	0,155

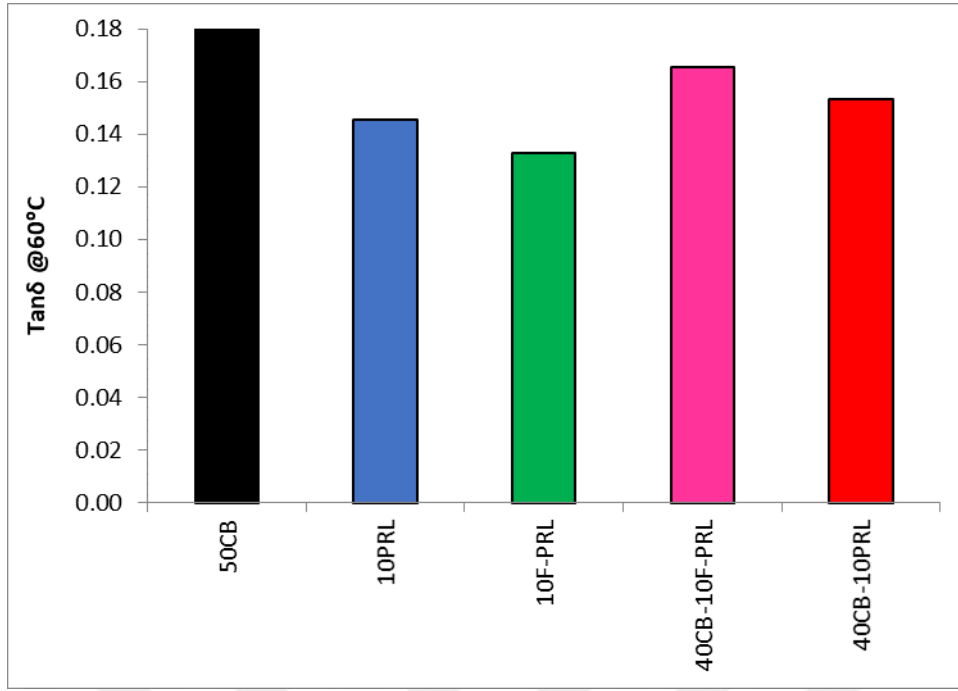
4.3.3.5 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Dinamik-Viskoelastik zellikleri

Daha düşük sıcaklıklarda $\tan \delta$ değeriinin yüksek olması ise, karışımın daha iyi ıslak tutunma, yol tutuş özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 4.59, 52 Hz frekansta, $\tan \delta$ değeriinin sıcaklığa karşı grafiğı lastik kauçuk karışımlarının dinamik ortamda viskoelastik özellikleri hakkında bilgi vermektedir.



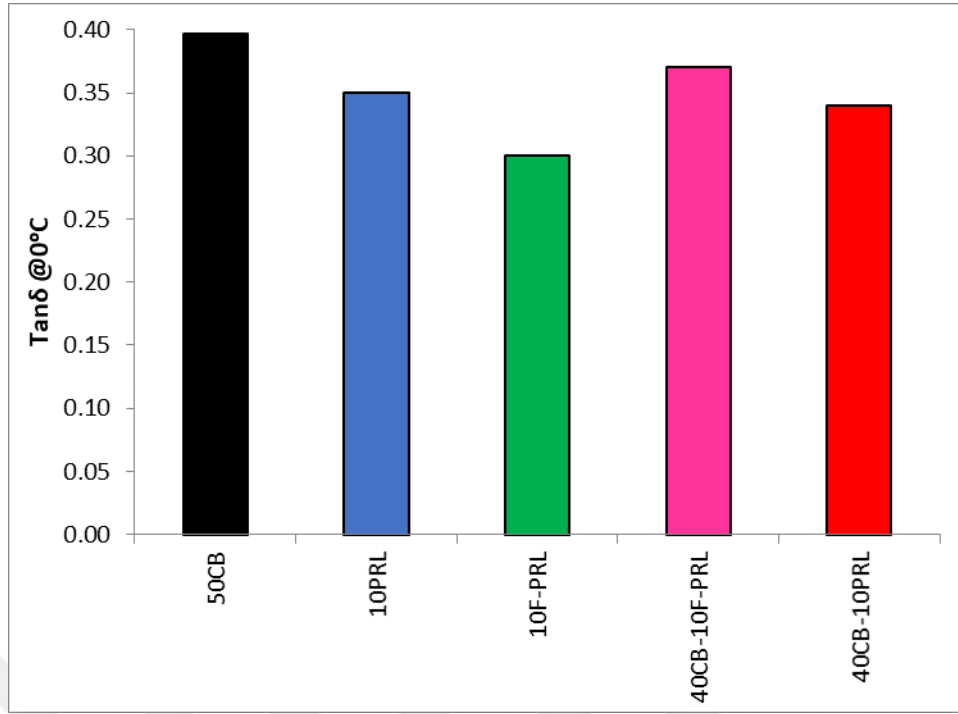
Şekil 4.59 CB/PRL içerikli kompozitlerde $\tan \delta$ -Sıcaklık İlişkisi Sonuçları, @52Hz Şekil 4.59’de 60°C sıcaklıkta elde edilen kayıp faktör (sönümlleme parametresi, $\tan \delta$) sonuçları verilmiştir. Genel olarak, spektrometre sonuçlarında 60°C sıcaklıkta elde edilen sönümlleme parametresi değeriileri karşılaştırıldığında, CB dolgusu yerine 10 phr PRL dolgu ilave edilmesi ile lastiğın yuvarlanma direncinin düşürüldüğü bulunmuştur.

CB içermeyen elastomer kompozitlerde ise, göreceli daha düşük sönümlleme ve RRC değeriileri elde edilmiştir. Bu sonuç, CB ye kıyasla daha sert PRL dolguları ile SBR molekülleri arasındaki düşük sürtünmeden kaynaklandığı düşünülebilir. Ayrıca, silan kaplama malzemesi içermeyen 10PRL kompozitin, 10F-PRL ye kıyasla, içerdiği dolgu ağı yapısının (filler network), kendi içinde zayıf fiziksel etkileşimlerle bir arada olduğı düşünülrse, bu aglomerlerin yüksek gerinimde kırılması ile elde açığa çıkacak ve enerji dağıtımına (energy dissipation as heat) katkıda bulunacak daha çok polimer molekülünün olması muhtemeldir.



Şekil 4.60 CB/PRL içerikli kompozitlerin yüksek gerinim ve 40-60°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri

Elastomer kompozitlerin 0 °C deki sönümleme parametresi değerleri Şekil 4.61’de verilmiştir. Şekil 4.61’den görüldüğü gibi, en yüksek sönümleme değerine sahip olan elastomer kompozit 50CB olarak bulunmuştur. Camsı bölgede düşük sıcaklıkta 50CB kompozitindeki CB dolgu ağ yapısında zayıf etkileşimlerle yer alan SBR molekülleri arasında ve dolgu-polimer molekülleri arasındaki sürtünme kaynaklı yüksek sönümleme elde edilmiştir. Bu kompozitte, polimer molekülleri ve CB arası güçlü silan bağları da bulunmamaktadır.

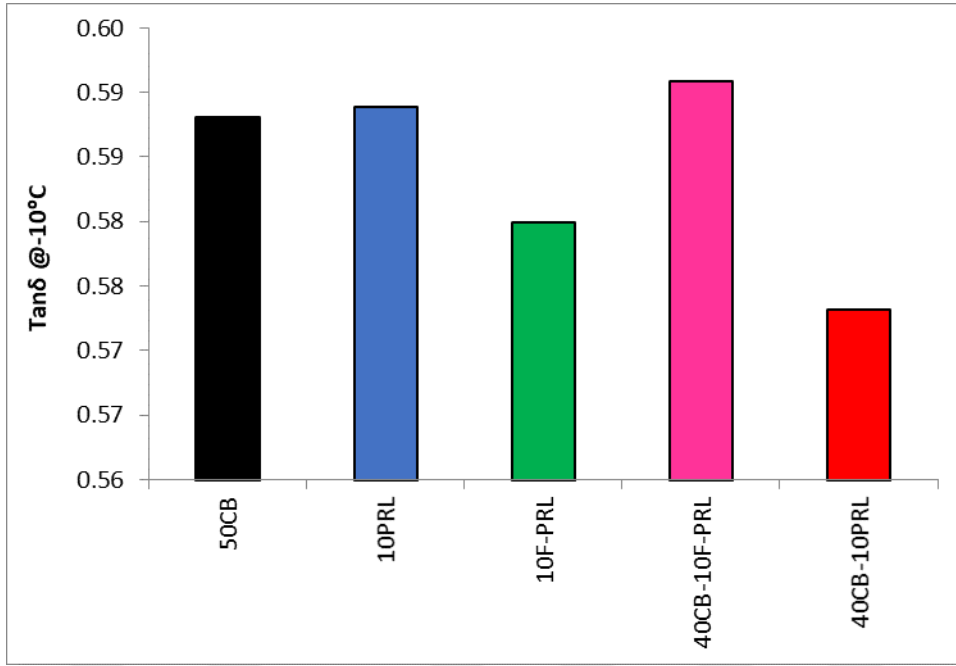


Şekil 4.61 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, 0°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri

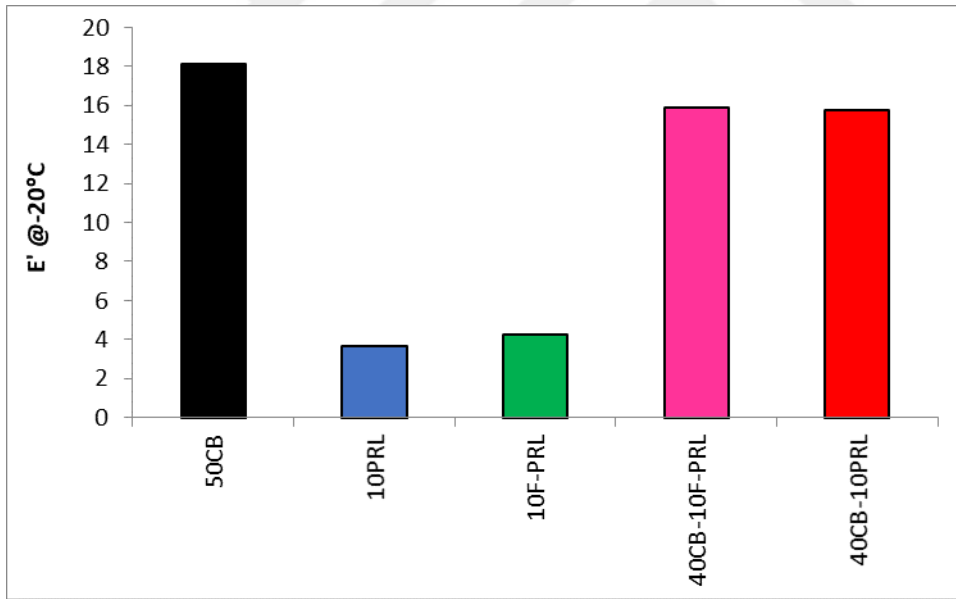
Sonuç olarak, 0°C sıcaklıkta karbon siyahı içermeyen feldspat dolgulu kauçuk kompozitlerin ıslak tutuş performanslarının düşük olduğunu göstermektedir. İlk altı aylı çalışma sonucunda ise, karbon siyahı yanında 10 phr diğer dolgu maddesi içeren hibrit kompozitlerin ıslak tutunma performanslarının, sadece karbon siyahı içeren karışıma yakın ıslak tutunma performansı gösterdiği gözlemlenmişti. Fakat, CB yerine (azaltılarak) kullanılan 10 phr feldspat, kauçuk karışımlarının ıslak tutunma performanslarını daha da düşürdüğü bulunmuştur.

Elastomer kompozitlerin -10 °C deki sönümleme parametresi değerleri Şekil 4.62’de verilmiştir. CB yerine ilave edilen 10 phr PRL dolgu maddesinin lastiğin karda tutuş performansında bir değişikliğe neden olmadığı Şekil 4.62’den anlaşılabılır.

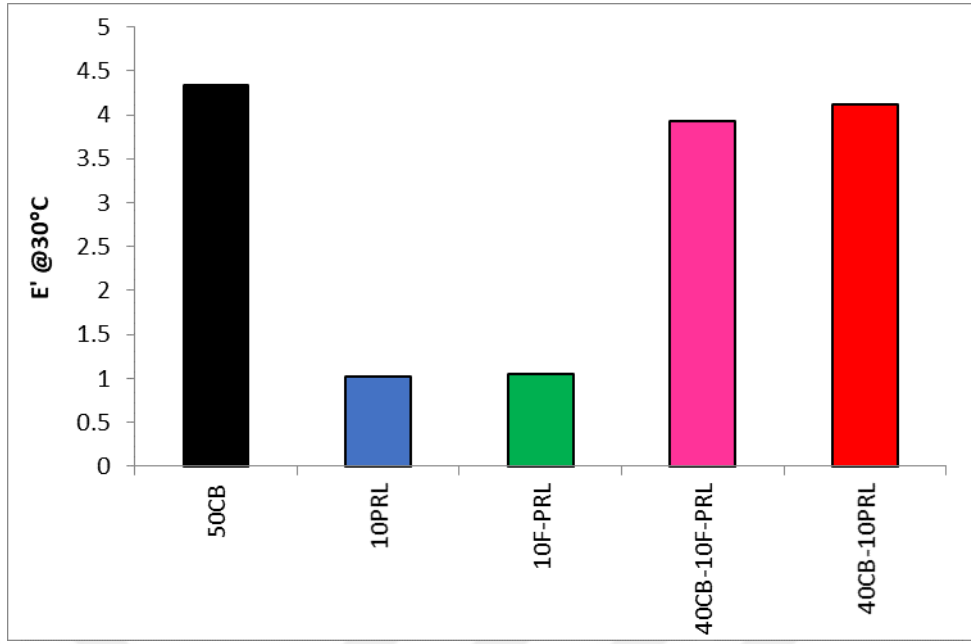
Şekil 4.63 ve 4.64 kauçuk karışımlarının kış çekiş ve karda tutunma performansları hakkında bilgi vermektedir. CB yerine ilave edilen 10 phr PRL dolgusunun ilavesi kauçuk karışımının kış çekiş performansını iyileştirmektedir, fakat kuru tutunma performansını kötüye götürmektedir.



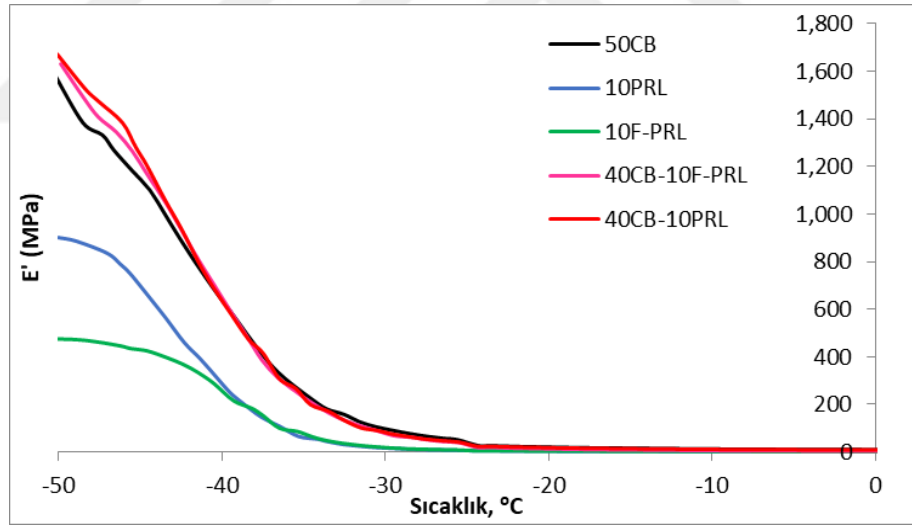
Şekil 4.62 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, - 10°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri



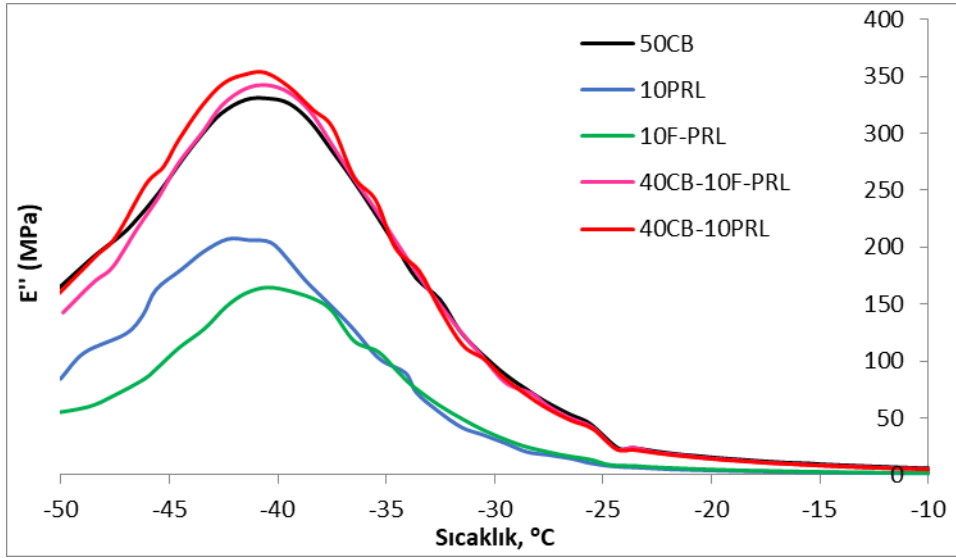
Şekil 4.63 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, - 20°C sıcaklıktaki E' değerleri



Şekil 4.64 CB/PRL içerikli kompozitlerin spektrometre sonuçları, 30°C sıcaklıktaki E' değerleri



Şekil 4.65 CB/PRL içerikli kompozitlerin depolama modülü (Storage Modulus) E' Sonuçları, @52Hz



Şekil 4.66 CB/PRL içerikli kompozitlerin kayıp modülü (Loss Modulus) E'' Sonuçları, @52Hz

Çizelge 4.10: CB/PRL içerikli kompozitlerin pişmiş lastik özellikleri

Performans	50CB	10PRL	10F-PRL	40CB-10PRL	40CB-10F-PRL
Yuvarlanma Direnci, $\tan\delta$ 60°C (düşük iyi)	0,18	0,15	0,13	0,15	0,17
Kış çekiş, E' (MPa) -20°C (düşük iyi)	18,11	3,67	4,22	15,78	15,90
Kuru Tutunma, E' (MPa) 30°C (yüksek iyi)	4,34	1,02	1,06	4,12	3,92
Buzda Çekiş, $\tan\delta$ -10°C (yüksek iyi)	0,59	0,59	0,58	0,57	0,59
Islak Tutunma, $\tan\delta$ 0°C (yüksek iyi)	0,40	0,35	0,30	0,34	0,37

4.3.4 CB/PRL İçerikli Kompozitlerin Genel Sonuçları

10 phr CB yerine PRL dolgusunun karışım reçetesine fonksiyonlanmadan eklenmesi sonucunda Mooney viskozite değeri sadece CB içeren karışıma oranla daha yüksek elde edilmiştir. Mooney viskozite değerinin yükselmesinde dışardan eklenen silan kaplama ajanının etkisi olmuştur, çünkü fonksiyonlanarak eklenen PRL dolgu

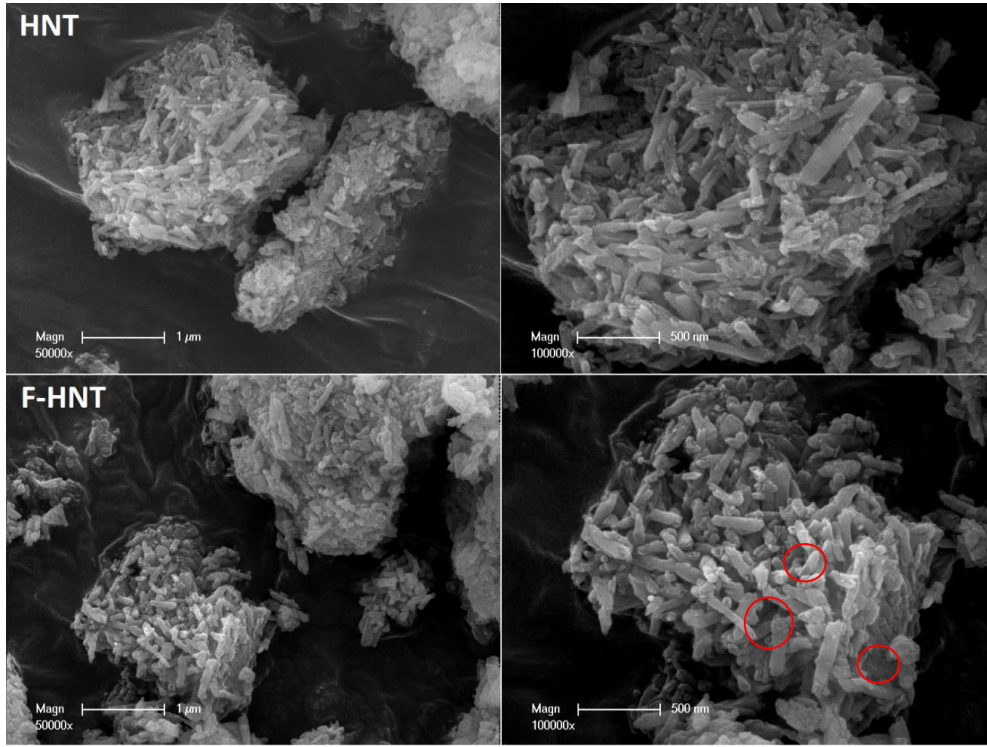
içerikli karışımın Mooney viskozite değeri referans 50CB karışımına göre daha düşüktür.

Dinamik özellikler açısından, PRL dolgu maddesinin reçetelere eklenmesi ile 60°C'de daha düşük sönümlleme parametreleri ($\tan\delta$) elde edilmiştir, bunun sonucu olarak karışımlara PRL ilavesinin yuvarlanma direncini düşürerek yakıt tasarrufu sağladığı söylenebilir. PRL dolgu maddesinin CB ile birlikte kullanılması, 50CB kompozite kıyasla 20°C'de daha düşük depolama modüllerine sahip hibrit kompozitlerin kış çekiş performansını arttırdığı, ıslak ve kuru tutunma özelliklerini ise kötü yönde etkilediği sonuçlardan elde edilmiştir.

4.4 Bölüm 4: CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Karakterizasyonu

4.4.1 Saf HNT ve F-HNT Dolgu Karakterizasyonu (SEM, FTIR, TGA)

Saf CB ve halloysit (HNT) dolgu maddesi ile yüzeyi silanlanmış /fonksiyonlandırılmış HNT (F-HNT) dolgusunun morfolojik yapıları, SEM tekniği ile incelenmiştir. Projede kullanılan silika esaslı HNT dolgusu ise 117 nm ile 437 nm arasında değişen boylarda (ortalama 220 nm) tüpsü geometridedir (Şekil 4.67). F-HNT dolgusu saf HNT dolgusu ile kıyaslandığında, yüzeyinde modifikasyon sonrası deformasyon görünmekte ve bazı HNT tüplerinde iç kısımlardaki sarmal yapıların dışarıya doğru çıktığı gözlenmektedir (Şekil 4.67 (F-HNT)).



Şekil 4.67 Saf HNT ve F-HNT dolgularının farklı magnifikasyonlardaki (50000x ve 100000x) SEM görüntüleri

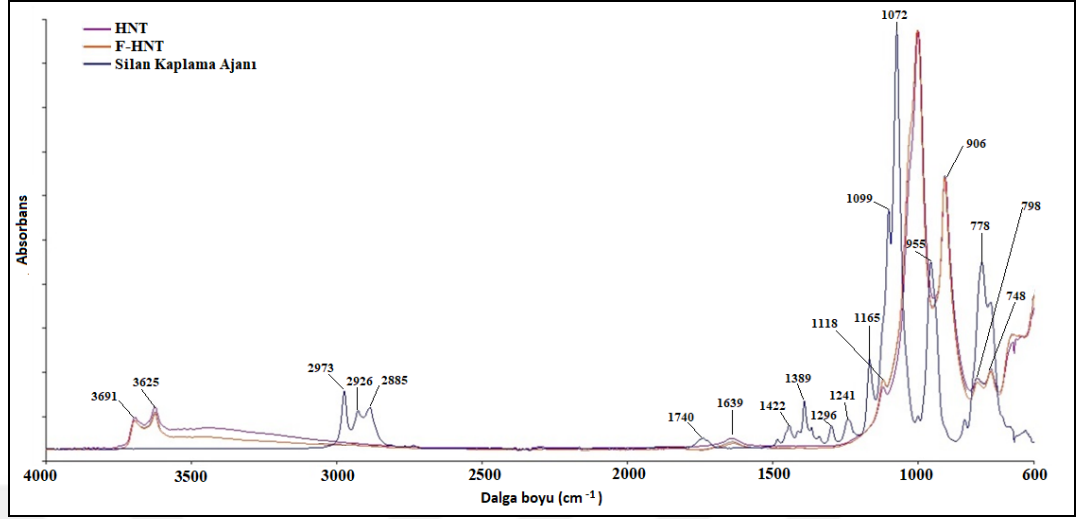
Halloysit dolgularının (HNT ve F-HNT) ve silan kaplama malzemesinin FTIR spektrumları Şekil 4.68’de verilmiştir. HNT dolgusuna ait gözlenen piklerin pozisyonları ve açıklamaları Çizelge 4.11’de listelenmiştir.

Çizelge 4.11: HNT dolgusuna ait FTIR pik pozisyon ve açıklamaları [3]

Pik pozisyonu (cm ⁻¹)	Açıklama
3691	İç yüzeydeki hidroksil gruplara ait O-H gerilme titreşimleri
3625	İçerdeki hidroksil gruplara ait O-H gerilme titreşimleri
1639	H ₂ O içerisindeki O-H
1118	Dikey doğrultuda Si-O gerilme titreşimleri
906	İç kısımlarda yer alan H ₂ O içerisindeki O-H
798	Si-O simetrik gerilme titreşimleri
748	Dikey doğrultuda Si-O gerilme titreşimleri

Silan kaplama ajanında 2973 cm⁻¹, 2885 cm⁻¹, 1422 cm⁻¹ ve 1389 cm⁻¹’de görülen (-CH₂ gerilme titreşimi) pikler, F-HNT numunesinde belirgin bir şekilde gözlenmemiştir, bunun nedeni ise sırasıyla 2930 cm⁻¹, 1490 cm⁻¹ ve 1384 cm⁻¹’de HNT içerisinde -CH₂ gerilme titreşimine ait piklerin var olmasıdır. F-HNT ile modifiye edilmemiş HNT FTIR pikleri kıyaslandığında absorpsiyon pik

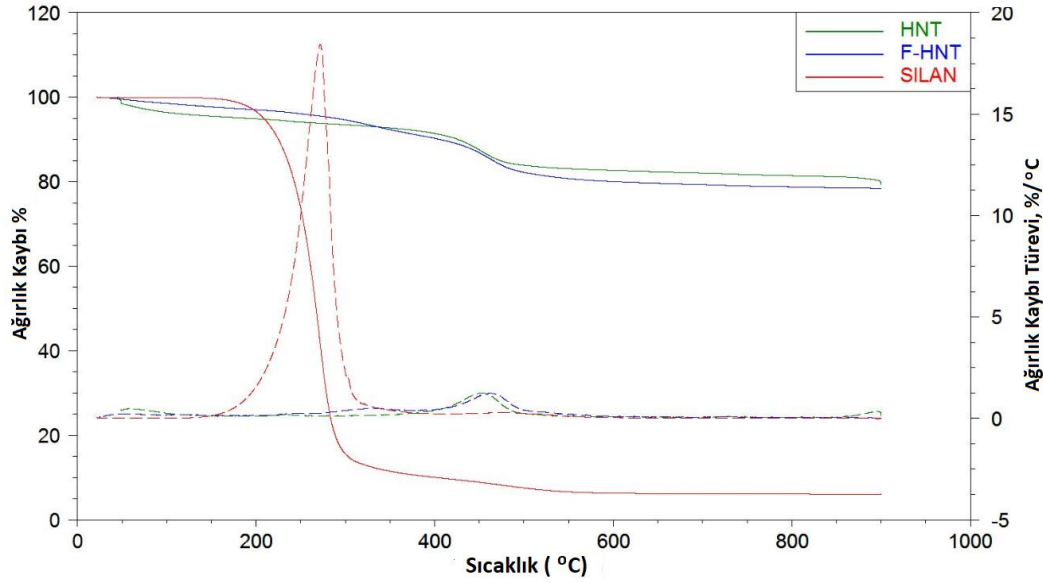
büyükliğünün farklı olması, az miktarda da olsa silan kaplama ajanının HNT dolgusu ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. [3]



Şekil 4.68 Silan kaplama ajanı ile HNT ve F-HNT dolgularının FTIR spektrumları

Halosit dolgusunun organofilik modifikasyonu ısı gravimetrik analiz (TGA) ile de araştırılmıştır. Yüzeyi silan ile modifiye edilmiş dolgu (F-HNT), TGA analiz öncesinde reaksiyona girmeyen silan kaplama ajanının uzaklaştırmak amacıyla örnekler yıkanmış ve numuneler 80°C sıcaklıkta 24 saat boyunca fırında kurumaya bırakılmıştır.

Şekil 4.69’de HNT örneklerinde gözlenen 475-575 °C aralığındaki kütle kaybı, erişilemeyen iç yüzeylerdeki, ara katman bölgelerindeki iç yüzeylerde ve lümenin iç yüzeyindeki reaksiyona girmemiş AlOH gruplarının dehidroksilasyonunu göstermektedir. [3] F-HNT dolgusunun silan kaplama ajanı modifikasyonu nedeniyle 300-400 °C arasında, saf HNT örneğinden farklı olarak daha erken sıcaklıkta ilave bir bozunma gösterdiği görülmektedir. F-HNT örneğinde gözlenen silan kaplama ajanı ve saf HNT dolgusundan farklı sıcaklıkta bozunma eğrileri, silan kaplama ajanının kimyasal olarak bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.69 HNT ve F-HNT dolguları ile silan kaplama ajanının TGA termogramları

4.4.2 CB/HNT İçerikli Kompozitler İçin Yarı Mamül Aşamasında Yapılan Testler

4.4.2.1 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Viskozite Ölçümleri

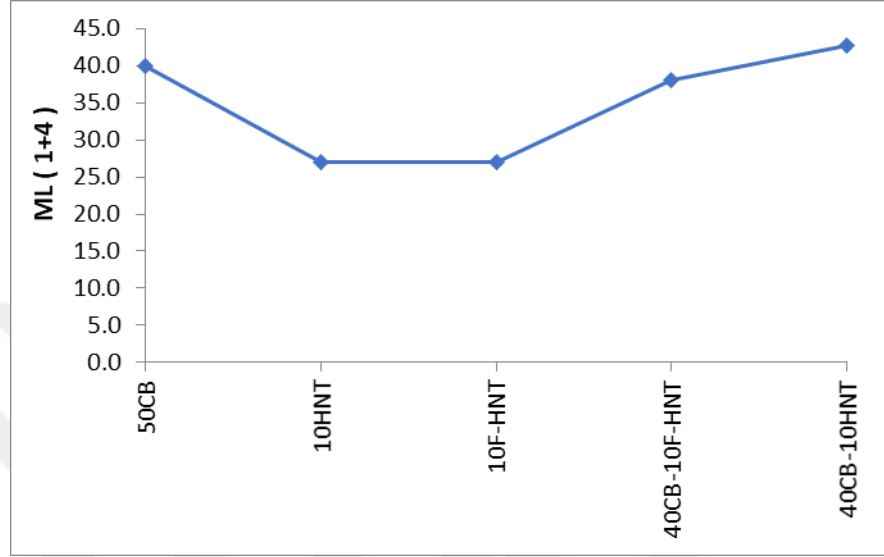
Mooney viskozite test sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.70’de verilmiştir.

Çizelge 4.12: CB/HNT içerikli kompozitlerin Mooney viskozite test sonuçları

	50CB	10HNT	10F-HNT	40CB-10F-HNT	40CB-10HNT
I.VIS.	61,3	45,2	42,1	58,0	66,5
MiN	37,0	20,8	20,7	34,5	37,3
ML(1+4)	40,0	27,0	27,0	38,1	42,8

Dolgu tanecikleri, kauçuk molekülleri arasına homojen bir şekilde dağılarak, polimer molekülleri tarafından sarılırlar. Bu şekilde oluşan bağlanmalar, kauçuk yapısının sağlamlaşmasına ve çiğ kauçuk hamurunda mukavemet oluşmasına neden olur. CB dolgusuna kıyasla haloysitin inorganik yapısı nedeniyle SBR polimer molekülleri ile uyumsuzdur, bu nedenle sadece HNT içeren karışımların viskoziteleri, CB’e kıyasla düşüktür. CB yerine 10 phr ilave edilen F-HNT’de benzer şekilde viskozitenin düşmesine neden olmuştur. Fakat dışardan ilave edilen silan kaplama ajanı ile elde edilen kauçuk karışımlarının viskozitesi artmıştır. Bunun nedeni olarak, silan kaplama ajanının sisteme ilave edilmesi ile kompozitlerde büyük CB dolgu ağ yapısının oluşması engellenerek polimer matrisi içinde daha iyi bir CB dağılımı

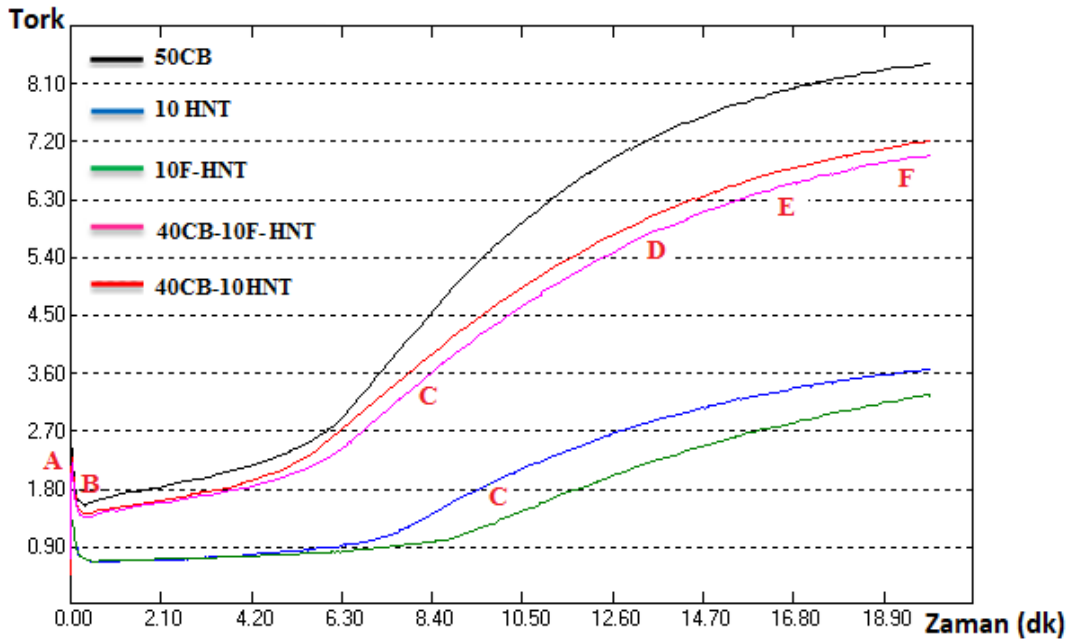
(daha güçlü bir CB-SBR etkileşim) sağlayarak ve HNT'nin SBR kauçuk ile kaplama ajanı sayesinde daha iyi uyumlanması viskoziteyi (Çizelge 4.12) arttırmıştır. Mooney viskozite değerindeki ± 5 birim değişiklik proses parametrelerini çok etkilemeyeceği gözönüne alınırsa sadece CB dolgusu ve 10 phr diğer dolgu maddesi içeren hibrit karışımların proses davranışlarının birbirine yakın olduğu söylenebilir.



Şekil 4.70 CB/HNT içerikli kompozitlerin Mooney viskozite değerleri

4.4.2.2 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Reolojik Karakterizasyonu

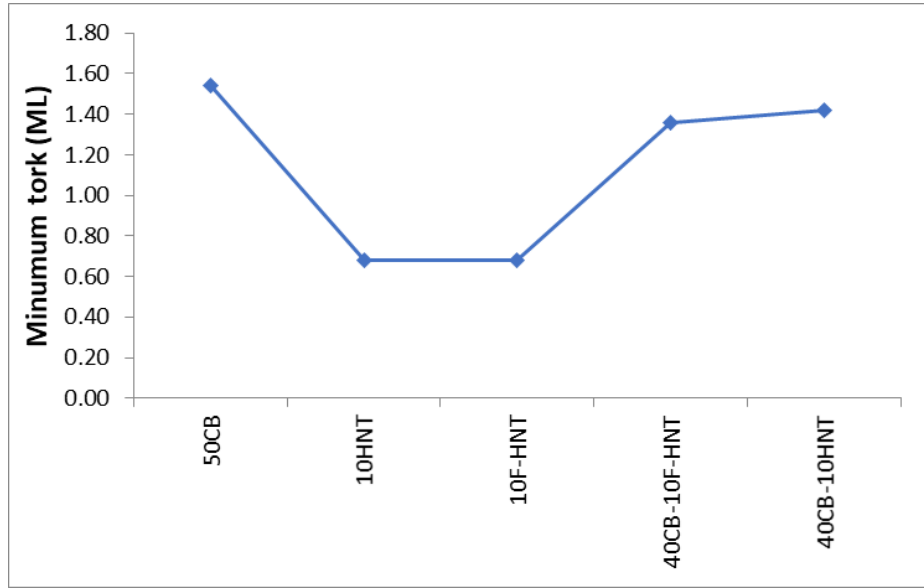
Zamanla tork değerinin değişimini gösteren vulkanizasyon eğrileri Şekil 4.71'de verilmiştir. Uzun akma zamanı ve dik CD eğrisi kauçuk karışımlarında istenilen reometre eğrisidir. CB içermeyen 10HNT ve 10F-HNT kauçuk karışımlarının lastik için istenilen performansı gösteremediği reometre eğrilerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.71 CB/HNT içerikli kompozitlerin reometre eğrileri

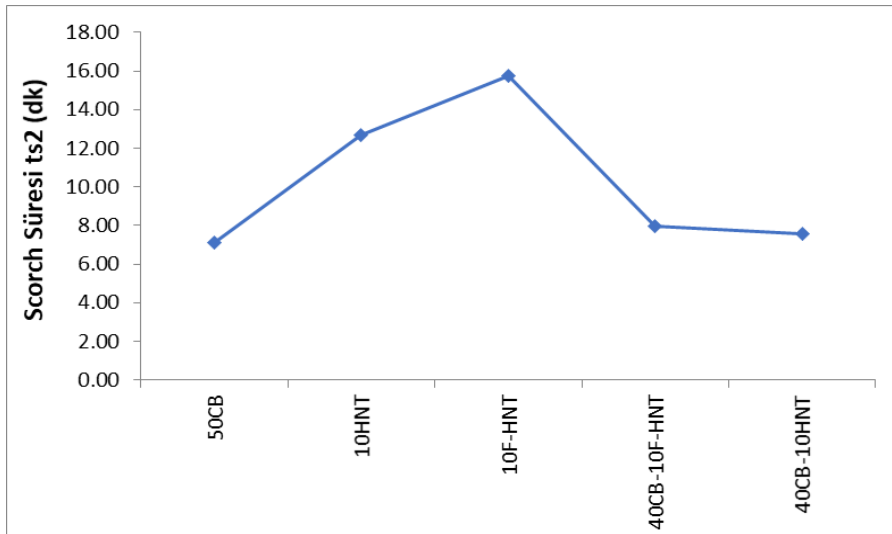
Şekil 4.72’de yer alan minimum tork değerleri dışardan silan kaplama ajanı eklenmiş 40CB-10HNT kompozitini hariç beklenildiği üzere mooney viskozite sonuçlarına (Şekil 4.70) paralel özellik göstermektedir.

Her ne kadar ML değerinin düşük olması ile daha kolay işlenebilirlik elde edilse de, bu kompozitlerde istenen dik CD eğrisinin elde edilememesi (Şekil 4.71) vulkanizasyon hızının düşük olması dezavantajını ortaya çıkarmaktadır. Diğer yandan, 50CB kompoziti ile hibrit dolgu sistemlerinin (40CB-10F-HNT ve 40CB-10HNT) ML değerleri karşılaştırıldığında, CB dolgu oranı düşürülerek 10 phr HNT dolgusu ile takviye edilen hibrit dolgu sistemlerinin minimum tork değerlerinin daha düşük olduğu bulunmuştur (Şekil 4.71) ve işlenebilirlik açısından avantajlı sayılabilir. Bunun nedeni ise, ikinci dolgu ilavesi ile elde edilen daha küçük boyutlarda agregat/aglomer dolgu sistemlerinin matris içinde dağılması olabilir.



Şekil 4.72 CB/HNT içerikli kompozitlerin vulkanizasyon öncesi Minumum tork (ML) değerleri

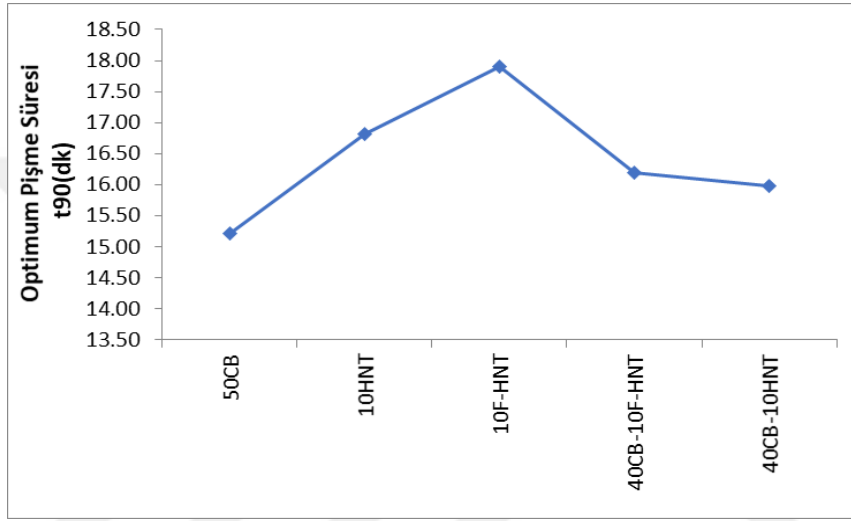
Bu çalışmada, CB içermeyen, 10HNT ve 10F-HNT kauçuk karışımlarının scorch zamanları yüksek bulunmuştur (Şekil 4.73). Bunun nedeni olarak, inorganik yapıdaki HNT ve F-HNT dolgularının, apolar karakterdeki SBR ile yeterince ıslatılamamasına (wetting) ve muhtemel heterojen dolgu dağılımı ve bundan dolayı çapraz bağlanma reaksiyonunun matrisin her yerinde aynı anda başlayamaması ihtimaline dayandırılabilir. Scorch zamanını yüksek olması ise yetersiz pişmeye neden olabilir, ürün piştikten sonra şeklini koruyamayıp, fiziksel özelliklerinde düşme gözlenebilir.



Şekil 4.73 CB/HNT içerikli kompozitlerin Scorch süresi (ts2) değerleri

Kauçuk kompozitlerin optimum pişme süresi (t90) değerleri Şekil 4.74'de verilmiştir. Optimum pişme süresi, CB içermeyen karışımlarda scorch süresi

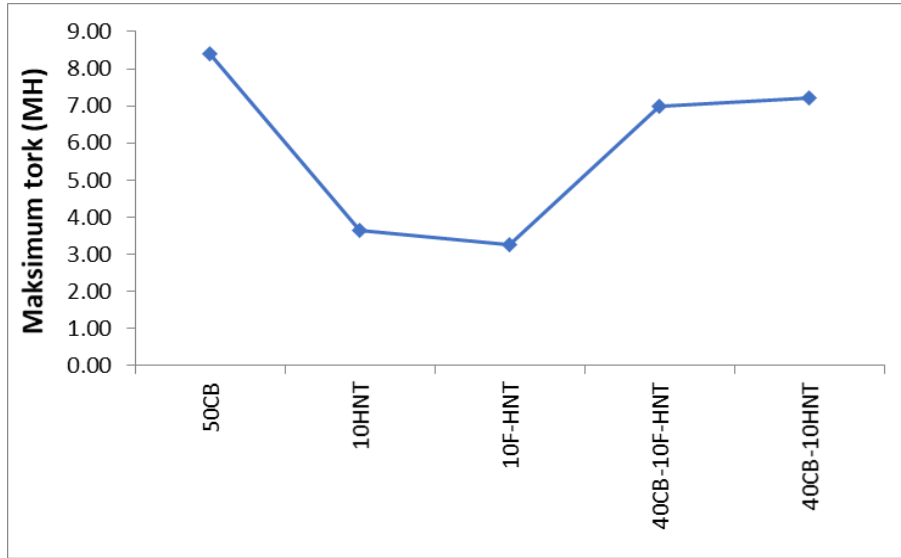
değerleri ile de uyumlu olarak daha uzundur. Vulkanizasyonun 10HNT ve 10F-HNT kompozitlerinde gecikmesi istenmeyen bir durum olup daha önce de bahsedildiği gibi, silika yüzeyindeki silanol (Si-OH) gruplarından kaynaklanabilir ve çapraz bağ yoğunluğunda azalma ile de sonuçlanabilir. Optimum pişme süresinin uzun olması, kauçuk karışımının yanması gibi bir olumsuz duruma neden olabilir. HNT içeren karbon siyahlı kauçuk karışımlarının optimum pişme süreleri ise birbirine ve sadece CB içeren 50CB kompozitinin sahip olduğu t_{90} değerinin biraz üzerindedir, proses açısından bu fark yönetilebilecek boyuttadır.



Şekil 4.74 CB/HNT içelikli kompozitlerin optimum pişme süresi (t_{90}) değerleri

CB içermeyen sadece HNT içeren kauçuk karışımlarında dolgu maddesi ile kauçuk arasında yeterince bağ kurulamaması nedeniyle, MH değerleri çok düşüktür. CB içermeyen kauçuk karışımlarının (10HNT ve 10F-HNT) yukarıda bahsedilen viskozite değerlerindeki düşüş ve, ts_2 ve t_{90} değerlerindeki artış nedeniyle maximum tork değerlerinin düşük olduğu görülmüştür. Hibrit dolgulu kauçuk kompozit karışımlarında ise maximum tork değeri, 50 CB kompozitine göre daha düşük fakat yakın değerler sergilemektedir.

40CB-10F-HNT ile 40CB-10HNT kompozit karışımlarını kıyasladığımızda ise dışardan ilave edilen silan kaplama ajanı sayesinde daha çok bağ sayısı elde edilmiş ve MH değeri önceden fonksiyonlandırılmış 40CB-10F-HNT kompozitine göre daha yüksek olarak ölçülmüştür (Şekil 4.75).

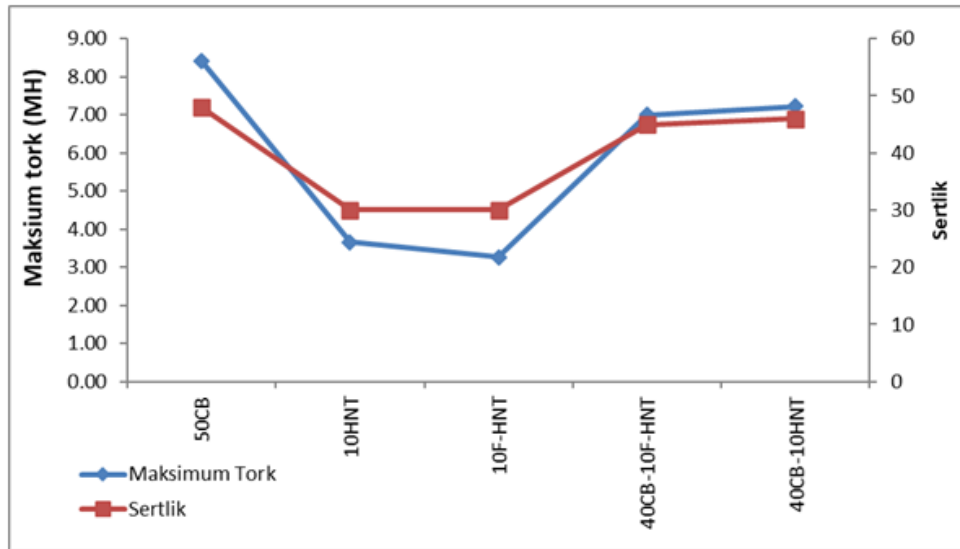


Şekil 4.75 CB/HNT içerikli kompozitlerin maksimum tork (MH) değerleri

4.4.3 Vulkanize CB/HNT Kauçuk Kompozitlerin Performans Özellikleri

4.4.3.1 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Sertlik Testi

Karbon siyahı yerine kullanılan HNT dolgusu, karbon siyahı kadar dayanıklılığa katkı sağlayamadığı için sertlik değerinin düşmesine sebep olmuştur. Bu çalışmada vulkanize kauçukların Shore A sertlik cihazı ile yapılan test sonuçları, Şekil 4.76’de, MH değerleri ile birlikte verilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi, kompozitlerin maksimum tork değerlerinin, sertlik değerleri ile uyum içinde olduğu bulunmuştur.

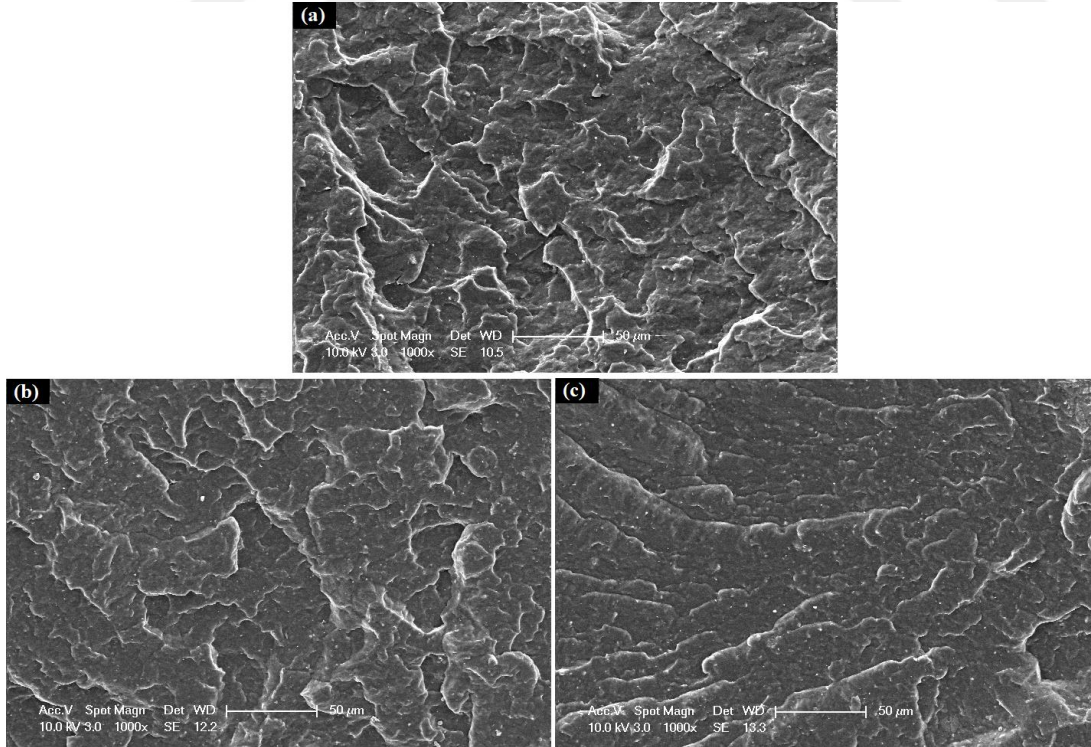


Şekil 4.76 CB/HNT içerikli kompozitlerin Maksimum tork (MH) ve Shore A Sertlik değerleri

4.4.3.2 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin SEM Analizleri

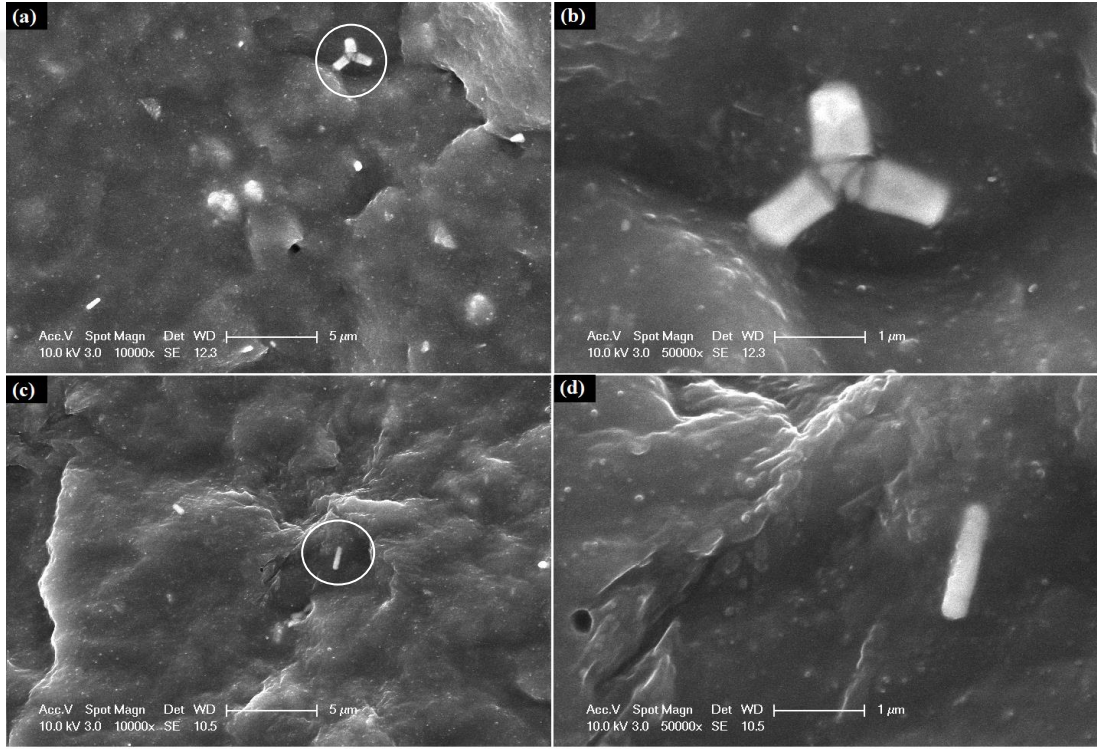
40CB-10HNT, 40CB-10F-HNT içerikli SBR kompozitlerinin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütmeli (Mag: X1000) SEM görüntüleri şekil 4.77’de verilmektedir. Matris içerisinde saf HNT dolgularının daha küçük boyutta olması ve silan kaplama ajanının dışardan ilavesi ile CB dolgu parçacıklarının birbirleri ile etkileşimleri azalarak, dolguların daha homojen dağılım sergilemesine neden olmasıyla 40CB-10HNT (şekil 4.77 (a))’nin 40CB-10F-HNT (şekil 4.77 (b, c))’ye kıyasla daha przlı bir kırılma yüzeyi ve yüksek sayıda homojen olarak dağılmış daha küçük çatlaklar ile çatlak yayılımı gösterdiği görülmektedir.

şekil 4.77 (b) ve (c)’de yer alan F-HNT içerikli SBR kompozitlerde farklı bölgelerden alınan örnekler benzer özellik göstermemektedir, bir örnekten homojen kırılma yüzeyi ve çatlak yayılımı gözlemlenirken (b), diğer örnekten (c) ise homojen olmayan kırılma yüzeyi ve çatlak yayılımı gözlemlenmiştir. Bu görüntülerden yola çıkararak, fonksiyonlandırılan HNT dolgu parçacıklarının SBR kauçuk matrisi içerisinde bazı bölgelerde homojen bazı bölgelerde ise aglomera şeklinde dağılıma sahip olduğu yorumlanabilir.



şekil 4.77 CB/HNT içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin düşük büyütmeli (Mag: X1000) SEM görüntüleri 40CB-10HNT (a), 40CB-10F-HNT (b, c)

CB/HNT içerikli kompozitlerin yüksek büyütme (Mag: X10000) ve (Mag: X50000) SEM görüntüleri, Şekil 4.78’de verilmiştir. Daire içerisine alınan HNT ve F-HNT dolgu parçacıkları büyütüldüğünde (Mag: 50000) dışardan silan bağlama ajanı ilave edilmesi ile HNT parçacıklarının eklenen silan bağlama ajanı sayesinde birbirleri ile bağlandığı Şekil 4.78 (b)’de net olarak görülmektedir. Kürleme sırasında silan bağlama ajanı içerisinde yer alan kükürt atomunun reaksiyona katılması ile bu görüntünün oluştuğu söylenebilir. F-HNT dolgu parçacığının büyütülmüş SEM (Mag: X50000) görüntüsünde Şekil 4.78 (c), HNT yüzeyinde fonksiyonlanma reaksiyonu sonrası pürüzlenme ve arayüzeyinde yüzeye tutunan SBR parçacıkları görünmektedir.



Şekil 4.78 CB/HNT içerikli kompozitlerin kriyo-kırıklı yüzeylerinin yüksek büyütme (Mag: X10000) ve (Mag: X50000) SEM görüntüleri 40CB-10HNT (a, b), 40CB-10F-HNT (c, d)

4.4.3.3 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Tensil Test Sonuçları

Elastomer kompozitlerin gerilim-gerinim (“stress-strain”) eğrileri Şekil 4.79’da gösterilmektedir. Ayrıca, kopma dayanımı, tensil modül ve kopmadaki uzama (%) değerleri sırasıyla Şekil 4.80, Şekil 4.81 ve Şekil 4.82 de gösterilmiştir.

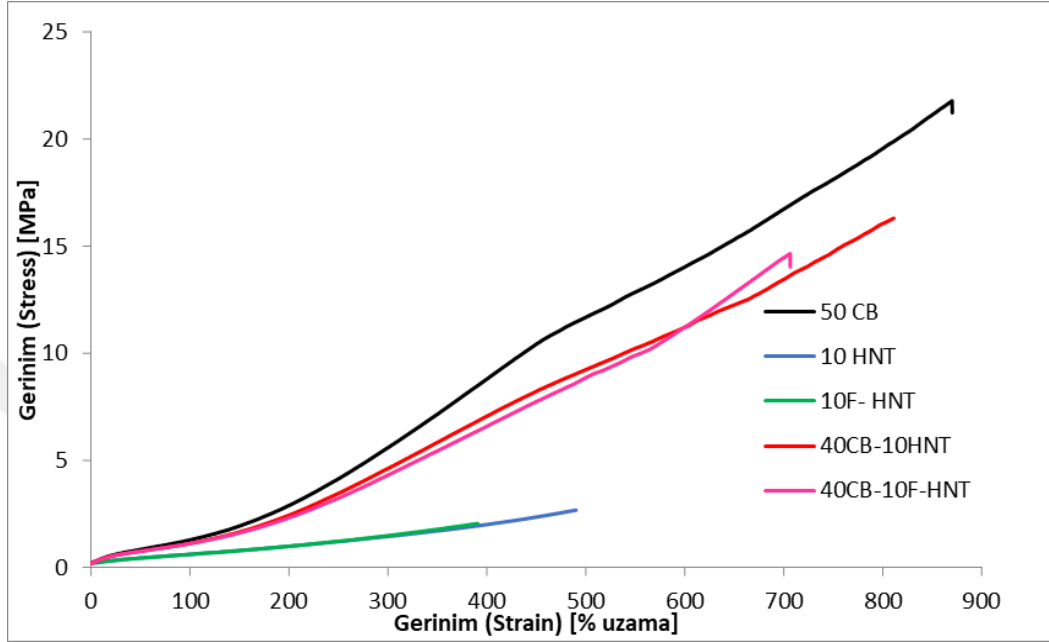
Grafikteki ilk küçük tepecik örneğin sertliği ile ilgilidir. CB içermeyen kompozitlerde polimer molekülleri ile silika esaslı dolgular arasında zayıf etkileşim olması nedeniyle modül değerleri, CB içeren kompozitlere kıyasla daha düşük elde edilmiştir. CB içermeyen bu kompozitlerde, CB içeren kompozitlere göre daha düşük bir kopma kuvveti elde edildiği de görülmektedir. CB dolgusu içeren kompozitlerde (50CB, 40-CB-10HNT ve 40-CB-10F-HNT), polimer molekülleri ile karbon siyahı dolgusu arasındaki etkileşim, CB siyahı içermeyen 10HNT ve 10F-HNT kompozitlerdeki polimer molekülleri ile silika esaslı dolgular arasındaki etkileşimden daha kuvvetlidir. Bu nedenle tensil modül değerleri, CB içeren kompozitlerde daha yüksek elde edilmiştir (Şekil 4.81). Ayrıca, CB içeren kompozitlerde, CB içermeyen kompozitlere göre daha yüksek bir kopma kuvveti (Şekil 4.80) ve kopmadaki uzama (%) (Şekil 4.82) değerlerinin elde edildiği de görülmektedir

CB dolgusu azaltılarak az oranda HNT kullanımı ile kopma dayanımı değerlerinin, sadece CB içeren 50CB kompozitine göre azaldığı gözlemlenmekte. Silan kaplama ajanı ile modifiye edilmiş HNT-CB içeren 40CB-10F-HNT kompozitin kopma dayanımı, dışarıdan silan kaplama ajanı ilavesi ile hazırlanan 40CB-10HNT kompozitine göre daha düşüktür (Şekil 4.80). Halloysitin yüzey modifikasyonu sonrasında HNT yüzeyindeki silan kaplama ajanının sonradan dışardan ilave edilene oranla daha az reaksiyona girerek, kauçuk içerisinde HNT’nin daha az bağlanması neden olduğu söylenebilir.

Tensil modül değerleri incelendiğinde, 40CB-10HNT kompozitin, 40CB-10F-HNT kompozitine göre daha yüksek bir değere sahip olduğu bulunmuştur. Dışarıdan silan kaplama ajanı ilavesi ile hazırlanan hibrit dolgulu kompozitin (40CB-10HNT) sergilediği yüksek modül değerinin (Şekil 4.81) de daha çok polimer molekülü dolgu ile etkileştiğinin bir sonucudur.

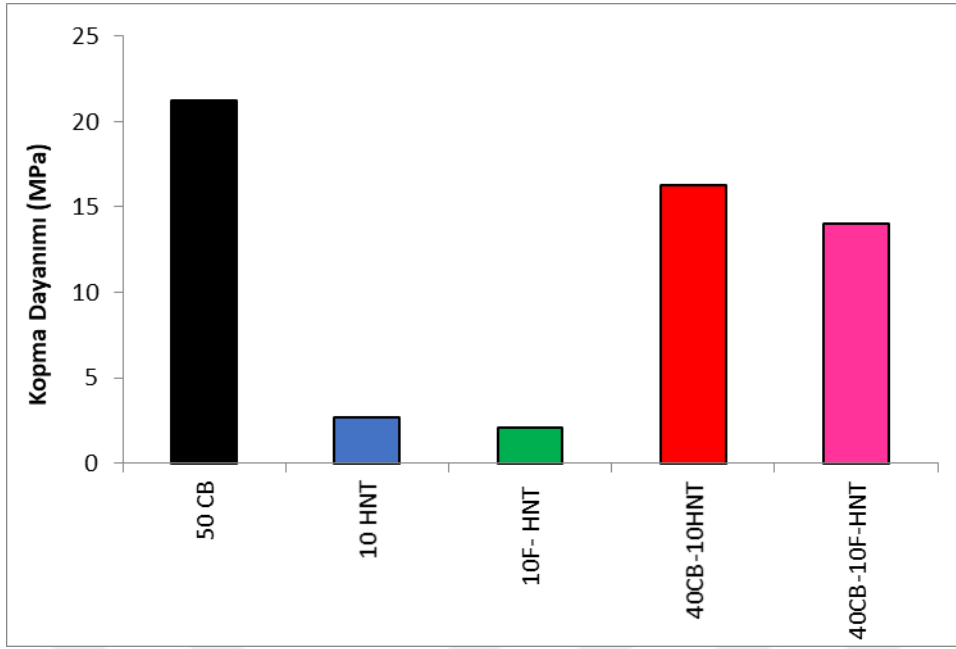
Dışarıdan silan malzemesi ile hazırlanan 40CB-10HNT kompozitinde silan malzemesinin hepsi HNT ile etkileşime girmemiş olabilir. Bir kısmının, CB

yüzeyindeki polar fonksiyonlu gruplarla etkileşmesi muhtemeldir. Böylece bu yapıda hem HNT-SBR hem de CB-SBR etkileşimi silan köprüleri ile sağlanmış olabilir. Dolayısıyla oluşan CB ve HNT dolgu ağ yapılarının içinde/yüzeyinde etkileşmiş SBR molekülleri vardır denilebilir.

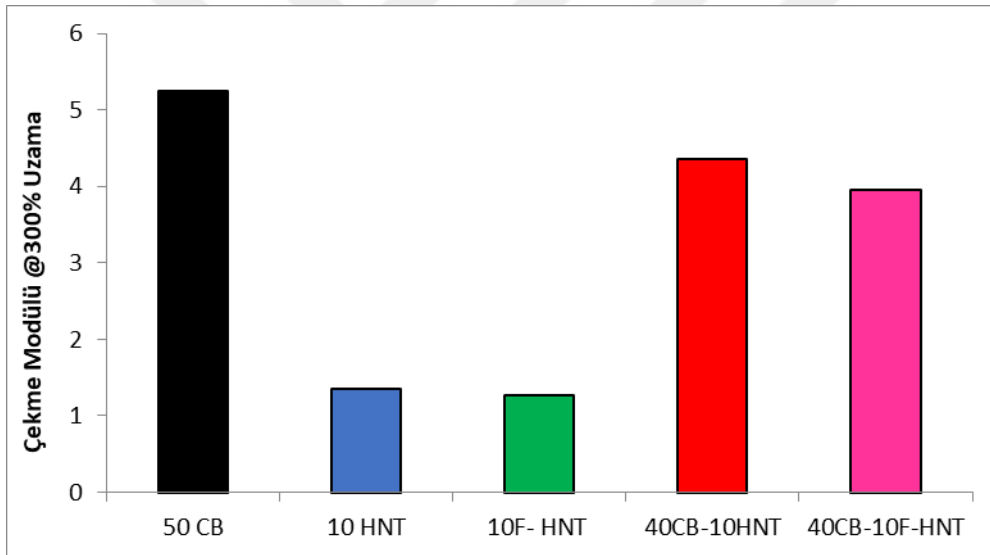


Şekil 4.79 CB/HNT içerikli kompozitlerin gerilim-gerinim eğrileri

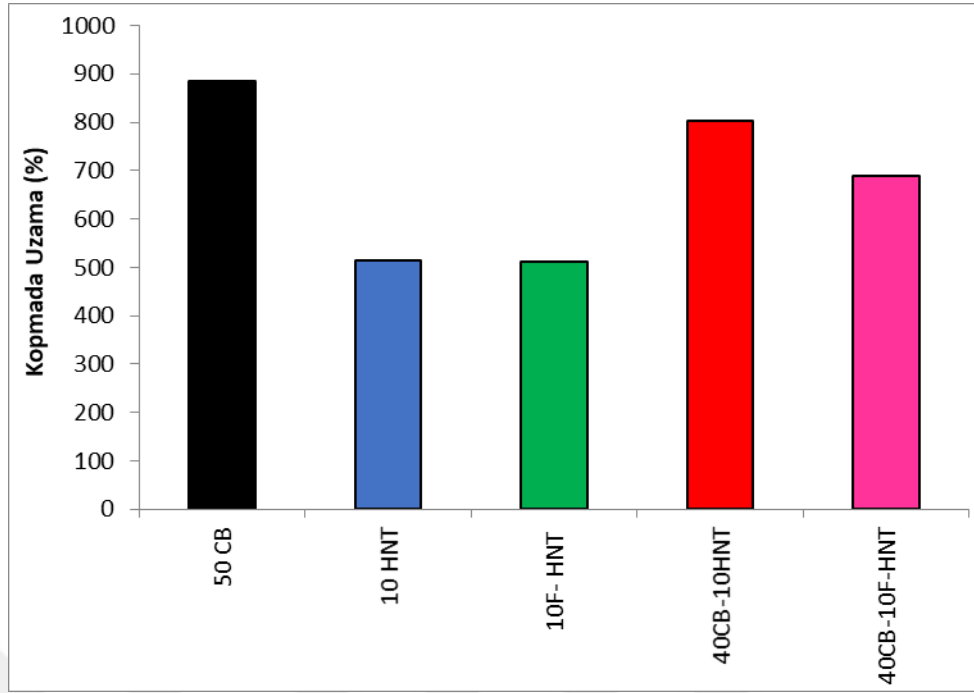
Elde edilen mekanik testlerin sonucunda, sadece haloysit içeren 10HNT ve 10F-HNT elastomer kompozitlerin kopma mukavemeti değerleri 7,5 MPa'nın altında bulunmuştur ve dayanıklılık açısından kabul edilemeyecek seviyededir. Sadece HNT içeren bu kompozitlerin modül (Şekil 4.81) ve kopmadaki uzama değerleri (Şekil 4.82) de CB içeren kompozitlere nazaran düşüktür. Bunun nedeni sırasıyla, CB dolgusuna nazaran daha büyük boyutlarda olan HNT dolgusunun, polimer matrisle olan zayıf etkileşimine ve büyük boyutlarda olmasından kaynaklı yarattığı gerilim konsantrasyonları nedeniyle düşük uzamalarda ve düşük dayanımda kopmasına bağlanabilir. Sadece HNT içeren kompozitlerde, 10HNT kompozitinin, 10F-HNT ye göre, daha yüksek kopma dayanımı, modül ve uzama sergilemesi ise, dışardan ilave edilen silan malzemesi sayesinde HNT dolgusunun SBR polimer matrisi ile daha iyi etkileşim kurmasına dayandırılabilir.



Şekil 4.80 CB/HNT içerikli kompozitlerin kopma dayanımı değerleri



Şekil 4.81 CB/HNT içerikli kompozitlerin çekme modülü değerleri



Şekil 4.82 CB/HNT içerikli kompozitlerin kopmada uzama (%) değerleri

4.4.3.4 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Aşınma Testi Sonuçları

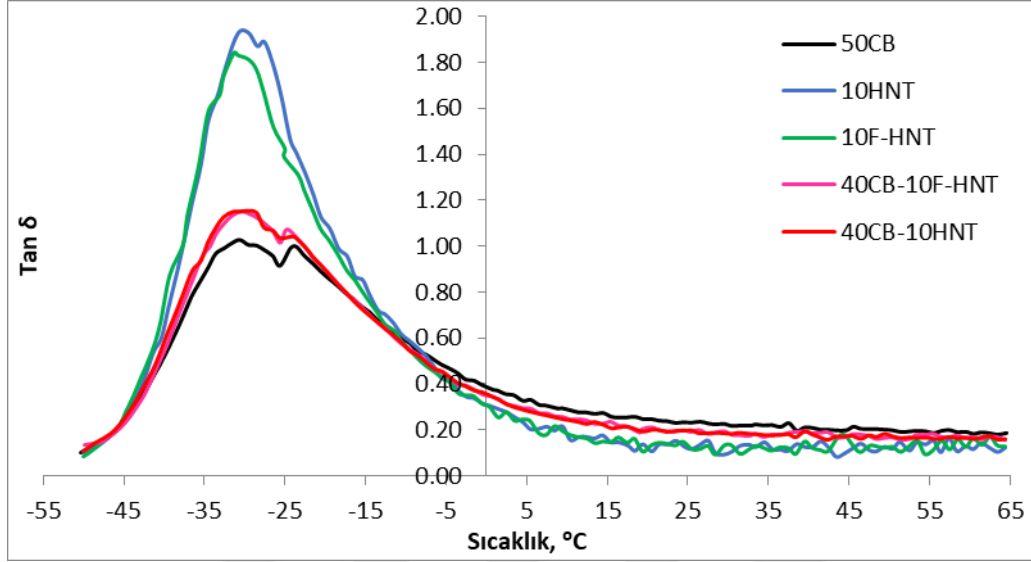
CB dolgusunun kauçuk karışımlarına ilave edilmesi durumunda yüzey aktivitesi nedeniyle aşınma direnci üzerinde belirgin bir etkiye neden olmaktadır. Çizelge 4.13'den görüldüğü gibi, CB içermeyen kompozitlerin aşınma % değerleri, CB içeren kompozitlere oranla daha düşük elde edilmiştir. CB dolgusu azaltılarak az oranda HNT kullanılan hibrit dolgulu kompozitlerin aşınma % değerleri ise sadece CB içeren kompozitlerden daha yüksek bulunmuştur. Bunun nedeni, azalan güçlü SBR-CB etkileşimi ve zayıf SBR-HNT etkileşimi olabilir.

Çizelge 4.13: CB/HNT içerikli kompozitlerin aşınma testi sonucu ağırlık kayıpları

Kauçuk Karışımları	Aşınma Öncesi	Aşınma Sonrası	Fark	%
	Ağırlık	Ağırlık		
50CB-SK	84,667	84,600	0,067	0,079
10HNT-SK	78,116	78,088	0,028	0,036
10F-HNT-SK	78,129	78,090	0,039	0,050
40CB-10F-HNT-SK	85,112	85,024	0,088	0,103
40CB-10HNT-SK	85,108	84,999	0,110	0,129

4.4.3.5 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Dinamik-Viskoelastik zellikleri

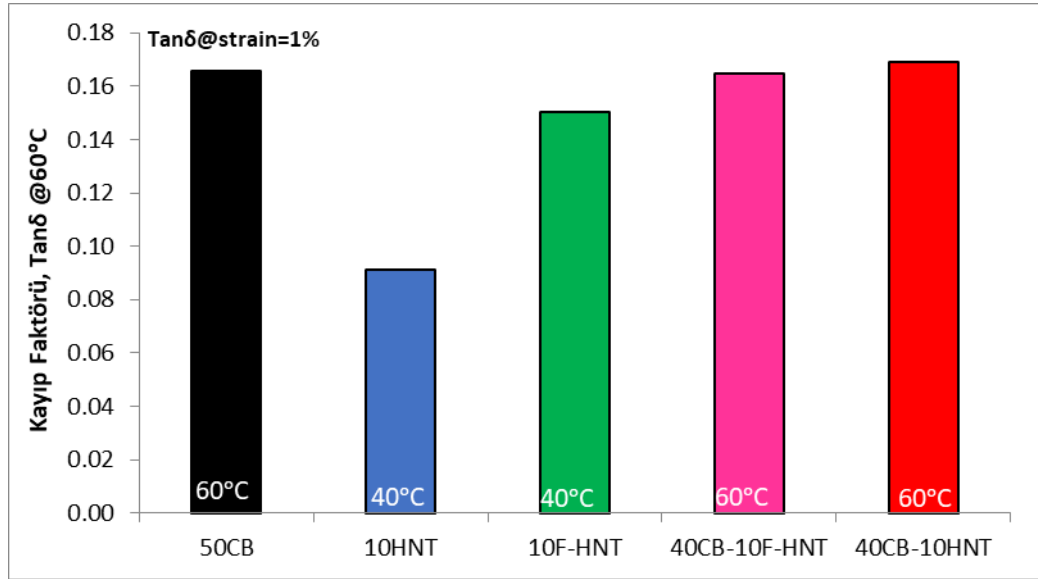
Œekil 4.83, 52 Hz frekansta, $\tan \delta$ değerinin sıcaklığa karŒı grafiği lastik kauçuk karıŒımlarının dinamik ortamda viskoelastik özellikleri hakkında bilgi vermektedir.



Œekil 4.83 CB/HNT içerikli kompozitlerin $\tan \delta$ -Sıcaklık İliŒkisi Sonuçları, @52Hz
Œekil 4.84’de 60°C sıcaklıkta elde edilen kayıp faktör (sönümleme parametresi, $\tan \delta$) sonuçları verilmiŒtir. Genel olarak, spektrometre sonuçlarında 60°C sıcaklıkta elde edilen sönümleme parametresi değerleri karŒılaŒtırıldıęında, CB dolgusu yerine 10 phr HNT dolgu ilave edilmesi ile lastiğin yuvarlanma direncinin dŒrldę bulunmuŒtur.

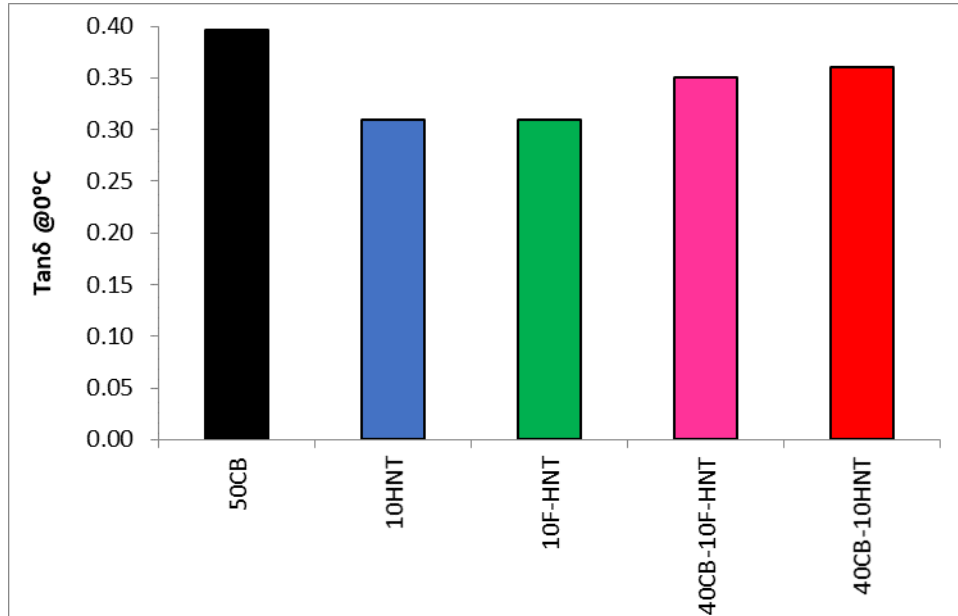
Projede hibrit dolgulu elastomer kompozitler (40CB-10HNT ve 40CB-10F-HNT) ile RRC referans 50CB kompozitine göre hemen hemen aynı değeri gstermiŒtir.

CB içermeyen elastomer kompozitlerde ise, göreceli daha dŒk sönümleme ve RRC değerleri elde edilmiŒtir. Bu sonuç, CB ye kıyasla daha sert HNT dolguları ile SBR molekülleri arasındaki dŒk sürtünmeden kaynaklandığı dŒnlebilir. Ayrıca, silan kaplama malzemesi içermeyen 10HNT kompozitin, 10F-HNT ye kıyasla, içerdiği dolgu ağ yapısının (filler network), kendi içinde zayıf fiziksel etkileŒimlerle bir arada olduğu dŒnlrse, bu aglomerlerin yüksek gerinimde kırılması ile elde açığa çıkacak ve enerji dağıtımına (energy dissipation as heat) katkıda bulunacak daha çok polimer molekülünün olması muhtemeldir.



Şekil 4.84 CB/HNT içerikli kompozitlerin yüksek gerinim ve 40-60°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri

Elastomer kompozitlerin 0 °C deki sönümleme parametresi değerleri Şekil 4.85’de verilmiştir. Şekil 4.85’den görüldüğü gibi, en yüksek sönümleme değerine sahip olan elastomer kompozit 50CB olarak bulunmuştur. Camsı bölgede düşük sıcaklıkta 50CB kompozitindeki CB dolgu ağ yapısında zayıf etkileşimlerle yer alan SBR molekülleri arasında ve dolgu-polimer molekülleri arasındaki sürtünme kaynaklı yüksek sönümleme elde edilmiştir.

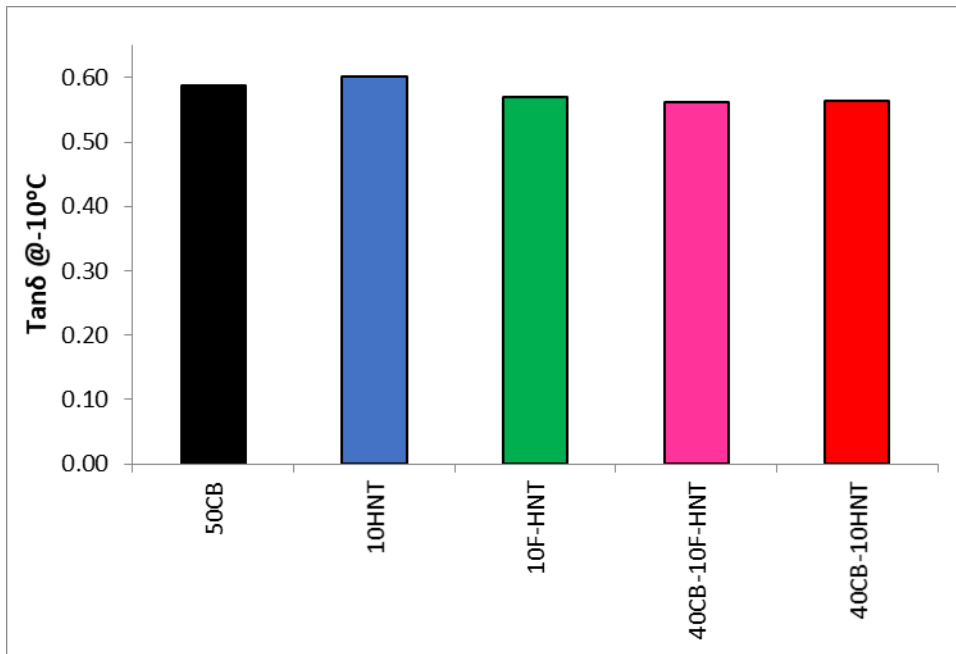


Şekil 4.85 CB/HNT içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, 0°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri

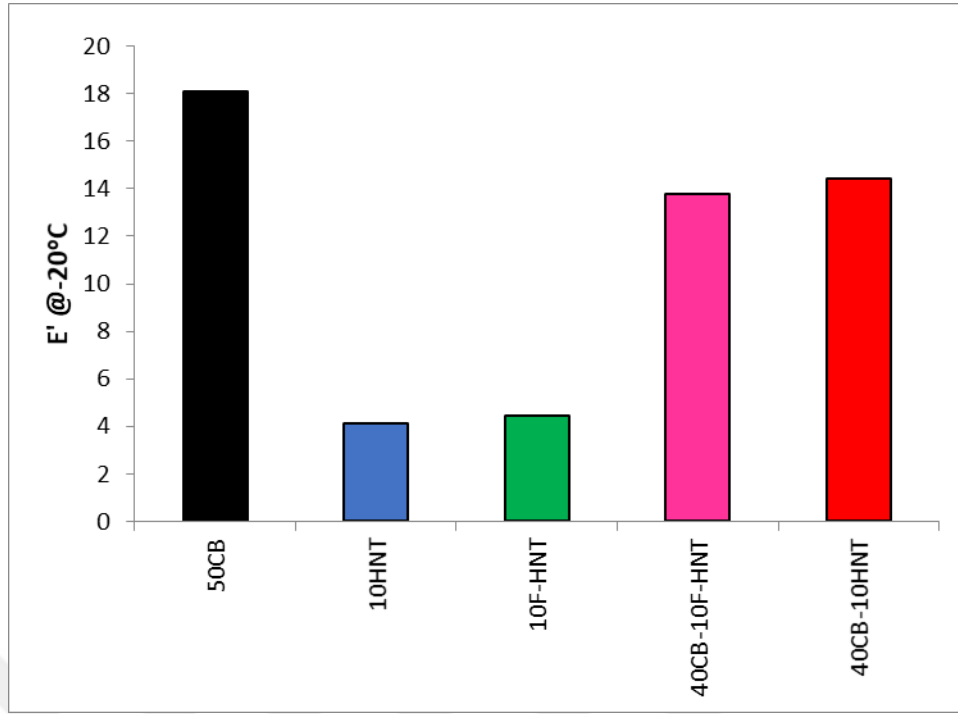
Sonuç olarak, 0°C sıcaklıkta karbon siyahı içermeyen halloysit dolgulu kauçuk kompozitlerin ıslak tutuş performanslarının düşük olduğunu göstermektedir.

Elastomer kompozitlerin -10 °C deki sönümleme parametresi değerleri Şekil 4.86’de verilmiştir. CB yerine ilave edilen 10 phr HNT dolgu maddesinin lastiğin karda tutuş performansında düşüşe neden olduğu Şekil 4.86’dan anlaşılabilir.

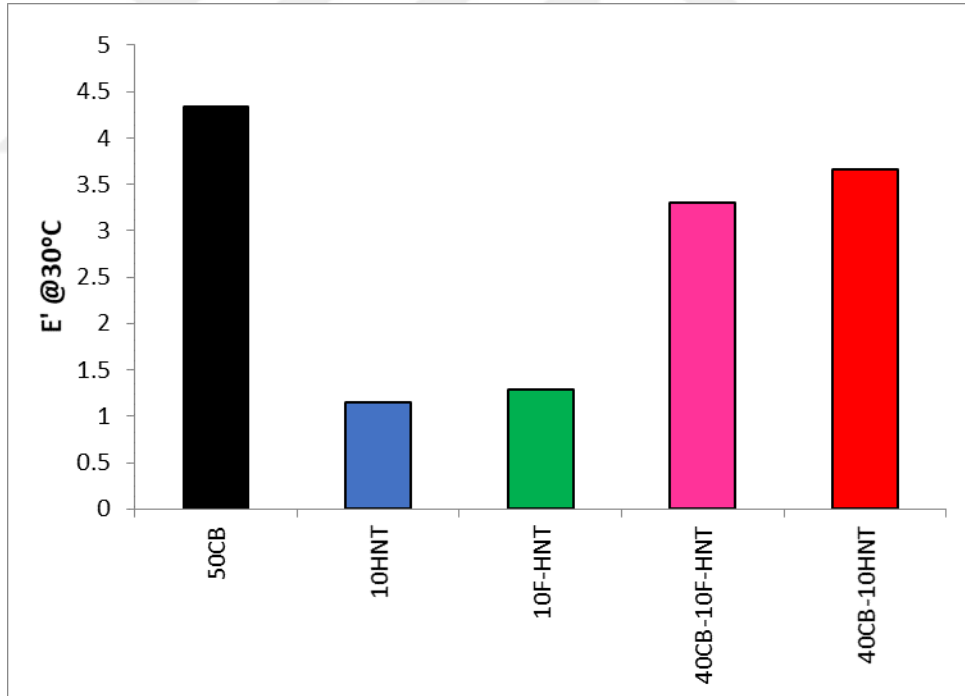
Şekil 4.87 ve 4.88 kauçuk karışımlarının kış çekiş ve karda tutunma performansları hakkında bilgi vermektedir. CB yerine ilave edilen 10 phr HNT dolgusunun ilavesi kauçuk karışımının kış çekiş performansını iyileştirmektedir, fakat kuru tutunma performansını kötüye götürmektedir.



Şekil 4.86 CB/HNT içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, - 10°C sıcaklıktaki Tan δ değerleri



Şekil 4.87 CB/HNT içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, - 20°C sıcaklıktaki E' değerleri



Şekil 4.88 CB/HNT içerikli kompozitlerin Spektrometre Sonuçları, 30°C sıcaklıktaki E' değerleri

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda CB içermeyen karışımların lastik üretiminde kullanılamayacağı, HNT dolgusunun CB yerine alternatif olarak kullanıldığında ise Çizelge 4.14'de yer alan performans farklarını elde etmekteyiz. Çizelge 4.14 tüm performansları karşılaştırdığımızda 10 phr CB yerine kullanılan modifiye edilmiş

veya edilmemiş HNT kullanımının lastikte sadece kış çekiş performansında iyileşmeyi sağladığı, yuvarlanma direncini aynı tuttuğu ve kuru tutunma, buz çekiş, ıslak tutunma gibi performansları kötüye götürdüğü deney sonuçlarından elde edilmiştir. Yuvarlanma direnci, aşınma ve ıslak tutunma performansını içeren lastik sihirli üçgeninde, HNT kullanımı sonrası yuvarlanma direnci sabit tutulurken, aşınma ve ıslak tutunma performansı kötüleşmiştir. Maliyet açısından da HNT dolgusunun pahalı olduğu düşünüldüğünde elde edilen performanslar ile HNT'nin lastik sırt karışımları için doğrudan kullanımı pek uygun görünmemektedir.

Çizelge 4.14: CB/HNT içerikli kompozitlerin pişmiş lastik özellikleri

Performans	50CB	10HNT	10F-HNT	40CB-10HNT	40CB-10F-HNT
Yuvarlanma Direnci, $\tan\delta$ 60°C (düşük iyi)	0,18	0,12	0,16	0,16	0,17
Kış çekiş, E' (MPa) -20°C (düşük iyi)	18,11	4,12	4,45	14,41	13,77
Kuru Tutunma, E' (MPa) 30°C (yüksek iyi)	4,34	1,14	1,29	3,65	3,30
Buzda Çekiş, $\tan\delta$ -10°C (yüksek iyi)	0,59	0,60	0,57	0,56	0,56
Islak Tutunma, $\tan\delta$ 0°C (yüksek iyi)	0,40	0,34	0,35	0,36	0,36

4.4.4 CB/HNT İçerikli Kompozitlerin Genel Sonuçları

10 phr CB yerine HNT dolgusunun karışım reçetesine fonksiyonlanmadan eklenmesi sonucunda Mooney viskozite değeri sadece CB içeren karışıma oranla daha yüksek elde edilmiştir. Mooney viskozite değerinin yükselmesinde dışardan eklenen silan kaplama ajanının etkisinin olduğu söylenebilir. Fonksiyonlanarak eklenen HNT dolguları ile birbirinden uzaklaşan CB tanecikleri Mooney viskozite değerinin düşmesine ve referans 50CB karışımına göre daha düşük değer elde edilmesine neden olmuştur.

Dinamik  zellikler açısından, HNT dolgu maddesinin reçetelere eklenmesi ile 60 C'de daha düşük sönümleme parametreleri ($\tan\delta$) elde edilmiştir, bunun sonucu olarak kar ı ımlara HNT ilavesinin yuvarlanma direncini düşürerek yakıt tasarrufu sağladığı söylenebilir. HNT dolgu maddesinin CB ile birlikte kullanılması, 50CB kompozite kıyasla 20 C'de daha düşük depolama modüllerine sahip hibrit kompozitlerin kış  eki  performansını arttırdığı fakat buzda  eki , ıslak ve kuru tutunma özelliklerini ise kötü yönde etkilediği sonuçlardan elde edilmiştir.





Destekleyen Kişi ve Kurum Bilgisi.

Bu tez alışması, Brisa Bridgestone Sabancı Lastik Sanayi ve Ticaret A.ř. tarafından desteklenmiştir.





KAYNAKLAR

- [1] Savran, Ö., H., (2001). Elastomer Teknolojisi, Kauçuk Derneği Publishes, Istanbul.
- [2] Edge, M., Norman, S.A., Gonzalez, R.S., Christopher, M.L., Simon, J., Robert, B., Whitehouse, “The influence of cure and carbon black on the hightemperature oxidation of natural rubber I. Correlation”
- [3] ASTM D – 1765, 10 Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products 2013.
- [4] Dannenberg, E.M., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed, Vol. 4, New York, John Wiley & Sons, pp. 658,1978.
- [5] “Advances in Elastomers-I: Their Blends and Interpenetrating Networks”, P. M. Visakh, Sabu Thomas, Arup K. Chandra, Aji. P. Mathew, 2013, Page 1-10
- [6] Lyon, F., Burgess, K., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 2, New York, John Wiley & Sons, pp. 623–640, 1985.
- [7] E. Karaca, S. Omeroglu, O. Akcam, J. APPL. POLYM. SCI. 2016, DOI: 10.1002/APP.43128. "Investigation of the effects of perlite additive on some comfort and acoustical properties of polyester fabrics”
- [8] Rubber Technologist’s Handbook- Volume 2, Chapter 1: Microscopic Imaging of Rubber Compounds page:1-27, L. Conzatti, G. Costa, L. Falqui and A. Turturro
- [9] Thomas, S., Maria, H.J., 2016, Progress in Rubber Nanocomposites, Page 52-56
- [10] D. Zheleva, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48, 3, 2013
- [11] Polym Int 2012; 61: 664–672 , Saatchi M. M., Shojaei A., “Effect of carbon-based nanoparticles on the cure characteristics and network structure of styrene–butadiene rubber vulcanizate”
- [12] Ahmed N. M., Salwa H. El-Sabbagh, POLYMER COMPOSITES—2014 (570 – 580), "The Influence of Kaolin and Calcined Kaolin on SBR Composite Properties”

- [13] E. Cichomski, Ph.D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2015, “Tire properties and performance and correlations with rubber properties”
- [14] Ko, J. Y., Prakashan, K., Kim, J. K., Journal of Elastomers & Plastics 44(6) 549–562. “New silane coupling agents for silica tire tread compounds”
- [15] Du, M. Guo, B., Jia, D., 2006, Thermal Stability and Flame Retardant Effects of Halloysite Nanotubes on Poly(propylene). European Polymer Journal, 42, 1362-1369.
- [16] A.Limper, Mixing of Rubber Compounds, p.80, 2012
- [17] Shan C., Gu Z., Wang L., Li P., Song G., Gao Z., Yang X, Journal of Applied Polymer Science DOI 10.1002/app, "Preparation, Characterization, and Application of NR/SBR/Organoclay Nanocomposites in the Tire Industry”
- [18] A. Y. Coran, The Science and Technology of Rubber, Chapter 7, Vulcanization
- [19] Essential rubber formulary formulas for practitioners, V.C. Chandrasekaran, 2007, Part I, Page 5-10.
- [20] J. Sommer, Engineered Rubber Products: Introduction to Design, Manufacturing and Testing, 2009, Chapter 3
- [21] An Introduction to Rubber Technology, Yazar: Andrew Ciesielski, 2000, Chapter 3: The Basic Rubber Compound, page 31
- [22] John S. Dick, Rubber Technology, Compounding and Testing for Performance, 3rd Edition, 2020
- [23] <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/feldispat>
- [24] Journal of Reinforced Plastics And Composites, Vol. 28, No. 24/2009, 3049-3060
- [25] Journal of Applied Polymer Science, Vol. 126, 340–349 (2012)
- [26] Eczacıbaşı ESAN TDS Broşürü; Ultra Fine Feldspar (ESF 501 FF)

- [27] Hanafi, I., Hakimah, O., Azlan, A., 2005, The Effect of Feldspar Loading on Curing Characteristics, Mechanical Properties, Swelling Behavior and Morphology of Natural Rubber Vulcanizates, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 54:1, 43-62, DOI: 10.1080/00914030390245929
- [28] Ciullo, Peter A; Robinson, Sara, *Paint & Coatings Industry*, Feldspar and nepheline syenite fillers with a purpose, Volume: 19, Issue: 10 Pages: 122, Publication year: 2003
- [29] Xu, F., Peng, C., Zhu, J., Chen, J., 2016, *Construction and Building Materials* 127, 751–761
- [30] Ülkümen, E., 2013, Nano-Perlite as an alternativ reinforcing filler to silicate in PDMS composites, Sabancı University, M.Sc. Thesis
- [31] Turp, S.M., (2004), “Perlit Adsorpsiyonu Katkısıyla Sıvı Borlu Sudan Helezon Sistemiyle Bor Arıtımının Teknolojik Araştırılması ”, Yüksek lisans Tezi, Sakarya Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Sakarya.
- [32] DPT, (2004). *Yapı Malzemeleri III (Pomza-Perlit-Vermikülit-Flogopit-Genleşen Killer) , 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyon Raporu*, 24-49
- [33] Thomas, S., Maria, H.J., 2016, *Progress in Rubber Nanocomposites*, Page 52-56
- [34] Chen, H., Zhao, J., Wu, J., Yan, H. 2014, Selective desorption characteristics of halloysite nanotubes for anionic azo dyes, *RSC Adv.*, 4, 15389-15393.
- [35] Rawtani, D., Agrawal, Y. K. 2012, Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review, *Rev Adv Mater Sci.*, 30, 282-95.
- [36] Kamble, R., Ghang, M., Gaikawad, S., Panda, B. K., 2012, Halloysite nanotubes and applications: a review, *J Adv Sci Res.*, 3, 25-9.
- [37] Bordeepong, S., Bhongsuwan, D., Pungrassami, T., Bhongsuwan, T., 2011, Characterization of halloysite from Thung Yai District, Nakhon Si Thammarat Province, in Southern Thailand, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 33, 599-607.

- [38] J. Sapkota, Influence of Clay Modification on Curing Kinetics of Natural Rubber Nanocomposites, Master of Science Thesis
- [39] M-J. Wang, Rubber Chemistry and Technology, 1998, 71, 3, 520.
- [40] M-J. Wang, Y. Kutsovsky, P. Zhang, L. J. Murphy, S. Laube and K. Mahmud, Rubber Chemistry and Technology, 2002, 75, 4, 247.
- [41] Rubber Technologists Handbook- Volume 2, chapter 6 - Advances in Fillers for the Rubber Industry
- [42] J. Mark, B. Erman, Science and Technology of Rubber (3rd Edition), 1995
- [43] Industrial Minerals and Their Uses, Chapter 3: Mineral Surface Modification, Charles Kuhn, Peter A. Ciullo
- [44] J. Mark, B. Erman, M. Roland, Science and Technology of Rubber (4th Edition), 2013, Chapter 8: Reinforcement of Elastomers by Particulate Fillers, Jean-Baptiste Donnet* and Emmanuel Custodero, Page: 383
- [45] International Polymer Science and Technology, Vol. 29, No. 5, 2002, Nippon Gomu Kyokaishi, A new type of tyre tester. Evaluation of tread wear resistance by laboratory testing
- [46] International Standard, ISO 23337, Second Edition, 2016-11-01, Rubber, vulcanized or thermoplastic — Determination of abrasion resistance using the Improved Lambourn test machine
- [47] P. Pasbakhsh, H. Ismail, M.N Ahmad Fauzi, A. Abu Bakar, Applied Clay Science 48 (2010) 405–413.
- [48] Sinan Sen, Polymer Composites, 2010, Effect of Both Silane-Grafted and Ion Exchanged Organophilic Clay in Structural, Thermal, and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Nanocomposites, sayfa: 482-490
- [49] M. N. M. Ansari, H. İsmail, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 48: 1295–1303, 2009, Effect of Compatibilisers on Mechanical Properties of Feldspar/Polypropylene Composites

- [50] H. Ismail, H. Osman, A. Ariffin, Polymer-Plastics Technology and Engineering 43(5):1323-1344, 2005, A Comparative Study on Curing Characteristics, Mechanical Properties, Swelling Behavior, Thermal Stability, and Morphology of Feldspar and Silica in SMR L Vulcanizates
- [51] P. Pornprasit, N. Chantaramee, T Rattanaplome, Macromol. Symp. 2015, 354, 197-206.
- [52] Gülsu Akın Öktem, Teoman Tinçer, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 54, 1103-1114 (1994)
- [53] Lee K.S, Chang Y.W, J. Applied Polymer Science, 2013, "Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of Poly(e-caprolactone)/Halloysite Nanotube Nanocomposites"
- [54] B. Zhong, Z. Jia, D. Hu, Y. Luo, B.Guo, D. Jia, Applied Surface Science 366 (2016) 193–201.
- [55] K. Sengloyluan, K. Sahakaro, W. K. Dierkes, and J. W. M. Noordermeer, Express Polymer Letters, **11**, 12, 1003–1022 (2017).
- [56] W. Li, B. Zhou, M. Wang, Z. Li, and R. Ren, Journal of Materials Science, **50**, 16, 5402–5410 (2015).
- [57] Z. Tang, J. Huang, X. Wu, B. Guo, L. Zhang, and F. Liu, Industrial & Engineering Chemistry Research, **54**, 43, 10747–10756 (2015).
- [58] I. K. Tonle, E. Ngameni, D. Njopwouo, C. Carteret, and A. Walcarius, Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 4951–4961 (2003).
- [59] Sinan Şen, PhD. Thesis, A Study on Polymer-Clay Nanocomposites (2005).
- [60] M. Paauw, A. Pizzi, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 50.1287-1293 (1993), Some filler effects on cross-linking of unsaturated polyesters
- [61] X. Liu, S. Zhao, Y. Yang, X. Zhang, and Y. Wu, Polymers for Advanced Technologies, 20, 11, p. 818–825 (2009).
- [62] B. Dong, C. Liu, and Y-P. Wu, Polymer Testing, 38, 40–45, (2014).

- [63] Wang Q, Gao W, and Zhang L. Research of styrene-butadiene rubber/silicon-aluminum oxides nanotube binary nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2011; 120(6): 3196–3203.
- [64] Tekay E, Nugay N, Nugay T, et al. Revolution/rotation-type mixing-assisted masterbatch process for polypropylene-based high-impact ternary nanocomposites. *Polym Compos* 2019; 40(1): 24–36.
- [65] Şen S., Gündem HB, and Ortaç B. Property enhancement in unsaturated polyester nanocomposites by using a reactive intercalant for clay modification. *J Appl Polym Sci* 2013; 129(6): 3247–3254.
- [66] Şen S., Effect of both silane-grafted and ion-exchanged organophilic clay in structural, thermal, and mechanical properties of unsaturated polyester nanocomposites. *Polym Compos* 2010; 31(3): 482–490.
- [67] Albayrak O^ˆ , S, en S, Caylı G, et al. Bio-based polymer nanocomposites based on layered silicates having a reactive and renewable intercalant. *J Appl Polym Sci* 2013; 130(3): 2031–2041.
- [73] Tekay E and S, en S. Tuning of final performances of soybean oil-based polymer nanocomposites: effect of styryl/oil functionalized intercalant of montmorillonite reinforcer. *Int Polym Process* 2015; 30(2): 248–255.
- [69] Noriman NZ and Ismail H. Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: the effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69. *J Appl Polym Sci* 2012; 124(1): 19–27.
- [70] Poikelispaˆaˆ M, Das A, Dierkes W, et al. Synergistic effect of plasma-modified halloysitenanotubes and carbon black in natural rubber–butadiene rubber blend. *J Appl Polym Sci* 2013; 127(6): 4688–4696
- [71] Grosch KA. The rolling resistance, wear and traction properties of tread compounds. *Rubber Chem Technol* 1996; 69(3): 495–568.
- [72] Thaptong P, Sae-Oui P, and Sirisinha C. Effects of silanization temperature and silica type on properties of silica-filled solution styrene butadiene rubber (SSBR) for passenger car tire tread compounds. *J Appl Polym Sci* 2016; 133(17): 43342.

[73] Ten Brinke JW, Debnath SC, Reuvekamp LA, et al. Mechanistic aspects of the role of coupling agents in silica–rubber composites. *Compos Sci Technol* 2003; 63(8): 1165–1174.

[74] Ismail H, Osman H, and Ariffin A. A comparative study on curing characteristics, mechanical properties, swelling behavior, thermal stability, and morphology of feldspar and silica in SMRL vulcanizates. *Polym Plast Technol Eng* 2005; 43(5): 1323–1344.

[75] Luginsland HD, Frohlich J, and Wehmeier A. Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds. *Rubber Chem Technol* 2002; 75(4): 563–579.



EKLER

EK A.1

Çizelge A.1 : 50HNT içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

50HNT-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	875,33
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	6,37
Dolgu (Halosit)	50	318,30
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

50HNT-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
50HNT-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge A.2 : 50CB-10HNT içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

50CB-10HNT-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	831,23
CB (N330)	50	302,27
Stearik Asit	1	6,05
Dolgu (Halosit)	10	60,45
KISIM TOPLAMI	198,50	1200,00

50CB-10HNT-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
50CB-10HNT-AK	198,50	1165,70
ZnO (A110)	3	17,62
Hızlandırıcı (TBBS)	1	5,87
Kükürt	1,84	10,81
KISIM TOPLAMI	204,34	1200,00

Çizelge A.3 : 10FLD içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

10FLD-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	1111,11
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	8,08
Dolgu (Feldspat)	10	80,81
KISIM TOPLAMI	148,50	1200,00

10FLD-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
10FLD-AK	148,50	1154,59
ZnO (A110)	3	23,33
Hızlandırıcı (TBBS)	1	7,78
Kükürt	1,84	14,31
KISIM TOPLAMI	154,34	1200,00

Çizelge A.4 : 10F-FLD içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

10F-FLD-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	1111,11
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	8,08
Fonk. Dolgu (F-Feldspat)	10	80,81
KISIM TOPLAMI	148,50	1200,00

10FLD-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
10F-FLD-AK	148,50	1154,59
ZnO (A110)	3	23,33
Hızlandırıcı (TBBS)	1	7,78
Kükürt	1,84	14,31
KISIM TOPLAMI	154,34	1200,00

Çizelge A.5 : 10PRL içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

10PRL-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	1111,11
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	8,08
Dolgu(Perlit)	10	80,81
KISIM TOPLAMI	148,50	1200,00

10PRL-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
10PRL-AK	148,50	1154,59
ZnO (A110)	3	23,33
Hızlandırıcı (TBBS)	1	7,78
Kükürt	1,84	14,31
KISIM TOPLAMI	154,34	1200,00

Çizelge A.6 : 10F-PRL içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

10F-PRL-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	1111,11
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	8,08
Fonk. Dolgu (F-Perlit)	10	80,81
KISIM TOPLAMI	148,50	1200,00

10PRL-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
10F-PRL-AK	148,50	1154,59
ZnO (A110)	3	23,33
Hızlandırıcı(TBBS)	1	7,78
Kükürt	1,84	14,31
KISIM TOPLAMI	154,34	1200,00

Çizelge A.7 : 40CB-10F-PRL içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

40CB-10F-PRL-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	875,33
CB (N330)	40	254,64
Stearik Asit	1	6,37
Fonk. Dolgu (F-Perlit)	10	63,66
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

40CB-10F-PRL-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
40CB-10PRL-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı(TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge A.8 : 40CB-10PRL içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

40CB-10PRL-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	135,50	862,60
CB (N330)	40	254,64
Stearik Asit	1	6,37
Dolgu(Perlit)	10	12,73
Silan Kaplama Ajanı	2	12,73
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

40CB-10PRL-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
40CB-10PRL-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı(TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge A.9 : 10HNT içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

10HNT-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	1111,11
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	8,08
Dolgu (Halosit)	10	80,81
KISIM TOPLAMI	148,50	1200,00

10HNT-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
10HNT-AK	148,50	1154,59
ZnO (A110)	3	23,33
Hızlandırıcı (TBBS)	1	7,78
Kükürt	1,84	14,31
KISIM TOPLAMI	154,34	1200,00

Çizelge A.10 : 10F-HNT içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

10F-HNT-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	1111,11
CB (N330)	0	0,00
Stearik Asit	1	8,08
Fonk. Dolgu (F- Halosit)	10	80,81
KISIM TOPLAMI	148,50	1200,00

10HNT-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
10F-HNT-AK	148,50	1154,59
ZnO (A110)	3	23,33
Hızlandırıcı (TBBS)	1	7,78
Kükürt	1,84	14,31
KISIM TOPLAMI	154,34	1200,00

Çizelge A.11 : 40CB-10F-HNT içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

40CB-10F-HNT-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	137,50	875,33
CB (N330)	40	254,64
Stearik Asit	1	6,37
Fonk. Dolgu (F- Halosit)	10	63,66
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

40CB-10F-HNT-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
40CB-10HNT-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

Çizelge A.12 : 40CB-10HNT içerikli kauçuk ana ve son karışım reçetesi

40CB-10HNT-AK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
SBR	135,50	862,60
CB (N330)	40	254,64
Stearik Asit	1	6,37
Dolgu (Halosit)	10	63,66
Silan Kaplama Ajanı	2	12,73
KISIM TOPLAMI	188,50	1200,00

40CB-10HNT-SK	KISIM	AĞIRLIK
	(phr)	(gr)
40CB-10HNT-AK	188,50	1163,94
ZnO (A110)	3	18,52
Hızlandırıcı (TBBS)	1	6,17
Kükürt	1,84	11,36
KISIM TOPLAMI	194,34	1200,00

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Neşe KAYNAK

Lisans: Kimya Mühendisliği, Hacettepe Üniversitesi

Yüksek Lisans (Varsa): Polimer Bilimi ve Teknolojisi, İstanbul Teknik Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

Dergideki Bir Makale:

- [1] N. Kaynak, S. Şen, Effect of feldspar filler on physical and dynamic properties of SBR/CB based tire tread compounds: Effect of addition method of silane coupling agent, Journal of Elastomers & Plastics Vol. 53(5) (2021) 525–551.

Sunum:

- [1] Tire Technology Expo 2019, Hannover, ALMANYA, Effects of alumina-silicate based inorganic filler in SBR composites